

# Hochtemperaturmikroskopie an Bariumtitanatkeramiken

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Phys.

**Karl-Heinz Felgner**

geb. am 16.01.1953 in Teutschenthal

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Beige (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. H.-P. Abicht (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. E. Müller (TU Bergakademie Freiberg)
4. Prof. Dr. M. Drofenik (Jozef Stefan Institute, Ljubljana)

Halle (Saale), 11. April 2001

# Inhaltsverzeichnis:

Zusammenstellung verwendeter Abkürzungen und Symbole.....	iv
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Keramiken mit Perowskitstruktur.....	1
1.2. Ziel der vorliegenden Arbeit.....	2
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
2.1. Informationen zur Flüssigphasenbildung aus Phasendiagrammen.....	3
2.2. Ostwaldreifung.....	7
2.3. Kontaktabflachung nach Kingery.....	8
2.4. Die Kornwachstumsanomalie.....	9
2.5. Die Dotierungsanomalie.....	11
2.6. Das Brick-Wall-Modell.....	11
2.7. Die klassischen Anwendungen des Erhitzungsmikroskops.....	13
<b>3. Experimentelles.....</b>	<b>14</b>
3.1. Hochtemperaturmikroskopie.....	14
3.2. Probenherstellung.....	17
3.3. Probenpräparation.....	18
3.4. Untersuchungsmethoden.....	19
3.4.1. Elektronenstrahlmikroanalyse.....	19
3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie.....	19
3.4.3. Röntgenbeugung.....	20
3.4.4. Differentielle Thermoanalyse.....	20
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>21</b>
4.1. Voruntersuchungen zur Probenherstellung.....	21
4.2. Untersuchungen zum Benetzungsverhalten.....	24
4.3. Die Methode der Höhenkurven.....	25
4.4. Das Verhalten von Aufschüttungen aus dem System BaTiO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> auf unterschiedlichen Substraten.....	29
4.4.1. Substrat: Platin.....	29
4.4.2. Substrat: Keramik und Einkristall.....	32
4.5. Das Verhalten von Additiven.....	34
4.5.1. CuO als Additiv.....	34
4.5.2. SiO <sub>2</sub> als Additiv.....	38
4.5.2.1. Das Verhalten des ternären Eutektikums.....	39
4.5.2.2. Das Verhalten von SiO <sub>2</sub> -Aufschüttungen.....	41
4.5.2.3. Untersuchung von Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub> -Fresnoit-Aufschüttungen.....	46
4.5.2.4. Das ternäre System "BaTiO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ".....	50



<b>4.6. Der Auswachseffekt.....</b>	<b>53</b>
4.6.1. Versuche mit überdotierten Grünlingen .....	54
4.6.2. Das Auslaufen der Flüssigphase während des Sinterprozesses.....	57
4.6.3. Einflüsse auf den Auswachseffekt .....	66
4.6.4. Untersuchungen zum Verlauf des Flüssigphasensinterns .....	68
4.6.5. Ein erstes Modell zum Auswachseffekt .....	73
4.6.6. Zusammenfassende Vorstellungen zum Verlauf der Flüssigphasensinterns in BaTiO <sub>3</sub> -Keramik.....	79
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>83</b>
<b>6. Anhang.....</b>	<b>85</b>
6.1. Berechnung der Verteilung des TiO <sub>2</sub> -Überschusses als Ba <sub>6</sub> Ti <sub>17</sub> O <sub>40</sub> in Bariumtitanatkeramik .....	85
6.2. Die Hebelbeziehung für binäre Phasendiagramme.....	87
6.3. Abschätzung des Volumenanteils der Flüssigphase .....	88
6.4. Berechnung des Masseanteils der Flüssigphase .....	89
6.5. Die Umrechnung der Molenbrüche vom System BaO-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> in das System "BaTiO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> " .....	91
6.6. Berechnung der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms in BaTiO <sub>3</sub> -Keramik nach dem Brick-Wall-Modell .....	91
6.7. Berechnung von Masseänderungen im System CuO-Cu <sub>2</sub> O .....	95
6.8. Probenverzeichnis.....	96
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>100</b>

## Zusammenstellung verwendeter Abkürzungen und Symbole

AAS	<b>A</b> tom <b>a</b> bsorptionsspektroskopie
DTA	<b>D</b> ifferential <b>t</b> hermo <b>a</b> nalyse oder <b>d</b> ifferentielle <b>T</b> hermo <b>a</b> nalyse
ESEM	<b>E</b> nvironment <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
ESMA	<b>E</b> lektronenstrahl <b>m</b> ikro <b>a</b> nalyse
ICP	<b>I</b> nductively <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma <b>M</b> ass Spectrometry
ICSD	<b>I</b> norganic <b>C</b> rystal <b>S</b> tructure <b>D</b> atabase
PDF	<b>P</b> owder <b>D</b> iffraction <b>F</b> ile
PTCR	<b>P</b> ositive <b>T</b> emperature <b>C</b> oefficient of <b>R</b> esistance
PVA	<b>P</b> olyvinyl <b>a</b> lkohol
SE	<b>S</b> ekundärelektronen
S:K:W	Masseverhältnis von <b>S</b> ubstanz : <b>M</b> ahlkörper : <b>W</b> asser
TG	<b>T</b> hermogravimetrie
[P..]	Verweise auf die im Abschnitt 6.8 aufgeführten Probenbeschreibungen
a↑ b c= d↓	Darstellung des Sinterregimes
a↑	Aufheizgeschwindigkeit in K/min
b	Haltetemperatur in °C
c=	Haltezeit in min
d↓	Abkühlgeschwindigkeit in K/min
$\gamma$	Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung
$\delta$	Dicke des Flüssigkeitsfilms
$\theta$	Rand- oder Benetzungswinkel
$\Pi$	Übersättigung
$\rho$	Dichte
$\varphi$	Molvolumen
c	Löslichkeit
d, D	Durchmesser
h	Höhe
m	Masse
M	Molmasse
n	Stoffmenge
P	Druck
r	Radius
R	Radius, allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
T <sub>C</sub>	Curietemperatur
v	Volumen
x	Molenbruch

Indizes:

c	Kapillar-
E	Eutektikum, eutektische Temperatur
Fl	Flüssigphase
k	Kugel
K	Korn
l	Flüssigphase
m	Mittelwert
s	Festphase
S	Sintertemperatur
th	theoretisch
v	Dampfphase

## 1. Einleitung

### 1.1. Keramiken mit Perowskitstruktur

Perowskitische Keramiken auf der Basis von Bariumtitanat finden aufgrund ihrer ausgeprägten ferroelektrischen, dielektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften eine breite Anwendung in der Elektrotechnik, Elektronik und Sensorik.

Wegen der hohen relativen Dielektrizitätskonstante von reinem - insbesondere hochreinem - Bariumtitanat wird es als Dielektrikum für Dünnschichtkondensatoren mit hoher Kapazität verwendet, wobei im Bauelement mehrere Keramik- und Elektrodenschichten übereinander gestapelt werden. Die Miniaturisierung derartiger Anordnungen (CMC: **c**eramic **m**ultilayer **c**apacitor) ist Gegenstand aktueller Forschungsaktivitäten [1].

Eine weitere Einsatzmöglichkeit von Bariumtitanatkeramik stellt der sogenannte Sperrschichtkondensator (barrier layer capacitor) [2] dar. Hier wird Bariumtitanat leitfähig dotiert, z.B. durch Einbau kleiner Mengen Seltener Erden, wodurch an den Korngrenzen Sperrschichten entstehen. Die wirksame Dielektrikumsdicke ergibt sich aus den hintereinander geschalteten Sperrschichten an den Korngrenzen. Das Korninnere wirkt nur als leitfähige Verbindung. Auf diese Weise werden extrem hohe relative Dielektrizitätskonstanten erreicht.

Ein weites Feld an Anwendungen eröffnet der an n-dotierter Bariumtitanatkeramik beobachtete PTCR (**p**ositive **t**emperature **c**oefficient of **r**esistance)-Effekt [3] - oft auch kurz PTC-Effekt genannt. In einem schmalen Temperaturbereich um den Curie-Punkt wird ein sprunghafter Anstieg des elektrischen Widerstandes beobachtet, d.h. unterhalb der Curie-Temperatur ist ein solches Bauelement ein Leiter und oberhalb ein Isolator, daher auch die Bezeichnung Kaltleiter für das den PTCR-Effekt aufweisende Bauelement. Obwohl von Sinclair und West [4, 5] auch ein Bulk-PTCR-Effekt beobachtet wurde, kann ein nutzbarer PTCR-Effekt nur mit polykristallinen Materialien realisiert werden, da der entscheidende Beitrag zum Gesamteffekt von den Korngrenzen herrührt. Außer für übliche Kaltleiteranwendungen (selbstregelnde Heizelemente, Überlastschutz u.ä.) werden PTCR-Keramiken auf der Basis von Bariumtitanat auch als Gassensoren eingesetzt [6].

Auch der piezoresistive Effekt von PTCR-Bariumtitanat findet erneut wissenschaftliches Interesse [7]. Insgesamt kann festgestellt werden, daß Bariumtitanat - trotz z.T. seit Jahrzehnten etablierter Anwendungsfelder - nach wie vor Gegenstand aktueller Forschungsaktivitäten ist; das belegen auch die über 20 Beiträge in den Tagungsberichten der "Euro ceramics V" [8].

Der entscheidende Schritt zur Herstellung von Keramiken ist der Sinterprozeß. Während des zum Sintern erforderlichen Aufheizens des bereits vorverdichteten (gepreßten) Grünlings erfolgt eine weitere Verdichtung infolge von Diffusionsprozessen, die zu einer Vernichtung von Porenvolumen führen. Bei der Verwendung von Additiven sind während des Aufheizens darüber hinaus auch Festphasenreaktionen zwischen der BaTiO<sub>3</sub>-Matrix und den Additiven zu erwarten. Diese Additive bzw. deren Reaktionsprodukte können dann bei weiter steigender Temperatur Flüssigphasen bilden, entweder indem sie selbst schmelzen oder indem sie mit dem Matrixmaterial Eutektika bilden. Der zuletzt genannte Fall ist bei der Herstellung von PTCR-Keramiken auf der Basis von BaTiO<sub>3</sub> normalerweise erwünscht und führt unter günstigen Bedingungen zur Auslösung des anomalen Kornwachstums. Der Zeitpunkt des Auftretens einer Flüssigphase wird zur Unterteilung des Sinterprozesses in Festphasen- und Flüssigphasensintern genutzt, wobei der vor der Bildung der Flüssigphase im Rahmen des Festphasensinterns erreichte Phasenbestand und der Fortschritt der Verdichtung natürlich wesentlichen Einfluß auf das folgende Flüssigphasensintern haben. Die Frage, welche Beiträge zum Verständnis des Flüssigphasensinterns von BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken mit Hilfe von Experimenten an einem horizontalen Hochtemperaturmikroskop erbracht werden können, bildet den methodischen Schwerpunkt dieser Arbeit.

## 1.2. Ziel der vorliegenden Arbeit

Horizontale Hochtemperaturmikroskope - auch Erhitzungsmikroskope genannt - werden vorzugsweise zur Beobachtung von Probenkonturen eingesetzt. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Erhitzungsmikroskop wurde darüber hinaus so modifiziert, daß es mit moderner Videotechnik ausgerüstet werden konnte. Damit ist es möglich, Änderungen dieser Probenkonturen mit einer - verglichen mit dem Einsatz von Fotoapparaten - hohen zeitlichen Auflösung (40 ms) aufzuzeichnen und auszuwerten.

Die hier vorzustellenden Nutzungsvarianten eines solchen Hochtemperaturmikroskops im Rahmen der Forschung an Bariumtitanatkeramik können in drei Gebiete unterteilt werden:

1. Das erste betrifft bekannte bzw. naheliegende Anwendungen, die hier wegen der aus ihnen abzuleitenden Informationen zum Sinterprozeß abgehandelt werden. Das ist einerseits die Bestimmung des Benetzungswinkels nach der Methode des liegenden Tropfens und andererseits die Nutzung des Erhitzungsmikroskops als berührungsloses Dilatometer.
2. Das zweite Gebiet beinhaltet die Untersuchung der Flüssigphasenbildung bei Zugabe von Additiven. Der Einsatz von Additiven birgt ein wesentliches Potential zur Beeinflussung der Eigenschaften von Bariumtitanatkeramik - sowohl hinsichtlich der anwendungsrelevanten Parameter, als auch bezüglich einer effektiveren Fertigung (z.B. Absenkung der Sintertemperaturen). Prinzipiell können die für die Flüssigphasenbildung relevanten Informationen den entsprechenden Phasendiagrammen entnommen werden. Allerdings sind diese, insbesondere für drei- und höherkomponentige Systeme, nur in den seltensten Fällen verfügbar. Darüber hinaus gelten Phasendiagramme natürlich nur für den Gleichgewichtszustand, ein Zustand der bei üblichen Sinterregimes nicht abgewartet wird. Die ursprüngliche Intention dieser Arbeit war deshalb, die innerhalb des Grünlings lokal ablaufenden Flüssigphasenbildungsreaktionen zwischen Additiv und Bariumtitanatmatrix mit Hilfe geeigneter Modellanordnungen in einem Heizmikroskop zu simulieren. Dies kann beispielsweise durch eine Aufschüttung des Additivs auf einem Bariumtitanateinkristall realisiert werden, wodurch die Grenzfläche Additiv - Bariumtitanat nach außen verlagert und die Reaktion zwischen beiden Partnern damit beobachtbar wird. Derartige Experimente können wesentliche Informationen zur Flüssigphasenbildung und - bei Nutzung weiterer Methoden, wie der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) - zur Zusammensetzung der Flüssigphase liefern.
3. Das dritte Gebiet betrifft Untersuchungen am Erhitzungsmikroskop, die es gestatten, Beiträge zum Prozeß des Flüssigphasensinterns in Bariumtitanatkeramik zu leisten. Den Ausgangspunkt hierzu bilden Aufheizversuche mit eutektischen Aufschüttungen auf BaTiO<sub>3</sub>-Grünlingen. Insbesondere für den Fall, daß die Zusammensetzung der Aufschüttung mit der des internen, im Grünling lokal vorliegenden Eutektikums übereinstimmt, kann nach dem Aufschmelzen und Einsinken des externen Eutektikums auch das interne als flüssig angenommen werden. Da das Einsinken der externen eutektischen Aufschüttung im Heizmikroskop beobachtet werden kann, läßt sich damit auch sagen, zu welchem Zeitpunkt das interne Eutektikum mit Sicherheit aufgeschmolzen ist. Dies und eine Besonderheit im Verhalten des Eutektikums BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> - die entstehende externe Flüssigphase verbleibt nach dem Einsinken im Zentralbereich des Grünlings und beeinflußt den Randbereich nicht - erlauben es, Informationen zum Kornwachstum zu gewinnen.

Darüber hinaus gestattet ein überraschender Effekt, beobachtet wiederum an der Kombination Grünling - eutektische Aufschüttung, Aussagen zum zeitlichen Verlauf des Kornwachstums zu treffen. Dieser Effekt - im weiteren als Auswachseffekt bezeichnet - besteht darin, daß Material aus dem Bereich des Grünlings, in den zuvor die externe Schmelze eingesunken war, wieder aus dem Grünling "herauswächst". Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß der Auswachseffekt mit dem anomalen Kornwachstum im Grünling korreliert und daß die externe Flüssigphase als Detektor für das Kornwachstum genutzt werden kann.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Informationen zur Flüssigphasenbildung aus Phasendiagrammen

Generell sollen Phasen- oder Zustandsdiagramme für heterogene Systeme - solche, die aus mehreren Phasen bestehen - das Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Phasen beschreiben. Die Wahl der zur Beschreibung eines Systems erforderlichen Komponenten ist nicht eindeutig, wohl aber ihre Anzahl. Komponenten sind die Bestandteile, die mindestens erforderlich sind, um alle Phasen des Systems aufzubauen; sie zerfallen in keiner Phase in weitere Bestandteile und ihr Mengenverhältnis ist frei verfügbar (vgl. z.B. Findlay [9]).

Das binäre System  $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$  läßt sich z.B. ebensogut mit den Komponenten BaO und  $\text{TiO}_2$  beschreiben. Will man aber die für Bariumtitanatkeramik wichtigen Barium- und Sauerstoffelemente in die Darstellung einbeziehen, so muß zu einem ternären System, das Ba und O als Komponenten enthält, übergegangen werden (naheliegender wäre das System Ba-Ti-O).

Üblicherweise erfolgen die Experimente zur Erstellung von Schmelzdiagrammen - das sind Zustandsdiagramme in denen Flüssig- und Festphasen auftreten - in offenen Gefäßen unter atmosphärischem Druck in Luft oder in einem definiertem Gasstrom. So arbeiten Kirby und Wechsler [10] mit einem trockenen, öl- und partikelfreien Gasstrom aus  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (79 : 21 Vol%,  $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ ) unter einem Gesamtdruck von  $10^5 \text{ Pa}$ . Dadurch, daß beide Anordnungen einen Stoffaustausch mit der Umgebung (stehende Luft bzw. Gasstrom) ermöglichen (offene Systeme), wird sich über den Festphasen kein gesättigter Dampf ausbilden können und die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Gasphase und den übrigen Phasen ist natürlich in Frage gestellt. Darüber hinaus kann die Einstellung des Gleichgewichts vor allem im Festphasenbereich extrem lange Zeiten (Negas et al. [11] verwenden Haltezeiten bis zu 192 Stunden) in Anspruch nehmen, so daß die angegebenen Zustandsdiagramme nicht immer den Gleichgewichtszustand wiedergeben müssen.

Andererseits wird man bei der Herstellung von Bariumtitanatkeramik aus Effizienzgründen bemüht sein, mit möglichst geringen Haltezeiten bei der Sintertemperatur (maximal in der Größenordnung von wenigen Stunden) auszukommen. Bei üblichen Heizregimes wird also die Einstellung des Gleichgewichts gar nicht abgewartet; außerdem wird beim Sintern normalerweise nicht abgeschreckt - wie das bei der Erstellung von Schmelzdiagrammen notwendig ist -, so daß auch aus diesem Grunde der Gleichgewichtszustand für die Sintertemperatur - die Temperatur der Haltezeit - kaum eintreten dürfte.

Ein grundlegendes Problem bei der Nutzung von Schmelzdiagrammen zur Interpretation von Phasenreaktionen besteht also darin, daß einerseits in Schmelzdiagrammen nicht immer der Gleichgewichtszustand wiedergegeben wird und andererseits dieser in der Keramik nicht - oder zumindest nicht immer - erreicht wird. Einschränkend kann aber gesagt werden, daß dieses Problem die Bildung von Eutektika, der für das Flüssigphasensintern wichtigsten Flüssigphasenbildungsreaktion, nur bedingt betrifft, da diese Reaktionen meist auch bei den üblichen Sinterregimes zum Abschluß kommen.

Ein weiteres, die Nutzung von Schmelzdiagrammen einschränkendes Problem resultiert aus den bei der Erstellung von Phasendiagrammen verwendeten Rohstoffen und deren Weiterverarbeitung. Diese Rohstoffe - die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe sind im Anhang (Abschnitt 6.8) aufgeführt - enthalten sehr oft noch erhebliche Mengen an Verunreinigungen. Außerdem können während der Herstellung der entsprechenden Zusammensetzungen z.B. mittels der klassischen Mischoxidmethode (vgl. Abschnitt 3.2) infolge des Abriebs Bestandteile der Mahlkörper eingebracht werden. Derartige Verunreinigungen können beispielsweise die eutektische Temperatur senken. So bestimmten O'Bryan u. Thomson [12] eine um 20 K niedrigere eutektische Temperatur (vgl. Tabelle 1) für das System  $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$  als

Kirby und Wechsler [10]. Erstere verwendeten aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  hergestellte und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln gemahlene Pulver, die 0,2 Masse% Sr und 0,1 Masse% Al enthielten. Dagegen benutzten letztere extrem reine Ausgangsmaterialien (z.T.  $\text{BaTiO}_3$ -Kristalle mit einem Gesamtverunreinigungsgehalt  $< 0,05$  Masse%).

Tabelle 1: Daten zum Eutektikum im System  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$

Autoren Erscheinungsjahr	eutektische Temperatur $T_E$ in °C	eutektische Zusammensetzung in mol% $\text{TiO}_2$ , bezogen auf das System $\text{BaO-TiO}_2$	am Eutektikum beteiligte Phasen
Rase u. Roy [13] 1955	1317	$68 \pm 1,5$	$\text{BaTi}_2\text{O}_5$ - $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ <sup>a</sup>
Negas et al. [11] 1974	$\approx 1320$	$\approx 68^b$	$\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
O'Bryan u. Thomson [12] 1974	1312	$\approx 68^b$	$\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
Ritter et al. [14] 1986	$\approx 1320^b$	$\approx 68^b$	$\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
Kirby u. Wechsler [10] 1991	1332	68,5	$\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$
<p><sup>a</sup> <math>\text{BaTi}_3\text{O}_7</math> wurde sowohl in [11] als auch in [12] als <math>\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}</math> identifiziert, wobei die Diskussion in [11] nahelegt, daß der von Rase und Roy [13] gefundene Phasenbestand für das Eutektikum zu "<math>\text{BaTi}_2\text{O}_5</math> - <math>\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}</math>" korrigiert werden muß.</p> <p><sup>b</sup> Die angegebenen Werte sind lediglich dem in der jeweiligen Veröffentlichung abgebildeten Zustandsdiagramm entnommen; Zahlenwerte werden von den Autoren nicht aufgeführt.</p>			

Darüber hinaus können Verunreinigungen auch bestimmte Phasen stabilisieren; z.B. führt die Zugabe von Ca zur Bildung der Phase  $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [15], deren Existenz sowohl von O'Bryan u. Thomson [12] als auch von Negas et al. [11] für das System  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  bezweifelt wird. Insofern sind in Abhängigkeit von den verwendeten Rohstoffen und der benutzten Herstellungsrouten (vgl. Abschnitt 3.2) durchaus andere Temperaturen und Phasen zu erwarten als in den entsprechenden Schmelzdiagrammen angegeben.

Trotz dieser Einschränkungen sind Phasendiagramme hilfreich, um sich einen Überblick über die bei der möglichen Festphasenreaktion zwischen Additiv und  $\text{BaTiO}_3$  auftretenden Phasen zu verschaffen, da laut Schmalzried [16] in quasibinären Systemen das Reaktionsprodukt bei lokal eingestelltem Gleichgewicht aus einer Folge von allen Phasen besteht, die im Zustandsdiagramm als Verbindungen zwischen den Ausgangssubstanzen auftreten, solange diese noch nicht aufgebraucht sind. So wäre für  $\text{TiO}_2$  als Additiv nach dem Zustandsdiagramm von Kirby u. Wechsler [10], siehe Bild 1, eine Phasenfolge " $\text{TiO}_2$  |  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  |  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  |  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  |  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  |  $\text{BaTiO}_3$ " zu erwarten.

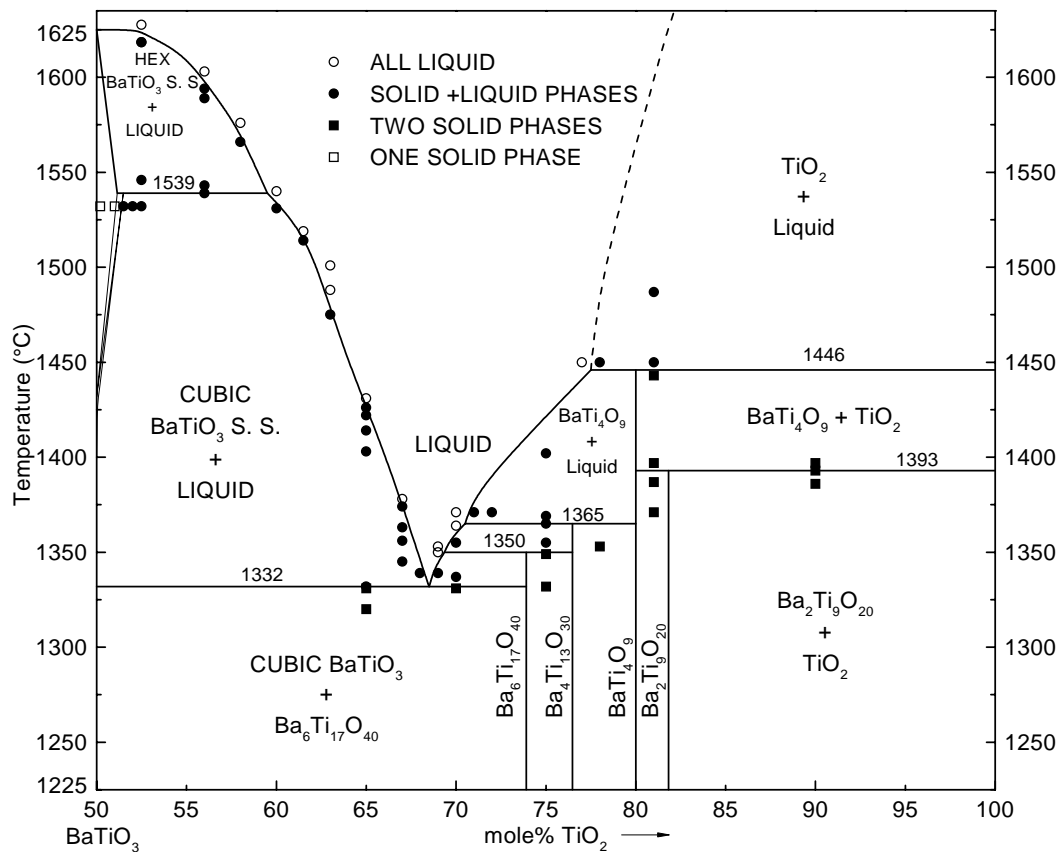


Bild 1: Das Phasendiagramm BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nach Kirby u. Wechsler [10], dargestellt mit den Komponenten BaO und TiO<sub>2</sub> (Das Gebiet um das hexagonale Bariumtitanat ist vergrößert im Bild 2 zu sehen.)

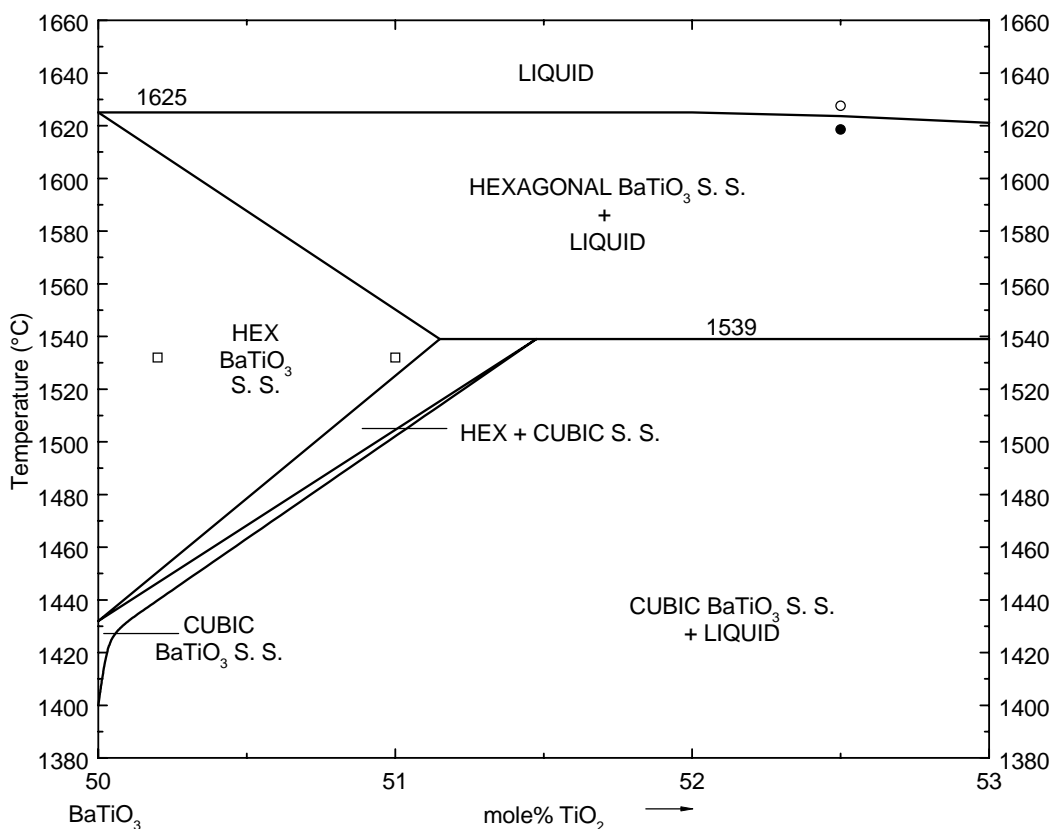


Bild 2: Ausschnitt für das Gebiet hexagonalen Bariumtitanats aus Bild 1



Im Zusammenhang mit dem Flüssigphasensintern von Bariumtitanatkeramik werden in der Literatur im wesentlichen nur die durch die Zugabe von Additiven entstehenden Eutektika diskutiert. Hier soll zunächst der einfachste Fall eines Additivs für  $\text{BaTiO}_3$ , ein Überschuß von  $\text{TiO}_2$  - üblicherweise werden 1 bis 4 mol %  $\text{TiO}_2$  ( $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$ ,  $x = 0,01 - 0,04$ ) zugegeben - behandelt werden. Wird dieser  $\text{TiO}_2$ -Überschuß vor dem Calcinieren eingewogen, so bildet sich laut Schmelz und Meyer [17] die titanreiche Phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , die - auch im Grünling - in kugelförmiger Form mit Korndurchmessern von 2  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  vorliegt. Die Verteilung des  $\text{TiO}_2$ -Überschusses ist somit zwangsläufig inhomogen. An den Stellen, an denen  $\text{BaTiO}_3$ - und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Körner in Kontakt sind, wird bei Erreichen der eutektischen Temperatur (1332 °C [10]) das Eutektikum  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  [10] entstehen.

Allerdings werden in der Literatur unterschiedliche Angaben sowohl zur eutektischen Temperatur als auch zur Zusammensetzung gemacht (vgl. Tabelle 1). Die Gesamtmasse dieser lokal entstehenden Flüssigphase läßt sich aus der Zusammensetzung des Eutektikums und der Masse des eingewogenen Additivs berechnen; darüber hinaus kann auch das Anwachsen des Flüssigphasenanteils mit steigender Temperatur aus dem Verlauf der  $\text{BaTiO}_3$ -seitigen Liquiduslinie ermittelt werden. Insofern liefert das entsprechende Phasendiagramm ein Maß für die "Effektivität" des Additivs, d.h. es kann angegeben werden, wieviel Flüssigphase im Sinterkörper pro Gramm Additiv erzeugt wird.

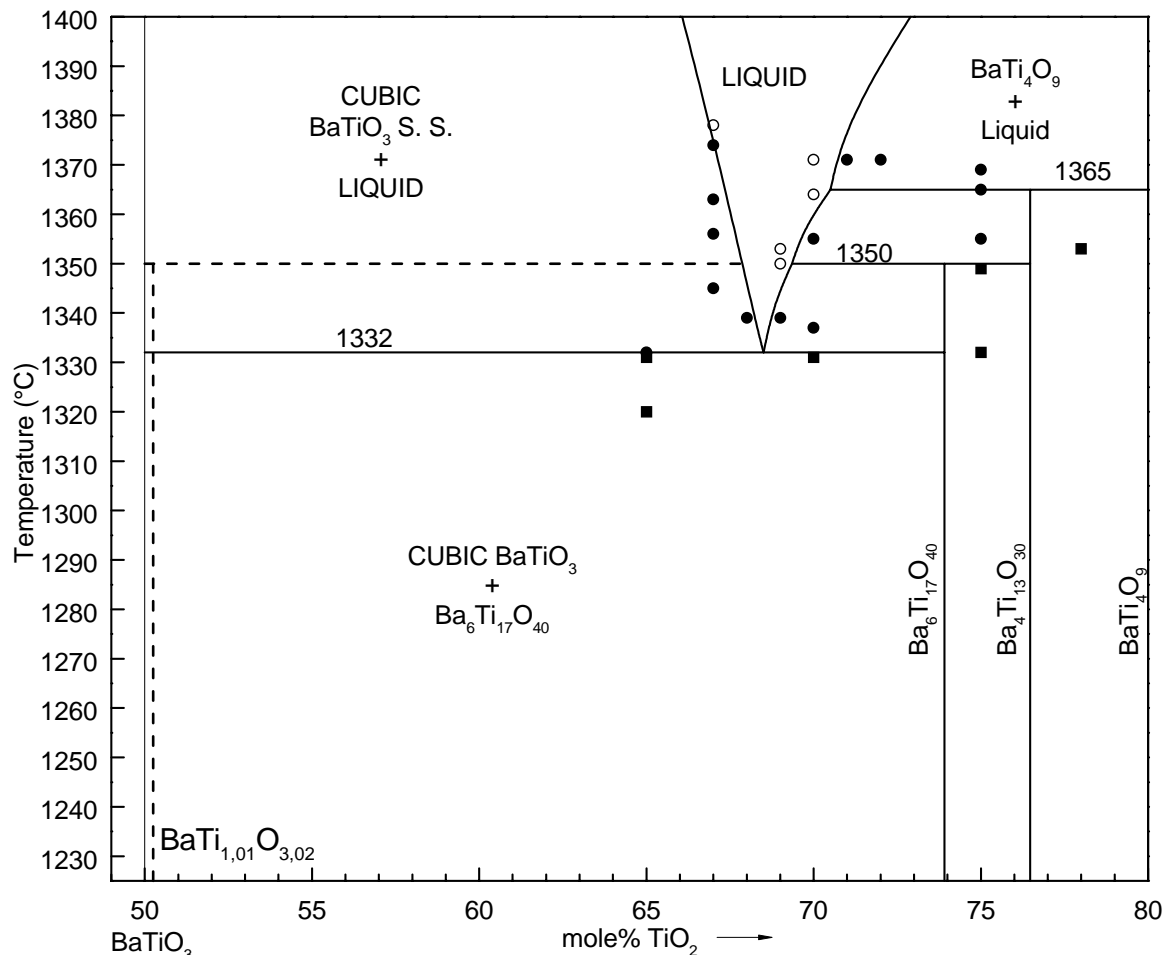


Bild 3: Ausschnitt aus Bild 1 mit eingezeichneter Zusammensetzung für eine Bariumtitanatkeramik mit 1 mol%  $\text{TiO}_2$  Überschuß und zugehöriger Konode<sup>1</sup> für 1350 °C (beides gestrichelt dargestellt)

Die eben genannten Berechnungen setzen keinen mikroskopischen Standpunkt voraus, d.h. es müssen nicht die lokalen Verhältnisse im Kontaktbereich betrachtet werden, sondern sind mit

<sup>1</sup> Konoden verbinden koexistierende Phasen (vgl. z.B. [9], S. 68).

der bekannten Hebelbeziehung für binäre Phasendiagramme (siehe Anhang 6.2) möglich. Damit kann für die im Bild 3 eingezeichnete Pulverzusammensetzung mit der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{1,01}\text{O}_{3,02}$  der Flüssigphasenanteil bei 1350 °C auf etwa 1,5 Vol% abgeschätzt werden (Details der Berechnung im Abschnitt 6.3).

Das Auftreten des o.g. Eutektikums im Sinterkörper begünstigt laut Hennings et al. [18] nicht nur die weitere Verdichtung, sondern leitet auch das diskontinuierliche Wachstum (Näheres im Abschnitt 2.4) der  $\text{BaTiO}_3$ -Körner ein. Dieses Kornwachstum wird qualitativ mit Hilfe der sogenannten Ostwaldreifung (vgl. z.B. Schmelz u. Thomann [19]) erklärt, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

## 2.2. Ostwaldreifung

Aufgrund der Löslichkeitsunterschiede verschieden großer Kristalle in gesättigten Lösungen kann angenommen werden, daß die kleinen Teilchen sich auflösen und das Gelöste auf die großen Kristalle aufwächst. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße wurde zuerst von Ostwald [20] an Quecksilberoxid nachgewiesen, weshalb der oben genannte Prozeß der Teilchenvergrößerung als Ostwaldreifung (Ostwald Ripening) oder Ostwald-Umlösung bezeichnet wird.

Die von Ostwald angegebene Formel

$$3\phi\gamma\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (2.1)$$

mit

$$\phi = \frac{M}{\rho}: \quad \text{Molvolumen des festen Stoffes}$$

M: Molmasse des festen Stoffes

$\rho$ : Dichte des festen Stoffes

$r_1, r_2$ : Radien der als Kugeln angenommenen Teilchen

$c_1, c_2$ : Löslichkeiten für Teilchen mit den Radien  $r_1$  bzw.  $r_2$  in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (Zahl der Mole des gelösten Stoffes pro Volumeneinheit der Lösung = Sättigungskonzentration<sup>2</sup>)

$\gamma$ : Oberflächenspannung zwischen festem Stoff und Flüssigkeit (gesättigte Lösung)

R: allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur in K

ist laut Freundlich [21] nicht völlig korrekt und muß geschrieben werden als

$$2\phi\gamma\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) = RT \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (2.2)$$

Nimmt man nun  $r_1$  als sehr groß an ( $r \rightarrow \infty$  entspricht einer ebenen Grenzfläche), so kann  $c_1$  durch  $c$ , die Löslichkeit zu einer ungekrümmten Grenzfläche, ersetzt werden. Für  $c_2$  kann man  $c_r$  setzen, bei  $r_2$  den Index weglassen und man erhält die Thomson<sup>3</sup>-Freundlich-Gleichung

$$\gamma = \frac{RT}{2\phi} \ln \frac{c_r}{c} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\gamma = \frac{RT\rho r}{2M} \ln \frac{c_r}{c}}. \quad (2.3)$$

Der Argumentation von Kampmann u. Kahlweit [22] folgend, kann man davon ausgehen, daß

<sup>2</sup> Als Löslichkeit wird die Sättigungskonzentration für die jeweilige Teilchengröße bezeichnet.

<sup>3</sup> W. Thomson (Lord Kelvin) hat eine analoge Gleichung für den Dampfdruck von Flüssigkeitströpfchen in gesättigten Dämpfen hergeleitet.

alle Körner mit dem Radius

$$r_K = \frac{2\gamma\varphi}{RT r \ln \Pi} \quad (2.4)$$

im labilen Gleichgewicht stehen mit der umgebenden Flüssigphase, wobei  $\Pi = \ln \frac{c_r}{c}$  die

Übersättigung der Flüssigphase bezeichnet. Körner mit dem "kritischen" Radius  $r_K$  können wachsen oder sich (mit gleicher Wahrscheinlichkeit) auflösen. Die mit einem Radius  $> r_K$  werden wachsen und solche mit einem Radius  $< r_K$  lösen sich auf. Im Resultat werden also die größeren Körner auf Kosten der kleineren wachsen.

Die von Lifshitz u. Slyozov [23] sowie von Wagner [24] ausgearbeitete Standardtheorie (LSW-Theorie) zur Ostwaldreifung geht von einem verschwindend geringen Festphasenanteil aus. Eine solche Situation wird im BaTiO<sub>3</sub>-Sinterkörper aber bestenfalls lokal, in der Umgebung des Flüssigphasenbildners bei dessen Aufschmelzen anzutreffen sein (vgl. hierzu auch die Abschätzungen zur Verteilung des Flüssigphasenbildners und zum Flüssigphasenanteil (ca. 1,5 Vol.%) im Abschnitt 2.1). Die wesentliche Einschränkung, weshalb die Ostwaldreifung im Zusammenhang mit Bariumtitanatkeramiken nur qualitativ diskutiert wird, dürfte aber das schnellere Wachstum bevorzugter Keime betreffen, worauf im Abschnitt 2.4 detailliert eingegangen wird.

### 2.3. Kontaktabflachung nach Kingery

Eine weitere für das Verständnis des Flüssigphasensinterns wichtige Modellvorstellung betrifft die auch in BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken beobachtete Kontaktabflachung, die nicht mit Hilfe der Ostwaldreifung erklärt werden kann (vgl. Petzow u. Huppmann [25]). Das Resultat dieser Kontaktabflachung - benachbarte Körner berühren sich nicht nur an einzelnen Punkten sondern flächenhaft über größere, nahezu ebene Bereiche - ist in fast allen in dieser Arbeit gezeigten Schliff- und Oberflächenbildern auszumachen, deshalb sei hier nur auf die Bilder der unbehandelten Oberflächen auf Seite 73 verwiesen.

Die im Bild 4 dargestellte Schmelzbrücke zwischen zwei sphärischen Teilchen verursacht einen erhöhten Druck an den Kontaktstellen der Partikel.

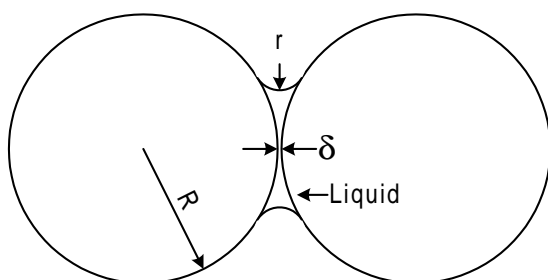


Bild 4: Durch den Kapillardruck zusammengehaltene sphärische Partikel nach Kingery [26]

Kingery [26, 27] geht nun davon aus, daß sich die Teilchen nicht direkt berühren, sondern daß zwischen ihnen ein dünner Flüssigkeitsfilm der Dicke  $\delta$  verbleibt. Zur Begründung verweist Kingery auf vollständig benetzende, wäßrige Systeme bei denen Filmdicken von 4 - 5 nm zwischen den festen Partikeln festgestellt wurden. Dieser dünne Flüssigkeitsfilm trägt nun den Hauptteil des die Kugeln zusammenhaltenden Druckes und steht damit unter einem weit höheren Druck als die umgebende Schmelze. Der daraus folgende Druckunterschied führt zu einer Erhöhung des chemischen Potentials, der Aktivität und der Löslichkeit der festen in der flüssigen Phase (zu Details siehe [25] und [26]).

Wegen der erhöhten Löslichkeit wird Material im Bereich der Kontaktstellen bevorzugt in Lösung gehen und sich an Stellen geringerer Aktivität wieder abscheiden. Insgesamt führt dieser Vorgang schließlich zur Kontaktabflachung und Annäherung der Partikelzentren.

Die beide Kugeln zusammendrückende Haftkraft setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Ein Anteil rührt von dem kapillaren Unterdruck innerhalb der von einem sattelförmig gekrümmten Meniskus begrenzten Flüssigkeitsbrücke her (vgl. hierzu auch die Ausführungen im Ab-

schnitt 4.6.5). Der zweite resultiert aus der Zugkraft, die auf Grund der Oberflächenspannung von der Flüssigkeitsoberfläche auf die Partikel ausgeübt wird. Die zugehörigen, recht umfangreichen Berechnungen für den Fall gleich großer Kugeln wurden bereits von Pietsch und Rumpf [28] detailliert durchgeführt.

#### 2.4. Die Kornwachstumsanomalie

Die folgenden Ausführungen zum anomalen Kornwachstum - auch diskontinuierliches<sup>4</sup> Kornwachstum genannt - basieren auf den umfangreichen Untersuchungen von Schmelz und Mitarbeitern [17, 19, 29].

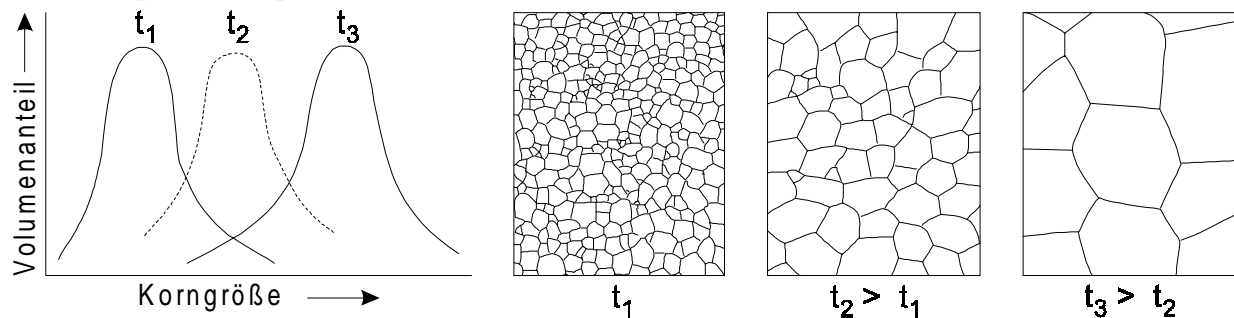


Bild 5: Gefügeentwicklung bei normalem Kornwachstum nach [19]

In Bariumtitanatkeramik können zwei verschiedene Arten von Kornwachstum auftreten. Bei normalem oder kontinuierlichem Wachstum (Bild 5) verschiebt sich das Maximum der Korngrößenverteilung mit fortschreitender Sinterung kontinuierlich zu größeren Korndurchmessern. Im Gegensatz dazu zeigt sich beim anomalen Wachstum (Bild 6) ein zweites Maximum der Korngrößenverteilung bei größeren Korndurchmessern. Hier gelingt das Wachstum nur einigen wenigen Körnern, die sehr groß werden. Deshalb wird das anomale Wachstum mitunter auch als Riesenkorngwachstum bezeichnet. Die übrigen kleinen Körner verharren nahezu in ihrem Ausgangszustand bis sie von den großen aufgezehrt werden. Dies führt zu einer bimodalen Korngrößenverteilung, zumindest in einem Zwischenstadium der Sinterung.

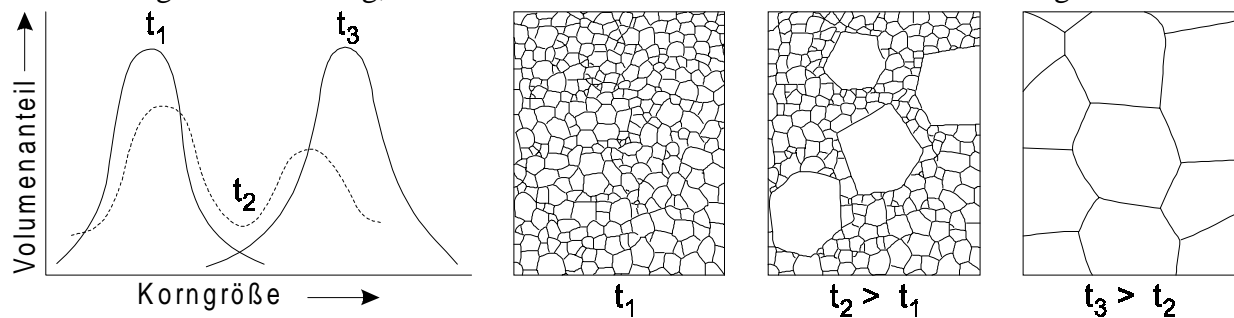


Bild 6: Gefügeentwicklung bei anomalem Kornwachstum nach [19]

Dieses anomale Kornwachstum ist typisch für reines  $\text{BaTiO}_3$  mit  $\text{TiO}_2$ -Überschuß sowie für entsprechend dotierte Materialien, die als Kaltleiter und Sperrschichtkondensatoren Verwendung finden. Bei Vielschichtkondensatoren und konventionellen  $\text{BaTiO}_3$ -Dielektrika wird das anomale Wachstum durch spezielle Zusätze und Herstellungsverfahren verhindert [19]; hier wird über normales Kornwachstum ein feinkörniges Gefüge angestrebt. Für diesen Fall müßten in der obigen, prinzipiellen Darstellung des normalen Kornwachstums (Bild 5) insgesamt kleinere Korngrößen gewählt werden als in der zum anomalen Kornwachstum (Bild 6), worauf wegen der besseren Anschaulichkeit verzichtet wurde.

<sup>4</sup> Im englischen Sprachraum werden die Begriffe "anomalous", "abnormal", "discontinuous" und "exaggerated grain growth" verwendet.

Das anomale Kornwachstum in Bariumtitanatkeramik ist nicht an das Auftreten einer Flüssigphase gebunden. Schmelz und Meyer [17] konnten - durchweg plattige - Riesenkörner in Proben nachweisen, die unterhalb der Eutektalen gesintert (1270 °C, 70 h) wurden. Außerdem konnten sie zeigen, daß die Keimbildung hier durch Zwillingsbildung erfolgt, d.h. Mikrobe-reiche, die mindestens einen Zwilling enthalten, sind die Keimzellen des anomalen Wachstums. Schmelz und Thomann [19] stellten darüber hinaus fest, daß unterhalb der Eutektalen nur Doppelzwillinge am anomalen Kornwachstum teilnehmen, da diese gegenüber Einfachzwillingen und unverzwilligten Primärkörnern einen Wachstumsvorteil während des Festphasensinterns besitzen.

Oberhalb der eutektischen Temperatur verläuft das anomale Kornwachstum in gänzlich anderer Weise, was schon anhand der beobachteten globularen Körner ersichtlich ist. Schmelz und Thomann [19], die eine Wachstumsgeschwindigkeit<sup>5</sup> von 10 µm pro min für den Fall des Flüssigphasensinterns angeben (Bühling et al. [30] nehmen sogar Werte<sup>6</sup> bis zu 60 µm pro min an), gehen davon aus, daß hier neben den Doppelzwillingen auch Einfachzwillinge als Keime des anomalen Wachstums wirken, wobei die ersteren sicher den wesentlichen Anteil der Keime stellen. Schmelz und Scheuchenpflug [29] untersuchten die Kristalle eines Sinterkörpers im bimodalen Zwischenstadium - allerdings mit einer Zusammensetzung nahe an der Dotierungsgrenze (siehe Abschnitt 2.5) - hinsichtlich ihres Zwillingscharakters. 40 Körner wurden in ihrer gesamten Tiefe getestet, alle waren verzwilligt, davon 3 (7,5 %) nur einfach. Auch Bühling et al. [30] finden Riesenkörner in BaTiO<sub>3</sub> immer verzwilligt.

Die Wachstumsmechanismen für die Doppelzwillinge - wegen ihres Erscheinungsbildes im gewachsenen Korn oft auch Zwillingslamellen genannt - und die daraus resultierenden Wachstumsvorteile gegenüber unverzwilligten Körnern werden ausführlich von Wagner [31] diskutiert. Er hat auch gezeigt, daß die Bildung der Doppelzwillinge durch die Zusammenlagerung von jeweils drei Grünlingskörnern (geometrisch-statistisches Koaleszenzmodell [31]) erklärt werden kann.

Beim Auftreten der Flüssigphase wird nun davon ausgegangen (vgl. z.B. [19]), daß alle wachstumsfähigen Keime auch tatsächlich wachsen und daß das Kornwachstum dann abgeschlossen ist, wenn sich alle gewachsenen Keime gegenseitig berühren. Die endgültige Korngröße ist somit durch den gegenseitigen Abstand der Keime vorbestimmt. Das Kornwachstum geschieht über einen Ostwaldreifungsprozeß (vgl. Abschnitt 2.2) vermittelt durch die Flüssigphase, bei dem die umgebenden Primärkörner von den wachsenden Keimen aufgezehrt werden. Ein weiteres Wachstum größerer Körner auf Kosten kleinerer, bereits gewachsener erfolgt offenbar nur bei extrem langen, unüblichen Sinterzeiten. So beobachtete K. Lubitz [32] bei einer Erhöhung der Haltezeit von 30 min auf 50 h bei jeweils 1350 °C, daß nach einer Haltezeit von 50 h sämtliche Körner mit Durchmessern kleiner 5 µm aufgezehrt waren.

Nach Hennings et al. [18] sind aber verzwilligte Keime keine Grundvoraussetzung für das Auftreten des anomalen Kornwachstums im Flüssigphasenbereich. Genannte Autoren untersuchten die Wirkung sogenannter Impfkörner ("seed grains") auf das Kornwachstum von Bariumtitanatkeramik. Dabei handelte es sich um eine Kornfraktion mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 4 µm, die mittels Mahlen und Klassieren aus einer Keramik (BaTiO<sub>3</sub> mit 2 mol% TiO<sub>2</sub>-Überschuß, gesintert zu 25 µm Korngröße in Luft für 1 h bei 1360 °C) hergestellt wurde. Diese Impfkörner wurden dem Ausgangspulver (mittlere Kristallitgröße ≈ 0,4µm) in verschiedenen Quantitäten zugegeben. Es konnte eine Verringerung der mittleren Korngröße der für 300 s bei 1350 °C (BaTiO<sub>3</sub> mit 2 mol% TiO<sub>2</sub>-Überschuß) gesinterten Proben mit zunehmendem Impfkorngehalt beobachtet werden. Zwillinge sind in den von Hennings et al. [18] präsentierten Schlibbildern nicht zu erkennen. Die Autoren untersuchten aber offenbar ihre Schlibbe nicht gezielt auf deren Zwillingscharakter hin. Dabrunz [33] (S. 61), der

<sup>5</sup> Die Autoren zitieren eine unveröffentlichte Arbeit von H. Heydrich.

<sup>6</sup> Die Autoren zitieren eine unveröffentlichte Untersuchung von W. Kleinstaubler.

ähnliche Versuche mit Impfkörnern durchführte, findet nur in Ausnahme verzwilligte Körner.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, daß die Eigenkeimbildung über Zwillingbildung erfolgt. Impfkörner können aber offenbar erfolgreich in Konkurrenz zu diesen verzwilligten Eigenkeimen treten, wenn sie durch ihre Größe - im oben zitierten Fall [18] sind die Durchmesser der Impfkörner um den Faktor 10 größer als die der Matrixkörner - deutlich bevorzugt sind.

## 2.5. Die Dotierungsanomalie

Bei der Herstellung keramischer Kaltleiter auf der Basis von Bariumtitanat wird die erforderliche Grundleitfähigkeit durch n-Dotierung erzeugt. Als Dotierungsstoffe werden z.B. Yttrium, Antimon, Lanthan und andere seltene Erden anstelle von Barium oder Niob und Tantal anstelle von Titan eingesetzt (vgl. z.B. Heywang [3], S. 174). Das Überschreiten einer kritischen Dotierungskonzentration führt zum Ausbleiben des anomalen Kornwachstums, der sogenannten Korngrößenanomalie, und außerdem zu einem drastischen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit, der Leitfähigkeitsanomalie. Diese beiden, verbundenen Effekte werden zusammenfassend als Dotierungsanomalie bezeichnet. Das Ausbleiben des anomalen Wachstums hat Gefüge mit Korngrößen von  $\lesssim 1 \mu\text{m}$  zur Folge. Diese geringen Korngrößen sind laut Hanke und Schmelz [34] die Ursache für die Leitfähigkeitsanomalie. Sie gehen davon aus, daß die an den Korngrenzen keramischer Kaltleiter auftretenden Raumladungsschichten in der Größenordnung von  $1 \mu\text{m}$  liegen. Folglich werden Körner mit einem Durchmesser unter  $1 \mu\text{m}$  von der Raumladung voll ausgefüllt und weisen keinen leitfähigen Bereich mehr auf. Die Leitfähigkeitsanomalie wird also als unmittelbare Folge der Korngrößenanomalie erklärt.

Die o.g. kritische Dotierung, die Dotierungsgrenze, ist von der Art der verwendeten Dotierungssubstanz relativ unabhängig. Auch der Gitterplatz, an dem die Dotierung eingebaut wird, spielt offensichtlich keine wesentliche Rolle [34]. Diese Dotierungsgrenze erhöht sich mit der Sintertemperatur [34] und verringert sich mit steigendem Sauerstoffpartialdruck [35]. Sie kann außerdem durch den zusätzlichen Einbau von Akzeptoren [34] und durch eine größere spezifische Oberfläche des Ausgangskorns [36] erhöht werden.

Für übliche Sinterbedingungen und Ausgangsrohstoffe wird die Dotierungsgrenze mit etwa 0,3 at% angegeben [35]. Die genannten Abhängigkeiten können mit dem Modell von Drogenik [37, 36] quantitativ beschrieben werden.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß Shimanskij, Drogenik und Kolar [38] die Dotierungsanomalie, d.h. die Leitfähigkeits- und die Korngrößenanomalie, auch unterhalb der Eutektikalen an La-dotiertem  $\text{BaTiO}_3$  - allerdings bei sehr langen (bis zu 20 h) Sinterzeiten - nachweisen konnten.

## 2.6. Das Brick-Wall-Modell

Im Brick-Wall-Modell, das von Drogenik et al. [39] erfolgreich zur Beschreibung des Flüssigphasensinterns von mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dotierten MnZn-Ferriten eingesetzt wurde, wird die reale Kornstruktur ersetzt durch eine idealisierte, in der die Körner als Würfel mit der Kantenlänge  $D$  angenommen werden. Diese Würfel werden getrennt durch einen Flüssigkeitsfilm der Dicke  $\delta$ , der die gesamte Flüssigphase des Sinterkörpers enthält.

Geht man von einem Würfel aus, der mit einem Flüssigkeitsfilm der Dicke  $\delta/2$  beschichtet ist, so kann der gesamte Sinterkörper aus solchen Würfeln aufgebaut werden. Allerdings wird dieser Flüssigkeitsfilm dann auch auf der Oberfläche vorliegen. Unter diesen Voraussetzungen gilt die Beziehung

$$(D + \delta)^3 = D^3 + v_{\text{Fl}} \quad (2.5)$$

mit  $v_{\text{Fl}}$  als Volumen der Flüssigkeitsbeschichtung des Würfels. Die umgeformte kubische Gleichung  $\delta^3 + 3\delta^2 D + 3\delta D^2 - v_{\text{Fl}} = 0$  hat als Lösung  $\delta = \sqrt[3]{D^3 + v_{\text{Fl}}} - D$ . (2.6)

Wird die Masse der Flüssigphase im Sinterkörper auf die Masse der Grundsubstanz bezogen und in % angegeben, so kann die Flüssigphasenzugabe geschrieben werden als

$$w_{\text{Fl}} = \frac{M_{\text{Fl}}}{M_{\text{K}}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

mit  $M_{\text{K}}$  als die Gesamtmasse aller Körner und  $M_{\text{Fl}}$  die Masse der gesamten Flüssigphase. Mit Hilfe der theoretischen Dichte und der Anzahl  $n$  aller Körner läßt sich  $M_{\text{K}}$  berechnen mit

$$M_{\text{K}} = n \cdot \rho_{\text{th}} \cdot D^3. \quad (2.8)$$

Das zu einem Korn bzw. Würfel gehörige Flüssigkeitsvolumen ergibt sich gemäß

$$v_{\text{Fl}} = \frac{M_{\text{Fl}}}{n \cdot \rho_{\text{Fl}}}, \quad (2.9)$$

wobei  $\rho_{\text{Fl}}$  die Dichte der Flüssigphase ist. Aus den Gleichungen (2.7) bis (2.9) folgt

$v_{\text{Fl}} = \frac{D^3 \cdot \rho_{\text{th}}}{\rho_{\text{Fl}}} \cdot \frac{w_{\text{Fl}}}{100\%}$ . Damit kann Gl. (2.6) geschrieben werden als

$$\delta = D \cdot \left( \sqrt[3]{1 + \frac{\rho_{\text{th}}}{\rho_{\text{Fl}}} \cdot \frac{w_{\text{Fl}}}{100\%}} - 1 \right). \quad (2.10)$$

Wird der Masseanteil der Flüssigphase auf die Gesamtmasse des Sinterkörpers bezogen

gemäß  $w_{\text{Fl}}^* = \frac{M_{\text{Fl}}}{M_{\text{K}} + M_{\text{Fl}}} \cdot 100\%$ , so muß Gl. (2.10) modifiziert werden entsprechend

$$\delta = D \cdot \left( \sqrt[3]{1 + \frac{\rho_{\text{th}}}{\rho_{\text{Fl}}} \cdot \frac{w_{\text{Fl}}^*}{100\% - w_{\text{Fl}}^*}} - 1 \right). \quad (2.11)$$

Im Anhang 6.5 werden die Schichtdicken  $\delta$  für  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken mit unterschiedlichem  $\text{TiO}_2$ -Überschuß berechnet und die zur Berechnung erforderlichen Formeln hergeleitet.

Die im folgenden aufgeführten Vorstellungen zum Einfluß der Schichtdicke  $\delta$  auf das Flüssigphasensintern sind der bereits zitierten Arbeit von Drofenik et al. [39] entnommen und beziehen sich im Original auf das Flüssigphasensintern von  $\text{MnZn}$ -Ferrit, dem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als Flüssigphasenbildner zugegeben wurde. Sie sind aber auch geeignet, wichtige Aspekte des Flüssigphasensinterns von  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik - zumindest qualitativ - zu beschreiben und werden deshalb hier wiedergegeben:

Die Kornwachstumsgeschwindigkeit während des Flüssigphasensinterns wird entweder begrenzt vom Lösungsprozeß an der Grenzfläche fest-flüssig oder von der Diffusion durch die Flüssigphase von den kleineren zu den größeren Körnern. Bei geringem Flüssigphasenanteil, d.h. bei geringer Dicke  $\delta$  der Diffusionsschicht, wird der erste Mechanismus entscheidend sein. Im Fall von  $\text{MnZn}$ -Ferrit führt das wegen der hohen Löslichkeit von  $\text{MnZn}$ -Ferrit in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu einer intensiven Reaktion an der Grenzfläche fest-flüssig und damit zum anomalen Kornwachstum. Höhere Anteile der Flüssigphase erhöhen auch die Dicke  $\delta$  der Diffusionsschicht und die Diffusion des Basismaterials durch die Schmelze bestimmt nun die Kornwachstumsgeschwindigkeit. Für das von Drofenik untersuchte System kann ab einem Flüssigphasenanteil von 0,25 Masse% kein anomales Kornwachstum mehr nachgewiesen werden. Daraus errechnet sich mit der beobachteten mittleren Korngröße von  $18 \mu\text{m}$  eine kritische Diffusionsschichtdicke  $\delta$  von  $10 \text{ nm}$ , oberhalb der sich die Kornwachstumsgeschwindigkeit drastisch verringert. Andererseits geht Drofenik für den Fall geringer Flüssigphasenanteile davon aus, daß die Dicke  $\delta$  der Diffusionsschicht zunächst einen kritischen Wert erreichen muß, um den Lösungs-Wiederausscheidungsprozeß überhaupt zu ermöglichen. Dieser wurde

aus der mittleren Korngröße der mit geringen Flüssigphasenanteilen gesinterten Proben zu 1,7 nm bestimmt. Anomales Kornwachstum ist hier also nur innerhalb eines schmalen Bereiches für die Dicke  $\delta$  der Diffusionsschicht von 1,7 nm bis 10 nm möglich.

## 2.7. Die klassischen Anwendungen des Erhitzungsmikroskops

Die klassischen Anwendungsgebiete der Erhitzungsmikroskopie (vgl. z.B. [40, 41, 42, 43]) sind Veraschungsversuche, Untersuchungen des Benetzungsverhaltens von Schmelzen und dilatometrische Messungen. Letztere werden an keramischen Preßkörpern durchgeführt, indem die Konturen - üblicherweise nur die des Durchmessers - dieser Körper in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen werden. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit anhand des aufgenommenen Videos rechnergestützt (vgl. Abschnitt 3.1). Der wesentliche Vorteil von Schwingungsuntersuchungen am Erhitzungsmikroskop besteht darin, daß die Messung völlig berührungslos erfolgt. Damit kann es, abgesehen von einer möglichen Verfälschung der Ergebnisse durch den bei anderen Varianten der Dilatometrie notwendigen, aufliegenden Taststab, auch nicht zu Reaktionen zwischen diesem und dem Sinterkörper kommen. Insbesondere bei im Flüssigphasenbereich gesinterten Bariumtitanatkeramiken ist zumindest mit einem durch die Flüssigphase verursachten Ankleben des Taststempels zu rechnen.

Benetzungsuntersuchungen werden im Erhitzungsmikroskop generell nach der Methode des liegenden Tropfens durchgeführt. Der Flüssigkeitstropfen bildet mit der Oberfläche des ebenen, zu benetzenden Festkörpers den Rand- oder Benetzungswinkel  $\theta$ , der sich im Gleichgewicht infolge der Wirkung der drei Grenzflächenspannungen  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  bzw.  $\gamma_{lv}$  (vgl. Bild 7) einstellt und durch die Youngsche Gleichung

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.12)$$

definiert wird. Die Indizes s, l und v stehen für fest (solid), flüssig (liquid) bzw. Dampf (vapor).

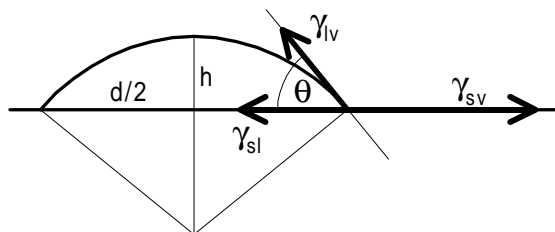


Bild 7: Schematische Darstellung des liegenden Tropfens

Erreicht der Randwinkel den Wert  $\theta = 0^\circ$ , so spricht man von vollständiger Benetzung oder Spreitung, bei  $\theta = 180^\circ$  - der Tropfen zeigt Kugelgestalt - von vollständiger Nichtbenetzung. Der dazwischen liegende Bereich der Teilbenetzung wird nochmals unterteilt.

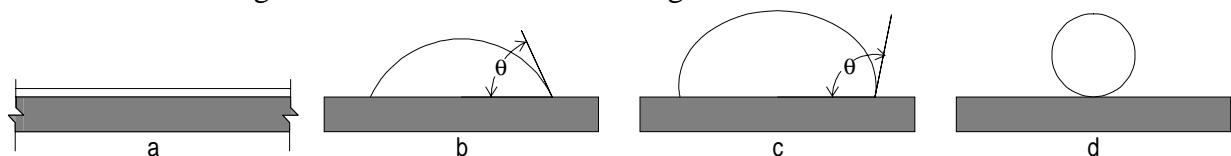


Bild 8: Illustration der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit für vollständige Benetzung oder Spreitung ( $\theta = 0^\circ$ , a), gute Benetzung ( $\theta < 90^\circ$ , b), schlechte Benetzung ( $\theta > 90^\circ$ , c) und vollständige Nichtbenetzung ( $\theta = 180^\circ$ , d)

Zeigt die Flüssigkeit Randwinkel  $\theta < 90^\circ$  wird das als benetzend oder gut benetzend bezeichnet, für  $\theta > 90^\circ$  entsprechend als nicht bzw. schlecht benetzend (siehe Bild 8), wobei der Benetzungswinkel  $\theta = 90^\circ$  nicht zugeordnet wird (vgl. [44, 45, 46]).



### 3. Experimentelles

#### 3.1. Hochtemperaturmikroskopie

Unter Hochtemperaturmikroskopie soll hier die Mikroskopie verstanden werden, bei der die Probertemperaturen Maximalwerte von 1500 °C bis 1800 °C erreichen. Für diesen Temperaturbereich werden sowohl die vertikale als auch die horizontale Bauform realisiert, wobei sich beide Anordnungen aber deutlich in der Anwendung und in ihren Leistungsmerkmalen unterscheiden. Vertikale Hochtemperaturmikroskope können wegen ihrer relativ hohen Auflösung zur direkten Beobachtung der Probenoberfläche eingesetzt werden, während horizontale Hochtemperaturmikroskope - auch Erhitzungsmikroskope genannt - vorzugsweise zur Beobachtung der Probenkonturen genutzt werden.

Für die vertikale Hochtemperaturmikroskopie werden vertikale Forschungsmikroskope, bei denen das Präparat unterhalb des Objektivs plaziert wird, mit speziellen Heizkammern und sogenannten LD (long distance)-Objektiven ausgerüstet. Diese ermöglichen - je nach Bauform - Arbeitsabstände (bei einer numerischen Apertur bis etwa 0,5) von etwa 10 mm bis 20 mm. Um die Objektive bei diesem noch immer geringen Abstand vor der Zerstörung zu schützen, muß das Abdeckfenster der Heizkammer gekühlt werden, was wiederum einen hohen Temperaturgradienten zwischen Probenoberfläche und Abdeckfenster zur Folge hat und natürlich auch das Temperaturprofil innerhalb der Probe beeinflusst. Dies - und weitere Details, auf die hier nicht eingegangen werden soll, - führt dazu, daß vertikale Hochtemperaturmikroskope nur bedingt zur in situ Beobachtung des Kornwachstums von Keramiken eingesetzt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die horizontale Hochtemperaturmikroskopie genutzt.

Die im weiteren dargelegten Untersuchungen wurden an einem Erhitzungsmikroskop vom Typ MHO2 der Firma Carl Zeiss Jena durchgeführt, das Temperaturen bis maximal 1600 °C ermöglicht. Der Aufbau des Gerätes ist im Bild 9 schematisch dargestellt. Der Horizontalofen besteht aus einem in Schaumkorundpulver eingefassten Keramikrohr, auf das eine PtRh-70/30-Heizspirale ( $\varnothing$  0,6 mm) direkt aufgewickelt ist. Dieses Rohr, der eigentliche Heizraum, ist nach beiden Seiten durch Quarzfenster abgeschlossen. Die Probe wird außerhalb des Ofens auf den Präparatsträger aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik aufgelegt und der ebenfalls aus Sinterkorund gefertigte Probenfinger in den Ofen eingefahren.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K über die Ermittlung der Thermospannung eines Pt-Pt10Rh-Thermoelements, dessen etwa 1,5 mm große Lötperle sich ca. 5 mm von der Mittellinie des Präparatsträgers entfernt befindet. Zur Temperaturkalibrierung dienten die Schmelzpunkte von Gold (1064,43°C) [47], Diopsid (1391,5°C) [13] und Pseudowollastonit (1544°C) [13].

Die Mikroskopeinheit ist mit einem 4-stufigen Vergrößerungswechsler ausgestattet und verfügt außerdem über eine, im Bild 9 nicht dargestellte Auflichteinrichtung. Die realisierbaren Vergrößerungen, bezogen - wie beispielsweise auch in der Rasterelektronenmikroskopie üblich - auf eine Bildbreite von 10 cm, sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die ursprünglich vorhandenen Ausgänge für die visuelle Beobachtung (Ausgang I) und die Mikrofotografie (Ausgang II) wurden optisch modifiziert, um die eingezeichneten Videokameras anschließen zu können. Dabei wurde das Bild an Ausgang II soweit verkleinert, daß bei der kleinsten Einstellung des Vergrößerungswechslers Grünlinge mit einem Durchmesser von 6 mm in voller Breite innerhalb des neuen Bildfeldes liegen; das ermöglicht die Aufzeichnung des Schwindungsverlaufes von Tabletten dieser Größe mit Kamera II<sup>7</sup>. Ausgang I, bestückt mit Kame-

<sup>7</sup> CCD-Videokamera: JenaCam M-77m Option 11, Carl Zeiss Jena

ra I<sup>8</sup>, gestattet etwas höhere Vergrößerungen und wird vorrangig zur Beobachtung der Höhen von Aufschüttungen (vgl. Abschnitt 4.1) eingesetzt. Hier wird die im Bild 9 angedeutete Durchlichtbeleuchtung benutzt, oder es wird bei Temperaturen oberhalb 1200 °C gänzlich auf eine zusätzliche Beleuchtung verzichtet und die Eigenstrahlung der Probe genutzt.

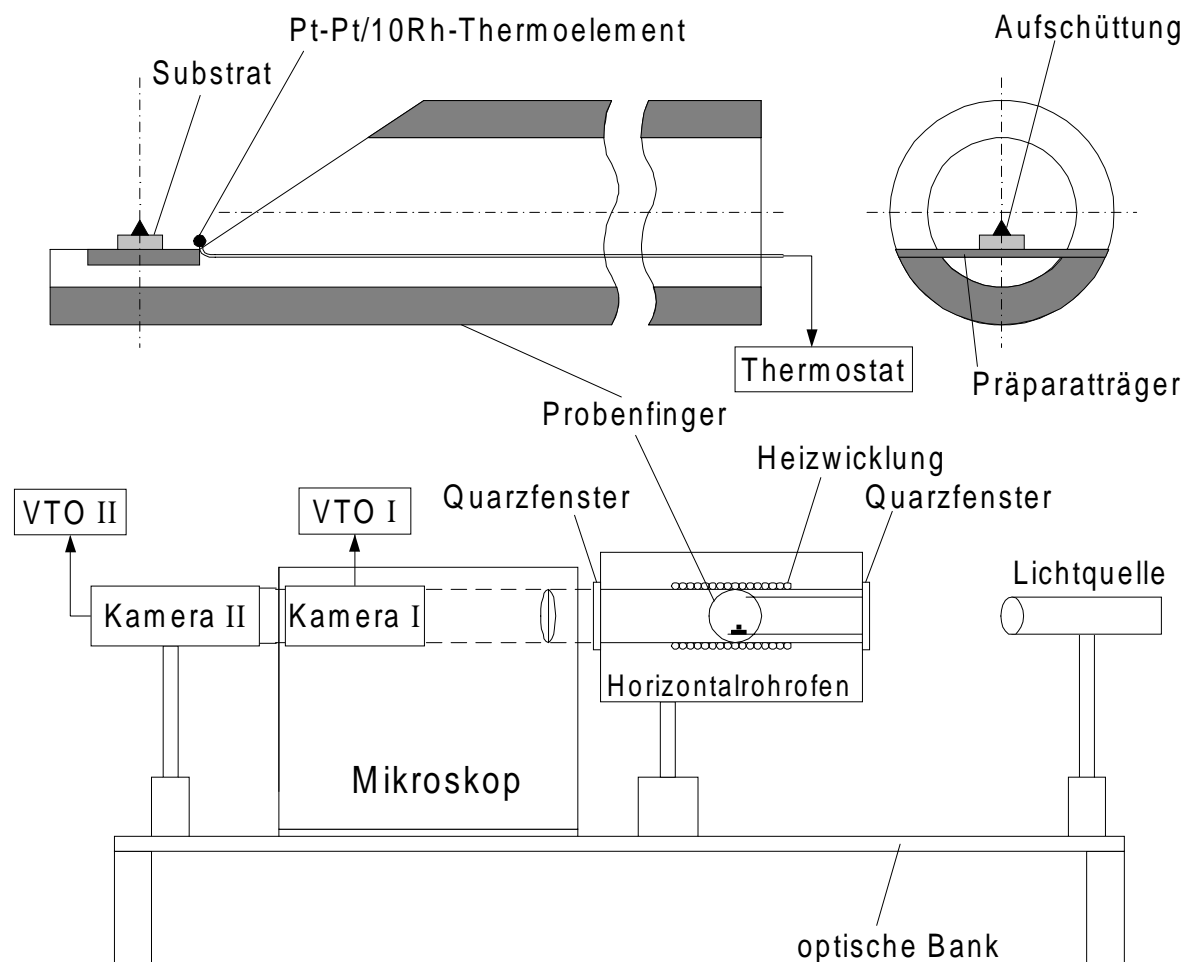


Bild 9: Schematischer Aufbau des Erhitzungsmikroskops MHO2 (Carl Zeiss Jena)

Tabelle 2: Vergrößerungen am MHO2

Vergrößerungs- wechsler	Kamera I <sup>8</sup>		Kamera II <sup>7</sup>	
	Objektfeldbreite in mm	Vergrößerung*	Objektfeldbreite in mm	Vergrößerung*
4 x	4,07	24,6	7,06	14,2
5 x	3,32	30,1	5,76	17,4
6,3 x	2,62	38,2	4,50	22,2
8 x	2,06	48,5	3,57	28,0

\* bezogen auf eine Bildbreite von 10 cm

Zur numerischen Apertur des Objektivs werden vom Hersteller keine Angaben gemacht; aus den geometrischen Daten ( $\varnothing$  der Objektivpupille: ca. 30 mm; Abstand Objektiv-Probe: ca. 120 mm) läßt sich diese abschätzen zu etwa 0,12. Der Vollständigkeit halber soll noch er-

<sup>8</sup> Videokamera: Hitachi CTTV Camera, Modell HV-720E

wähnt werden, daß am MHO2 auch Versuche unter definierten Gasatmosphären möglich sind. Die ursprüngliche Stromversorgung wurde ausgetauscht durch ein steuerbares, geregeltes Netzteil, aufgebaut aus zwei DSC 80-13 der Firma Sorensen<sup>9</sup>, das die Ansteuerung über einen Temperaturregler der Fa. Eurotherm<sup>10</sup> und damit das Fahren von exakt einstellbaren Heizregimes gestattet.

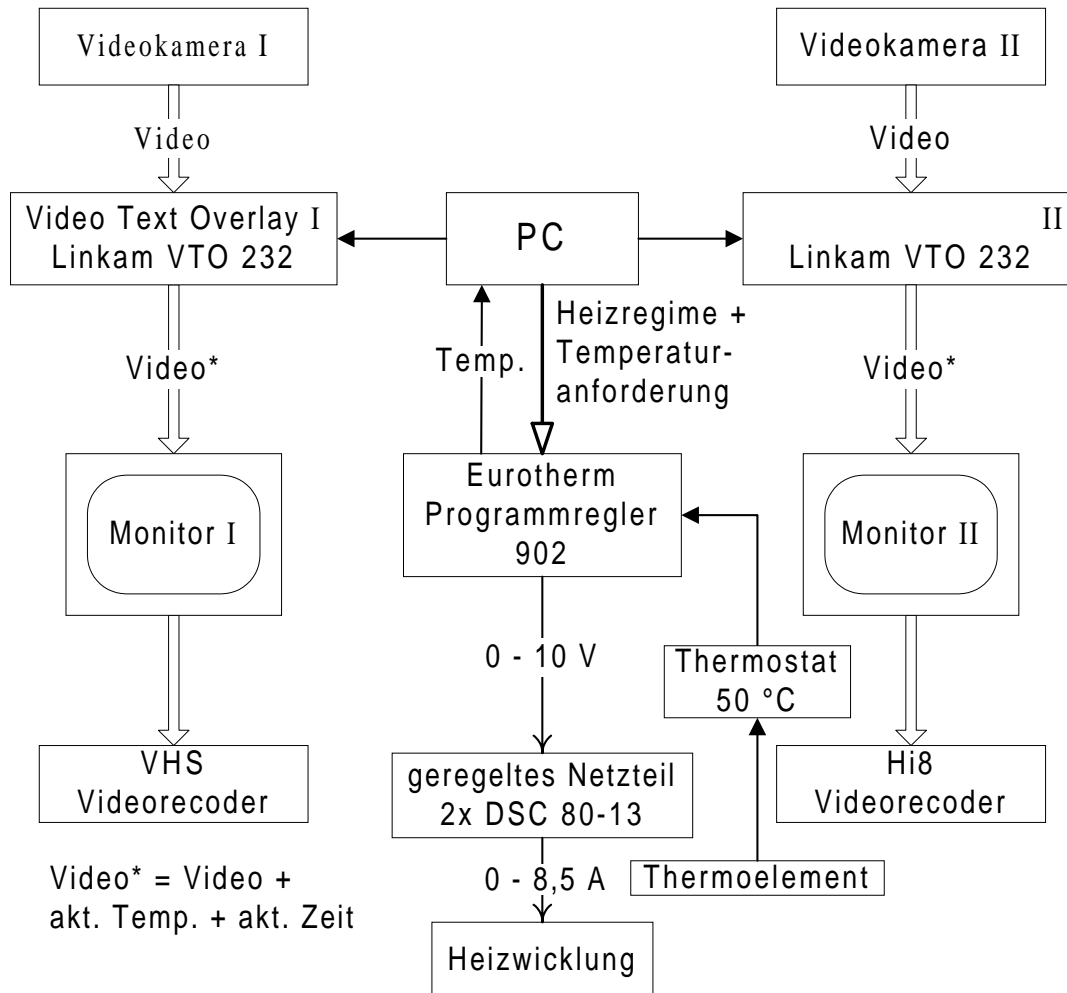


Bild 10: Informationsfluß, Videotechnik und Stromversorgung am MHO2-Meßplatz

Wie aus Bild 10 weiter zu ersehen ist, kann das gewünschte Heizregime vom PC aus eingestellt werden. Zusätzlich wird die aktuelle Temperatur in den PC eingelesen - bis zu 8 mal pro Sekunde, d.h. in einem zeitlichen Abstand von 125 ms - und an die beiden Videotextoverlays (Typ: VTO 232)<sup>11</sup> weitergegeben. Jedes VTO 232 hinterlegt das von der Kamera kommende Videosignal mit der vom PC empfangenen Temperatur und der aktuellen Uhrzeit (Auflösung: 100 ms); außerdem können beliebige Texte eingeblendet werden. Die interessierenden Sequenzen können mit einem üblichen VHS<sup>12</sup>- oder einem Hi8-Videorecorder<sup>13</sup> aufgenommen werden mit einer horizontalen Auflösung laut Hersteller von mehr als 250 Zeilen (VHS) bzw. mit 400 Zeilen (Hi8).

Mit dem Hi8-Recorder ist die simultane Aufzeichnung eines sogenannten Timecodes auf dem

<sup>9</sup> Sorensen Company, 9250 Brown Deer Road, San Diego, CA USA 92121

<sup>10</sup> Eurotherm Regler GmbH, Ottostraße 1, 65 549 Limburg

<sup>11</sup> Linkam Scientific Instruments Ltd., 8 Epsom Dows Metro Centre, Waterfield Tadworth, Surrey KT20 5HT, UK

<sup>12</sup> AKAI VS-467E0G Video-Cassettenrecorder, AKAI Electric Co., LTD, Japan

<sup>13</sup> Video Cassette Recorder EVO-9800P, Sony Corporation, Japan

Videoband möglich; hierbei wird jedes einzelne der 25 Bilder pro Sekunde im Format ' Stunde : Minute : Sekunde : Bild ' durchnummeriert. Da das Gerät auch die bildgenaue Darstellung von Standbildern gestattet, ist die Bildinformation mit einer zeitlichen Auflösung von 40 ms verfügbar. Es sei hier nochmals erwähnt, daß die im Videobild eingeblendete Temperatur nur aller 125 ms aktualisiert wird. Um diese Möglichkeiten auch für die mit dem VHS-Recorder aufgenommenen Sequenzen nutzen zu können, müssen die entsprechenden Videobänder auf solche mit dem Hi8-Format<sup>14</sup> umkopiert werden.

Die weitere Auswertung der Bilder erfolgte mit der Bildbearbeitungssoftware Optimas 5.2<sup>15</sup>. Dazu ist eine Digitalisierung der Einzelbilder erforderlich, die unter Einsatz einer Framegrabber-Karte (Typ: OFG VP-1100-768<sup>16</sup>, laterale Auflösung: 768 x 512 Bildpunkte) mit dieser Software durchgeführt wurde.

Tabelle 3: Vertikale Auflösungen der verwendeten TV-Kameras

Vergrößerungswechsler	Kamera I (250 Linien)		Kamera II (400 Linien)	
	Objektfeldhöhe in mm	Auflösung in $\mu\text{m}$	Objektfeldhöhe in mm	Auflösung in $\mu\text{m}$
4 x	2,71	10,8	4,71	11,8
5 x	2,21	8,8	3,84	9,6
6,3 x	1,75	7,0	3,00	7,5
8 x	1,37	5,5	2,38	6,0

Die Auflösung des Mikroskops ergibt sich mit der abgeschätzten numerischen Apertur des Objektivs von 0,12 nach  $d = 0,61 \cdot \lambda / A$ , wobei d den Abstand zweier gerade noch auflösbarer Punkte bezeichnet, mit  $\lambda = 750 \text{ nm}$  (rot) zu  $d = 3,8 \mu\text{m}$ . Die sich aus den von den Herstellern genannten Linienzahlen (250 bzw. 400, s.o.) ergebenden vertikalen Auflösungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

### 3.2. Probenherstellung

Nahezu alle für die Versuche am Hochtemperaturmikroskop benötigten Präparate wurden nach der im Bild 11 skizzierten, klassischen Mischoxidmethode hergestellt. Das betrifft sowohl die als Substrate benutzten Keramiken und Grünlinge als auch die Aufschüttungen, wobei für die letzteren der Herstellungsprozeß mit dem Granulieren abgeschlossen wurde.

Auch für die nach dem Verneuil-Verfahren (vgl. [48]) hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalle<sup>17</sup> wurde als Ausgangsmaterial stöchiometrisch eingewogenes und entsprechend der Mischoxidtechnik dargestelltes Pulver verwendet. Hier wurden nur die Schritte bis zum ersten Sieben mit dem 1,25 mm Sieb durchgeführt, d.h. es wurde vor dem Granulieren abgebrochen.

Eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit aufgeführten Proben (mit P beginnende Verweise in eckigen Klammern) ist im Anhang 6.8 zu finden.

<sup>14</sup> Auch das etwas kostengünstigere Video8-Format ist möglich.

<sup>15</sup> BioScan Inc., Edmonds, WA, USA

<sup>16</sup> Imaging Technology Inc., 600 West Cummings Park, Woburn, MA 01801-63,43, USA

<sup>17</sup> Die birnenförmigen Rohlinge wurden freundlicherweise bereitgestellt von M. Ueltzen, Fachhochschule Münster, FB Chemieingenieurwesen, Supraleitertechnologie und Kristalltechnik

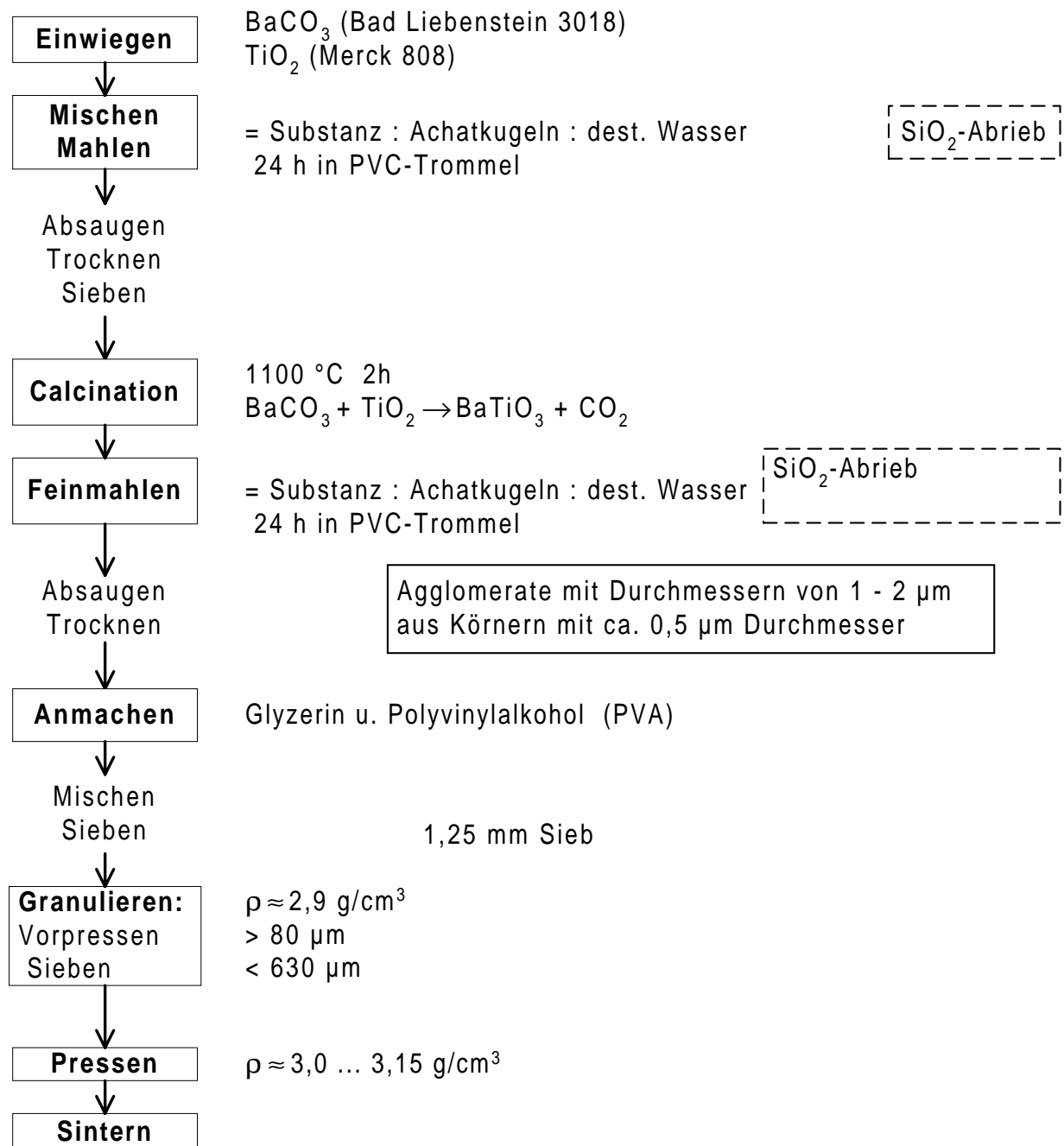


Bild 11: Fließschema der klassischen Mischoxidmethode zur Herstellung von Bariumtitanatkeramik

Auf zwei wesentliche Probleme der klassischen Mischoxidmethode, den Einfluß des Abriebes auf das Gefüge und die Wirkung des destillierten Wassers als Mahlflüssigkeit, wird im Abschnitt 4.1 eingegangen.

### 3.3. Probenpräparation

Bei Querschliffen (die Schliffebene liegt senkrecht zur Rotationsachse der zylinderförmigen Tablette) von BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken wurde zunächst die Sinterhaut an der Oberfläche abgeschliffen. Danach wurde diese Fläche poliert und ggf. angeätzt. Zum Schleifen und Polieren wurden die Tabletten lediglich an der Unterseite auf eine Metallplatte geklebt.

Um Längsschliffe (die Schliffebene liegt parallel zur Rotationsachse) zu präparieren, wurden die Proben generell in Epoxidharz eingegossen und dann vom Rand her in Richtung Rotationsachse soweit abgeschliffen, daß beim folgenden Polieren diese in etwa erreicht wurde.

Um die Menge des abzutragenden Materials zu verringern, wurden die Tabletten teilweise auch zuvor zersägt. Bei Proben aus Versuchen mit Aufschüttungen wurde die Schliffebene so gewählt, daß ein möglichst großes Gebiet dieser Aufschüttungen inspiziert werden konnte.

### 3.4. Untersuchungsmethoden

#### 3.4.1. Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wurde an der mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern ausgerüsteten Mikrosonde "CAMEBAX" der Firma CAMECA<sup>18</sup> durchgeführt. Es wurde immer mit einer Primärelektronenergie von 20 keV gearbeitet. Sowohl für qualitative (Verteilungsbilder) als auch für quantitative Messungen wurden die Ti-K<sub>α</sub>-, die Ba-L<sub>α</sub>- bzw. die Si-K<sub>α</sub>-Linie genutzt. Die beiden Elemente Ba und Ti wurden mit den Spektrometern mit LiF-Kristall (Lithiumfluorid) und Si wurde mit dem Spektrometer mit TAP-Kristall (Thallium-Acid-Phthalat) vermessen.

Bei quantitativen Messungen diente BaTiO<sub>3</sub> als Standard für Ba und Ti bzw. Sphen (CaTiSiO<sub>5</sub>) als Standard für Si. Die Konzentrationsberechnungen erfolgten mit Hilfe des internen, mit dem Gerät gelieferten, ZAF-Korrekturprogrammes. Die ZAF-Korrektur berücksichtigt die Verluste infolge unterschiedlicher Ordnungszahlen (Z), die Absorption der Strahlung in der Probe (A), und die Fluoreszenzanregungen (F). Der Sauerstoffgehalt wurde nicht gemessen, sondern bei der Auswertung stöchiometrisch hinzugerechnet.

Um Aufladungen zu vermeiden, wurden alle eingebetteten (siehe Abschnitt 3.3) Proben mit Kohlenstoff bedampft.

Insbesondere zur Kontrolle der Einwaage und zur Bestimmung der Zusammensetzung von eutektischen Gebieten wurden auch quantitative Flächenmessungen genutzt. Solche Flächenmessungen sind an diesem Gerät ab einer 800-fachen Vergrößerung - das entspricht einer abgerasterten Fläche von etwa 125 x 125 μm<sup>2</sup> - sinnvoll. Bei geringeren Vergrößerungen führt die nicht mehr zu vernachlässigende Defokussierung des Rowlandkreises in den Randbereichen des abgerasterten Gebietes dort zu Intensitätsverlusten. Die Bestimmung der Zusammensetzung von größeren Gebieten erfolgte über eine Mittelwertbildung aus den mit dem internen ZAF-Korrekturprogramm berechneten Konzentrationen der Einzelflächen. Von Engler [49] wurde gezeigt, daß dieses Vorgehen zulässig ist und daß die ermittelten Zusammensetzungen kaum vom ZAF-Korrekturprogramm abhängen, d.h. ob die Korrekturen mit dem internen oder einem etablierten externen Programm durchgeführt wurden, sondern vielmehr von der Verwendung geeigneter Standards.

#### 3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie

Neben konventioneller Rasterelektronenmikroskopie wurde insbesondere für schlecht leitende Proben die "Environment Scanning Electron Microscopy" (ESEM) genutzt. Da sich die Proben hier während der Messung unter einer Wasserdampf- bzw. Gasatmosphäre befinden, werden Aufladungen durch den Elektronenbeschuß verhindert. Damit können selbst Isolatoren ohne vorherige Präparation in ihrem ursprünglichen Zustand untersucht werden.

Es wurde das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop "Philips XL 30 ESEM FEG" der Firma Philips Electron Optics verwendet. Alle in dieser Arbeit gezeigten ESEM-Bilder wurden unter Nutzung des Gas-Sekundärelektronendetektors (GSED) erzeugt.

---

<sup>18</sup> Courbevoie, Frankreich

### 3.4.3. Röntgenbeugung

Alle Messungen wurden am Röntgen-Diffraktometer "D 5000" der Firma Siemens durchgeführt. Die Untersuchungen der Proben erfolgten unter Nutzung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe der ASTM-Kartei ausgewertet. Zur genauen Bestimmung der Peaklagen wurde ggf. reines Silizium als innerer Standard verwendet. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

### 3.4.4. Differentielle Thermoanalyse

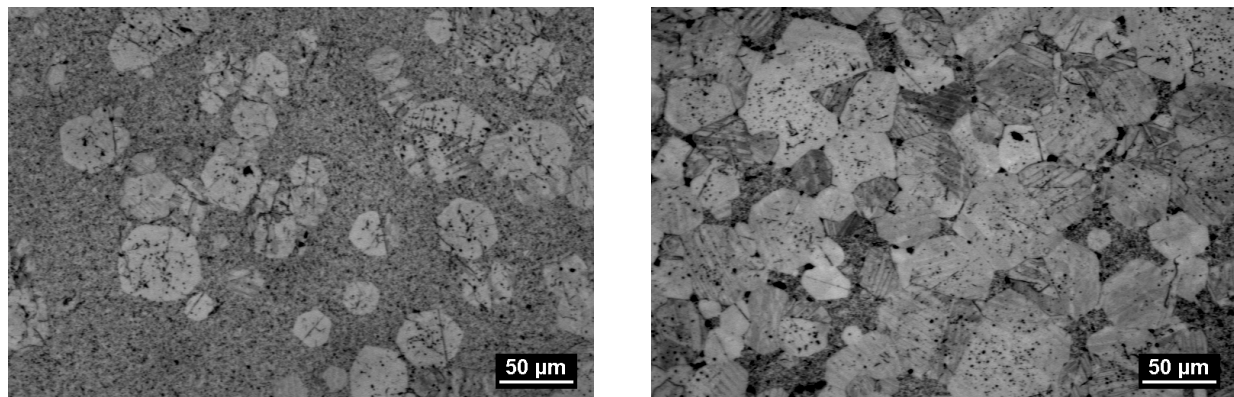
Die Differentielle Thermoanalyse (DTA, auch Differentialthermoanalyse genannt) wurde an dem Gerät "STA 409" (Simultaneous Thermal Analysis) der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. Als Referenzstelle zur Ermittlung der Temperaturdifferenz diente ein leerer Platiniegel. Die Pulvereinwaagen bewegten sich im Bereich von ca. 70 - 100 mg. Die Aufheizrate lag bei 10 Kmin<sup>-1</sup>. Die Messungen erfolgten an Luft mit einer Durchflußrate von 10 l/h.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Voruntersuchungen zur Probenherstellung

Wie im Bild 11 (Seite 18) angedeutet, führt der Einsatz der Achatkugeln zum Abrieb von  $\text{SiO}_2$ . Dies ist bereits von Schmelz [17, 50] untersucht worden, der diesen  $\text{SiO}_2$ -Abrieb zu 0,3 mol% quantifizierte und zeigen konnte, daß dadurch eine zusätzliche Flüssigphase bei etwa 1252 °C entsteht, verbunden mit einer Erhöhung der Schwindungsrate bei ca. 1210 °C [50].

Untersuchungen<sup>19</sup> in der Arbeitsgruppe<sup>20</sup> zu diesem Problem ergaben, daß bei Haltezeiten von 1 h schon bei 1260 °C das für das anomale Kornwachstum (vgl. Abschnitt 2.4) in Anwesenheit einer Flüssigphase typische Gefüge mit globularen Kornformen anzutreffen ist, wie das im Bild 12a zu sehen ist. Dieses Wachstum ist bei einer Sinter Temperatur von 1300 °C nahezu abgeschlossen (siehe Bild 12b). Ein  $\text{TiO}_2$ -Überschuß von 1 mol% ( $\text{BaTi}_{1,01}\text{O}_{3,02}$ ) verringert den Anteil globular gewachsener Riesenkörner deutlich, wie Bild 13a zeigt. Eine weitere Erhöhung des  $\text{TiO}_2$ -Überschusses auf 4 mol% ( $\text{BaTi}_{1,04}\text{O}_{3,08}$ ) verhindert das anomale Kornwachstum bei 1300 °C sogar fast vollständig (vgl. Bild 13b). Offenbar führt zunehmender  $\text{TiO}_2$ -Überschuß dazu, daß die Bildung der o.g. zusätzlichen,  $\text{SiO}_2$ -haltigen Flüssigphase immer effektiver unterdrückt wird.



a Sinter Temperatur 1260 °C [P1]<sup>21</sup>

b Sinter Temperatur 1300 °C [P2]

Bild 12: Querschliffe stöchiometrischer<sup>22</sup> Bariumtitanatkeramik, hergestellt nach der Mischoxidmethode mit Mahlkugeln aus Achat ( $\text{SiO}_2$ -Abrieb); Sinterzeit jeweils 1 h

Die Bildung zusätzlicher Flüssigphasen kann nach Schmelz und Meyer [17, 50] auch durch die Verwendung von  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkörpern verhindert werden. Schmelz [50] findet in Bariumtitanat mit 3 mol%  $\text{TiO}_2$ -Überschuß ( $\text{BaTi}_{1,03}\text{O}_{3,09}$ ) etwa 1 mol% Zr als Folge des  $\text{ZrO}_2$ -Abriebs. Er konnte mittels DTA-Untersuchungen aber auch zeigen, daß dieser Abrieb weder die eutektische Temperatur des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  verschiebt, noch verursacht er eine zusätzliche Flüssigphase.

<sup>19</sup> Die o.g. Untersuchungen wurden im wesentlichen von H. Th. Langhammer und M. Dabrunz durchgeführt.

<sup>20</sup> Unter Arbeitsgruppe ist hier und im weiteren die interdisziplinäre Arbeitsgruppe Keramik der Fachbereiche Chemie und Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zu verstehen.

<sup>21</sup> Die mit P beginnenden Verweise in eckigen Klammern beziehen sich auf die im Abschnitt 6.8 aufgeführten Probenbeschreibungen.

<sup>22</sup> stöchiometrisch eingewogen, d.h. Änderungen der Stöchiometrie infolge des weiter unten beschriebenen Einflusses des Mahlmediums bleiben unberücksichtigt.



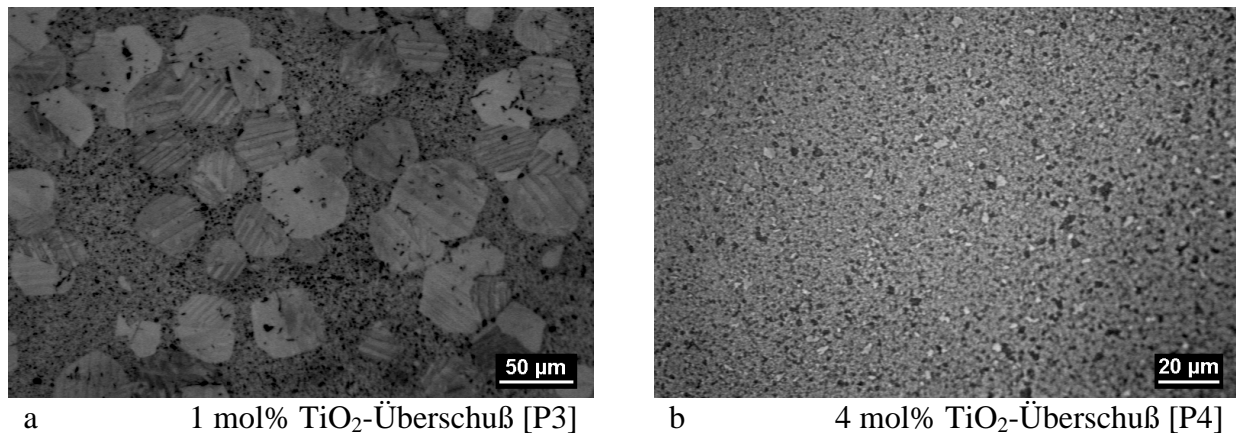


Bild 13: Querschliffe von Bariumtitanatkeramik mit  $\text{TiO}_2$ -Überschuß, hergestellt nach der Mischoxidmethode mit Mahlkugeln aus Achat ( $\text{SiO}_2$ -Abrieb); Sinterregime:  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h

In den eben genannten Veröffentlichungen sind einerseits nicht alle relevanten Parameter für die benutzte Variante der Mischoxidmethode angegeben - so wird das Masseverhältnis<sup>23</sup> Substanz : Mahlkörper : Wasser nicht aufgeführt -, andererseits sollten die in der Arbeitsgruppe vorhandenen  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln - Schmelz und Meyer [17] verwenden Zylinder (12 mm  $\varnothing$ , 12 mm hoch) - zur Herstellung von stöchiometrisch eingewogenem Bariumtitanat genutzt werden. Wegen dieser Abweichungen beim Herstellungsprozeß wurde die Wirkung der  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln nochmals überprüft. Dazu wurden zwei Versätze unter Verwendung von 10 mm-Kugeln mit einem Masseverhältnis beim Mahlen von S:K:W = 1:2:4 bzw. S:K:W = 1:1:4 hergestellt; außerdem ein dritter mit dem letzteren Masseverhältnis und 2 mm-Kugeln. Aus diesen Versätzen gepreßte Tabletten wurden für 1 h bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , einer Temperatur bei der das Eutektikum  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (vgl. auch Tabelle 1) nicht auftreten dürfte, gesintert.

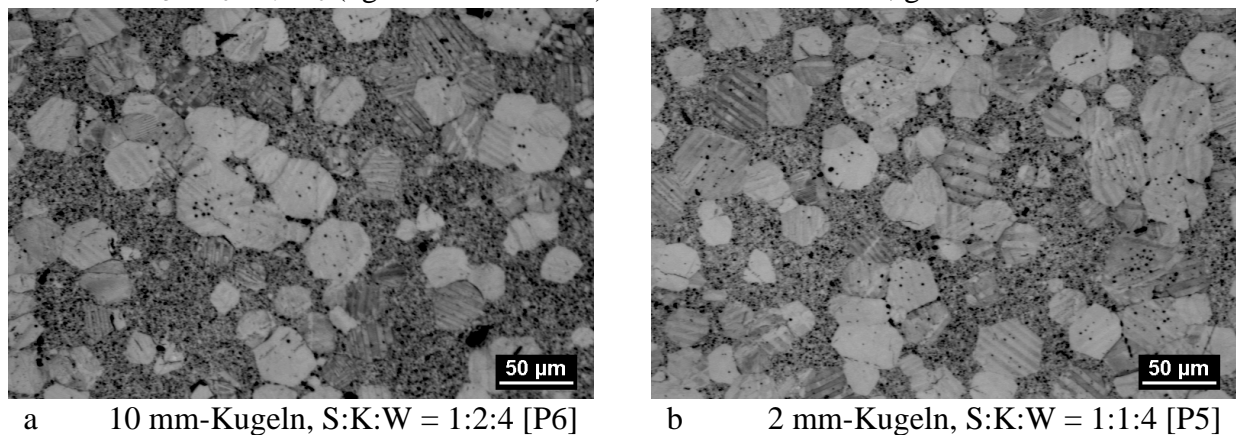


Bild 14: Querschliffe stöchiometrisch eingewogener Bariumtitanatkeramik, Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  Sinterregime:  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h

Es zeigte sich, daß sowohl die mit dem höheren Mahlkörperanteil (Bild 14a) als auch die mit den kleineren Kugeln (Bild 14b) hergestellten Sinterkörper bimodale Gefüge aufweisen, wie sie für das anomale Kornwachstum in Anwesenheit einer Flüssigphase typisch sind. Lediglich in der Probe, die mit 10 mm-Kugeln und dem Masseverhältnis von 1:1:4 gemahlen wurde, traten keine Riesenkörner auf (vgl. Bild 15).

Da sowohl ein höherer Mahlkugelanteil als auch kleinere Mahlkugeln zu einem höheren Abrieb [51] führen, ist in den beiden das anomale Kornwachstum zeigenden Proben von einem höheren  $\text{ZrO}_2$ -Anteil auszugehen. Folglich sollten höhere  $\text{ZrO}_2$ -Zusätze durchaus das anomale Kornwachstum auslösen können. Welche Flüssigphase dafür verantwortlich ist, kann nicht

<sup>23</sup> Dieses Masseverhältnis wird im weiteren mit S:K:W abgekürzt.

gesagt werden. Das ternäre System BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ist zwar von Jonker u. Kwestroo [52] untersucht worden, allerdings nur hinsichtlich der Mischkristallbildung bei 1300 °C. Angaben zu

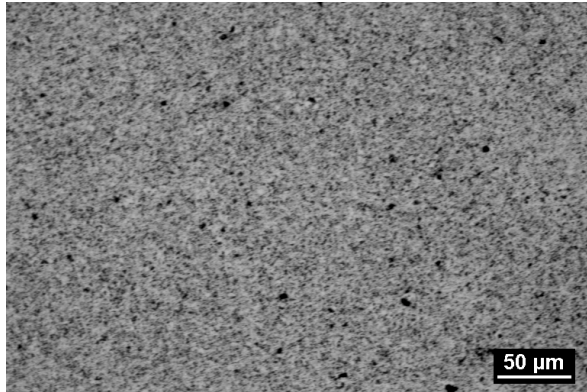


Bild 15: 10 mm-Kugeln, S:K:W = 1:1:4 [P7]

einem möglichen ternären Eutektikum sind somit nicht verfügbar. Für eine Modifizierung des Eutektikums BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> bei höheren ZrO<sub>2</sub>-Anteilen spricht die Beobachtung von Buchanan et al. [53], daß sich die Menge an Flüssigphase in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierten BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken in Abhängigkeit von der ZrO<sub>2</sub>-Zugabe ändert. Andererseits zeigt ein Vergleich der von Schmelz [50] angegebenen Beträge des Abriebes für Si (0,3 mol%, es konnte mittels DTA eine Flüssigphase nachgewiesen werden) und Zr (1 mol%, es konnte keine Flüssigphase nachgewiesen werden), daß die Effektivität

von ZrO<sub>2</sub>-Zugaben bezüglich einer möglichen Flüssigphasenbildung wesentlich geringer sein sollte als die von SiO<sub>2</sub>-Zusätzen. Insofern stellen die eigenen Ergebnisse keinen Widerspruch zu denen in der Arbeit von Schmelz [50] dar.

Für Versuche am Heizmikroskop, bei denen der SiO<sub>2</sub>-Abrieb unerwünscht war, wurden nur die Proben mit dem geringsten ZrO<sub>2</sub>-Abrieb (10 mm-Kugeln, S:K:W = 1:1:4) verwendet.

Der Einfluß unterschiedlicher Mahlflüssigkeiten auf die Eigenschaften von Bariumtitanatpulvern und -keramiken ist von Abicht und Mitarbeitern [54] untersucht worden. Sie benutzten Propan-2-ol und destilliertes Wasser als Mahlmedien und fanden, daß mit Wasser gemahlene Proben in den identisch gesinterten Keramiken wesentlich homogenere Gefüge liefern. Diese Wirkung beruht auf einem deutlich größerem Auswascheffekt des Wassers, sowohl für Verunreinigungen als auch für Barium, wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist.

Tabelle 4: AAS<sup>24</sup>-Analyse der Mahlflüssigkeiten [54] nach dem Mischen/Mahlen bzw. nach dem Feinmahlen (vgl. Bild 11)

		Na (ppm)	K (ppm)	Al (ppm)	Ba (ppm)
destilliertes Wasser	Mischen/Mahlen (1. Mahlen)	15,9	79,6	6,2	51
	Feinmahlen (2. Mahlen)	1,6	15,6	8,2	1440
Propan-2-ol	Mischen/Mahlen (1. Mahlen)	< 0,1	< 0,1	< 4	< 5
	Feinmahlen (2. Mahlen)	0,4	0,34	< 4	< 5

Das Auswaschen des Bariums führt zu Core-Shell-Kornstrukturen der Pulverpartikel mit einer 3-5 nm dünnen, Ti-reichen Schicht, gefolgt von einer 10 nm-Schicht, in der das Ba/Ti-Verhältnis von 0 bis 1 wächst; der innere Bereich besteht aus stöchiometrischem BaTiO<sub>3</sub>. Derartige Kornstrukturen bieten ideale Voraussetzungen für die Bildung des Eutektikums BaTiO<sub>3</sub> - Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und damit für den späteren Flüssigphasensinterprozeß, denn die Flüssigphase sollte direkt zwischen dem stöchiometrischen BaTiO<sub>3</sub>-Kern und der Ti-reichen Hülle des einzelnen Kornes entstehen. Damit ist die Flüssigphase bereits während ihrer Bildung gleichmäßig im Sinterkörper verteilt; dies dürfte auch die Ursache für die beobachteten homogenen Gefüge sein.

Die von Abicht et al. [54] angewandte Variante der Mischoxidmethode unterscheidet sich et-

<sup>24</sup> Atomabsorptionsspektroskopie

was von der in dieser Arbeit benutzten. Das betrifft vor allem das verwendete Bariumcarbonat<sup>25</sup>, das einen hohen Sr-Anteil von etwa 2 mol%<sup>26</sup> aufweist. Außerdem wurde mit 0,2 mol% La dotiert und die Calcinationszeit betrug 4 h (bei ebenfalls 1100 °C). Trotz dieser Abweichungen muß nach Untersuchungen von Völtzke [55] auch bei dem im Rahmen dieser Arbeit genutzten Herstellungsprozeß mit einem durch das Mahlmedium Wasser verursachten BaO-Verlust von etwa 1,2 mol% gerechnet werden, d.h. auch stöchiometrisch eingewogene Versätze weisen einen TiO<sub>2</sub>-Überschuß in dieser Größenordnung auf.

#### 4.2. Untersuchungen zum Benetzungsverhalten

Als Substrate für die Benetzungsversuche wurden sorgfältig polierte Bariumtitanattabletten, in Einzelfällen auch Bariumtitanateinkristalle, verwendet. Darauf wurden Aufschüttungen von etwa 2 - 4 mg der zu untersuchenden Substanz möglichst zentrisch aufgebracht. Der Randwinkel  $\theta$  des beim Aufheizen entstehenden, liegenden Tropfens kann bei Vernachlässigung der Gravitation durch Messung des horizontalen Tropfendurchmessers  $d$  und dessen Höhe  $h$  ermittelt werden; eine einfache geometrische Herleitung (siehe auch Bild 7 auf Seite 13) führt zu der Formel

$$\theta = \arcsin \left( \frac{d \cdot h}{h^2 + \frac{d^2}{4}} \right). \quad (4.13)$$

Abweichend von den in Gl. (2.12) vorausgesetzten Gleichgewichtsbedingungen wurde nicht im gesättigten Dampf, sondern unter stehender<sup>27</sup> Luft gearbeitet. Da die Abdampfzeiten der untersuchten Flüssigkeiten aber offenbar sehr gering sind - bei Haltezeiten bis zu 30 min konnte keine Änderung der Tropfenvolumina nachgewiesen werden -, sollten unmittelbar nach dem Aufschmelzen gemessene Benetzungswinkel zumindest vergleichbar bleiben. Ein weiterer, die Vergleichbarkeit der Randwinkelmessungen in Frage stellender Effekt resultiert aus der Verformung des liegenden Tropfens infolge der Gravitation. Wie bereits von Gugel und Czedik-Eysenberg [41] gezeigt wurde, ist dieser Effekt größenabhängig. Die Deformation des Tropfens nimmt mit zunehmendem Volumen zu. Bei den geringen verwendeten Mengen von ca. 2 - 4 mg ist dieser Einfluß aber nicht nachweisbar; die Konturen der vermessenen Tropfen zeigten kaum Abweichungen von der Kreisform, d.h. der Einfluß der Schwerkraft ist hier zu vernachlässigen.

Das Benetzungsverhalten der Flüssigphase hat wesentlichen Einfluß auf die Verdichtung und das Kornwachstum der Keramik. So kann schlechte Benetzung ( $\theta > 90^\circ$ ) zum Anschwellen des Sinterkörpers - also zu einer negativen Verdichtung - während des Aufheizens führen (vgl. [46], S. 17). Das mit dem Flüssigphasensintern verbundene Kornwachstum im Sinne eines Lösungs- Wiederabscheidungsprozesses (siehe Abschnitt 2.2) setzt natürlich eine Flüssigphase voraus, die in der Lage ist, das Matrixmaterial BaTiO<sub>3</sub> zu lösen. Insbesondere Eutektika, die BaTiO<sub>3</sub> als Komponente enthalten, zeigen diese Löslichkeit. Die Messung des Randwinkels ist in einem solchen Fall problematisch, da schon geringe Abweichungen von der eutektischen Zusammensetzung in Richtung eines Mangels an BaTiO<sub>3</sub> bzw. kleine Überschreitungen der eutektischen Temperatur dazu führen, daß die Schmelze nicht mehr an

<sup>25</sup> Merck 7011

<sup>26</sup> zum Vergleich: Bad Liebenstein 3018 ca. 0,07 mol% Sr

<sup>27</sup> Die Gaszutritts- und Gasableitungsöffnungen (Innendurchmesser  $\approx 3$  mm) des Rohrofens waren bei den Versuchen nicht geschlossen, so daß ein Gasaustausch mit der Umgebung möglich war.

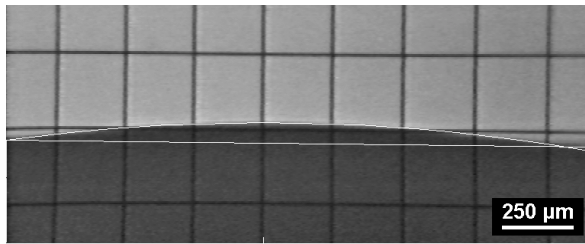


Bild 16: Benetzung des Eutektikums  
BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> auf Platin

BaTiO<sub>3</sub> gesättigt ist. Das hat ein Anlösen der ebenen Substratoberfläche zur Folge, womit aber die Voraussetzungen für Gl. (2.12) nicht mehr gegeben sind. Eigene Untersuchungen [56] zeigen, daß bei exakter Einhaltung der eutektischen Temperatur reproduzierbare Messungen des Benetzungswinkels möglich sind; so wurde für das Eutektikum BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> auf Bariumtitanatkeramik ein Rand-

winkel von ca. 8° (8,0° ± 0,2°) gefunden. Dieser unterscheidet sich nur geringfügig von dem für das Eutektikum auf Platinfolie gemessenen von 7,5° ± 0,2° (Bild 16).

### 4.3. Die Methode der Höhenkurven

Das Erhitzungsmikroskop wurde ursprünglich zum Zwecke der Bestimmung des Schmelzverhaltens der Aschen von festen Brennstoffen entwickelt [57]. Die Einzelheiten zur Durchführung derartiger Untersuchungen sind in der Norm DIN 51730 [58] festgelegt. Dort werden auch die Begriffe Erweichungstemperatur, Sphärischtemperatur, Halbkugeltemperatur, Fließtemperatur, Erweichungsbereich und Schmelzbereich definiert, die aber nur gelten in Verbindung mit der ebenfalls detailliert aufgeführten Probenvorbehandlung und insbesondere der geforderten Probengeometrie. So werden Zylinder mit 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe zugelassen, deren Erweichungstemperatur z.B. an einem "Rundwerden der Kanten" erkannt werden soll. Diese Methode führt natürlich zu einer erheblichen Schwankungsbreite bei den so bestimmten Erweichungstemperaturen, weshalb auch eine Wiederholgrenze<sup>28</sup> von 30 K als normgerecht betrachtet wird; dies gilt für die Ermittlung aller o.g. Temperaturen. Bei dem in der DIN 51730 beschriebenen Verfahren handelt es sich um ein sogenanntes Konventionsverfahren, d.h. die darin definierten Temperaturen dienen lediglich dazu, das Schmelzverhalten unterschiedlicher Aschen zu vergleichen. Ein Bezug auf die Schmelzpunkte einzelner Bestandteile ist in dieser Norm nicht enthalten.

Von Gugel und Czedik-Eysenberg [41] wurde der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die ermittelten Temperaturen im System NaF - KF, das nur ein einfaches Eutektikum enthält, untersucht. Sie fanden bei der geringsten verwendeten Aufheizrate von 5 K/min als niedrigste Erweichungstemperatur 731 °C. Dieser Wert ist aber immer noch um 12 K höher als die eutektische Temperatur von 719 °C [59] für dieses System. Hier offenbart sich ein grundsätzliches Problem bei der Bestimmung von Schmelztemperaturen im Erhitzungsmikroskop; es ist äußerst schwierig, wirklich die Temperatur des Einsetzens des Schmelzprozesses - vergleichbar mit der bei DTA-Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.4.4) üblichen Onsettemperatur - anhand der Probenumrisse zu ermitteln. Da die auf den beginnenden Schmelzprozeß hindeutenden Änderungen der Probekörperkontur erst mit zunehmender Temperatur deutlich hervortreten, wird dieser Einsatzpunkt naturgemäß verfehlt werden, d.h. die so ermittelten Temperaturen werden systematisch zu hoch bestimmt. Der Betrag dieser Abweichung hängt stark ab von der untersuchten Substanz, insbesondere von deren Schmelzwärme, Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte (vgl. [42]).

In der vorliegenden Arbeit sind im wesentlichen die Reaktionen zwischen Bariumtitanat und

<sup>28</sup> "Wiederholgrenze (ein Beobachter, ein Gerät)

Werden von einem Beobachter zwei Ergebnisse an derselben Analysenprobe unter Wiederholbedingungen ermittelt, so werden beide Ergebnisse als annehmbar und normgerecht betrachtet, wenn sie sich um nicht mehr als den Zahlenwert in Tabelle 1 unterscheiden." (DIN 51730 [58]) Der Zahlenwert in Tabelle 1 beträgt 30.



Additiven von Interesse. Um diese Reaktionen im Erhitzungsmikroskop zu simulieren, wurde das Verhalten von aus solchen Additiven bestehenden Aufschüttungen auf unterschiedlichen Bariumtitanatsubstraten untersucht. Als insbesondere für Experimente zum Verlauf des Sinterprozesses nützliche Substrate haben sich  $\text{BaTiO}_3$ -Grünlinge mit einem Durchmesser von 6 mm, einer Höhe von 2 - 3 mm und einer Gründichte von etwa 3,0 bis 3,15  $\text{g/cm}^3$  erwiesen. Ausgehend von diesen Abmessungen wurden nur äußerst geringe Mengen von 2 - 4 mg als Aufschüttung verwendet. Diese Menge stellt einen Kompromiß zwischen Detektierbarkeit und realistischer Simulation dar. Noch kleinere Aufschüttungen sind nicht mehr mit einer vernünftigen Auflösung beobachtbar. Höhere Mengen an Additiven führen zur Bildung von unrealistisch hohen Flüssigphasenanteilen und im Extremfall zum Auseinanderfließen des Grünlings.

Solche geringen Mengen lassen sich ohnehin nur schwierig handhaben, und das Pressen zu definierten Probekörpern ist mit vertretbarem Aufwand nicht möglich. Damit sind aber Probekörper mit einer ähnlichen Geometrie, wie sie in der DIN 51730 vorgeschrieben wird, nicht realisierbar. In der vorliegenden Arbeit kann daher auch nicht mit den in der o.g. Norm definierten Temperaturen gearbeitet werden. Zur Temperaturbestimmung wurde deshalb die Methode der Höhenkurven entwickelt [60]. Dabei wird die Höhe der Aufschüttung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit dargestellt. Aus diesen Kurven werden dann charakteristische Temperaturen (vgl. Bild 17) ermittelt.

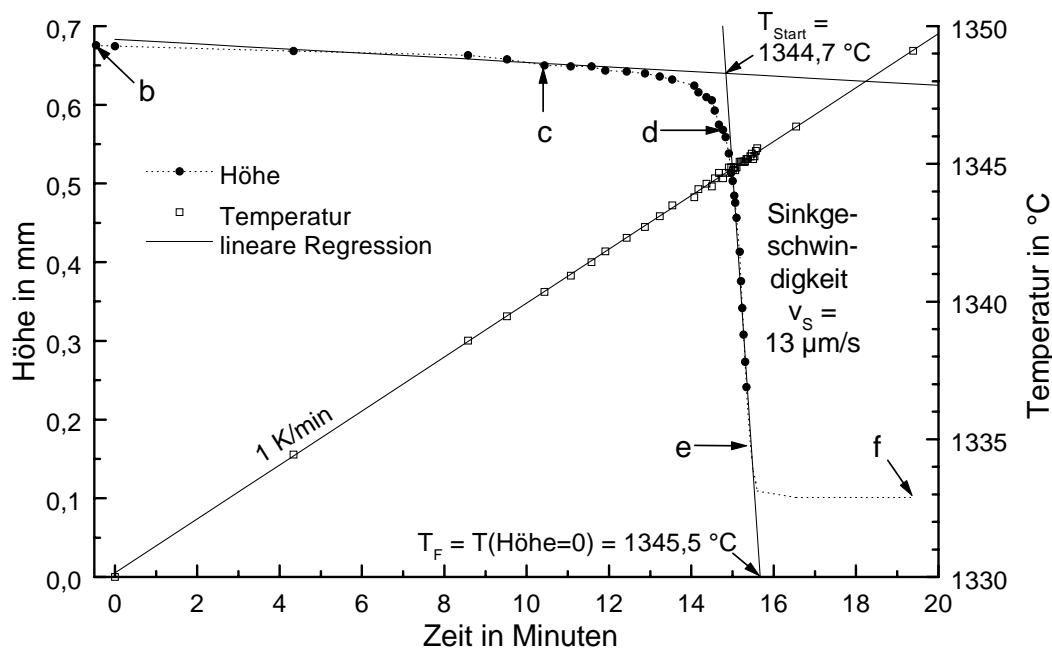


Bild 17: Höhenkurve einer Aufschüttung mit der Zusammensetzung des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf Platinfolie [P8] (Die mit den Buchstaben b bis f gekennzeichneten Punkte der Höhenkurve beziehen sich auf die Teilbilder im Bild 18.)

Die Vorgehensweise soll anhand eines einfachen Beispiels erläutert werden, einer Aufschüttung aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  mit der Zusammensetzung des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (68,5 mol%  $\text{BaO}$  u. 31,5 mol %  $\text{TiO}_2$ , vgl. Tabelle 1 auf Seite 4) auf Platinfolie. Die Konturen dieser Aufschüttung änderten sich von Raumtemperatur bis 1000 °C nicht und auch deren Höhe blieb bis etwa 1000 °C konstant bei 0,87 mm. Der weitere Verlauf der Gestaltsänderung ist im Bild 18 dokumentiert. Eindeutig dem Schmelzprozeß zuordnen läßt sich Bild 18d, das dem bereits erwähnten, in DIN 51730 definierten Halbkugelpunkt<sup>29</sup> nahekommt. Der eigent-

<sup>29</sup> Die "Halbkugeltemperatur ... ist die Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat; der geschmolzene Probekörper ist halb so hoch wie seine Grundlinie." (DIN 51730 [58])

liche Schmelzbeginn ist bei derartig unregelmäßigen Aufschüttungen aus den Umrißbildern aber nicht eindeutig zu ermitteln.

Im Bild 17 sind die Höhen der im Bild 18 abgebildeten Aufschüttung gegen die Zeit aufgetragen, außerdem ist die zugehörige Temperatur dargestellt. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht hier einer Temperatur von 1330 °C. Die Nutzung eines solchen Nullpunktes soll verschiedene Höhenkurven vergleichbar machen, d.h. Schmelzprozesse bei gleichen Temperaturen sollen in der Höhe-Zeit-Kurve auch bei gleichen Zeiten erscheinen.

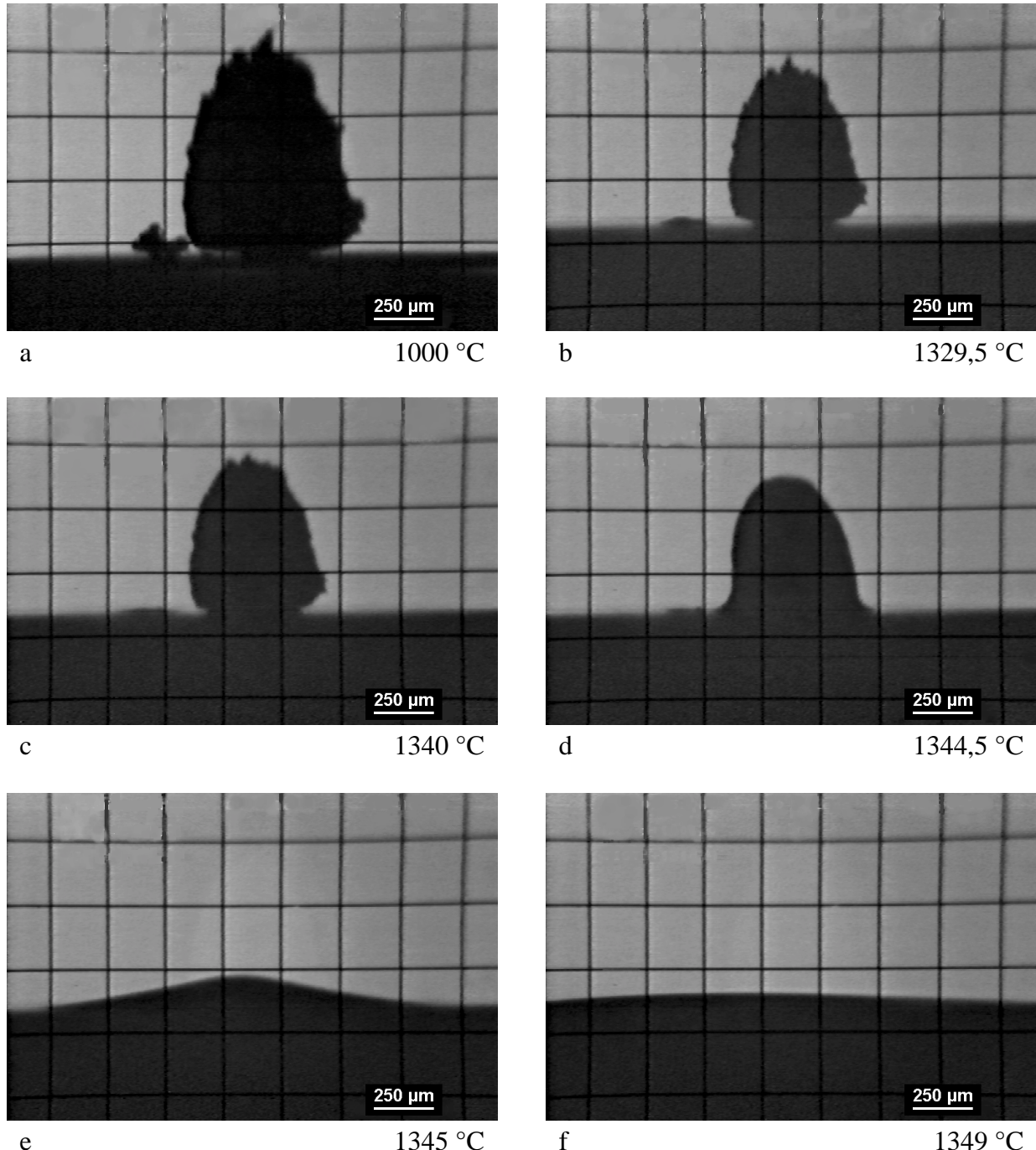


Bild 18: Stadien des Aufschmelzens einer Aufschüttung mit der Zusammensetzung des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf Platinfolie [P8] (Die Buchstaben beziehen sich auf die Höhenkurve im Bild 17.)

Die Wahl dieses Nullpunktes ist unkritisch. Er sollte einerseits nicht zu weit entfernt vom Schmelzprozeß definiert werden, damit mögliche Abweichungen von der Linearität der Aufheizrate die Vergleichbarkeit nicht beeinträchtigen; andererseits muß er natürlich zeitlich vor dem Schmelzprozeß liegen. Die Heizraten für zu vergleichende Höhe-Zeit-Kurven müssen

selbstredend übereinstimmen. Die beiden nahezu linearen Abschnitte der Höhenkurve im Bild 17 wurden gefittet. Der Schnittpunkt der beiden Geraden wurde als Startpunkt des Schmelzprozesses angenommen. Die zugehörige Temperatur  $T_{\text{start}}$  wurde mittels linearer Regression und Interpolation aus der Temperatur-Zeit-Darstellung bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Verringerung der Höhe während des Schmelzprozesses kann ebenfalls gut zum Vergleich mit anderen Proben herangezogen werden. Sie wird hier definiert als der Betrag des Anstieg der zugehörigen Geraden und soll im weiteren als Sinkgeschwindigkeit bezeichnet werden. Mit Hilfe dieser Geraden läßt sich auch die Temperatur für die Höhe Null  $T_F$  berechnen; dieser Punkt soll im weiteren als Fußpunkt bezeichnet werden. Die hier definierte Starttemperatur  $T_{\text{start}}$  liegt natürlich systematisch oberhalb der Schmelztemperatur für die entsprechende Substanz. Aber auch die ersten Anzeichen einer Verringerung der Höhe im Bereich zwischen  $c$  und  $T_{\text{start}}$  im Bild 17 können nicht dem Schmelzpunkt zugeordnet werden; dieser beträgt für das verwendete Eutektikum  $1332\text{ °C}$  (vgl. Tabelle 1, Seite 4) und müßte bei einer Zeit von 2 min zu erkennen sein. Die für den Abfall der Höhe bestimmten Temperaturen ( $T_{\text{start}}$ ,  $T_F$ ) stimmen gut mit den heizmikroskopischen Untersuchungen von Kolar [61] überein, der für das Eutektikum auf einer Platinunterlage eine Temperatur von  $1343\text{ °C}$  für den liegenden Tropfen ermittelte.

Der Vorteil der beschriebenen Methode liegt darin, daß die ermittelten Temperaturen ( $T_{\text{start}}$ ,  $T_F$ ) gut reproduzierbar sind, für das genannte Eutektikum auf Platinfolie innerhalb von  $\pm 1\text{ K}$ . Im Bild 19 wird als Ordinate neben der Höhe (a, b) auch die relative Höhe verwendet, die dadurch definiert wird, daß die zur Zeit Null gehörige Höhe gleich 100% gesetzt wird. Ziel ist auch hier wieder die bessere Vergleichbarkeit unterschiedlicher Höhenkurven, da es die geringen Aufschüttmengen nicht ermöglichen, reproduzierbare Anfangsaufschüttungen - sowohl was deren Gestalt als auch deren Höhe betrifft - zu realisieren.

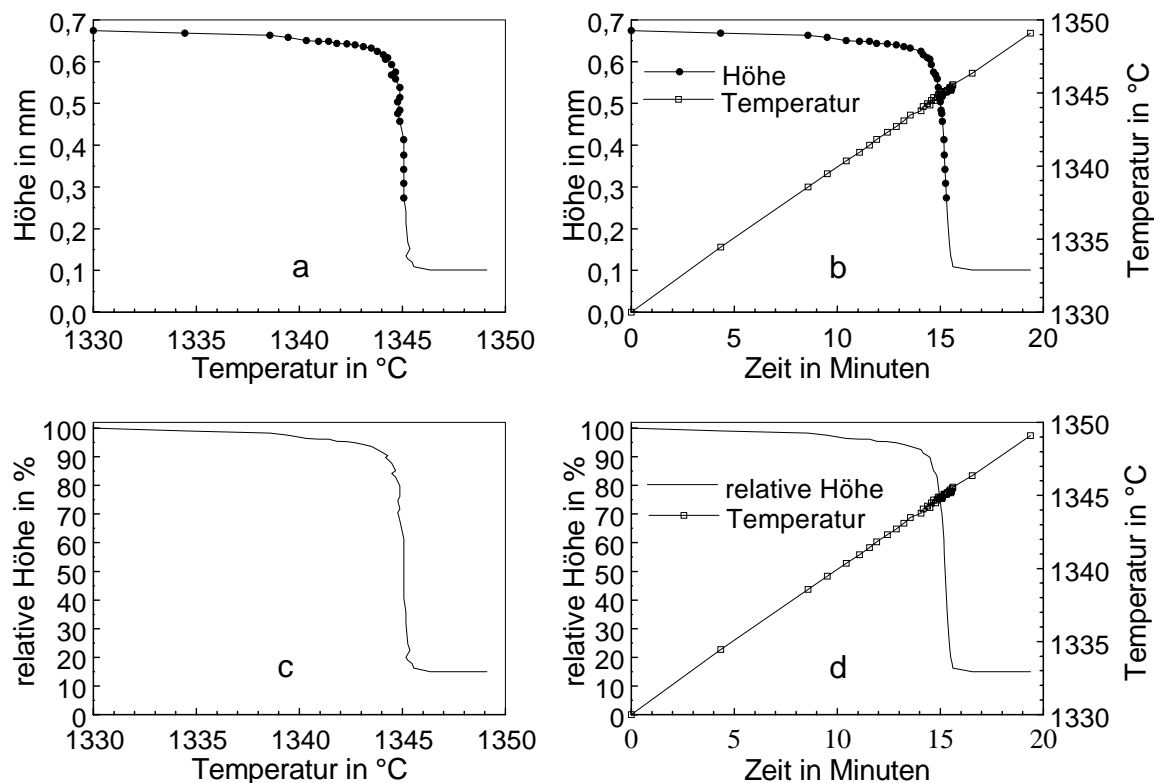


Bild 19: Darstellungsvarianten der Höhenkurve aus Bild 17

Ein Vergleich der Teilbilder a und b macht deutlich, warum die naheliegende Darstellungsweise Höhe gegen Temperatur zur Bestimmung von  $T_{\text{start}}$  nicht benutzt wurde. Die Höhe-Zeit-Kurve (b) ist wesentlich glatter als die Höhe-Temperatur-Kurve (a). Das liegt daran, daß ein durch Regelschwankungen verursachter Temperaturabfall nicht zu einem kurzzeitigen An-

stieg der Höhe führt. Diese Überlegungen gelten analog für die beiden Darstellungsvarianten (c, d) der relativen Höhe.

#### 4.4. Das Verhalten von Aufschüttungen aus dem System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> auf unterschiedlichen Substraten

Da das Phasendiagramm BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> gut untersucht ist [10, 11, 12, 13], bietet sich hier die Möglichkeit, das Verhalten von Aufschüttungen aus diesem System im Erhitzungsmikroskop mit Hilfe der Daten aus diesem Schmelzdiagramm zu interpretieren. Damit ist auch eine Zuordnung der im Mikroskop beobachteten Änderungen der Aufschüttungskonturen und insbesondere der zugehörigen Höhenkurven zur Lage der entsprechenden Zusammensetzung innerhalb des Phasendiagramms möglich. Diese Zuordnung kann dann im Rückschluß die Grundlage bilden für die Interpretation des Aufschmelzverhaltens von Additiven, für die das Schmelzdiagramm nicht oder nur teilweise bekannt ist.

##### 4.4.1. Substrat: Platin

Platin wird von Bariumtitanatschmelzen angelöst, wie von Bast [62] festgestellt wurde. Er benutzt deshalb zum Aufschmelzen der eutektischen Zusammensetzung aus dem System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> "Tiegel" aus bei 1400 °C gesinterten TiO<sub>2</sub>-Scheiben, in die zuvor Vertiefungen eingearbeitet worden waren. O'Bryan u. Thomson [12] fanden in einer im Platintiegel aufgeschmolzenen Probe mit 66,7 mol% TiO<sub>2</sub> (und 33,3 mol% BaO) 0,3 Masse% Pt; ein Gehalt, der ausreichte die hexagonale Phase von BaTiO<sub>3</sub> zu stabilisieren. Diese geringe Löslichkeit hat auf den Verlauf der Höhenkurven keinen nachweisbaren Einfluß - zumindest keinen in der Art, wie er durch die Reaktionen an der Grenzfläche Aufschüttung-Bariumtitanatsubstrat hervorgerufen und in den folgenden Abschnitten beschrieben wird. Ein solcher Einfluß ist auch kaum zu erwarten, wenn man davon ausgeht, daß erst nach dem Überschreiten der Liquiduslinie im System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ein Anlösen des Platins einsetzt - für eine gegenteilige Annahme sind in den eben zitierten Arbeiten [12, 62] keinerlei Hinweise zu finden. Wenn also nur die Flüssigphase das Platin anlösen kann, wird sich dieser Prozeß mit zunehmendem Flüssigphasenanteil verstärken und er wird - wenn überhaupt in Anbetracht der geringen beobachteten Platinkonzentrationen [12] - lediglich die Endphase der Höhenkurve beeinflussen; insofern kann Platin durchaus als Inertsubstrat gelten.

Alle Proben mit der eutektischen Zusammensetzung zeigten ein ähnliches Verhalten wie Probe [P8] (vgl. Bild 17 und Bild 18), sowohl hinsichtlich der Höhenkurve als auch bezüglich der ermittelten Temperaturen und der beobachteten Konturen. Bei den aus BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> zusammengesetzten eutektischen Konzentrationen konnte die aus der Calcinationsreaktion  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$  und den Dichteunterschieden zwischen BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> einerseits und BaTiO<sub>3</sub> andererseits zu erwartende zusätzliche Volumenverringeringung auch in der Höhenkurve beobachtet werden. Da die Calcinationsreaktion vom üblichen Festphasensintern überlagert wird, ist diese im wesentlichen lediglich durch eine erhöhte Gesamtverringeringung der Höhe zwischen etwa 1000 °C und dem Einsetzen des Schmelzprozesses nachweisbar. Darüber hinaus zeigen Proben aus BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> einen erheblich größeren Höhenabfall zwischen etwa 1300 °C und dem Schmelzbeginn als solche gleicher Zusammensetzung

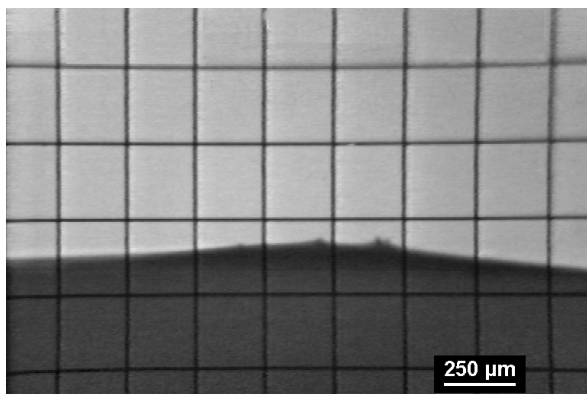


Bild 20: Tropfenkontur einer Zusammensetzung [P9] in unmittelbarer Nähe des Eutektikums bei 1357 °C



bezüglich des Systems  $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$  aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , woraus geschlossen werden kann, daß sich der Calcinationsprozeß bei den hier genutzten Heizregimes zumindest bis zum Beginn des Schmelzprozesses erstreckt. Diese Aussage gilt auch für Proben ([P10], [P11]) mit der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ .

Proben mit einer Zusammensetzung in der nahen Umgebung des Eutektikums ([P9], im Bild 1 (Seite 5) rechts vom Eutektikum bzw. [P12], im Bild 1 links vom Eutektikum) zeigten kaum Unterschiede in der Höhenkurve verglichen mit Proben mit exakter eutektischer Zusammensetzung. Der geringe Überschuß an einer Komponente findet sich aber in der Kontur des entstandenen Tropfens wieder, wie im Bild 20 für einen  $\text{TiO}_2$ -Überschuß zu sehen ist. Die im Vergleich zu Bild 18e (Probe [P8]) rauhe Oberfläche dürfte von noch nicht gelöstem  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  herrühren. Eine Höhenkurve mit einem starken Höhenabfall (vgl. Bild 19) wird also immer dann zu erwarten sein, wenn das Eutektikum den Hauptanteil der Aufschüttung ausmacht.

Beim Aufheizen der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  sind nach dem Phasendiagramm von Kirby u. Wechsler [10] (siehe auch Bild 1, Seite 5) die beiden peritektischen Reaktionen



bzw.



zu erwarten. Da die Liquiduslinie die zu  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  gehörige Konzentration bei etwa  $1410 \text{ }^\circ\text{C}$  schneidet, sollte das Auflösen des zuletzt entstandenen  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  bei dieser Temperatur abgeschlossen sein.

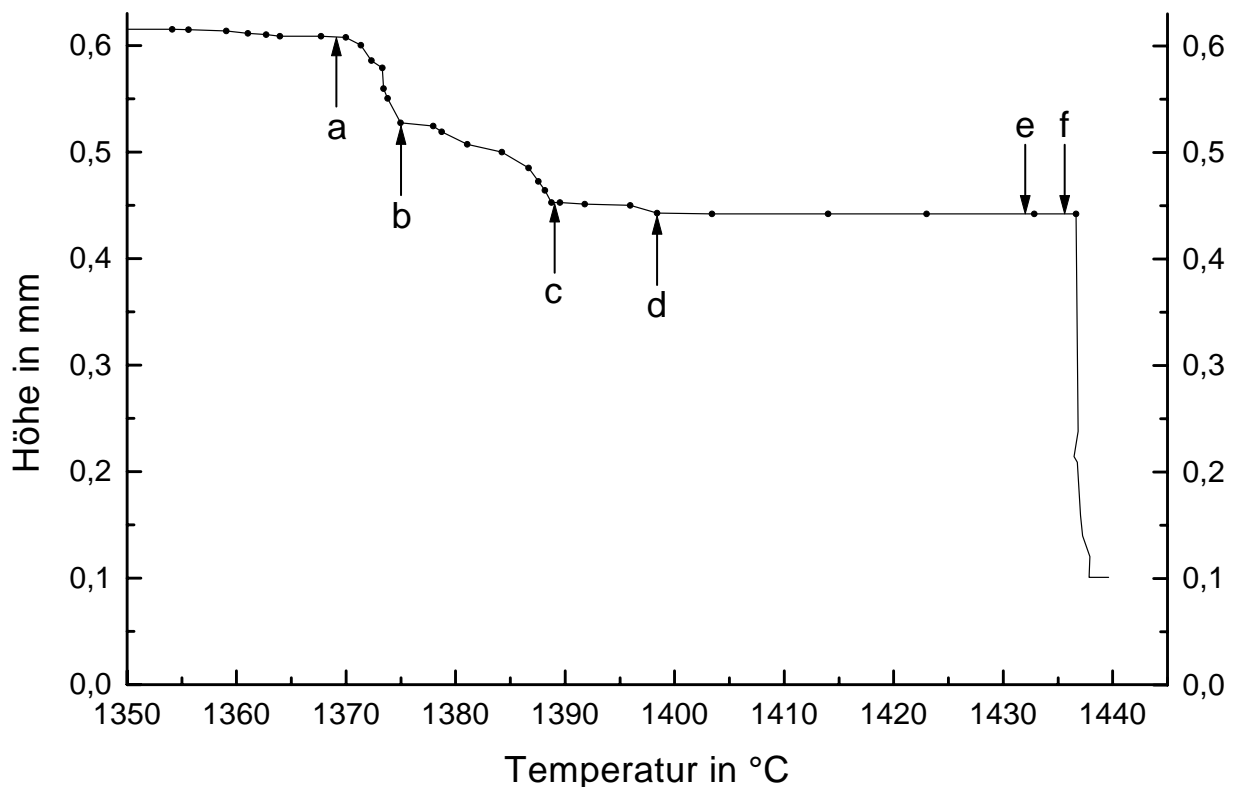


Bild 21: Höhenkurve der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf Platinfolie [P13] (Die mit Buchstaben gekennzeichneten Punkte der Höhenkurve beziehen sich auf die Teilbilder im Bild 22.)

Die genannten Reaktionen können problemlos der Höhenkurve einer Aufschüttung aus  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf Platinfolie (Bild 21) zugeordnet werden. Die erste peritektische Reaktion ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40} \rightarrow \text{Schmelze} + \text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ ) beginnt in etwa bei a und dürfte bei b im wesentlichen abgeschlossen sein. Die zweite peritektische Reaktion ( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30} \rightarrow \text{Schmelze} +$

BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) ist bei c näherungsweise beendet. Dort sollte bereits ein zumindest skelettartig zusammenhängendes BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Gebiet existieren, das sich von der Oberkante der Kontur bis zum Platinsubstrat erstreckt und das sich vermutlich bis d endgültig zum kompakten Körper gewandelt hat. Im weiteren Verlauf des Aufheizens wird das kristallisierte BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (vgl. Bild 22, Teilbilder e und f) von der Schmelze angelöst. Da sich der Benetzungswinkel zwischen BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> und Schmelze während dieses Zeitraumes außerdem verringert, ist der obere Bereich des BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Körpers nur kurzzeitig in Kontakt mit der Schmelze.

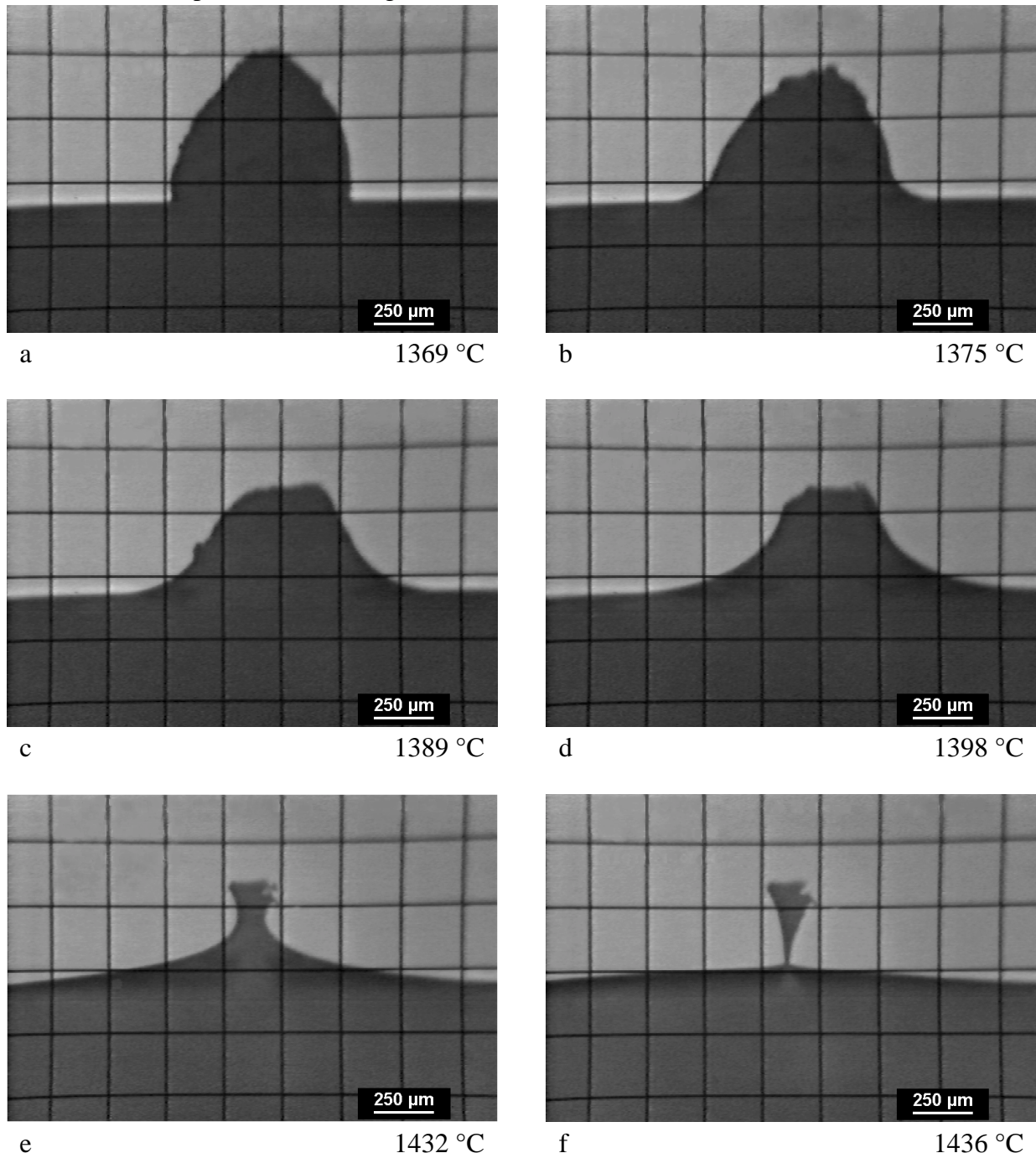


Bild 22: Stadien des Aufschmelzens der Verbindung Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> auf Platinfolie [P13] (Die Buchstaben beziehen sich auf die Höhenkurve im Bild 21.)

Das führt zu der erstaunlichen Konstellation eines auf der Spitze stehenden Kegels (Bild 22f). Der abrupte Höhenabfall am Punkt nach f im Bild 21 entspricht dem Hereinfallen dieses Kegels in die Schmelze, nachdem die Verbindung zu dem in der Schmelze zu vermutenden BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Restkörper weggelöst wurde.

Unterstellt man für die erste peritektische Reaktion (Reaktionsgleichung I) die Bildung eines

ähnlich kompakten Körpers wie für die zweite (Reaktionsgleichung II) - der gemäß Reaktionsgleichung I jetzt natürlich aus  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  besteht -, so kann der Verlauf der Höhenkurve zwischen b und c als eine Überlagerung aus der Bildung eines kompakten Körpers aus  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  und dem Einsetzen der zweiten peritektischen Reaktion interpretiert werden.

#### 4.4.2. Substrat: Keramik und Einkristall

Aufschmelzversuche mit  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken bzw. -Einkristallen als Substrat bieten den Vorteil, daß sie ermöglichen, im Kontaktbereich zwischen Aufschüttung und Substrat entstehende Flüssigphasen nachzuweisen.

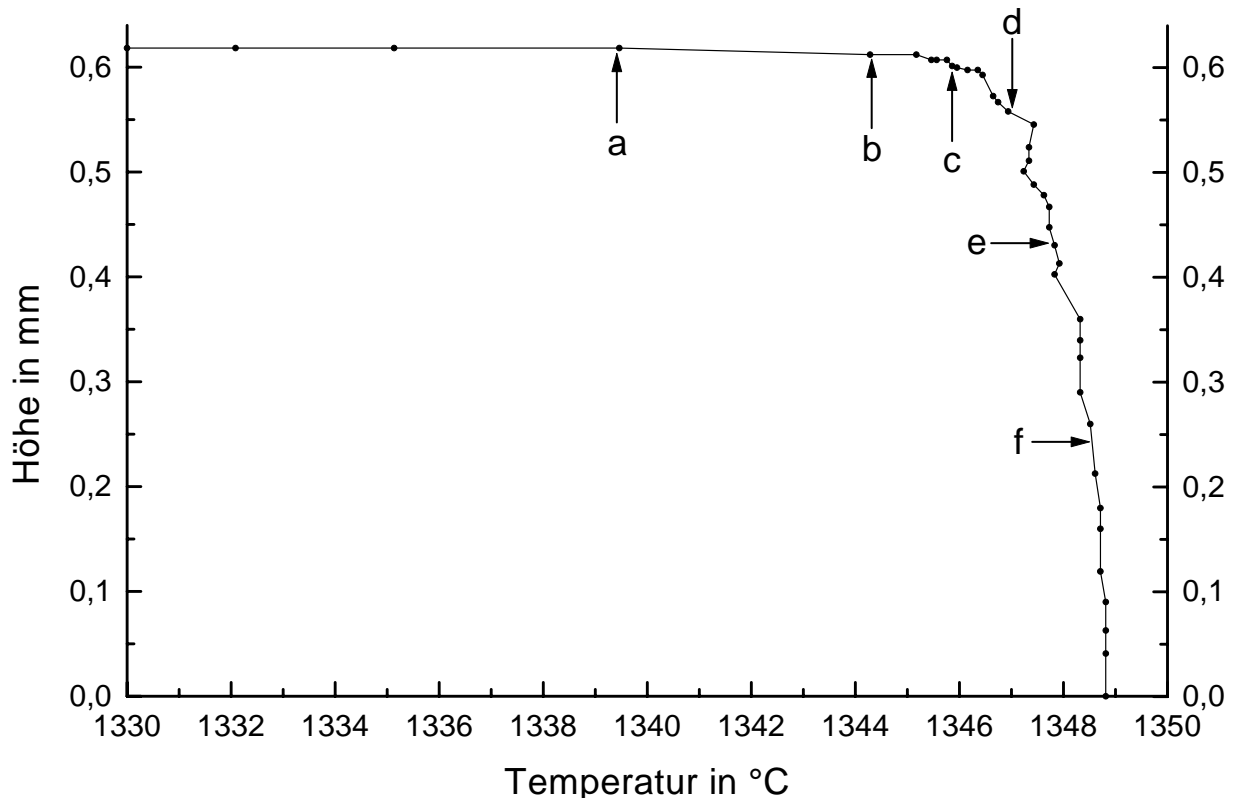


Bild 23: Höhenkurve der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall [P14] (Die mit Buchstaben gekennzeichneten Punkte der Höhenkurve beziehen sich auf die Teilmilder im Bild 24.)

Die im Bild 23 dargestellte Höhenkurve einer Aufschüttung aus  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die im Bild 17 für eine Aufschüttung mit eutektischer Zusammensetzung auf Platin [P8] und weicht völlig ab von der für  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf Platin [P13] (Bild 21). Die Ursache dafür ist die Bildung der eutektischen Schmelze an der Grenzfläche zwischen  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall. Diese Schmelze ist im Bild 24b bereits an dem erkennbaren Meniskus zu beiden Seiten der Aufschüttung auszumachen. Die diesem Bild zugeordnete Temperatur von  $1344\text{ °C}$  stimmt auch gut mit der Starttemperatur ( $T_{\text{Start}} = 1344,7\text{ °C}$ , vgl. Bild 17) einer eutektischen Zusammensetzung auf Platin [P8] überein. Die Starttemperatur der Probe [P14] liegt mit  $T_{\text{Start}} = 1347,1\text{ °C}$  etwas höher, was ebenfalls mit der auf den Kontaktbereich beschränkten Reaktionszone zu erklären ist. Diese Beschränkung ist auch an den Konturen der Aufschüttung während des Einsinkens (vgl. Bild 24) zu erkennen. In keinem Stadium zeigen diese eine glatte, näherungsweise symmetrische Form, wie das bei der eutektischen Aufschüttung auf Platin [P8] (vgl. Bild 18d) zu beobachten ist.

Ein ähnliches Verhalten auf  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen bzw. -Keramiken zeigen alle untersuchten

Aufschüttungen (auch  $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  als reine Phase) mit einer Zusammensetzung rechts vom Eutektikum (bzgl. der Darstellung im Bild 1 auf Seite 5); insbesondere sinken die Aufschüttungen wegen der vorhandenen Löslichkeit vollständig in das Substrat ein, d.h. die zugehörigen Höhenkurven enden stets bei Null.

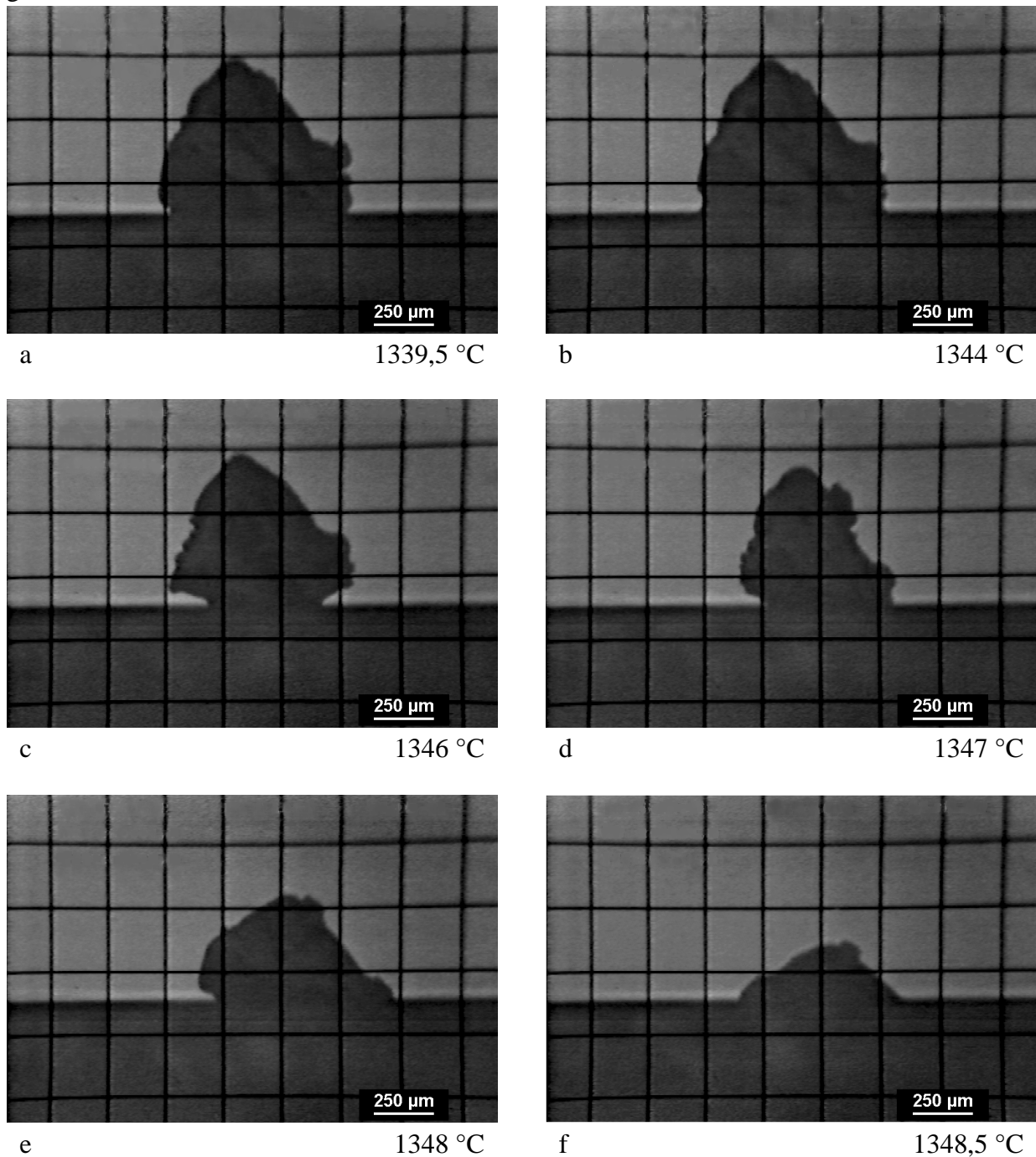


Bild 24: Stadien des Aufschmelzens der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall [P14] (Die Buchstaben beziehen sich auf die Höhenkurve im Bild 23.)

## 4.5. Das Verhalten von Additiven

### 4.5.1. CuO als Additiv

Im Zusammenhang mit dem Mikrowellensintern von BaTiO<sub>3</sub>-Keramik stellt CuO ein interessantes Additiv dar. Solche CuO-haltigen Additive können die Mikrowellenabsorption von BaTiO<sub>3</sub>-Grünlingen entscheidend verbessern. Das erfolgt in der Weise, daß die zugegebenen Partikel des Additivs selbst im Mikrowellenfeld ankoppeln und damit innerhalb des Sinterkörpers als Heizelement (interner Suszeptor) wirken. Dies wurde ausführlich von Derling [63] untersucht. Nicht geklärt ist, welche CuO-haltigen Flüssigphasen im Sinterkörper entstehen und welche dann tatsächlich den Prozeß des Flüssigphasensinterns vermittelt.

Einen ersten Überblick zum Aufschmelzverhalten von reinem CuO<sup>30</sup> in Kontakt mit BaTiO<sub>3</sub> gibt die folgende Abbildung.

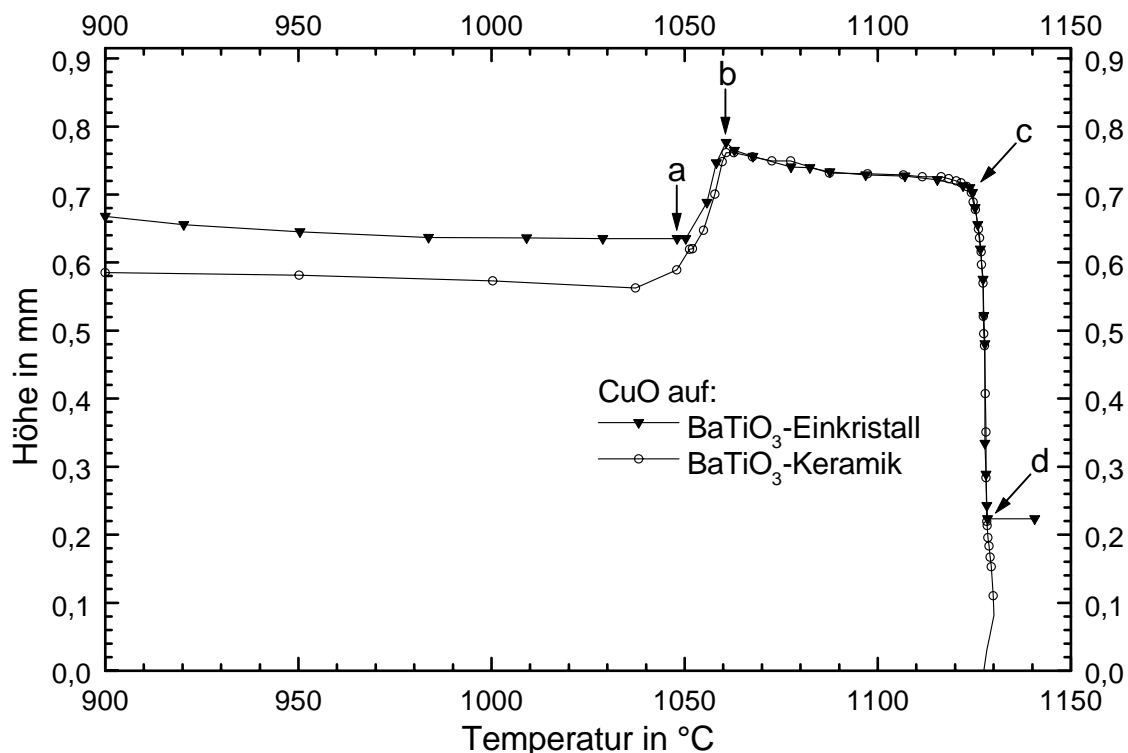


Bild 25: Höhenkurven von CuO-Aufschüttungen auf einem BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall und auf BaTiO<sub>3</sub>-Keramik (Die Buchstaben beziehen sich auf die Konturen im folgenden Bild.)

Beide Höhenkurven (Aufheizgeschwindigkeit: 5 K/min) zeigen bei etwa 1050 °C einen signifikanten Anstieg der Höhe. Dieser ist begleitet von einem "Aufblähen" der Aufschüttung. Das illustrieren die Konturaufnahmen a und b im Bild 26. Diesem Anstieg folgt ein leichter Abfall der Höhe zwischen b und c. Bei c beginnt das Aufschmelzen und bei d hat sich dann ein Schmelztropfen gebildet. Form und Höhe dieses Tropfens ändern sich nicht für das Einkristallsubstrat bis zu der hier verwendeten Maximaltemperatur von 1140 °C. Auf der Keramik hingegen sinkt die Schmelze in das Substrat vollständig ein und breitet sich über die Korngrenzen im gesamten Keramikkörper aus. Dieser wies nach der Abkühlung einen dunkelgrauen Farbton auf. Die Vermutung, daß Kupfer auch in die Körner eindiffundiert ist, konnte mittels qualitativer ESMA-Untersuchungen bestätigt werden. Außerdem war das Gebiet unter der früheren Aufschüttung leicht angelöst. Das dürfte einer Modifizierung der Schmelze

<sup>30</sup> Merck, gepulvert zur Analyse



durch den auch in stöchiometrisch eingewogenen Keramiken, die hier als Substrat verwendet wurden, vorhandenen Ti-Überschuß (vgl. Abschnitt 4.1) zuzuschreiben sein.

Dieses Anlösen infolge des Ti-Überschusses wird in weit stärkerem Maße auch bei der Verwendung von Grünlingen als Substrat beobachtet. Allerdings sind keinerlei Anzeichen für den Beginn eines Kornwachstums über den Mechanismus der Ostwaldreifung erkennbar, wie das beispielsweise für SiO<sub>2</sub>-Aufschüttungen der Fall ist (vgl. Bild 31 auf Seite 41).

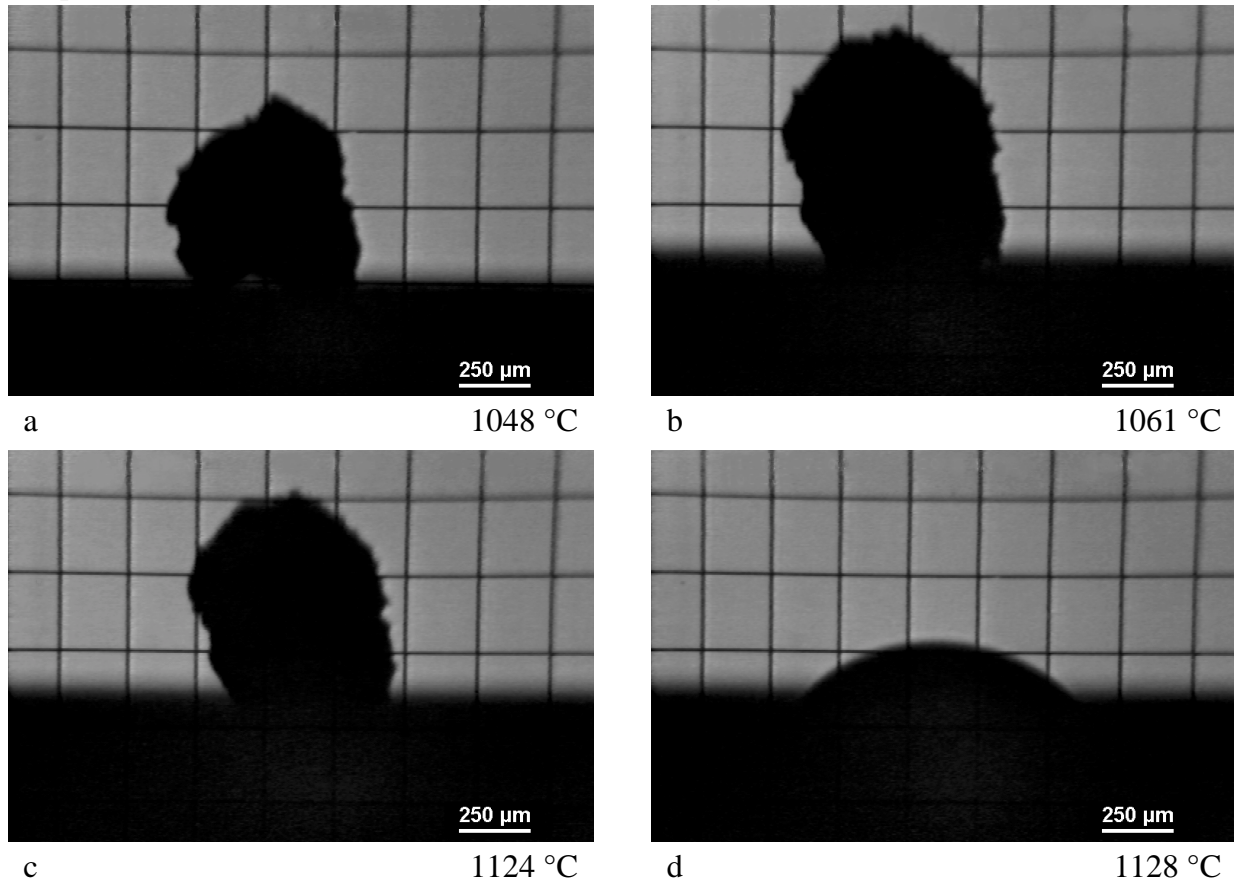
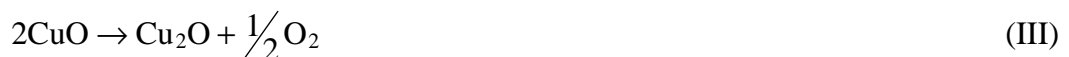


Bild 26: Konturen einer Aufschüttung aus CuO auf einem BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall während des Aufheizens (Die zugehörige Höhenkurve ist im Bild 25 dargestellt.)

Die beobachteten Höhenkurven lassen sich qualitativ gut mit Hilfe von parallel durchgeführten DTA-TG-Untersuchungen erklären. Die TG-Kurve im Bild 27 zeigt eine Masseverringering ab etwa 1050 °C, die dem Anstieg der Höhen im Bild 25 zugeordnet werden kann. Diese Masseverringering beträgt insgesamt 10,1 Masse%. Das ist exakt der Wert, der sich für eine vollständige Umsetzung von Kupfer(II)-oxid zu Kupfer(I)-oxid gemäß der Reaktion



ergibt (Berechnungen im Anhang 6.7). In der zugehörigen DTA-Kurve ist ein deutlicher endothermer Peak zu sehen. Nach der vollständigen Umsetzung zu Kupfer(I)-oxid setzt offensichtlich sofort die teilweise Rückreaktion



ein. Der zu erwartende exotherme Peak in der DTA-Kurve wird offenbar vom beginnenden Aufschmelzen des Eutektikums zwischen Kupfer(II)-oxid zu Kupfer(I)-oxid unterdrückt.

Der Schmelzpunkt dieses Eutektikums wird in der Literatur [64, 65, 66] übereinstimmend mit 1075 °C angegeben und seine Zusammensetzung mit 14 Masse% Sauerstoff bzgl. des Systems Cu-O. Eine Bildung von CuO bis zum Erreichen der eutektischen Zusammensetzung hätte einen Massegewinn von 2,95 Masse% (Berechnungen im Anhang 6.7) zur Folge. Der Masseanstieg zwischen etwa 1140 °C und 1180 °C im ersten Zyklus beträgt aber nur

1,80 Masse%. Aus diesem Wert läßt sich mit Gl. (6.48) eine Zusammensetzung aus 19,5 Masse% CuO und 80,5 Masse% Cu<sub>2</sub>O berechnen.

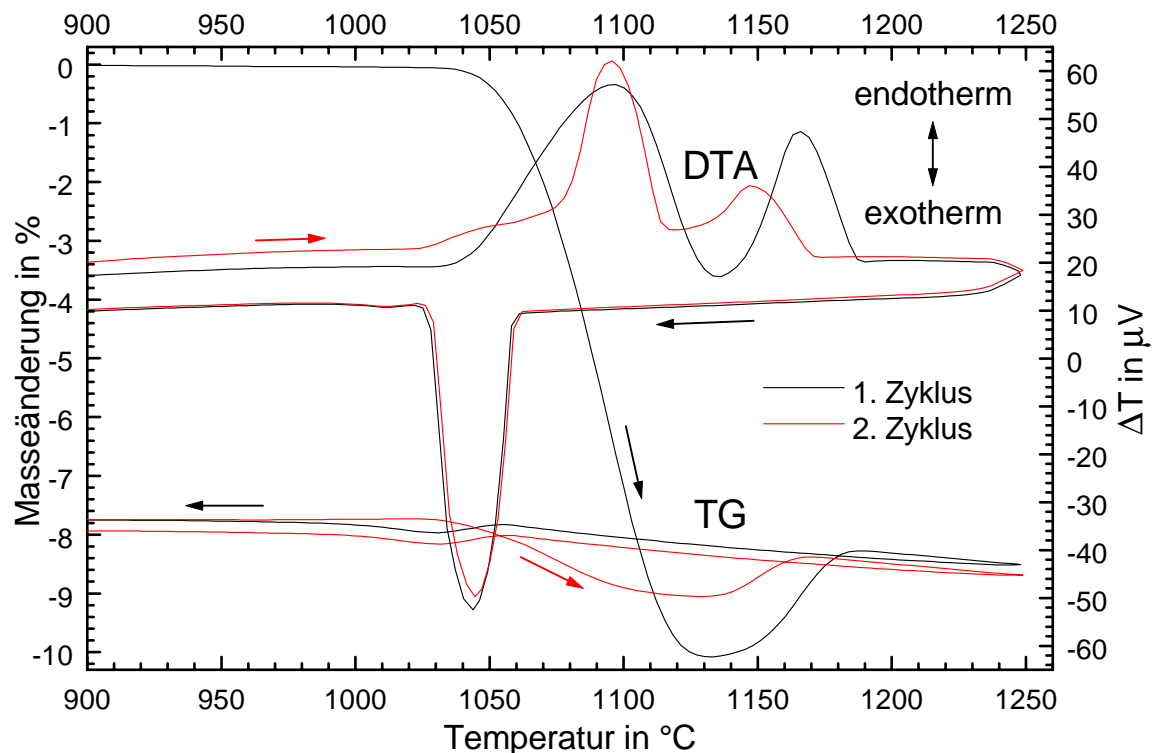


Bild 27: DTA- und TG-Kurven von CuO (Heizregime<sup>31</sup>:  $10 \uparrow 1250 0 = 10 \downarrow 800 0 = 10 \uparrow 1250 0 = 10 \downarrow$  bis Raumtemperatur Masse: 117 mg)

Der CuO-Anteil liegt damit deutlich unter dem von 31,6 Masse% für das Eutektikum (Umrechnung<sup>32</sup> mit Gl. (6.47)). Andererseits läßt sich aus der grafischen Darstellung des Phasendiagramms CuO-Cu<sub>2</sub>O in [66] für die Konzentration von 19,5 Masse% CuO eine Liquidustemperatur von etwa 1160 °C ermitteln. Diese liegt in dem Temperaturbereich, in dem auch der zur Kupfer(II)-oxidbildung gehörige Masseanstieg beobachtet wird.

Da bei DTA-Untersuchungen der Gleichgewichtszustand wegen der notwendigerweise endlich kleinen Aufheizraten nicht abgewartet werden kann, ist a priori mit verzögerten Reaktionen zu rechnen, d.h. die experimentell ermittelten Temperaturen sind systematisch zu hoch. Hier führt diese Verzögerung offenbar dazu, daß die Bildung des Eutektikums gänzlich verhindert wird. Da sich das Gleichgewicht nach dem Überschreiten der eutektischen Temperatur entsprechend dem Phasendiagramm wieder in Richtung geringerer CuO-Konzentrationen verschiebt, entsteht letztlich auch eine Flüssigphase, die einen geringeren CuO-Gehalt hat als das Eutektikum. Die Zusammensetzung dieser Flüssigphase läßt sich im Phasendiagramm aus der Konzentrationsabhängigkeit der Liquiduslinie ermitteln und entspricht auf der Liquiduslinie einer höheren Temperatur - im untersuchten Fall 1160 °C - als der eutektischen.

Die eutektische Temperatur konnte mit Hilfe einer DTA-TG-Messung mit geringerer Heizrate (5 K/min, Bild 28) ermittelt werden. Diese wurde aus dem Onsetpunkt des mittleren DTA-Peaks aus dem zweiten Zyklus zu etwa 1083 °C bestimmt. In Anbetracht der bereits erwähnten Verzögerung stimmt dieser Wert gut mit dem aus der Literatur [64, 65, 66] bekannten von 1075 °C überein.

Sowohl die Bildung von Cu<sub>2</sub>O als auch die teilweise Rückbildung zu CuO können auch im Heizmikroskop nachgewiesen werden. Die für den Beginn der Bildungsreaktion von Cu<sub>2</sub>O mit beiden Methoden ermittelten Temperaturen stimmen gut überein. Auch die Onsetpunkte

<sup>31</sup> Die verwendete Symbolik wird im Anhang 6.8 erläutert.

<sup>32</sup> die Umrechnung vom System Cu-O (14 Masse% Sauerstoff) auf das System CuO-Cu<sub>2</sub>O

der DTA-Peaks für den Schmelzprozeß liegen bei etwa 1130 °C, der Temperatur, bei der im Heizmikroskop der Beginn des Aufschmelzens beobachtet wird. Der Schmelzprozeß im 2. DTA-Zyklus setzt etwas früher ein. Das ist damit zu erklären, daß der 2. Zyklus bei 800 °C mit einer Zusammensetzung beginnt, die nahezu der der Flüssigphase entspricht, wie die TG-Kurve zeigt. Damit sind die umzusetzenden Massen deutlich geringer als im 1. Zyklus und die Verzögerung der Reaktionen fällt entsprechend geringer aus.

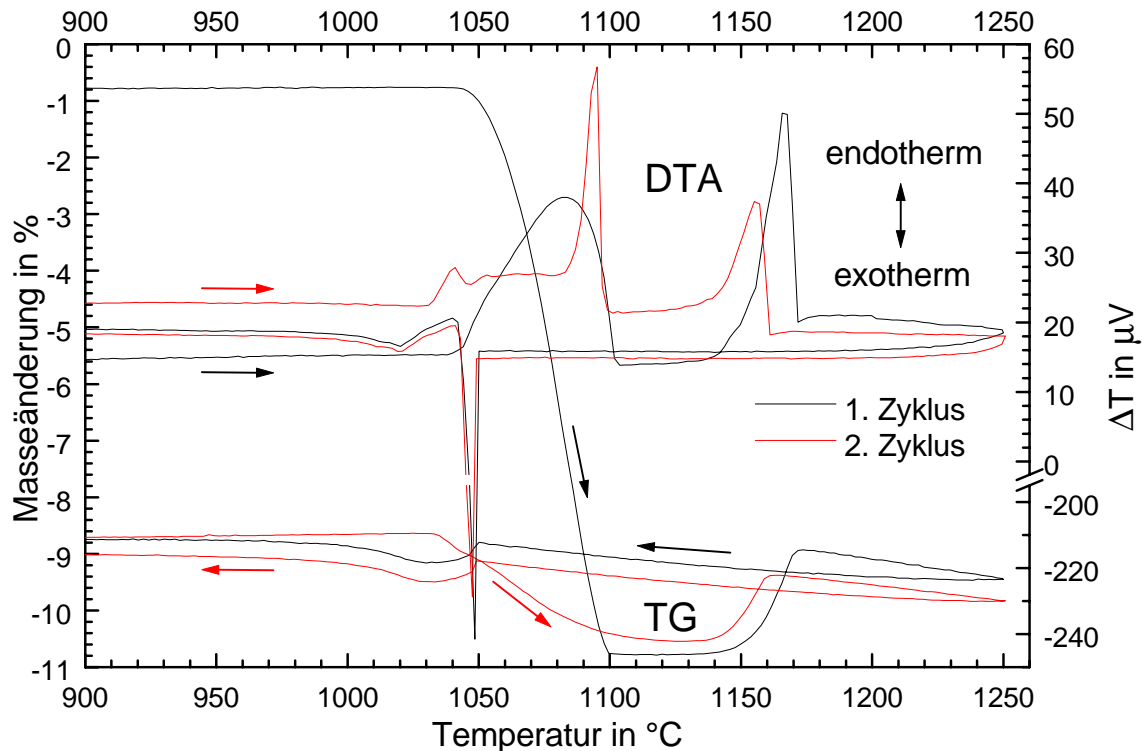


Bild 28: DTA- und TG-Kurven von CuO (Heizregime:  $5 \uparrow 1250 \text{ } 0 = 10 \downarrow 800 \text{ } 0 = 5 \uparrow 1250 \text{ } 0 = 10 \downarrow$  bis Raumtemperatur Masse: 118 mg)

Darüber hinaus zeigen ESMA-Untersuchungen an einem Längsschliff der Probe mit dem BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall als Substrat, daß die entstehende Schmelze BaTiO<sub>3</sub> nicht anzulösen vermag. Das gilt bis zur hier genutzten Maximaltemperatur von 1140 °C und mit der Einschränkung, daß bei der verwendeten geringen Haltezeit (< 1 min) die Einstellung des Gleichgewichts nicht anzunehmen ist. Damit ist auch nicht zu erwarten, daß CuO-Additive das Flüssigphasensintern in dem Temperaturbereich bis 1140 °C auszulösen vermögen. Das konnte von Derling et al. [67] bestätigt werden.

Die für die Nutzung von CuO als Additiv für BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken relevanten Ergebnisse sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden:

1. Bei üblichen Aufheizgeschwindigkeiten ( $\geq 1 \text{ K/min}$ ) ist die Bildung des aus der Literatur bekannten Eutektikums zwischen CuO und Cu<sub>2</sub>O bei der eutektischen Temperatur von 1075 °C im Sinterkörper nicht zu erwarten.
2. Bevor es zur Bildung einer Flüssigphase kommt, wird das gesamte CuO in Cu<sub>2</sub>O umgewandelt. Erst während der teilweisen Rückreaktion von Cu<sub>2</sub>O in CuO entsteht die Flüssigphase aus CuO und Cu<sub>2</sub>O, deren Zusammensetzung dann nicht die der eutektischen Schmelze ist.
3. Die etwa zwischen 1120 °C und 1130 °C entstehende Schmelze vermag BaTiO<sub>3</sub> nicht - zumindest nicht bis zur untersuchten Maximaltemperatur von 1140 °C - zu lösen und ist damit nicht in der Lage, ein Kornwachstum via Ostwaldreifung zu vermitteln.
4. Ein geringer TiO<sub>2</sub>-Überschuß im Substrat modifiziert die entstehende Flüssigphase in der Weise, daß sie dann BaTiO<sub>3</sub> zu lösen vermag. Ein Kornwachstum via Ostwaldreifung tritt auch hier bis zur untersuchten Maximaltemperatur von 1140 °C nicht auf.

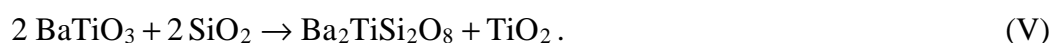


4.5.2. SiO<sub>2</sub> als Additiv

Zum Einsatz von SiO<sub>2</sub>-Additiven in BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen. In dieser Arbeit werden deshalb nur die neueren und die für die Diskussion der entstehenden Flüssigphase wichtigen Publikationen zitiert. SiO<sub>2</sub>-Additive senken die zur Ausbildung eines vollständig gewachsenen, homogenen Gefüges notwendige Sintertemperatur von BaTiO<sub>3</sub> auf etwa 1300 °C ab (vgl. z.B. Abicht et al. [68]). Ein wesentlicher Vorteil von SiO<sub>2</sub> gegenüber anderen Additiven ist, daß Si die Curietemperatur T<sub>C</sub> nur unwesentlich beeinflusst [69]. Auch gibt es in der Literatur kaum Hinweise auf einen Einbau von Si in die BaTiO<sub>3</sub>-Matrix. Lediglich Yoo et al. [70] vermuten eine Substitution von Ti<sup>4+</sup> durch Si<sup>4+</sup> an der (111)-Zwillingsgrenze von BaTiO<sub>3</sub>. Diese Substitution dient ihnen als mögliche Erklärung für die beobachtete verstärkte Bildung von (111)-Zwillingslamellen in Anwesenheit von SiO<sub>2</sub>. Für das System BaTiO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> existiert ein Phasendiagramm von Rase u. Roy [71], das auch nach wie vor als aktuellstes für dieses System in dem entsprechenden Standardwerk für Phasendiagramme auf dem Gebiet der Keramik [72] enthalten ist. Dieses Phasendiagramm ist jedoch nicht korrekt, da die darin enthaltene Verbindung BaTiSiO<sub>5</sub> (Bariumsphen) nicht existiert. Leider wird diese Verbindung auch von Berberova et al. [73] als Endpunkt von quasibinären Schnitten innerhalb des Phasendiagramms BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> genutzt. Tatsächlich handelt es sich aber um die Verbindung Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Fresnoit), wie von Robbins [74] gezeigt und von Köppen u. Dietzel [75] sowie von Belous et al. [76] bestätigt wurde. Damit kann der Schnitt "BaTiO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>" im ternären System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nicht als quasibinär betrachtet werden. Oder mit anderen Worten: Das System BaTiO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> ist nicht binär [74]. Bei dem von Rase und Roy [71] ermittelten Eutektikum zwischen BaTiO<sub>3</sub> und Bariumsphen mit 29 mol% SiO<sub>2</sub> (und 71 mol% BaTiO<sub>3</sub>) bei 1260 °C kann es sich dann natürlich auch nicht um ein binäres Eutektikum handeln. Andererseits kann dieses Eutektikum auch nicht als eines zwischen BaTiO<sub>3</sub> und Fresnoit interpretiert werden. Das System BaTiO<sub>3</sub> - Fresnoit wurde in unserer Arbeitsgruppe von Scharf [77] untersucht. Dieses System kann als quasibinär betrachtet werden. Es handelt sich um ein einfaches eutektisches System ohne Anzeichen von Mischkristallbildung mit einer eutektischen Zusammensetzung von 59 mol% BaTiO<sub>3</sub> und 41 mol% Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (das entspricht 43,65 mol% BaO, 30,96 mol% TiO<sub>2</sub> und 25,39 mol% SiO<sub>2</sub>) und einer eutektischen Temperatur von 1347 °C ± 2 K.

Andererseits wurde von Neumann-Zdralek [78] in BaTiO<sub>3</sub>-Sinterkörpern mit SiO<sub>2</sub>-Zugaben und in solchen mit SiC-Zugaben schon ab etwa 700 °C Fresnoit nachgewiesen. Eine ebenfalls zu erwartende Ti-reiche Phase (beispielsweise Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>, vgl. Reaktionsgleichung VII weiter unten) konnte von Neumann-Zdralek nicht gefunden werden. Senz et al. [79] sowie Hesse u. Mitarbeiter [80] konnten mit Hilfe von Modellversuchen mit BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen, die einseitig mit einer typischerweise 100 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht bedampft wurden, nachweisen, daß nach einer 8-stündigen Temperung bei 700 °C Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> vorliegen. Nach einer Wärmebehandlung von 2 h bei 1200 °C war der gesamte SiO<sub>2</sub>-Film aufgebraucht und es hatten sich Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> gebildet.

Die in BaTiO<sub>3</sub>-Sinterkörpern mit SiO<sub>2</sub>-Zugaben nachgewiesene Bildung von Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [78] erfordert auch die Entstehung Ti-reicher Gebiete. Die Reaktion zur Bildung von Fresnoit kann zunächst geschrieben werden als



Der TiO<sub>2</sub>-Überschuß reagiert mit BaTiO<sub>3</sub> und kann dann - wie von Senz et al. [79] für die Anordnung "BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall | SiO<sub>2</sub>-Film" gezeigt - Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> bilden gemäß

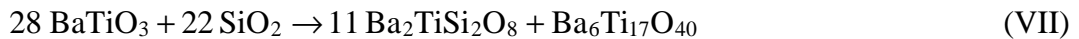


Welche Ti-reichen Phasen *im Sinterkörper* tatsächlich entstehen, hängt von vielen Einflußgrößen - u.a. dem genutzten Heizregime - ab und ist nicht bekannt. Nach dem Phasendia-

gramm von Kirby u. Wechsler [10] sind vor Erreichen des Gleichgewichts alle Phasen aus der Phasenfolge "TiO<sub>2</sub> | Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> | BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> | Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> | Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> | BaTiO<sub>3</sub>" möglich (vgl. hierzu auch die Ausführungen im Abschnitt 2.1 ab Seite 3). Hesse et al. [80] finden für die Modellanordnung "BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall | SiO<sub>2</sub>-Film" neben Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> auch bisher nicht bekannte Ti-reiche BaO-TiO<sub>2</sub>-Phasen.

Da Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> die wahrscheinliche Gleichgewichtsphase ist, soll in der folgenden Diskussion zur Bildung der Flüssigphase davon ausgegangen werden, daß der gesamte TiO<sub>2</sub>-Überschuß als Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> im Sinterkörper vorliegt.

Schon während des Aufheizens, d.h. unterhalb des Auftretens einer Flüssigphase, ist im Sinterkörper die Umwandlung des SiO<sub>2</sub> gemäß der Reaktionsgleichung



zu erwarten, die aus den Reaktionsgleichungen V und VI folgt. Bei vollständiger Umsetzung des SiO<sub>2</sub> liegen dann im Sinterkörper neben der BaTiO<sub>3</sub>-Matrix Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> vor. Da diese drei Phasen auch an der Reaktion VII beteiligt sind, sollten sie im Sinterkörper im direkten Kontakt zueinander stehen. An diesen Kontaktstellen bildet sich bei Erreichen der entsprechenden Schmelztemperatur die Flüssigphase. Die gesuchte Flüssigphase muß eine gewisse Löslichkeit für BaTiO<sub>3</sub> besitzen, da anderenfalls ein Ostwaldreifungsprozeß (vgl. Abschnitt 2.2, Seite 7) nicht möglich ist. Das bedeutet, daß der für die Bildung der Schmelze in Frage kommende Kontaktbereich unbedingt auch BaTiO<sub>3</sub> enthalten muß. Die Kombination BaTiO<sub>3</sub> - Fresnoit wurde bereits besprochen. Sie liefert ein Eutektikum bei 1347 °C, das ein Flüssigphasensintern bei 1300 °C nicht ermöglicht. Das gilt auch für die Kombination BaTiO<sub>3</sub> - Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> (vgl. Abschnitt 4.4), die das übliche Eutektikum für das System BaTiO<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> bei 1332 °C [10] liefert. Da alle drei Verbindungen erst deutlich oberhalb von 1300 °C schmelzen, verbleibt zur Bildung einer Flüssigphase nur noch die Möglichkeit, daß alle drei Phasen zu deren Entstehung erforderlich sind.

Genau in dem durch diese drei Phasen aufgespannten Dreieck innerhalb des ternären Phasendiagramms BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> befindet sich ein von Guha u. Kolar [69] gefundenes ternäres Eutektikum. Dieses Eutektikum hat nach den Angaben der Autoren eine Zusammensetzung von 33 mol% BaO, 54 mol% TiO<sub>2</sub> und 13 mol% SiO<sub>2</sub> (das entspricht 35,7 mol% BaTiO<sub>3</sub>, 17,9 mol% Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und 46,4 mol% Fresnoit bzw. einem molaren Verhältnis von BaTiO<sub>3</sub> : Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> : Fresnoit von 2 : 1 : 2,6) und eine eutektische Temperatur von 1195 °C ± 5 K.

#### 4.5.2.1. Das Verhalten des ternären Eutektikums

Die Höhenkurve einer Aufschüttung mit dieser Zusammensetzung auf einem BaTiO<sub>3</sub>-Grünling ist im Bild 29 zu sehen. Diese Probe wurde von 1215 °C bis zum vollständigen Einsinken der Aufschüttung bei 1271 °C mit 1 K/min geheizt und dann für 1 h gehalten. Die Höhenkurve zeigt den für ein Eutektikum zu erwartenden Verlauf mit einem starken Abfall der Höhe während des Aufschmelzens. Dies gilt auch für die hier nicht dargestellte Höhenkurve zu der gleichen Aufschüttung mit einer Platinfolie als Substrat. Letzteres zeigt, daß zur Bildung der Schmelze kein zusätzliches BaTiO<sub>3</sub> aus dem Substrat notwendig ist. Damit dürfte die von Guha u. Kolar [69] angegebene Zusammensetzung der eutektischen zumindest sehr nahe kommen. Der für den Schmelzprozeß charakteristische Höhenabfall ereignet sich für beide Substrate im Temperaturbereich zwischen etwa 1265 °C und 1270 °C. Innerhalb dieses Intervalls befindet sich auch das Maximum des DTA-Aufschmelzpeaks des ternären Eutektikums (vgl. [77]). Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß aus dem starken Höhenabfall im Heizmikroskop nicht auf den Schmelzpunkt geschlossen werden kann. Dieser liegt systematisch unterhalb der für den Höhenabfall bestimmten Temperaturen, wie bereits im Abschnitt 4.3 diskutiert wurde.

Der zu der im Bild 29 dargestellten Höhenkurve der eutektischen Aufschüttung gehörige Sinterkörper zeigt im Zentrum einen deutlichen Krater, d.h. in diesem Bereich wurde BaTiO<sub>3</sub>

von der Schmelze gelöst. Das Anlösen des  $\text{BaTiO}_3$ -Substrates ist verständlich, da die eutektische Schmelze bei Überschreiten der eutektischen Temperatur durchaus weitere Mengen an  $\text{BaTiO}_3$  entsprechend dem Anstieg der zugehörigen Liquidusfläche im Phasendiagramm zu lösen vermag - und die eutektische Temperatur von  $1195\text{ °C}$  [69] ist hier um fast  $80\text{ K}$  überschritten. Außerdem hat sich die Schmelze infolge der Kapillarwirkung über den gesamten Sinterkörper verteilt.

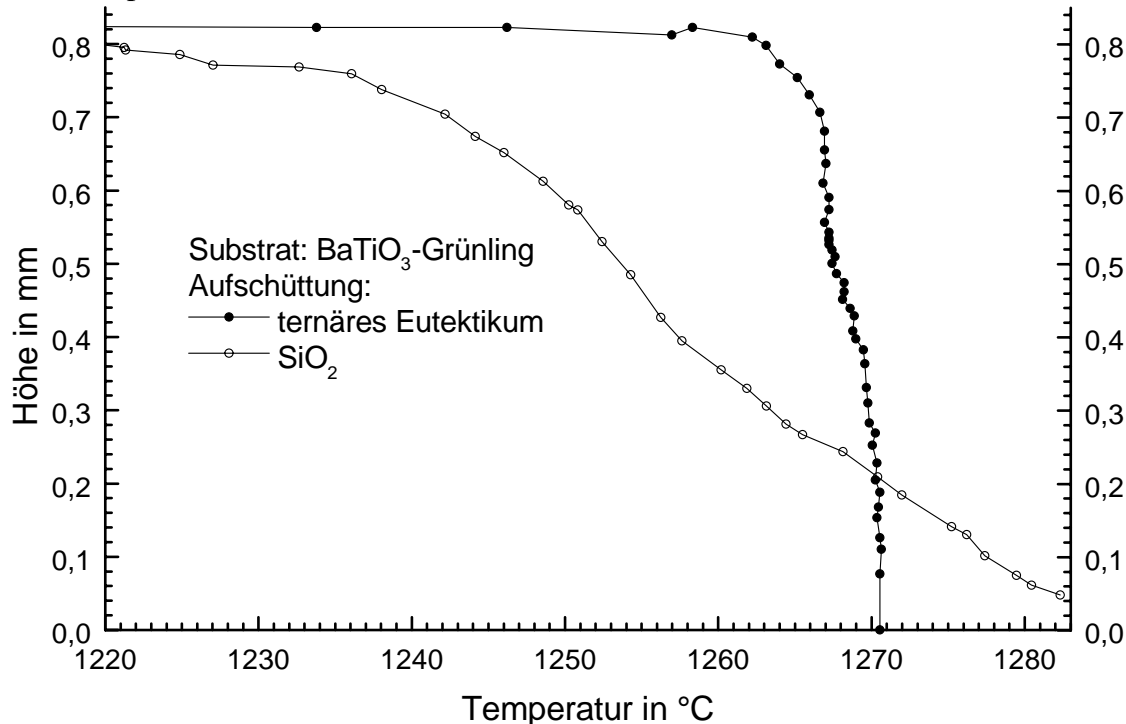


Bild 29: Höhenkurven einer Aufschüttung mit der Zusammensetzung des ternären Eutektikums nach Guha u. Kolar [69] und von  $\text{SiO}_2$ , jeweils auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling

Die genannten Beobachtungen treffen auch zu für einen zweiten Sinterkörper, der bei ansonsten gleicher Behandlung nach dem Einsinken der Schmelze nicht bei  $1271\text{ °C}$  sondern bei  $1280\text{ °C}$  für eine Stunde gehalten wurde. Trotz der mit dieser Temperaturerhöhung zu erwartenden, erhöhten Löslichkeit zeigt letzterer - ebenso wie der bei  $1271\text{ °C}$  gesinterte - keinerlei Anzeichen von anomalem Kornwachstum, auch nicht in unmittelbarer Nähe des Kraterrandes (Bild 30). Eine mögliche Ursache (vgl. hierzu auch die Argumentation im Rahmen des Auswacheffektes im Abschnitt 4.6.1) für dieses bezüglich des Flüssigphasensintern inaktive Verhalten des ternären Eutektikums wäre eine zu *geringe Erhöhung der Löslichkeit* von  $\text{BaTiO}_3$  mit zunehmender Temperatur. (Die Löslichkeit selbst ist in diesem Zusammenhang unerheblich. Sie ist auch keineswegs gering, wie die Zusammensetzung des Eutektikums mit einem molaren Verhältnis von  $\text{BaTiO}_3$  :  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  : Fresnoit von  $2 : 1 : 2,6$  zeigt.)

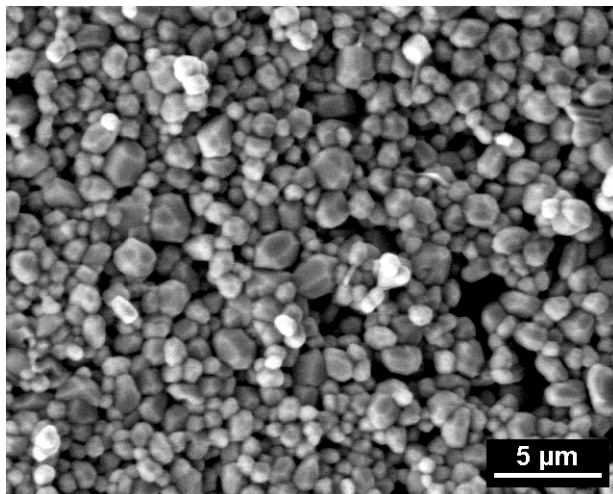


Bild 30: Sinteroberfläche in unmittelbarer Nähe des Kraterrandes der bei  $1280\text{ °C}$  für  $1\text{ h}$  gesinterten Probe (ESEM)

Dies hätte einen steilen Anstieg der Liquidusfläche auf der Linie zwischen dem ternären Eutektikum und  $\text{BaTiO}_3$  zur Folge. Da zum Verlauf der das Eutektikum umgebenden Liquidusflächen keine Daten verfügbar sind, bleibt dies zunächst nur eine plausible Hypothese. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Auftreten des anomalen Kornwachstums in  $\text{BaTiO}_3$ -

Keramiken mit  $\text{SiO}_2$ -Zugaben hierzu keinen Widerspruch darstellt, wie im folgenden erläutert wird.

#### 4.5.2.2. Das Verhalten von $\text{SiO}_2$ -Aufschüttungen

Betrachtet man die Reaktionsgleichung VII auf Seite 39 und die Zusammensetzung des ternären Eutektikums - mit einem molaren Verhältnis von  $\text{BaTiO}_3$  :  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  : Fresnoit von 2 : 1 : 2,6 -, so wird man feststellen, daß zur Bildung des Eutektikums nur 23,64 % des entstandenen Fresnoits verbraucht werden. Daraus folgt, daß in einem Sinterkörper mit  $\text{SiO}_2$ -Zusatz nach Überschreiten der eutektischen Temperatur nicht nur  $\text{BaTiO}_3$  sondern auch das hier noch vorhandene Fresnoit für die Lösung in der Schmelze zur Verfügung steht. Damit ist für den Verlauf der Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$  eine andere Linie auf der Liquidusfläche verantwortlich als im zuvor diskutierten Fall. Wenn diese Linie einen geringeren Anstieg aufweist als jene vom ternären Eutektikum in Richtung  $\text{BaTiO}_3$ , dann hätte das einen stärkeren Anstieg der Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$  mit steigender Temperatur zur Folge. Das wiederum könnte eine Umkristallisation via Ostwaldreifung ermöglichen. Damit erklärt diese Hypothese sowohl das Ausbleiben des Flüssigphasensinterns bei Zugabe des ternären Eutektikums als auch sein Auftreten bei Zugabe von  $\text{SiO}_2$ .

Im Bild 29 auf Seite 40 ist neben der Höhenkurve des ternären Eutektikums auch die für  $\text{SiO}_2$  mit einem  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling als Substrat eingezeichnet. Auffällig sind die extrem unterschiedlichen Einsinkgeschwindigkeiten der beiden Proben, die im dargestellten Temperaturbereich mit der gleichen Geschwindigkeit von 1 K/min aufgeheizt wurden. Eine Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten besteht darin, daß die  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung nur im Kontaktbereich zwischen  $\text{BaTiO}_3$ -Substrat und  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung eine Schmelze zu bilden in der Lage ist, während das ternäre Eutektikum selbst, d.h. innerhalb der gesamten Aufschüttung, aufschmilzt. Dieser Unterschied äußert sich auch in den Konturen der Aufschüttung während des

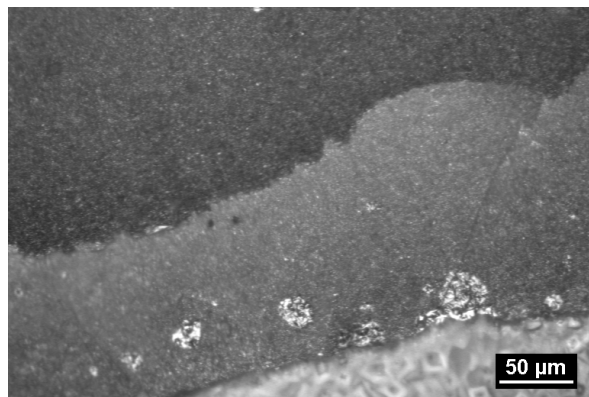


Bild 31: Gewachsene Körner im Grenzgebiet zwischen früherer  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung (hell) und Grünling (dunkel) (Mikroskopie /  $T_{\text{max}} = 1282 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Schmelzprozesses. Die ternäre eutektische Aufschüttung weist schon mit Beginn des starken Höhenabfalls eine glatte Oberfläche auf. Im Gegensatz dazu ist das bei der  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung erst bei sehr geringen Höhen zu beobachten. Genau diese späte Glättung der Konturen zeigt die  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung auch auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall (vgl. Bild 33d auf Seite 43). Interessant ist, daß die an der Grenzfläche zwischen  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung und  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling entstehende Schmelze nur etwa 100  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$  (graues Gebiet im Bild 31) in den Sinterkörper eindringt. In diesem Bereich wird dann unmittelbar das anomale Kornwachstum ausgelöst. Obwohl diese Probe nach dem Einsinken der Aufschüttung bei 1282  $^\circ\text{C}$

nicht gehalten, sondern sofort mit 10 K/min abgekühlt wurde, sind einzelne Körner bis zu einem Durchmesser von ca. 30  $\mu\text{m}$  gewachsen. Das zeigt, daß die aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  entstehende Schmelze das anomale Kornwachstum auszulösen vermag, d.h. sie ist im Unterschied zum ternären Eutektikum aktiv bezüglich des anomalen Kornwachstums. Dieses Verhalten kann mit der obigen Theorie zwanglos erklärt werden.

Die Entstehung der Flüssigphase läßt sich besser verfolgen, wenn als Substrat ein  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall verwendet wird. Im Gegensatz zum  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling kann die sich bildende Schmelze in diesem Fall nicht abgeführt werden und verbleibt auf dem Einkristall. Das eröffnet dann außerdem die Möglichkeit, die entstandenen Phasen im Längsschliff der erkalteten Probe mittels ESMA zu analysieren.

Im Bild 32 ist die Höhenkurve einer  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall dargestellt. Zum Vergleich sind zwei Höhenkurven von  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttungen mit einem  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling als Substrat eingezeichnet. Davon ist eine (Symbol: Kreis) bereits im Bild 29 auf Seite 40 enthalten. Sie ist hier nochmals eingezeichnet, um die schlechte Reproduzierbarkeit für den Fall der  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttungen zu illustrieren.

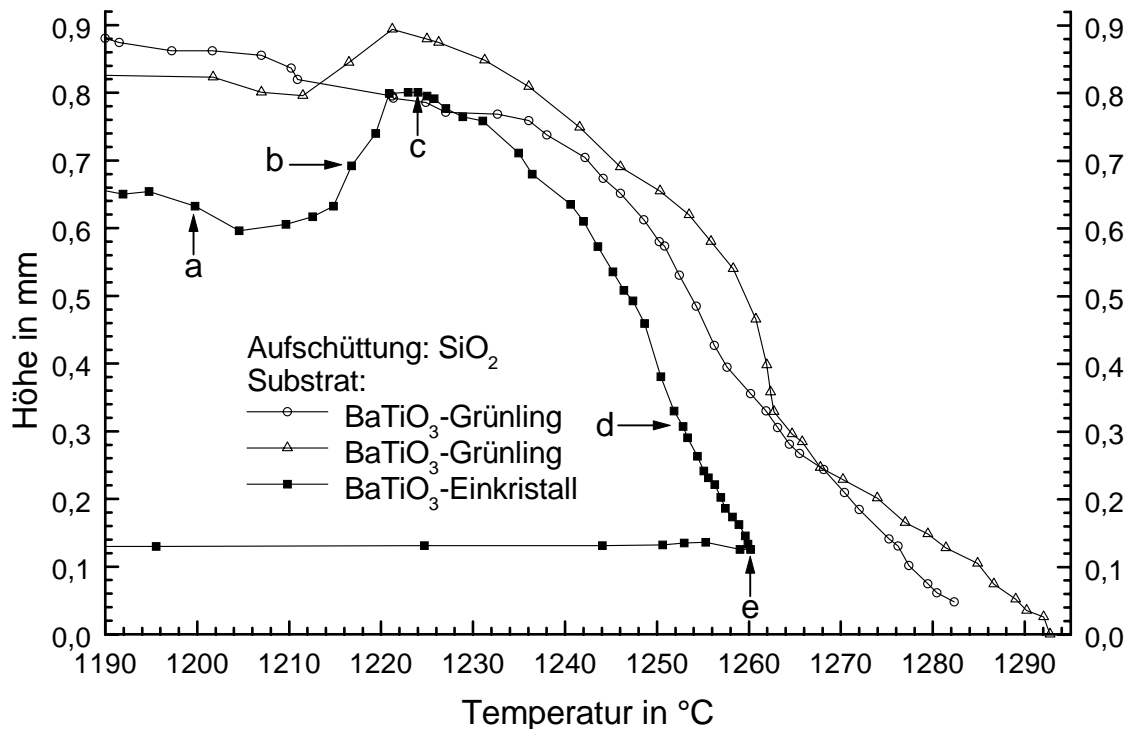


Bild 32: Höhenkurven einer  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall (Die Buchstaben beziehen sich auf Bild 33.) bzw. auf  $\text{BaTiO}_3$ -Grünlingen

Der Anstieg der Höhe zwischen b und c im Bild 32 ist auf ein "Aufrichten" der Aufschüttung zurückzuführen, wie das im Bild 33 (Teilbilder b und c) deutlich zu sehen ist. In dem zugehörigen Temperaturbereich sind keinerlei Phasenübergänge des  $\text{SiO}_2$  bekannt (vgl. [81]), so daß diese als Erklärung für das "Aufrichten" entfallen. Die andeutungsweise erkennbaren Menisken zwischen  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall und Aufschüttung in den Teilbildern b und c deuten darauf hin, daß erste geringe Mengen an Flüssigphase im Kontaktbereich zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{BaTiO}_3$  entstehen. Der mit dem "Aufrichten" der Aufschüttung verbundene Anstieg der Höhe beginnt etwa zwischen 1205 °C und 1210 °C (vgl. die Höhenkurve im Bild 32). In diesem Temperaturbereich kommt als Flüssigphase durchaus das ternäre Eutektikum mit der von Guha u. Kolar [69] ermittelten Schmelztemperatur von  $1195 \text{ °C} \pm 5 \text{ K}$  in Frage.

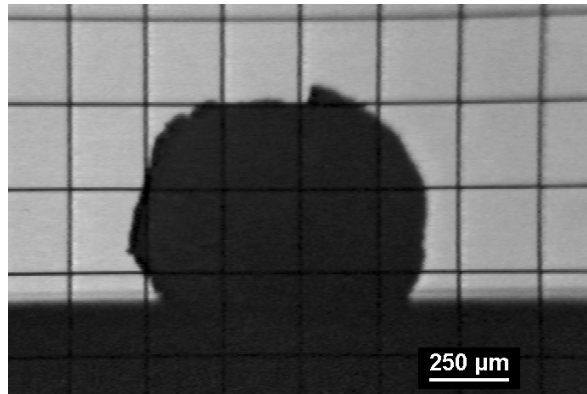
Für den Effekt des "Aufrichtens" selbst wird folgende Erklärung vorgeschlagen: Eine Flüssigphase entsteht offenbar nicht gleichzeitig an allen Kontaktstellen zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Im Fall der Probe im Bild 33 bildet sich eine Schmelze offensichtlich nur im rechten Teil des Kontaktbereichs (vgl. die Teilbilder b und c). Das wiederum dürfte durch den unterschiedlichen Grad der Fresnoitbildung im Festphasenbereich verursacht sein.

Wie bereits auf Seite 39 ausgeführt, erfolgt die Fresnoitbildung gemäß der Reaktionsgleichung VII. In Gebieten, in denen sich Fresnoit,  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und  $\text{BaTiO}_3$  im gegenseitigen Kontakt befinden, kann dann bei Erreichen der eutektischen Temperatur die Bildung der eutektischen Schmelze einsetzen. Ersteres wird aber sicher nicht im gesamten Bereich der Fläche unter der Aufschüttung der Fall sein, denn im Gegensatz zu der Modellanordnung von Hesse u. Mitarbeitern [80], wo der innige Kontakt zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  durch das Aufdampfen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht sichergestellt ist, liegt die Aufschüttung nur lose auf dem Substrat

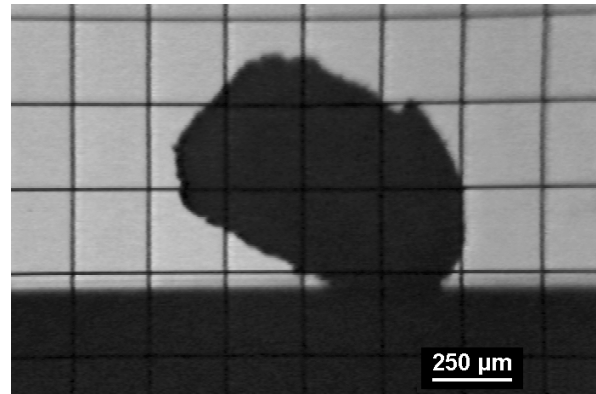


auf. Das  $\text{SiO}_2$  wird daher nur dort mit dem  $\text{BaTiO}_3$ -Substrat reagieren, wo der Kontakt vorhanden ist.

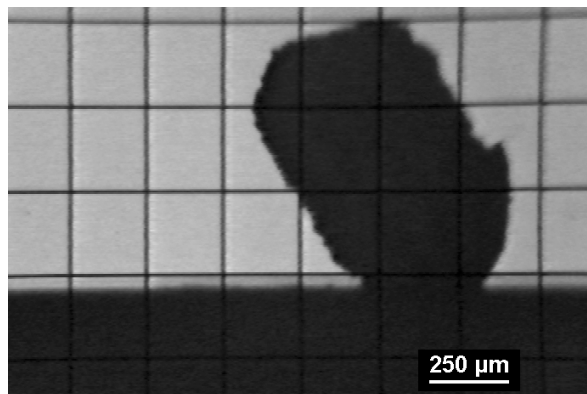
Die entstehende Flüssigphase wird von der Grenzfläche zwischen Aufschüttung und Substrat ausgehend auch Kapillaren und Spalte füllen und dort Menisken bilden. Diese wiederum werden über Zugkräfte infolge der Oberflächenspannung und die Wirkung des kapillaren Unterdruckes (vgl. hierzu auch die Ausführungen im Abschnitt 4.6.5 ab Seite 73) Kräfte ausüben, die u.a. zwischen Aufschüttung und Substrat wirken. Da die Aufschüttung infolge der Sinterung während der Aufheizens die Form eines - natürlich noch porösen - zusammenhängenden Körpers angenommen hat, vermögen diese Kräfte offensichtlich, diesen Körper gegen das Substrat zu bewegen.



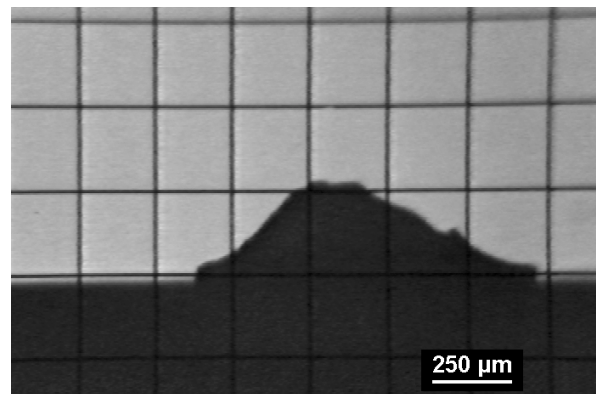
a 1200 °C



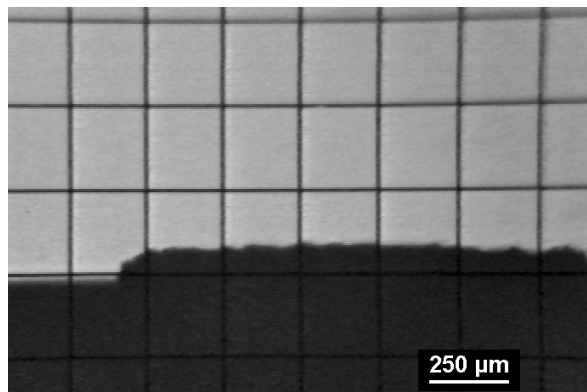
b 1217 °C



c 1224 °C



d 1253 °C



e 1260 °C

Bild 33: Stadien des Aufschmelzens von  $\text{SiO}_2$  in Kontakt mit einem  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristall (Die Buchstaben beziehen sich auf die Höhenkurve im Bild 32.)

Diese Bewegung resultiert nicht immer in dem hier beschriebenen "Aufrichten" des Aufschüttkörpers auf dem Einkristall. Sie ist aber reproduzierbar, wobei sie nicht immer der Höhenkurve zugänglich ist. Selbst bei Verwendung eines Grünlings als Substrat kann die Wirkung der Kräfte zwischen Aufschüttung und Substrat mitunter detektiert werden. Obwohl hier zumindest ein Teil der entstehenden Flüssigphase in den Grünling abgeführt wird und damit an der Grenzfläche zwischen Aufschüttung und Substrat nicht mehr zur Verfügung steht. Als

Resultat des Einwirkens der beschriebenen Kräfte ist in diesem Fall der Aufschüttkörper in zwei Teile zerbrochen, wie im Bild 34 zu sehen. In der zugehörigen Höhenkurve auf Seite 42 (Bild 32, Symbol: Dreieck) äußert sich das in einem Anstieg der Höhe zwischen ca. 1210 °C und 1220 °C. Allerdings zeigt die Höhenkurve in einem zweiten Versuch mit einem BaTiO<sub>3</sub>-Grünling als Substrat (Bild 32, Symbol: Kreis) keinerlei Anzeichen für das Entstehen einer

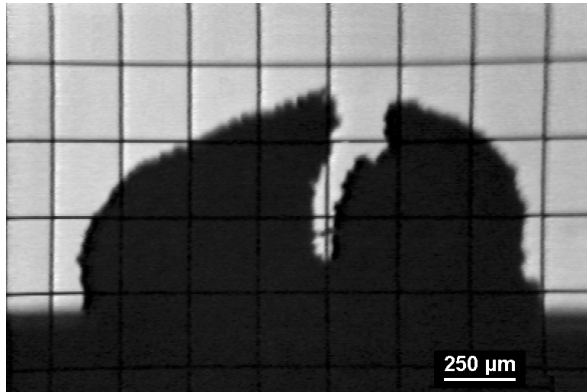


Bild 34: Kontur eines SiO<sub>2</sub>-Aufschüttkörpers auf einem BaTiO<sub>3</sub>-Grünling bei 1220 °C

Flüssigphase in diesem Temperaturbereich und im Mikroskop war auch keine Bewegung des SiO<sub>2</sub>-Aufschüttkörpers auszumachen. Insofern soll das im ersten Versuch beobachtete Zerbrechen des Aufschüttkörpers nicht überbewertet werden. Es zeigt lediglich, daß die zur Interpretation der Bewegung zwischen SiO<sub>2</sub>-Aufschüttung und BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall herangezogenen Kräfte unter günstigen Umständen auch an der Grenzfläche zwischen Aufschüttung und Grünling wirken. Im Zusammenhang mit der Bewegung des Aufschüttkörpers auf dem BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall betrachtet, ist das Zerbrechen des Aufschüttkörpers aber ein weiteres Indiz für die

Entstehung von geringen Mengen des ternären Eutektikums.

Generell ist die Reproduzierbarkeit der Höhenkurven zu SiO<sub>2</sub>-Aufschüttungen (vgl. Bild 32 auf Seite 42) deutlich schlechter als die aller anderen in dieser Arbeit ermittelten Höhenkurven. Das kann nicht allein mit dem Fakt erklärt werden, daß die Flüssigphase an der Grenzfläche zwischen Aufschüttung und Substrat entsteht. Das zeigt ein Vergleich mit den Höhenkurven für Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Aufschüttungen auf BaTiO<sub>3</sub>-Grünlingen im Bild 48 auf Seite 57. Auch in diesem Fall bildet sich die Schmelze an der genannten Grenzfläche. Im Unterschied zu den SiO<sub>2</sub>-Aufschüttungen sind hier keinerlei Festphasenreaktionen zu erwarten, da Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> bereits eine der sich mit der eutektischen Schmelze im Gleichgewicht befindlichen Phasen ist. Letzteres hat andererseits zur Folge, daß wegen des Überangebotes des als Substrat verwendeten Bariumtitanats (der zweiten Gleichgewichtsphase) die gesamte Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Aufschüttung während des Aufschmelzens des Eutektikums aufgebraucht wird. Damit dürften zu der schlechten Reproduzierbarkeit im Fall der SiO<sub>2</sub>-Aufschüttungen sowohl die nur teilweise abgeschlossene Festphasenreaktion als auch die geringe Menge an entstehender Flüssigphase beitragen.

Ein völliges Aufschmelzen der SiO<sub>2</sub>-Aufschüttung wird im untersuchten Temperaturbereich in keinem Fall beobachtet. Dies gilt auch für die Einkristallsubstrate, obwohl in diesem Fall die sich bildende Schmelze nicht abgeführt wird. Zumindest aber entsteht eine zum Glätten der Oberfläche der Aufschüttung ausreichende Menge an Flüssigphase, wie das im Bild 33d zu sehen ist.

Ein Längsschliff (Bild 35) der dort dargestellten Probe wurde an der Cameca-Mikrosonde auf seine Zusammensetzung hin untersucht. An der Grenzfläche zum BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall findet sich zunächst ein ca. 10 µm breiter Saum aus Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Fresnoit. Beide Phasen greifen in etwa kammförmig ineinander. Der Fresnoit setzt sich fort in einen zweiten, ungefähr 10 µm bis 30 µm breiten Bereich hinein, der ausschließlich aus Fresnoit besteht. Im sich daran anschließenden, oberen Gebiet der Aufschüttung wird neben der Hauptphase SiO<sub>2</sub> auch Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Fresnoit nachgewiesen. Der hohe Anteil von SiO<sub>2</sub> bestätigt die bereits aus den Konturbildern (Bild 33, Seite 43) gefolgerte Annahme, daß nur ein Teil der Aufschüttung aufgeschmolzen ist. Offensichtlich ist die entstehende Flüssigphase nicht in der Lage, das gesamte SiO<sub>2</sub> zu lösen. BaTiO<sub>3</sub> ist im gesamten Gebiet der teilweise aufgeschmolzenen Aufschüt-

tion nicht nachweisbar. Der unregelmäßige Aufbau der Kristallisationsstrukturen<sup>33</sup> zeigt auch, daß es sich bei der letztlich entstandenen Flüssigphase weder um ein binäres, noch um ein ternäres Eutektikum handelt, d.h. die im Verlauf des Versuches bis zur Maximaltemperatur von 1260 °C entstandene Schmelze hat weder die Zusammensetzung eines binären, noch die eines ternären Eutektikums.

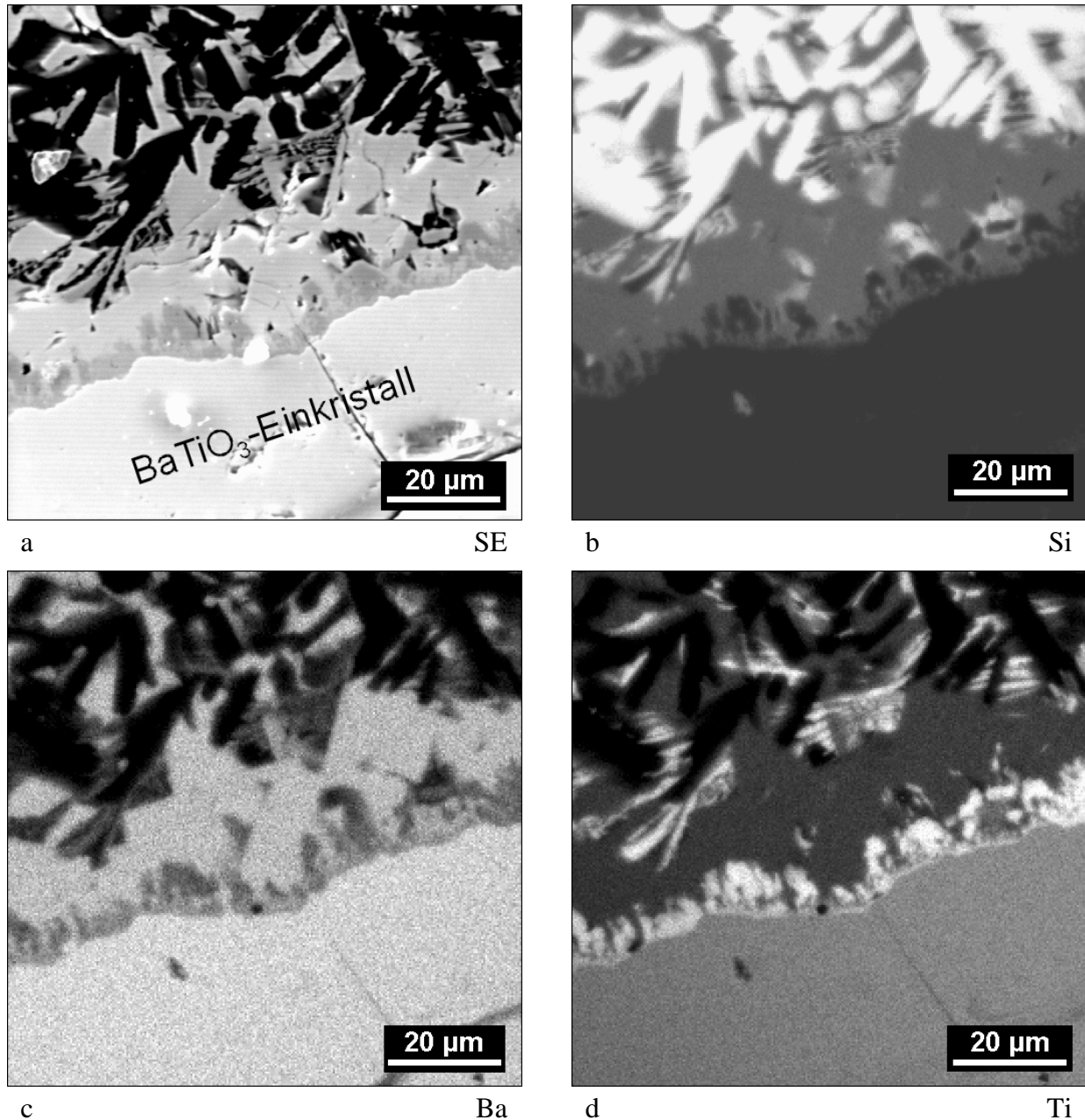


Bild 35: SE- und Elementverteilungsbilder des Kontaktbereichs zwischen SiO<sub>2</sub>-Aufschüttung und BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall

Das bedeutet nicht, daß nicht Teilbereiche solche eutektischen Strukturen aufweisen können. So sind im Bild 35 ober- und unterhalb des Fresnoitbandes regelmäßige Gebiete mit der Phasenfolge Fresnoit-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> zu erkennen.

Diese Ergebnisse sollen im folgenden mit Hilfe des Gibbsschen Dreiecks im Bild 36 diskutiert werden: Da sich die Gesamtzusammensetzung aller gefundenen Phasen auf der Linie

<sup>33</sup> Kristallisationsstrukturen eutektischer Schmelzen - sogenannte eutektische Strukturen - weisen üblicherweise eine regelmäßige Abfolge der erstarrten Phasen auf (vgl. hierzu z.B. [82] und [83]).



"SiO<sub>2</sub>-BaTiO<sub>3</sub>" befinden muß, erfordert die Bildung des ternären TiO<sub>2</sub>-reichen Eutektikums auch die Existenz einer Phase innerhalb der Ba-reichen Hälfte des Dreiecks. Berücksichtigt man die Bildung von Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> im Festphasenbereich, so wird diese Phase der Fresnoit sein. Ein weiteres Indiz für die Entstehung des ternären Eutektikums ist die bereits auf Seite 44 diskutierte Bewegung der Aufschüttung. Da dieses Eutektikum innerhalb des Dreiecks "BaTiO<sub>3</sub>-Fresnoit-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>" liegt, können zumindest die innerhalb des schmalen Saums an der Grenzfläche zum BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall im Bild 35 erkennbaren Strukturen als eutektische Strukturen interpretiert werden. Das Fehlen von isolierten BaTiO<sub>3</sub>-Ausscheidungen in diesem Bereich ist nicht überraschend, da hier die Kristallisation am vorhandenen BaTiO<sub>3</sub>-Substrat günstiger ist als eine homogene Keimbildung.

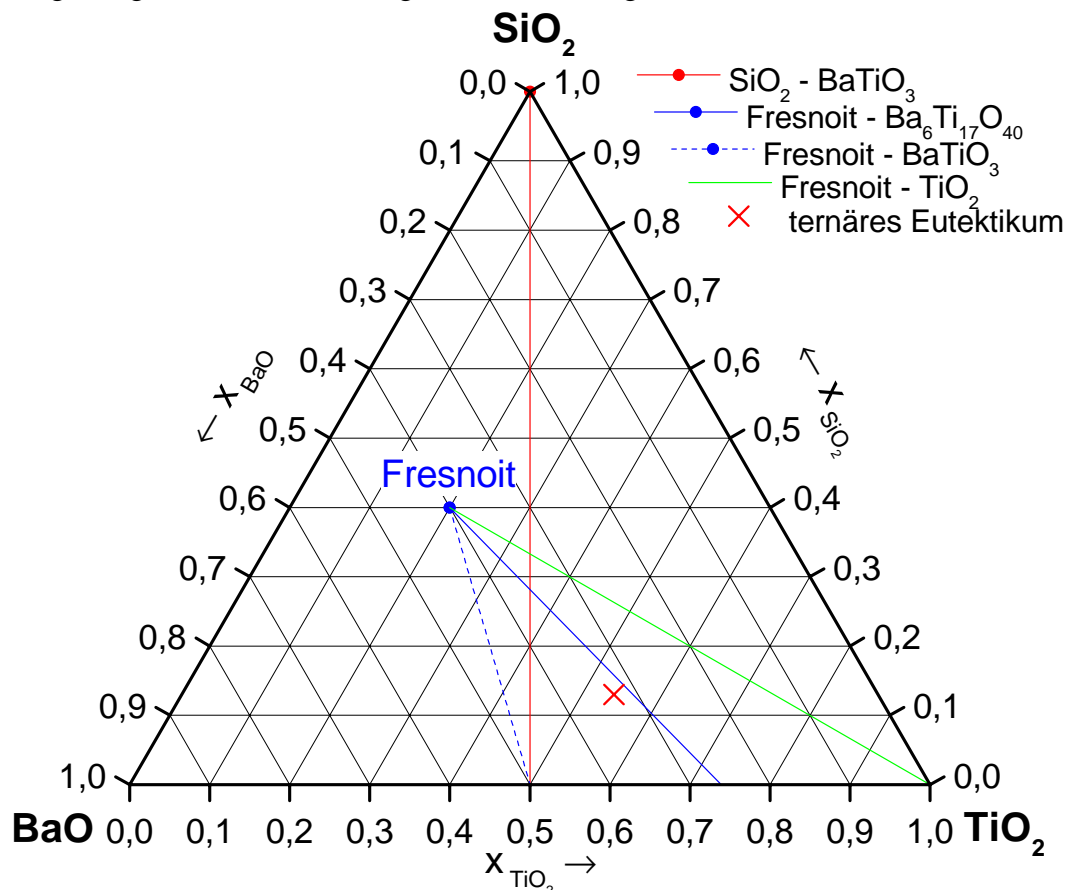


Bild 36: Gibbs'sches Dreieck für das System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Die Schmelze ist folglich durchaus in der Lage BaTiO<sub>3</sub> auszuscheiden, aber eben nicht auf dem Wege einer homogenen Keimbildung. Damit besteht nun auch kein Widerspruch mehr zum Verhalten der SiO<sub>2</sub>-Aufschüttung auf einem BaTiO<sub>3</sub>-Grünling. Das dort beobachtete Auftreten des anomalen Kornwachstums (vgl. Bild 31 auf Seite 41 und die Ausführungen dort) im mit Flüssigphase getränkten Bereich des Grünlings erfordert das Lösen und Wiederausscheiden von Bariumtitanat. Eine homogene Keimbildung ist aber nicht nötig, da die BaTiO<sub>3</sub>-Körner als Keime zur Verfügung stehen. Die bezüglich des anomalen Kornwachstums aktive Flüssigphase muß sich demnach aus den Phasen BaTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Fresnoit aufbauen lassen und muß sich damit innerhalb des Phasendreiecks "BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Fresnoit" befinden.

#### 4.5.2.3. Untersuchung von Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Fresnoit-Aufschüttungen

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die beiden Phasen Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Fresnoit im Kontakt zueinander und zu einem als Substrat verwendeten BaTiO<sub>3</sub>-Grünling im Heizmikroskop untersucht. Dazu wurden zwei Aufschüttungen aus Fresnoit bzw. Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> nebenein-

ander auf einem Grünling plaziert und mit 5 K/min bis 1300 °C aufgeheizt und dann mit 10 K/min abgekühlt. Die Stadien des Aufschmelzens dieser beiden Aufschüttungen zwischen 1287 °C und 1295 °C sind im Bild 37 dargestellt. Im Kontaktbereich zwischen Fresnoit und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  bilden sich offenbar zunächst geringe Mengen einer Schmelze, deren Menisken im Kontaktbereich (vgl. hierzu auch die Ausführungen auf Seite 44) eine Bewegung der beiden Aufschüttkörper gegeneinander - hier ein Anheben des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  - verursachen. Im weiteren Verlauf des Aufheizens erhöht sich der Anteil der Flüssigphase und bei 1295 °C ist bereits eine deutliche Glättung der Oberfläche zu erkennen. Die Kontur der nun zum großen Teil aufgeschmolzenen Aufschüttungen läßt auch keine Zuordnung von Fresnoit und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  mehr zu. Die Verringerung der Höhe bzw. der Fläche des zu diesem Zeitpunkt noch sichtbaren Teils der Aufschüttung deutet auf ein starkes Anlösen des Substrates durch die Schmelze hin. Dies wird bestätigt durch den auf der abgekühlten Probe vorhandenen, deutlichen Krater.

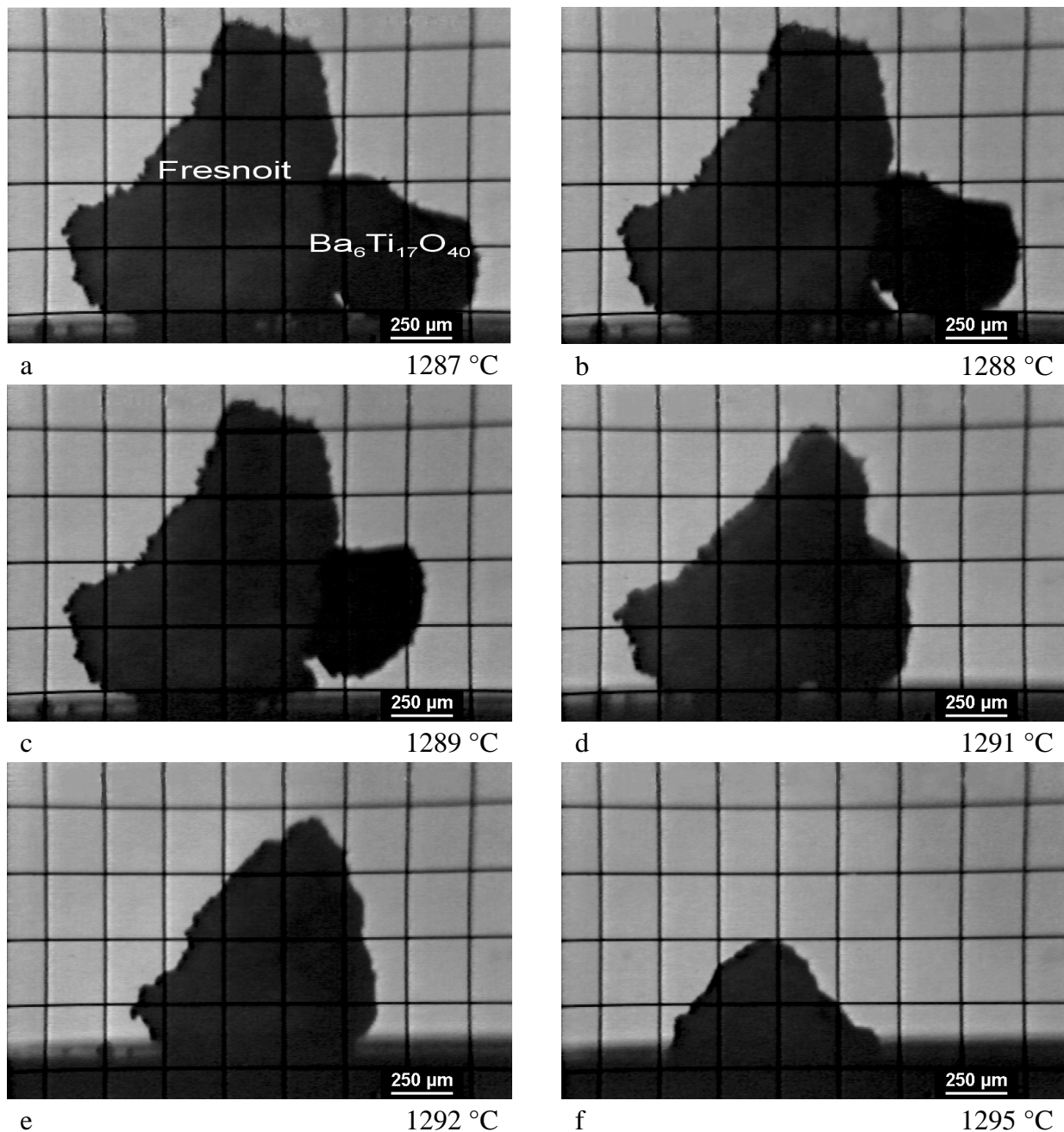


Bild 37: Stadien des Aufschmelzens von zwei Aufschüttungen aus Fresnoit (links) und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (rechts) auf einem Si-freien  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling

Darüber hinaus ist auch hier die Schmelze in einen schmalen Saum um den Krater herum ein-

gedrungen und hat dort - wie im Falle der  $\text{SiO}_2$ -Aufschüttung (vgl. Bild 31 auf Seite 41) - das anomale Kornwachstum ausgelöst (Bild 38). Innerhalb dieses ca. 600  $\mu\text{m}$  bis 700  $\mu\text{m}$  breiten Saumes befinden sich gewachsene Körner mit Durchmessern von etwa 6  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$ .

Der sichtbare Beginn der Ausbildung einer Schmelzphase im Kontaktbereich zwischen Fresnoit und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  bedeutet nicht, daß es sich bei der anfänglichen Flüssigphase um ein Eutektikum zwischen diesen Phasen handelt. Das zeigen Versuche mit der gleichen Aufschüttungskonstellation, aber mit Platin als Substrat. Dort sind bis 1340 °C keinerlei Anzeichen für das Entstehen einer Flüssigphase zu erkennen, d.h. für die Bildung der beobachteten Flüssigphase sind zwingend alle drei Phasen erforderlich.

Da die Konturen im Bild 37 natürlich nur Informationen über die Teile des Kontaktbereiches

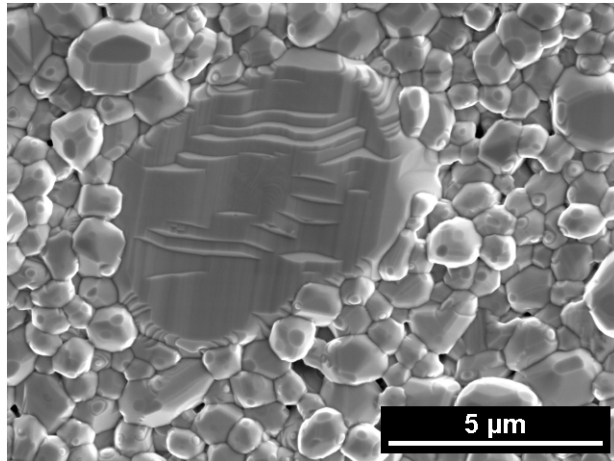


Bild 38: Sinteroberfläche in unmittelbarer Nähe des Kraterrandes (ESEM / Höhenkurve im Bild 37)

zwischen dem Substrat und den Aufschüttungen liefern, deren Umriss zufällig sichtbar sind, kann es nicht verwundern, daß die Entstehung der ersten Mengen an Flüssigphase der Beobachtung entzogen bleibt. Zum Zeitpunkt des in den Teilbildern b und c dokumentierten Anhebens des  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Aufschüttkörpers dürften diese ersten Mengen an Schmelze also längst gebildet worden sein in einem der Beobachtung nicht zugänglichen Bereich, in dem alle drei Phasen in Kontakt miteinander kommen konnten. Die im Bild 37 angegebenen Temperaturen liegen somit deutlich oberhalb der Schmelztemperatur der zuerst entstehenden Mengen an Flüssigphase, zumal die benutzte Aufheiz-

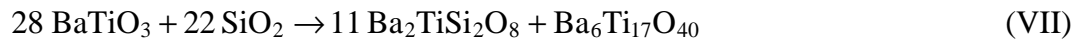
geschwindigkeit von 5 K/min - verglichen mit der sonst verwendeten von 1 K/min - diesen Abstand noch erhöht.

Abgesehen von den aufgeführten Problemen bei der Ermittlung von Schmelzpunkten zeigen die Experimente mit  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Fresnoit-Aufschüttungen klar, daß eine aus den Phasen  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und Fresnoit entstehende Flüssigphase das anomale Kornwachstum auszulösen vermag. Theoretisch ist nicht auszuschließen, daß im ternären System  $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  innerhalb des Phasendreieckes  $\text{BaTiO}_3\text{-Fresnoit-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  neben dem ternären Eutektikum von Guha u. Kolar [69] ein weiteres ternäres Eutektikum vorliegt. Dazu müßte allerdings in diesem Phasendreieck eine kongruent schmelzende, ternäre Verbindung existieren (vgl. hierzu [9], [84], [85], [86] oder [87]). Da von einer solchen Verbindung aber nichts bekannt ist, kann in Anbetracht der bereits diskutierten Ergebnisse davon ausgegangen werden, daß im genannten Phasendreieck nur das ternäre Eutektikum von Guha u. Kolar [69] existiert. Wie bereits diskutiert, vermag dieses Eutektikum nicht, das anomale Kornwachstum auszulösen (vgl. Bild 30 auf Seite 40). Dagegen sollte es sehr wohl in der Lage sein, das Verdichtungsverhalten zu beeinflussen. Infolge der günstigeren Abgleitmöglichkeiten der  $\text{BaTiO}_3$ -Körner untereinander bei Anwesenheit eines Flüssigkeitsfilms zwischen den Körnern, ist in Abhängigkeit von der Menge an Flüssigphase und deren Verteilung im Sinterkörper eine mehr oder weniger deutliche Erhöhung der Schwindungsrate zu erwarten. Das wiederum wird u.a. beeinflußt vom Betrag der  $\text{SiO}_2$ -Zugabe, von deren Verteilung im Grünling und von dem bis zum Entstehen der Schmelze erreichten Phasenbestand. Der für die Erhöhung der Schwindungsrate in Frage kommende Temperaturbereich kann näherungsweise eingeschränkt werden auf Temperaturen zwischen 1195 °C (Schmelzpunkt des ternären Eutektikums nach Guha und Kolar [69]) und 1270 °C (Abfall der Höhenkurve im Bild 29 auf Seite 40). Tatsächlich sind von Völtzke u. Abicht [88] in diesem Temperaturbereich für Proben mit  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Zugaben deutlich höhere Schwindungsraten beobachtet worden als für solche mit  $\text{TiO}_2$ -

Zusätzen.

Zusammenfassend ergibt sich damit für die Entwicklung der in BaTiO<sub>3</sub>-Sinterkörpern mit SiO<sub>2</sub>-Zusätzen lokal entstehenden Schmelze und ihre Wirkung auf Verdichtung und Kornwachstum folgendes Bild:

Schon im Temperaturbereich des Festphasensinterns wird sich an den Kontaktstellen zwischen SiO<sub>2</sub> und BaTiO<sub>3</sub> Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> entsprechend der Reaktionsgleichung



bilden. Bei üblichen Aufheizgeschwindigkeiten von 10 K/min ist keine vollständige Umsetzung zu Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Fresnoit zu erwarten, so daß in den Gebieten, die ursprünglich nur SiO<sub>2</sub> und BaTiO<sub>3</sub> enthielten, alle vier Phasen - BaTiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> und Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - vorliegen dürften.

1. Mit dem Erreichen der eutektischen Temperatur werden sich lokal erste, geringe Mengen der ternären eutektischen Schmelze dort bilden, wo sich die drei Phasen BaTiO<sub>3</sub>, Fresnoit und Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> im gegenseitigen Kontakt befinden. Die Menge dieser Schmelze wird sich mit steigender Temperatur weiter erhöhen bis das gesamte Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> aufgebraucht ist. Zu diesem Zeitpunkt dürfte sich die Zusammensetzung dieser Flüssigphase kaum geändert haben und sollte im wesentlichen noch der des ternären Eutektikums von Guha und Kolar [69] mit einem molaren Verhältnis von BaTiO<sub>3</sub> : Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> : Fresnoit von 2 : 1 : 2,6 entsprechen. Die entstandene Flüssigphase befördert infolge der günstigeren Abgleitmöglichkeiten der BaTiO<sub>3</sub>-Körner untereinander die Verdichtung des Sinterkörpers. Sie ermöglicht in dieser Zusammensetzung aber nicht das anomale Kornwachstum.
2. Mit weiter steigender Temperatur - ab etwa 1270 °C - wird sich die Zusammensetzung der Schmelze infolge des Auflösens von Fresnoit, SiO<sub>2</sub> und BaTiO<sub>3</sub> entsprechend dem Verlauf der Liquidusflächen verschieben. Die so modifizierte Schmelze ermöglicht das anomale Kornwachstum noch unterhalb von 1300 °C.

Die dargelegten Ergebnisse zeigen aber auch ein prinzipielles Problem bei der Interpretation des Einflusses von "ternären" Additiven auf Flüssigphasenbildung und Kornwachstum. Hier sollen unter "ternären" Additiven solche verstanden werden, die mit BaTiO<sub>3</sub> zusammen nicht als quasibinäre Systeme betrachtet werden können, sondern die zwingend im Rahmen eines ternären Systems - im allgemeinen im Rahmen des Systems Additiv-BaO-TiO<sub>2</sub> - behandelt werden müssen. In binären Systemen kann sich die Zusammensetzung der Flüssigphase ausgehend von der Konzentration der eutektischen Schmelze nur durch weiteres Lösen von BaTiO<sub>3</sub> mit steigender Temperatur in Richtung BaTiO<sub>3</sub> verschieben. Im Gegensatz dazu ist in ternären Systemen diese Richtung erst nach dem Auflösen aller anderen nach der Bildung der ternären eutektischen Schmelze übrig bleibenden Bestandteile des Additivs vorgegeben - im Falle von SiO<sub>2</sub>-Zugaben sind das Fresnoit und ggf. SiO<sub>2</sub>. Genau in diesem Temperatur- bzw. Zeitintervall zwischen der Bildung der ternären eutektischen Schmelze und dem Auflösen aller anderen Bestandteile des Additivs aber hat die Flüssigphase in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Wirkungen auf Verdichtung und Kornwachstum, wie für SiO<sub>2</sub> gezeigt wurde. Um die Zusammensetzung der Flüssigphase und deren Löslichkeit für BaTiO<sub>3</sub> ermitteln zu können, wäre die genaue Kenntnis aller Details des ternären, dreidimensionalen Phasendiagramms in diesem Bereich erforderlich. Abgesehen von der fraglichen Einstellung des Gleichgewichts in den lokal aufschmelzenden Bereichen des Sinterkörpers (vgl. hierzu auch die Ausführungen im Abschnitt 2.1) sind diese Details nicht bekannt. Da die Erstellung von ternären Phasendiagrammen mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist, stellt die hier beschriebene Nutzung der Heizmikroskopie eine sehr günstige Möglichkeit dar, die Wirkung von "ternären" Additiven auf Verdichtung und Kornwachstum zu untersuchen.

Bezüglich der Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -haltigen Additiven ergeben sich aus den vorgestellten Experimenten folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Zugabe in amorpher Form bzw. als Precursor sollte außer im Falle von "reinem"  $\text{SiO}_2$  bevorzugt werden gegenüber einer Zugabe von Mischungen, die  $\text{SiO}_2$  bzw. Fresnoit in kristalliner Form enthalten. Nur im ersten Fall kann von vergleichbaren Zusammensetzungen der Flüssigphase in den verschiedenen lokalen Aufschmelzbereichen ausgegangen werden.
2. Additive mit der Zusammensetzung des ternären Eutektikums oder mit einer Zusammensetzung, die einem molaren Verhältnis von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  zu Fresnoit von 1 zu 2,6 entspricht, können das Schrumpfungsverhalten verbessern, nicht aber - bis zu einer Temperatur von  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  - das anomale Kornwachstum befördern.
3. Bei der Zugabe von Fresnoit zu stöchiometrischem Bariumtitanat ist die lokale Bildung einer Flüssigphase unterhalb von  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  nicht zu erwarten, wohl aber bei Verwendung von Bariumtitanat mit  $\text{TiO}_2$ -Überschuß.
4. Der für eine Gefügesteuerung interessante Konzentrationsbereich liegt zwischen 1 : 2,6 und 1 : 11 für das molare Verhältnis von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  zu Fresnoit. Das entspricht der Zugabe des Eutektikums bzw. der von "reinem"  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.5.2.4. Das ternäre System " $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ "

Trotz der zentralen Bedeutung von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  kann diese Phase nicht als Eckpunkt eines binären Randsystems innerhalb des ternären Systems  $\text{BaO}$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  fungieren, da  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  inkongruent schmilzt. Das gilt auch für alle anderen Phasen zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  (vgl. Bild 1 auf Seite 5). Somit kommt als Eckpunkt eines binären Randsystems lediglich  $\text{TiO}_2$  in Frage. Als ternäres Subsystem würde damit das System " $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ " folgen. Das Randsystem  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  wurde in diesem Abschnitt bereits besprochen und als binär identifiziert. Da es am binären Charakter des Randsystems  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  keine Zweifel gibt, muß lediglich noch das System " $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ - $\text{TiO}_2$ " überprüft werden.

Zu diesem System ist kein Phasendiagramm bekannt. Es gibt aber Arbeiten zur Mischkristallbildung von Fresnoit mit  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2$ . Belous et al. [76] fanden, daß Fresnoit bis zu 4 Mol  $\text{TiO}_2$  lösen kann und Coats et al. [89] konnten den partiellen Austausch von Si durch Ti im Fresnoit entsprechend der Formel  $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 0,14$ ) nachweisen.

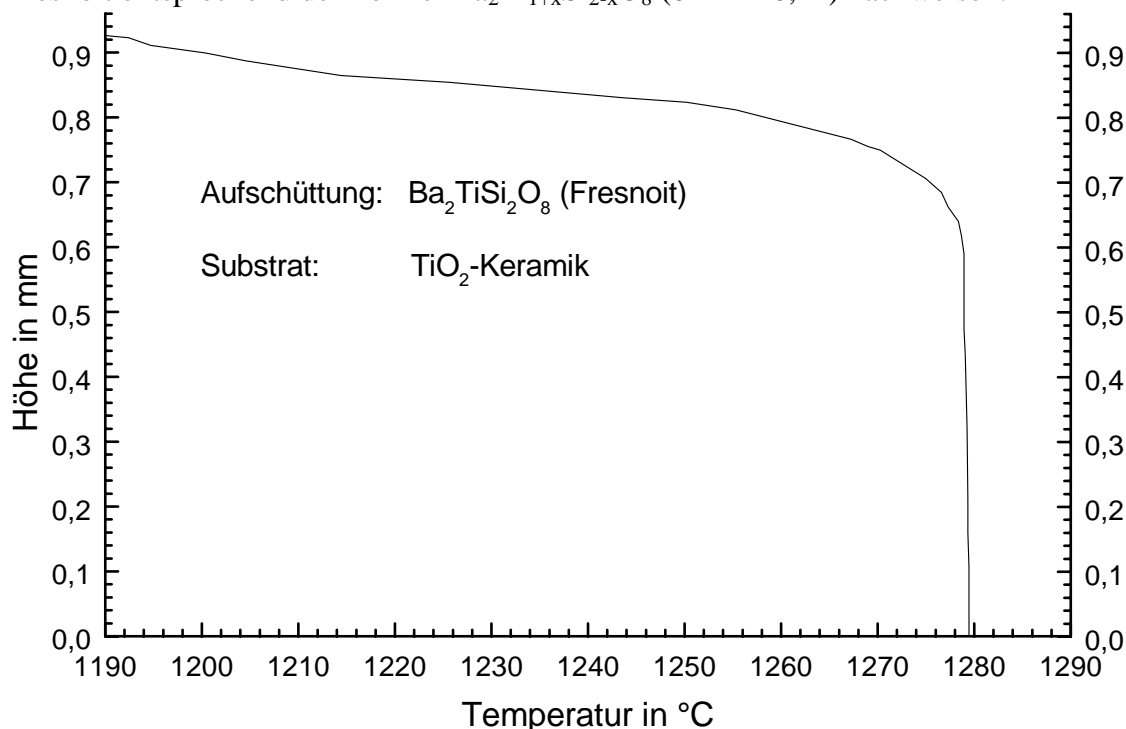


Bild 39: Höhenkurve einer Fresnoit-Aufschüttung auf einem  $\text{TiO}_2$ -Keramiks substrat



Ein ternäres Eutektikum befindet sich im Schnittpunkt der drei eutektischen Rinnen, die von den binären Eutektika der binären Randsysteme ausgehen. Wenn es sich bei dem System "Fresnoit-TiO<sub>2</sub>" um ein binäres Randsystem handelt, dann muß die zugehörige eutektische Rinne dieses System auch schneiden und dort ein binäres Eutektikum bilden.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Anordnung aus Fresnoit-Aufschüttung und TiO<sub>2</sub>-Keramiksubstrat im Heizmikroskop untersucht. Die zugehörige Höhenkurve (Bild 39) zeigt den für die Bildung eines Eutektikums typischen, drastischen Höhenabfall bei etwa 1280 °C. Diese Temperatur liegt nicht nur deutlich über dem Schmelzpunkt des ternären Eutektikums von 1195 °C sondern auch über der vergleichbaren Temperatur des Höhenabfalls für die ternäre eutektische Aufschüttung (vgl. Bild 29 auf Seite 40) von etwa 1270 °C. Damit ist auch die Bedingung erfüllt, daß die eutektische Temperatur des binären Randsystems höher sein muß als die des zugehörigen ternären Eutektikums.

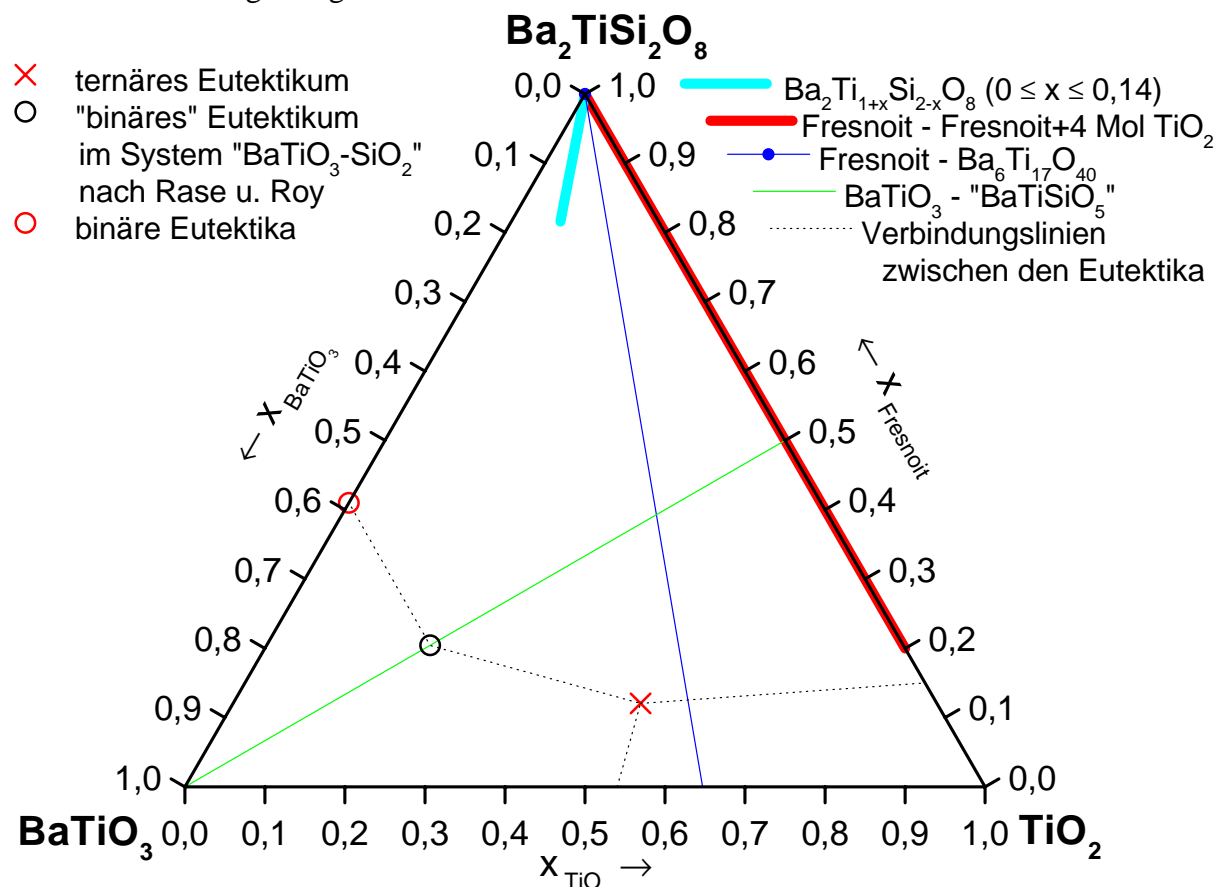


Bild 40: Gibbssches Dreieck für das System "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>"

Wegen dieser Übereinstimmungen soll hier ein erster Vorschlag zur Gestalt des ternären Phasendiagramms "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>" gemacht werden unabhängig davon, ob es sich bei dem System "Fresnoit-TiO<sub>2</sub>" tatsächlich um ein binäres Randsystem handelt oder nicht. Im Gibbsschen Dreieck dieses Systems sind im Bild 40 neben den bisher bekannten Mischkristallbereichen auch die Eutektika eingezeichnet.

Das von Rase u. Roy [71] für das System "BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" ermittelte Eutektikum zwischen BaTiO<sub>3</sub> und "BaTiSiO<sub>5</sub>" liegt bzgl. der eutektischen Temperaturen zwischen dem ternären Eutektikum (1195 °C) und dem binären Eutektikum im System BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1347 °C). Dieser Sachverhalt und die Lage dieses "Eutektikums" in unmittelbarer Nähe der - im Bild 40 nicht eingezeichneten - Verbindungslinie zwischen dem binären und dem ternären Eutektikum lassen einen Verlauf der eutektischen Rinne zwischen dem ternären Eutektikum und dem binären Randsystem BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> durch eben dieses "Eutektikum" erwarten. Damit können zumindest die im Bereich zwischen BaTiO<sub>3</sub> und "BaTiSiO<sub>5</sub>" von Rase und Roy [71]

gefundenen Daten einem - nicht quasibinären - Schnitt zwischen  $\text{BaTiO}_3$  und einer Zusammensetzung aus 50 mol%  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  und 50 mol%  $\text{TiO}_2$  innerhalb eines ternären Phasendiagramms zugeordnet werden. Als Verbindungslinien zwischen den einzelnen eutektischen Punkten im Bild 40 wurden bewußt Geraden gewählt, um klarzustellen, daß außer den verwendeten Punkten keine weiteren Erkenntnisse zum Verlauf der eutektischen Rinnen vorliegen. Darüber hinaus ist auch der Endpunkt für das System  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ - $\text{TiO}_2$  nicht bestimmt worden. Er sollte aber außerhalb des Mischkristallgebietes zwischen Fresnoit und  $\text{TiO}_2$  und damit unterhalb von 20 mol%  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  liegen.

Das Phasendiagramm für das System " $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ " hat eine zentrale Bedeutung nicht nur für das Kornwachstum sondern auch für das Schrumpfungsverhalten von  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken mit  $\text{SiO}_2$ -haltigen Additiven. So fand Völtzke [55] für Fresnoit die geringste Aktivierungsenergie verglichen mit den anderen von ihm untersuchten Additiven. Er erklärt das mit einem viskosen Korngrenzgleiten, das Gleitprozesse ganzer  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel und damit hohe Schrumpfraten erlaubt. Schon das Vorhandensein von geringen Beträgen an Flüssigphase zwischen den  $\text{BaTiO}_3$ -Partikeln ist eine mögliche Erklärung für die angenommene geringe Viskosität und damit für das viskose Gleiten der  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel.

#### 4.6. Der Auswachseffekt

Ein überraschender Effekt, beobachtet an der Kombination Grünling - eutektische Aufschüttung, eröffnet die Möglichkeit, Aussagen zum zeitlichen Verlauf des Kornwachstums zu treffen. Dieser Effekt - im weiteren als Auswachseffekt bezeichnet - ist dadurch gekennzeichnet, daß Material aus dem Bereich des Grünlings, in den zuvor die externe Schmelze eingesunken war, wieder aus dem Grünling "herauswächst". Bezüglich der Höhenkurve (vgl. Abschnitt 4.1) bedeutet das, daß der Verringerung der Höhe beim Einsinken der Schmelze bis nahezu auf die Nulllinie ein erneutes Anwachsen der Höhe im weiteren Verlauf folgt. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß dieser Auswachseffekt mit dem Kornwachstum im Grünling korreliert und daß die externe Flüssigphase als Detektor für das Kornwachstum genutzt werden kann.

Das als Auswachseffekt bezeichnete Verhalten von eutektische Schmelzen bildenden Aufschüttungen auf  $\text{BaTiO}_3$ -Grünlingen soll zunächst am Beispiel einer Aufschüttung mit der Zusammensetzung des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  erläutert werden.

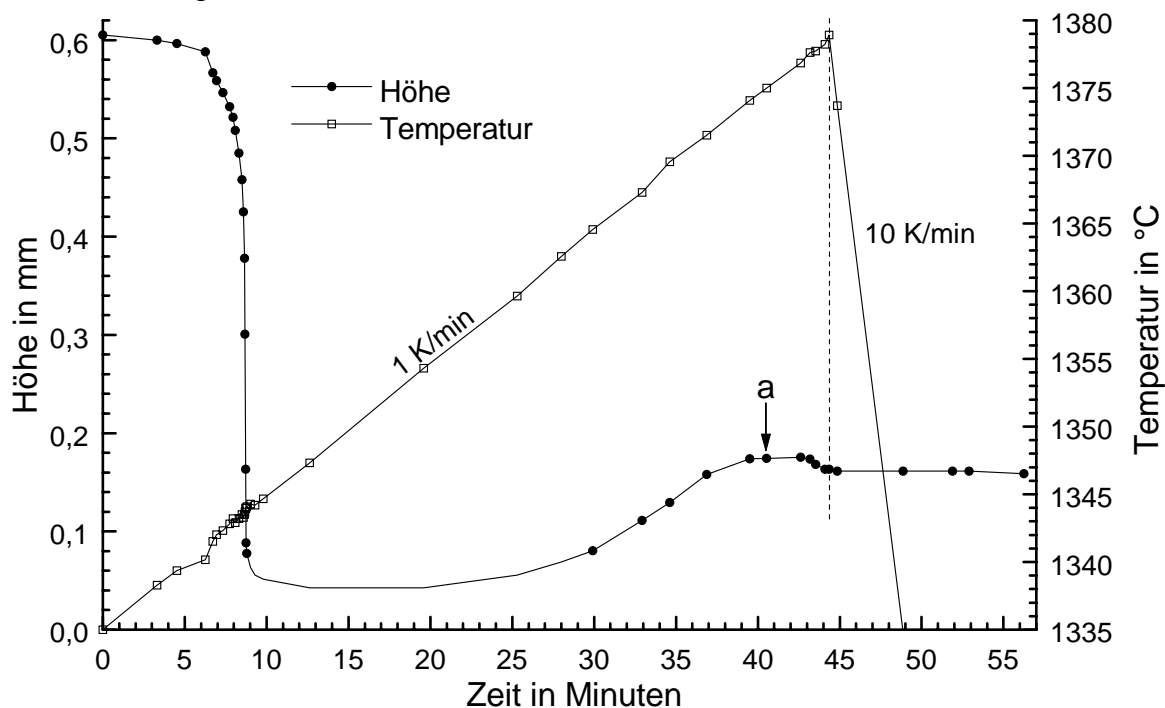


Bild 41: Höhenkurve (Höhe - Zeit) der eutektischen Aufschüttung  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf einem Si-freien  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling [P15] (a bezeichnet die Position von Bild 42)

Diese Probe wurde auch nach dem Aufschmelzen und Einsinken der Aufschüttung weiter mit 1 K/min aufgeheizt. Der in der Aufheizphase beobachtete Anstieg der Höhe ist in der zugehörigen Höhenkurve deutlich nachzuweisen (Bild 41). Die Umrisse dieses "herausgewachsenen" Gebietes sind im Bild 42 für den maximalen Höhenanstieg zu sehen. Der Grünling ist nach diesem Heizregime im Randbereich vollständig gewachsen, wie die Aufnahmen der abgekühlten Probe (Bild 43) zeigen; außerdem ist die Beschränkung des ausgewachsenen Gebietes auf den Zentralbereich des Grünlings gut erkennbar. Dieser Auswachseffekt tritt nicht nur bei Sinterregimes auf, wie dem eben aufgeführten mit einer derartig hohen Maximaltemperatur, sondern auch bei üblichen mit Haltezeiten von etwa 1 h und Haltetemperaturen leicht oberhalb der eutektischen Temperatur.

Der Auswachseffekt hat seine Ursache nicht in Reaktionen innerhalb der Aufschüttung, wie Versuche mit Platinfolie als Substrat zeigten; hier sind außer dem Aufschmelzen der Aufschüttung keine weiteren Reaktionen zu beobachten. Auch Experimente mit  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen und fertig gesinterter Bariumtitanatkeramik, d.h. solcher mit vollständigem Kornwachstum, als Substrat ließen oberhalb des Aufschmelzens der Aufschüttung keine weiteren



Effekte mehr erkennen. Der Auswachseffekt ist auch nicht verbunden mit Dimensionsänderungen des Sinterkörpers, da sich weder Höhe noch Durchmesser in dem interessierenden Bereich ändern - zumindest liegen mögliche Änderungen unterhalb des Auflösungsvermögens des Mikroskops und wären dann so klein, daß sie die Volumenerhöhung im "ausgewachsenen" Gebiet nicht erklären könnten. Das bisher Gesagte führt zu der Schlußfolgerung, daß dieser Effekt unmittelbar mit Vorgängen im Sinterkörper selbst zusammenhängen muß. Die weiter unten vorgestellten Experimente mit eutektischen Aufschüttungen - insbesondere die, bei denen mit unterschiedlichen Haltezeiten gearbeitet wird - zeigen darüber hinaus, daß

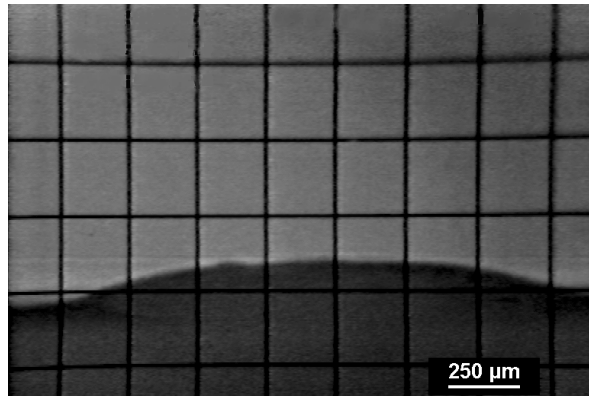
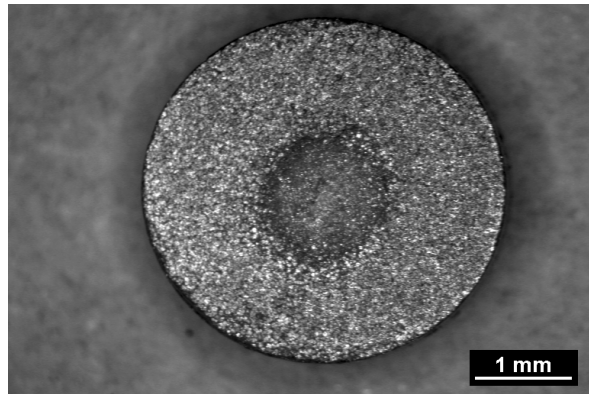


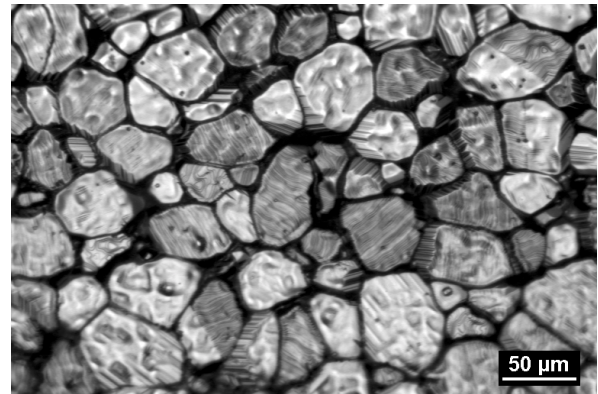
Bild 42: Konturen der Probe [P15] zu der im Bild 41 mit a gekennzeichneten Position (1375 °C)

immer dann, wenn der Auswachseffekt auftritt, auch ein Gefüge mit für das Flüssigphasensintern von Bariumtitanat typischen Kornformen und -durchmessern im Randbereich der (abgekühlten) Probe anzutreffen ist.



a

Übersicht



b

Randbereich

Bild 43: Oberfläche der abgekühlten Probe aus eutektischer Aufschüttung  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und Si-freiem  $\text{BaTiO}_3$ -Grünling [P15]

Dies legt die Vermutung eines Zusammenhanges zwischen dem Auswachseffekt und Vorgängen innerhalb des Sinterkörpers nahe, die während des Flüssigphasensinterprozesses - dessen Resultat ja die beobachteten, gewachsenen Körner sind - ablaufen. Bestätigt wird diese Hypothese durch negative Resultate bei Versuchen mit überdotierten Grünlingen, in denen infolge der bereits besprochenen Dotierungs- und der damit verbundenen Korngrößenanomalie (vgl. Abschnitt 2.5) das Kornwachstum unterdrückt wird. Hier führt das Ausbleiben des Kornwachstums auch zum Ausbleiben des Auswachseffektes!

#### 4.6.1. Versuche mit überdotierten Grünlingen

Überdotierte Grünlinge zeigen die bekannte Dotierungs- und die damit verbundene Korngrößenanomalie (vgl. Abschnitt 2.5), d.h. das an nicht oder normal dotierten Grünlingen beobachtete, durch das Flüssigphasensintern verursachte Kornwachstum wird in überdotierten Grünlingen unterdrückt.

An diesem Fakt ändert auch der Einsatz einer aus der eutektischen, nicht dotierten Aufschüttung entstehenden, externen Flüssigphase nichts, wie die entsprechenden Aufschmelzversuche zeigen. Im Bild 44 sind zum Vergleich die Höhenkurven einer nicht dotierten, eutektischen Aufschüttung auf einem normal dotierten Grünling und einem überdotierten Grünling dargestellt. Aus dieser Abbildung geht zunächst klar hervor, daß auch der Auswachseffekt bei

der Probe mit dem überdotierten Grünling unterdrückt wird, obwohl diese wesentlich höher geheizt wurde als die mit dem normal dotierten Grünling. Die Verringerung der Höhe nach dem Aufschmelzen bis auf Null entspricht hier dem vollständigen Einsinken der Schmelze in den Sinterkörper.

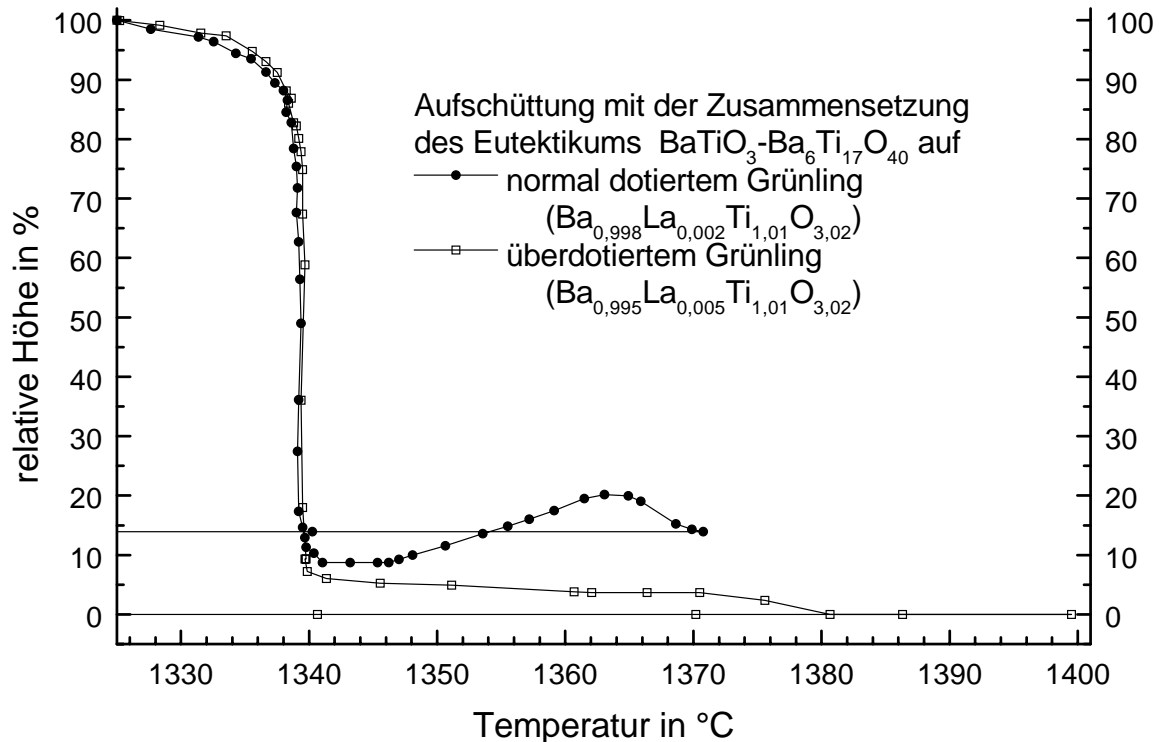


Bild 44: Höhenkurven (Bezugstemperatur: 1325 °C) einer nicht dotierten eutektischen Aufschüttung auf einem normal dotierten (0,2 mol% La) [P16] und einem überdotierten (0,5 mol% La) Grünling [P17]

Auf der Oberfläche dieses Sinterkörpers sind kaum Spuren der Flüssigphase zu erkennen (vgl. Bild 45). Auf jeden Fall ist im Zentralbereich der Tablette - dort, wo sich zuvor die Schmelze befand - nichts dem Aussehen der normal dotierten Probe, deren Erscheinungsbild etwa dem

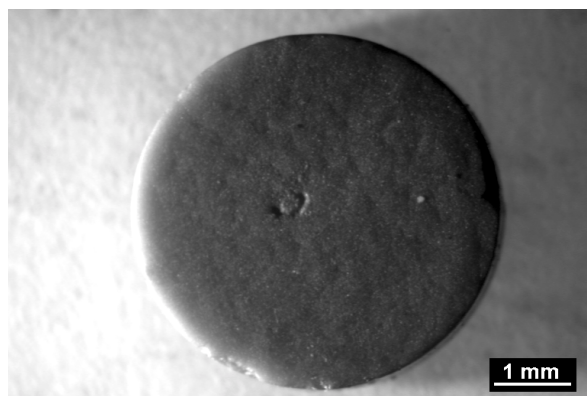


Bild 45: Oberfläche<sup>34</sup> einer abgekühlten Probe (eutektische Aufschüttung auf überdotiertem Grünling [P17] / Höhenkurve im Bild 44)

im Bild 43a entspricht, Vergleichbares zu erkennen. Andererseits war diese Tablette nach dem Versuch fest an dem als Unterlage benutzten Platintiegel angeklebt und an der Unterseite des Sinterkörpers war deutlich eine Flüssigphase auszumachen. Da diese Probe auch nicht das für das Flüssigphasensintern typische Gefüge zeigt, wie ein Vergleich von Bild 46 mit Bild 43b verdeutlicht (ein ähnliches Gefüge weist auch der Randbereich der normal dotierten Probe auf), kann man annehmen, daß zumindest ein Teil der externen Flüssigphase durch die Tablette hindurch gelaufen ist, ohne die Körner nennenswert anzulösen. Das ist aber zunächst überraschend, da die eutektische

Schmelze bei Überschreiten der eutektischen Temperatur durchaus weitere Mengen an  $\text{BaTiO}_3$  entsprechend dem Anstieg der zugehörigen Liquiduslinie im Phasendiagramm zu

<sup>34</sup> Um die Strukturen der Oberfläche stärker hervortreten zu lassen, wurde hier schräg von der linken Seite aus beleuchtet.

lösen vermag, wie das einerseits natürlich aus dem Phasendiagramm (Bild 1, Seite 5) zu ersehen ist, und wie es andererseits auch bei allen anderen (normal bzw. nicht dotierten) Grün-

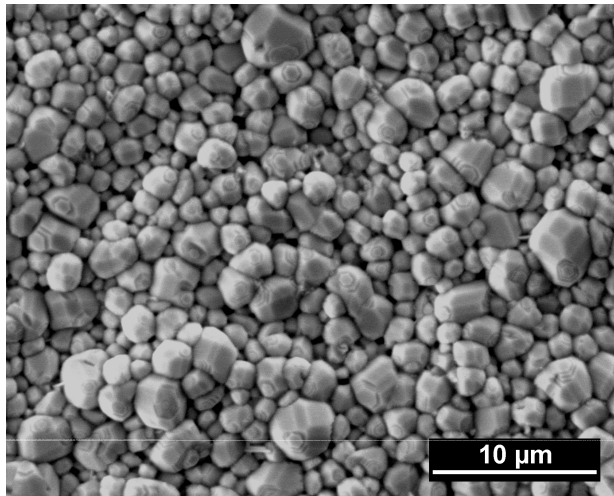


Bild 46: SE-Aufnahme der Oberfläche der überdotierten Probe [P17] aus Bild 45

aus der Bildung des Eutektikums resultiert, unterscheiden sich die Befunde nicht von den oben beschriebenen für Proben mit nicht dotierten Aufschüttungen auf überdotierten Grünlingen. Insbesondere sind bis 1400 °C ebenfalls keinerlei Anzeichen für eine nennenswerte Löslichkeit der BaTiO<sub>3</sub>-Körner in der eutektischen Schmelze zu erkennen. Darüber hinaus

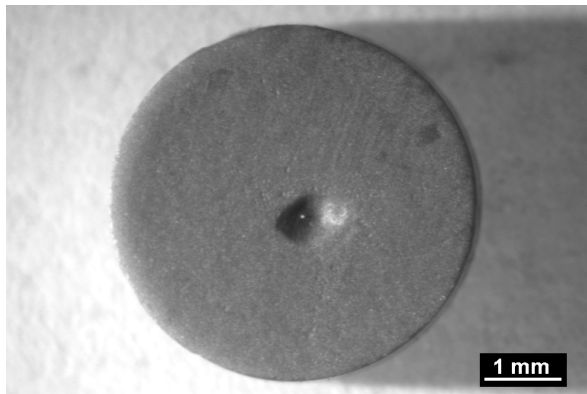


Bild 47: Oberfläche<sup>34</sup> einer abgekühlten Probe (Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Aufschüttung auf überdotiertem Grünling [P18] / Höhenkurve im Bild 48)

aus der Bildung des Eutektikums resultiert, unterscheiden sich die Befunde nicht von den oben beschriebenen für Proben mit nicht dotierten Aufschüttungen auf überdotierten Grünlingen. Insbesondere sind bis 1400 °C ebenfalls keinerlei Anzeichen für eine nennenswerte Löslichkeit der BaTiO<sub>3</sub>-Körner in der eutektischen Schmelze zu erkennen. Darüber hinaus sind auch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit für die Formierung des flüssigen Eutektikums und der eutektischen Temperatur kaum Unterschiede zwischen dem System "La-modifiziertes BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>" und dem nicht modifizierten zu erwarten, wie der Vergleich der Höhenkurven zu Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Aufschüttungen auf undotierten und überdotierten Grünlingen im Bild 48 erkennen läßt. Damit dürften sich die Änderungen am Phasendiagramm für das La-modifizierte<sup>35</sup> System im bereits erwähnten Bereich tatsächlich auf den wesentlich stärkeren Anstieg der Liquiduslinie beschränken. Außerdem ist aus der Darstellung der Grünlingsdurchmesser gegen die Sintertemperatur im Bild 48 zu ersehen, daß die Schwindung sowohl für die nicht als auch für die überdotierte Probe bereits vor dem Einsetzen der Flüssigphasenbildung abgeschlossen ist. Die Höhenkurve für die Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Aufschüttung auf dem undotierten Grünling zeigt auch hier klar den Auswachseffekt, während dieser - ebenso wie das für das Flüssigphasensintern von BaTiO<sub>3</sub> typische Kornwachstum - für die gleiche Aufschüttung auf dem überdotierten Grünling unterdrückt wird.

Die vorgestellten Experimente zeigen, daß ein ausreichender Zuwachs der Löslichkeit des Basismaterials in der Schmelze neben der Präsenz von geeigneten Keimen eine entscheidende Voraussetzung für das Auftreten des anomalen Kornwachstums ist. Ein Ergebnis, das auch im Rahmen der Behandlung von SiO<sub>2</sub> als Additiv im Abschnitt 4.5.2 erzielt wurde. Dieser Zuwachs wird bei einer flach ansteigenden Liquiduslinie schon bei Temperaturen erreicht werden

<sup>35</sup> Diese Aussagen gelten zunächst natürlich nur für die hier untersuchte Überdotierung mit 0,5 mol% La.

können, die moderat oberhalb der eutektischen Temperatur liegen und bei einem steilen Anstieg der Liquiduslinie entsprechend erst bei Temperaturen weit oberhalb der eutektischen.

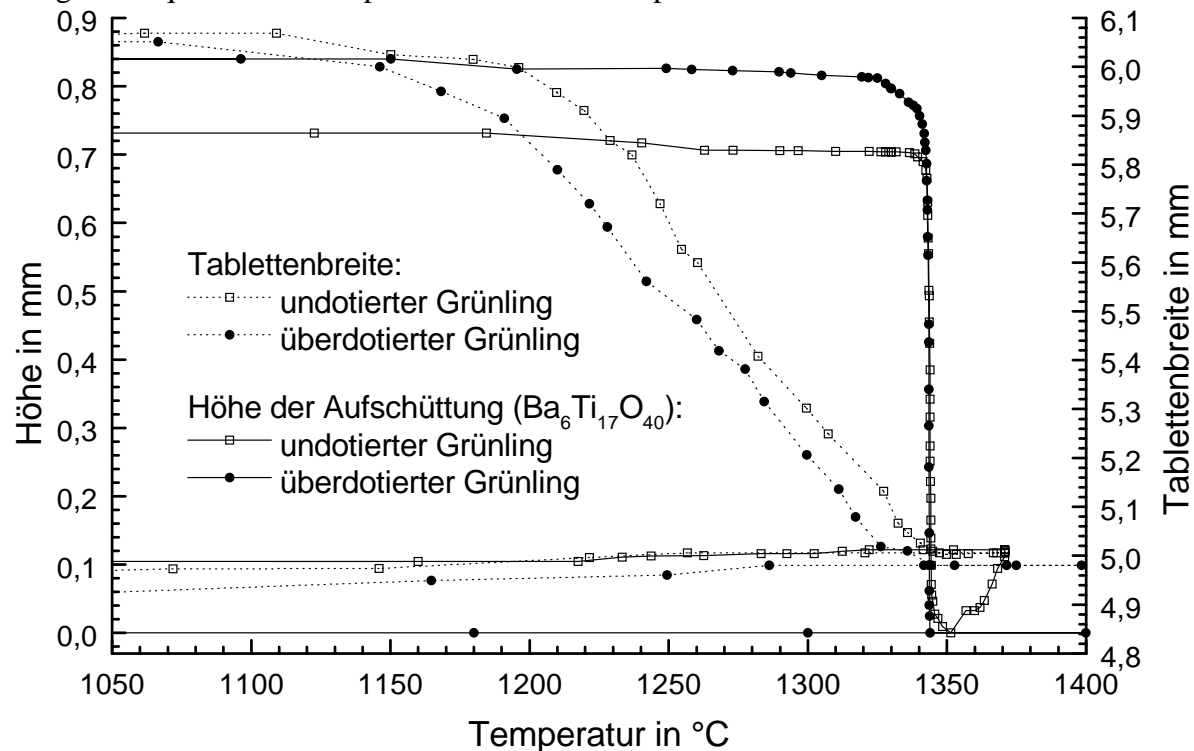


Bild 48: Darstellung der simultan aufgenommenen Durchmesser der Grünlinge (Tablettenbreite) und der Höhen der zugehörigen  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ -Aufschüttungen für einen undotierten [P19] und einen mit 0,5 mol% La überdotierten Grünling [P18]

Letzlich entscheidend ist also die Differenz  $\Delta c = c_S - c_E$  aus der Löslichkeit bei der Sintertemperatur und der Löslichkeit am eutektischen Punkt, die einen aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht zu quantifizierenden, positiven Wert erreichen muß.

#### 4.6.2. Das Auslaufen der Flüssigphase während des Sinterprozesses

Das Auslaufen der Flüssigphase während des Sinterns von Bariumtitanatkeramik ist ein bekannter Effekt, dem in der Praxis dadurch begegnet wird, daß zwischen den Boden der üblicherweise verwendeten Sinterkorundschalen und die  $\text{BaTiO}_3$ -Tabletten eine Unterlage aus  $\text{ZrO}_2$  gebracht wird, die in der Lage ist, diese Flüssigphase aufzunehmen. Dazu können eine Schicht aus  $\text{ZrO}_2$ -Pulver oder auch  $\text{ZrO}_2$ -Fasermaterialien (Filz und Gewebe) benutzt werden. Systematische Untersuchungen zu dieser Thematik sind offenbar kaum publiziert worden. Dem Autor ist nur eine einzige Veröffentlichung [90] bekannt, die diesen Effekt - allerdings nur am Rande - behandelt. Dort werden nur Experimente zum Flüssigphasenverlust von mit Bornitrid modifizierter Bariumtitanatkeramik vorgestellt. Da Bornitrid im Rahmen dieser Arbeit nicht als Additiv verwendet wurde, mußten eigene Untersuchungen zum Auslaufen der Flüssigphase durchgeführt werden, um die Arbeitshypothese eines Zusammenhanges zwischen diesem Auslaufen und dem Auswachseffekt zu verifizieren.

Die Auslaufversuche wurden in einem Widerstandsofen der Firma Netzsch mit kleinen Korundschalen durchgeführt. Jeweils zwei Grünlinge ( $\varnothing$  12 mm) wurden in der Sinterschale in Längsrichtung angeordnet. Als Unterlage dienten entweder  $\text{ZrO}_2$ -Pulver,  $\text{ZrO}_2$ -Filz oder zwei Lagen  $\text{ZrO}_2$ -Gewebe (Zirconia ZYK-15)<sup>36</sup>. Diese Sinterschale wurde während des Heizens immer mit einer gleichartigen abgedeckt. Das  $\text{ZrO}_2$ -Pulver wurde vor der Benutzung als Unterlage zusammen mit der Sinterschale für 2 h bei 1400 °C deaktiviert. Vor Beginn der

<sup>36</sup> Gossler KG, Feuerfest- und Isoliertechnik, 21465 Reinbek



Sinterversuche wurden alle drei Anordnungen komplett (untere Sinterschale, entsprechende Unterlage, beide Grünlinge und obere Sinterschale) bei 500 °C für 2 h getempert. Nach dem Abkühlen wurden die Anfangsmassen ermittelt ( $m_{\text{Tab}}$ : Masse jeder einzelnen Tablette;  $m_{\text{Unt}}$ : Masse des unteren Tiegels und der Unterlage,  $m_{\text{ges}}$ : Gesamtmasse aus unterem Tiegel, Unterlage und Tabletten). Gesintert wurde mit einem einheitlichen Regime ( $50 \uparrow 250 \text{ 0} = 5 \uparrow 750 \text{ 0} = 10 \uparrow$ )<sup>37</sup> bis zur Sintertemperatur. Nach der entsprechenden Haltezeit wurde mit 10 K/min bis 700 °C linear abgekühlt ( $10 \downarrow 700 \text{ 0} =$ ); danach wurde die Heizung abgeschaltet und gewartet, bis der Ofen die Raumtemperatur erreicht hatte (Ofenabkühlung). Dann erfolgte die erneute Bestimmung der o.g. Massen, wobei versucht wurde, an den Tabletten haftende Teile der Unterlage sorgfältig zu entfernen und der Masse dieser zuzuordnen. Aus den Differenzen zwischen zusammengehörigen Werten der Anfangs- und der Endmasse kann der Masseverlust der Tabletten  $\Delta m_{\text{Tab}}$  und der Massegewinn der Unterlage  $\Delta m_{\text{Unt}}$  berechnet werden.

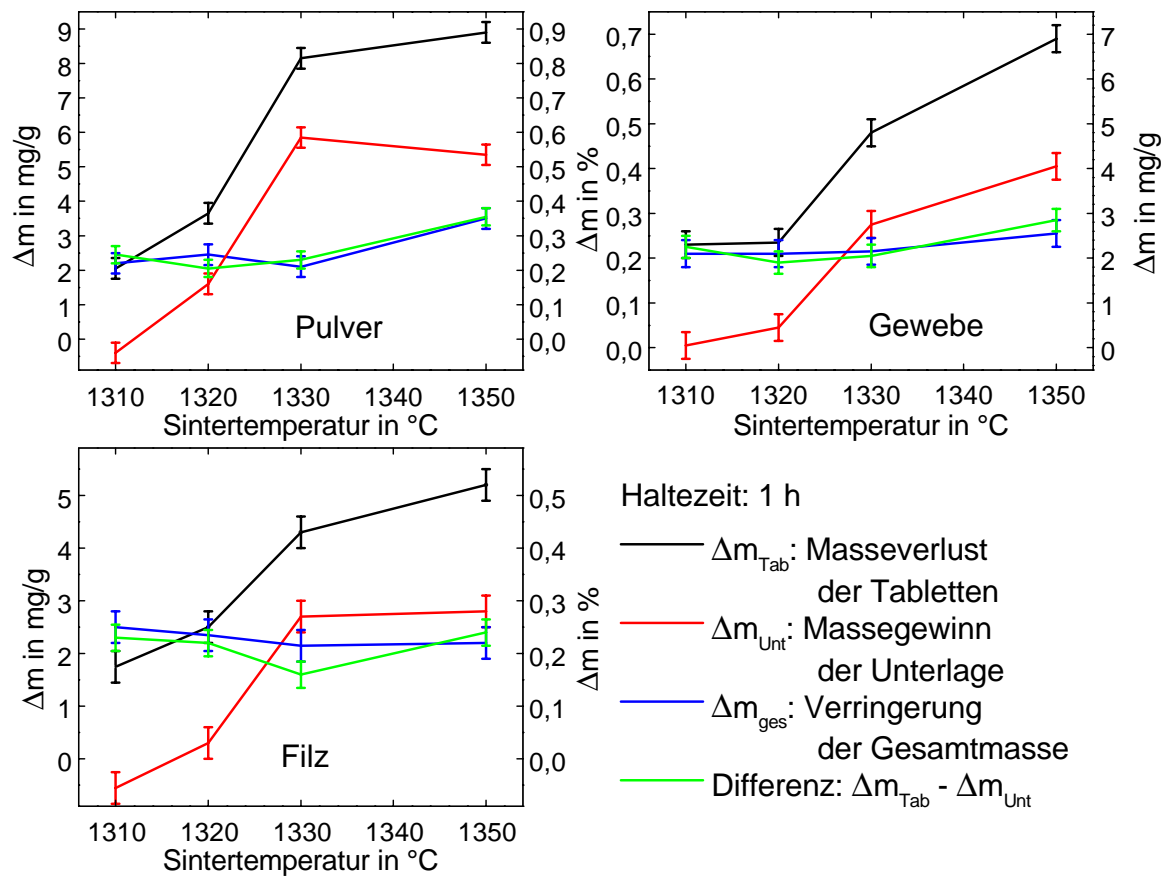


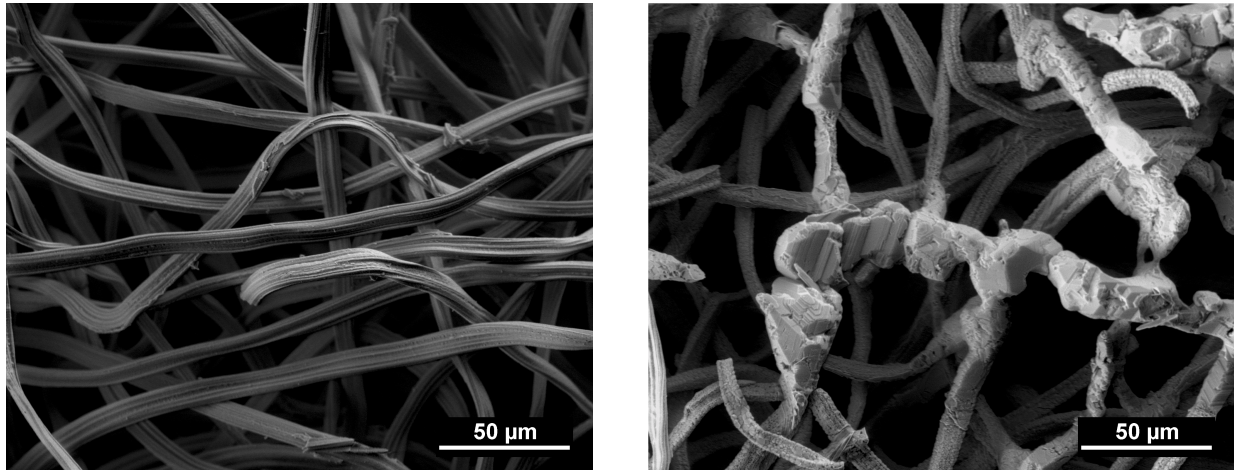
Bild 49: Masseänderungen an La-dotierter BaTiO<sub>3</sub>-Keramik auf verschiedenen Unterlagen nach einer Haltezeit von 1 h in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Im Bild 49 sind die Ergebnisse für eine La-dotierte Bariumtitanatkeramik ( $\text{La}_{0,002}\text{Ba}_{0,998}\text{Ti}_{1,01}\text{O}_{3,02}$ ) für eine Haltezeit von 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen und für die o.g. Unterlagen dargestellt. Die relativen Massenangaben in dieser Abbildung beziehen sich auf die Gesamtmasse beider Tabletten nach dem Tempern bei 500 °C und wurden auf eine Tablettenmasse von 1 g (das entspricht in etwa der tatsächlichen Masse einer Tablette) bzw. in Masse% umgerechnet.

Wenn außer dem Auslaufen der Flüssigphase aus den Tabletten in die Unterlage keine weiteren Masseänderungen zu berücksichtigen wären, müßte der Masseverlust der Tabletten  $\Delta m_{\text{Tab}}$  dem Massegewinn der Unterlage  $\Delta m_{\text{Unt}}$  entsprechen. Das ist aber für keine der verwendeten Unterlagen der Fall, da die Temperung bei 500 °C nicht ausreicht, den organischen Binder restlos auszubrennen. Das Bild 49 zeigt, daß die Differenz ( $\Delta m_{\text{Tab}} - \Delta m_{\text{Unt}}$ ) zwischen dem

<sup>37</sup> zur Bezeichnungsweise der Heizregimes vgl. Abschnitt 6.8 im Anhang

Masseverlust der Tabletten und dem Massegewinn der Unterlage schon ab der Sintertemperatur von 1310°C nahezu konstant bleibt und im Rahmen der Meßunsicherheiten mit der Verringerung der Gesamtmasse  $\Delta m_{\text{ges}}$  von unterem Tiegel, Unterlage und Tabletten übereinstimmt. Damit ist klar, daß der bereits erwähnte Masseverlust infolge des Ausbrennens von Binderresten und möglichen weiteren Prozessen (z.B. der Umsetzung von  $\text{BaCO}_3$ -Resten) im untersuchten Temperaturbereich (1310 °C - 1350 °C) keine Rolle mehr spielt und die in diesem Bereich beobachteten Masseänderungen im wesentlichen einem Massetransfer zwischen Tabletten und Unterlage zuzuordnen sind.



a Bereich neben der Tablette (ungestört)      b Bereich direkt unter der Tablettenmitte  
Bild 50: SE-Aufnahmen des als Unterlage für die Sinterung bei 1350 °C (zugehörige Masseänderungen im Bild 49 bzw. Bild 51) verwendeten  $\text{ZrO}_2$ -Filzes

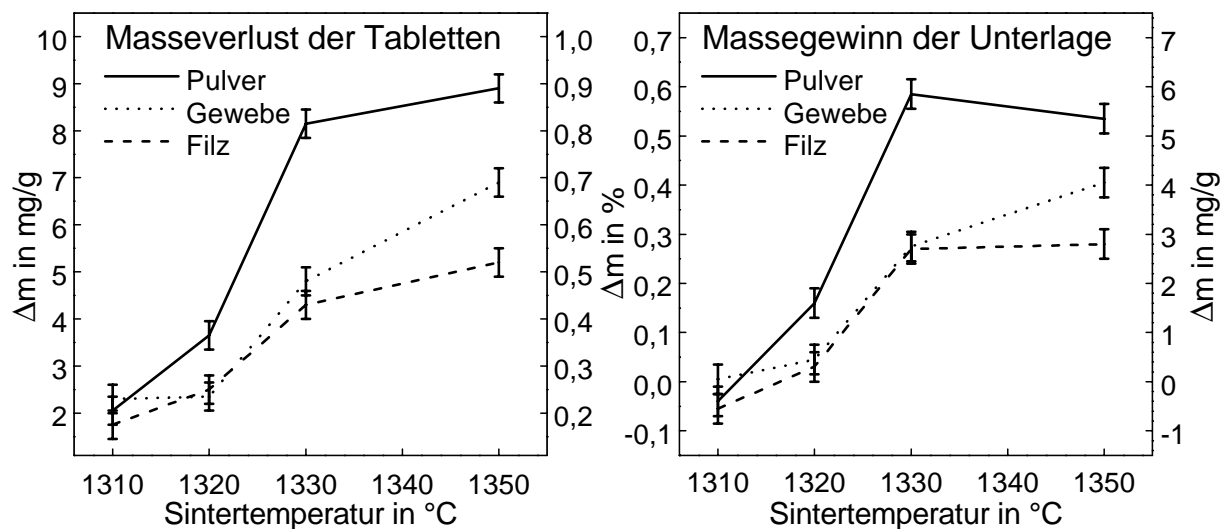


Bild 51: Masseänderungen an La-dotierter  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik nach einer Haltezeit von 1 h in Abhängigkeit von der Sintertemperatur mit der verwendeten Unterlage als Parameter

Lediglich für den Fall von Pulver als Unterlage ist bei 1350 °C eine Verringerung des Massegewinns der Unterlage, verbunden mit einem Anstieg von  $\Delta m_{\text{ges}}$  (da  $\Delta m_{\text{ges}}$  als Masseverlust definiert ist, entspricht das einer Abnahme der Gesamtmasse) festzustellen, der oberhalb der Meßunsicherheiten liegt. Wegen der kleineren Korndurchmesser des  $\text{ZrO}_2$ -Pulvers gegenüber den Faserdurchmessern der textilen Unterlagen und der geringeren Packungsdichte letzterer (dies verdeutlicht Bild 50), kann davon ausgegangen werden, daß die Kapillarwirkung der Pulverunterlage auf die ausgelaufene Flüssigphase deutlich höher ist als die der textilen Materialien. Das würde auch den erheblich höheren Betrag an transferierter Flüssigphase (vgl. Bild 51) für Pulver als Unterlage erklären, unabhängig davon, ob man lediglich annimmt, daß die ausgelaufene Flüssigphase aus dem Kontaktbereich zwischen Tablette und Unterlage auch

abtransportiert werden muß, oder ob man der Kapillarwirkung eine aktive Rolle beim Flüssigphasentransfer zumißt.

Da aus den eben genannten Gründen auch eine deutlich höhere  $ZrO_2$ -Oberfläche für das Pulver zu erwarten ist, bietet sich als Erklärung für das o.g. Verhalten der Proben mit Pulverunterlage bei  $1350\text{ °C}$  eine erhöhte Abdampftrate der Flüssigphase infolge einer größeren Grenzfläche flüssig - gasförmig für das Pulver gegenüber den textilen Unterlagen an. Auf eine zu berücksichtigende Abdampftrate deuten auch die weiter unten vorgestellten Sinterversuche mit unterschiedlichen Haltezeiten hin. So war bei einer Sintertemperatur von  $1330\text{ °C}$  und einer Haltezeit von 2 h der Massegewinn der Unterlage  $\Delta m_{\text{Unt}}$  kleiner als der Wert für 1 h bei gleicher Temperatur (vgl. Bild 54 auf Seite 62).

Wesentlich für den Zusammenhang zwischen Auslauf- und Auswachseffekt ist der starke Anstieg der Menge der ausgelaufenen Flüssigphase zwischen  $1320\text{ °C}$  und  $1330\text{ °C}$  (vgl. Bild 49 u. Bild 51). Als ein geeignetes Maß für die Menge der ausgelaufenen Flüssigphase erscheint nach dem bisher Gesagten der Masseverlust der Tabletten  $\Delta m_{\text{Tab}}$ , vermindert um den entsprechenden Wert für  $1310\text{ °C}$ . Dieser stärkere Anstieg geht für alle drei Unterlagen einher mit einer starken Abnahme des Anteils ungewachsener Gebiete, wie das sowohl aus den Aufnahmen der unbehandelten Sinteroberflächen der mit Filzunterlage gesinterten Tabletten (Bild 52) als auch aus den zugehörigen Schlifffbildern (Bild 53) hervorgeht.

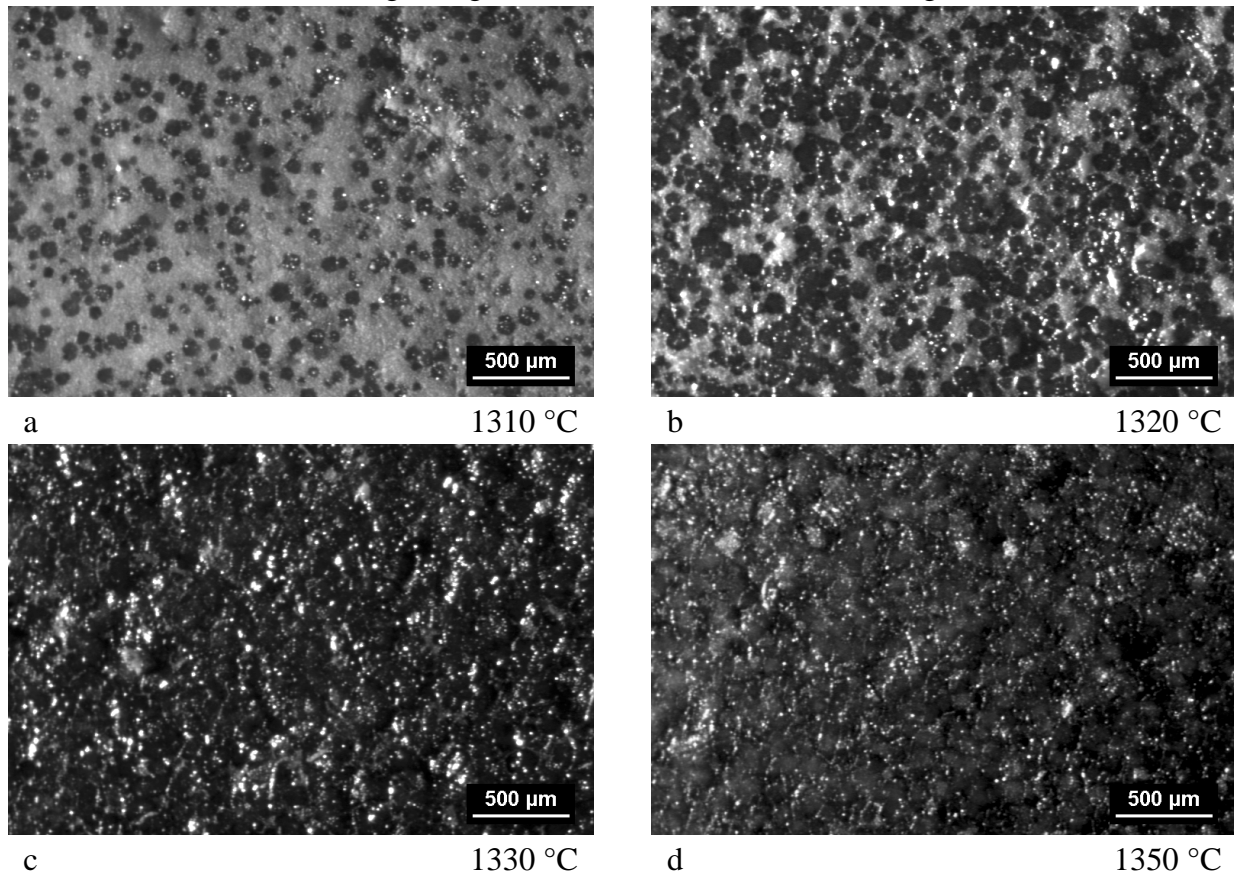


Bild 52: Sinteroberflächen von für 1 h bei der angegebenen Temperatur auf einer Filzunterlage gesinterten, La-dotierten  $BaTiO_3$ -Tabletten (Die zugehörigen Masseänderungen sind Bild 49 bzw. Bild 51 zu entnehmen.)

Im Bild 52 ist außerdem die Zunahme des gewachsenen (dunklen) Kornanteils innerhalb des bimodalen Gefüges zwischen  $1310\text{ °C}$  und  $1320\text{ °C}$  gut zu sehen, während der Übergang zu einem monomodalen, vollständig gewachsenen Gefüge zwischen  $1330\text{ °C}$  (hier liegen noch einzelne, nicht gewachsene Bereiche vor) und  $1350\text{ °C}$  nur im Bild 53 zu erkennen ist.

Ein ähnlich starker Anstieg der Menge an ausgelaufener Flüssigphase - allerdings zwischen  $1140\text{ °C}$  und  $1160\text{ °C}$  wegen des Zusatzes von 8 mol% Bornitrid - wurde auch von Ho [90]



beobachtet, ebenfalls verbunden mit einem erhöhten Abdampfen bei höheren Temperaturen - hier bei 1280 °C.

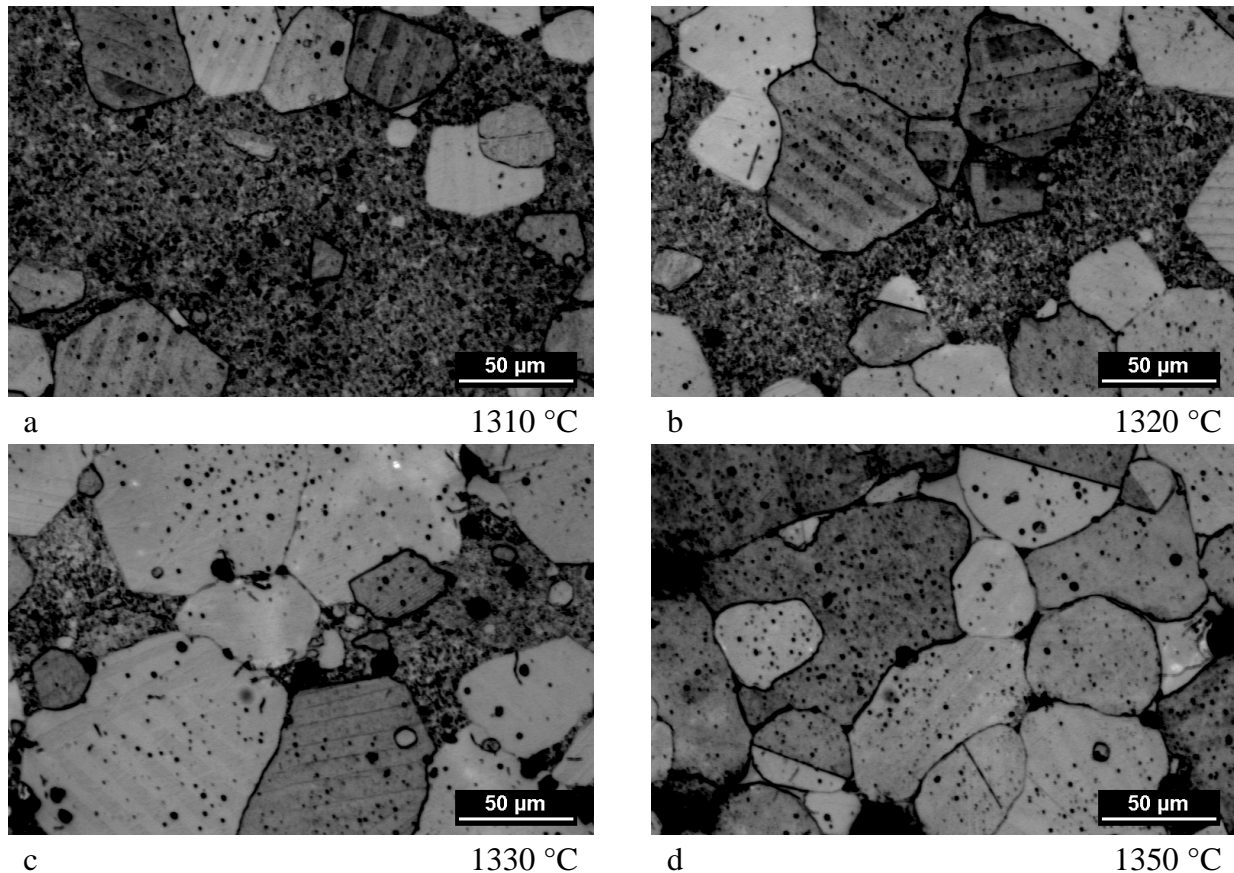


Bild 53: Schliffbilder zu den Sinteroberflächen im Bild 52

Festzuhalten bleibt auch die Abhängigkeit des Betrages an ausgelaufener Flüssigphase von der Unterlage. Dieser ist für Pulverunterlagen immer am größten und - wenn Unterschiede im Rahmen der Meßunsicherheiten feststellbar sind - für Filzunterlagen kleiner als für solche aus Gewebe, wie aus Bild 49 bzw. Bild 51 hervorgeht. Als Erklärung für dieses Verhalten bieten sich auch hier die bereits besprochenen Unterschiede in der Kapillarwirkung der Unterlagen an.

Der zeitliche Verlauf des Auslaufens der Flüssigphase wurde für 1330 °C, die Temperatur bei der nach den bisherigen Ergebnissen das Auslaufen deutlich einsetzt, näher untersucht. Im Unterschied zu den bereits vorgestellten Experimenten wurde auf die Temperung der kompletten Anordnung aus Sinterschalen, Tabletten und Unterlage bei 500 °C verzichtet. Dadurch konnte auch die Entnahme der Tabletten und deren Massebestimmung nach diesem Schritt entfallen. Der sich aus dieser Verringerung der Handhabungseinflüsse ergebende Vorteil wird allerdings durch den Nachteil erkauft, daß als Maß für die ausgelaufene Flüssigphase nur noch der Massegewinn der Unterlage  $\Delta m_{\text{Unt}}$  zur Verfügung steht. Außerdem wurden zur Erhöhung der Meßgenauigkeit zwei Sinterschalen mit je 4 Tabletten verwendet. Als Unterlage wurde nur  $\text{ZrO}_2$ -Gewebe benutzt und die Sinterschalen mit dem Gewebe wurden vor Versuchsbeginn für 2 h bei 1400 °C getempert. Danach wurde die Anfangsmasse  $m_{\text{Unt}}$  aus der Masse des unteren Tiegels und der der Unterlage bestimmt. Nach Abschluß des Versuches wurden die zugehörige Endmasse und die Masse der Tabletten ermittelt. Die zur Normierung benötigte Bezugstablettenmasse wurde aus der Masse aller acht Tabletten und der Differenz  $\Delta m_{\text{Unt}}$  rekonstruiert, d.h. aus der Summe dieser beiden Massen gebildet.

Diese geringfügigen Änderungen der experimentellen Bedingungen beeinflussen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kaum, wie die Werte zum Massegewinn der Unterlage  $\Delta m_{\text{Unt}}$  für eine Haltezeit von 1 h zeigen. Diese betragen für 1330 °C, die Gewebeunterlage und die



500 °C-Temperatur  $\Delta m_{\text{Unt}} = (2,75 \pm 0,3)$  mg pro g (Werte wie im Bild 49 bzw. Bild 51) bzw. für die modifizierten Bedingungen  $\Delta m_{\text{Unt}} = (2,54 \pm 0,1)$  mg pro g (Wert aus Bild 54).

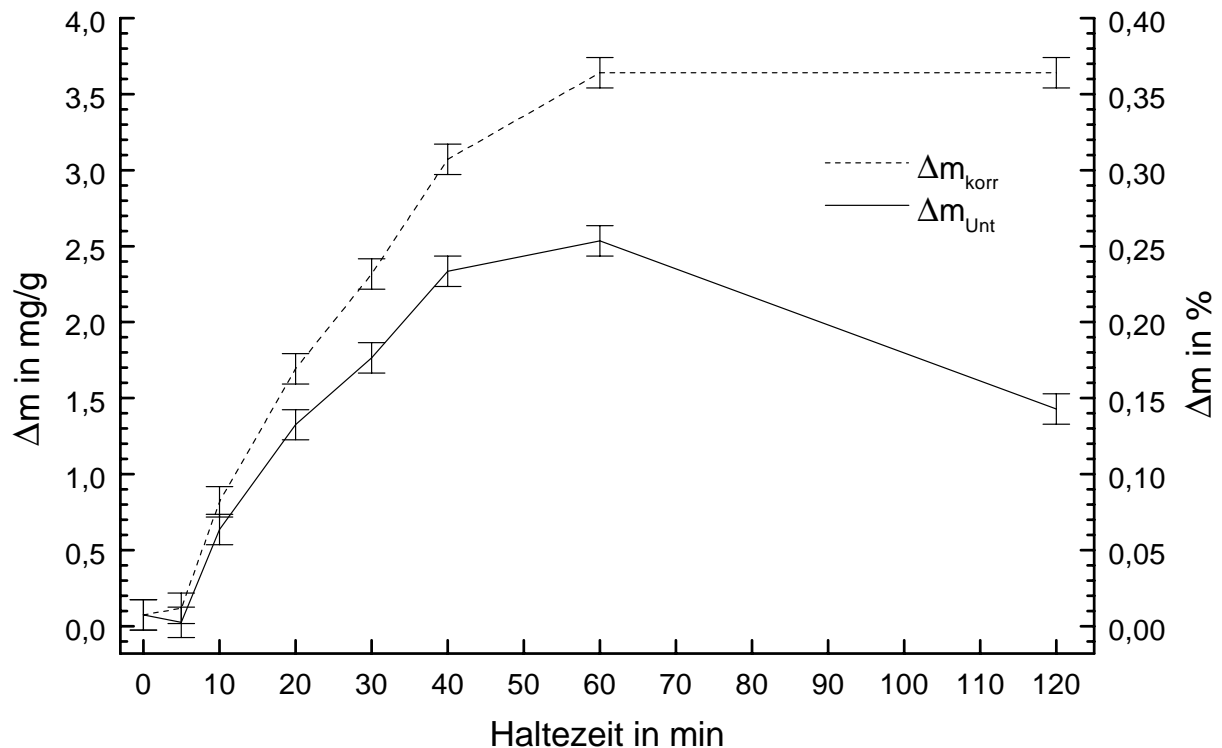


Bild 54: Massegewinn  $\Delta m_{\text{Unt}}$  und korrigierter Massegewinn  $\Delta m_{\text{korr}}$  (siehe Text) der Unterlage für La-dotierte  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik für eine Sintertemperatur von 1330 °C und  $\text{ZrO}_2$ -Gewebe als Unterlage in Abhängigkeit von der Haltezeit [P20 bis P27]

Auch die Untersuchungen zur Sinterzeitabhängigkeit der Menge an ausgelaufener Flüssigphase zeigen - ebenso wie die bereits vorgestellten zur Temperaturabhängigkeit - einen Zusammenhang zwischen der Masse an ausgelaufener Flüssigphase und Gefügeentwicklung. Bei Haltezeiten von 0 [P20] und 5 Minuten [P21] ist noch keine Flüssigphase ausgelaufen (vgl. Bild 54). Das Gefüge zu der Haltezeit von 0 min (Bild 55a) zeigt nur einzelne gewachsene Körner, während das zur Haltezeit von 5 min gehörige (Bild 55b) bereits deutlich bimodal ist; es besteht aus Gruppen von mehreren aneinander grenzenden, gewachsenen Körnern in einer ungewachsenen Matrix. Nach einer Haltezeit von 10 min [P22] ist das Auslaufen schon deutlich nachweisbar. Im weiteren Verlauf (20 min [P23], 30 min [P24], 40 min [P25]) bis zu einer Haltezeit von 60 min [P26] nimmt der Betrag an in die Unterlage transferiertem Material weiter zu, wobei diese Beträge deutlich geringer sind als die aus einer linearen Extrapolation aus den Werten zu 5 min und 10 min Haltezeit zu erwartenden. Im Vorgriff auf weiter unten vorgestellte Ergebnisse zum zeitlichen Verlauf des Auswachseffektes kann der relativ hohe Betrag an transferierter Substanz für die Haltezeit von 10 min damit erklärt werden, daß von einem zusätzlichen Materialtransfer während der Abkühlphase ausgegangen werden muß. Dieser wird für lange Haltezeiten - wenn Gefügeentwicklung und Auslaufen im wesentlichen innerhalb der Haltezeit abgeschlossen werden können - nahezu verschwinden. Im Bereich moderater Haltezeiten (Voraussetzung: das Auslaufen hat bereits begonnen) sollte der Materialtransfer in der Abkühlphase für geringere Haltezeiten stärker ausfallen als für längere; konkret ist damit ein höherer zusätzlicher Materialtransfer in der Abkühlphase für die Haltezeit von 10 min zu erwarten als für längere Haltezeiten. Die Masseverringerung zwischen 60 min [P26] und 120 min [P27] Haltezeit kann auf das gleichzeitig stattfindende Abdampfen von bereits in die Unterlage transferiertem Material bzw. solchem aus der Tablette zurückgeführt werden. Geht man davon aus, daß das Auslaufen nach 60 min im wesentlichen abgeschlossen ist - worauf die Tatsache, daß sich die Masseänderungen für 40 min und 60 min im

Rahmen der Meßunsicherheiten schon nicht mehr unterscheiden, hindeutet -, so errechnet sich die Abdampftrate aus der Differenz der gemessenen Masseänderungen für 60 min und 120 min zu  $18,4 \mu\text{g}/\text{min}$  je g Tablettenmasse. Die mit dieser Abdampftrate korrigierte Auslaufkurve zeigt Bild 54 (gestrichelt), wobei die verdampften Massen als zur Haltezeit proportional angenommen wurden.

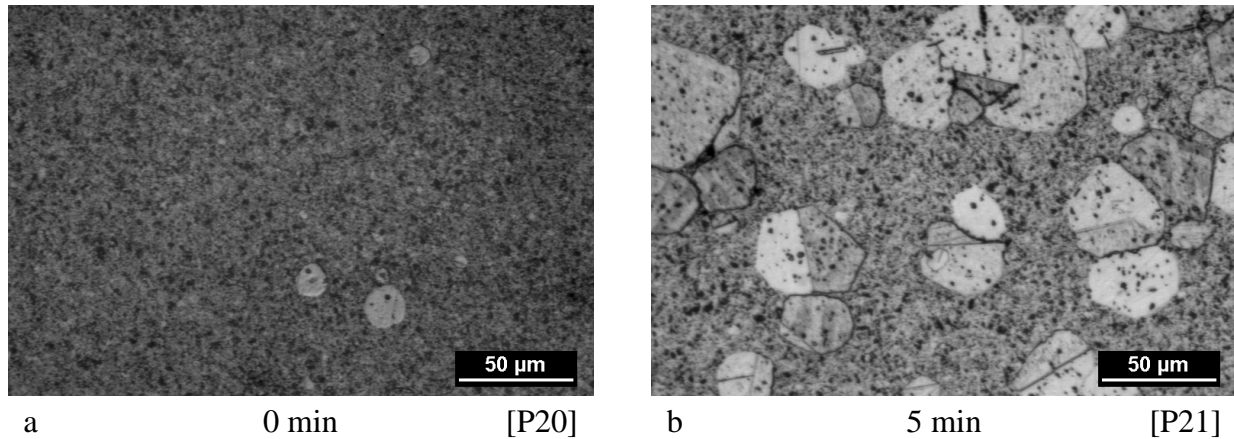


Bild 55: Schliffbilder La-dotierter  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken, gesintert bei  $1330^\circ\text{C}$  und den angegebenen Haltezeiten auf  $\text{ZrO}_2$ -Gewebe (Die zugehörigen Masseänderungen sind Bild 54 zu entnehmen.)

Die Sinteroberflächen der Proben zu den Haltezeiten von 10, 20, 30 und 40 Minuten zeigen ein mit Bild 52c ( $1320^\circ\text{C}$ ) vergleichbares Gefüge, wobei es sich bei den hellen Bereichen um

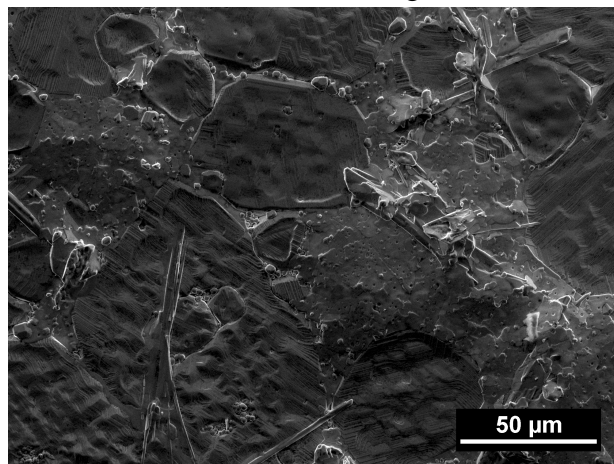


Bild 56: ESEM-Aufnahme der Oberfläche der bei  $1330^\circ\text{C}$  für 10 min gesinterten Probe [P22]

Gebiete aus ungewachsenen Körnern handelt, die sich hügelartig von den sie umgebenden, gewachsenen Körnern abheben (vgl. auch Bild 56). Die für 1 h [P26] und 2 h [P27] gesinterten Proben hingegen weisen eine dem Bild 52c ( $1330^\circ\text{C}$ ) ähnliche Sinteroberfläche auf; auch hier existieren noch (deutlich weniger und kleinere) ungewachsene Gebiete, die sich aber in der Höhe nicht von den gewachsenen Körnern unterscheiden bzw. die sogar tiefer liegen als die sie umgebenden, gewachsenen Körner. Offensichtlich kann die Existenz der beschriebenen Hügel an den Oberflächen der erkalteten Proben als Indiz dafür gewertet werden, daß der Auslaufprozeß zum Zeitpunkt der Erstarrung der

Flüssigphase (d.h. in der Abkühlphase) noch aktiv war; ein Gesichtspunkt auf den im Abschnitt 4.6.5 Bezug genommen wird und der dort auch nochmals diskutiert wird.

Die angefertigten Längsschliffe<sup>38</sup> offenbaren kaum Unterschiede bzgl. der ungewachsenen Gebiete zwischen den mit mittleren Haltezeiten (10, 20, 30 bzw. 40 min) gesinterten Proben, wobei es sich als schwierig herausstellte, im Inneren der Tablette überhaupt ungewachsene Gebiete nachzuweisen. Diese und die in ihnen enthaltenen kleinen, gewachsenen Körner sind offenbar nur unzureichend mit den sie umgebenden großen, gewachsenen Körnern verbunden, so daß sie beim Schleifen und Polieren leicht ausbrechen können.

Deshalb wurden die bereits polierten Längsschliffe zunächst von der Schlißfläche her mit Epoxidharz getränkt, um die gefährdeten Bereiche zu fixieren, und nach dem Aushärten erneut poliert. Im Resultat konnten zumindest einige dieser Bereiche der Beobachtung zu-

<sup>38</sup> Die Schliffebene liegt parallel zur Rotationsachse der zylinderförmigen Tablette.

gänglich gemacht werden.

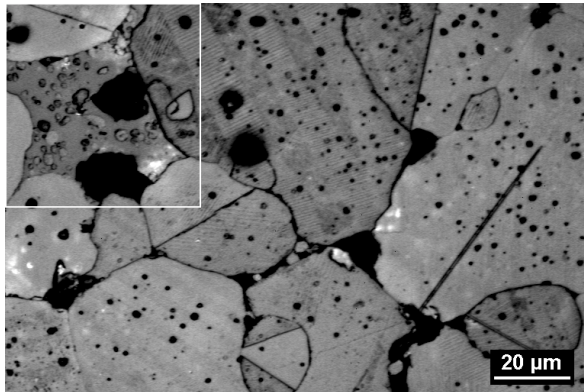


Bild 57: Längsschliff der bei 1330 °C für 30 min gesinterten Probe [P24]

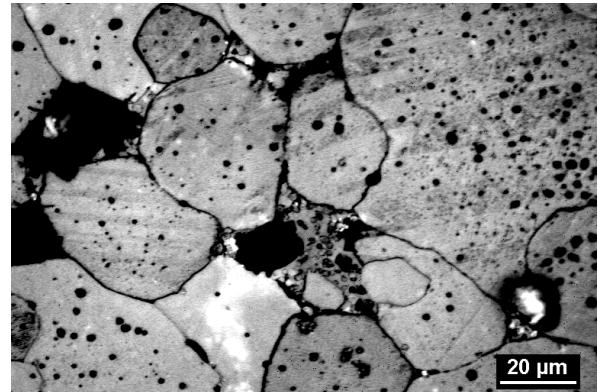


Bild 58: andere Stelle, sonst wie Bild 57

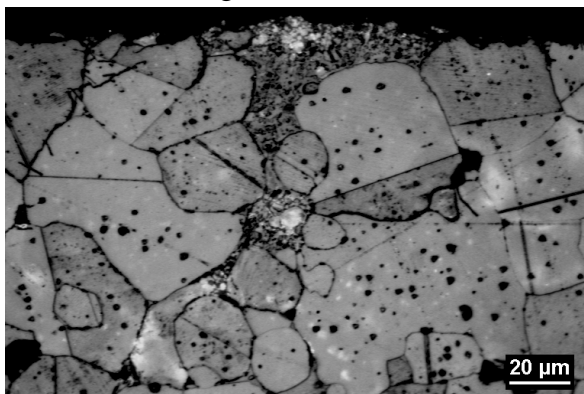


Bild 59: Längsschliff (oben) der bei 1330 °C für 10 min gesinterten Probe [P22]

Oben links im Bild 57 (gekennzeichnet) ist ein solcher Bereich aus ungewachsenen Körnern innerhalb eines Zwickelgebietes zwischen großen, gewachsenen Körnern zu sehen. Bei den beiden schwarzen Bereichen im Zwickelgebiet handelt es sich offenbar um Ausbrüche von kleinen, gewachsenen Körnern, wie das zumindest vom Erscheinungsbild eines ähnlichen, ungewachsenen Gebietes im Bild 58 suggeriert wird, das neben einem solchen Ausbruch auch ein kleines, gewachsenes Korn enthält. Im oberflächennahen Bereich sind diese Ausbrüche weniger problematisch, wie Bild 59 zeigt.

Dort sind die Körner in den ungewachsenen Gebieten - vermutlich infolge der reichlich vorhandenen Flüssigphase - von vornherein besser fixiert.

Im Bild 60 ist ein Zwickelgebiet - in dem die kleineren Körner gut fixiert werden konnten - aus dem Inneren der gleichen Probe [P22] mit höherer Vergrößerung zu sehen; auch hier ist ein kleineres, ca. 5 μm großes, gewachsenes Korn zu erkennen. Innerhalb der Zwickelbereiche wurden ähnliche Konstellationen bei allen mit mittleren Haltezeiten gesinterten Proben beobachtet. Auch zwischen den mit längeren Haltezeiten (eine bzw. zwei Stunden) gesinterten Proben sind bzgl. der ungewachsenen Gebiete kaum Unterschiede auszumachen, wiederum wegen des Problems der Ausbrüche. Gemeinsam ist beiden Proben, daß im Inneren keine ungewachsenen Gebiete gefunden werden können und daß diese im Randbereich der Längsschliffe anzutreffen sind. Allerdings weniger oft als bei den mittleren Haltezeiten, mit kleineren Abmessungen und ohne jede Hügelbildung - wie das bereits aus der Inspektion der Sinteroberflächen hervorging. Typisch für

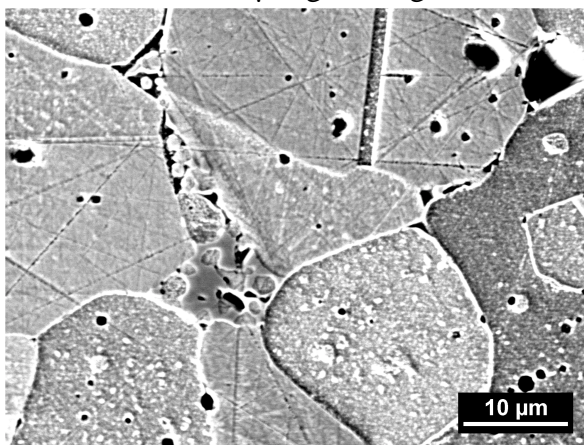


Bild 60: ESEM-Aufnahme des gleichen Längsschliffes wie im Bild 59, aber etwa in der Mitte der Tablette

beide Proben sind auch Gebiete im Inneren (des Längsschliffes), die sowohl Sekundärphase ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ) als auch gewachsene Körner enthalten, die deutlich kleiner sind als die diese Gebiete umgebenden Körner, wie das Bild 61 zeigt. Derartige Bereiche haben immer ein Aussehen, das - wie in diesem Bild - die Interpretation als zuvor ungewachsenes Zwickel-



gebiet gestattet.

Im folgenden sollen erste Modellvorstellungen zum Zusammenhang von Auslaufen von Substanz und Gefügeentwicklung dargelegt werden, die als relevant für die Korrelation zwischen Auslauf- und Auswachseffekt erscheinen. Bezüglich des Beginns des Auslaufens fällt auf, daß

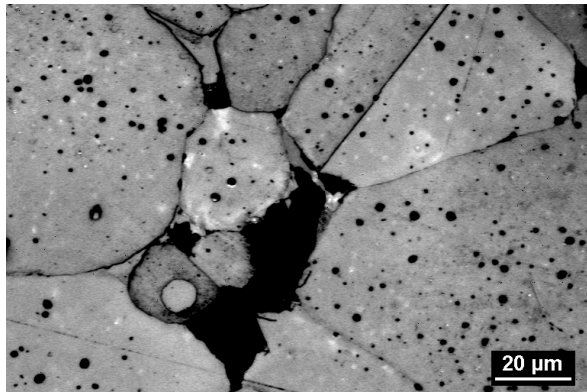


Bild 61 Längsschliff der bei 1330 °C für 120 min gesinterten Probe [P27]

sowohl für die temperaturabhängigen (vgl. Bild 53b auf Seite 61) als auch für die zeitabhängigen Experimente ein Gefüge vorliegt, daß im Dreidimensionalen als zusammenhängendes Gerüst aus gewachsenen Körnern interpretiert werden kann, wobei zumindest die ungewachsenen Gebiete, die zum Auswachsen beitragen, durch dieses Gerüst voneinander getrennt sein sollten. Liegt ein solches Skelett offensichtlich noch nicht vor (vgl. Bild 53a auf Seite 61 bzw. Bild 55b auf Seite 63), ist auch kein Auslaufen nachweisbar. Wenn ein Gefüge vorzufinden ist, daß die Annahme der Existenz eines solchen Skeletts zuläßt, dann sind die ungewachsenen Gebiete an der Oberfläche des Sinterlings stets konvex, wie das andeutungsweise im Bild 52b (Seite 60) zu erkennen ist. Diese Gebiete bilden gewissermaßen Hügel, die von den tiefer liegenden, gewachsenen Körnern umgeben sind. Für die bei 1330 °C mit einer Haltezeit von 10 min gesinterte Probe (ein Teil der Sinteroberfläche ist im Bild 56 auf Seite 63 zu sehen) wurden an diesen Zwickelgebieten auf der Tablettenoberseite Höhen von ca. 7 - 10 µm und laterale Ausdehnungen von 50 - 150 µm gemessen<sup>39</sup>.

Derartige Gebiete sind nicht nur an der Oberseite und der Mantelfläche der Tabletten, sondern auch an der Unterseite zu finden. Dort ist die beschriebene Topographie allerdings durch an-

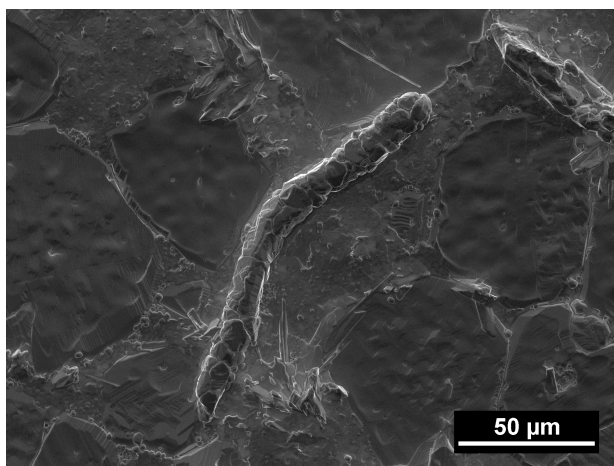


Bild 62: ESEM-Aufnahme der Unterseite der bei 1330 °C für 10 min gesinterten Probe [P22]

klebende Teile der Unterlage verfälscht, wie das im Bild 62 zu sehen ist. An der Unterseite der Tablette führt die Hügelbildung im weiteren Verlauf des Sinterprozesses offensichtlich zum Auslaufen von Substanz.

Als Mechanismus dafür kommt zunächst einmal ein Abreißen einzelner Teilbereiche infolge der Gravitation in Frage, wie sich das im Bild 63 andeutet. Diese Teilbereiche bestehen offenbar aus im wesentlichen ungewachsenen Körnern, die durch die Flüssigphase in den Kapillaren zwischen ihnen zusammengehalten werden. Diese Annahme wird auch durch den Zustand der belasteten Unterlagen (vgl. Bild 50 auf Seite 59) bestätigt, die nicht nur eine erstarrte Flüssigphase

sondern auch ungewachsene BaTiO<sub>3</sub>-Körner enthalten. Insofern ist die übliche und auch hier verwendete Bezeichnung "Auslaufen" (Ho [90] spricht etwas allgemeiner von "liquid loss") zumindest für textile Unterlagen nicht korrekt. Als weitere Mechanismen kommen ein Ablauen von Flüssigphase bzw. ein Abgleiten von Teilbereichen aus Körnern und Flüssigphase an Fasern der Unterlage in Betracht, wenn diese im Laufe des Sinterprozesses mit den sich bil-

<sup>39</sup> Die Messung erfolgte über das Scharfstellen der Probenbereiche in den interessierenden Höhen mit einem Jenavert-Mikroskop (Objektiv: 50x, Tubuslinse: 1,25x, Okular: 10x) der Firma Carl Zeiss Jena

denden Hügeln der ungewachsenen Gebiete in Kontakt geraten. Darüber hinaus dürfte insbesondere bei Pulverunterlagen auch die Kapillarwirkung der Unterlage den Betrag an ausgelauener Flüssigphase erhöhen, wie das bereits in diesem Abschnitt erörtert wurde. Eine weitere Wichtung der genannten Mechanismen ist anhand der experimentellen Befunde nicht möglich. Festzuhalten bleibt aber, daß die Hügelbildung erst dann beobachtet wird, wenn auch ein Auslaufen nachweisbar ist. Diese Feststellung gilt sowohl für die temperatur- als auch für die zeitabhängigen Untersuchungen.

Eine wesentliche Einschränkung bei der Interpretation der Ergebnisse zum Verlauf des Auslaufens stellt die Tatsache dar, daß sowohl die Messungen zum Masseverlust als auch die Untersuchungen zum Gefüge und zur Topographie der Sintergrenzflächen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Das betrifft vor allem die Gefügeentwicklung und das Auslaufverhalten im Verlaufe des Teils der Abkühlphase, in dem noch die Flüssigphase vorliegt. Während dieses Zeitraumes verringert sich wegen der sinkenden Temperatur die Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$

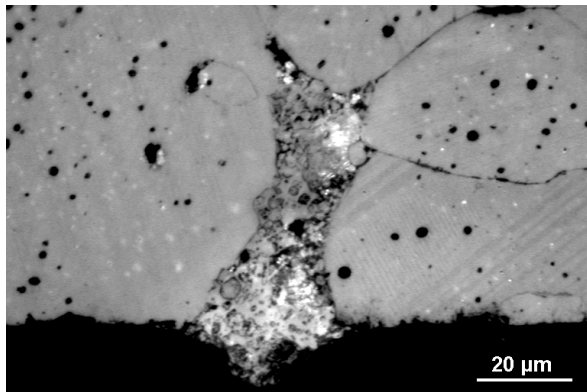


Bild 63: Längsschliff durch die Unterseite der bei 1330 °C für 20 min gesinterten Probe [P23]

in der Schmelze. Andererseits sollte die mit der Ostwaldreifung (siehe Abschnitt 2.2) verbundene Kristallisation von  $\text{BaTiO}_3$  an größeren Körnern leichter erfolgen können als während der Haltezeit. Da Kristallisation immer auch die Abführung der dabei frei werdenden Kristallisationswärme erfordert, ist das während der Abkühlphase selbstredend effektiver möglich als während der Haltezeit. Ob und inwieweit es während der Abkühlphase zu einem Wachstums- und dem damit verbundenen Auslaufschub kommt, hängt natürlich ab von dem am Ende der Haltezeit erreichten Zustand, der aber mit Hilfe der beschriebenen Experimente

nicht zugänglich ist. Insofern kann der Einfluß der Abkühlphase auf Gefügeentwicklung und Auslaufbetrag - im Gegensatz zu dem der Aufheizphase - nicht als konstant angenommen werden.

#### 4.6.3. Einflüsse auf den Auswachseffekt

Der Hub des Auswachseffektes - d.h. die Differenz zwischen der durch den Auswachseffekt verursachten maximalen Auswachshöhe und der nach dem Einsinken der Schmelze in den Grünling erreichten minimalen Höhe - hängt nicht signifikant von der Ausgangshöhe und von der Masse der Aufschüttung ab - bei ansonsten gleichen Bedingungen, d.h. insbesondere gleicher Grünling, gleiche Aufschüttsubstanz und gleiches Heizregime. Das gilt natürlich nur für einen kleinen Bereich sinnvoll zu nutzender Aufschüttmassen. Diese Massen sollten einerseits möglichst gering sein, um das Flüssigphasensintern im Randbereich des Grünlings nicht zu beeinflussen, andererseits müssen sie aber so groß gewählt werden, daß die Höhenänderungen der Aufschüttung noch detektiert werden können. Tabelle 5 vermittelt einen Eindruck über die Schwankungen von Aufschüttmasse und Ausgangshöhe, die sich einfach aus der schwierigen Handhabung solch geringer Mengen an Aufschüttsubstanz ergeben. Da sich diese Aufschüttungen keineswegs als geometrisch exakte Schüttkegel realisieren lassen (das Bild 18a auf Seite 27 für 1000 °C, das in diesem Fall mit dem für Raumtemperatur übereinstimmt, zeigt die Umrisse einer real möglichen Aufschüttung), ist das Verhältnis zwischen Höhe und Kontaktfläche der Aufschüttung auf dem Substrat nicht mehr erfaßbar. Damit ist natürlich auch nicht zu erwarten, daß aus großen Aufschüttmassen auch große Höhen bei 1330 °C (die Heizregimes stimmen bis zu dieser Temperatur für alle Proben in Tabelle 5 überein) resultieren.

Ein Einfluß der Aufschüttmassen innerhalb des o.g. Massebereiches besteht offenbar inso-

fern, daß nur bei geringeren Massen ein vollständiges Einsinken der Schmelze in den Sinterkörper erfolgt. Zumindest gilt das für Aufschüttungen mit der Zusammensetzung des Eutektikums  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , denn die beiden Aufschüttungen mit den geringsten Massen (60 min  $1340^\circ\text{C}$  bzw. 60 min  $1360^\circ\text{C}$ ) in Tabelle 5 sinken vollständig ein (vgl. die Höhenkurven im Bild 64 auf Seite 68 bzw. im Bild 68 auf Seite 71), während bei den beiden anderen Proben mit  $1360^\circ\text{C}$ -Sinterung und höherer Aufschüttmasse ein vollständiges Einsinken nicht zu beobachten ist (vgl. Bild 68).

Tabelle 5: Aufschüttmasse, Ausgangshöhe<sup>40</sup> und Auswachshub zu den im folgenden Abschnitt vorgestellten Auswachsexperimenten

Sintertemperatur in $^\circ\text{C}$	Haltezeit in min	Masse der Auf- schüttung in $\mu\text{g}$	Höhe bei $1330^\circ\text{C}$ in $\mu\text{m}$	Auswachshub in $\mu\text{m}$
1340	60	422	566	45
1350	10	457	660	65
	60	500	665	141
	120	454	681	174
1360	10	477	484	234
	30	480	520	143
	60	440	671	151

Von den Auswachshüben in Tabelle 5 sind lediglich die beiden zu 30 min bzw. 60 min und  $1360^\circ\text{C}$  vergleichbar, da nur hier die zugehörigen Heizregimes bis zum Maximum der Auswachshöhe übereinstimmen. Weitere Abhängigkeiten des Auswachshubes werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Bei "normal"- und undotierten Grünlingen mit das Eutektikum  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  bildenden Aufschüttungen wird ein Ankleben bzw. Anhaften des abgekühlten Grünlings an der Unterlage immer nur dann beobachtet, wenn im Randbereich des Sinterkörpers ein Gefüge vorliegt, das als vollständig gewachsen gelten kann oder das im Dreidimensionalen als zusammenhängendes Gerüst aus gewachsenen Körnern interpretiert werden kann, d.h ein Gefüge wie es bereits im vorigen Abschnitt im Zusammenhang mit der Hügelbildung zu Beginn des Auslaufens diskutiert wurde. Aus diesen Befunden läßt sich schlußfolgern, daß ein Durchlaufen der eutektischen Schmelze durch den Grünling in die Unterlage nicht erfolgt, wohl aber ein Auslaufen von Substanz.

Versuche mit unterschiedlichen Unterlagen ( $\text{ZrO}_2$ -Pulver, -Gewebe, -Filz), die sich jeweils in einem Platintiegel befanden, um den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenträger (siehe Bild 9 auf Seite 15) vor der auslaufenden Flüssigphase zu schützen, ergaben für Pulver kleinere Hübe des Auslauftreffes als für Filz und Gewebe. Allerdings ist die Reproduzierbarkeit des Auswachshubes relativ schlecht. Diese schlechte Reproduzierbarkeit dürfte einerseits darauf zurückzuführen sein, daß sich die Anordnungen aus Probenträger, Platintiegel, Unterlage, Grünling und Aufschüttung selbst in Anbetracht der geringen Abmessungen nur schwer reproduzieren lassen. Andererseits stehen bei den Auswachsexperimenten die beiden Effekte des Auswachsens und des Auslaufens offenbar in direkter Konkurrenz, d.h. ein erhöhtes Auslaufen von Flüssigphase für Pulver als Unterlage, das nach den Ergebnissen aus dem vorigen Abschnitt auch für die Auswachsexperimente zu erwarten ist, führt dann zu der beobachteten Verringerung des Auswachshubes gegenüber Proben mit Gewebe- und Filzunterlage. Die Reproduzierbarkeit des

<sup>40</sup> Die Höhe bei  $1330^\circ\text{C}$  eignet sich zum Vergleich besser als die zur Raumtemperatur, da bei  $1330^\circ\text{C}$  das Festphasensintern weitgehend abgeschlossen ist.

prinzipiellen Verlaufes der zu den Auslaufexperimenten aufgenommenen Höhenkurven ist aber sehr gut.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich eines hohen Auswachshubes wurden aber ohne jegliche  $ZrO_2$ -Unterlage erzielt. Dabei liegt der Grünling direkt auf dem Platintiegel (aus 0,05 mm-Platinfolie) auf. Auch hier ist der Verlauf der zugehörigen Höhenkurven gut reproduzierbar, während der Auswachshub beispielsweise dann geringere Werte aufweist, wenn sich die Tiegelaufschlagfläche - d.h. dort, wo der Grünling auf dem Tiegel aufliegt- während des Heizvorganges deformiert bzw. wenn sie von vornherein nicht exakt plan ist. Diese gute Reproduzierbarkeit des prinzipiellen Verlaufs des Auswachsens verdeutlicht ein Vergleich der drei Auswachskurven zur 1360 °C-Sinterung im Bild 68 (Seite 71), wobei die Kurven selbstverständlich nur bis zum Abschluß der jeweils geringeren Haltezeit verglichen werden können.

#### 4.6.4. Untersuchungen zum Verlauf des Flüssigphasensinterns

Alle Anordnungen aus Grünling und eutektischer Aufschüttung wurden bis 1000 °C mit 15 K/min geheizt, dann weiter mit 10 K/min bis 1327°C, um die Belastung der Heizwicklung bei hohen Temperaturen gering zu halten.

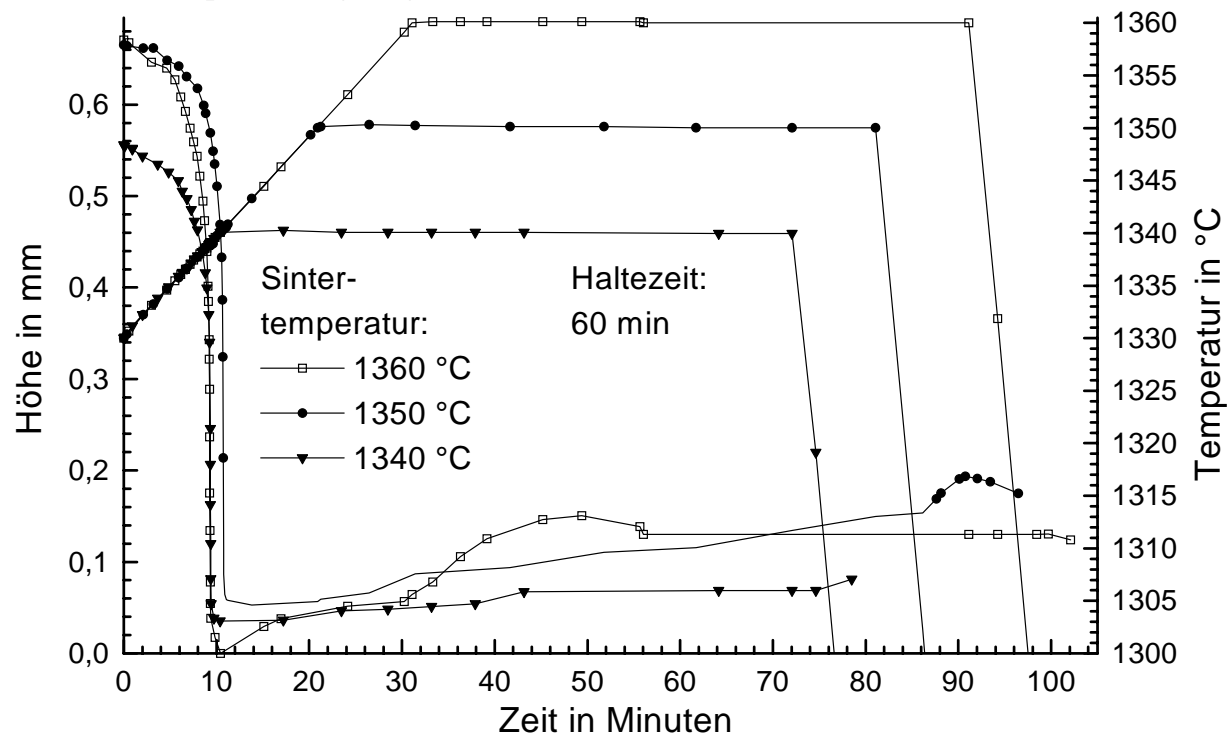


Bild 64: Höhenkurven der eutektischen Aufschüttung auf einem Si-freien, stöchiometrisch eingewogenem Grünling für eine Haltezeit von 1 h bei unterschiedlichen Temperaturen

Anschließend wurde langsamer, mit 1 K/min weitergeheizt, um die Bildung der Flüssigphase deutlich aufzulösen, bis zur Temperatur der jeweiligen Haltezeit. Abgekühlt wurde mit 10 K/min bis 1000 °C und dann weiter mit 15 K/min. Als Unterlage wurden Platintiegel verwendet.

Bei 1340 °C, einer Temperatur, bei der das Eutektikum gerade in den Sinterkörper eingesunken ist (vgl. Bild 64), und einer Haltezeit von 1 h sind bestenfalls die Anfänge des Auswachsens nachweisbar; auch die Anfänge der Hügelbildung sind an einzelnen ungewachsenen Gebieten im Randbereich des erkalteten Sinterkörpers erkennbar. Das Gefüge in diesem Bereich ist noch deutlich bimodal (Bild 65). Offensichtlich reicht bei 1340 °C, der Temperatur bei der das Eutektikum gerade aufgeschmolzen und in den Sinterkörper eingesunken ist, die Löslichkeit der Schmelze für  $BaTiO_3$  nicht aus, um das Kornwachstum innerhalb einer Haltezeit von



1 h abzuschließen. Auch während der Abkühlphase ist kein wesentlicher Auswachsschub erkennbar. Im Gegensatz dazu ist nach einer Haltezeit von 1 h bei 1350 °C ein deutlicher Auswachsschub in der Abkühlphase auszumachen; auch während der Haltezeit ist eindeutig ein stetiges Auswachsen zu sehen. Der hier und auch für 1360 °C beobachtete Abfall der Aus-

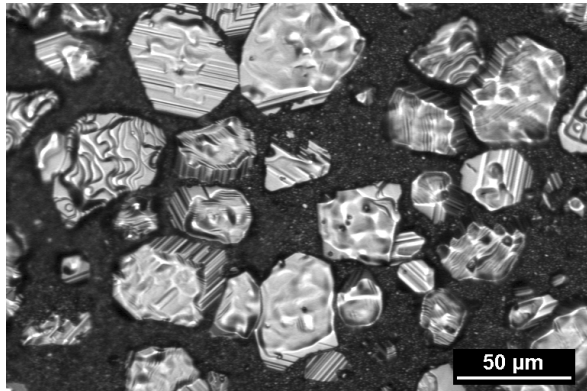


Bild 65: Randbereich der bei 1340 °C für 1 h gesinterten Probe (Höhenkurve im Bild 64)

wachshöhe nach dem Erreichen des Maximums (vgl. die beiden Höhenkurven zu 1350 °C bzw. 1360 °C im Bild 64) ist typisch für alle Auswachsexperimente mit der eutektischen Aufschüttung, die im Randbereich des Sinterkörpers ein Gefüge zeigen, das als vollständig gewachsen gelten kann oder das im Dreidimensionalen als zusammenhängendes Gerüst aus gewachsenen Körnern interpretiert werden kann, wie es bereits im vorigen Abschnitt diskutiert wurde. Das gilt auch für die Auswachsexperimente, bei denen mit 1 K/min bis zu wesentlich höheren Temperaturen ohne Haltezeit geheizt wurde (vgl. z.B. Bild 41 auf Seite 53).

Dieser Abfall kann in allen Fällen, d.h. unabhängig davon, ob er während der Haltezeit, der Aufheiz- oder der Abkühlphase auftritt, zwanglos mit dem Einsetzen bzw. einer Verstärkung des Auslaufens nach dem Erreichen des Maximums der Auswachshöhe erklärt werden. Auch das ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei den beiden Effekten - dem Auslauf- und dem Auswachseffekt - um konkurrierende Prozesse handelt.

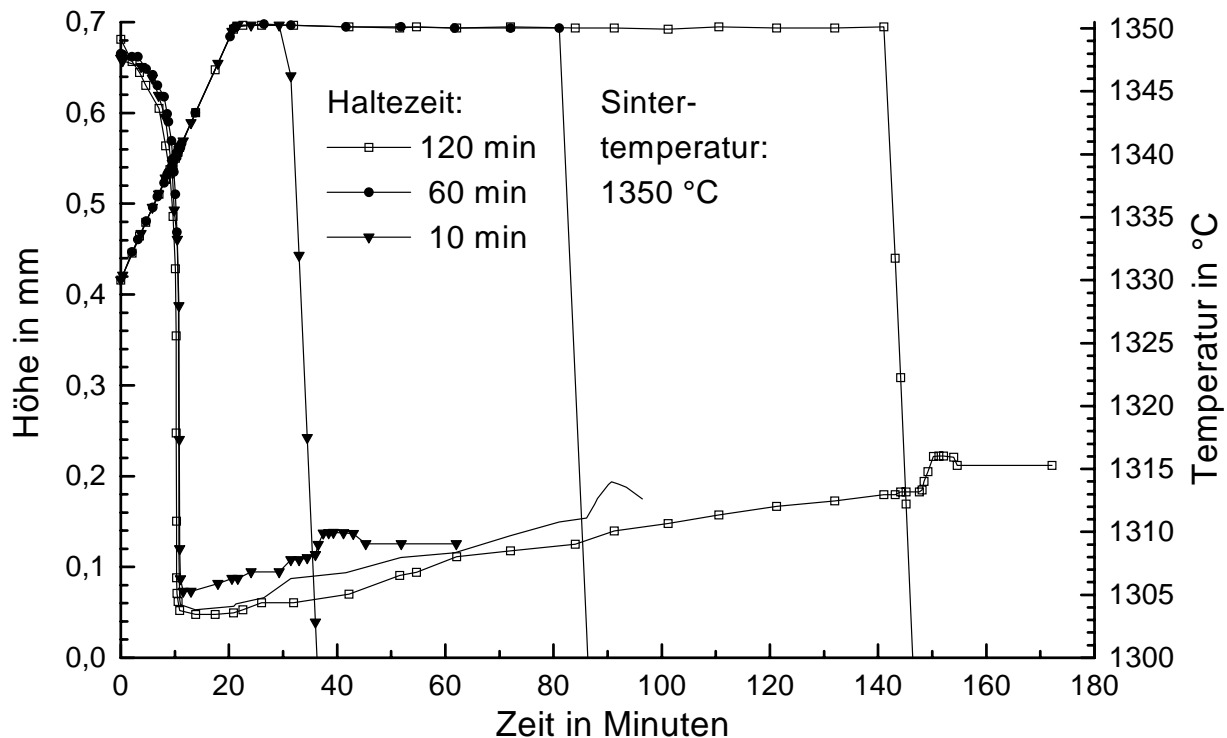


Bild 66: Höhenkurven der eutektischen Aufschüttung auf Si-freien, stöchiometrisch eingewogenen Grünlingen für eine Sintertemperatur von 1350 °C und unterschiedliche Haltezeiten

Bei einer Sintertemperatur von 1360 °C dürfte der Kornwachstumsprozeß infolge des höheren Lösungsvermögens der Schmelze für BaTiO<sub>3</sub> schon nach etwa 30 min Haltezeit abgeschlossen sein, wie sich aus dem Abfall der Auswachshöhe (Bild 64, Seite 68) schlußfolgern läßt. Da sich die Auswachshöhe nach ca. 30 min Haltezeit nicht mehr ändert, kann davon ausgegangen werden, daß sowohl das Auswachsen als auch das Auslaufen im wesentlichen beendet

sind. Dafür spricht auch, daß der bei 1350 °C beobachtete Auswachsschub in der Abkühlphase bei 1360 °C völlig ausbleibt. Wegen des festgestellten Zusammenhanges zwischen Gefügeentwicklung und Auslaufen, kann somit angenommen werden, daß bei einer Sintertemperatur von 1360 °C auch das Kornwachstum nach der besagten Haltezeit von etwa 30 min beendet ist.

Die gleiche Argumentation führt für den Auswachspeak in der Abkühlphase der 1350 °C-Sinterung zu der Schlußfolgerung, daß in diesem Fall ein erheblicher Teil des Kornwachstums erst während der Abkühlphase erfolgt, was wegen der bereits angesprochenen günstigeren Möglichkeiten der Abführung von Kristallisationswärme während dieser Phase auch naheliegender ist; natürlich nur dann, wenn das Kornwachstum nicht bereits zuvor - wie eben bei der 1360 °C-Sinterung - abgeschlossen ist. Diese Auswachspeaks werden bei einer Sintertemperatur von 1350 °C tatsächlich bei allen genutzten Haltezeiten in der Abkühlphase beobachtet, wie im Bild 66 zu sehen ist.

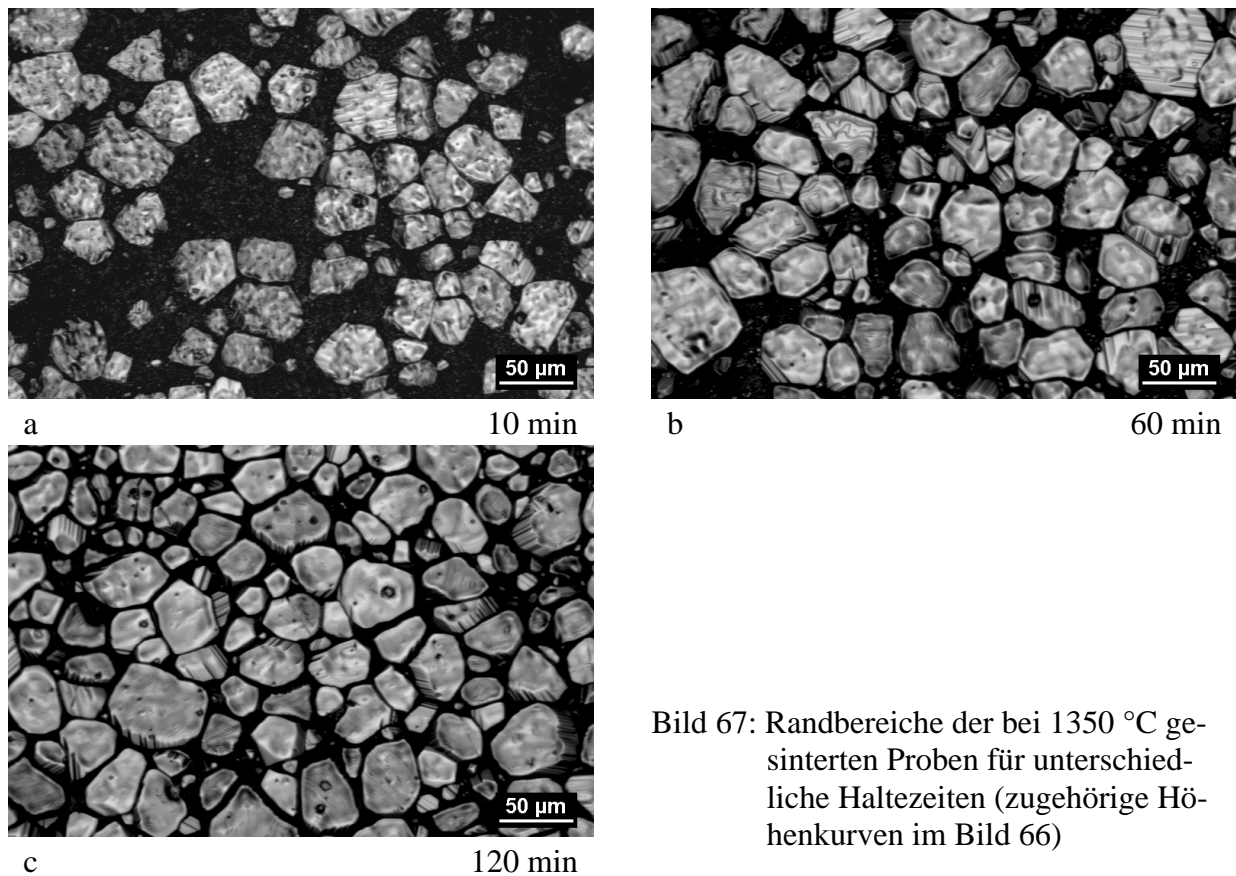


Bild 67: Randbereiche der bei 1350 °C gesinterten Proben für unterschiedliche Haltezeiten (zugehörige Höhenkurven im Bild 66)

Die Darstellung in diesem Bild zeigt außerdem, daß bei einer Gesamthaltezeit von 2 h auch in der 2. Stunde der Haltezeit ein weiterer stetiger Anstieg der Auswachshöhe erfolgt. Dies und das Vorhandensein des Auswachspeak in der Abkühlphase zeigen, daß die Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$  offenbar zu gering ist, um das Kornwachstum innerhalb der Haltezeit von 2 h zum Abschluß zu bringen. Die im Randbereich der Proben anzutreffenden Gefüge (Bild 67) zeigen die aus den Höhenkurven (Bild 66) und den dazugehörigen Auswachsbeträgen (vgl. auch Tabelle 6) zu erwartende graduelle Abstufung.

Das Auswachsverhalten bei einer Sintertemperatur von 1360 °C für unterschiedliche Haltezeiten (Bild 68) bestätigt die bisher diskutierten Vorstellungen zum Zusammenhang von Kornwachstum und Auswachseffekt. Insbesondere der starke Auswachspeak in der Abkühlphase nach der Haltezeit von 10 min zeigt, daß der Kornwachstumsprozeß innerhalb dieser Haltezeit trotz der höheren Temperatur und der damit verbundenen höheren Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$  in der Schmelze (Werte dazu im Bild 76 auf Seite 90) nicht abgeschlossen werden kann, sondern tatsächlich eine Haltezeit von etwa 30 min benötigt, wie das die beiden anderen

Auswachskurven (30 min bzw. 60 min Haltezeit) im Bild 68 zeigen. Die Auswachskurven zur 1360 °C-Sinterung zeigen im Gegensatz zu denen zur Sinterung bei 1350 °C (vgl. Bild 66) schon in der Aufheizphase ein deutliches Auswachsen, das wiederum als Kornwachstum infolge der zunehmenden Löslichkeit von BaTiO<sub>3</sub> in der Schmelze mit steigender Temperatur interpretiert werden kann. In der Haltezeit ist dann ein verstärktes Kornwachstum zu beobachten, was wegen der schon erwähnten günstigeren Möglichkeiten der Abführung von Kristallisationswärme - gegenüber denen in der Aufheizphase - auch naheliegend ist.

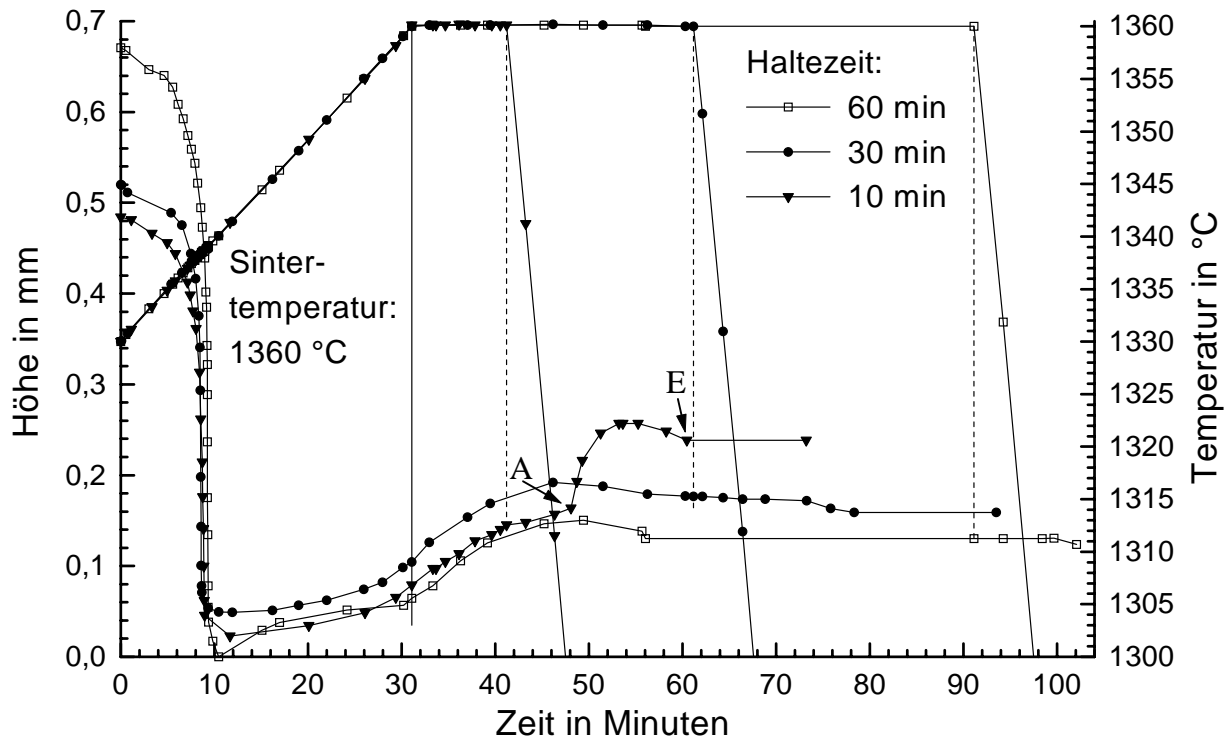


Bild 68: Höhenkurven der eutektischen Aufschüttung auf einem Si-freien, stöchiometrisch eingewogenem Grünling für eine Sintertemperatur von 1360 °C und unterschiedliche Haltezeiten (A und B beziehen sich auf Tabelle 6)

Der Auswachshub ohne Berücksichtigung des Auswachspeaks in der Abkühlphase nimmt mit steigender Sintertemperatur und -zeit (vgl. Tabelle 6) zu. Für den gesamten Auswachshub gilt das nicht mehr, da der Wert für die 10-minütige Sinterung bei 1360 °C herausfällt. Dies lässt sich aber mit den Temperaturverhältnissen innerhalb des Rohrofens (vgl. auch Bild 9 auf Seite 15) und der bereits mehrfach erwähnten, erhöhten Löslichkeit der Schmelze erklären. Während der Abkühlphase mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min wird infolge der Wärmekapazität der Probe das Probeninnere deutlich wärmer sein als die Umgebung - und natürlich auch wärmer als das Thermoelement, woraus die systematisch zu niedrigen Temperaturen für die Punkte A und E in Tabelle 6 folgen. Damit findet man im Sinterkörper die erhöhte Löslichkeit infolge der höheren Temperatur kombiniert mit günstigen Möglichkeiten der Abführung von Kristallisationswärme infolge des Temperaturgradienten vor und folglich Bedingungen, die sowohl das Kornwachstum als auch das Auswachsen fördern sollten. Außerdem dürfte das Auslaufen als zum Auswachsen konkurrierender Prozeß in der Abkühlphase infolge der niedrigeren Temperaturen an der Unterseite des Sinterkörpers - noch verstärkt durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des als Unterlage verwendeten Platintiegels - schwächer ausfallen als in der Haltezeit.

Die Unterschiede zwischen den im Randbereich vorgefundenen Gefügen der bei 1360 °C für 10 min (Bild 69a) bzw. 60 min (Bild 69c) gesinterten Proben sind deutlich geringer als die zwischen den Gefügen zur 1350 °C-Sinterung (10 min: Bild 67a; 60 min: Bild 67b). Dieser Egalisierungseffekt ist nach den hier dargelegten Vorstellungen auch verständlich, weil der extrem hohe Auswachshub nach der 10-minütigen Sinterung bei 1360 °C und das damit ver-

bundene Kornwachstum zu einem Gefüge führt, dessen Entwicklungsstadium näher an dem zur 60 min gesinterten Probe liegt, als aus der Differenz der Haltezeiten zu erwarten ist. Bei den 1350 °C-Sinterungen werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Haltezeiten kaum verwischt, da bei allen genutzten Haltezeiten ein Auswachspeak in der Abkühlphase auftritt. Im Gegensatz dazu ist das bei einer Sintertemperatur von 1360 °C nur für 10 min Haltezeit der Fall. Auffällig ist der relativ hohe Anteil von Körnern im Bereich von etwa 10 µm bis 20 µm im Bild 69a, der trotz des Vorhandenseins von ungewachsenen Gebieten den Eindruck eines vollständig gewachsenen Gefüges vermittelt.

Tabelle 6: Daten zu den in diesem Abschnitt vorgestellten Auswachsexperimenten

Sintertemperatur in °C	Haltezeit in min	Auswachshub in µm			Temperaturen <sup>41</sup> des Auswachspeak in °C	
		I	II	gesamt	A	E
1340	60	33	12	45	-	-
1350	10	41	24	65	1303	1212
	60	101	40	141	1302	1201
	120	135	39	174	1288	1201
1360	10	141	93	234	1294	1173
	30	143	-	143	-	-
	60	151	-	151	-	-

I: Auswachshub bis zum Einsetzen (Punkt A<sup>42</sup>) des Auswachspeak in der Abkühlphase  
 II: Auswachshub des Auswachspeak in der Abkühlphase  
 A: Anfang<sup>42</sup> des Auswachspeak in der Abkühlphase  
 E: Ende<sup>42</sup> des Auswachspeak in der Abkühlphase

Das verstärkte Auftreten dieser Kornfraktion in der mit einer Haltezeit von 10 min bei 1360 °C gesinterten Probe kann als weiteres Indiz für ein Wachstum in der Abkühlphase gewertet werden, wenn man die folgende Hypothese akzeptiert: In den nach Abschluß der Haltezeit ungewachsenen Gebieten sind BaTiO<sub>3</sub>-Körner mit unterschiedlichen Korngrößen enthalten. Unter diesen sind vermutlich keine mit Einfach- oder Doppelzwillingen, da sie ansonsten bereits als Keime für das anomale Kornwachstum in Erscheinung getreten wären. Als Keime für ein weiteres Wachstum kommen damit lediglich die größeren Körner in Frage. Diese werden dann während der Abkühlphase bevorzugt wachsen und die anderen Körner in diesen Gebieten aufzehren bis sie sich gegenseitig bzw. die schon zuvor gewachsenen Körner berühren. In diesen nach Abschluß der Haltezeit ungewachsenen und nach dem Auswachspeak gewachsenen Gebieten sind dann tendenziell kleinere Korngrößen zu erwarten. Das wird in den folgenden Abschnitten, die auch die aus dieser Arbeit folgenden Modellvorstellungen zum Flüssigphasensintern enthalten, näher erläutert.

<sup>41</sup> Wegen der hohen Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min ist damit zu rechnen, daß die Proben temperaturen systematisch über den hier angegebenen liegen.

<sup>42</sup> Die Punkte A und E sind zur Illustration in Bild 68 eingezeichnet.



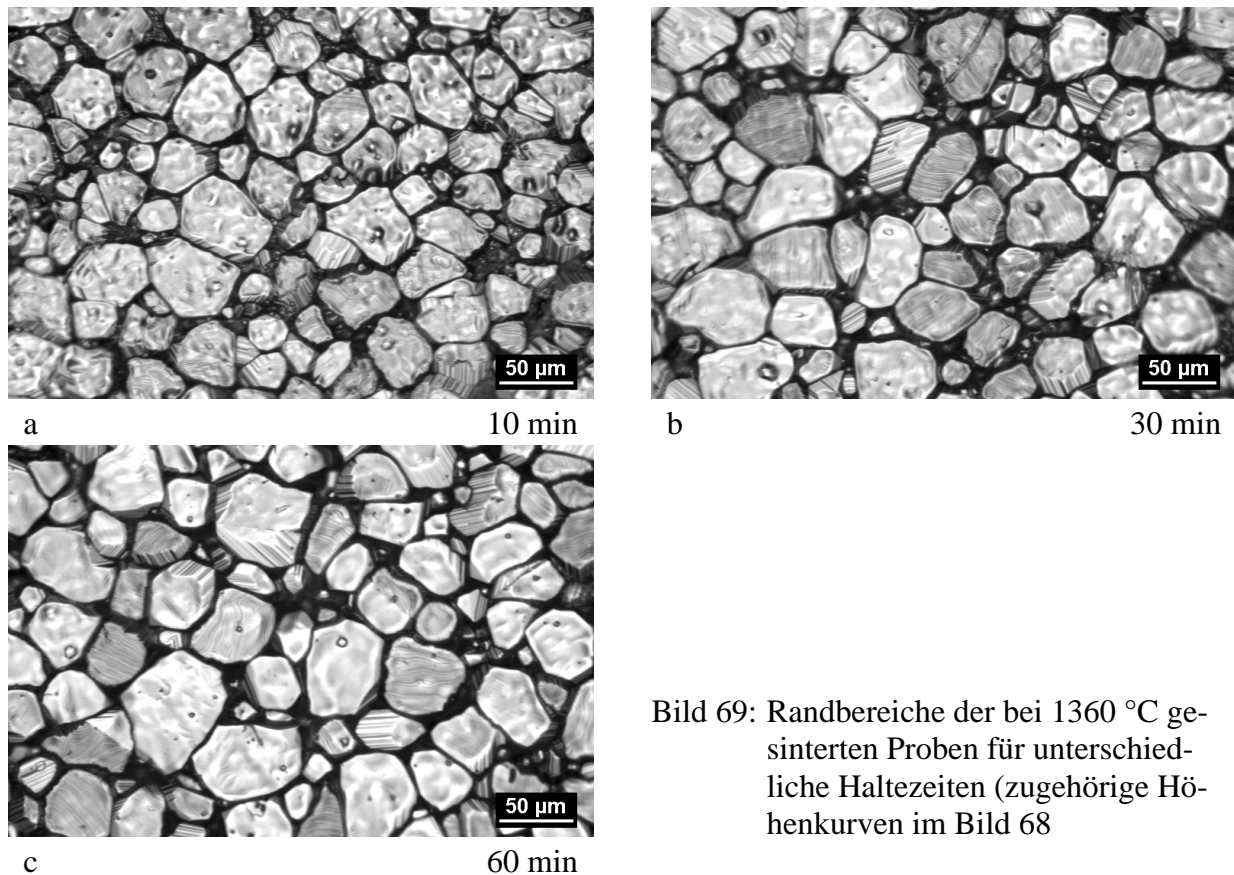


Bild 69: Randbereiche der bei 1360 °C gesinterten Proben für unterschiedliche Haltezeiten (zugehörige Höhenkurven im Bild 68)

Die marginalen Unterschiede zwischen den Gefügen zu einer Haltezeit von 30 min (Bild 69b) und 60 min (Bild 69c) der 1360 °C-Sinterung bestätigen außerdem die bereits aus der Interpretation der Auswachskurven resultierende Feststellung, daß der Kornwachstumsprozeß im wesentlichen nach etwa 30 min abgeschlossen ist.

#### 4.6.5. Ein erstes Modell zum Auswachseffekt

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits gezeigt wurde, sind Auslauf- und Auswachseffekt konkurrierende Prozesse, die beide erst in einem Stadium des Flüssigphasensinterns auftreten, in dem die noch ungewachsenen Gebiete nahezu vollständig von gewachsenen Körnern umgeben sind. Diese gewachsenen Körner wiederum bilden ein fest zusammenhängendes Gebiet im Sinterkörper in der Weise, daß nach einem Entfernen (im Gedankenexperiment) aller anderen Bestandteile - der ungewachsenen Gebiete und der Flüssigphase - die Kontur der Tablette und die Struktur dieses zusammenhängenden Gebietes aus gewachsenen Körnern erhalten bleiben würde. Kurz, es liegt ein fest verbundenes Netzwerk aus gewachsenen Körnern vor. Auch die ungewachsenen Gebiete sind teilweise zusammenhängend (vgl. Bild 59, Seite 64). Für die weitere Argumentation soll davon ausgegangen werden, daß sie zumindest über die Flüssigphase bzw. intergranulare Porenkanäle verbunden sind, so daß auf diese Weise ein Druckausgleich zwischen ihnen möglich ist.

In den bisher und auch im weiteren als ungewachsen bezeichneten Gebieten sind keineswegs immer nur Körner enthalten, die dem Ausgangszustand im Grünling entsprechen. Wie beispielsweise im Bild 57 und Bild 58 (Seite 64) zu erkennen ist, sind in diesen Gebieten auch größere Körner bis etwa 10 µm anzutreffen. Die Bezeichnung dieser Bereiche des Sinterkörpers als ungewachsene Gebiete ist also nur insofern berechtigt, als daß diese Gebiete nicht dem zusammenhängenden Gebiet der vollständig gewachsenen Körner zugeordnet werden können. In dem hier interessierenden Stadium des Beginns des Auslaufens bzw. des Auswachsens weisen auch diese Gebiete ein bimodales Gefüge auf, was zeigt, daß der Wachs-

tumsprozeß in diesen Gebieten bis zum Zeitpunkt der Erstarrung noch nicht abgeschlossen werden konnte.

Das Auslaufen von Flüssigphase führt in der Summe betrachtet zu einer Erhöhung des Gesamtvolumens aus Sinterkörper und ausgelaufener Substanz, da sich das Volumen des Sinterkörpers während des Auslaufens nicht verringert. Zumindest liegen mögliche Dimensionsänderungen unterhalb des Auflösungsvermögens des Mikroskops und wären dann so klein, daß sie den durch das Auslaufen verursachten Volumenzuwachs nicht erklären könnten. Im Sinterkörper findet man dann statt der ausgelaufenen Flüssigphase offene bzw. geschlossene Porosität. Folglich hat hier insgesamt ein Austausch der Flüssigphase (des benetzenden Fluids<sup>43</sup>) durch die Umgebungsluft<sup>44</sup> (das nichtbenetzende Fluid) stattgefunden. Die Verdrängung des benetzenden Fluids durch das nichtbenetzende Fluid wird als "drainage" [92] bezeichnet und ist ebenso wie der umgekehrte Prozeß ("imbibition" [92]), die Verdrängung des nichtbenetzenden Fluids durch das benetzende Fluid, ausführlich untersucht worden (vgl. z.B. [92, 93, 94, 95]).

Auch vor Beginn des Auslaufens sollte der Sinterkörper offene und geschlossene Porosität aufweisen. Anderenfalls müßte er 100% der theoretischen Dichte erreicht haben, einen Wert, der für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben nie gemessen wurde. Damit trifft die von der Umgebungsluft verdrängte Flüssigphase auch auf das in den Poren eingeschlossene Luft-Dampf-Gemisch. Dieses nichtbenetzende Fluid wird dann wiederum von dem benetzenden Fluid, der Flüssigphase, verdrängt. Folglich sind für die Situation im Sinterkörper beide Prozesse relevant, sowohl "drainage" als auch "imbibition".

Experimentelle Untersuchungen zu beiden Prozessen - insbesondere an Öl-Wasser-Systemen - in porösen Medien (vgl. Dullien [92]) zeigen den sogenannten Trapping-Effekt. Hier werden Teilgebiete des zu verdrängenden Fluids "eingefangen", d.h. ein Teil der zu verdrängenden Phase kann eben nicht aus dem porösen Medium entfernt werden. Der Trapping-Effekt konnte u.a. von Chatzis und Dullien [93] auch an einfachen Modellanordnungen aus Doppelporen (pore doublets) nachgewiesen werden. Lenormand et al. [94] fanden als Ursache für den Trapping-Effekt ein Ende der Bewegung des benetzenden Fluids an Knoten- bzw. Verzweigungspunkten von Kapillaren. Dieses "snap-off" genannte Verhalten tritt immer dann auf, wenn bei einem Übergang der benetzenden Phase zu den Kapillaren jenseits des Knotens bzw. des Verzweigungspunktes eine stärkere Krümmung des Meniskus erforderlich wird. Der in Bild 70 gestrichelt dargestellte Meniskus am Ende der Kapillare deutet eine solche "snap-off"-Variante an (vgl. [92]).

Da in den zitierten Arbeiten [92, 93, 94] für die beiden Fluide nur die Einschränkung der gegenseitigen Unlöslichkeit gemacht wird, scheint es gerechtfertigt, die Ergebnisse auch auf die Situation im Sinterkörper anzuwenden. Hier bietet der Trapping-Effekt bezogen auf das "Einfangen von Umgebungsluft" eine zwanglose Erklärung für die beim Auswachseffekt beobachtete Volumenzunahme (vgl. auch Bild 74 auf Seite 78): Eingedrungene Umgebungsluft kann nicht vollständig aus dem Sinterkörper entfernt werden und erhöht damit sein Gesamtvolumen.

Bevor auf einen möglichen Mechanismus für das Eindringen der Umgebungsluft eingegangen wird, sollen die prinzipiellen Druckverhältnisse an einer zylinderförmigen Kapillare (an der Probenunterseite, vgl. Bild 70) erläutert werden. Zwischen beiden Seiten einer gekrümmten Grenzfläche, die zwei nichtmischbare Fluide trennt, besteht die durch die Gauß-Laplacesche Gleichung<sup>45</sup> (vgl. z.B. [28, 92, 96, 97, 98]) gegebene Druckdifferenz

<sup>43</sup> "Nach DIN 5492 wird unter einem Fluid eine Flüssigkeit, ein Gas oder ein Dampf verstanden ..." [91]

<sup>44</sup> In den Poren ist außer der Umgebungsluft auch gesättigter Dampf zu erwarten.

<sup>45</sup> Im englischen Sprachraum ist die Bezeichnung Young-Laplacesche Gleichung üblich.

$$P_c = P'' - P' = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (4.14)$$

Hier sind  $\gamma$  die Grenzflächenspannung und  $r_1$  bzw.  $r_2$  die beiden zur Beschreibung eines gekrümmten Flächenelements erforderlichen Krümmungsradien. Definiert man nach Dullien [92] den mittleren Krümmungsradius  $r_m$  gemäß

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4.15)$$

so läßt sich die Gauß-Laplacesche Gleichung schreiben als

$$P_c = P'' - P' = \frac{2\gamma}{r_m}. \quad (4.16)$$

In dieser Form ist der Kapillardruck  $P_c$  eine stets positiv definierte Größe. Mit Hilfe des mittleren Krümmungsradius kann die konkave Seite (") der Grenzfläche festgelegt werden, auch

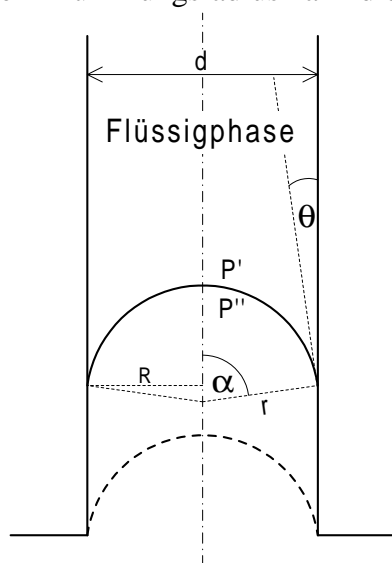


Bild 70: Schematische Darstellung der Flüssigphase in einer zylindrischen Pore

wenn sich die Vorzeichen von  $r_1$  bzw.  $r_2$  unterscheiden. Der Kapillardruck  $P_c$  ist in dieser in der Fluidmechanik üblichen Schreibweise der Gauß-Laplaceschen Gleichung definiert als die Druckdifferenz zwischen konkaver ( $P''$ ) und konvexer Seite ( $P'$ ) der Grenzfläche, wobei  $P'$  niemals größer sein kann als  $P''$ .

Es sei darauf hingewiesen, daß sich diese Definition des Kapillardruckes von der des kapillaren Unterdruckes (vgl. z.B. [28, 46]) unterscheidet und eine andere Vorzeichenkonvention für den Krümmungsradius zu Folge hat. Im Fall des kapillaren Unterdruckes werden  $r_1$  und  $r_2$  positiv gezählt, wenn der Krümmungsmittelpunkt in der Flüssigkeit liegt und negativ, wenn er sich außerhalb derselben befindet. Im Gegensatz dazu ist bei der hier verwendeten Definition des Kapillardruckes die Frage nach der Flüssigkeit nicht relevant, da nur Fluide betrachtet werden. Krümmungsradien werden positiv gezählt, wenn der Krümmungsmittelpunkt auf der konkaven Seite ( $P''$ ) der Grenzfläche liegt. Anderenfalls erhalten sie ein negatives Vorzeichen.

Für den Grenzfall eines in einer Richtung ungekrümmten Flächenelementes wird der zugehörige Krümmungsradius unendlich; für eine ebene Fläche gilt das für beide Richtungen und  $P_c$  wird zu Null. In einer zylindrischen Pore sind beide Krümmungsradien gleich.

Im Bild 70 sind die Verhältnisse für das Eutektikum  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  in einer zylindrischen  $\text{BaTiO}_3$ -Pore dargestellt. Es wurde auch der für das Eutektikum  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf  $\text{BaTiO}_3$  ermittelte Benetzungswinkel von  $\theta = 8^\circ$  (vgl. Abschnitt 4.2) verwendet. Hier sind beide Krümmungsradien ( $r_1 = r_2 = r$ ) positiv zu zählen und der der Kapillardruck ergibt sich mit Hilfe von Gl. (4.14) zu

$$P_c = P'' - P' = \frac{2\gamma}{r}, \quad (4.17)$$

wobei die Grenzflächenspannung für die Grenzfläche flüssig-gasförmig zu verwenden ist. Mit den aus Bild 70 zu entnehmenden Beziehungen  $\sin \alpha = \frac{R}{r}$  und  $\alpha = 90^\circ - \theta$  folgt für die Abhängigkeit des Krümmungsradius vom Kapillarradius

$$r = \frac{R}{\cos \theta} \quad (4.18)$$

und mit Gl. (4.17) für den Kapillardruck



$$P_c = \frac{2\gamma}{R} \cdot \cos \theta. \quad (4.19)$$

Es soll hier nicht versucht werden, die komplexen Vorgänge während des Auswachsens und Auslaufens von Substanz mit diesem einfachen Kapillarmodell zu beschreiben. Dennoch verdeutlichen die Gleichungen (4.17) und (4.19) eine wesentliche Tendenz: Kleine Porendurchmesser bzw. kleine Krümmungsradien führen zu hohen Kapillardrücken. Für das System aus Sinterkörper und Fluiden (Flüssigphase und eingeschlossene Luft) ist es wegen des geringeren Kapillardruckes günstiger, Menisken mit großen Krümmungsradien aufzubauen, als solche mit kleinen Krümmungsradien. Genau diese Möglichkeit hat das System im Falle des Auswachsens, da die aus der Aufschüttung entstandene Flüssigphase im wesentlichen im Bereich unterhalb der früheren Aufschüttung verbleibt. Das makroskopisch konvexe Auswachsgebiet wird dann offenbar von Menisken mit großen, konkaven mittleren Krümmungsradien und BaTiO<sub>3</sub>-Körnern begrenzt, wie die Rauigkeit der Grenzfläche nahelegt (vgl. Bild 42 auf Seite 54 und Bild 72 bzw. Bild 74).

Eine realistischere Beschreibung der Porenstruktur wird erreicht, wenn man von Poren mit veränderlichem Querschnitt ausgeht. Ein Abschnitt einer solchen Pore ist im Bild 71 gezeichnet.

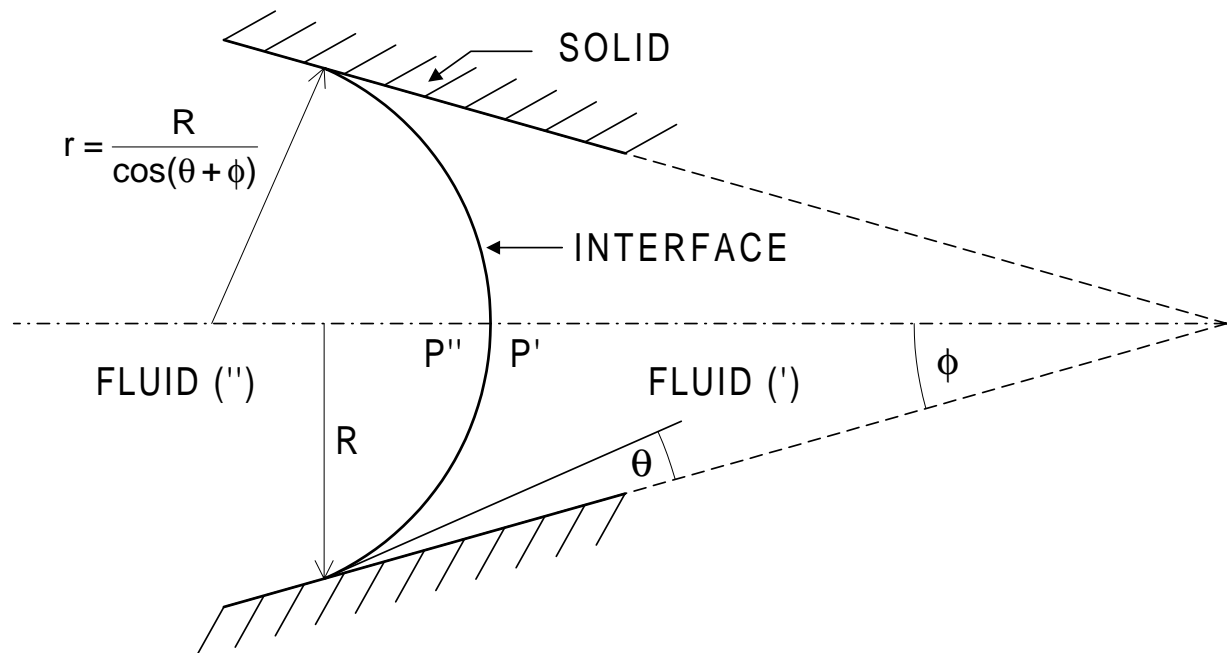


Bild 71: Meniskus in einer konischen Kapillare nach Dullien [92]

Aus der Gauß-Laplaceschen Gleichung und der Geometrie der Anordnung folgt (vgl. [92])

$$P_c = P'' - P' = \frac{2\gamma}{R} \cdot |\cos(\theta + \phi)|. \quad (4.20)$$

Für einen Öffnungswinkel von  $\phi = 0^\circ$  wird Gl. (4.20) zu Gl. (4.19)<sup>46</sup>, und der Kapillardruck erreicht sein Maximum. Der Kapillardruck wird zu Null für  $\theta + \phi = 90^\circ$  und die Grenzfläche wird zur Ebene. Der im Bild 71 gezeichnete Meniskus stellt einen Zustand zwischen diesen Extremen dar. Jede Änderung des Öffnungswinkels innerhalb dieses Bereiches führt bei konstantem Radius  $R$  zu einer Änderung des Kapillardruckes  $P_c$  und zu einem Meniskus mit verändertem Krümmungsradius  $r$ . So hat eine Verminderung des Öffnungswinkels  $\phi$  bei konstantem Außendruck eine Verschiebung der Flüssigphase ins Innere zur Folge. Im Bild 71 entspricht das einer Verringerung des Krümmungsradius  $r$  bei gleichem Radius  $R$  und damit einer Verschiebung des benetzenden Fluids (') nach rechts.

<sup>46</sup> In Anbetracht des Benetzungswinkels von  $\theta = 8^\circ$  erübrigen sich die Betragszeichen.

Eine solche Verringerung des Öffnungswinkels ist folglich eine Möglichkeit für das Eindringen von Umgebungsluft in den Sinterkörper. Eine Änderung des Öffnungswinkels selbst setzt natürlich eine Bewegung der die Poren begrenzenden Kornflächen (der Porenwände) voraus. Diese wiederum folgt zwingend aus dem Wachstumsprozeß der im Sinterkörper die Porenwände bildenden  $\text{BaTiO}_3$ -Körner.

Es soll hier nochmals betont werden, daß die Wechselwirkungen zwischen Kornwachstum und Flüssigphase sehr komplexer Natur sind. Die diskutierten Mechanismen stellen nur einen ersten Versuch zur Erklärung des Auswachseffekts dar, wobei angesichts der schwierigen Modellierbarkeit des Systems aus Sinterkörper und Fluiden viele Phänomene unberücksichtigt bleiben. So ist nach wie vor unklar, welche konkreten Folgen die Löslichkeit des Basismaterials in der Flüssigphase auf die Kapillarentwicklung hat. Auch die Kräfte zwischen benachbarten Körnern infolge der Kapillarwirkung von Flüssigkeitsbrücken (vgl. [28]) finden keine Berücksichtigung. Selbst für einen als statisch angenommenen Sinterkörper können wegen der komplizierten Porenstruktur nur Teilaspekte des Verhaltens der Flüssigphase behandelt werden. So wurde weder auf den Einfluß der Gravitation auf die Gestalt der Menisken noch auf die Konvektion (vgl. hierzu [92]) eingegangen. Auch die unterschiedlichen Dampfdrücke über den Außenmenisken (vgl. [99]) werden nicht behandelt. Darüber hinaus gestaltet sich eine dynamische Behandlung des Transportes der Flüssigphase (vgl. [100]) außerordentlich schwierig.

Aber auch die komplizierten Verhältnisse an der Kontaktfläche zwischen Unterlage und Sinterkörper entziehen sich einer Beschreibung mittels zylindrischer oder konischer Kapillaren. Extrem unübersichtlich ist dieser Kontaktbereich für Pulver und textile Unterlagen, da einzelne Pulverkörner bzw. Fasern ein Abfließen von Flüssigphase auslösen können, sobald sie mit einem Meniskus in Kontakt kommen. Daraus folgt, daß der Zeitpunkt des Auslaufens vom eher zufälligen Zeitpunkt dieser Berührung zwischen Faser und Meniskus abhängt. Eine Vorstellung mit deren Hilfe auch die schlechte Reproduzierbarkeit der Auswachsbeiträge bei Versuchen mit textilen bzw. Pulverunterlagen (vgl. Abschnitt 4.6.3) erklärt werden kann.

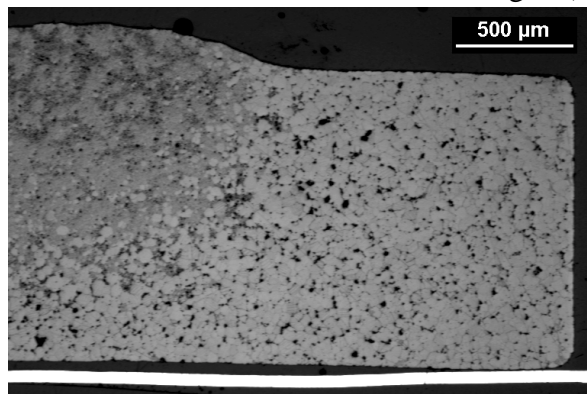


Bild 72: Längsschliff einschl. Platiniel (weiß) der bei 1360 °C mit einer Haltezeit von 10 min gesinterten Probe (Sinteroberfläche im Bild 69a)

Bei Unterlagen aus Platinfolie stellen sich die Kontaktverhältnisse wegen der nahezu ebenen Oberfläche des Platintiegels etwas übersichtlicher dar. Zwischen Sinterkörper und Platinfolie sind lediglich schmale Spalte (bis etwa 60 µm, siehe Bild 72 und Bild 73) vorhanden, die keilförmig auf die Berührungsstellen zulaufen. Der Kontakt zwischen aus dem Sinterkörper auslaufender Substanz und der Platinfolie wird wegen des geringen Abstandes sicher zuerst in der Nähe der Berührungsstellen zwischen Sinterkörper und Platinfolie zustande kommen. Die als Folge dieses Kontaktes ausgelaufene Flüssigphase befindet sich damit von vornherein in den Gebieten mit den kleinsten Spaltbreiten und wird wegen der Kapillarwirkung im wesentlichen auch dort verbleiben, d.h. es wird sich entsprechend den geometrischen Verhältnissen des Zwischenraumes ein geschlossenes Flüssigphasengebiet bilden, das von einem neuen Meniskus zwischen Sinterkörper und Platinfolie begrenzt wird. Da sich die Benetzungswinkel der eutektischen Schmelze  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf  $\text{BaTiO}_3$  ( $8,0^\circ$ ) und auf Platin ( $7,5^\circ$ ) kaum unterscheiden, sollte ein solcher Meniskus nahezu symmetrisch sein. Im Bild 73 ist ein Teilgebiet des in Epoxidharz eingegossenen Längsschliffes aus Bild 72 nochmals vergrößert dargestellt. Im mit Epoxidharz gefüllten Spalt zwischen Tiegel und Sinterkörper (innerhalb des markierten Rechteckes) sind die Umrisse eines solchen (erstarrten) geschlossenen Flüssigpha-

Bei Unterlagen aus Platinfolie stellen sich die Kontaktverhältnisse wegen der nahezu ebenen Oberfläche des Platintiegels etwas übersichtlicher dar. Zwischen Sinterkörper und Platinfolie sind lediglich schmale Spalte (bis etwa 60 µm, siehe Bild 72 und Bild 73) vorhanden, die keilförmig auf die Berührungsstellen zulaufen. Der Kontakt zwischen aus dem Sinterkörper auslaufender Substanz und der Platinfolie wird wegen des geringen Abstandes sicher zuerst in der Nähe der Berührungsstellen zwischen Sinterkörper und Platinfolie zustande kommen. Die als Folge dieses Kontaktes ausgelaufene Flüssigphase befindet sich damit von vornherein in den Gebieten mit den kleinsten Spaltbreiten und wird wegen der Kapillarwirkung im wesentlichen auch dort verbleiben, d.h. es wird sich entsprechend den geometrischen Verhältnissen des Zwischenraumes ein geschlossenes Flüssigphasengebiet bilden, das von einem neuen Meniskus zwischen Sinterkörper und Platinfolie begrenzt wird. Da sich die Benetzungswinkel der eutektischen Schmelze  $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auf  $\text{BaTiO}_3$  ( $8,0^\circ$ ) und auf Platin ( $7,5^\circ$ ) kaum unterscheiden, sollte ein solcher Meniskus nahezu symmetrisch sein. Im Bild 73 ist ein Teilgebiet des in Epoxidharz eingegossenen Längsschliffes aus Bild 72 nochmals vergrößert dargestellt. Im mit Epoxidharz gefüllten Spalt zwischen Tiegel und Sinterkörper (innerhalb des markierten Rechteckes) sind die Umrisse eines solchen (erstarrten) geschlossenen Flüssigpha-

sengebietes andeutungsweise zu erkennen. Da sich dieses Gebiet innerhalb des Epoxidharzes und unterhalb der Ebene des Schliffes befindet, ist die Abbildung etwas unscharf.

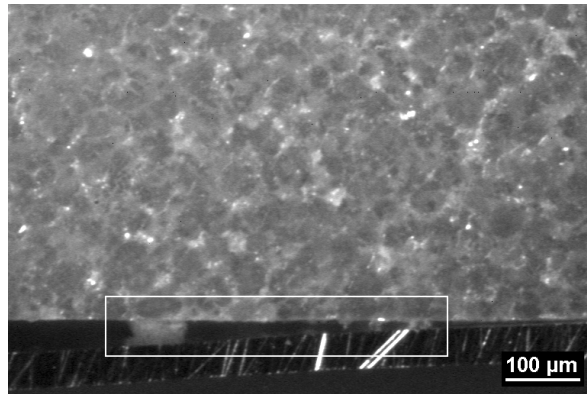


Bild 73: Ausschnitt (rechts unten, hier schräg beleuchtet) aus Bild 72

wachseffektes bei Proben mit Platinunterlage (vgl. Abschnitt 4.6.3) gegenüber denen mit textilen Unterlagen verständlich.

Die durch den Auswachseneffekt verursachte Volumenerhöhung bei Verwendung einer Platinunterlage ist im Bild 74 gut zu erkennen. Das ausgewachsene Gebiet hat einen Krümmungsradius von ca. 2,4 mm. Dieser makroskopische Krümmungsradius kann allerdings nicht zur Berechnung des Kapillardruckes herangezogen werden, da er sich nicht auf einen Meniskus

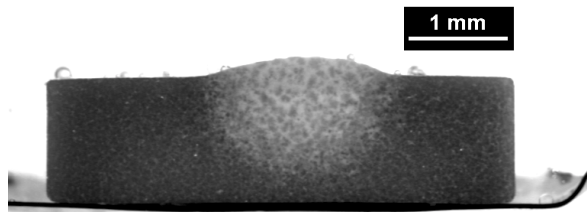


Bild 74: Längsschliff, wie Bild 72

zwischen flüssiger und gasförmiger Phase bezieht. Die vermutliche Zusammensetzung des Auswachsgebietes und der Auslaufgebiete (vgl. Bild 63 auf Seite 66) aus Flüssigphase und  $\text{BaTiO}_3$ -Körnern erschwert die Beschreibung der sich ausbildenden Menisken. Mittels ESMA-Messungen konnten in den (erkalteten) Proben  $\text{BaTiO}_3$ -Körner und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  als dendritische Phase (Auswachsgebiet) bzw. Zwickelphase (Auslaufgebiet) nachgewiesen werden. Da außerdem die Konturen des Auswachsmeniskus während des Auswachsens eine gewisse Rauigkeit zeigen (vgl. Bild 42 auf Seite 54), die den  $\text{BaTiO}_3$ -Körnern zugeordnet werden kann, ist eine solche Zusammensetzung der Auswachs- bzw. Auslaufgebiete aus Flüssigphase und  $\text{BaTiO}_3$ -Körnern naheliegend, wobei wegen der höheren Dichte von  $\text{BaTiO}_3$  gegenüber der eutektischen Schmelze (Werte im Bild 77 auf Seite 92) und wegen der guten Benetzung von  $\text{BaTiO}_3$  durch die eutektischen Schmelze ( $\theta = 8^\circ$ ) nicht von einem Schwimmen der  $\text{BaTiO}_3$ -Körner auf der Flüssigphase ausgegangen werden kann. Vielmehr muß angenommen werden, daß die  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel sich im wesentlichen gegenseitig berühren und nur die verbleibenden Zwischenräume mit Flüssigphase gefüllt sind, wobei diese an der Oberfläche konkave Menisken zwischen den Körnern bildet. Die Verbindung zu den Auslaufgebieten erfolgt über die Flüssigphase und des eingeschlossene Dampf-Luft-Gemisch. Über diese Verbindung kann dann der Druckausgleich zwischen den Oberflächen der Auswachs- und Auslaufgebiete (bzw. zum Kontaktgebiet zwischen Sinterkörper und Unterlage) realisiert werden. Mit Hilfe einer solchen Konstellation kann auch die beobachtete Konkurrenz zwischen Auslauf- und Auswachseneffekt zwanglos erklärt werden.

Das diskutierte erste Modell zum Auswachs- und Auslauffeffekt soll im folgenden noch kurz zusammengefaßt werden:

1. Grundvoraussetzung ist die Existenz eines festen Netzwerkes aus gewachsenen Körnern.
2. Das Wachstum in den Gebieten, die nicht Bestandteil dieses Netzwerkes sind, führt zur Bewegung von Porenwänden.

3. Die Verringerung der Öffnungswinkel zwischen Porenwänden an der Oberfläche ermöglicht das Eindringen von Umgebungsluft in den Sinterkörper.
4. Infolge des "snap-off"-Effektes verbleibt zumindest ein Teil dieser Umgebungsluft im Sinterkörper.
5. Die dadurch bedingte Volumenerhöhung äußert sich in den miteinander konkurrierenden Prozessen des Auswachsens und des Auslaufens von Substanz.

#### 4.6.6. Zusammenfassende Vorstellungen zum Verlauf der Flüssigphasensinterns in BaTiO<sub>3</sub>-Keramik

Zur Beschreibung der Vorgänge während des Flüssigphasensinterns sind aus der Literatur (vgl. z.B. Kingery et al. [45], German [46] u. Eremenko et al. [101]) eine Reihe unterschiedlicher Mechanismen bekannt. Von diesen Mechanismen wird für das Flüssigphasensintern in BaTiO<sub>3</sub>-Keramik lediglich die Ostwaldreifung diskutiert [29]. Allgemein akzeptiert ist auch, daß in BaTiO<sub>3</sub> ein keimgesteuertes Kornwachstum wirksam wird. Als Keime für dieses anomale Kornwachstum kommen doppelt und einfach verzwilligte Körner in Frage. Die Details zu diesem Modell sind bereits im Abschnitt 2.4 behandelt worden und sollen hier nicht wiederholt werden.

Die das anomale Kornwachstum verursachenden verzwilligten Körner sollen im weiteren als *Zwillingskeime* bezeichnet werden. In Abgrenzung dazu wird von *Normalkeimen* immer dann die Rede sein, wenn nicht verzwilligte Körner in der Lage sind via Ostwaldreifung auf Kosten der sie umgebenden, kleineren Körner zu wachsen.

Bezüglich des keimgesteuerten, anomalen Wachstums können zwei Grenzfälle unterschieden werden:

1. Es liegt ein Überangebot an simultan wachstumsfähigen Zwillingskeimen vor. In diesem Fall erreichen die wachsenden Keime nicht die potentiell möglichen Korngrößen<sup>47</sup> von etwa 80 bis 120 µm. Sie zehren den sie umgebenden Feinkornanteil via Ostwaldreifung auf bis sie sich schließlich gegenseitig berühren. Zu diesem Zeitpunkt ist der Wachstumsprozeß im wesentlichen abgeschlossen und die mittlere Korngröße ergibt sich aus der Anzahl der Keime. Hennigs et al. [18] erreichten ein solches Überangebot mit Hilfe von Impfkörnern und konnten sehr homogene Gefüge realisieren. Die mittlere Korngröße ließ sich durch die Menge der zugegebenen Impfkörner steuern.
2. Ein solches Überangebot an simultan wachstumsfähigen Zwillingskeimen liegt nicht vor. Die vorhandenen Zwillingskeime werden auch in diesem Fall über den Lösungs- und Wiederausscheidungsprozeß gemäß der Ostwaldreifung ihre Umgebung aufzehren. Da die mittleren Abstände der Keime hier größer sind als im ersten Fall, werden die Körner auch größere Durchmesser erreichen bis es zu ersten Berührungen zwischen einzelnen Körnern kommt. Das wird natürlich auch deutlich mehr Zeit erfordern. In dieser Zeit wird der Mechanismus der Ostwaldreifung auch in den von Zwillingskeimen freien Gebieten des Sinterkörpers wirken. Das bedeutet, daß dort auch Normalkeime, die beispielsweise infolge ihrer Größe einen Wachstumsvorteil besitzen, auf Kosten der sie umgebenden, kleineren Körner wachsen, wenn auch in weit geringerem Maße als die Zwillingskeime. Das wiederum hat für die aus den Zwillingskeimen gewachsenen, großen Körner zur Folge, daß es für sie mit zunehmender Sinterzeit schwieriger wird, ihre Umgebung aufzuzehren, denn diese besteht ja jetzt nicht mehr nur aus sehr kleinen, ungewachsenen Körnern. Mit fortschreitender Sinterung werden die aus den simultan wachstumsfähigen Zwillingskeimen gewachsenen Körner zunächst Gruppen oder auch Ketten aus mehreren sich berührenden

<sup>47</sup> Zumindest sind das die im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit beobachteten maximalen Korngrößen. Andere Rohstoffe bzw. Sinterbedingungen lassen Korngrößen bis über 500 µm zu.

Körnern bilden. Dieses Verhalten ist deshalb zu erwarten, weil von einer statistischen - und nicht einer gleichmäßigen - Verteilung der Zwillingskeime ausgegangen werden muß. An den Berührungsstellen dieser Körner findet eine Kontaktabflachung statt, die mit Hilfe des Kingery-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3) erklärt werden kann. (Das gilt im übrigen auch für den unter Punkt 1 diskutierten Fall.) Im weiteren Verlauf des Flüssigphasensinterns werden sich immer mehr Ketten und Gruppen aus großen, gewachsenen Körnern bilden und schließlich wird ein Zustand erreicht werden, in dem zumindest ein großer Teil dieser Ketten und Gruppen fest miteinander verbunden ist (wiederum über den Kingery-Mechanismus) und sich ein zusammenhängendes Skelett innerhalb des Sinterkörpers formiert hat. Die dieses Gerüst bildenden Körner haben nun nur noch eingeschränkte Wachstumsmöglichkeiten. An den Kontaktstellen zu den in etwa gleichgroßen Körnern ist lediglich eine Kontaktabflachung nach Kingery zu erwarten, die zu keiner Erhöhung der Korndurchmesser führt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der äußeren Körner des Gerüsts in Richtung der noch ungewachsenen Gebiete ist zu diesem Zeitpunkt offenbar schon deutlich reduziert. Da diese Randkörner ja nur noch in einer Richtung wachsen können - eben in Richtung der noch ungewachsenen Gebiete - müßten in den resultierenden Gefügen längliche Kornformen zu beobachten sein. In allen hier erwähnten Experimenten wurden aber im wesentlichen nur globulare Kornformen beobachtet; vereinzelte längliche Teilchen waren auf ein Länge-zu-Breite-Verhältnis kleiner etwa 2 : 1 beschränkt. Dieser Befund läßt sich ebenso wie die beobachteten maximalen Korndurchmesser von etwa 80 bis 120  $\mu\text{m}$  mit dem bereits erwähnten leichten Wachstum innerhalb der noch ungewachsenen Gebiete begründen.

An dieser Stelle sollen einige Bemerkungen zur Rolle der Flüssigphase eingefügt werden: Bei allen den Auswachseffekt zeigenden Experimenten verbleibt die Flüssigphase nach dem Aufschmelzen in etwa in dem Bereich des Sinterkörpers, über dem sich zuvor die Aufschüttung befand. Die Körner in diesem Gebiet sind vermutlich vollständig von der eutektischen Schmelze umgeben; zumindest ist das Angebot an Flüssigphase größer als in allen anderen Bereichen des Sinterkörpers. Damit sind also beste Voraussetzungen für das Wirksamwerden der Ostwaldreifung gegeben. Innerhalb dieses Gebietes - und auch im Randbereich - werden aber in keinem Fall größere Körner beobachtet als im übrigen Sinterkörper. Das Gegenteil ist der Fall. Die Korngrößen der  $\text{BaTiO}_3$ -Körner innerhalb dieses Gebietes sind deutlich geringer als in den anderen Bereichen des Sinterkörpers. Offenbar führt dieses Überangebot an Flüssigphase also nicht zu einer Förderung des Wachstums.

Qualitativ kann dieses Verhalten mit Hilfe des von Drogenik et al. [39] (vgl. auch die Ausführungen im Abschnitt 2.6 ab Seite 11) zur Beschreibung des Flüssigphasensinterns von mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dotierten MnZn-Ferriten diskutierten Flüssigkeitsfilms zwischen den Körnern beschrieben werden:

Ein hoher Flüssigphasenanteil führt zu einer großen Schichtdicke  $\delta$  des Flüssigkeitsfilms zwischen den  $\text{BaTiO}_3$ -Körnern. Dieser wiederum verlängert die Diffusionswege für das gelöste  $\text{BaTiO}_3$  und verringert damit die Kornwachstumsgeschwindigkeit. Das führt dann letztlich zu kleineren Körnern in einem solchen an Flüssigphase reichen Gebiet.

Eine alternative Erklärung für dieses Verhalten bietet auch ein etwas modifizierter Kingery-Mechanismus:

Man geht von der naheliegenden Annahme aus, daß die entstehende Flüssigphase im normalen Sinterkörper (d.h. ohne Aufschüttung) - bzw. in den von der aus der Aufschüttung gebildeten Schmelze unbeeinflussten Bereichen - nicht ausreicht, sämtliche Hohlräume im Sinterkörper zu füllen. Folglich ist von mehreren lokalen Flüssigphasengebieten auszugehen. Diese Flüssigphasengebiete sind offenbar groß genug, um eine größere Anzahl von  $\text{BaTiO}_3$ -Körnern einschließen zu können. (Anderenfalls könnte der allgemein akzeptierte Mechanismus der Ostwaldreifung nicht wirksam werden.) Die ein einzelnes Gebiet aus Flüssigphase und

BaTiO<sub>3</sub>-Körnern begrenzenden Menisken verursachen nun eine Kraft und in der Folge eine erhöhte Löslichkeit an den Kontaktstellen zwischen BaTiO<sub>3</sub>-Körnern. (Hier sei auf die im Abschnitt 2.3 wiedergegebene Argumentation von Kingery verwiesen.) Andererseits wird innerhalb dieses Gebietes weiterhin der Prozeß der Ostwaldreifung stattfinden. Dieser wird nun durch die erhöhte Löslichkeit an den Kontaktstellen beschleunigt, indem zusätzlich gelöstes BaTiO<sub>3</sub> zur Verfügung gestellt wird. Das zusätzlich gelöste BaTiO<sub>3</sub> wird entsprechend der Ostwaldreifung auf den größten Körnern kristallisieren und damit deren Wachstumsgeschwindigkeit erhöhen bzw. in der gleichen Zeit zu größeren Körnern führen als ohne die zusätzliche Löslichkeit. In dem Bereich des Sinterkörpers, über dem sich zuvor die Aufschüttung befand, sind aber die größten Krümmungsradien für die begrenzenden Menisken (vgl. Abschnitt 4.6.5) zu erwarten. Hier fällt folglich die zusätzliche Löslichkeit am geringsten aus und in diesem Gebiet sollten die kleinsten Korndurchmesser beobachtet werden.

Die im Zusammenhang mit dem modifizierten Kingery-Mechanismus genutzte Modellvorstellung von mehreren Flüssigphasengebieten innerhalb des Sinterkörpers bietet auch Ansatzpunkte zur Erklärung des Auslaufeffektes. Zunächst einmal wird das Kornwachstum innerhalb eines Flüssigphasengebietes dazu führen, daß sich die Korngrößen und -formen sowohl innerhalb als auch im Randbereich dieses Flüssigphasengebietes bis zum Abschluß des Kornwachstums ständig ändern. Damit ändern sich dort aber auch die geometrischen Verhältnisse der von der Flüssigphase gefüllten und von einem Meniskus begrenzten Hohlräume zwischen den Randkörnern. Die Folge davon wird sein, daß sich auch die aus Randkörnern und Menisken bestehende Begrenzung des Flüssigphasengebietes ständig verändert. Die Menisken werden sich wegen des höheren kapillaren Unterdruckes in Richtung kleinerer Kapillaren bewegen. Diese wiederum werden bevorzugt in den Hohlräumen zwischen den kleinsten Körnern anzutreffen sein, d.h. in den noch ungewachsenen Gebieten, die einen hohen Feinkornanteil aufweisen. Tendenziell ist somit eine Bewegung der Flüssigphase aus den vollständig gewachsenen Gebieten heraus in die noch ungewachsenen Gebiete hinein zu erwarten. In der Endphase dieses Prozesses ist dann letztlich von einer Bewegung der Flüssigphase aus dem Sinterkörper heraus auszugehen. Dies führt dann zu einem Auslaufen von Flüssigphase oder (falls die Voraussetzung dazu - die Möglichkeit der Ausbildung von Menisken mit größeren Krümmungsradien im früheren Aufschüttgebiet - erfüllt ist) zum Auswachseffekt.

Der hier diskutierte Sachverhalt führt zu der Schlußfolgerung, daß ein zu *hoher Anteil an Flüssigphase* eine *Wachstumshemmung* verursacht, und das ist von Hennings et al. [18] tatsächlich beobachtet worden.

Generell, d.h. unabhängig von der Dichte der Zwillingskeime im Sinterkörper, muß eine Flüssigphase, die das anomale Kornwachstum via Ostwaldreifung zu vermitteln vermag, eine *ausreichende Löslichkeit für BaTiO<sub>3</sub>* aufweisen. Das ist durchaus nicht immer der Fall, wie die Versuche mit CuO-Additiven (vgl. Abschnitt 4.5.1) zeigen.

Darüber hinaus ist zum Auslösen des anomalen Kornwachstums neben dem Vorhandensein geeigneter Keime auch ein ausreichender *Anstieg der Löslichkeit von BaTiO<sub>3</sub>* mit zunehmender Temperatur erforderlich, wie das bereits im Zusammenhang mit SiO<sub>2</sub>-Additiven im Abschnitt 4.5.2 bzw. überdotierten Substraten im Abschnitt 4.6.1 besprochen wurde.

Für den unter Punkt 2 diskutierten Fall des Nichtvorhandenseins eines Überangebotes an Zwillingskeimen wurde im Abschnitt 4.6.4 gezeigt, daß ein *zwillingskeimgesteuertes, anomales Kornwachstum nicht zu vollständig gewachsenen Gefügen* führt. Außerhalb des nach diesem ersten Schritt entstandenen Netzwerkes aus großen gewachsenen Körnern wirkt ebenfalls der Mechanismus der Ostwaldreifung. Als Keime kommen hier im wesentlichen *Normalkeime* in Betracht, deren Wachstumsvorteil gegenüber den umgebenden Körnern geringer ist als im Falle der Zwillingskeime. Diese Normalkeime beginnen mit der Entstehung der Flüssigphase zu wachsen und ihr Wachstum endet mit der Erstarrung der Flüssigphase bzw. dann, wenn die sie umgebenden, kleinen Körner aufgebraucht sind. In der Phase des gleichzeitigen zwillingskeimgesteuerten, anomalen Kornwachstums ist ihr Wachstum zu vernachlässigen,

nicht aber nach Abschluß dieser Phase. Insofern kann von einem *zweistufigen Kornwachstum* gesprochen werden. Diese Einteilung gilt auch bezüglich des Volumens: Deutlich mehr - je nach Zwillingskeimdichte - als die Hälfte des gewachsenen Kornvolumens wird über das zwillingskeimgesteuerte, anomale Kornwachstum erzeugt. Die restlichen Gebiete können unter günstigen Bedingungen (genügend hohe Temperatur, d.h. ausreichende Löslichkeit von  $\text{BaTiO}_3$  in der Schmelze und ausreichende Sinterzeit) zu einem gewachsenen Gefüge gelangen über ein *Wachstum von Normalkeimen*. Ob es sich hierbei um normales oder anomales Kornwachstum im Sinne der Definition von Schmelz et al. [17, 19, 29] (vgl. Abschnitt 2.4) handelt, kann anhand der experimentellen Ergebnisse nicht beantwortet werden.

Die für das anomale Kornwachstum in  $\text{BaTiO}_3$  unter Mitwirkung einer Flüssigphase beobachteten hohen Wachstumsgeschwindigkeiten - in der Literatur sind Angaben von  $6 \mu\text{m pro min}$  (Kolar u. Krásevec [102]) bis  $60 \mu\text{m pro min}$  (Bühling et al. [30]) zu finden - sollten im wesentlichen auf das zwillingskeimgesteuerte Wachstum zurückgeführt werden können.

Dies gilt zumindest für das Verhalten während der Aufheizphase und während der Haltezeit. In der Abkühlphase ist wegen der günstigeren Möglichkeiten zur Abführung der Kristallisationswärme mit deutlich höheren Wachstumsgeschwindigkeiten zu rechnen. Das heißt, auch in der *Abkühlphase* tritt *Kornwachstum* auf.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es aufzuzeigen, welche Beiträge Untersuchungen an einem Heizmikroskop zur Erforschung des Flüssigphasensinterns von BaTiO<sub>3</sub>-Keramik liefern können. Dazu wurde ein vorhandenes Erhitzungsmikroskop sowohl optisch als auch mechanisch modifiziert und mit konventioneller Videotechnik ausgerüstet.

Grundlage nahezu aller in dieser Arbeit diskutierten Experimente waren *Modellanordnungen* aus Bariumtitanat- (Grünlinge, Keramiken, Einkristalle) oder Platinsubstraten und Additivaufschüttungen, deren Aufschmelzverhalten untersucht wurde. Zur Auswertung solcher Aufschmelzversuche wurde die **Methode der Höhenkurven** entwickelt. Mit dieser Methode ist es möglich - insbesondere bei sehr langsamen Änderungen der Höhe von Aufschüttungen -, Einzelheiten im zeitlichen Verlauf des Schmelzprozesses nachzuweisen, die visuell nicht auflösen sind. Darüber hinaus gestattet die Videoausrüstung des Mikroskops auch die Registrierung sehr schneller Änderungen der Probenkonturen. Es wird eine zeitliche Auflösung (25 Bilder/s) erreicht, die mit herkömmlicher Fototechnik nicht zu realisieren ist.

Die Videotechnik ermöglicht mit relativ geringem Aufwand die Nutzung des Heizmikroskopes auch als *berührungsloses Dilatometer*. Außerdem gestalten sich Untersuchungen zur Temperatur- und Zeitabhängigkeit des *Benetzungswinkels* nach der Methode des liegenden Tropfens relativ einfach.

Die Experimente mit den genannten *Modellanordnungen* lassen sich in zwei Gruppen ordnen:

### 1. Das Aufschmelzverhalten von Additiven

- Ti-reiche Additive aus dem **System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>** bilden im Kontakt mit BaTiO<sub>3</sub>-Substraten gewöhnlich das Eutektikum BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>. Das Verhalten dieser "binären" Additive und die zugehörigen Höhenkurven konnten mit Hilfe des Phasendiagramms erklärt werden.
- Das Aufschmelzverhalten von SiO<sub>2</sub>-Additiven muß "ternär", d.h. zunächst im Rahmen des ternären **Systems BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>** diskutiert werden. Hier konnte gezeigt werden, daß alle Vorgänge während der Flüssigphasenbildung innerhalb des Subsystems "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>" ablaufen. Für dieses ternäre System wurde ein Vorschlag für den Verlauf der eutektischen Rinnen erarbeitet.
- Wesentlich komplizierter gestaltet sich die Interpretation des Aufschmelzverhaltens von CuO-Additiven. In diesem Fall muß der Sauerstoff als Komponente betrachtet und das quaternäre **System Ba-Ti-Cu-O** diskutiert werden. Allerdings zeigte sich, daß die aus CuO in Reaktion mit dem Luftsauerstoff entstehende Schmelze BaTiO<sub>3</sub> bis 1140 °C nicht zu lösen vermag, d.h. bis zu dieser Temperatur kann das Schmelzverhalten mit dem aus der Literatur bekannten Phasendiagramm CuO-Cu<sub>2</sub>O erklärt werden.

### 2. Der Auswachs- und der Auslaufeffekt

Im Rahmen der Arbeiten zum Auswachseffekt wurde auch der Auslaufeffekt untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß es sich bei diesen Effekten um *konkurrierende Prozesse* handelt. Beide können der *Endphase des anomalen Kornwachstums* zugeordnet werden, die mit dem Auftreten eines *festen Netzwerkes* aus gewachsenen Körnern beginnt.

Für das Auftreten beider Effekte wurden erste Modellvorstellungen entwickelt.

Die experimentellen Befunde zum Auswachseffekt lassen folgende Schlußfolgerungen zum Flüssigphasensintern von BaTiO<sub>3</sub>-Keramik für den Fall zu, daß kein Überangebot von Zwillingskeimen vorliegt:

1. Das anomale, zwillingskeimgesteuerte Kornwachstum führt nicht zu vollständig gewachsenen Gefügen.
2. Die vollständig gewachsenen Gefüge können über ein normalkeimgesteuertes Kornwachstum via Ostwaldreifung erreicht werden.
3. Wegen der günstigeren Möglichkeiten zur Abführung von Kristallisationswärme tritt dieses normalkeimgesteuerte Kornwachstum in der Abkühlphase verstärkt auf.

Als Resultat sowohl der Untersuchungen an Additivaufschüttungen auf BaTiO<sub>3</sub>-Substraten als auch der Auswachsexperimente läßt sich folgende Forderung an eine Flüssigphase ableiten, die das anomale Kornwachstum zu vermitteln vermag:

Die Flüssigphase muß nicht nur in der Lage sein, BaTiO<sub>3</sub> zu lösen, sondern es ist auch ein ausreichender *Anstieg der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur* zu fordern, damit die Löslichkeit bei der Sintertemperatur die zum eutektischen Punkt gehörige deutlich übertrifft.

Das *Wachstum während der Abkühlphase* erfordert eine neue Sicht auf Untersuchungen zum Sinterverhalten von BaTiO<sub>3</sub>-Keramik. Es sollte neben der Haltezeit auch die Abkühlgeschwindigkeit variiert werden. Insbesondere sind die Sinterregimes in Richtung kurzer Haltezeiten und hoher Abkühlgeschwindigkeiten zu optimieren. Diese Forderung kollidiert natürlich oft mit den gewünschten elektrischen Parametern (z.B. PTCR), da diese sehr stark von diesen zu optimierenden Parametern abhängen.

Da Experimente mit derartigen Modellanordnungen eine Reihe wichtiger Informationen zur Flüssigphase liefern, bietet sich der Einsatz eines mit Videotechnik ausgerüsteten Heizmikroskops für Routineuntersuchungen an. Das gilt für den Test neuer Additive - insbesondere solcher, für die ein entsprechendes Phasendiagramm nicht bekannt ist.

Es können damit auf relativ einfache Weise Fragen beantwortet werden, wie:

- Schmilzt das Additiv selbst oder ist zur Bildung der Flüssigphase auch BaTiO<sub>3</sub> erforderlich? Damit kann auch die Existenz unbekannter Eutektika nachgewiesen werden.
- Vermag die entstehende Flüssigphase BaTiO<sub>3</sub> zu lösen?
- Reicht der Anstieg der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur aus, um das anomale Kornwachstum zu vermitteln?
- Haben modifizierte bzw. neue Rohstoffe für das Basismaterial Einfluß auf den Schmelzpunkt und das Aufschmelzverhalten des Additivs?

Eine Übertragung der hier vorgestellten Methoden auf *andere keramische Systeme* - insbesondere solche, die das anomale Kornwachstum zeigen - ist prinzipiell möglich und sinnvoll, wenn diese unter Mitwirkung einer Flüssigphase sintern.

## 6. Anhang

### 6.1. Berechnung der Verteilung des TiO<sub>2</sub>-Überschusses als Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> in Bariumtitanatkeramik

Die folgende Abschätzung setzt voraus, daß

- der gesamte TiO<sub>2</sub>-Überschuß in Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> umgesetzt wird,
- sowohl die BaTiO<sub>3</sub>- als auch die Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Körner als Kugeln mit jeweils gleichem Durchmesser vorliegen (d.h. die Korngrößenverteilung wird nicht berücksichtigt) und
- die Verteilung der Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Körner innerhalb der BaTiO<sub>3</sub>-Matrix gleichmäßig erfolgt.

Werden  $n$  Mol der Zusammensetzung mit der Bruttoformel BaTi<sub>1+x</sub>O<sub>3+2x</sub> verwendet, so enthält diese  $n$  Mol BaTiO<sub>3</sub> und  $nx$  Mol TiO<sub>2</sub>. BaTiO<sub>3</sub> reagiert mit TiO<sub>2</sub> gemäß der Gleichung

$6 \text{ BaTiO}_3 + 11 \text{ TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ . Für den TiO<sub>2</sub>-Überschuß aus der obigen Zusammensetzung ergibt sich somit die Reaktionsgleichung  $\frac{6}{11}nx \text{ BaTiO}_3 + nx \text{ TiO}_2 \rightarrow \frac{nx}{11} \text{ Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ .

In  $n$  Mol BaTi<sub>1+x</sub>O<sub>3+2x</sub> sind also  $\left(n - \frac{6}{11}nx\right)$  Mol BaTiO<sub>3</sub> und  $\frac{nx}{11}$  Mol Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> enthalten.

Die zugehörigen Massen ergeben sich damit zu  $m_{\text{BT}} = \left(1 - \frac{6}{11}x\right)n \cdot M_{\text{BT}}$  (6.1)

bzw.  $m_{\text{B6T17}} = \frac{x}{11}n \cdot M_{\text{B6T17}}$ , (6.2)

wobei die Indizes BT und B6T17 für BaTiO<sub>3</sub> bzw. Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> stehen;  $m$  ist die Masse und  $M$  die Molmasse. Nimmt man nun an, daß die gesamte Masse  $m$  auf Kugeln mit dem Durchmesser  $d$  verteilt ist, so kann bei bekannter Dichte  $\rho$  die Anzahl  $k$  dieser Kugeln leicht mit der

Gleichung  $k = \frac{m}{m_k}$  (6.3)

berechnet werden. Die Masse  $m_k$  einer einzelnen Kugel mit dem Volumen  $V_k$  und der Dichte

$\rho$  ergibt sich aus  $V_k = \frac{\pi}{6} \cdot d^3$  und  $\rho = \frac{m_k}{V_k}$  zu  $m_k = \frac{\pi \cdot \rho}{6} \cdot d^3$ . (6.4)

Setzt man Gl. (6.4) und Gl. (6.1) bzw. Gl. (6.2) in Gl. (6.3) ein, so erhält man für die Anzahl

der BaTiO<sub>3</sub>-Kugeln  $k_{\text{BT}} = \frac{6n \cdot \left(1 - \frac{6}{11}x\right) \cdot M_{\text{BT}}}{\pi \cdot \rho_{\text{BT}} \cdot d_{\text{BT}}^3}$  (6.5)

bzw. für die der Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>- Kugeln  $k_{\text{B6T17}} = \frac{6n \cdot \frac{x}{11} \cdot M_{\text{B6T17}}}{\pi \cdot \rho_{\text{B6T17}} \cdot d_{\text{B6T17}}^3}$ . (6.6)

Das Verhältnis 
$$z = \frac{k_{BT}}{k_{B6T17}} \quad (6.7)$$

gibt an, wieviele BaTiO<sub>3</sub>-Kugeln bei einer Gleichverteilung zu einem Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Korn "gehören". Gl. (6.5) und Gl. (6.6) in Gl. (6.7) eingesetzt ergibt

$$z = \left( \frac{11}{x} - 6 \right) \cdot \frac{M_{BT}}{M_{B6T17}} \cdot \frac{\rho_{B6T16}}{\rho_{BT}} \cdot \left( \frac{d_{B6T16}}{d_{BT}} \right)^3. \quad (6.8)$$

Mit den Molmassen  $M_{BT} = 233,21$  g [103],  $M_{B6T17} = 2278,316$  g [104] und den Röntgendichten  $\rho_{BT} = 6,02$  g/cm<sup>3</sup> (berechnet<sup>48</sup> mit den Daten aus [103] für kubisches BaTiO<sub>3</sub>),

$$\rho_{B6T17} = 4,781 \text{ g/cm}^3 \text{ [104] wird aus Gl. (6.8) } z = 0,08129 \cdot \left( \frac{11}{x} - 6 \right) \cdot \left( \frac{d_{B6T16}}{d_{BT}} \right)^3. \quad (6.9)$$

Bei einer Gleichverteilung der Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Körner lassen sich bei Kenntniss der Dichte  $\rho_G$  des Sinterkörpers auch die mittleren Abstände **a** zwischen benachbarten Körnern berechnen. Dazu wird in der folgenden Abschätzung jedem Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Korn ein quaderförmiges Volumen **v** zugeordnet, in dessen Mitte sich das Korn befinden soll. Die 6 nächsten Nachbarn befinden

sich dann im Abstand 
$$a = \sqrt[3]{v}. \quad (6.10)$$

Das Volumen pro Einzelkorn errechnet sich aus dem Gesamtvolumen **V<sub>G</sub>** gemäß

$$v = \frac{V_G}{k_{B6T17}}, \quad (6.11)$$

das sich aus

$$V_G = \frac{m_{BT} + m_{B6T17}}{\rho_G} \quad (6.12)$$

ergibt. Setzt man die Massen aus den Gl. (6.1) und Gl. (6.2) in Gl. (6.12) ein, wird Gl. (6.11) unter Verwendung von Gl. (6.6) zu

$$v = \frac{V_G}{k_{B6T17}} = \frac{m_{BT} + m_{B6T17}}{\rho_G \cdot k_{B6T17}} = \frac{\left(1 - \frac{6}{11}x\right)n \cdot M_{BT} + \frac{x}{11}n \cdot M_{B6T17}}{6n \cdot \frac{x}{11} \cdot M_{B6T17}} \cdot \frac{\pi \cdot \rho_{B6T17} \cdot d_{B6T17}^3}{\rho_G}$$

bzw. nach leichten Umformungen zu

$$v = \left[ \left( \frac{11}{6x} - 1 \right) \cdot \frac{M_{BT}}{M_{B6T17}} + \frac{1}{6} \right] \cdot \pi \cdot \frac{\rho_{B6T17}}{\rho_G} \cdot d_{B6T17}^3. \quad (6.13)$$

Benutzt man die Verdichtung **t** in %, die durch  $\rho_G = \frac{t}{100\%} \cdot \rho_{th}$  definiert wird, dann kann

Gl. (6.13) geschrieben werden als

$$v = \left[ \left( \frac{11}{6x} - 1 \right) \cdot \frac{M_{BT}}{M_{B6T17}} + \frac{1}{6} \right] \cdot \pi \cdot \frac{100\%}{t} \cdot \frac{\rho_{B6T17}}{\rho_{th}} \cdot d_{B6T17}^3. \quad (6.14)$$

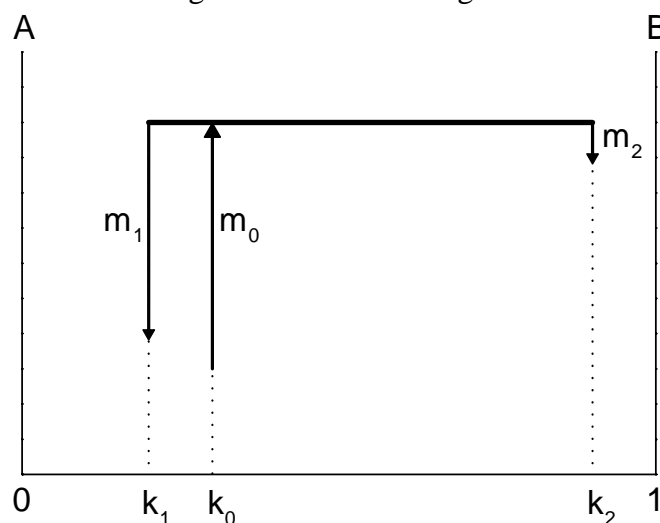
Mit Gl. (6.10) ergibt sich der mittlere Abstand **a** zu

$$a = d_{B6T17} \cdot \sqrt[3]{\left[ \left( \frac{11}{6x} - 1 \right) \cdot \frac{M_{BT}}{M_{B6T17}} + \frac{1}{6} \right] \cdot \pi \cdot \frac{100\%}{t} \cdot \frac{\rho_{B6T17}}{\rho_{th}}}. \quad (6.15)$$

<sup>48</sup> Diamond Informationssystem für Kristallstrukturen Version 1.1A

## 6.2. Die Hebelbeziehung für binäre Phasendiagramme

Zur Herleitung der Hebelbeziehung soll zunächst die Frage gestellt werden, welche Massen



**Massenbruch der Komponente B**  
Bild 75: Illustration der Hebelbeziehung für binäre Phasendiagramme

**m<sub>1</sub>** bzw. **m<sub>2</sub>** der Zusammensetzungen **k<sub>1</sub>** bzw. **k<sub>2</sub>** erforderlich sind, um die dazwischen liegende Zusammensetzung **k<sub>0</sub>**, deren Masse **m<sub>0</sub>** sich dann aus der Summe dieser Massen ergibt, zu erhalten.

In der Gesamtmasse **m<sub>1</sub>** der Konzentration **k<sub>1</sub>** ist die Masse **m<sub>1</sub> · k<sub>1</sub>** der Komponente B enthalten und in **m<sub>2</sub>** entsprechend die Masse **m<sub>2</sub> · k<sub>2</sub>**. Es gilt also

$m_0 \cdot k_0 = m_1 \cdot k_1 + m_2 \cdot k_2$  oder, da  $m_0 = m_1 + m_2$  ist

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{k_0 - k_1}{k_2 - k_0}. \quad (6.16)$$

Diese - wegen ihrer Analogie zum Hebelgesetz der Mechanik - als Hebelbeziehung bezeichnete, sehr nützliche Rechenregel ermöglicht es beispielsweise,

die Massenaufteilung einer Zusammensetzung im heterogenen Zustandsgebiet eines binären Phasendiagramms auf zwei koexistierende Phasen zu berechnen.

Eine analoge Gleichung läßt sich für binäre Phasendiagramme, in denen die Konzentrationen in Volumenbrüchen angegeben sind, herleiten; die entsprechende Gleichung liefert dann das Volumen- und nicht das Masseverhältnis. Formal ist das auch für Konzentrationsangaben in Molenbrüchen möglich; dazu muß allerdings der Begriff Molmasse für reine Stoffe und für Gemische benutzt werden. Diese wird in [105] (S. 21) definiert als

$$M = \sum_k x_k \cdot M_k \quad (6.17)$$

mit  $M_k$ : Molmasse der Komponente  $k$

und  $x_k$ : Molbruch der Komponente  $k$ .

Mit der üblichen Definition der Stoffmenge  $n = \frac{m}{M}$  kann Gl. (6.16) dann analog formuliert

werden als

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0} \quad (6.18)$$

mit der Nebenbedingung

$$n_0 = n_1 + n_2.$$

Diese Version der Hebelbeziehung kann dann, wenn eine der Konzentrationen  $x_1$ ,  $x_2$  oder  $x_3$  einer Verbindung entspricht, zu gefährlichen Fehlinterpretationen führen, da die durch Gl. (6.17) definierte Molmasse nur in Ausnahmefällen mit der für die Verbindung definierten übereinstimmt.

Das soll am Beispiel der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  erläutert werden, deren Molmasse sich zu  $M_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}^{\text{Verbindung}} = 6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2}$  errechnet. Wenn aber mit der Hebelbeziehung Gl. (6.18) im Phasendiagramm  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  (siehe Bild 1), dargestellt mit den Komponenten  $\text{BaO}$  und  $\text{TiO}_2$ , gerechnet werden soll, muß mit der Molmasse nach (6.17) gearbeitet werden. Diese

wird aus den Molenbrüchen  $x_{\text{TiO}_2} = \frac{17}{6+17}$  und  $x_{\text{BaO}} = \frac{6}{6+17}$  bestimmt zu

$M_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}^{\text{Gemisch}} = \frac{1}{23} (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2})$ , d.h. die Molmasse für die Verbindung ist 23mal größer

als die für das zugehörige Gemisch. Damit ist für dieses Beispiel natürlich auch die Stoffmenge, die in die Hebelbeziehung (6.18) eingesetzt werden muß, 23mal höher als die für die Verbindung.

Für analoge Berechnungen in ternären Phasendiagrammen steht der sogenannte Schwerpunktsatz (siehe z.B. [86] (S. 31))

$$\begin{aligned} n_0 \cdot x_0 &= \sum_1^p n_p \cdot x_p \\ n_0 \cdot y_0 &= \sum_1^p n_p \cdot y_p \quad \text{mit} \quad n_0 = \sum_1^p n_p \end{aligned} \quad (6.19)$$

zur Verfügung. Hier steht  $n$  wieder für die Stoffmenge. Die Molenbrüche für die 3 Komponenten im Gibbsschen Phasendreieck sind  $x$ ,  $y$  und  $z$ ; wobei oben  $z$  nicht auftaucht, da sich  $z$  aus  $x + y + z = 1$  ergibt. Der Index 0 bezeichnet wieder eine Zusammensetzung, die aus anderen - denen mit den Indizes  $p$  - aufgebaut werden soll. Die Molenbrüche mit den Indizes  $p$  spannen also eine Fläche mit  $p$  Eckpunkten im Gibbsschen Dreieck auf, in deren Flächenschwerpunkt sich die Zusammensetzung  $(x_0, y_0, z_0)$  befindet (vgl. auch [87] (S. 117)).

Auch hier wird die Molmasse für Gemische (6.17) benutzt, und es gelten die o.g. Schlußfolgerungen für das Rechnen mit Verbindungen.

### 6.3. Abschätzung des Volumenanteils der Flüssigphase

Für die im Bild 3 eingezeichnete Keramik mit der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{1,01}\text{O}_{3,02}$  ergibt sich bei der - typischen - Sintertemperatur von 1350 °C nach Gl. (6.18) mit  $x_0 = 0,5025$  ( $\text{BaTiO}_3$  mit 1 mol%  $\text{TiO}_2$ -Überschuß),  $x_{A1}^{49} = 0,5$  ( $\text{BaTiO}_3$ ) und  $x_{A2} = 0,6786$  (Wert aus Bild 3 für die Liquiduslinie bei 1350 °C) ein molares Verhältnis (vgl. hierzu die Bemerkungen im Anhang 6.2) der Flüssigphase ( $n_{A2}$ ) zu  $\text{BaTiO}_3$  ( $n_{A1}$ ) von 1 : 70,44. Die Flüssigphase wird bei Unterschreiten der Soliduslinie in  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  kristallisieren. Gl. (6.18) liefert für diesen Prozeß mit  $x_{F0}^{49} = 0,6786$ ,  $x_{F1} = 0,5$  ( $\text{BaTiO}_3$ ) und  $x_{F2} = 0,74$  ( $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ) ein molares Verhältnis (der Gemische, vgl. Abschnitt 6.2)  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  zu  $\text{BaTiO}_3$  von

$$a = \frac{n_{F2}}{n_{F1}} \quad (\text{ca. } 2,909). \quad \text{Geht man von 1 Mol Flüssigphase aus, so zerfällt dieses in } \frac{a}{1+a}$$

(ca. 0,744) Mol eines Gemisches, das der Verbindung  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  entspricht, und  $\frac{1}{1+a}$

(ca. 0,256) Mol eines solchen, das  $\text{BaTiO}_3$  entspricht. Mit den Molmassen der Gemische gemäß Gl. (6.17) können nun die Massen der beiden Phasen berechnet werden zu

$$m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} = \frac{a}{a+1} \cdot \frac{1}{23} \cdot (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2}) \quad (6.20)$$

$$\text{bzw.} \quad m_{\text{BaTiO}_3} = \frac{1}{a+1} \cdot 0,5 \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2}). \quad (6.21)$$

Unter Verwendung der Werte  $M_{\text{Ba}} = 137,327$  g,  $M_{\text{Ti}} = 47,867$  g und  $M_{\text{O}} = 15,9994$  g für die

<sup>49</sup> Die Indizes A und F sollen die beiden Anwendungen der Hebelbeziehung auf die Ausgangszusammensetzung bzw. die Flüssigphase kenntlich machen.



Elemente aus [106] ergeben sich Massen von etwa  $m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} = 73,7 \text{ g}$  und  $m_{\text{BaTiO}_3} = 29,8 \text{ g}$ . Das Volumen der Flüssigphase  $V_{\text{Fl}}$  kann nun mit Hilfe der Dichten der beiden Verbindungen

$$\text{entsprechend der Beziehung abgeschätzt werden } V_{\text{Fl}} = \frac{m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}}{\rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}} + \frac{m_{\text{BaTiO}_3}}{\rho_{\text{BaTiO}_3}}. \quad (6.22)$$

Mit den bereits im Abschnitt 6.1 verwendeten Dichten berechnet sich dieses Volumen zu etwa  $V_{\text{Fl}} = 20,4 \text{ cm}^3$ . Das zugehörige Volumen  $V_{\text{BT}}$  von 70,44 Mol eines Gemisches, das der Verbindung  $\text{BaTiO}_3$  entspricht, errechnet sich nach  $V_{\text{BT}} = 70,44 \cdot \frac{0,5 \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2})}{\rho_{\text{BaTiO}_3}}$  zu

$V_{\text{BT}} = 1364 \text{ cm}^3$ . Damit ergibt sich der Volumenanteil der Flüssigphase gemäß

$$\frac{V_{\text{Fl}}}{V_{\text{Fl}} + V_{\text{BT}}} \cdot 100\% \text{ zu etwa } \mathbf{1,5 \text{ Vol\%}}. \text{ Da hier die - unbekannte - Dichte der Flüssigphase durch}$$

die der auskristallisierten Flüssigphase ersetzt wurde, ist der Wert von  $\mathbf{1,5 \text{ Vol\%}}$  sicher nicht exakt; er dürfte aber zumindest die Größenordnung richtig wiedergeben.

#### 6.4. Berechnung des Masseanteils der Flüssigphase

Der Masseanteil der Flüssigphase im System  $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$  wurde für einen einzelnen Wert bereits im Abschnitt 6.3 berechnet. Hier soll dieser Masseanteil aber in Abhängigkeit vom  $\text{TiO}_2$ -Überschuß und von der Temperatur ermittelt werden. Dazu wird lediglich die Liquiduskurve zwischen dem Eutektikum und  $\text{BaTiO}_3$  bis  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  als Gerade angenommen, eine Näherung die völlig gerechtfertigt ist, wie ein Blick auf den entsprechenden Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Kirby und Wechsler [10] im Bild 3 zeigt; ansonsten erfolgt die Berechnung völlig analog zu Abschnitt 6.3.

Der aus dem Phasendiagramm ermittelte Anstieg  $m$  beträgt  $-29,2 \text{ K/mol\%}$  bzw.  $m = -2920 \text{ K}$  für die Konzentration in Molenbruch. Mit den Daten des eutektischen Punktes ( $x_E = 0,685$ ,  $T_E = 1332 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und der entsprechenden Geradengleichung läßt sich der Molenbruch der Flüssigphase  $x_2$  schreiben als  $x_2 = x_E + \frac{\Delta T}{m}$  (6.23), worin  $\Delta T = T - T_E$  der Abstand zur eutektischen Temperatur ist. Der in der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$  angegebene  $\text{TiO}_2$ -Überschuß muß

auf das System  $\text{BaO-TiO}_2$  umgerechnet werden mit  $x_0 = \frac{1+x}{2+x}$  (6.24), wobei  $x_0$  den Molenbruch für eine Zusammensetzung entsprechend der obigen Bruttoformel in diesem System bezeichnet.

Durch Einsetzen der Gleichungen (6.23) und (6.24) in die Hebelbeziehung Gl. (6.18) kann nun das molare Verhältnis von Flüssigphase, die bei einer um  $\Delta T$  höheren Temperatur als die eutektische aus einer Zusammensetzung entsprechend der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$  entsteht, zu  $\text{BaTiO}_3$  ( $x_1 = 0,5$ ) hingeschrieben werden als

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{1+x}{2+x} - 0,5}{x_E + \frac{\Delta T}{m} - \frac{1+x}{2+x}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{n_2}{n_1} = \frac{0,5 - \frac{1}{2+x}}{x_E + \frac{\Delta T}{m} - 1 + \frac{1}{2+x}}}. \quad (6.25)$$

Geht man zur Vereinfachung der weiteren Rechnung von einem halben Mol  $\text{BaTiO}_3$  aus (d.h. 1 Mol des entsprechenden Gemisches,  $n_1 = 1$ ) so ergibt sich die Masse der Flüssigphase zu  $m_{\text{Fl}} = n_2 (x_2 \cdot M_{\text{TiO}_2} + (1 - x_2) \cdot M_{\text{BaO}})$  bzw. mit Gl. (6.25) unter Berücksichtigung von

$$\text{Gl. (6.23)} \quad \boxed{m_{\text{Fl}} = \frac{0,5 - \frac{1}{2+x}}{x_2 - 1 + \frac{1}{2+x}} (x_2 \cdot M_{\text{TiO}_2} + (1 - x_2) \cdot M_{\text{BaO}})}. \quad (6.26)$$

Der relative Masseanteil an Flüssigphase  $A_{\text{Fl}}$  errechnet sich nach  $A_{\text{Fl}} = \frac{m_{\text{Fl}}}{m_{\text{Fl}} + m_{\text{BaTiO}_3}}$  bzw.

$$A_{\text{Fl}} = \frac{m_{\text{Fl}}}{m_{\text{Fl}} + 0,5 \cdot M_{\text{BaTiO}_3}} \quad (6.27)$$

Die Flüssigphasenmasse in mg pro 1 g Tablettenmasse entspricht dem 1000-fachen und der Anteil in % dem 100-fachen von  $A_{\text{Fl}}$ . Diese Größen, berechnet mit den Gleichungen (6.23), (6.26) bzw. (6.27) und den Molmassen aus Abschnitt 6.3, sind im Bild 76 in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem  $\text{TiO}_2$ -Überschuß als Parameter dargestellt; in Tabelle 7 ist ein Teil der Werte zu finden.

Tabelle 7: Masse an Flüssigphase in einer Keramik der Zusammensetzung  $\text{BaTi}_{(1+x)}\text{O}_{(3+2x)}$

$\Delta T$	Flüssigphasenmasse in mg pro 1 g Tablettenmasse							
0	5,96	11,90	17,82	23,71	29,59	35,45	41,29	47,11
10	6,09	12,15	18,20	24,22	30,22	36,21	42,17	48,11
20	6,22	12,42	18,59	24,75	30,88	36,99	43,09	49,16
30	6,36	12,69	19,00	25,29	31,56	37,81	44,04	50,24
40	6,50	12,97	19,43	25,86	32,27	38,66	45,03	51,37
50	6,65	13,27	19,87	26,45	33,01	39,54	46,06	52,55
60	6,80	13,58	20,34	27,07	33,78	40,46	47,13	53,77
x	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040

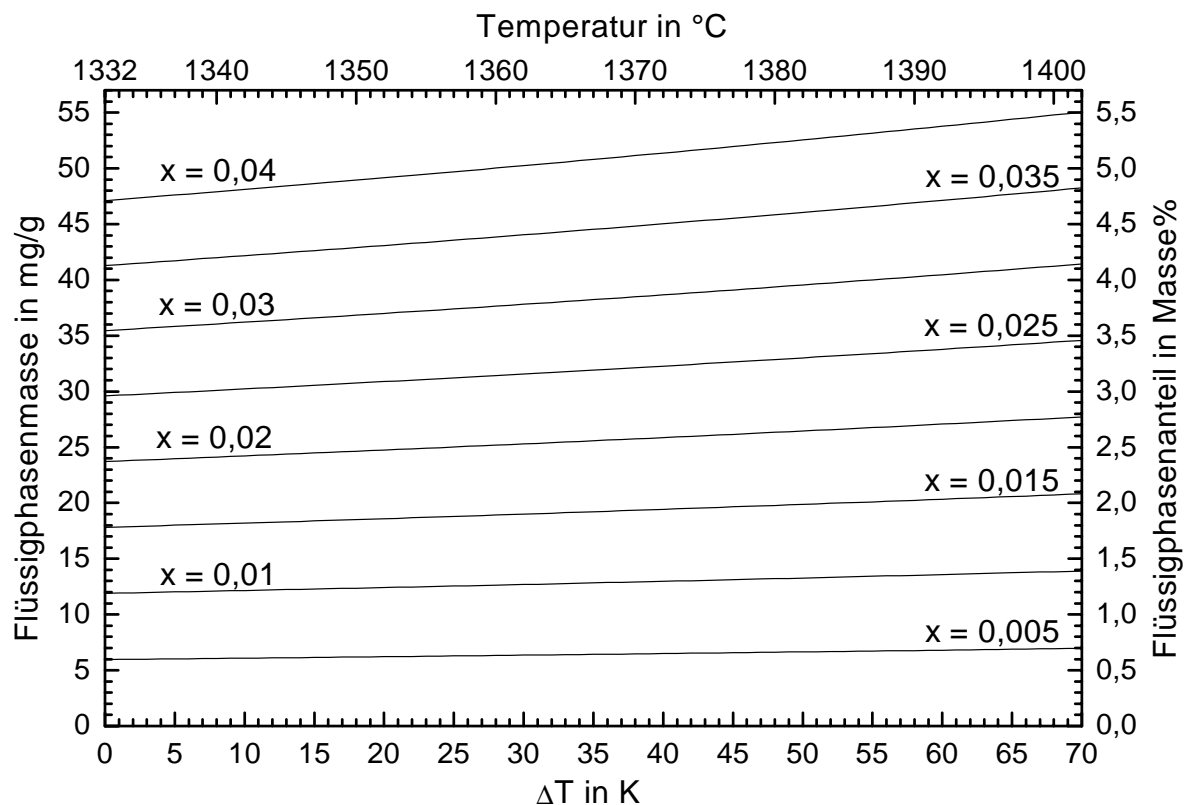


Bild 76: Aus dem Phasendiagramm von Kirby u. Wechsler [10] berechnete Masse an Flüssigphase in einer Keramik der Zusammensetzung  $\text{BaTi}_{(1+x)}\text{O}_{(3+2x)}$

### 6.5. Die Umrechnung der Molenbrüche vom System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> in das System "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>"

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sollen die Molenbrüche im System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> bzw. im System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> abgekürzt werden als:

$$\begin{aligned} a &= x_{\text{BaO}} & b &= x_{\text{TiO}_2} & c &= x_{\text{SiO}_2} \\ X &= x_{\text{BaTiO}_3} & Y &= x_{\text{TiO}_2} & Z &= x_{\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8} \end{aligned}$$

Zur Herleitung der Umrechnungsformel der Molenbrüche vom System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> in das System "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>" wird zunächst die inverse Formel angegeben und diese dann nach den Molenbrüchen des Systems BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> umgestellt. Die Stoffmengen  $n_k$  der in einer Zusammensetzung (x, y, z) im System "BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>" enthaltenen Komponenten BaO, TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> lassen sich leicht angeben:

	BaTiO <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>		Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
$n_{\text{BaO}} =$	x	+		+	2z
$n_{\text{TiO}_2} =$	x	+	y	+	z
$n_{\text{SiO}_2} =$					2z .

Die Molenbrüche  $x_k$  ergeben sich dann mit Hilfe von  $x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i}$  zu:

$$a = \frac{x + 2z}{2x + y + 5z} \quad b = \frac{x + y + z}{2x + y + 5z} \quad c = \frac{2z}{2x + y + 5z} \quad (6.28)$$

Das führt mit  $x + y + z = 1$  zu zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\begin{aligned} c \cdot x + (4c - 2) \cdot z + c &= 0 \\ (a - 1) \cdot x + (4a - 2) \cdot z + a &= 0. \end{aligned}$$

Die Umstellung nach x bzw. z führt dann (mit  $x + y + z = 1$  und  $a + b + c = 1$ ) zu den Gleichungen für die Umrechnung der Molenbrüche vom System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> in das System BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:

$$x = \frac{c - ab - 2ac}{b(a - 1)} \quad y = \frac{4ab + 3ac - 2b - c}{2b(a - 1)} \quad z = \frac{c}{2b} \quad (6.29)$$

### 6.6. Berechnung der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms in BaTiO<sub>3</sub>-Keramik nach dem Brick-Wall-Modell

Um die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms mit Hilfe von Gl. (2.10) bzw. (2.11) bestimmen zu können, müssen zunächst die Masseanteile  $w_{\text{Fl}}$  bzw.  $w_{\text{Fl}}^*$  der Flüssigphase (vgl. Abschnitt 2.6) und deren Dichte berechnet werden. Der Masseanteil  $A_{\text{Fl}}$  der Flüssigphase kann mit Hilfe von Gl. (6.27) (Abschnitt 6.4) errechnet werden, wobei die einfache Beziehung

$$w_{\text{Fl}}^* = A_{\text{Fl}} \cdot 100\% \quad (6.30)$$

gilt. Das Volumen  $V_{\text{Fl}}$  der Flüssigphase kann mit Gl. (6.22)  $V_{\text{Fl}} = \frac{m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}}{\rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}} + \frac{m_{\text{BaTiO}_3}}{\rho_{\text{BaTiO}_3}}$

berechnet werden und die Dichte dann gemäß  $\rho_{F1} = \frac{m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} + m_{\text{BaTiO}_3}}{V_{F1}}$ . (6.31)

Die Massen in diesen beiden Gleichungen für  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und  $\text{BaTiO}_3$  können mit Hilfe der Hebelbeziehung (6.18) bestimmt werden, wobei die folgenden Werte eingesetzt werden müssen:

$x_{F0} = x_2$  Molenbruch  $\text{TiO}_2$  für die Zusammensetzung der Flüssigphase bezogen auf das System  $\text{BaO-TiO}_2$ ; Berechnung von  $x_2$  mit Gl. (6.23)

$x_{F1} = \frac{1}{2}$   $\text{BaTiO}_3$

$x_{F2} = \frac{17}{23}$   $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ .

Mit  $a = \frac{n_{F2}}{n_{F1}} = \frac{x_{F0} - x_{F1}}{x_{F2} - x_{F0}} = \frac{x_2 - \frac{1}{2}}{\frac{17}{23} - x_2}$  bzw.  $a = \frac{23}{2} \cdot \frac{2x_2 - 1}{17 - 23x_2}$  und  $\frac{1}{1+a} = \frac{34 - 46x_2}{11}$  bzw.

$\frac{a}{1+a} = \frac{46x_2 - 23}{11}$  können analog zu der Herleitung im Abschnitt 6.3 die Gleichungen (6.20)

bzw. (6.21) geschrieben werden als

$$m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} = \frac{2x_2 - 1}{11} \cdot (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2}) \quad (6.32)$$

$$\text{bzw. } m_{\text{BaTiO}_3} = \frac{17 - 23x_2}{11} \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2}). \quad (6.33)$$

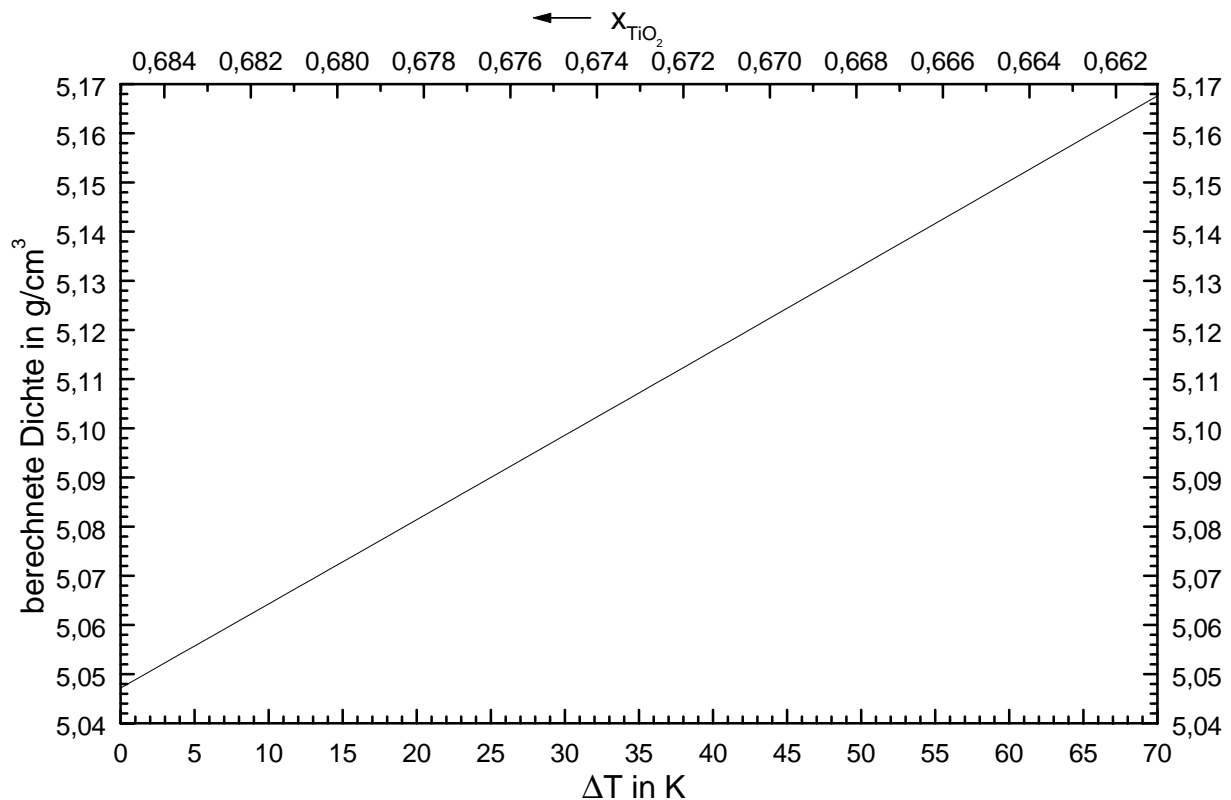


Bild 77: Aus dem Phasendiagramm von Kirby u. Wechsler [10] berechnete Dichte der Flüssigphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zur eutektischen Temperatur

Die Gl. (6.22) in Gl. (6.31) eingesetzt ergibt  $\rho_{\text{Fl}} = \frac{\rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot \rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot (m_{\text{BaTiO}_3} + m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}})}{\rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot m_{\text{BaTiO}_3} + \rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot m_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}}}$

und mit Gl. (6.32) bzw. Gl. (6.33) folgt

$$\rho_{\text{Fl}} = \frac{\rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot \rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot \left( \frac{17 - 23x_2}{11} \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2}) + \frac{2x_2 - 1}{11} \cdot (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2}) \right)}{\rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot \frac{17 - 23x_2}{11} \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2}) + \rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot \frac{2x_2 - 1}{11} \cdot (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2})} \quad \text{und}$$

nach einigen Umformungen

$$\rho_{\text{Fl}} = \frac{11 \rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot \rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot ((1 - x_2) \cdot M_{\text{BaO}} + x_2 \cdot M_{\text{TiO}_2})}{\rho_{\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}} \cdot (17 - 23x_2) \cdot (M_{\text{BaO}} + M_{\text{TiO}_2}) + \rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot (2x_2 - 1) \cdot (6 \cdot M_{\text{BaO}} + 17 \cdot M_{\text{TiO}_2})} \quad (6.34)$$

Die mit dieser Formel berechneten Dichten sind im Bild 77 dargestellt. Der ungewöhnliche Anstieg der Dichte mit der Temperatur resultiert daraus, daß die Flüssigphase mit zunehmender Temperatur entsprechend dem Verlauf der Liquiduslinie Ba-reicher wird.

Mit Hilfe der Dichte der Flüssigphase  $\rho_{\text{Fl}}$  und den bereits im Abschnitt 6.4 hergeleiteten Formeln läßt sich auch der Volumenanteil der Flüssigphase  $v = \frac{V_{\text{Fl}}}{V_{\text{Fl}} + V_{\text{BT}}} \cdot 100\%$  berechnen. Das

Volumen der Flüssigphase ergibt sich aus  $V_{\text{Fl}} = \frac{m_{\text{Fl}}}{\rho_{\text{Fl}}}$ , wobei  $m_{\text{Fl}}$  mit Gl. (6.26) berechnet

werden kann.

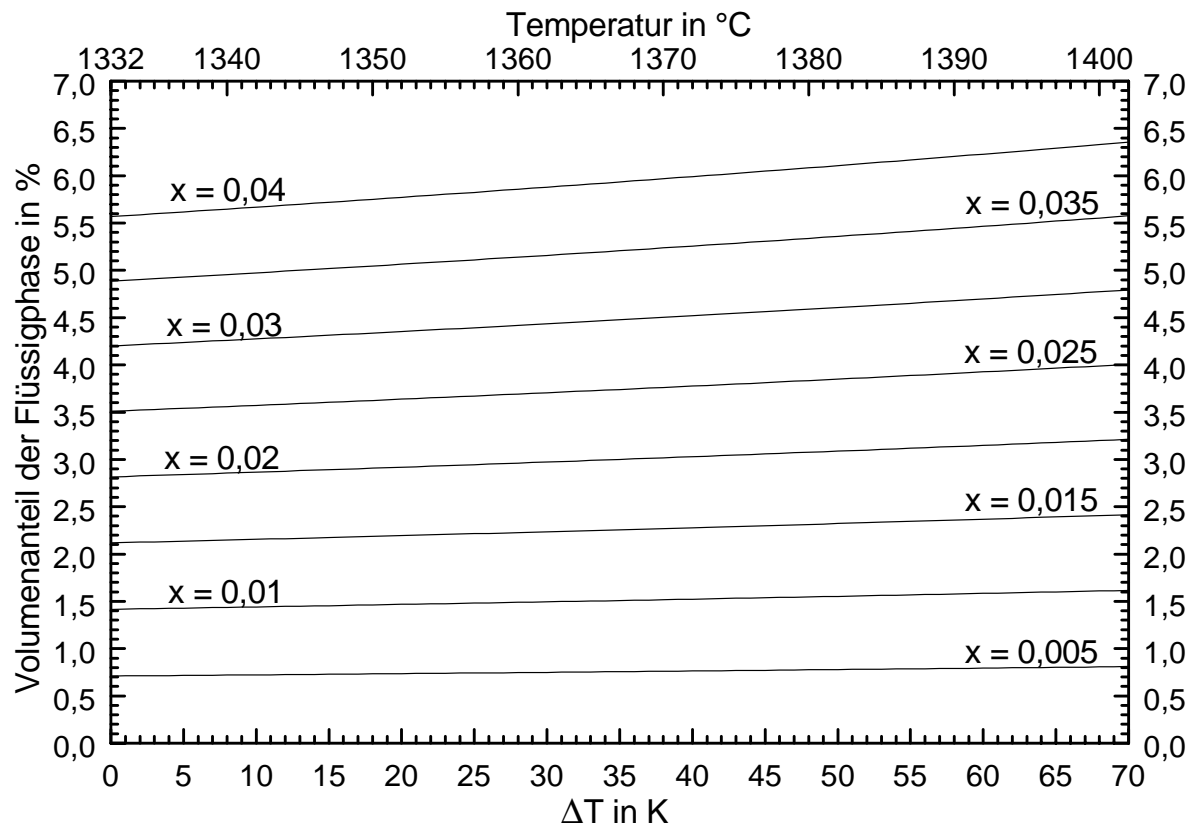
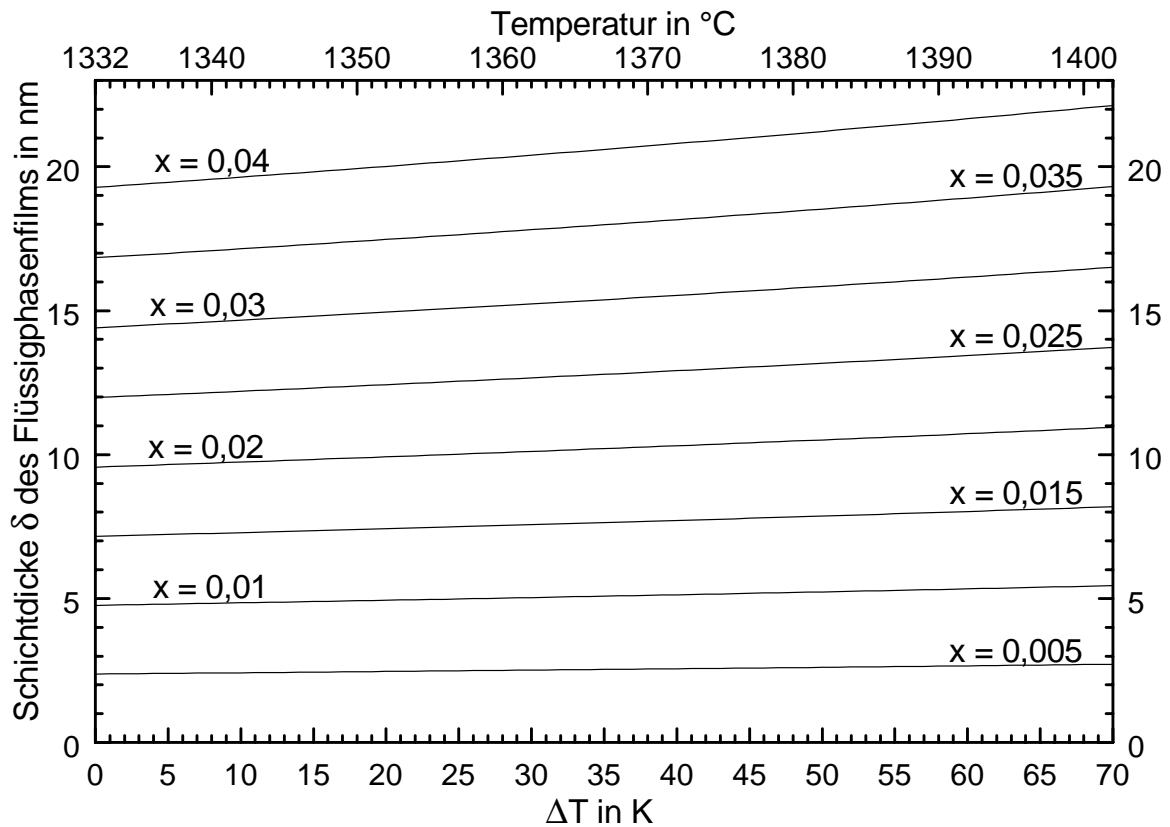
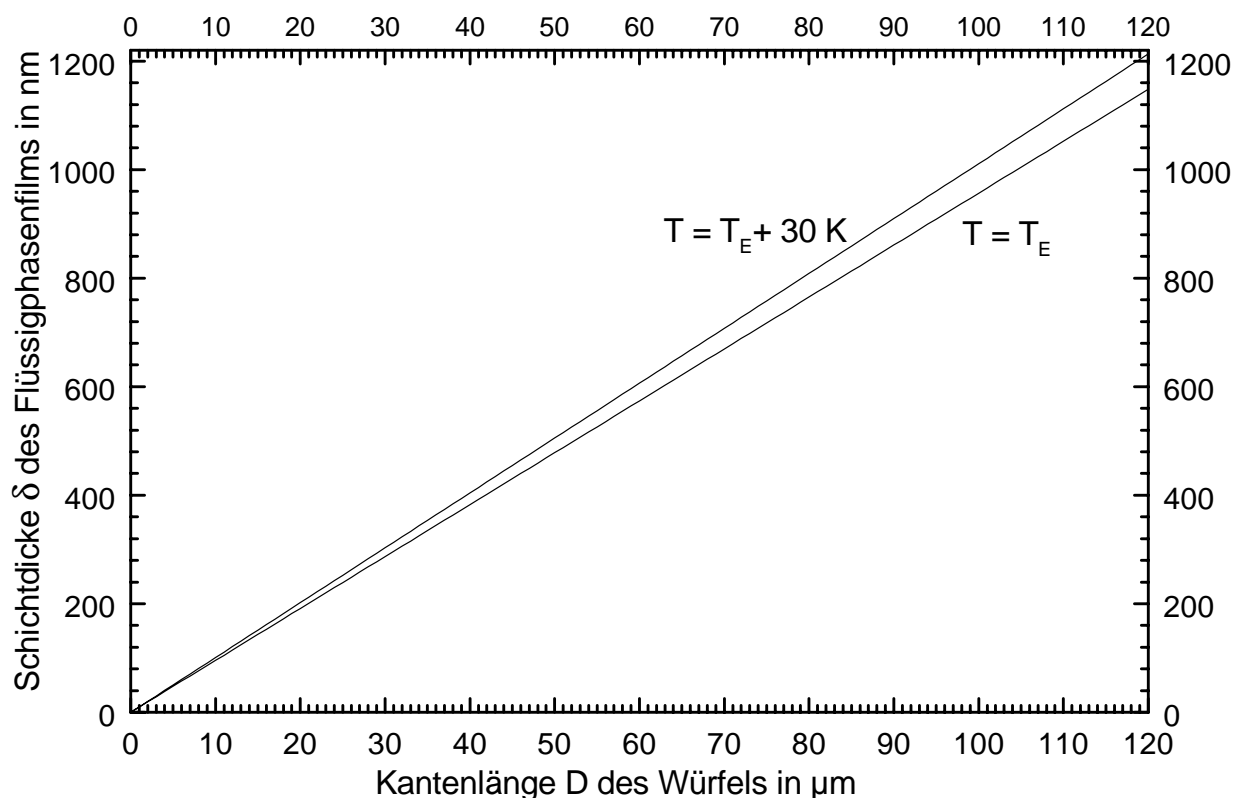


Bild 78: Aus dem Phasendiagramm von Kirby u. Wechsler [10] berechneter Volumenanteil der Flüssigphase in einer Keramik der Zusammensetzung  $\text{BaTi}_{(1+x)}\text{O}_{(3+2x)}$

Analog zu Gl. (6.27) wird als zugehörige Masse des  $\text{BaTiO}_3$

$$m_{\text{BaTiO}_3} = 0,5 \cdot M_{\text{BaTiO}_3} \quad \text{verwendet. Damit errechnet sich } V_{\text{BT}} \text{ aus } V_{\text{BT}} = \frac{0,5 \cdot M_{\text{BaTiO}_3}}{\rho_{\text{BaTiO}_3}}.$$

Bild 79: Errechnete Schichtdicke  $\delta$  für eine Kantenlänge  $D$  des Würfels von  $1 \mu\text{m}$ Bild 80: Errechnete Schichtdicke  $\delta$  für einen  $\text{TiO}_2$ -Überschuß von 2 mol% ( $x = 0,02$ )

$$\text{Daraus folgt dann } v = \frac{m_{\text{Fl}} \cdot \rho_{\text{BaTiO}_3} \cdot 100\%}{m_{\text{Fl}} \cdot \rho_{\text{BaTiO}_3} + 0,5 \cdot M_{\text{BaTiO}_3} \cdot \rho_{\text{Fl}}} \quad (6.35)$$

Die nach dieser Formel berechneten Dichten sind im Bild 78 in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. von der Differenz zur eutektischen Temperatur dargestellt. Der Parameter  $x$  bezieht



sich auf den  $\text{TiO}_2$ -Überschuß gemäß der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$ .

Zur Berechnung der Dicke  $\delta$  des Flüssigkeitsfilms nach dem Brick-Wall-Modell wird

$$\text{Gl. (6.30) in Gl. (2.11) eingesetzt und man erhält: } \delta = D \cdot \left( \sqrt[3]{1 + \frac{\rho_{\text{BaTiO}_3}}{\rho_{\text{Fl}}} \cdot \frac{A_{\text{Fl}}}{1 - A_{\text{Fl}}}} - 1 \right), \quad (6.36)$$

wobei für  $\rho_{\text{th}}$  die Dichte von  $\text{BaTiO}_3$  ( $6,02 \text{ g/cm}^3$ ) verwendet wurde. Die Größe  $\rho_{\text{Fl}}$  wird mit Gl. (6.34) und  $A_{\text{Fl}}$  mit Gl. (6.27) berechnet. Im Bild 79 ist die errechnete Schichtdicke  $\delta$  für eine Kantenlänge  $D$  des Würfels von  $1 \mu\text{m}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. von der Differenz zur eutektischen Temperatur dargestellt und im

Bild 80 für einen tyischen  $\text{TiO}_2$ -Überschuß von 2 mol% ( $x=0,02$  gemäß der Bruttoformel  $\text{BaTi}_{(1+x)}\text{O}_{(3+2x)}$ ) in Abhängigkeit von der Kantenlänge  $D$  des im Brick-Wall-Modell genutzten Würfels.

### 6.7. Berechnung von Masseänderungen im System $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$

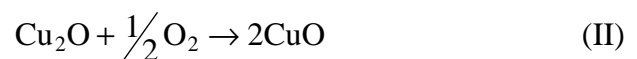


führt infolge der  $\text{O}_2$ -Bildung zu einer Masseverringern der nicht gasförmigen Bestandteile, die mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) detektiert werden kann. Mit den Massen  $m_0$  für  $2\text{CuO}$ ,  $m_1$  für  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $m_2$  für  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  und den entsprechenden Atom- bzw. Molmassen läßt sich der relative Masseverlust berechnen gemäß

$$\frac{m_2}{m_0} = \frac{M_{\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}}} \quad (6.37)$$

Für eine vollständige Umsetzung ergibt sich damit ein Masseverlust von 10,06 Masse%.

Zur Bildung des Eutektikums zwischen  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  (14 Masse% Sauerstoff im System  $\text{Cu-O}$ ) muß ein Teil des  $\text{Cu}_2\text{O}$  gemäß der Rückreaktion



zu  $\text{CuO}$  umgesetzt werden. Die Masse des nicht umgesetzten  $\text{Cu}_2\text{O}$  soll mit  $m_3$ , die des umgesetzten mit  $m_4$ , die Masse des Sauerstoffs ( $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ) in Reaktionsgleichung IV mit  $m_5$  und die des  $\text{CuO}$  ( $2\text{CuO}$ ) mit  $m_6$  bezeichnet werden. Es gelten dann folgende Massebilanzen:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (6.38)$$

$$m_1 = m_3 + m_4 \quad (6.39)$$

$$m_6 = m_4 + m_5 \quad (6.40)$$

Der Massebruch  $s$  der eutektischen Zusammensetzung für  $\text{CuO}$  im System  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  errechnet sich damit aus

$$s = \frac{m_6}{m_3 + m_6} \quad (6.41)$$

und die mit der Bildung des Eutektikums verbundene Massezunahme aus  $\frac{m_5}{m_0}$ . (6.42)

Entsprechend den Reaktionsgleichungen III und IV gilt außerdem  $m_1 = m_0 \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}}}$  (6.43)

bzw.  $m_6 = m_5 \frac{2 \cdot M_{\text{CuO}}}{M_{\text{O}}}$ . (6.44)

Mit den Gleichungen (6.39) und (6.40) gelangt man zu  $m_5 = m_6 - m_1 + m_3$  und mit Gl.(6.41)

weiter zu  $m_5 = m_6 - m_1 + m_6 \cdot \frac{1-s}{s}$  bzw.  $m_5 = \frac{m_6}{s} - m_1$ . (6.45)

Das Einsetzen der Gleichungen (6.43) und (6.44) in Gl.(6.45) führt zu

$m_5 = m_5 \frac{2 \cdot M_{\text{CuO}}}{s \cdot M_{\text{O}}} - m_0 \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}}}$  bzw.  $m_5 \cdot \left( \frac{2 \cdot M_{\text{CuO}}}{s \cdot M_{\text{O}}} - 1 \right) = m_0 \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}}}$  und dann zu

$$\frac{m_5}{m_0} = \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}}} \cdot \frac{s \cdot M_{\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CuO}} - s \cdot M_{\text{O}}}. \quad (6.46)$$

Das ist die mit Gl. (6.42) definierte Massenzunahme während der Rückreaktion. Um diese ausrechnen zu können, muß die eutektische Zusammensetzung  $s$  für CuO im System CuO-Cu<sub>2</sub>O noch aus der für Sauerstoff im System Cu-O (Massebruch  $r = 0,14$ ) berechnet werden. Dazu kann aus der Hebelbeziehung (6.18) leicht folgende Formel abgeleitet werden

$$s = \frac{r - r_{\text{Cu}_2\text{O}}}{r_{\text{CuO}} - r_{\text{Cu}_2\text{O}}}. \quad (6.47)$$

Hier sind  $r_{\text{CuO}}$  und  $r_{\text{Cu}_2\text{O}}$  die Massenbrüche für Sauerstoff im System Cu-O der entsprechenden Verbindungen. Daraus folgt für  $s$  ein Wert von etwa 0,316 bzw. 31,6 Masse% CuO. Der Massegewinn für eine entsprechend der eutektischen Zusammensetzung vollständige Umsetzung errechnet sich dann zu etwa 2,95 Masse%.

Andererseits läßt sich auch die eutektische Zusammensetzung  $s$  aus dem Massegewinn  $\frac{m_5}{m_0}$

mit Hilfe der nach  $s$  umgestellten Gl. (6.46)  $s = \frac{4 \cdot \frac{m_5}{m_0} \cdot M_{\text{CuO}}^2}{M_{\text{O}} \left( M_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2 \cdot \frac{m_5}{m_0} \cdot M_{\text{CuO}} \right)}$  (6.48)

berechnen.

## 6.8. Probenverzeichnis

Ausgehend von den im Bild 11 auf Seite 18 angegebenen Daten für die klassische Mischoxidmethode werden für die hergestellten Pulver und Grünlinge alle wesentlichen Abweichungen und Besonderheiten zu den jeweiligen Proben aufgeführt, soweit das nicht bereits innerhalb des Textes geschehen ist. Das betrifft bei den Pulvern insbesondere die Mahlkugeln und den Schritt, bei dem der Herstellungsprozeß abgebrochen wird; wenn nichts anderes vermerkt ist, dann wurden die granulierten Pulver als Aufschüttung verwendet.

Die Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe sind im folgenden aufgelistet:

### **TiO<sub>2</sub> Merck 808**

Hersteller: Merck KGaA 64271 Darmstadt  
 Produktbezeichnung: 1.00808.0000 Titan(IV)-oxid LAB

Spezifikation<sup>50</sup> des Herstellers:

Gehalt (cerimetrisch, berechnet auf getrocknete Substanz) ≥ 99,0		Masse%
In Wasser lösliche Anteile	≤ 0,5	Masse%
In verdünnter Salzsäure lösliche Anteile	≤ 0,5	Masse%
Sulfat (SO <sub>4</sub> )	≤ 0,05	Masse%
Schwermetalle (als Pb)	≤ 0,005	Masse%
As (Arsen)	≤ 0,0005	Masse%
Fe (Eisen)	≤ 0,005	Masse%

### **BaCO<sub>3</sub> Bad Liebenstein 3018**

Hersteller: Leuchtstoffe und Feinchemikalien GmbH Bad Liebenstein  
 An der langen Sömme, O-6082 Breitung

Produktbezeichnung: Bariumkarbonat /Em Chargen-Nr.: 3018

Prüfprotokoll<sup>51</sup> des Herstellers:

Bariumkarbonat	99,9	Masse%
Strontiumoxid	0,033	Masse%
Calciumoxid	0,0066	Masse%
Stampfvolumen	1,56	g/ml

Messungen<sup>52</sup> in der Arbeitsgruppe:

K	2,5	ppm <sup>53</sup>
Na	28,4	ppm <sup>53</sup>
Si	13,3	ppm <sup>53</sup>
Al	56,7	ppm <sup>53</sup>
Sr	0,03	Masse% <sup>54</sup> .

Zum Pressen der Grünlinge wurden zwei verschiedene Preßwerkzeuge mit Durchmessern von 6 mm bzw. 12 mm verwendet; der entsprechende Durchmesser wird bei allen genutzten Grünlingen und Keramiken angegeben. Für Keramiken und die Proben aus den Versuchen am Hochtemperaturmikroskop wird außerdem das Sinterregime aufgeführt.

Die Sinterungen der Keramiken wurden in einem Netzsch-Laborofen (1600 °C, Controller 413) durchgeführt, wobei sich die Tabletten in einer Sinterkorundschale auf einer ZrO<sub>2</sub>-Unterlage befanden und von einer gleichartigen Sinterkorundschale abgedeckt wurden. Bis 750 °C wurde - wenn nichts anderes vermerkt - das Sinterregime 50↑ 250 0= 5↑ 750 0= verwendet. Hier steht der Pfeil für die Aufheizgeschwindigkeit in K/min und das Gleichheitszeichen für die Haltezeit in Minuten; die Zahlen ohne zusätzliches Zeichen (250, 750) geben die Haltetemperatur in °C an. Für den weiteren Sinterverlauf wird die gleiche Darstellungsweise benutzt. Ein Pfeil nach unten bezeichnet eine entsprechende Abkühlgeschwindigkeit, die zum

<sup>50</sup> Zur Identifikation wird vom Hersteller verwiesen auf das Druckdatum (10.09.1998) und "Matthias Ohm, Analytisches Labor".

<sup>51</sup> vom 02.07.1992

<sup>52</sup> S. Gablenz, FB Chemie

<sup>53</sup> AAS (Atomabsorptionsspektroskopie)

<sup>54</sup> ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Abschluß immer bei 800 °C endet; darauf folgt eine unregelmäßige Ofenabkühlung.

Das Anheizen des MHO 2 erfolgt bis etwa 200 °C über eine Begrenzung der Heizleistung, um die Heizwicklung zu schonen. Darauf folgt das entsprechende, unten angegebene Heizregime mit linearen Aufheiz- und Abkühlraten. Die abschließende Abkühlrate von 15 K/min endet bei etwa 400 °C, da diese infolge der Trägheit des Ofens nicht mehr erreicht werden kann; von 400 °C bis Raumtemperatur schließt sich eine Ofenabkühlung an.

- [P1]  $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$ ; Preßwerkzeug 12 mm Ø, Höhe: 4 - 5 mm;  $10 \uparrow 1260 \text{ } 60 = 10 \downarrow$  {D45(S4)}<sup>55</sup>
- [P2] wie [P1] aber:  $10 \uparrow 1300 \text{ } 60 = 10 \downarrow$  {D45(S1)}
- [P3]  $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1,01$ ; Preßwerkzeug 12 mm Ø, Höhe: 4 - 5 mm;  $10 \uparrow 1300 \text{ } 60 = 10 \downarrow$  {D46(S1)}
- [P4]  $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1,04$ ; sonst wie [P3] {D47(S1)}
- [P6]  $\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 1$ , Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  mit 10 mm Ø, S:K:W (Masseverhältnis von Substanz : Kugeln : destilliertem Wasser) = 1:2:4; Preßwerkzeug 6 mm Ø, Höhe: 2 - 3 mm;  $10 \uparrow 1300 \text{ } 60 = 10 \downarrow$  {E46S(1)}
- [P5] Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  mit 2 mm Ø, S:K:W = 1:1:4 sonst wie [P6] {E48S(1)}
- [P7] wie [P5], aber Mahlkugeln aus  $\text{ZrO}_2$  mit 10 mm Ø {E47S(1)}
- [P8] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
Aufschüttung: eutektische Mischung aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$   
(31,5 mol% BaO, 68,5 mol%  $\text{TiO}_2$ )  
Heizregime:  $15 \uparrow 1000 \text{ } 0 = 10 \uparrow 1324 \text{ } 0 = 1 \uparrow 1349 \text{ } 0 = 10 \downarrow 1000 \text{ } 0 = 15 \downarrow 400 \text{ } 0 =$  {S161}
- [P10] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
Aufschüttung:  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  {FE X}  
Heizregime:  $15 \uparrow 1000 \text{ } 0 = 10 \uparrow 1327 \text{ } 0 = 1 \uparrow 1339 \text{ } 0 = 10 \downarrow 1000 \text{ } 0 = 15 \downarrow 400 \text{ } 0 =$  {S254}
- [P11] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
Aufschüttung:  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  {FE IX}  
Heizregime:  $15 \uparrow 1000 \text{ } 0 = 10 \uparrow 1327 \text{ } 0 = 1 \uparrow 1339 \text{ } 0 = 10 \downarrow 1000 \text{ } 0 = 15 \downarrow 400 \text{ } 0 =$  {S255}
- [P9] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
Aufschüttung: Mischung aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$   
(31,03 mol% BaO, 68,97 mol%  $\text{TiO}_2$ , "rechts vom Eutektikum") {FE VI (E105)}  
Heizregime:  $15 \uparrow 1000 \text{ } 0 = 10 \uparrow 1324 \text{ } 0 = 1 \uparrow 1362 \text{ } 0 = 10 \downarrow 1000 \text{ } 0 = 15 \downarrow 400 \text{ } 0 =$  {S163}
- [P12] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
Aufschüttung: Mischung aus  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$   
(32,26 mol% BaO, mol% 67,74  $\text{TiO}_2$ , "links vom Eutektikum") {FE IV (E103)}  
Heizregime:  $15 \uparrow 1000 \text{ } 0 = 10 \uparrow 1324 \text{ } 0 = 1 \uparrow 1362 \text{ } 0 = 10 \downarrow 1000 \text{ } 0 = 15 \downarrow 400 \text{ } 0 =$  {S164}

<sup>55</sup> Innerhalb geschweifter Klammern sind die internen Probenbezeichnungen aufgeführt.

- [P13] Substrat: Platinfolie 0,05 mm dick, Ø 3mm  
 Aufschüttung: Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> {E77}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1296 0= 1↑ 1440 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S160}
- [P14] Substrat: BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall, 350 µm dick {E64/7}  
 Aufschüttung: Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> {E77}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1297 0= 1↑ 1349 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S123}
- [P15] Substrat: Si-freier BaTiO<sub>3</sub>-Grünling  
 (Mahlkugeln aus ZrO<sub>2</sub> mit 10 mm Ø, S:K:W = 1:1:4) {E51}  
 Aufschüttung: eutektische Mischung aus BaTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>  
 (31,5 mol% BaO, 68,5 mol% TiO<sub>2</sub>) { FE XII (E111)}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1326 0= 1↑ 1379 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S155}
- [P16] Substrat: Ba<sub>0,998</sub>La<sub>0,002</sub>Ti<sub>1,01</sub>O<sub>3,02</sub>-Grünling {E141}  
 Aufschüttung: eutektische Mischung aus BaTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>  
 (31,5 mol% BaO, 68,5 mol% TiO<sub>2</sub>) {FE XII (E111)}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1338 0= 1↑ 1371 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S216}
- [P17] Substrat: Ba<sub>0,995</sub>La<sub>0,005</sub>Ti<sub>1,01</sub>O<sub>3,02</sub>-Grünling {E42}  
 Aufschüttung: eutektische Mischung aus BaTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>  
 (31,5 mol% BaO, 68,5 mol% TiO<sub>2</sub>) {FE XII (E111)}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1322 0= 1↑ 1400 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S222}
- [P18] Substrat: Ba<sub>0,995</sub>La<sub>0,005</sub>Ti<sub>1,01</sub>O<sub>3,02</sub>-Grünling {E42}  
 Aufschüttung: Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> {E78}  
 Heizregime: 15↑ 1000 0= 10↑ 1322 0= 1↑ 1400 0= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S273}
- [P19] Substrat: Si-freier BaTiO<sub>3</sub>-Grünling  
 (Mahlkugeln aus ZrO<sub>2</sub> mit 10 mm Ø, S:K:W = 1:1:4) {E51}  
 Aufschüttung: Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> {E77}  
 Heizregime: 15↑ 852 20= 10↑ 1327 0= 1↑ 1371 20= 10↓ 1000 0= 15↓ 400 0=  
 {S245}
- [P20] Ba<sub>0,995</sub>La<sub>0,005</sub>Ti<sub>1,01</sub>O<sub>3,02</sub>-Grünling  
 Preßwerkzeug 12 mm Ø, Höhe: 4 - 5 mm  
 Sinterregime: 50↑ 250 0= 5↑ 750 0= 10↑ 1330 0= 10↓ 700 0=  
 Unterlage: ZrO<sub>2</sub>-Gewebe,  
 weitere Details auf Seite 57 ff. bzw. Seite 61 ff. {FK1S(4)}
- [P21] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 5 min bei 1330 °C {FK1S(3)}
- [P22] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 10 min bei 1330 °C {FK1S(1)}
- [P23] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 20 min bei 1330 °C {FK1S(5)}
- [P24] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 30 min bei 1330 °C {FK1S(7)}
- [P25] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 40 min bei 1330 °C {FK1S(6)}
- [P26] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 60 min bei 1330 °C {FK1S(2)}
- [P27] wie [P20], aber mit einer Haltezeit von 120 min bei 1330 °C {FK1S(8)}

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] S. van den Cruijsem, P. G. T. van der Varst u. G. de With: "Pressure-assisted sintering of high purity barium titanate" in [8] Part II: S. 1031-1034
- [2] R. C. Buchanan (Ed.): *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker, Inc., New York u. Basel, 1986
- [3] W. Heywang, U. Birkholz, R. Einzinger, L. Hanke, K. Kempter u. A. Schneller: *Amorphe und polykristalline Halbleiter*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984
- [4] D. C. Sinclair u. A. R. West: "Bulk PTCR effect on doped BaTiO<sub>3</sub>", *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 823-824 (1988)
- [5] D. C. Sinclair u. A. R. West: "Variation with processing conditions of bulk and grain boundary PTCR phenomena in doped BaTiO<sub>3</sub>" In: *Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*, edited by L.- C. Dufour, Kluwer Academic Publishers, 1989, S. 535-543
- [6] H. Ullmann: *Keramische Gassensoren: Grundlagen - Aufbau - Anwendung*, Akademie-verlag GmbH, Berlin 1993
- [7] J. S. Capurso u. J. A. Schulze: "Piezoresistivity in PTCR Barium Titanate Ceramics: I, Experimental Findings", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [2], 337-346 (1998)
- [8] Euro Ceramics V : "Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society", Versailles, France, June 22-26, 1997, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland 1997
- [9] A. Findlay: *Die Phasenregel und ihre Anwendungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958
- [10] K. W. Kirby u. B. A. Wechsler: "Phase relations in the BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [8] 1841-1847 (1991)
- [11] T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker u. D. Minor: "Subsolidus Phase Relations in the BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System", *J. Solid State Chem.* **9** [3] 297-307 (1974)
- [12] H. M. O'Bryan u. J. Thomson: "Phase Equilibria in the TiO<sub>2</sub>-Rich Region of the System BaO-TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **57** [12] 522-526 (1974)
- [13] D. E. Rase u. R. Roy: "Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **38** [3], 102-113 (1955)
- [14] J. J. Ritter, R. S. Roth u. J. E. Blendell: "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phases in the Barium-Titanium Oxide System", *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [2] 155-162 (1986)
- [15] V. Krasevec u. D. Kolar: "Existence of the Ba<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Phase in Ca-Doped TiO<sub>2</sub>-Rich BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [10], C-426-C-427 (1988)
- [16] H. Schmalzried: *Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustandes*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 (Seite 87)
- [17] H. Schmelz u. A. Meyer: "The evidence for anomalous grain growth below the eutectic temperature in BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *cfi / Ber. DKG* **59** [8/9], 436-440 (1982)
- [18] D. F. K. Hennings, R. Janssen u. P. J. L. Reynen: "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **70** [1], 23-27 (1987)
- [19] H. Schmelz u. H. Thomann: "Twinning in BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *cfi / Ber.DKG* **61**, 199-205 (1984)



- [20] W. Ostwald: "Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper", *Zeitschrift für physikalische Chemie* **34** 495-503, (1900)
- [21] H. Freundlich: *Kapillarchemie* Band I, 4. unter Mitwirkung von J. Bikerman umgearbeitete Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930 (Seite 218)
- [22] L. Kampmann u. M. Kahlweit: "Zur Theorie von Fällungen", *Berichte der Bunsengesellschaft* **71** [1], 78-87 (1967)
- [23] I. M. Lifshitz u. V. V. Slyozov: "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions", *J. Phys. Chem. Solids* **19** [1/2], 35-50 (1961)
- [24] C. Wagner: "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)", *Zeitschrift für Elektrochemie* **65** [7/8], 581-591 (1961)
- [25] G. Petzow u. W. J. Huppmann: "Flüssigphasensintern - Verdichtung und Gefügeausbildung", *Zeitschrift für Metallkunde* **67** [9], 579-590 (1976)
- [26] W. D. Kingery: "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid phase. I. Theory", *J. Appl. Phys.* **30** [3], 301-306 (1959)
- [27] W. D. Kingery u. M. D. Narasimhan: "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid phase. II. Experimental", *J. Appl. Phys.* **30** [3], 307-310 (1959)
- [28] W. Pietsch u. H. Rumpf: "Haftkraft, Kapillardruck, Flüssigkeitsvolumen und Grenzwinkel einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln", *Chemie-Ing.-Technik* **39**, 885-893 (1967)
- [29] H. Schmelz u. E. Scheuchenpflug: "Investigations on the correlation between anomalous grain growth and twinning in BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *cfi / Ber. DKG* **61** [4/5], 205-208 (1984)
- [30] D. Bühling, W. Fischer u. V. Hilarius: "Keramische Halbleiterwerkstoffe Gefügeausbildung und elektrische Eigenschaften", *Hermisdorfer Technische Mitteilungen* **26** [70], 2221-2226 (1986)
- [31] R. Wagner: "Kristallographische Faktoren bei der Gefügebildung von Keramiken untersucht am Beispiel von BaTiO<sub>3</sub>", Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1993
- [32] K. Lubitz: "Development of the Microstructure of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", *Material Science Monographs*, Volume 14: "Sintering - Theory and Practice" Proceedings of the 5th International Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, September 7 -10, 1981  
Hrsg.: D. Kolar, S. Pejovnik u. M.M. Ristic  
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1982  
S. 343 - 348
- [33] M. Dabrunz: "Der Einfluß des Calciums auf die Gefügestruktur und die Eigenschaften perowskitischer Funktionskeramiken auf der Basis von Bariumtitanat", Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1995
- [34] L. Hanke u. H. Schmelz: "Die Bedeutung von Bariumleerstellen für die Dotierungsanomalie in Bariumtitanatkeramik", *cfi / Ber. DKG* **59** [4], 221-226 (1982)
- [35] M. Drofenik: "Oxygen Partial Pressure and Grain Growth in Donor-Doped BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **70** [5], 311-314 (1987)
- [36] M. Drofenik: "Initial Specific Surface Area and Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [6], 1587-1592 (1990)
- [37] M. Drofenik: "Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [1], 123-128 (1993)

- [38] A. F. Shimanskij, M. Drofenik u. D. Kolar: "Subsolidus grain growth in donor doped barium titanate", *J. Mater. Sci.* **29**, 6301-6305 (1994)
- [39] M. Drofenik, A. Znidarsic u. D. Makovec: "Influence of the Addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on Grain Growth and Magnetic Permeability of MnZn Ferrites", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2841-2848 (1998)
- [40] Firmenschrift 913 660: "Leitz Erhitzungsmikroskope", Leica Mikroskopie und Systeme GmbH, Postfach 2040, 35 530 Wetzlar
- [41] E. Gugel u. F. Czedik-Eysenberg: "Aussagen und Anwendungsmöglichkeiten des Erhitzungsmikroskops Teil I: Allgemeine Untersuchungen", *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **105** [7], 165-175 (1960)
- [42] E. Gugel u. F. Czedik-Eysenberg: "Aussagen und Anwendungsmöglichkeiten des Erhitzungsmikroskops Teil I: Allgemeine Untersuchungen (Schluß aus Heft 7)", *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **105** [9], 201-210 (1960)
- [43] E. Gugel u. F. Czedik-Eysenberg: "Aussagen und Anwendungsmöglichkeiten des Erhitzungsmikroskops Teil II: Untersuchungen keramischer Materialien", *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **105** [12], 337-346 (1960)
- [44] K. Meyer: *Physikalisch-chemische Kristallographie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968
- [45] W. D. Kingery, H. K. Bowen u. D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1976
- [46] R. M. German: *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York 1985
- [47] G. R. Schulze: *Metallphysik*, 2. bearbeitete Auflage, Akademie-Verlag, Berlin 1974 (Tab. VI)
- [48] M. Ueltzen: "Über die Züchtung von Cupraten nach einem Tieftemperatur-Verneuil-Verfahren", Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1994
- [49] N. Engler: "Quantitative Röntgenmikroanalyse an Bariumtitanat-Keramiken", Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1997
- [50] H. Schmelz: "Shrinkage and initial Grain Growth in  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics" in *Material Science Monographs*, Elsevier, Amsterdam 1982, Volume 14, S. 203-207
- [51] Privatmitteilung Th. Müller, FB Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [52] G. H. Jonker u. W. Kwestroo: "The Ternary Systems  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SnO}_2$  and  $\text{BaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [10], 390-394 (1958)
- [53] R. C. Buchanan, T. R. Armstrong u. R. D. Roseman: "Influence of Grain Boundary, Defect and Internal Stress States on Properties of Ferroelectric Materials", *Ferroelectrics* **135** [1-4], 343-369 (1992)
- [54] H.- P. Abicht, D. Völtzke, A. Röder, R. Schneider u. J. Woltersdorf: "The influence of the milling liquid on the properties of barium titanate powders and ceramics", *Journal of Mater. Chem.* **7** [3], 487-492 (1997)
- [55] D. Völtzke: "Modifizierung von Kornoberflächen als Methode zur Beeinflussung des Sinterverhaltens und der Eigenschaften von Keramiken", Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, FB Chemie 2000
- [56] K.-H. Felgner, U. Nilius, H. T. Langhammer, u. H.- P. Abicht: "The Wetting Behaviour of Fresnoite and Sphene on  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics", *J. Mater. Chem.* **2** [5], 575-576 (1992)

- [57] H. Freund: *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Band I: "Die optischen Grundlagen, die Instrumente und Nebenapparate für die Mikroskopie in der Technik", Teil 2: "Allgemeines Instrumentarium der Auflichtmikroskopie", Umschau Verlag Frankfurt/Main 1960, Kapitel: "Die Hochtemperatur-Mikroskopie, ihre Geschichte, Entwicklung und Anwendung", S. 537 - 554
- [58] DIN 51730: "Prüfung fester Brennstoffe, Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens", Ausgabe 04/1998
- [59] L. P. Cook u. H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Volume VII, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1989, S. 324, Fig. 7475
- [60] K.- H. Felgner, H.T. Langhammer, Th. Müller u. H.- P. Abicht: "Method for the Investigation of Melting Processes: Analysis of Penetration Experiments", *J. Mater. Chem.* **5** [7] 1013-1017 (1995)
- [61] Privatmitteilung Prof. Dr. D. Kolar, "Jozef Stefan" Institute, Ceramics Department, 1000 Ljubljana, Slovenia
- [62] U. Bast: "Eigenschaften der Sekundärphase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  und ihr Einfluß auf  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik", Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1985
- [63] S. Derling: "Grundlegende Untersuchungen zum Mikrowellensintern von Funktionskeramiken auf der Basis von Bariumtitanat", Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1998
- [64] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte u. Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie u. Technik*, 6. Auflage, II. Band: "Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen" 3. Teil: "Schmelzgleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen", Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956, S. 42, Abb. 218
- [65] R. S. Roth, T. Negas u. L. P. Cook: *Phase Diagrams for Ceramists*, Volume IV, The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1981, S. 3, Fig. 5003
- [66] E. M. Levin, C. R. Robbins u. H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Volume II, The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1969, S. 5, Fig. 2069
- [67] S. Derling, Th. Müller, H.- P. Abicht, K.- H. Felgner u. H.T. Langhammer: "Copper oxide as a sintering agent for barium titanate based ceramics", *J. Mater. Sci.* (eingereicht)
- [68] H.- P. Abicht, H.T. Langhammer u. K.- H. Felgner: "The influence of silicon on microstructure and electrical properties of La-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics", *J. Mater. Sci.* **26**, 2337-2342 (1991)
- [69] J. P. Guha u. D. Kolar: "Phase equilibria, sintering characteristics and dielectric properties in the  $\text{BaTiO}_3$ -rich portion of the system  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ", 5th Conference on Ceramics for Electronics, 22-24 April 1974, Liblice ČSSR, S. 1-9
- [70] Y.- S. Yoo, H. Kim u. D.- Y. Kim: "Effect of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  Addition on the Exaggerated Grain Growth of  $\text{BaTiO}_3$ ", *J. Europ. Ceram. Soc.* **17**, 805-811 (1997)
- [71] D. E. Rase u. R. Roy: "Phase Equilibria in the System  $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ ", *Journal of The American Ceramic Society* **38** [11], 389-395 (1955)
- [72] E. M. Levin, C. R. Robbins u. H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, Volume I, The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1964, S. 198, Fig. 564
- [73] L. M. Berberova, M. L. Šolochovič u. I. N. Beljajev: "Sistema  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ " (in russisch), *Žurnal neorganičeskoj chimii* **16**, 539-543 (1971)
- [74] C. R. Robbins: "Synthesis and Growth of Fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) from a  $\text{TiO}_2$  Flux and Its Relation to the System  $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$ ", *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **74A**, 229-232 (1970)

- [75] N. Köppen u. A. Dietzel: "Über das System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>", *Glastechn. Ber.* **49**, 199-206 (1976)
- [76] A. G. Belous, S. J. Makarova, O. A. Schacharov, W. P. Tschaly u. J. I. Gornikov: "Das System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mit verschiedenen Verhältnissen der Komponenten" (in russisch), *Ukr. Chim. Zurn.* **53**, 910-911 (1987)
- [77] O. Scharf: "Untersuchungen zum Phasendiagramm BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> für das Gebiet BaTiO<sub>3</sub>-Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>-Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>", Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1998
- [78] J. S. Neumann-Zdralek: "Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Fresnoitbildung in Bariumtitanatkeramik", Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1999
- [79] S. Senz, A. Graff, A. Blum u. D. Hesse: "Orientation Relationships of Reactively Grown Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> on BaTiO<sub>3</sub> (001) Determined by X-ray Diffractometry", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [5] 1317-21 (1998)
- [80] D. Hesse, A. Graff, S. Senz u. N. D. Zakharov: "Topotaxial Reaction Fronts in Complex Ba-Ti-Si Oxide Systems Studied by Transmission Electron Microscopy", *Mater. Sci. Forum* 294-296, Vols. 597-600 (1999)
- [81] D'Ans, Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band III: "Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien", Herausgeber: R. Blachnik, vierte, neubearbeitete und revidierte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1998, S. 943
- [82] W. Kurz u. P. R. Sahm: *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975
- [83] W. Kurz u. D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Switzerland, Germany, UK, USA 1986
- [84] G. Masing: *Ternaere Systeme*, 2. erweiterte Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1949
- [85] D. R. F. West: *Ternary Equilibrium Diagrams*, Second Edition, Chapman and Hall, London and New York 1982
- [86] W. Eitel: *Die heterogenen Schmelzgleichgewichte silikatischer Mehrstoffsysteme*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1945
- [87] P. Paufler: *Phasendiagramme*, Akademie-Verlag, Berlin 1981
- [88] D. Völtzke u. H.-P. Abicht: "The influence of different additives and the mode of their addition on the sintering behavior and the properties of semiconducting barium titanate ceramics", *Solid State Science* **2** [1], 149-159 (2000)
- [89] A. M. Coats, N. Hirose, J. Marr u. A. R. West: "Tetrahedral Ti<sup>4+</sup> in the Solid Solution Ba<sub>2</sub>Ti<sub>1+x</sub>Si<sub>2-x</sub>O<sub>8</sub> (0 ≤ x ≤ 0.14)", *J. Solid State Chem.* **126**, 105-107 (1997)
- [90] I.-C. Ho: "Semiconducting Barium Titanate Ceramics Prepared by Boron-Containing Liquid-Phase Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [3] 829-832 (1994)
- [91] H. Sigloch: *Technische Fluidmechanik*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991
- [92] F. A. L. Dullien: *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, Second Edition, Academic Press, Inc., San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto 1992
- [93] I. Chatzis u. F. A. L. Dullien: "Dynamic Immiscible Displacement Mechanisms in Pore Doublets: Theory versus Experiment", *J. Colloid Interface Sci.* **91** [1], 199-222 (1983)
- [94] R. Lenormand u. C. Zarcone: *J. Fluid Mech.* **135**, 337 (1983) zitiert nach [92]

- [95] F. A. L. Dullien, C. Zarcone, I. F. Macdonald, A. Collins u. R. D. E. Bochar: "The Effects of Surface Roughness on the Capillary Pressure Curves and the Heights of Capillary Rise in Glass Bead Packs", *J. Colloid Interface Sci.* **127** [2], 362- 372 (1989)
- [96] R. S. Burdon: *Surface Tension and the Spreading of Liquids*, Cambridge University Press, London 1940
- [97] G. Bakker: "Kapillarität und Oberflächenspannung", in W. Wien, S. Harms u. H. Lenz: *Handbuch der Experimentalphysik*, Band 6, Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig 1928
- [98] A. W. Adamson u. A. P. Gast: *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. Auflage, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto 1997
- [99] C. M. Case: *Physical Principles of Flow in Unsaturated Porous Media*, Oxford University Press / Clarendon Press, Oxford, New York 1994
- [100] J. W. Nowok: "Transport properties of liquid phase in capillary-like media and its application to sintering of metallic and ceramic powders" *J. Mater. Sci.* **31**, 5169-5177 (1996)
- [101] V. N. Eremenko, Y. V. Naidich u. I. A. Lavrinenko: *Liquid-Phase Sintering*, Consultants Bureau, New York and London 1970
- [102] D. Kolar u. V. Krasevec: "Influence of Additives on Discontinuous Grain Growth During Liquid Phase Sintering of Barium Titanate", Sintering '87, Volume 1: "International Symposium on Science and Technology of Sintering", held November 4-6, 1987, in Tokyo, Japan  
London, New York and Tokyo 1988, S. 375-380
- [103] ICSD Collection Code 67518 (Inorganic Crystal Structure Database)
- [104] PDF 35-0817 (Powder Diffraction File)
- [105] D. Lempe, N. Elsner, F. Schneider, G. Kalz u. U. Strobel: *Thermodynamik der Mischphasen I*, VEB Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie, Leipzig 1976
- [106] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances: *World Wide Web version of atomic weight data prepared by G. P. Moss, originally from a file provided by D. R. Lide*, Adresse: <http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/AtWt/> (Stand: Juni 2000)

## Danksagung

Den Herren Dr. H. Th. Langhammer, Prof. Dr. H.- P. Abicht, Prof. Dr. H. Beige, Dr. Th. Müller und Dr. habil. D. Völtzke möchte ich für die ständige Förderung dieser Arbeit und die aufschlußreichen Diskussionen danken.

Herrn Prof. Dr. D. Kolar vom "Jožef Stefan" Institut in Ljubljana danke ich für die zahlreichen Hinweise und die hilfreichen Diskussionen.

Für die umfassende Unterstützung bei Rasterelektronenmikroskop- und Mikosondenuntersuchungen gilt mein Dank den Herren Dr. habil. A. Röder, F. Syrowatka, Dr. J. S. Neumann-Zdralek und H. Mähl.

Herrn Prof. Dr. F. Janowski danke ich für die Überlassung des Heizmikroskops, das die Basisausstattung der genutzten experimentellen Technik bildet.

Besonderen Dank schulde ich Frau Christine Seidel für die sorgfältige Durchführung von Aufschmelzversuchen.

Dem Kultusministerium des Landes Sachsen-Anhalt danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojektes "Untersuchung keramischer Sandwich-Strukturen als Grundlage neuer Werkstoffsysteme", FKZ: 216A0411.

## Lebenslauf

- 16.01.1953 geboren in Teutschenthal (Saalkreis)
- 1959-1967 Besuch der polytechnischen Oberschule in Teutschenthal
- 1967-1971 Besuch der erweiterten Oberschule "Adolf Reichwein" in Halle, Abitur
- 1971-1973 18-monatiger Grundwehrdienst
- 1973-1978 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Abschluß als Diplom-Physiker  
Thema der Diplomarbeit: "Untersuchung der Katodolumineszens von CdS zur Bestimmung der lokalen Probenerwärmung bei hoher Elektronenstrahl-Mikrosondenanregung"
- 1978-1980 Entwicklungsingenieur im Funkwerk Erfurt  
Logiksimulation im Rahmen der Entwicklung eines 8-Bit-Mikroprozessorsystems und Fehleranalyse zur Klärung der Ursachen temporärer Einbrüche in der Schaltkreisproduktion
- 1980-1987 beschäftigt im Chemiekombinat Bitterfeld
- 1980-1982 Entwicklungsingenieur im Bereich Technik  
Arbeiten zur Entwicklung eines kapazitiven Hygrometers und zur anodischen Oxidation von Al und Ta
- 1982-1983 Themenbearbeiter im Mikrolabor  
Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung
- 1983-1987 Laborleiter im Magnetlabor  
Qualitätskontrolle der AlNiCo-Magnetproduktion, Werkstoffentwicklung (FeCrCo), Dimensionierung und Bau von Magnetsystemen
- seit 1987 Forschungsingenieur am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Mitarbeit an mehreren Projekten zum Themenbereich "Keramische Werkstoffe auf der Basis von Bariumtitanat"



## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Werken entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner Hochschule oder Universität vorgelegt.

Halle (Saale),

Karl-Heinz Felgner