
OXID-NICHTOXID-TRANSFORMATIONEN

Werkzeug zum Eigenschaftsdesign von Keramikwerkstoffen

Partikel und Prozesstechnologie - Anwendungen



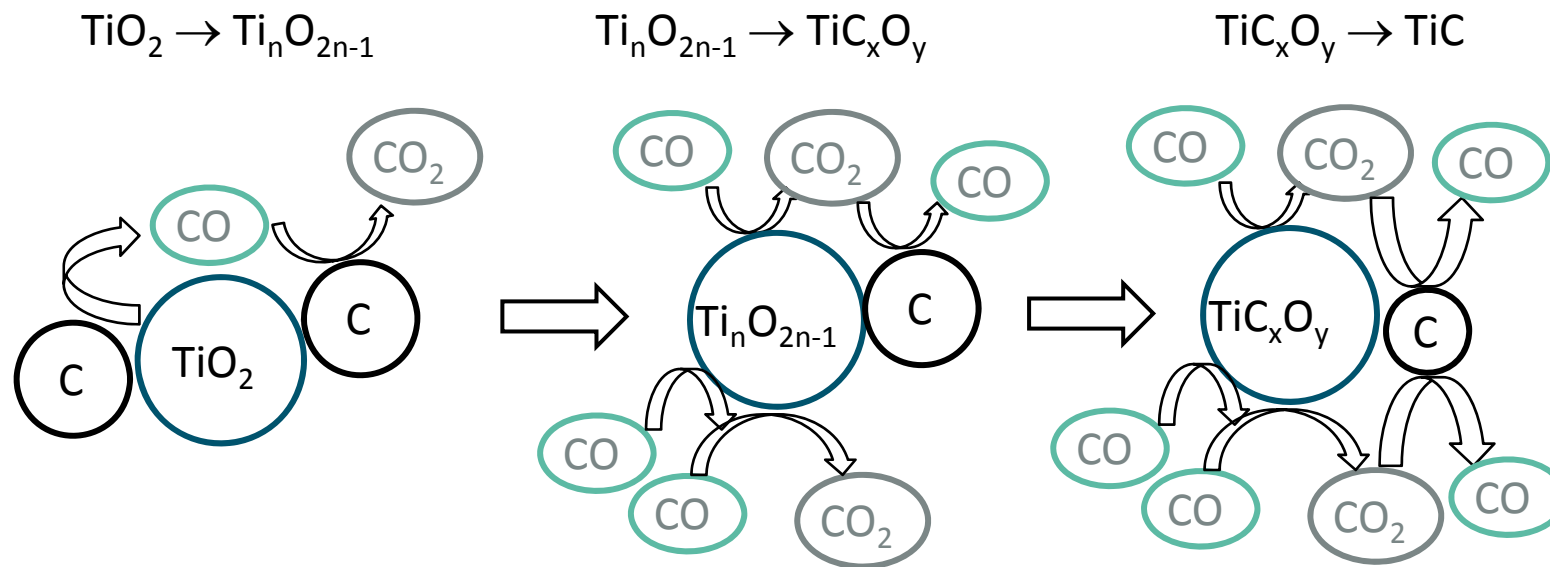
Hans-Peter Martin, Annegret Potthoff

AGENDA

- Einführung Oxid/Nichtoxid-Transformationen
- Diatomenumwandlung in SiC
- Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung
 - Ausgangsstoffe
 - Reduktion von Titandioxid
 - Werkstoffcharakterisierung
 - Werkstoffeigenschaften
- Zusammenfassung

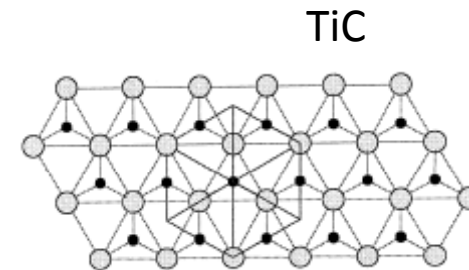
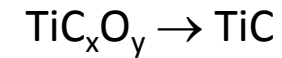
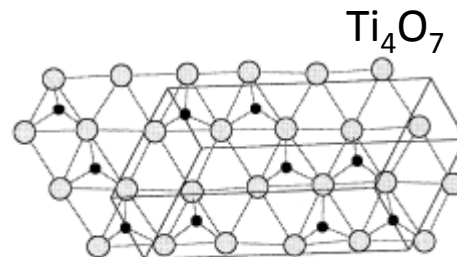
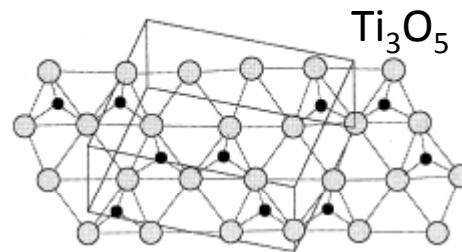
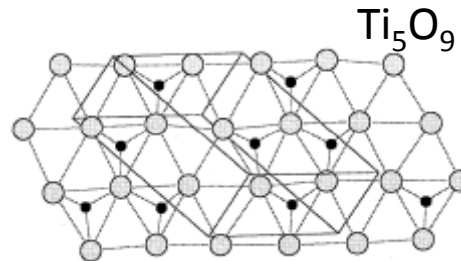
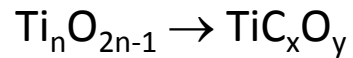
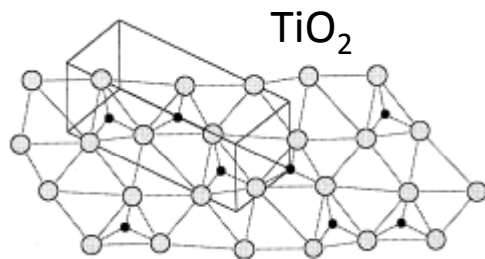
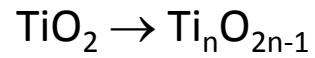
1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen

■ Reaktionsmechanismus bei der Oxid-Carbid-Transformation



L.M. Berger et al. Int. J. Refr. Met. & Hard Mat. 17 (1999), 235-243

1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen



- Titanatome
- Sauerstoff-/Kohlenstoffatome

S. Stolle et al. Int. J. Refr. Met. & Hard Mat. 18 (2000), 61-72

1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen

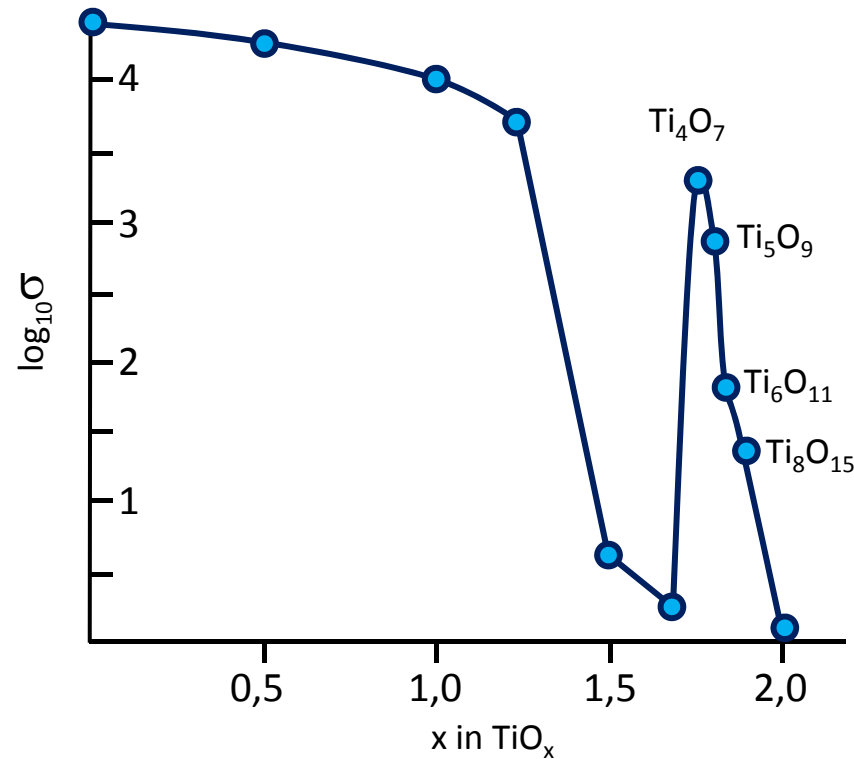
■ Mech. Eigenschaften von Titansuboxiden

Material	E-Modul (GPa)	σ_{4Bb} (MPa)	HV 0,5 (GPa)
Al ₂ O ₃ (A1999.7)	380	450	15,8
TiO ₂ (99,5%)	184	68	7,2-8,5
60Ti ₄ O ₇ -40Ti ₅ O ₉	221	110	10-11

Aus: M.Woydt, Mat.-Wiss. u. Werkstofftech. 2004, 35, No. 10/11

1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen

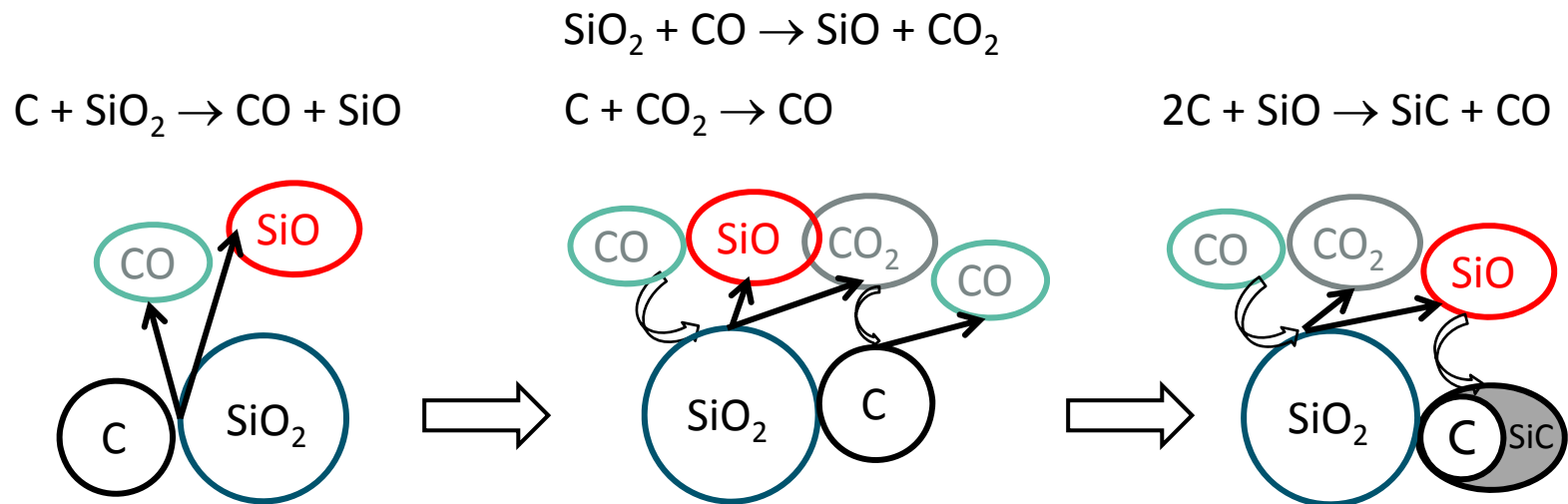
- Änderung der Elektrische Leitfähigkeit bei Titanoxiden in Abhängigkeit zum Ti:O-Verhältnis



gezeichnet nach: P. Hayfield, Electrode Material, Electrode and Electrochemical Cell, EP 47595 A1 (1981)

1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen

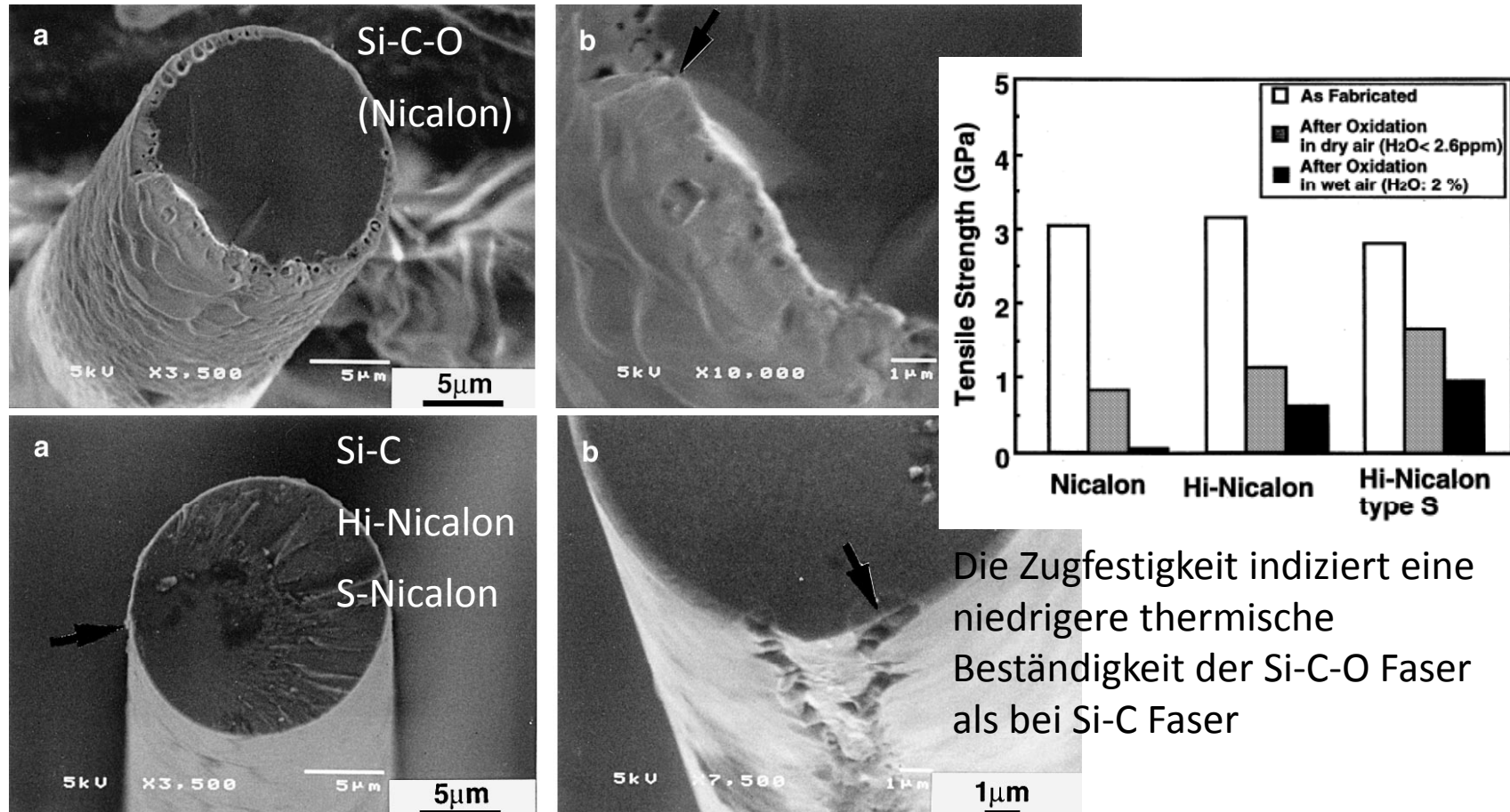
■ Reaktionsmechanismus bei der Oxid-Carbid-Transformation



A.W. Weimer (ed.), Carbide, Nitride and Boride materials synthesis and processing, Chapman & Hall, London 1997

1. Einführung – Oxid/Nichtoxid-Transformationen

- Oxidationsstabilität von Si-C-O Fasern (Nicalon) im Vergleich zu SiC-Fasern (HiNicalon)

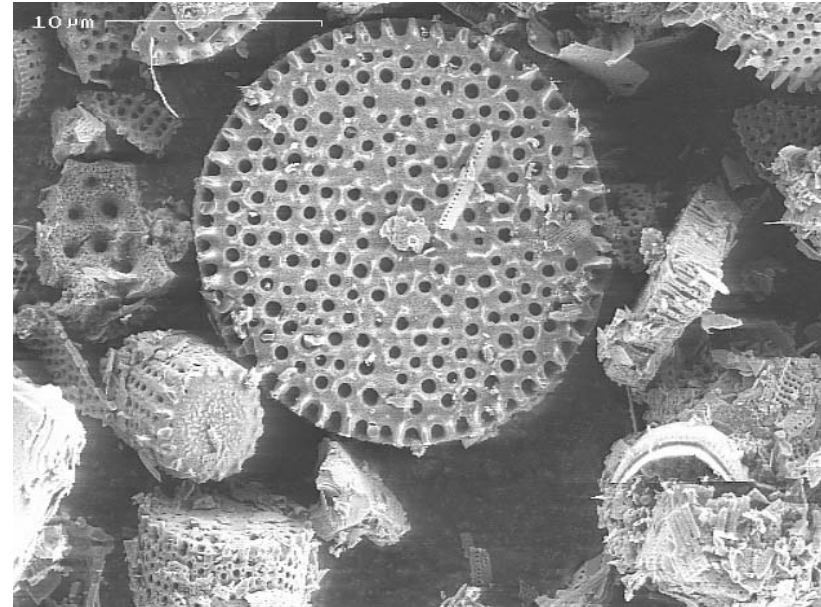


Die Zugfestigkeit indiziert eine niedrigere thermische Beständigkeit der Si-C-O Faser als bei Si-C Faser

aus: M. Takeda et al. | Journal of Nuclear Materials 258-263 (1998) 1594-1599

2. Diatomenumwandlung in SiC

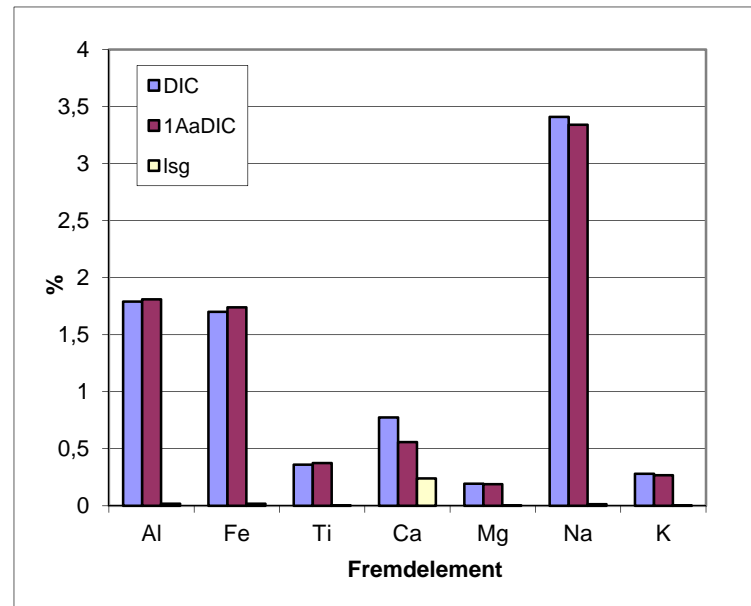
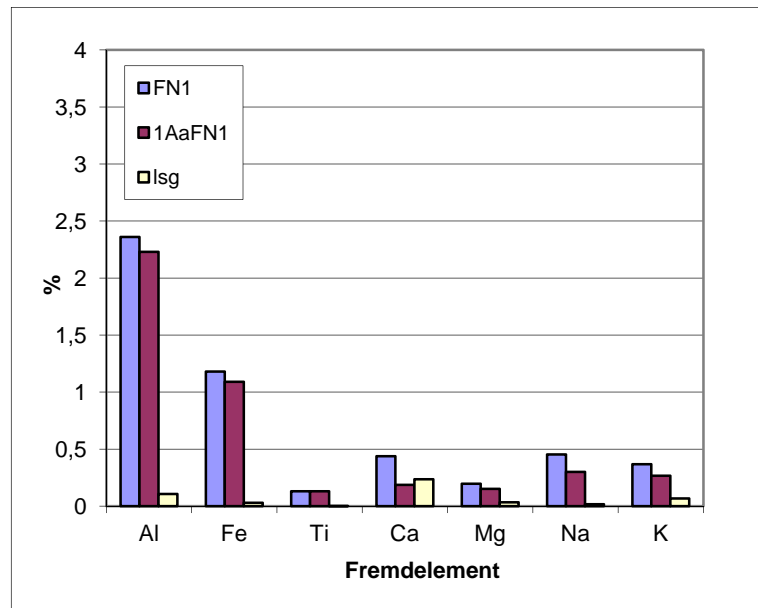
- Ausgangsstoffe, Anwendungen
 - Diatomen (SiO_2)
 - Kohlenstoff (Stärkelösung)



- Anschwemmfiltration in der Lebensmittelindustrie
 - Physiologisch unbedenklich
 - Kostengünstig
 - Hohe Verfügbarkeit
 - **Recyclingfähigkeit (Säure- und Basebeständigkeit) ⇒ SiC**

2. Diatomenumwandlung in SiC

- Partikelcharakterisierung – chemische Verunreinigungen im Diatomen



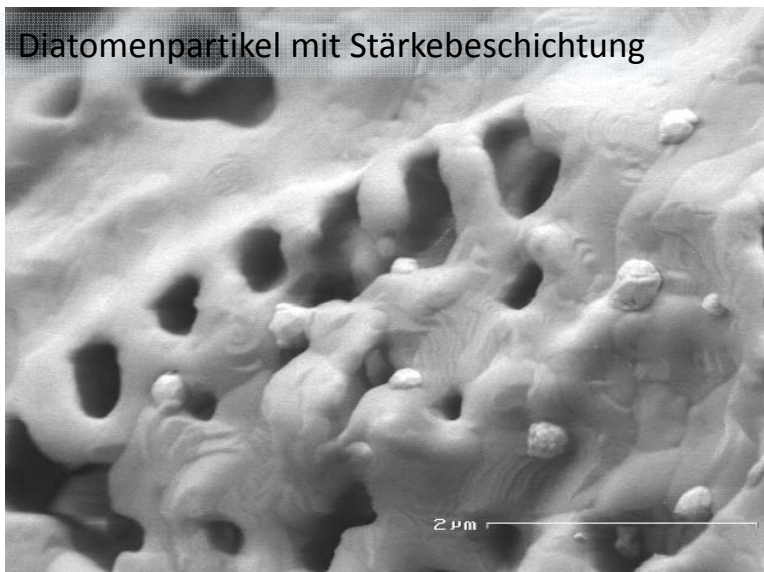
2. Diatomenumwandlung in SiC

■ Partikelcharakterisierung – Partikelgrößen

Diatomen	CBL	CBR	FN1	DIC
d ₁₀ (µm)	1,7	2,1	2,0	2,4
d ₅₀ (µm)	6,6	8,1	7,8	12,2
d ₉₀ (µm)	20,6	25,1	17,1	45,3
Spez. Oberfläche nach BET (m ² g ⁻¹)	6	3	40	2

2. Diatomenumwandlung in SiC

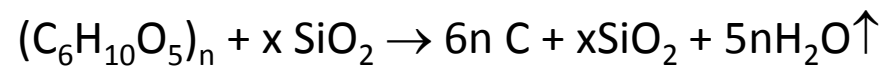
- Partikelpräparation
 - Suspensionsherstellung SiO_2 (Diatomen) + C (Stärke)
 - Granulierung / Trocknung
 - Synthese im Wirbelschichtofen



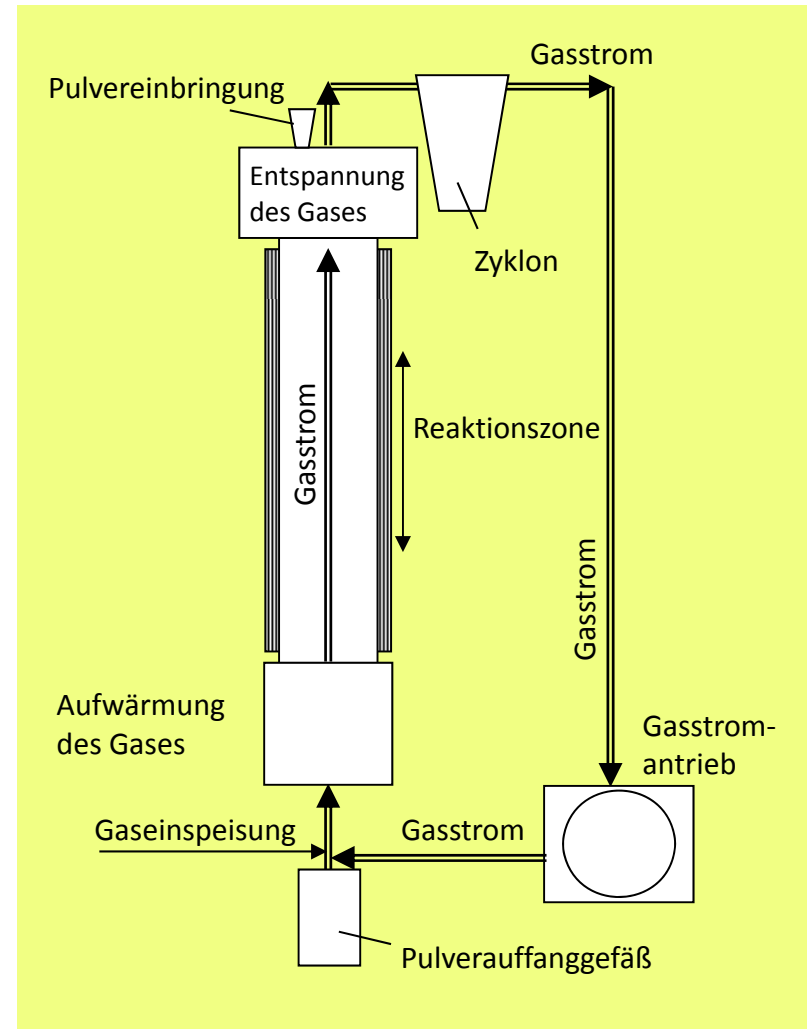
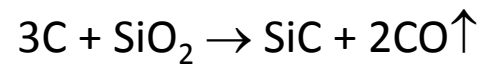
2. Diatomenumwandlung in SiC

■ Wirbelschichtsynthese

Vorbehandlung / Pyrolyse:

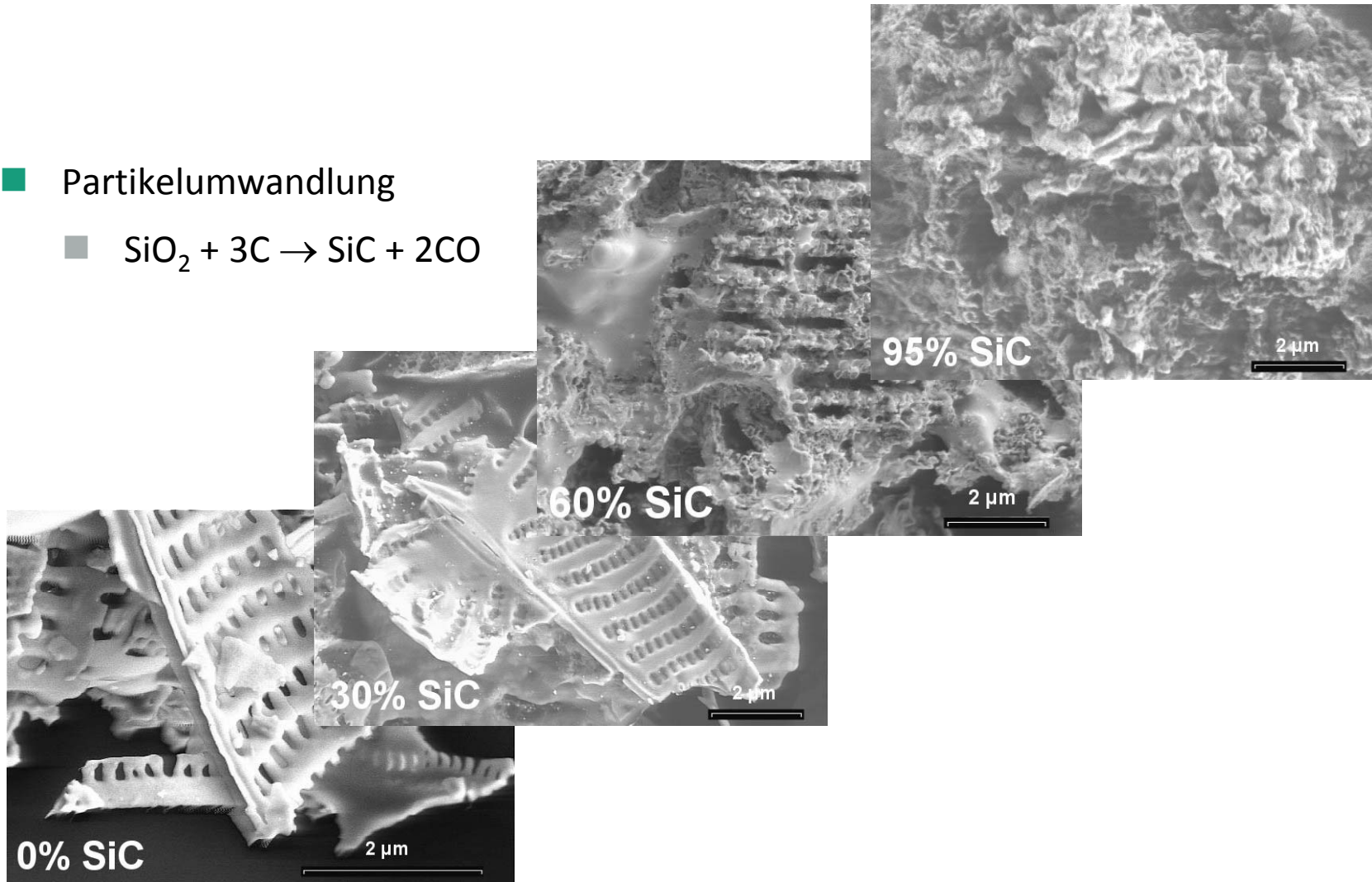
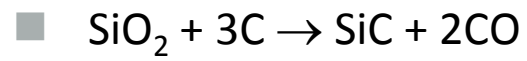


Synthese:



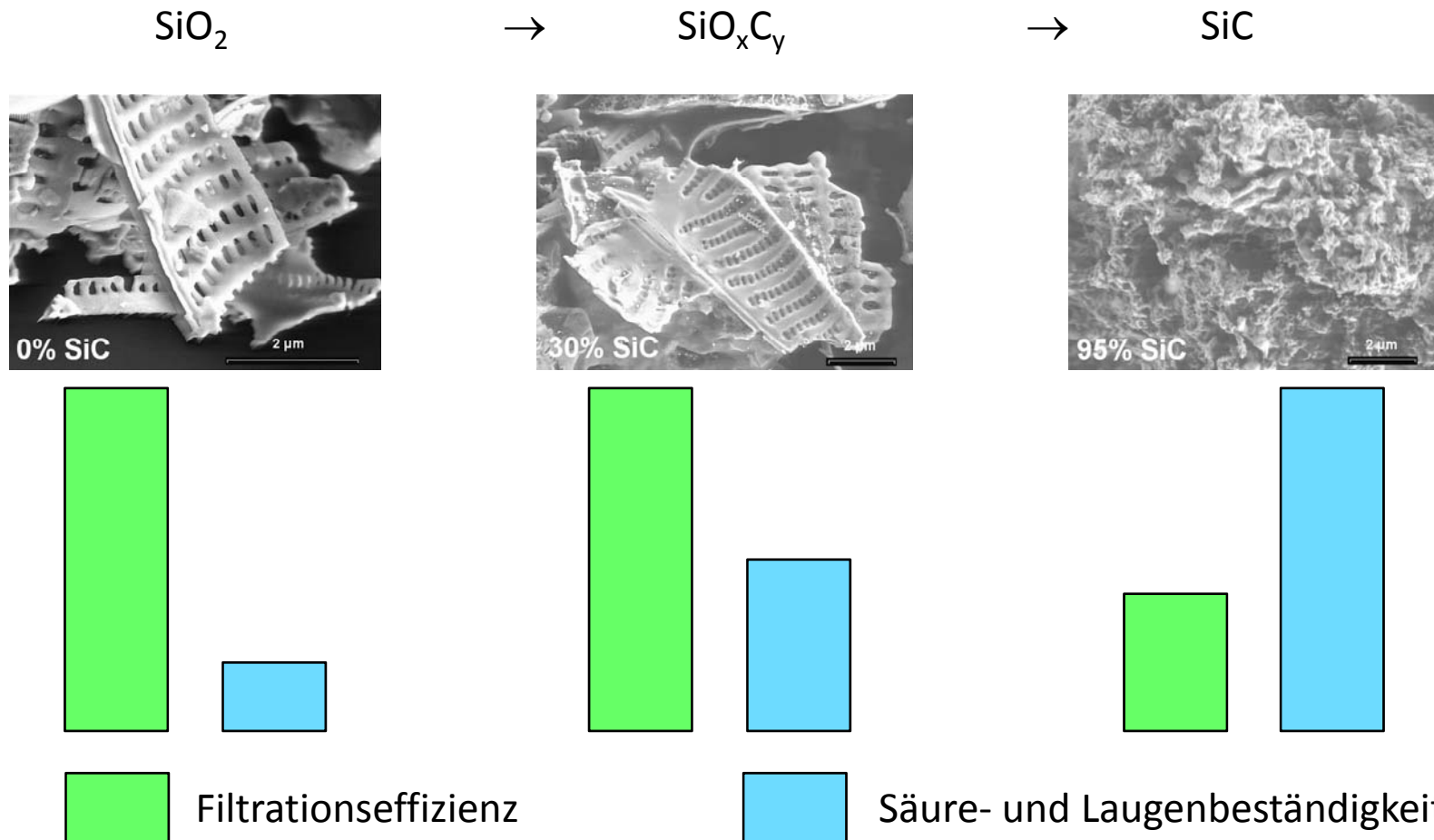
2. Diatomenumwandlung in SiC

- Partikelumwandlung



2. Diatomenumwandlung in SiC

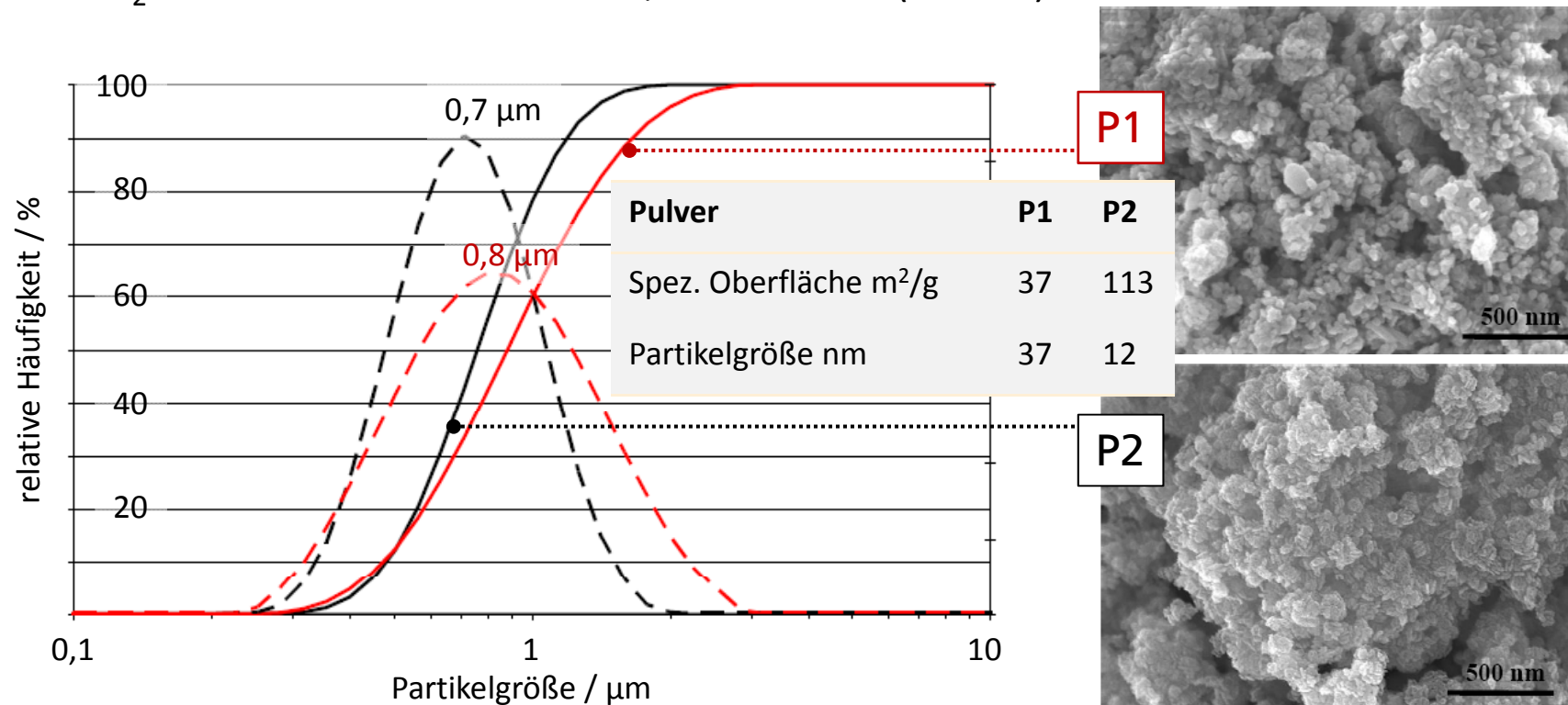
- Eigenschaftsanpassung durch SiO_2 -SiC Transformation



3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

■ Ausgangsstoffe

TiO₂- Pulver P1 – Anastas + Rutil, P2 - Anastas (IoLiTec)

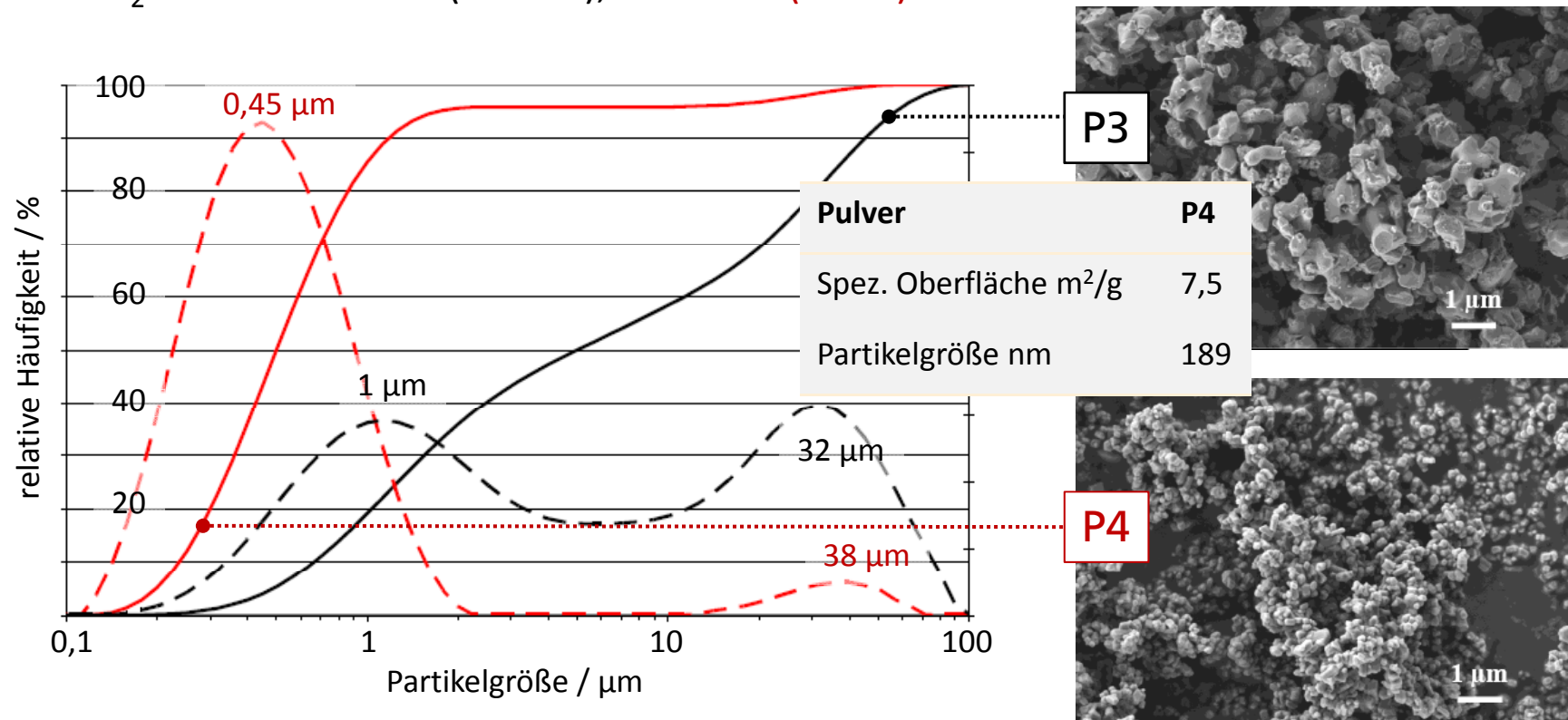


M. Nösel, Diplomarbeit 2009, TU Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft / ANW

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

Ausgangsstoffe

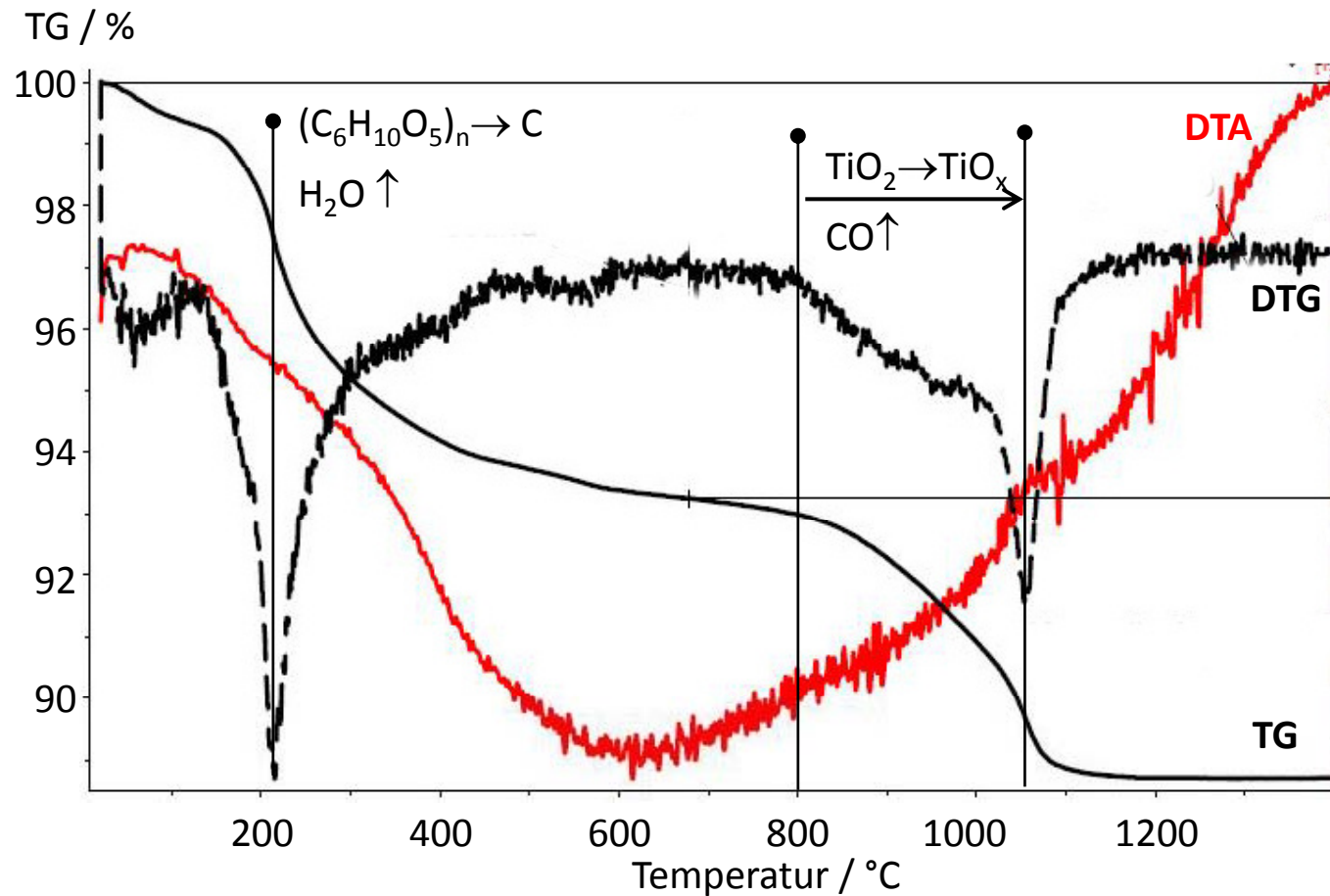
TiO₂-Pulver P3 –Rutil (Kronos), P4 - Rutil (ABCR)



M. Nösel, Diplomarbeit 2009, TU Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft / ANW

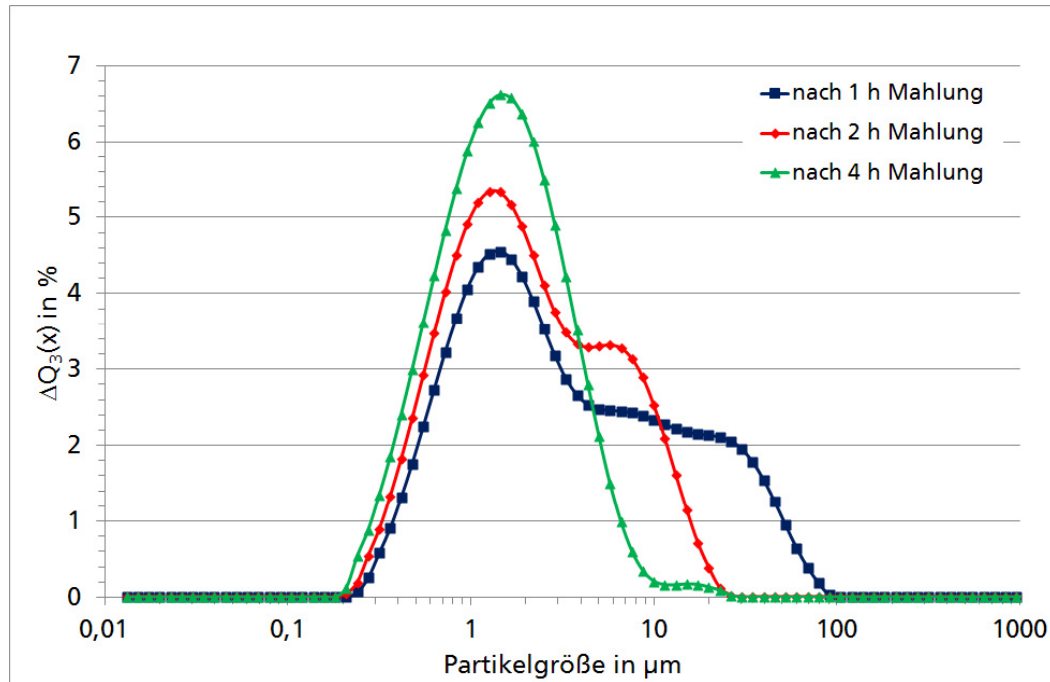
3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

- Titandioxid-Reduktion $\text{TiO}_2 + x \text{C} \rightarrow \text{TiO}_{2-x} + x \text{CO} \uparrow$



3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

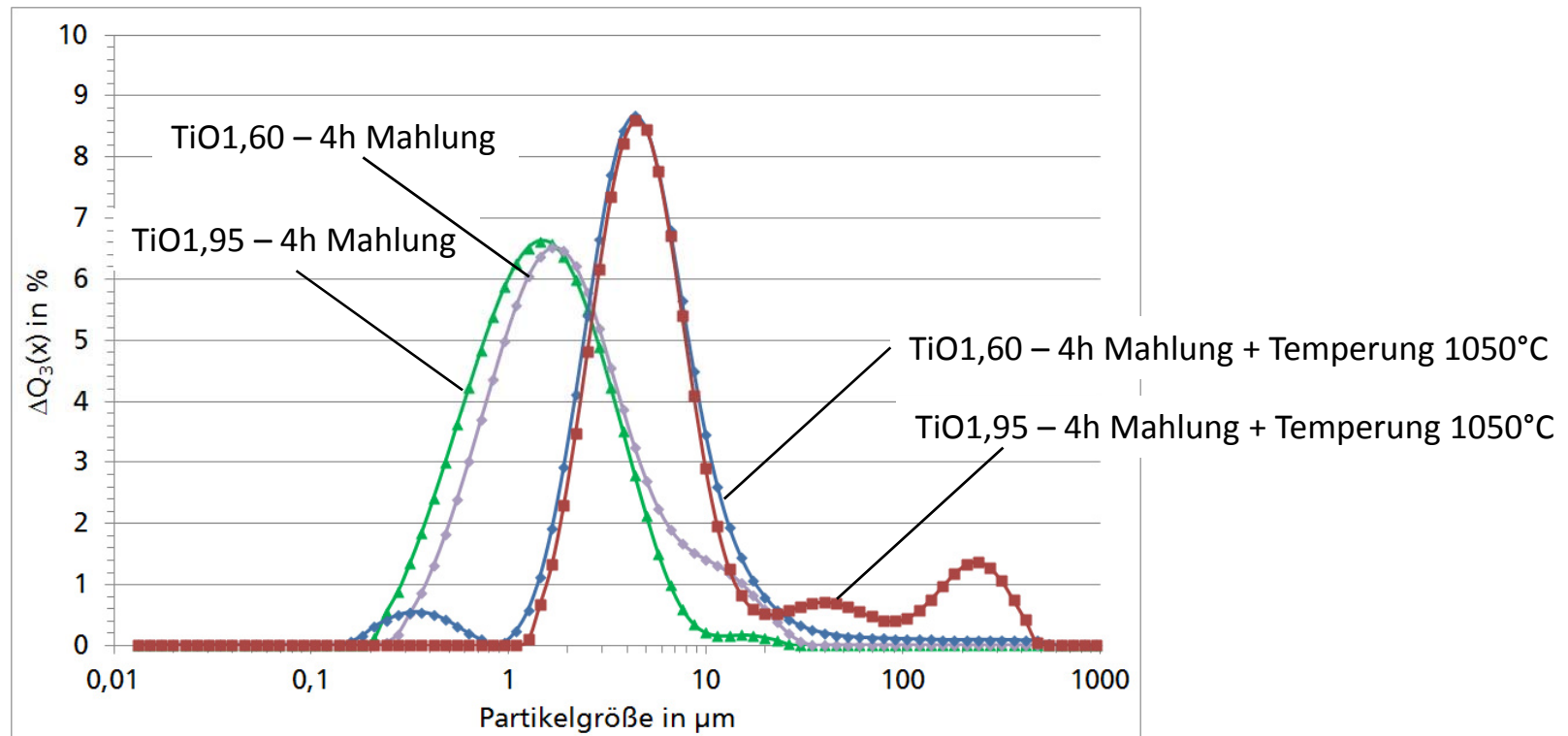
■ Titandioxid-Reduktion / Pulveraufbereitung



Mahlfortschritt an TiO_2 -C-Pulvermischungen (0,74 m% C)

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

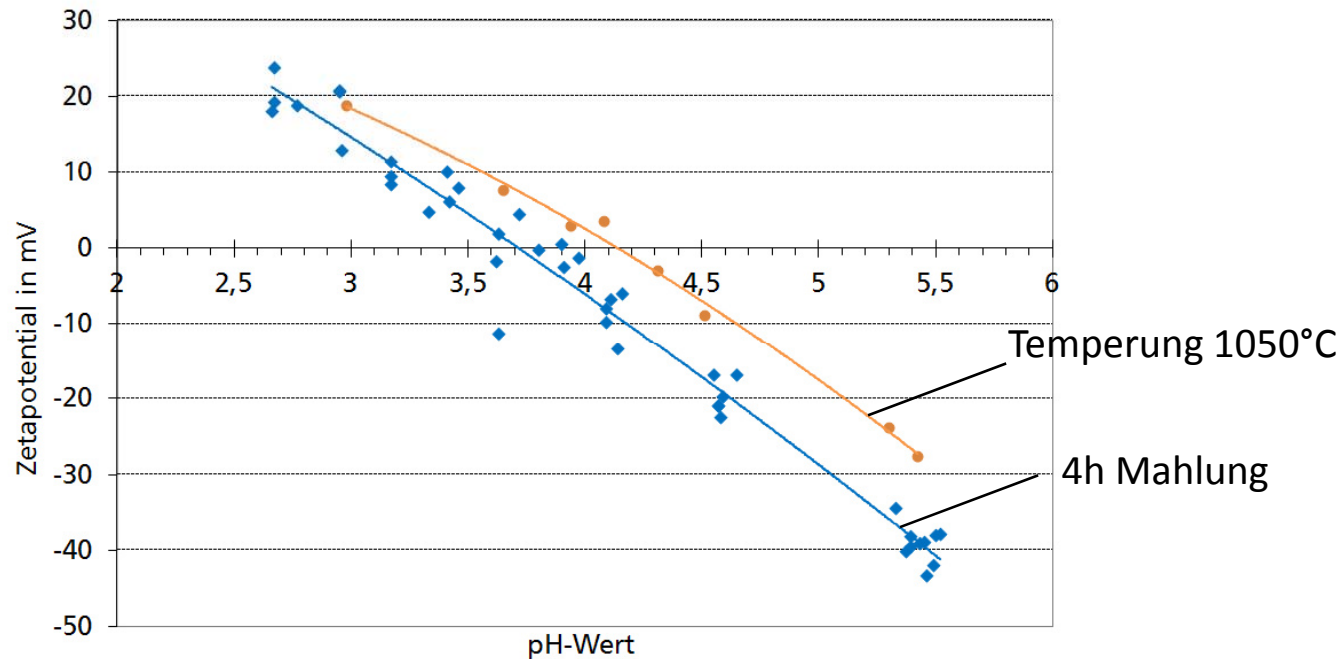
■ Titandioxid-Reduktion / Pulveraufbereitung



Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch Temperung

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

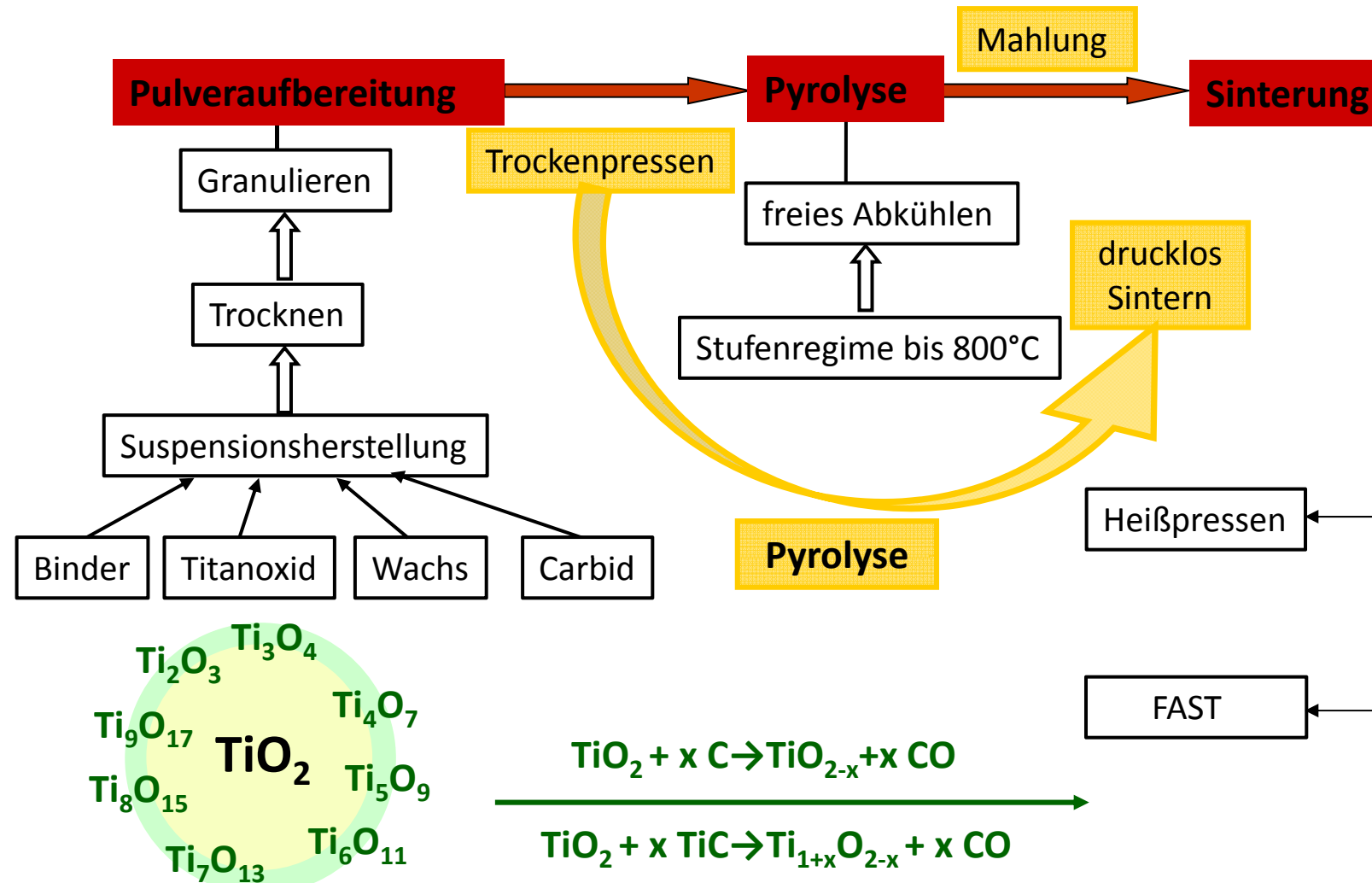
■ Titandioxid-Reduktion / Zeta-Potenziale



Verschiebung des Zeta-Potenzials von TiO_2 -C-Pulvermischungen (0,74 m% C) nach der Temperung bei 1050°C

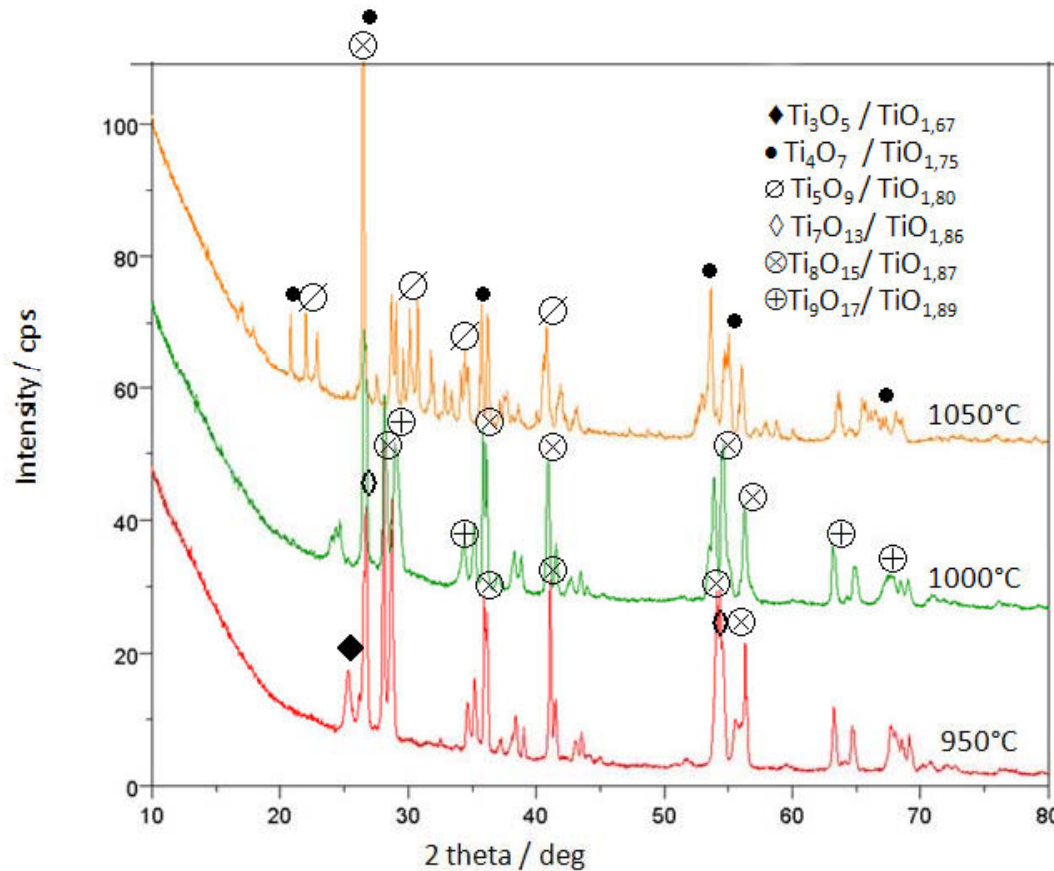
3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

■ Werkstoffherstellung



3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

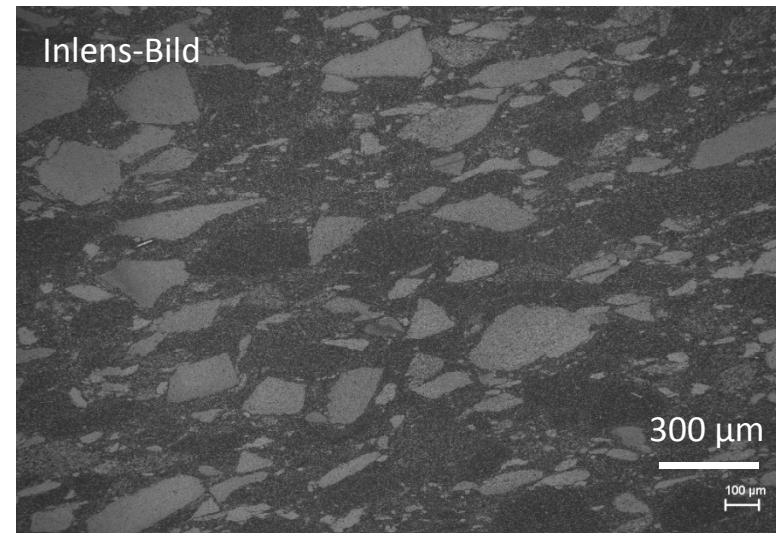
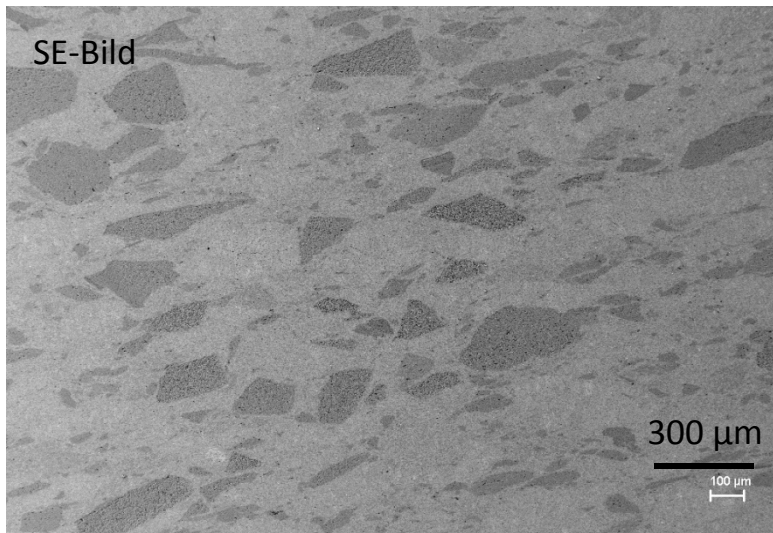
■ Werkstoffcharakterisierung - Phasenanalyse (XRD)



13 m% C \rightarrow $\text{TiO}_{1,1}$
4 h Mahldauer
2 h Temperung

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

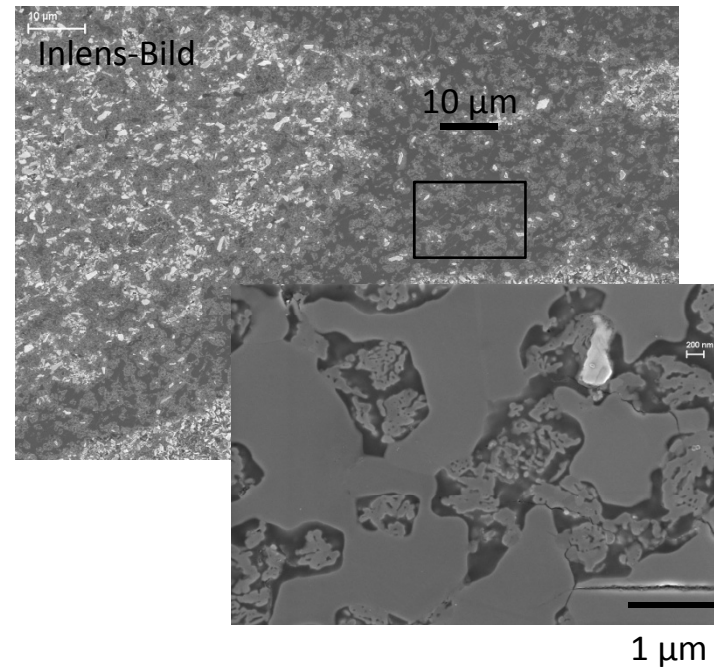
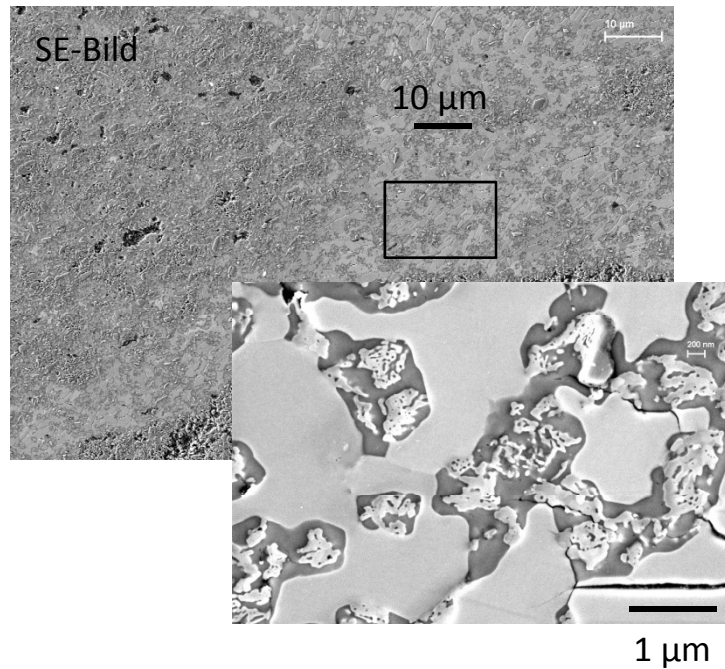
- Werkstoffcharakterisierung – Gefügeanalyse (SEM)



Überblick zu einem Titansuboxidgefüge, heißgepresst (1200°C, 2h)

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

- Werkstoffcharakterisierung – Gefügeanalyse (SEM)



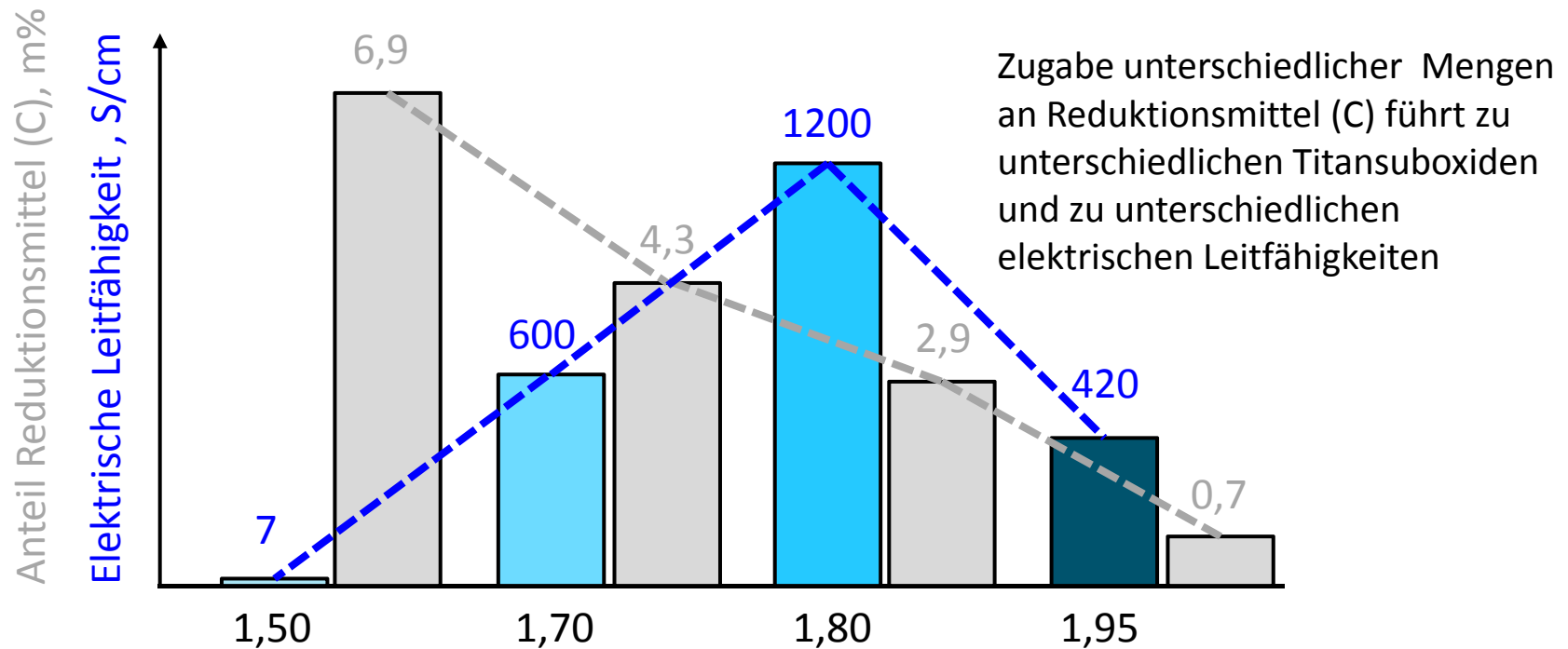
Titansuboxidgefüge, heißgepresst (1200°C, 2h), mikro- und nanoskalige Strukturen

SE-Bilder

Inlens-Bilder

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

- Werkstoffcharakterisierung – Elektrische Leitfähigkeit

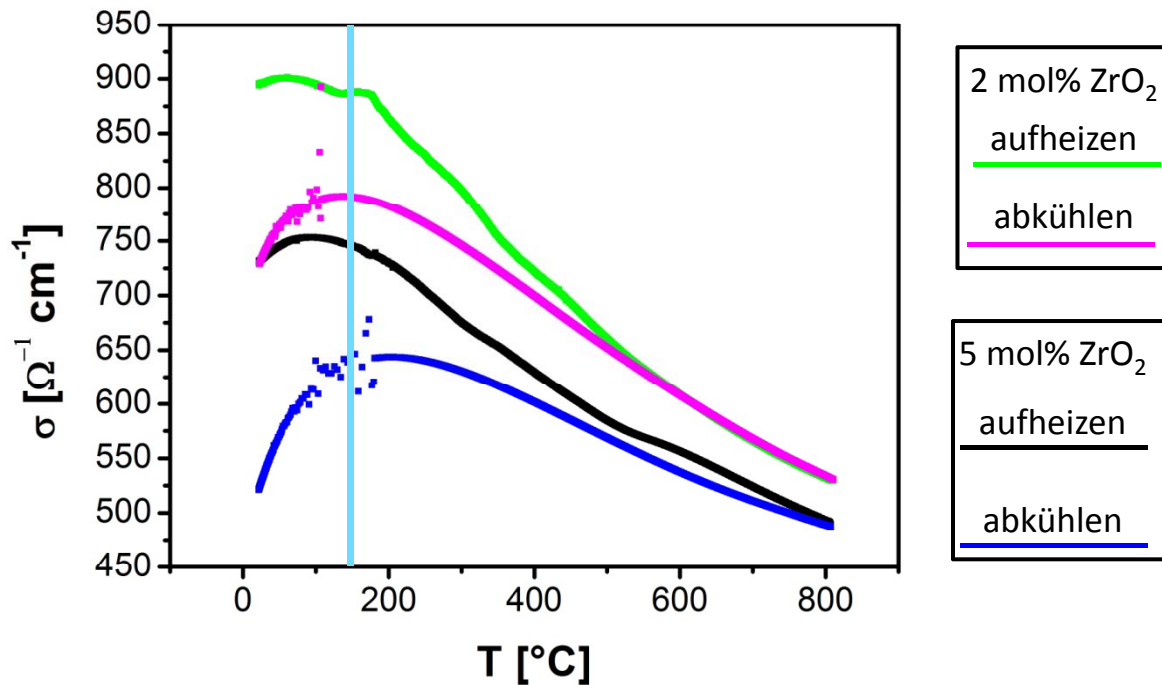


TiO_x – theoretische x-Werte bei vollständigem Verbrauch der eingesetzten Reduktionsmittel

3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

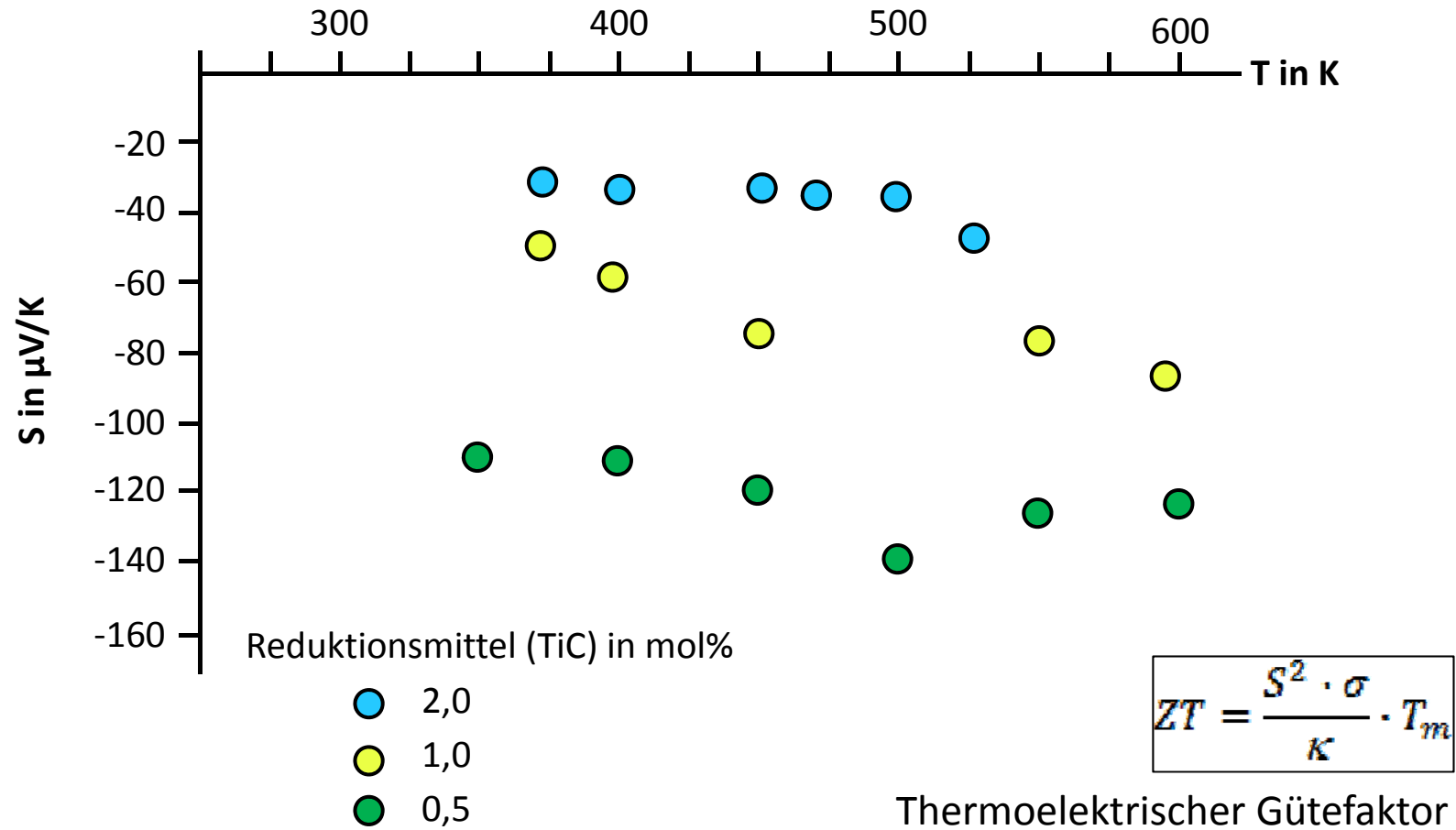
- Werkstoffcharakterisierung – Elektrische Leitfähigkeit

TiO_x in situ „dotiert“



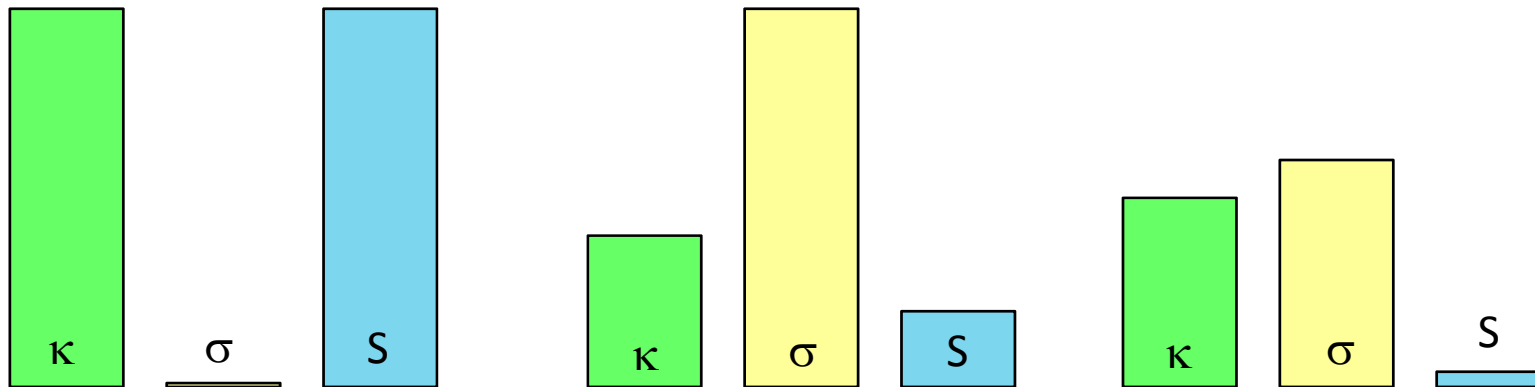
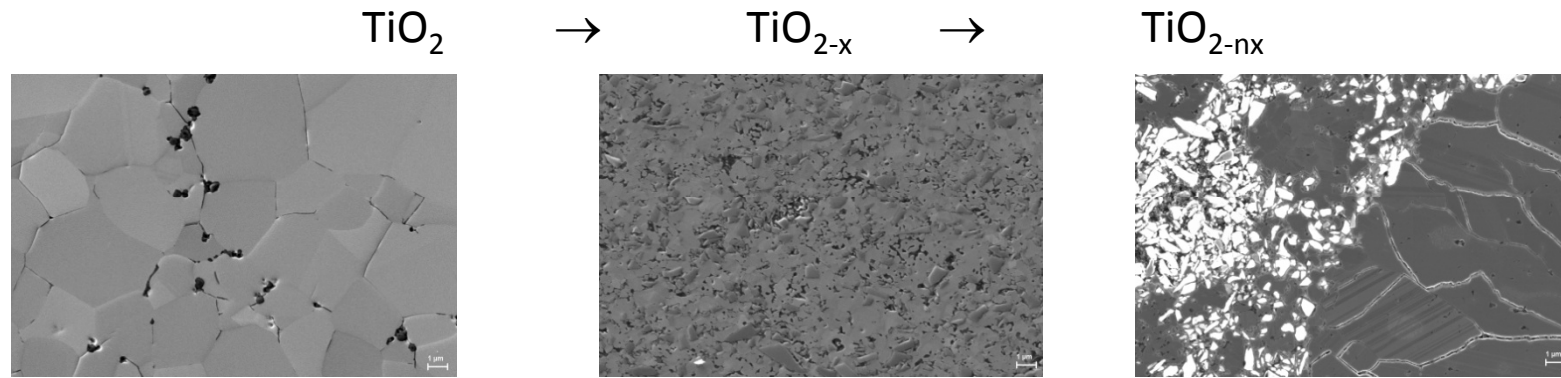
3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

- Werkstoffcharakterisierung – Thermokraft (Seebeck-Koeffizient)



3. Titansuboxidsynthese und Werkstoffherstellung

- Eigenschaftsanpassung durch partielle TiO_2 - Reduktion



κ - thermische Leitfähigkeit, σ - elektrische Leitfähigkeit S – Seebeck-Koeffizient

4. Zusammenfassung

- Diatomen
 - Formstabilität + Oxid-Carbid-Transformation \Rightarrow Erhöhung der chemischen Stabilität und Beibehaltung der strukturellen Vorteile
- Titansuboxide
 - Partielle Reduktion Oxid – Suboxid-Transformation \Rightarrow Balance von thermischer, elektrischer Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient
- Weitere Oxid-Nichtoxid-Systeme
 - z.B. ZrO_2 -ZrC – Dampfdruck bei Hochvakuum / Hochtemperatur
 - z.B. B_2O_3 - B_4C – überstöchiometrisches Borcarbid
 - z.B. SiC/Si₃N₄/BN \rightarrow SiCNB / amorphe Hochtemperaturphasen

Danksagung

- Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten in den Projekten:
 - BMBF, Fkz: 03N8016
 - FhG, Challenge-Förderprogramm
 - Sächsischen Aufbaubank im Rahmen der Exellenzinitiative „ECEMP“ Fkz. 13932/2379 aus Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung und des Freistaates Sachsen
 - BMBF, Fkz: 03FPF00036 innerhalb des Forschungsprämienprogramms des BMBF
 - BMBF, Fkz: 03X3548G im Rahmen von ThermoPower
 - BMBF, Fkz: 03X3554G im Rahmen von ThermoPower

