

Versuch 6:

SINTERN

PRAKTIKUMSBERICHT:

Theorie : maximal 1 Seite

Schwergewicht auf Resultate und Diskussion

Sintern von Al_2O_3

1. Grundlagen des Sinterprozesses

1.1 Einleitung

Der Sinterprozess ist in vielen Bereichen der Silikat-, Oxid- und Nichtoxidkeramikindustrie sowie der Pulvermetallurgie und der Keramik-Metallverbindungen ein für die Qualität des Produktes mitentscheidender Schritt.

Unter Sintern versteht man in der technischen Terminologie die Verfestigung und Verdichtung eines Grünkörpers bzw. Pulvers zu einem kompakten Werkstoff infolge einer Temperaturbehandlung. Charakteristisch für den Prozess ist, dass hierbei nicht alle Komponenten aufschmelzen und somit die äussere Form erhalten bleibt. Die Verdichtung darf lediglich zu einer möglichst gleichmässigen und reproduzierbaren Schwindung führen. Im Laufe dieses Prozesses soll ein homogener und rissfreier Werkstoff mit möglichst feinkristallinem Gefüge und bestimmter (in vielen Fällen möglichst geringer) Porosität entstehen. Die treibende Kraft der Sinterung resultiert aus dem Bestreben des Systems, seine Ober- und Grenzflächenenergie durch Kornwachstum und Porenschrumpfung zu reduzieren. In vielen Fällen spielen zudem chemische Reaktionspotentiale und Kapillarkräfte eine Rolle. Der Sinterprozess strebt einem Minimum an freier Enthalpie zu. Er kann sowohl durch einen äusseren Druck, als auch durch ein Vakuum gefördert werden. Unter günstigen Sinterbedingungen können manche Systeme nahezu ihre theoretische Dichte (TD) erreichen.

Beim Sintern unterscheidet man zwei Prozessabläufe: Sintern ohne Flüssigphase (Festphasensintern) und Sintern mit Flüssigphase (Flüssigphasensintern). Bei den jeweiligen Prozessen können zudem chemische Reaktionen ablaufen, die den Sinterprozess und die Mikrostruktur stark beeinflussen. Beim Reaktionssintern entsteht aus einem homogenen Grünkörper, der aus zwei oder mehr Komponenten (Reaktanden) besteht, infolge einer vollständigen Reaktion beim Brand ein dichter Verbundwerkstoff.

Bei der wissenschaftlichen Betrachtung des Sinterprozesses sind in erster Linie folgende Phänomene von Interesse:

- die treibende Kraft
- die Mechanismen des Massentransportes
- die Prozesskinetik, die zur Körnerbildung und zur Porenabnahme führt

Hierfür wurden zahlreiche theoretische Modelle entwickelt. Die Sintermodelle sind geometrisch anschauliche mathematische Darstellungen, die sich häufig nur auf einzelne Teilchen beziehen. Die gewonnenen Erkenntnisse und Gleichungen können aber aufgrund der Vielzahl der sich überschneidenden Prozesse nur mit grosser Vorsicht auf reale Systeme übertragen werden.

1.2 Sinterprozessbeschreibung

1.2.1 Sintern ohne Flüssigphase

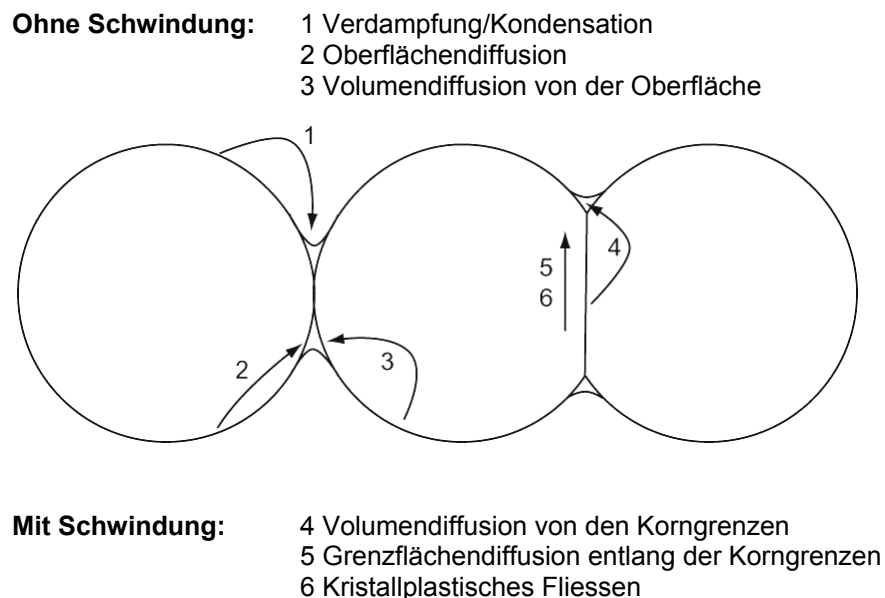
Beim Festphasensintern liegt die Sintertemperatur unter dem Schmelzpunkt aller am Prozess beteiligten Phasen. Die Sinterung kann nur aufgrund von Diffusionsprozessen, Verdampfungs- und Kondensationsmechanismen und im Falle eines äusseren Druckes auch durch kristallplastisches Fließen erfolgen. Während dem Prozess nimmt die freie Energie des Systems durch Reduzierung der Ober- und Grenzflächenenergie ab. In realen Systemen sind im Gegensatz zu den idealen Modellen die spezifischen Ober- und Grenzflächenenergien von der kristallographischen Richtung abhängig.

Sintern ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem sich die Mikrostruktur drastisch verändert. Daher ist es sinnvoll, den Prozess in verschiedene Stadien einzuteilen. Jedes Sinterstadium wird mit einem idealen geometrischen Modell, welches der momentanen Mikrostruktur des Gefüges angepasst ist, beschrieben. Üblicherweise wird der Festphasenprozess in drei Stadien unterteilt: I Anfangsstadium (5% Schwindung bez. Gründichte), II Hauptstadium (bis 95% TD) und III Endstadium (95 - 100% TD).

I Anfangsstadium

In diesem Sinterbereich besteht eine offene Porosität, und die Partikel können sich umordnen. An den Berührungsstellen bilden sich Materialbrücken aus, und die Poren runden sich ab. Fehler und Spannungen werden abgebaut.

Massentransportmechanismen können entweder mit oder ohne Schwindung ablaufen. Diese gilt es zu unterscheiden:



Figur 1: Materialtransportmechanismen beim Sintern

Der Verdampfungs-Kondensationsmechanismus spielt im allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Bei der keramischen Sinterung dominieren zumeist Diffusionsmechanismen. Die Oberflächen-, Grenzflächen- und

Volumendiffusion unterscheiden sich in erster Linie in ihrer Geschwindigkeit. Die Leerstellenkonzentration beeinflusst die Diffusion sehr stark. Sie ist an gekrümmten Oberflächen (Hälse mit kleinen Radien) höher als im Korninnern. Durch dieses Konzentrationsgefälle wird eine Leerstellendiffusion verursacht, die mit einer Materialwanderung in entgegengesetzter Richtung verknüpft ist.

II Hauptstadium

In diesem Bereich wachsen die Hälse, und die Partikelkörner nähern sich einander an. Die Geometrie des Materials ändert sich und benachbarte Hälse gehen ineinander über. Es liegt zu Beginn immer noch eine offene Porosität (ca. 20%) vor. Die Zahl der Poren nimmt aufgrund der Porenschrumpfung und Koaleszenz ab. Parallel zur Bildung von geschlossener Porosität, findet ein Kristallwachstum statt, so dass die einzelnen Partikel nicht mehr voneinander unterschieden werden können.

III Endstadium

In diesem Bereich sintert der Körper dicht. Das Kornwachstum kommt wegen Verunreinigungen, Poren und Fremdeinschlüssen bei einer bestimmten Endkorngrösse zum Stillstand. Gelangen Poren infolge des Kornwachstums in das Innere der Kristallite, können sie nur durch die sehr langsam ablaufende Volumendiffusion entfernt werden und bleiben daher im Gefüge.

Bei zahlreichen Gefügen kann zudem ein starkes diskontinuierliches Wachstum einzelner Körner (Riesenkornwachstum) beobachtet werden, das auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet wird. Eine inhomogene Gründichte und Kornverteilung begünstigen dieses Verhalten als auch die Porenkoaleszenz.

1.2.2 Sintern mit Flüssigphase

Beim Flüssigphasensintern werden sinterfördernde Zusätze zugegeben und auf eine Temperatur höher als die Solidustemperatur des Materialsystems erhitzt, so dass Flüssigphasen auftreten. Dabei werden folgende Arten der Schmelzphasenentstehung unterschieden:

- Begrenztes Aufschmelzen eines homogenen Sintermaterials (Glaspulver)
- Schmelzen einer Phase in einem heterogenen Sintermaterial ohne Reaktion (z. B. Phase mit eutektischer Zusammensetzung)
- Entstehung einer Schmelzphase in einem heterogenen Material infolge einer chemischen Reaktion

Eine grosse Verdichtung wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Mengenanteil Flüssigphase
- Löslichkeit des Feststoffanteils in der Flüssigphase
- Benetzung des Feststoffes durch die Flüssigphase

Der Flüssigphasensinterprozess wird wiederum in drei Stadien eingeteilt.

I Anfangsstadium

Im Anfangsstadium bei Anwesenheit von Flüssigkeit wird eine Teilchenumlagerung beobachtet, die zu einer erhöhten Packungsdichte führt.

Die Schwindung der Probe ist umso bedeutender je grösser das Flüssigphasenvolumen ist und wird gemindert durch eine hohe Grunddicke und unregelmässig geformte Partikel.

II Hauptstadium

Sobald die Schwindungsgeschwindigkeit durch Teilchenumlagerung kleiner wird, treten Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse der Festphase ein, was mit einer weiteren Verdichtung verbunden ist. Grosse Körner wachsen auf Kosten der kleinen, da diese eine höhere Löslichkeit aufweisen. Dieser Prozess, der Ostwald Reifung genannt wird, führt zu weniger, aber grösseren Körnern mit grösserem Abstand. Zusätzlich werden Poren aufgrund einer diffusionsbedingten Formänderung der Körner eliminiert und die Körner nähern sich gegenseitig an.

III Endstadium

Im letzten Stadium, das Skelettsintern genannt ist, findet nur eine langsame Verdichtung statt. Diese kann nur durch Festphasensintern erreicht werden, falls es vor dem Erreichen der vollständigen Dichte zu Verbindungen zwischen Körnern kommt. Dieser Prozess ist sehr langsam und erfolgt weitgehend durch Korngrenzendiffusion.

2. Sintern von α -Tonerde

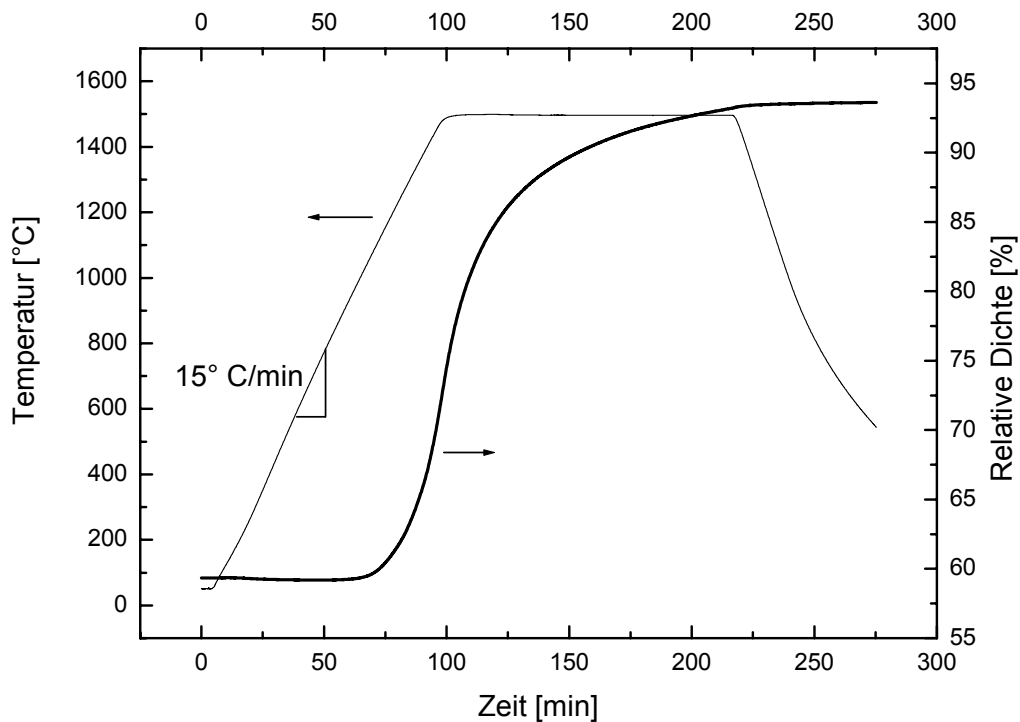
2.1 Erstellen einer Sinterkurve

Das Sintern eines reinen Al_2O_3 Pulvers entspricht im wesentlichen einer Festphasensinterung. Die häufig beobachteten Schmelzphasen werden durch Verunreinigungen und Zusätze verursacht. Der Massentransport erfolgt über Diffusionsmechanismen, die sehr stark temperaturabhängig sind:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Q: Aktivierungsenergie

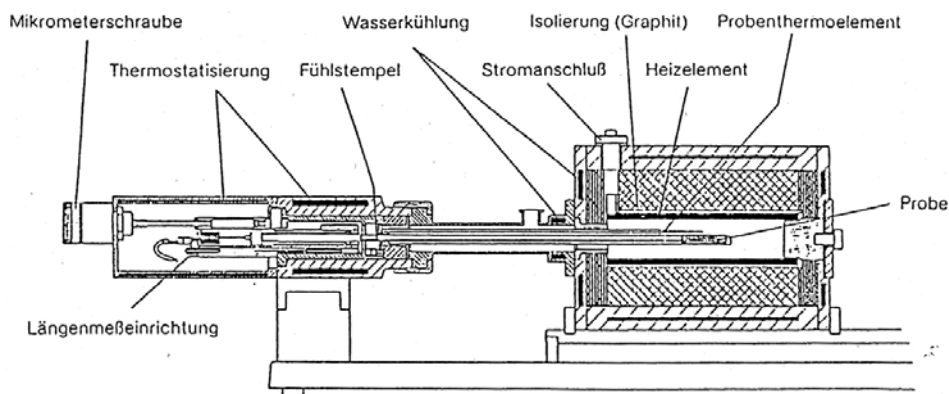
Die benötigten Aktivierungsenergien liegen für Al_2O_3 je nach Mechanismus und Autor zwischen 480 kJ/mol und 770kJ/mol (!). Bei oxidischen Festkörpern wie Al_2O_3 liegt die für die Aktivierung der Diffusion erforderlichen Temperatur zwischen 80 % und 90 % der Schmelztemperatur (in °K). Sowohl das Korn- und Halswachstum als auch die Schwindung werden von der Temperatur und Zeit gesteuert. Die Temperatur, bei welcher der Sinterprozess beginnt, ist in der Sinterkurve ersichtlich. In ihr wird die Schwindung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Sie wird mit einem Dilatometer erstellt (Figur 2).



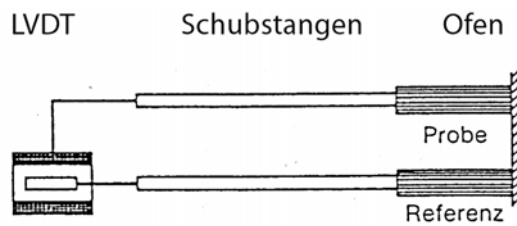
Figur 2: Sinterkurve von reinem Aluminiumoxid

2.2 Differenz-Dilatometer

Mit dem Dilatometer wird die Ausdehnung bzw. die Schwindung eines Materials in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Je nach Material und Beschaffenheit können Kenngrößen, wie Ausdehnungskoeffizient oder Erweichungstemperaturen sowie Sinterkenngrößen (Sintertemperatur, Sinterintervall, Sinterrate, Schwindung, Dichteänderung) ermittelt werden. Bei dem im Institut vorhandenen Dilatometer handelt es sich um einen sogenannten Differenzdilatometer (siehe Figur 3). Die Messung der Probenlänge erfolgt gegen einen Standard, wobei die Änderungsdifferenz zwischen Probe und Standard erfasst wird (siehe Figur 4).



Figur 3: Aufbau des Dilatometers



Figur 4: Messung der Änderungsdifferenz zwischen Probe und Referenz

3. Aufgabenstellung

3.1 Experimentelles Vorgehen

In diesem Versuch wird das Sinterverhalten eines Al_2O_3 -Pulvers untersucht. Das Festphasensintern soll mit der Flüssigphasensinterung verglichen werden. Um eine flüssige Phase zu erzeugen, wird das Pulver mit Si/Ca Additiven versetzt.

Folgende Pulver stehen zur Verfügung:

- Pulver 1: Al_2O_3
- Pulver 2: Al_2O_3 versetzt mit 5% CaSiO_3

3.1.1 Grünkörperherstellung

Die Dilatometerproben werden mit Hilfe der isostatischen Presse (850kN, 3 min) hergestellt. Zu pressen sind folgende Proben:

- 1 Zylinder des Versatzes 2 für die Messung der Sinterkurve (siehe 3.1.2)
- 6 Zylinder des Versatzes 1 für die Sinterung im HT-Ofen (siehe 3.1.3)

→ Berechne die benötigte Presskraft in MPa

→ Ermittle die Gründichte der Proben durch je drei Messungen

3.1.2 Messung einer Sinterkurve

Für die Ermittlung der Sinterkurve des Versatzes 2 mit dem Differenzdilatometer soll folgendes Temperaturprogramm verwendet werden:

- Aufheizgeschwindigkeit: $15^\circ\text{C}/\text{min}$
- Maximaltemperatur: 1500°C
- Haltezeit: 60 min
- Abkühlgeschwindigkeit: $25^\circ\text{C}/\text{min}$

Die Computerauswertung erfolgt nach der Messung. Das Excel-File wird am folgenden Tag per Email gesendet. Die Enddichte der Probe ist am nächsten Tag zu messen.

→ Diskutiere die Sinterkurve (Sinterbeginn, Sintermaximum, Schwindung)

- Die Berechnung der relativen Dichte beruht auf der Idee der isotropen Schwindung. Erkläre.
- Wie gross ist der Fehler, der durch die Nichtberücksichtigung der Saphirdehnung entsteht? Gib eine Abschätzung an.

3.1.3 Sinterung im Hochtemperaturofen

Die 6 Zylinder des Versatzes 1 werden im HT- Ofen gesintert. Es ist vor dem Praktikum über ein geeignetes Temperaturprogramm basierend auf der Dilatometerkurve der Fig. 2 zu entscheiden. Bei einer gewissen Temperatur soll je eine Probe herausgenommen und anschliessend deren Dichte bestimmt werden.

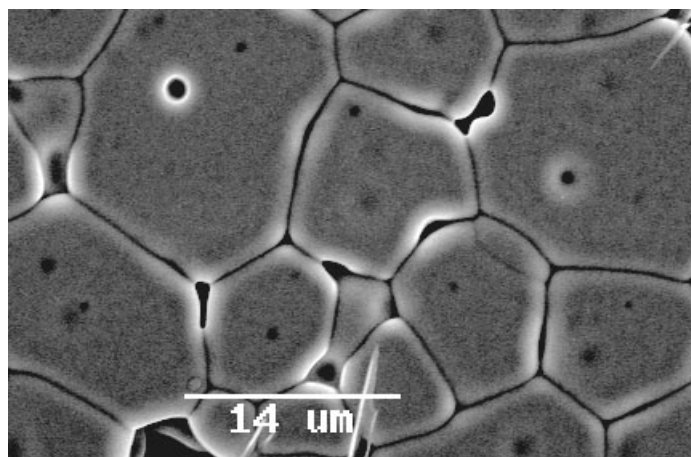
- Aufheizgeschwindigkeit:
- Maximaltemperatur:
- Proben bei folgenden Temperaturen:

Ermitteln Sie die Dichte der herausgenommenen Probe mittels Archimedes und zeichnen Sie eine grobe Sinterkurve. Vergleichen Sie diese mit der Dilatometerkurve und diskutieren Sie die Unterschiede.

→ Welche Porosität ist nach dem Sintern noch vorhanden?

3.1.4 Gefügeanalyse

Die Gefügeanalyse erfolgt mit Bildern, welche mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops aufgenommen wurden. Die Proben wurden zu diesem Zweck geschliffen, poliert und anschliessend geätzt. Figur 5 zeigt ein Schliffbild einer Aluminiumoxidprobe. Die Aufnahmen, welche auszuwerten sind, werden während des Praktikums verteilt.



Figur 5: Al₂O₃ Schliffbild. Die Probe weist intragranulare als auch intergranulare Poren auf.

Beschreiben und vergleichen Sie die geätzten Schliffe anhand der Aufnahmen. Beachten Sie hierbei die Homogenität, Porosität, Anisotropie und Korngrösse. Bestimmen Sie die durchschnittliche Korngrösse mit der Linearanalyse (Siehe unten). Bestimmen Sie im weiteren die Sehnenlängenverteilung $n_i(L)$ und die Summenhäufigkeit $H(L)$ der Gefüge.

Bestimmen Sie D_{50} aus der Summenhäufigkeit und vergleichen Sie mit der durchschnittlichen Korngrösse D . Erklären Sie den Unterschied.
Für die graphische Darstellung sind folgende Auftragungen zu wählen:

- $n(L)$ [μm^{-1}] als Funktion der log. Klassenmitte [μm]
- $H(L)$ [%] als Funktion der log. oberen Klassengrenzen [μm]

Theorie zur Gefügeanalyse

In der Metallographie, Mineralogie und Petrographie, in der keramischen Industrie sowie auf dem Gebiet der porösen Werkstoffe tritt die Frage nach den wahren räumlichen Grössenverteilungen von Kristallkörnern, Phasen, Einschlüssen oder Poren auf. Mit Hilfe der Stereologie kann man von ebenen Schnitten, Rückschlüsse auf die räumliche Grösse ziehen. Underwood hat gezeigt, dass der Volumenanteil V_V einer Phase, dem Flächenanteil A_A , Linienanteil L_L oder Punktanteil P_P entspricht:

$$V_v = A_A = L_L = P_P$$

Aus diesem Grund ist es möglich, durch eine Linear- oder Punktanalyse Phasenanteile oder räumliche Korngrössen zu bestimmen.

Linearanalyse

Bei der Linearanalyse wird eine hinreichend lange Testlinie durch das zu untersuchende Gefüge gelegt. Die Lage der Testlinie ist beliebig und kann ein aus mehreren Abschnitten bestehender Linienzug sein. Um die durchschnittliche Korngrösse zu bestimmen, wird zuerst die mittlere Sehnenlänge L berechnet.

In einem mehrphasigen Gefüge muss der Phasenanteil und die Phasenverteilung mitberücksichtigt werden. Aus den mittleren Kornabmessungen lassen sich äquivalente Durchmesser D für verschiedene Kornformen berechnen.

Kugelförmig: $D = 1.5 L$
Gestauchtes Oktaeder: $D = 1.56 L$ (Mendelson)

Grössenverteilung

Um die Grössenverteilung eines Gefüges zu ermitteln, werden die Sehnenlängen L in Grössenklassen eingeordnet. Die Klassenbreite soll so gewählt werden, dass sich sämtliche Elemente in etwa 10 Klassen einstufen lassen. Da die interessierenden Gefügeelemente bei der üblichen linearen Klasseneinteilung ihre grösste Häufigkeit in den niederen Klassen und eine grosse Ausdehnung gegen grosse Elemente haben, entsteht eine stark linksschiefe Verteilung. Eine logarithmische äquidistante Klasseneinteilung vermeidet diesen Nachteil. Die Klassengrenze bilden eine geometrische Reihe mit dem Modul ($a, \alpha a, \alpha^2 a, \dots$). In der Metallographie hat sich $\alpha = \sqrt{2}$ als Modul eingebürgert.

In der Histogrammdarstellung wird die durch die Klassenbreite geteilte Sehnenlängeverteilung $n_i(L)$ über der logarithmisierten Klassenmitte

aufgetragen. Als Klassenmitte gilt bei der logarithmischen Auftragung das geometrische Mittel der Klassengrenzen.

Bei der Auftragung der Durchgangssummenhäufigkeit wird die Zahl der Elemente, welche unter einer Klassengrenze liegen über die totale Anzahl Elemente aufgetragen. Als bezeichnende Grössen gelten die Durchgangshäufigkeit von 50%, genannt D_{50} , und entsprechend $D_{15.9}$ und $D_{84.1}$ für die Breite der Korngrössenverteilung.

Referenzen

1. M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc. (1995)
2. R. Brydson et al., J. Am. Ceram. Soc., 81 [2], 369 (1998)
3. E. E. Underwood, Proceeding of the 4th International Congress for Stereology, 91 (1976)
4. M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 [8], 443 (1969)