

Keramik

Herausgegeben von
Hanno Schaumburg

Unter Mitwirkung von

T. Baiatu U. Böttger R. Bormann
F. J. Esper P. Greil K. H. Härdtl
D. Hennings H. Hinck J. Pankert
D. Peuckert M. Peuckert H. Schaumburg
K. Ruschmeyer H. Schmitt U. D. Scholz
T. G. W. Stijntjes E. Visser R. Waser

Mit 632 Bildern und 63 Tabellen



B. G. Teubner Stuttgart 1994

Inhalt

Vorwort	V
Inhalt	VII

Einführung..... 1

Von H. Schaumburg

I. Mikrostruktur keramischer Werkstoffe

Von P. Greil

1 Einleitung	29
2 Moderne Methoden der Strukturuntersuchung	36
2.1 Mikroskopie	37
2.2 Diffraktometrische Verfahren	41
2.3 Spektroskopische Verfahren	43
3 Phasengleichgewichte	
3.1 Heterogene Systeme und Gibbsches Phasengesetz	47
3.2 Kondensierte Systeme	50
3.3 Systeme mit einer Gasphase	57
3.4 Ungleichgewichte	60
4 Gefügeausbildung	
4.1 Verdichtung	62
4.2 Kornwachstum	68
4.3 Devitrifikation	72
5 Korngrenzen	77
5.1 Kristalline Korngrenzen	77
5.2 Defektstruktur kristalliner Korngrenzen	80
5.3 Ausscheidungen an Korngrenzen	86
6 Gefüge und mechanische Eigenschaften	
6.1 Bruchzähigkeit	90
6.2 Festigkeit	94
6.3 Verstärkung keramischer Werkstoffe	98
Literatur	102

II. Herstellverfahren der Keramik

Von F. J. Esper

1 Einleitung	105
2 Rohstoffe	105
3 Masseaufbereitung	107
3.1 Mischen und Mahlen	107
3.2 Aufbereitung der zur Formgebung fertigen Masse	109
3.3 Sonstige Aufbereitungsmethoden	110
4 Formgebung	111
4.1 Axialpressen	112
4.2 Kaltisostatpressen	113
4.3 Heißisostatpressen	116
4.4 Heißpressen	118
4.5 Axialnaßpressen	119
4.6 Strangpressen	120
4.7 Schlickerguß	121
4.8 Spritzguß	122
4.9 Foliengießen	123
5 Sintern	124
6 Fertigbearbeiten	125
7 Fügen	126
Literatur	127

III. Lineare und nicht-lineare Widerstände

Von R. Waser

1 Einleitung	129
2 Elektronische Leitung in Keramiken	130
2.1 Ladungstransport	130
2.2 Metallisch leitende Oxide	133
2.3 Beweglichkeiten elektronischer Ladungsträger	136
2.4 Halbleitende Oxide	
2.4.1 Intrinsische Halbleiter	137
2.4.2 Extrinsische Halbleiter	139
2.4.3 Elektronische Kompensation und Defekt-Kompensation	142

2.5	Grenzflächen und elektrische Kontakte	146
2.5.1	Übersicht	146
2.5.2	Transport durch Schottky-Barrieren	149
2.5.3	Ohmsche Metall/Halbleiter-Kontakte	150
2.6	Korngrenzen	
2.6.1	Ausbildung von Barrieren	151
2.6.2	Nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien	153
2.6.3	Dynamisches Verhalten	157
3	Lineare Dickschichtwiderstände	160
3.1	Widerstandstypen	160
3.2	Bauformen und Herstellung	163
3.3	Mikrostruktur und Leitungsmechanismus	166
3.4	Zuverlässigkeit	???
4	NTC-Widerstände	
4.1	Funktionsweise und elektrische Eigenschaften	169
4.2	Materialien und Herstellung	172
4.3	Technische Anwendungen	176
4.4	Zuverlässigkeit	177
5	Varistoren	178
5.1	Elektrische Charakteristik	178
5.2	Herstellung, Zusammensetzung und Mikrostruktur von ZnO-Varistoren....	180
5.3	Mechanismus des Varistoreffekts	
5.3.1	Defektstruktur des ZnO.....	183
5.3.2	Ausbildung von Korngrenz-Barrieren.....	185
5.3.3	Durchbruchmechanismus.....	187
5.4	Einsatzbeispiele und Typenauswahl-Kriterien.....	192
5.5	Ausführungsformen.....	193
5.6	Zuverlässigkeit und Ausfallmechanismen.....	195
6	PTC Widerstände	198
6.1	Elektrische Charakteristik	198
6.2	Zusammensetzung und Herstellung	200
6.3	Mechanismus des PTC-Effekts	
6.3.1	Heywang-Modell	204
6.3.2	Bildung der Korngrenz-Zustände	206
6.4	Technische Anwendungen	210
6.5	Alternative PTC-Keramiken	213
	Literatur	214

IV. Keramische Gassensoren

Von K. H. Härdtl

1 Einleitung.....	219
2 Festelektrolyt-Sensoren.....	220
2.1 Sauerstoffsensoren.....	220
2.2 Wasserstoff-Sensoren.....	224
3 Halbleiter-(Taguchi)-Sensoren.....	224
4 Resistive Sensoren.....	227
4.1 Resistive Sensoren in Dickschichttechnik.....	229
4.2 Resistive Sensoren in Dünnschichttechnik.....	230
5 PTC-Mikrokalorimeter.....	230
6 Schlußbemerkung	233
Literatur	234

V. Supraleitende Keramiken

Von M. und D. Peuckert

1 Grundlagen der Supraleitung	237
2 Strukturen	242
3 Herstellung und Eigenschaften	
3.1 Das System Y–Ba–Cu–O	248
3.2 Das System Bi–Sr–Ca–Cu–O	252
4 Anwendungen	256
Literatur	259

VI. Thermodynamik supraleitender Keramiken

Von R. Bormann

1 Einleitung	261
2 Das System Y–Ba–Cu–O	262
3 Das System Bi–Sr–Ca–Cu–O	272
Literatur	276

VII. Dielektrische Keramiken

Von R. Waser, D. Hennings und T. Baiatu

1 Einleitung	277
2 Polarisationsprozesse	
2.1 Dielektrika in statischen elektrischen Feldern	278
2.2 Wechselfelder und die komplexe Dielektrizitätszahl	281
2.3 Atomare Deutung elektrischer Polarisationsmechanismen	285
2.3.1 Elektronische Polarisation	288
2.3.2 Ionische Polarisation	290
2.3.3 Orientierungspolarisation	291
2.3.4 Raumladungspolarisation	292
2.4 Allgemeine Polarisationsmechanismen in Festkörpern	296
2.5 Ferroelektrika	
2.5.1 Domänenbildung und remanente Polarisation	298
2.5.2 Thermodynamik der ferroelektrischen Phasenübergänge	299
2.5.3 Relaxoren	303
2.6 Makroskop. Dielektrizitätszahl inhomogener, dielektrischer Materialien .	304
3 Leitungsmechanismen und spannungsinduzierte Ausfallprozesse	306
3.1 Fehlordnung in dielektrischen Oxiden	306

XII Inhaltsverzeichnis

3.2	Elektronische und ionische Leitung	312
3.3	Ausfallsmechanismen	315
3.3.1	Thermischer Durchschlag	315
3.3.2	Dielektrischer Durchschlag	316
3.3.3	Degradation des Isolationswiderstandes	318
3.3.4	Poren- und Oberflächeneffekte	322
4	Herstellungstechnologien	
4.1	Kompakte Keramiken	323
4.2	Vielschichttechnologie	326
4.3	Dick- und Dünnschichttechniken	333
5	Isolatoren und Substrate	
5.1	Übersicht	335
5.2	Materialien	
5.2.1	Gläser	336
5.2.2	Porzellane	337
5.2.3	Aluminiumoxid	338
5.2.4	Aluminiumnitrid	340
5.3	Hochspannungsisolatoren	342
5.4	Substrate	
5.4.1	Kompaktsubstrate	343
5.4.2	Vielschichtsubstrate	344
5.4.3	Multikomponenten-Substrate	347
6	Kondensatoren	
6.1	Klassifizierungen und Bauformen	348
6.2	Materialien mit sehr hohen Dielektrizitätszahlen	353
6.2.1	Modifizierte Bariumtitanate	353
6.2.2	Relaxor-Materialien	355
6.3	Ferroelektrische Materialien mit flacher Temperaturcharakteristik	357
6.3.1	Heterogen-dotierte Systeme	358
6.3.2	Korngrößeneffekte	361
6.4	Paraelektrische Materialien	362
6.5	Methoden zur Herstellung niedrig-sinternder Materialien	364
6.6	Kondensatoren mit Nichtedelmetall-Elektroden	366
6.7	Sperrsichtkondensatoren	367
6.8	Spezifische elektrische Eigenschaften	369
6.8.1	Impedanzverhalten	369
6.8.2	Feldabhängigkeit der dielektrischen Parameter	370
6.8.2	Alterungsvorgänge in ferroelektrischen Materialien	372
7	Mikrowellen-Bauelemente	373

7.1	Anforderungen und Bauformen	374
7.2	Materialklassen	375
7.2.1	Barium–Zink–Tantalat- und Barium–Zink–Niobat–System	376
7.2.2	Zirkonium–Titanat–Stannat–System	377
7.2.3	$\text{Nd}_2\text{O}–\text{TiO}_2–\text{BaO}–\text{Bi}_2\text{O}$ -System	378
7.3	Spezifische elektrische Eigenschaften	378
7.3.1	Höhe der Dielektrizitätszahl	379
7.3.2	Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl	379
7.3.3	Dielektrische Verluste	381
7.4	Anwendungen	383
7.4.1	Funktionsprinzipien	384
7.4.2	Dielektrische Resonatoren	385
7.4.3	Koaxiale Keramikresonatoren	387
Literatur	388

VIII. Piezoelektrische Keramiken

Von U. Böttger und K. Ruschmeyer

1	Grundlagen	395
2	Piezoelektrische Parameter	
2.1	Lineare Grundgleichungen	398
2.2	Vollständiger Satz der Piezogleichungen	402
2.3	Dynamisches Verhalten und Kopplungsfaktoren	404
3	Piezoelektrische Werkstoffe	411
3.1	Perowskitstruktur	412
3.2	Domänenstruktur	413
3.3	Bleizirkonat–Titanat–Keramik	417
3.4	Bariumtitanat	419
3.5	Einfluß von Modifizierungen	420
3.6	Alterung	422
4	Piezoelektrische Applikationen	424
4.1	Gaszünder	424
4.2	Sensoren	426
4.3	Aktuatoren	428
4.4	Ultraschallmotoren	429
4.5	Verzögerungsleitung	430
4.6	Lautsprecher	432
Literatur	433
Anhang	435

IX. Pyroelektrische Keramiken

Von J. Pankert

1 Einleitung	437
2 Thermodynamik der Pyroelektrika	
2.1 Thermodynamische Zustandsgleichungen	439
2.2 Ginsburg-Devonshire-Theorie der Ferroelektrika	442
3 Dynamisches Verhalten der Pyroelektrika	445
4 Pyroelektrische Detektoren	
4.1 Funktionsprinzip und Signalstärke	448
4.2 Rauschen	451
4.3 Bauformen und Anwendungen	453
4.3.1 Bewegungsmelder	453
4.3.2 Dielektrisches Bolometer	455
4.3.3 Berührungslose Temperaturmessung	456
4.3.4 Infrarot-Absorptionsspektrometer	456
4.3.5 Infrarotabbildungssysteme	457
5 Pyroelektrische Materialklassen	458
5.1 Nicht-polarisierbare Pyroelektrika	459
5.2 Organische Elektrete	459
5.3 Ferroelektrika	460
5.3.1 Lithium Tantalat	460
5.3.2 Perowskite	460
5.3.2.1 Modifiziertes Blei-Titanat	461
5.3.2.2 Blei-Zirkonat-Titanat	463
5.3.3 Triglycinsulfat	464
5.4 Relaxoren	464
6 Zusammenfassung	465
Literatur	466

X. Elektrooptische Keramik

Von H. Schmitt

1 Einleitung	467
2 Materialien	468

3	Pulverpräparation	471
3.1	Klassische Präparationstechnik	472
3.2	Chemische Kopräzipitation und Sol-Gel-Prozeß	473
4	Probenherstellung	475
4.1	Heißpreßverfahren	475
4.1.1	Isostatisches Heißpressen (HIP)	475
4.1.2	Matrizenverfahren	476
4.2	Sinterverfahren	477
5	Eigenschaften	478
5.1	Relaxorverhalten und Diffuse Phasenumwandlungen	481
5.2	Mechanische und elektromechanische Eigenschaften	487
5.3	Optische Eigenschaften	489
5.4	Elektrooptische Eigenschaften	491
6	Anwendungen	495
6.1	Lichtschutzeinrichtungen	498
6.2	Lichtmodulatoren	499
6.3	Stereosichtsysteme	499
6.4	Bildschirmsysteme	499
6.5	Andere Systeme	500
7	Zusammenfassung	500
	Literatur	500

XI. Hartmagnetische Keramiken

Von U. D. Scholz

1	Einführung	503
2	Magnetische Grundlagen	504
2.1	Diamagnetismus	504
2.2	Paramagnetismus	505
2.3	Kooperative Eigenschaften:	
	Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus, Ferrimagnetismus	505
2.3.1	Ferromagnetismus	506
2.3.2	Antiferromagnetismus	512
2.3.3	Ferrimagnetismus	512
2.4	Magnetische Anisotropie	
2.4.1	Kristallanisotropie	513
2.4.2	Andere Anisotropieerscheinungen	516

XVI Inhaltsverzeichnis

2.5 Sekundärmagnetische Eigenschaften	516
2.6 Koerzitivfeldstärkemechanismen	518
2.7 Voraussetzungen für gute Dauermagnetwerkstoffe	522
3 Hexagonale Ferrite	
3.1 Kristallstruktur von Hexaferrit	524
3.2 Magnetische Struktur und primärmagnetische Eigenschaften von Hexaferriten	526
3.3 Phasendiagramm	533
4 Herstellung von Ferriten	535
4.1 Rohmaterialaufbereitung	536
4.2 Calzinierung, Reaktionssinterung	537
4.3 Mahlprozeß	539
4.4 Formgebung	540
4.4.1 Isotrope Ferrite	541
4.4.2 Anisotrope Ferrite	541
4.4.2.1 Trockenpressen anisotroper Ferrite	542
4.4.2.2 Naßpressen anisotroper Ferrite	544
4.4.3 Herstellung kunststoffgebundener Ferrite	545
4.5 Sintern	546
4.6 Mechanische Bearbeitung	547
4.7 Magnetisieren	548
5 Magnetische Eigenschaften von Hartferriten	548
6 Anwendung von Hartferriten	555
7 Vergleich der Eigenschaften verschiedener Dauermagnetwerkstoffe	559
Literatur	561

XII. Weichmagnetische Keramiken

Von H. Hinck, Dr. E. G. Visser und T. G. W. Stijntjes

1 Einführung	
1.1 Historie	565
1.2 Die Ferrit-Industrie – Umfang und allgemeine Trends	568
2 Ferrite – Struktur und wesentliche Eigenschaften	
2.1 Die Spinellstruktur und die Magnetisierung	570
2.2 Magnetische Bezirke und Permeabilität	572
2.3 Magnetische Anisotropie	574
2.4 Magnetisierungsmechanismen	576

2.5 Die magnetischen Verluste	578
2.6 Magnetostriktion	581
a. Normale Magnetostriktion	581
b. Inverse Magnetostriktion	582
2.7 Permeabilität polykristalliner Ferrite	583
2.8 Elektrische Leitfähigkeit	586
3 Chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften von Weichferriten	
3.1 MnZn-Ferrite	
3.1.1 Magnetokristalline Anisotropie	589
3.1.2 Magnetostriktion	591
3.1.3 Sättigungsmagnetisierung	592
3.2 NiZn-Ferrite	
3.2.1 Magnetokristalline Anisotropie	592
3.2.2 Magnetostriktion	594
3.2.3 Sättigungspolarisation	595
3.2.4 Elektrischer Widerstand	595
3.3 MgZn-Ferrite	
3.3.1 Magnetokristalline Anisotropie	597
3.3.2 Magnetostriktion	599
3.3.3 Sättigungspolarisation	600
3.3.4 Elektrischer Widerstand	601
4 Ferrit-Technologie und -Produkte	
4.1 Technologie	601
4.2 Ferrit-Produktreihe	604
5 Anwendung von weichmagnetischen Ferriten	
5.1 Einleitung	607
5.2 MnZnFe ²⁺ -, NiZn- und MgZn-Ferrite für Jochringe in Ablenksyst.	608
5.3 MnZn- und NiZn-Ferrite für Spulen	613
5.4 MnZn- und NiZn-Ferrite für Transformatoren	618
5.4.1 Breitbandtransformatoren für digitale Impulsübertragung	618
5.4.2 Transformatoren zur Energieübertragung in Schaltnetzteilen	620
5.5 Trends in der Ferrite-Technologie	622
6 Gegenwärtige Entwicklungen auf dem Gebiet der Ferrite	
6.1 Marktveränderungen	623
6.2 Neue Ferrite für Leistungstransformatoren	623
Literatur	628
Stichwortverzeichnis	635