



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6284

**Anwendung der
Hochleistungsimpuls-
und Mikrowellentechnik zur
Herstellung nanokristalliner
Pulver und Festkörper**

A. Weisenburger

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

April 1999

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZK 6284

Anwendung der Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik zur
Herstellung nanokristalliner Pulver und Festkörper

Alfons Weisenburger

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Anwendung der Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik zur Herstellung nanokristalliner Pulver und Festkörper

Zusammenfassung

Die Herstellung keramischer Festkörper ist ein in drei Phasen unterteilbarer Prozeß. Die Herstellung der Pulver mit der Drahtexplosionsmethode, das dynamische Verdichten durch Magnetpulskompaktierung und das Sintern mit Mikrowellentechnik wurden untersucht.

Die Drahtexplosionsmethode erlaubt die Herstellung großer Pulvermengen mit hoher Reinheit. Durch die Wahl des Energieeintrages, des Drahtdurchmessers und des Druckes im Reaktionsgefäß besteht die Möglichkeit, die Qualität des Pulvers zu beeinflussen. Ist eine hohe spezifische Oberfläche, d. h. eine kleine mittlere Korngröße gewünscht, muß mit dicken Drähten ($> 0,7$ mm) und niedriger Energie gearbeitet werden. Ist eine engere Partikelgrößenverteilung und die Abwesenheit von metallischen Grobpartikeln gewünscht, müssen dünne Drähte mit hoher Energie explodiert werden. Dieser Betriebsmodus macht auch die Separation in Größenklassen überflüssig. Die Drahtexplosionsmethode wurde auch auf ihre Tauglichkeit zur Herstellung nitridischer und metallischer Pulver untersucht. Beide Pulvertypen sind herstellbar, wobei genaue Untersuchungen auf Parameterabhängigkeiten noch ausstehen.

Das Verdichten der Pulver mit Magnetpulsen ist eine Möglichkeit, dichte Grünkörper mit enger Porengrößenverteilung bei kleiner mittlerer Porengröße herzustellen. Drücke bis zu 2,4 GPa wurden für die dynamische Verdichtung verwendet. Die schwachen Agglomerate, die in nanokristallinen Pulvern immer vorhanden sind, können bei der dynamischen Verdichtung aufgebrochen werden. Die Messung der Druckpulse erlaubt Aussagen über den Agglomerationsgrad der Pulver und über die Verdichtungsmechanismen, wie Umlagerung oder das Zerschneiden von Agglomeraten.

Die erhöhte Sinteraktivität dynamisch verdichteter im Vergleich zu statisch verdichteten Pulvern ist vorteilhaft. Bei Verwendung dichter Grünkörper für die anschließende Sinterung lassen sich Festkörper mit hohen Dichten und kleiner Korngröße herstellen. Die Korngröße der dynamisch verdichteten Sinterkörper ist stärker mit der erreichten Sinterdichte als mit den Sinterbedingungen korreliert. Durch moderates statisches Verdichten lassen sich die Pulveragglomerate nicht aufbrechen. Deshalb enthalten so hergestellte Grünkörper große Poren. Statisch verdichtete nanokristalline Grünkörper lassen sich daher in kurzer Zeit nicht bis zu hohen Enddichten sintern. Um Dichten > 86 % zu erreichen sind lange Sinterzeiten nötig, in denen jedoch beträchtliches Kornwachstum stattfindet. Die Herstellung poröser Keramiken mit enger Porengrößenverteilung wurde ebenfalls demonstriert.

Application of Pulse Power and Microwave Techniques for the Production of Nanocrystalline Powders and Ceramic Bulk Materials

Abstract

The production process of ceramic bulk materials can be divided into three steps. The exploding wire technique was investigated for the production of nanocrystalline powders, the magnetic pulse compaction for their compression and shaping of the green bodies and heating by microwaves for the sintering of the green bodies.

Large quantities of powders with high purity can be produced using the exploding wire technique. The quality of the powders can be modified by varying the energy input, the diameter of the wire and the pressure of the gaseous atmosphere in the reaction vessel. To get powders with a high specific surface, i. e. a small medium particle size, wires of > 0.7 mm diameter and a relatively small energy input, about $1/3$ of the sublimation energy, should be used. Exploding thin wires with more energy than the sublimation energy results in powders having a narrower particle size distribution and no large metallic particles. Size separation of the particles is not necessary in this mode of operation. Not only oxides but also nitrides and metals were produced using the exploding wire setup.

The dynamic magnetic pulse compaction unit offers one opportunity to produce bulk materials from ceramic powders with high green densities and small pore sizes. Pressures up to 2.4 GPa were applied for the compaction. The weak agglomeration of "nanopowders" can be destroyed by the dynamic compaction. The degree of powder agglomeration and the compaction mechanism can be concluded from pressure measurements during the compaction.

The sintering activity is higher for dynamically compacted green bodies compared to statically compacted bodies. Green bodies having high densities can be sintered to bulk materials of high density and small grain size. The final grain sizes of dynamically compacted bodies are closer correlated to the final density than with the sintering conditions. By moderate static compaction powder agglomerates cannot be broken. Thus, large pores are left in the green bodies, which cannot be sintered to high densities in short time. Rather long sintering times, which lead to an excessive grain growth, are necessary to reach densities above 86 %. The production of porous ceramics with small pore sizes and a narrow pore size distribution was also demonstrated.

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	1
3. Stand der Technik-Literaturübersicht	3
3.1 Herstellung nanokristalliner Pulver	3
3.2 Verdichtung nanokristalliner Pulver	9
4. Verfahren und Methoden	19
4.1 Pulverherstellung mittels Drahtexplosion	19
4.1.1 Aufbau der Apparate und Funktionsweise	19
4.1.2 Theoretische Grundlagen	22
4.1.2.1 Theoretische Grundlagen der Drahtexplosion	22
4.1.2.2 Theoretische und phänomenologische Überlegungen zur Pulvererzeugung	24
4.1.2.2.1 Beschreibung der Prozesse für $E/E_s > 1$	25
4.1.2.2.2 Beschreibung der Prozesse für $E/E_s < 1$	28
4.2 Kompaktieren der Nanopulver mittels Magnetpulsverfahren	30
4.2.1 Aufbau der Apparate und Funktionsweise	30
4.2.2 Theoretische Grundlagen	32
4.2.2.1. Theoretische Grundlagen der Magnetpulsverdichtung	32
4.2.2.2 Beschreibung verschiedener Verdichtungsmechanismen	35
4.3 Verdichtung durch Mikrowellensintern	37
4.3.1 Aufbau der Apparate und Funktionsweise	37
4.3.2 Grundlagen des Festkörpersinterns	38
5. Untersuchungsmethoden	42
5.1 Mikroskopie	42
5.2 BET-Methode	43
5.3 Dichtebestimmung	44
5.4 Röntgendiffraktometrie	45
5.5 Quecksilberporosimetrie	47
6. Ergebnisse	49
6.1 Eigenschaften von Pulvern erzeugt durch Drahtexplosion	49
6.1.1 Oxidische Pulver	49
6.1.1.1 Einfluß des Verhältnisses E/E_s auf die Pulverqualität.	49
6.1.1.2 Einfluß des Druckes im Reaktionsgefäß auf die Pulverqualität	53
6.1.1.3 Einfluß des Drahtdurchmesser auf die Pulverqualität	58

6.1.2 Nitridische Pulver	61
6.1.3 Metallische Pulver	64
6.2 Eigenschaften von Grünkörper hergestellt mit Magnetpulstechnik	66
6.3 Eigenschaften von Festkörper gesintert mit Mikrowellentechnik	78
6.3.1 Sinterverhalten von TiO_2	78
6.3.2 Sinterverhalten von Al_2O_3	82
6.3.2.1 Einfluß der Gründichte auf das Sinterverhalten	84
6.3.2.2 Einfluß der Aufheizrate auf das Sinterverhalten	86
6.3.2.3 Einfluß der Haltezeit auf das Sinterverhalten	87
6.3.2.4 Einfluß der Verdichtungsart auf das Sinterverhalten	88
6.3.3 Sinterverhalten von ZrO_2	90
7. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	93
Literaturliste	99
Anhang 1-5	106

1 Einleitung

Materialien mit spezifischen Eigenschaften spielen bei der Suche nach neuartigen Produkten eine immer entscheidendere Rolle. In den Jahren 1986/1987 wurden vornehmlich durch die Forschungsgruppe von H. Gleiter [1] in Saarbrücken nanokristalline Materialien als die Materialgruppe der Zukunft eingeführt. Diese Materialgruppe zeichnet sich durch sehr feine Gefüge mit Korndurchmessern < 100 nm und somit einem hohen Korngrenzenanteil aus.

Einige der wichtigsten neuartigen Eigenschaften sind die superplastische Verformbarkeit, Verformbarkeit von Keramiken bei höheren Temperaturen, höhere Härte und Zähigkeit bei Schneidplatten [2] und Erniedrigung der Sintertemperaturen [3]. Veränderte optische und magnetische Eigenschaften [4] und die Möglichkeit, über den hohen Anteil an Korngrenzenphase die Materialeigenschaften [5,6] gezielt zu beeinflussen, sind weitere Vorteile dieser "neuen" Materialgruppe.

Seit dieser Zeit sind viele Anstrengungen unternommen worden, diese Materialien herzustellen und zu verarbeiten. Eine der Möglichkeiten, solche feinskaligen Pulver und Festkörper herzustellen, ist die Verwendung von Hochleistungs-Pulstechniken. Am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik [7] werden Grundlagen und Anwendung der Hochleistungs-Pulsentladungstechnik intensiv untersucht. In Zusammenarbeit mit russischen Instituten wurden Apparate entwickelt, die auf dieser Basis die Herstellung und die Verdichtung solcher nanokristalliner Materialien erlauben.

Die Methode der Hochleistungs-Pulsentladung zur Herstellung nanokristalliner Pulver - die Drahtexplosionstechnik - hat den Vorteil, größere Mengen Pulver mit hoher Reinheit herstellen zu können [8]. Wie bei allen "physikalischen Methoden" zur Herstellung von Nanopulvern ist die Reinheit des Pulvers ursächlich von der Reinheit des Ausgangsmaterials und der die Drahtexplosion umgebenden Atmosphäre abhängig. Durch Variation dieser Atmosphäre lassen sich entweder metallische oder keramische Nanopulver herstellen.

2 Problemstellung

Ziel dieser Dissertation ist es, die physikalisch-technologischen Bedingungen auszuarbeiten, unter denen nanokristalline Strukturwerkstoffe herzustellen sind, wobei alle Stadien wie Pulvererzeugung, Kompaktierung und Sinterung untersucht werden sollen.

Problemstellung für die Pulverherstellung ist die Untersuchung des Einflusses von Herstellungsparametern, wie Atmosphärendruck, Entladespannung und Drahtdicke auf die Pulverqualität. Hauptziel der Untersuchungen war, Nanopulver mit ausreichend enger Größenverteilung und genügend geringem mittlerem Durchmesser herzustellen. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Messung der spezifischen Oberfläche (BET) werden eingesetzt, um den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die erzeugten Partikel zu untersuchen.

Die nächste wichtige Aufgabe ist die Anwendung eines elektro-dynamischen Verfahrens, - der Magnet-Puls-Kompaktierung - zur Verdichtung des Pulver zu Grünkörpern. Dieses Verfahren erlaubt die Erzeugung hoher dynamischer Drücke bis zu 3 GPa [9] und Geschwindigkeiten der Preßstempel von ca. 20 m/s. Weiche Agglomerate, wie sie in Pulvern solcher Größenordnungen immer vorhanden sind, lassen sich damit zerstören. Ziel der Experimente ist die Bestimmung des Einflusses des Druckpulses auf die Mikrostruktur und auf das daraus resultierende Sinterverhalten. Dichtemessung, Röntgendiffraktometrie, Quecksilber-Pososimetrie und hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HREM) sind hierzu einzusetzende Analysetechniken.

Da die keramischen Grünkörper mechanisch instabil sind und manche Materialien in metastabilen Phasen vorliegen, ist ein dem Kompaktieren nachgeschalteter Sinterprozeß von entscheidender Bedeutung. Ein neuartiger Gyrotron-Mikrowellenofen mit 30 GHz Mikrowellen wird als Sinterofen eingesetzt. Die Vorteile gegenüber konventionellen Sinterprozessen liegen in dem bei 30 GHz vorkommenden volumetrischen Charakter des Heizprozesses [10,11] mit Mikrowellen. Dadurch lassen sich wesentlich schnellere Aufheizraten und damit eine deutlich kürzere Verweilzeit der Materialien in den heißen Zonen realisieren.

Der Sinterprozeß wird mit Hinsicht auf Phasenumwandlungs-, Enddichten- und Korngrößenabhängigkeit variiert. Dabei steht die Erhaltung der nanokristallinen Korngröße (< 100 nm) bei ausreichend hohen Enddichten und stabilen Phasen im Mittelpunkt des Interesses. Eigenschaften der Sinterkörper, wie Dichte, Korngröße, Homogenität und Porengröße werden mit Auftriebsmethoden, hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Quecksilber-Pososimetrie ermittelt.

3. Stand der Technik - Literaturübersicht

3.1 Herstellung und Eigenschaften nanokristalliner Pulver

In den vergangenen 20 Jahren wurden feinskalige Pulver durch unterschiedliche Verfahren hergestellt. Dabei lassen sich drei prinzipiell verschiedene Verfahren unterscheiden: Verdampfungs-Kondensationsprozesse, chemische Fällungsmethoden und die Zerkleinerung in Hochgeschwindigkeitsmühlen. Die Verdampfungs-Kondensationsprozesse lassen sich in zwei Varianten einteilen, in "rein physikalische" und "chemisch-physikalische" Methoden.

Die "rein physikalischen" Methoden zeichnen sich dadurch aus, daß ein Metallkörper erhitzt und verdampft wird und dieser Dampf in geeigneter Atmosphäre kondensieren kann. Im Gegensatz dazu wird bei den "chemisch-physikalischen" Methoden Ausgangsmaterial (Precursor), z. B. ein Metall-Alkoxid, verdampft und zersetzt und in geeigneter Atmosphäre kondensiert.

Verdampfungs-Kondensationsprozesse

Rein-physikalische Methoden

Die rein physikalischen Methoden wurden zum ersten Mal in einer Arbeit von C.G. Granquist und R.A. Buhrman [12] aus dem Jahre 1975 beschrieben. In einem elektrisch geheizten Wolframschiffchen wird Metall verdampft. Dieser Dampf breitet sich in den umliegenden Gasraum bei niedrigem Druck von ca. 100 Pa aus, kondensiert und schlägt sich an einer kalten Platte, die in dem Reaktionsgefäß angeordnet ist, nieder [Abb. 1]. Abhängig vom Gasdruck und der Gasart werden verschieden große Partikel gebildet. Ein großer Vorteil dieser Methoden ist die hohe Reinheit, mit der die Nano-Pulver hergestellt werden können.

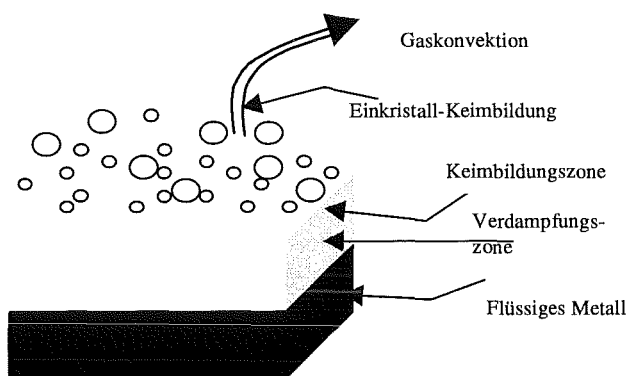


Abb. 1: Schematische Darstellung der Partikelbildung bei Verdampfungs- Kondensationsverfahren

H. Gleiter führte diese Arbeiten konsequent fort. In seiner Forschungsgruppe wurde in dem sogenannten Inert-Gas-Kondensator die kalte Platte durch einen gekühlten Zylinder ersetzt, von dem mit einem Schaber das kondensierte Pulver entfernt werden konnte [13-17] [Abb. 2]. Das so gewonnene Pulver fiel in eine Matrize und konnte mit einem Stempel uniaxial statisch kompaktiert werden. Die hergestellten Nanopulver sind durch eine enge Größenverteilung im Bereich weniger Nanometer (z. B. Pd: 5-30nm) und durch weitgehende Agglomeratfreiheit gekennzeichnet [18]. Eine Verbesserung der Apparatur Gleiters wurde im Argonne National Laboratory vorgenommen [19]. Durch konstruktive Maßnahmen gelang es, die in geringen Mengen vorhandenen Verunreinigungen durch leichte Elemente weiter zu reduzieren und die Produktivität zu erhöhen. Die Pulvermengen (g/d), die in dieser Qualität hergestellt werden können, sind für einen industriellen Einsatz jedoch viel zu gering.

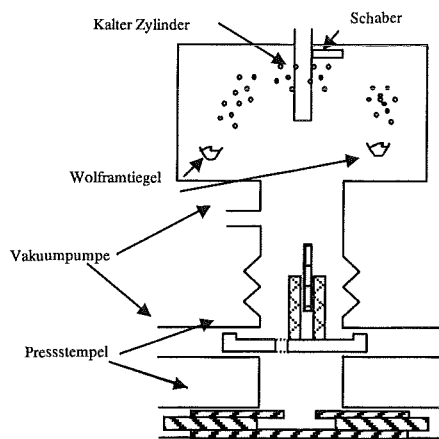


Abb. 2: Prozeßgefäß nach H. Gleiter

H. Hahn hat diese Methode zur Herstellung von Oxiden weiterentwickelt [20-23]. Die Metalle werden in Vakuum bei 100 Pa verdampft und unter kontrollierter Zugabe von Sauerstoff oxidiert. Die Pulver kondensieren dann an einem kalten Finger. Zur Einstellung der Stöchiometrie werden die erhaltenen Partikel in einem Sauerstoffstrom bei 350 °C oxidiert [24]. Diese Pulver haben eine enge Größenverteilung (z. B. ZrO₂: 5-30nm) und je nach Materialart eine geringe Neigung zur Bildung von Agglomeraten. Die herstellbaren Mengen sind wie bei den metallischen Nanopulvern, die mit dem Inert-Gas-Kondensator hergestellt werden, nicht für einen technisch-industriellen Einsatz ungenügend.

Eine weitere Methode zur Herstellung nanokristalliner Pulver hat mittlerweile kommerzielle Reife erlangt. Das PVS -Verfahren (Physical Vapor Synthesis) wird von der Firma Nanophase [25] zur Herstellung größerer Mengen Nanopulver (kg/h), die eine breite Korngrößenverteilung (z. B. TiO₂: 30-1000nm) haben, angewendet [26].

Drahtexplosion

Ebenfalls als "rein physikalisches" Verfahren kann die Drahtexplosionsmethode bezeichnet werden. In den 60er Jahren [27-31] gab es vielfältige Anstrengungen auf dem Gebiet der Drahtexplosion, wobei nur bei einem kleineren Teil die Herstellung feinskaliger Pulver im Vordergrund stand. F.G Karioris [32] und R.F. Phalen [33] entwickelten ihre "Aerosol-Reaktoren" ausschließlich zur Herstellung feinsten Pulver. Die dabei hergestellten Mengen lagen jedoch nur im mg Bereich.

Das Prinzip der Drahtexplosion ist dem einer Schmelzsicherung sehr ähnlich [Abb. 3].

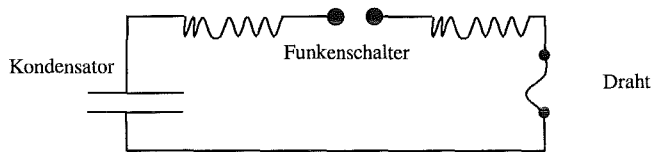


Abb. 3: Schema einer Drahtexplosionsapparatur

Ein Draht wird durch einen kurzen Strompuls aufgeheizt und verdampft. Dieser Dampf kondensiert dann zu feinsten Partikeln. Je nach umgebender Atmosphäre lassen sich auf diese Weise Metalle, Oxide und auch Nitride herstellen. Die Reinheit der Nanopulver hängt von der Reinheit der Drähte und den Experimentierbedingungen ab. Mit diesem Verfahren lassen sich größere Mengen herstellen, die jedoch eine breite Teilchengrößenverteilung (z. B. Al_2O_3 : 20-1000nm) haben. Sehr intensiv wird dieses Verfahren zur Herstellung feinsten Pulver in Rußland, in Tomsk und in Ekaterinburg, untersucht [34].

Neuere Aktivitäten auf dem Gebiet der Drahtexplosion haben jedoch nicht die Erzeugung von Pulvern, sondern z. B. die Plasmadiagnostik [35] oder die Bestimmung thermophysikalischer Daten [36-37] zum Ziel.

Chemisch-physikalische Methoden

Die "chemisch-physikalischen" Methoden CVC (Chemical Vapor Condensation) unterscheiden sich untereinander durch die Art der Ausgangsstoffe und in der Methode des Energieeintrages. H. Hahn [38] hat in einem Übersichtsartikel einige der möglichen Verfahren dargestellt. Historisch gesehen gehen die meisten CVC-Verfahren auf die CVD (Chemical Vapor Deposition) - Arbeiten zurück. H. Hahn et al. [39] verwenden Metallalkoxide als Ausgangsstoffe, die mit einem Trägergas durch einen Ofen geführt werden. In dem Temperaturfeld des Ofens werden die Precursoren zersetzt und kondensieren als nanokristalline Partikel. Unter Verwendung geeigneter Precursoren lassen sich auch Nitride oder Karbide herstellen. Die

CVC-Verfahren wurden mittlerweile auch für die Herstellung beschichteter Partikel weiterentwickelt [Abb. 4] [40]. Die mit diesen Verfahren herstellbaren Mengen (g/h) sind für einen technisch-industriellen Einsatz noch ungenügend.

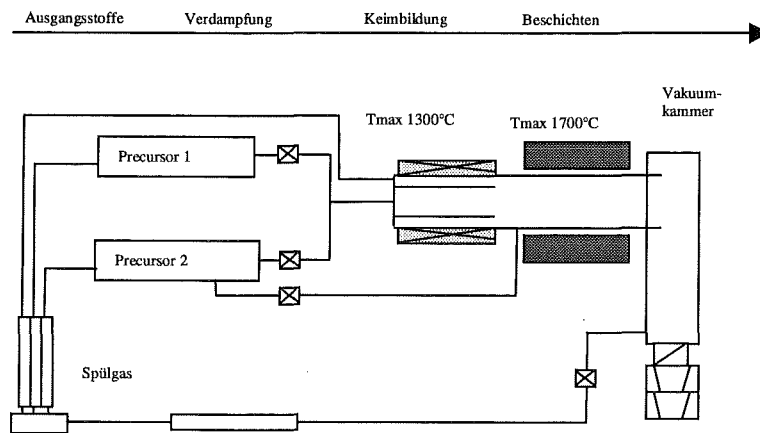


Abb. 4: Schematische Darstellung eines modularen CVC-Reaktors [36]

Der Energieeintrag kann auch mit anderen Methoden erfolgen, z. B. mit einem Laser oder mit Mikrowellen [41-43]. Die Herstellung nanoskaliger Pulver in einem Mikrowellenplasma wird von D. Vollath et al. [44] untersucht. Zur Herstellung von Oxiden werden die Chlorsalze der Metalle in Sauerstoffatmosphäre unter Einwirkung der Mikrowellenstrahlung aufgespalten und oxidiert. Durch die Verwendung eines Mikrowellenplasmas kann die Reaktionstemperatur niedrig gehalten werden. Dies begünstigt die Bildung nahezu agglomeratfreier Pulver mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens erlaubt die Herstellung von beschichteten Nanopartikeln, die insbesondere für Funktionswerkstoffe von großem Nutzen sind [45]. Als Verfahren zur Herstellung großer Pulvermengen, wie für Strukturkeramiken notwendig, kommt es wegen der zu geringen Produktionsrate von wenigen mg/h nicht in Betracht.

Eine weitere CVC-Methode ist die sogenannte Flammenpyrolyse. Auch hier werden die gasförmigen Ausgangsstoffe unter Energieeintrag zersetzt. Der Unterschied zu den weiter vorne beschriebenen Verfahren ist die Verwendung eines Brenners zur Bereitstellung der notwendigen Prozesswärme. In einer Entwicklung der Rutgers Universität wird durch eine spezielle Brennergeometrie eine sehr homogene Flammenfront erreicht [46]. Die damit hergestellten Nanopulver sind agglomeratfrei, lassen sich leicht in Methanol dispergieren und haben im Falle von TiO_2 eine spezifische Oberfläche von 70–80m²/g. Die Produktionskapazität der Laboranlage beträgt ca. 50 g/h. Andere Forschergruppen arbeiten ebenfalls auf dem Gebiet der Flammenpyrolyse [47-48]. Eine besondere Variante des Prozesses ist die Verwendung flüssi-

ger Ausgangsstoffe [49]. Mit diesem Verfahren sind nur oxidische Pulver herstellbar. Zudem ist die Problematik des Upscaling noch nicht vollständig gelöst.

Eine bereits kommerziell eingesetzte Herstellungsmethode ist das CVR-Verfahren (Chemical Vapor Reaction). Im Unterschied zu den vorher beschriebenen CVC-Verfahren werden die Reaktionsprodukte getrennt erwärmt und in heißem Zustand zusammengeführt [50-51]. Durch geeignete Prozeßkontrolle sollen sich große Pulvermengen (kg/h) mit einer sehr engen, frei einstellbaren Größenverteilung herstellen lassen. Oxidische Pulver wurden mit diesem Verfahren bislang nicht hergestellt.

Chemische Fällungsmethoden

Chemische Fällungsmethoden werden in der Keramikindustrie seit langem zur Herstellung feinskaliger oxidischer Pulver eingesetzt. Alkoxide und Metallsalze sind hier, ähnlich wie bei den chemisch-physikalischen Methoden, Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Pulver [52-56]. In einem Zweistufenprozeß werden die Ausgangsmaterialien zuerst hydrolysiert und anschließend ausgefällt. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte lassen sich so kettenartige oder kolloidale Strukturen herstellen. Die Gewinnung des Pulvers erfordert als letzten Herstellungsschritt ihre Kalzinierung. So hergestellte Pulver lassen sich bei geeigneter Prozeßführung mit sehr kleinen Korngrößen und mit sehr enger Korngrößenverteilung (z. B. PZT: 6-16nm) herstellen. Der Agglomerationsgrad jedoch ist recht hoch und die Agglomerate sind mechanisch sehr stabil. Zudem lassen sich mit diesem Verfahren keine Metalle herstellen. Eine Weiterentwicklung dieser Methode beim Institut für Neue Materialien INM [57] in Saarbrücken erlaubt über den Einbau bifunktionaler Moleküle in die Partikeloberfläche die Herstellung feinsten Pulver mit nahezu agglomeratfreiem Verhalten. Diese TiO_2 -oder ZrO_2 -Partikel mit Korngrößen im Bereich 6 nm lassen sich jederzeit redispergieren und sind für die Verarbeitung mit naßchemischen Formgebungsverfahren recht gut geeignet. Die Herstellung von Al_2O_3 nach diesem Verfahren gelang bisher nicht in dieser Qualität. Die Weiterverarbeitung dieser Pulver wird durch die an die Oberfläche angelagerten Moleküle erschwert.

Zerkleinerung in Hochgeschwindigkeitsmühlen

Hochgeschwindigkeitsmühlen zur Herstellung neuartiger Legierungen und Phasenmischungen werden seit 1970 industriell angewendet [58]. Durch die Erzeugung von Versetzungen und deren Umwandlung in neue Korn- und Phasengrenzen werden Materialien mit Korngrößen im Größenbereich von 2-20 nm hergestellt. Als Mahlkugeln werden entweder WC- oder gehärtete Stahlkugeln verwendet, die zusammen mit dem Mahlgut (Metallpartikel im Bereich 50 μm) in eine Hochgeschwindigkeitsvibrationsmühle eingebracht werden. Die typische Mahldauer liegt bei 10 bis 30 h, wobei sich nach längeren Zeiten quasiamorphe bis amorphe Strukturen ergeben

[59]. P.M. Goodrich und M. Atzmon [60] untersuchten den Einfluß der Temperatur während des Mahlens auf die Eigenspannungen und die Korngrößen. Eisenpulver wurde bei unterschiedlichen Temperaturen bis maximal 160 °C gemahlen. Die Korngröße nimmt mit der Mahltemperatur ab. Bei Temperaturen von 160 °C finden Rekombinationsprozesse statt, wie das Absinken der Eigenspannungen zeigt. Das Hauptproblem dieser Technik sind die Verunreinigungen im Endprodukt.

Zusammenfassung der Literaturübersicht

Die Verdampfungs-Kondensationsprozesse erlauben die Herstellung feinskaliger Pulver, die durch einen niedrigen Agglomerationsgrad ausgezeichnet sind. Die Verfahren, die zur Herstellung von Pulvern mit einer engen Teilchengrößenverteilung und einem kleinen mittleren Partikeldurchmesser eingesetzt werden können, sind in ihrer Produktionsrate (g/h) eingeschränkt. Große Pulvermengen (>100g/h), wie sie zur Herstellung von Strukturkeramiken notwendig sind, können mit diesen Verfahren nicht oder noch nicht erzeugt werden.

Die Methoden, die zur Herstellung großer Pulvermengen geeignet sind, gestatten es nicht, Pulver mit einer engen Teilchengrößenverteilung herzustellen. Durch chemische Fällungsmethoden lassen sich große Pulvermengen mit enger Teilchengrößenverteilung produzieren. Allerdings sind diese Pulver stark agglomeriert. Dies läßt sich durch Oberflächenmodifikation reduzieren, was jedoch die Weiterverarbeitbarkeit der Pulver durch die eingebrachten Fremdstoffe erschwert. Der Einsatz von Hochgeschwindigkeitsmühlen zur Herstellung nanokristalliner Strukturen wird durch die Problematik von Verunreinigungen und die niedrige Produktionsrate dominiert.

Da die Drahtexplosion auf Basis der Hochleistungspulstechnik die Herstellung sowohl oxidischer, nitridischer und metallischer Pulver als auch von Pulvern von Legierungen erlaubt, wird die Methode in dieser Dissertation auf ihre technologische Verwendbarkeit hin untersucht. Ein Vorteil der Drahtexplosion ist die Möglichkeit Pulver im kg/h Maßstab zu herzustellen, wie dies für einen technologisch-industriellen Einsatz notwendig ist. Zudem ist es ein umweltfreundliches Verfahren, da es ohne den bei den chemischen Methoden üblichen Einsatz von Chloriden auskommt.

3.2 Verdichtung nanokristalliner Pulver und Eigenschaften der Festkörper

Die Herstellung nanoskaliger Pulver ist der erste Schritt auf dem Weg zum nanokristallinen Festkörper. Danach folgt die Verdichtung der feinskaligen Pulver. Verdichtung ist, wie in den klassischen pulvermetallurgischen und keramischen Fertigungstechnologien, meist ein zweistufiger Prozeß bestehend aus Formgebung und Sintern. Die Formgebung kann mit unterschiedlichen Methoden erfolgen, z. B. durch Preßvorgänge, uniaxial oder isostatisch, Naßformgebung, Extrudieren oder Spritzguß. Alle diese Methoden, bis auf den Spritzguß, wurden auf die Tauglichkeit zur Verarbeitung nanoskaliger Pulver hin untersucht. Das Sintern der Grünkörper, der letzte Schritt zum Festkörper, erfolgt durch die Einbringung von Wärme in den Körper. Dies kann mit konventionellen Öfen oder Mikrowellenanlagen geschehen. Eine Sonderform der Verdichtung ist die gleichzeitige Anwendung von Temperatur und Druck, wie dies beim Heißpressen bzw. "Sinterforging" der Fall ist. Dynamische Methoden, wie das dynamische und das Explosivverdichten, sind weitere Möglichkeiten der Verdichtung.

Das Ziel der Verdichtung nanokristalliner Pulver ist es, die Korngröße im gesinterten Festkörper im Bereich $< 100\text{nm}$ zu erhalten. Um dies zu erreichen, muß die Gründichte der Körper, das ist die Dichte der Körper vor dem Sintern, deutlich über 50 % der Festkörperdichte liegen [61].

Beim Verdichten nanokristalliner Pulver müssen einige Besonderheiten berücksichtigt werden. Der Anteil an Korngrenzenfläche im Festkörper nimmt mit abnehmender Korngröße zu und reduziert die theoretisch erreichbare Dichte [62]. Bei einer Korngröße von z. B. 20 nm sinkt der Wert auf 95 - 98 % der Einkristalldichte je nach Packungsdichte an den Korngrenzen. Die hohe spezifische Oberfläche der Grünkörper läßt die Gefahr des Einbringens von Verunreinigungen [19] und der Bildung von Oxidfilmen [63] deutlich ansteigen. Die Reibung zwischen den Partikeln steigt mit abnehmender Partikelgröße an [61]. Dies erfordert deutlich höhere Preßdrücke im Vergleich zu mikrokristallinen Pulvern. Bei metallischen Partikeln steigt auch die Fließgrenze mit abnehmender Partikelgröße an, wodurch das Verformen erschwert wird [64]. Das Vorhandensein harter oder weicher Agglomerate, die beim Verdichten nicht zerstört werden, macht die Herstellung nanokristalliner Körper unmöglich [61]. Die Poren in solchen Agglomeraten sind meist deutlich größer als die Partikelgröße, was ihre Elimination aus energetischen Gründen und wegen der größeren Diffusionswege erschwert.

Statisches Verdichten

Uniaxiales Pressen zur Verdichtung ist das am häufigsten angewandte Verdichtungsverfahren. Der relativ einfache Aufbau einer Preßvorrichtung erlaubt das Studium der möglichen Preßparameter und auch das Integrieren in Apparaturen, wie z. B. den Inert-Gas-Kondensator, die der Erzeugung nanoskaliger Pulver dienen [Abb. 2]. Diese Integration ist für die Herstellung metallischer nanokristalliner Festkörper unerlässlich, da metallische Pulver dieser Korngröße an Luft zur Selbstentzündung neigen oder zumindest an der Oberfläche oxidieren würden.

Metallische Pulver

Einige der ersten Verdichtungsversuche nanokristalliner Pulver wurden von H. Gleiter et al. [14] durchgeführt. Eine uniaxiale Presse war direkt an das Reaktionsgefäß zur Erzeugung der Pulver angeflanscht, um Verunreinigung und Oxidation der Pulver zu vermeiden [Abb. 2]. Die Presse erlaubte einen Preßdruck von maximal 5 GPa. Mit dieser Methode konnten Proben aus Pd auf 90 % der theoretischen Dichte kompaktiert werden. Die Weiterentwicklung dieser Apparatur am Argonne National Laboratory [19] mit dem Ziel, die Verunreinigungen an der Metalloberfläche, insbesondere durch Wasserstoff, zu verringern, führte zu einer Steigerung der erreichbaren Dichte bei Cu und Pd auf bis zu 95 % der theoretischen Dichte. Diese hohen Gründichten lassen sich nur aufgrund der niedrigen Fließgrenze der verwendeten weichen Metalle erreichen.

Untersuchungen dieser Proben nach einigen Monaten Lagerung bei Raumtemperatur zeigten eine Zunahme der Korngröße bei hochdichten, hochreinen Proben. Das ist ein Effekt, der bei leicht verunreinigten Proben nicht festzustellen war. Verunreinigungen, die sich bevorzugt an den Korngrenzen anlagern, reduzieren die Korngrenzenbeweglichkeit und verhindern dadurch Kornwachstum.

Kompaktierungsversuche mit nanoskaligen und mikrokristallinen Eisenpulvern zeigten einen deutlichen Unterschied im Verdichtungsverhalten [63]. Die mikrokristallinen Pulver ließen sich bei einem Preßdruck von 2 GPa mit einer uniaxialen Presse bis auf 95 % der theoretischen Dichte kompaktieren. Nanoskalige Pulver mit einer mittleren Korngröße von 50 nm ließen sich nur bis auf 71 % der theoretischen Dichte verpressen. Bei noch feineren Pulvern sank die erreichbare Dichte weiter. Ursache ist die Zunahme der Fließgrenze bei den sehr feinen Pulvern, die das zur Erreichung hoher Gründichten notwendige plastische Verformen der Pulverteilchen nicht zuläßt.

Keramische Pulver

Keramische Pulver auf hohe Dichten zu verpressen, ist wegen der hohen Fließgrenze dieser Materialien sehr schwierig. Daß jedoch hohe Gründichten zur Erhaltung der Nanostruktur beim gesinterten Festkörper nötig sind, wurde von M. Mayo et al. [61] an der Verdichtung von $\text{ZrO}_2 - 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ gezeigt. Bei Preßdrücken von 300 MPa liegt die erreichte Gründichte nur bei 50 % der theoretischen Dichte. Eine Steigerung des Preßdruckes auf 1,2 GPa führte zu einer Erhöhung der Gründichte auf 58 %. Ein ebenso wichtiger Parameter wie die Gründichte ist die Porengrößenverteilung. Wie schon erwähnt, müssen Poren, die beim Sintern schrumpfen sollen, kleiner sein als die Partikelgrößen. Bei den auf 58 % der theoretischen Dichte verdichteten Grünkörper lag die mittlere Porengröße bei 2 nm und die mittlere Partikelgröße bei 13 nm.

H. Hahn hat umfangreiche Untersuchungen über das Verdichtungsverhalten von TiO_2 und ZrO_2 durchgeführt. Die Partikelgröße im Pulver lag bei 10-20 nm [21]. Die Kompaktierung erfolgte mit einer uniaxialen Presse bei Preßdrücken von 1 GPa und bei Raumtemperatur. TiO_2 ließ sich bis auf 70 % der theoretischen Dichte von Rutil, der stabilen Phase des TiO_2 , verdichten. Die Porengrößenverteilung jedoch zeigte, daß harte Agglomerate beim Pressen nicht zerstört wurden, was zu niedrigeren Dichten im gesinterten Körper führt. ZrO_2 ließ sich unter Verwendung eines Druckes von 600 MPa auf bis zu 65 % verdichten. Da in diesem Pulver keine harten Agglomerate vorlagen, waren alle Poren im Grünkörper, gemessen mit Stickstoffadsorption, kleiner als 10 nm. G. Skandan et al. [18,65] haben unstabilisiertes und stabilisiertes ZrO_2 mit einer mittleren Partikelgröße von 10 nm verdichtet. Drücke > 400 MPa waren notwendig, um die hohe innere Reibung zu überwinden und ausreichend hohe Gründichten zu erhalten. Mit Drücken von 600 MPa wurden Gründichten von 51 % der theoretischen Dichte von monoklinem ZrO_2 erreicht. Die im Pulver vorliegende tetragonale Form wird bei diesen Drücken vollständig in die monokline umgewandelt. Die gepreßten Körper waren nahezu transparent, was auf eine enge Porengrößenverteilung im Bereich <10 nm schließen läßt.

Agglomerierte Pulver lassen sich mit statischen Methoden nicht zu gut sinterbaren Grünkörpern verdichten, da es nicht gelingt, die großen Poren zwischen den Agglomeraten zu zerstören.

Eine Möglichkeit, sehr hohe Drücke zu erreichen, ist die Verwendung einer "BELT-Presse" [66]. Die erreichbaren Dichten lagen beim BELT-Pressen mit Drücken von 8 GPa bei > 70 % der theoretischen Dichte.

Eine Sonderform der uniaxialen statischen Verdichtung ist das Verdichten unter flüssigem Stickstoff. W. Chen et al. [67] erreichten bei einem Druck von 2 GPa und einer mittleren Pulvergröße von 20 nm bei Al_2O_3 eine Gründichte von nahezu 80 % der theoretischen Dichte. Der flüssige Stickstoff wirkt als Schmiermittel und reduziert die Reibungskräfte beim Verdichten. Isostatisches Pressen mit hohen Drücken bis zu 1 GPa wurde von H. Kamiya [68] et al. untersucht. Die SiO_2 -Pulver mit einer mittleren Ausgangskorngröße von 9 bis 200 nm wurden zu Granulaten im μm Bereich sprühgetrocknet. Die erreichbaren Enddichten von 70 % waren unabhängig von der Ausgangskorngröße bei den sehr hohen Drücken. Unterschiedliche Verformungsmechanismen wurden studiert. Unterhalb von 0,6 GPa werden die Partikel umgeordnet, darüber werden Agglomerate zerbrochen und die Partikel verformt. Die Verdichtung mit der Hochdruckpresse (BELT) und mit flüssigem Stickstoff als Schmiermittel sind technologisch sehr aufwendig und industriell nicht einsetzbar.

Heißpressen

Eine Sonderform ist das gleichzeitige Anwenden von Druck und Temperatur. H. Hahn und R. Averback [69-71] verdichteten TiO_2 bei einer Temperatur von 480 °C und einem Druck von 0,7 GPa. Damit wurde eine Gründichte von 90 % der theoretischen Dichte von Rutil erreicht. Ein weiterer Verdichtungsschritt mit einem Druck von 30 MPa bei einer Temperatur von 600 °C führte zu einer Enddichte von 99 %. Die Korngröße im Festkörper lag bei 40 nm, bei einer Ausgangspartikelgröße von 14 nm. Die Verdichtung bei diesen Temperaturen und Drücken ist auch auf die Möglichkeit des Korngrenzengleitens zurückzuführen [72,73]. R.W. Siegel und die Firma Nanophase nutzten dieses Korngrenzengleiten aus, um "Net Shaping" von Keramiken bei 1400 °C durchzuführen [64]. B.H. Kear et al. [74] haben in Zusammenarbeit mit dem Institut für Hochdruckphysik in Troizk (Rußland) eine uniaxiale Presse für Drücke bis 8 GPa und Temperaturen bis 600 °C aufgebaut [Abb. 5]. Die Preßmatrize besteht aus WC/Co und soll in Zukunft aus nanokristallinem Material dieser Art gefertigt werden, was eine Steigerung des Kompaktierdruckes auf 15 GPa erlauben würde. Das Pulver wird in ein beheizbares Graphitrohr gefüllt, das von einem dickwandigen Rohr aus weichem Stahl umgeben ist. Durch Anlegen einer Spannung wird das Graphitrohr und damit das Pulver auf 600 °C erwärmt. Die obere Matrize wird mit hohem Druck gegen die untere gepreßt. Das Stahlrohr verhindert dabei ein Ausweichen der Pulver nach außen. γ -Aluminiumoxid-Pulver mit einer Partikelgröße von 10 nm wurde bei einem Druck von 8 GPa und einer Temperatur von 480 °C kompaktiert. Dies führte zu einem Festkörper mit einer Dichte von 99 % der theo-

retischen Dichte von Korund und einer vollständigen Phasentransformation von γ - in α -Aluminiumoxid. Die Partikel wuchsen während des Kompaktierens auf 50 nm.

Das gleichzeitige Anwenden von Druck und Temperatur erlaubt die Herstellung der gewünschten nanokristallinen Festkörper. Allerdings sind die Methoden technologisch sehr aufwendig und noch nicht industriell einsetzbar. Das „Net Shaping“ der Firma Nanophase führt aufgrund der hohen Temperaturen zu einem Kornwachstum deutlich > 100 nm.

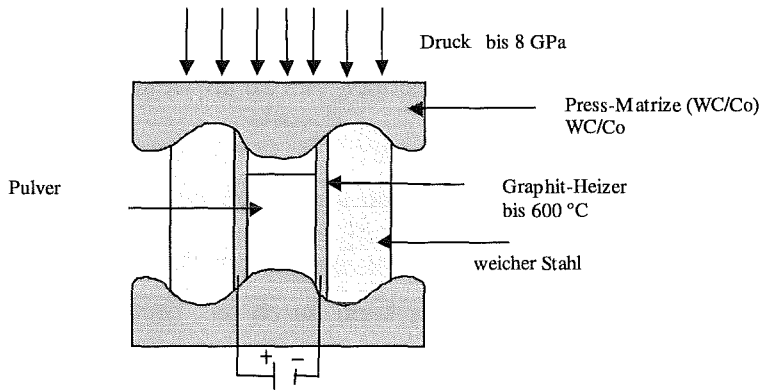


Abb. 5: Heiß-Verdichtungsapparatur nach B.H. Kear

Konventionelles heißisostatisches Pressen nanokristalliner γ - Aluminiumoxid-Pulver wurde von P. Weimar et al. [75] untersucht. Zuerst wurden die Pulver uniaxial kaltverdichtet. Die erreichten Dichten lagen bei 30 % der Festkörperdichte. Die Morphologie der Partikel ist der Hauptgrund für diese niedrige Gründichte. Das verwendete Pulver bestand sowohl aus sphärischen als auch aus nadelförmigen Partikeln [76]. Durch kalt-isostatisches Pressen, CIP, ließ sich die Dichte bei einem Druck von 750 MPa auf 58 % steigern. Die so erhaltenen Grünkörper wurden bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen weiter verdichtet. Bei einem Druck von 300 MPa, einer Temperatur von 900 °C und einer Prozeßdauer von 1,5 h lag die erreichte Dichte bei 70 % und die Korngröße im μm -Bereich.

Die Verweilzeit der Grünkörper in diesem Temperatur- und Druckbereich war offensichtlich viel zu lang, um Festkörper mit kleiner Korngröße herzustellen.

Hochdruck-Sintern, auch eine Art Heißpressen, von Grünkörpern aus γ -Aluminiumoxid wurde von R. S. Mishra et al. [77] untersucht. Pulver mit einer mittleren Ausgangskorngröße von 15 nm wurden bei einem Druck von 200 MPa kaltverdichtet. Die Grünkörper mit einer Dichte von 57 % der theoretischen Dichte von γ - Aluminiumoxid wurden bei unterschiedlichen Endtemperaturen bis 1150 °C, einer Heizrate von 150 °K/min und einem Druck von 1 GPa verdichtet. Die Phasenumwandlung war schon bei 900 °C vollständig abgeschlossen. Die hierbei erreichte Enddichte betrug 94 % der theoretischen Dichte von α -Aluminiumoxid

bei einer Korngröße von $(56 \pm 27 \text{ nm})$. Die Mikrohärtigkeit dieser Probe, gemessen mit einer Last von 4000 N, betrug 21,8 GPa. Aluminiumoxid konnte mit nahezu 100 % Dichte und einer Korngröße von $(152 \pm 43 \text{ nm})$ hergestellt werden. Die Vickershärtigkeit dieser Probe lag bei 25 GPa, was eine deutliche Steigerung im Vergleich zu konventionellen Aluminiumoxidwerkstoffen mit einer Vickershärtigkeit von ungefähr 20 GPa darstellt.

Durch Anwendung des Hochdrucksinterns können wie bei den zuvor beschriebenen Methoden des Heißverdichtens auch die gewünschten Festkörper mit Korngrößen $< 100 \text{ nm}$ hergestellt werden. Technologisch-industriell gesehen ist das Verfahren jedoch viel zu aufwendig.

Dynamisches Verdichten

Dynamisches Verdichten kann eine Möglichkeit sein, die großen Reibungskräfte der Partikel untereinander zu überwinden. Zwei unterschiedliche Verfahren lassen sich hinsichtlich der Art der Druckpulsenergie untersuchen. Der Druckpuls kann durch das Entladen einer Kondensatorbank [9] in eine Spule, beim Magnetpulsverdichten, oder durch die Zündung von Sprengstoffen [78], beim Explosivverdichten, generiert werden. Die Schockwellengeschwindigkeit kann beim Explosivverdichten, abhängig vom Sprengstoff, bis zu 8000 m/s erreichen und Drücke weit über 20 GPa sind dabei möglich [79].

Magnetpulsverdichten

Die Methode der Magnetpulsverdichtung, MPC, wurde seit Ende der 60 Jahre von verschiedenen Gruppen untersucht. S. Jacoby und H. Bumm [80,81] stellten das Magnetpulsverdichten als alternative Methode zur Verdichtung keramischer Pulver vor. Beim Verdichten konventioneller, das heißt mikrokristalliner Al_2O_3 -Pulver, konnten Grünkörper mit Dichten bis zu 72 % der theoretischen Dichte hergestellt werden. Y. Dorofeev et al. [82,83] untersuchten das Verdichtungsverhalten von Metallen mit dieser Methode. Eine ausführliche Studie der Möglichkeiten der Magnetpulsverdichtung wurde von H. Wolff et al. [84,85] durchgeführt. Eine Stoßstromanlage erlaubte das Verpressen von Oxid- bzw. Metallpulvern auf Dichten bis 80 % für Oxide und 100 % bei Metallen. Intensive Studien der Magnetpulsverdichtung oxidischer Nanopulver wurden von V. Ivanov et al. [9,86-88] durchgeführt.

Das elektro-dynamische Verdichten erlaubt die Herstellung hochdichter Grünkörper.

Explosivverdichten

Durch das Explosivverdichten nimmt die innere Energie eines Pulvers stark zu. Diese Zunahme bewirkt eine Erhöhung der Temperatur und initiiert Versetzungen und Spannungen [89]. Die Temperatur kann zu einem Anschmelzen der Korngrenzen führen. Das Explosivverdichten kann somit als eine Art des Heißverdichtens angesehen werden.

W. Kurszawa et al. [90] kompaktierten nanokristalline Pulver verschiedener hart-magnetischer Materialien mit Schockwellengeschwindigkeiten von 1200 m/s und Drücken bis 4,4 GPa. Die Schockwellengeschwindigkeit und damit der Druck waren für ein vollständiges Zerschneiden der Agglomerate und damit für eine homogene Verdichtung der Pulver nicht ausreichend. Die magnetischen Eigenschaften der Preßkörper waren vergleichbar mit denen der Ausgangspulver.

K. I. Kondo et al. [91] verdichteten mit der Explosionsmethode nanokristalline Diamantpulver. Die Pulver mit einer Partikelgröße von 4–6 nm wurden entweder separat oder als Mischung mit submikrometergroßen Diamantpulvern verpreßt. Durch interpartikuläre Reibung beim Verdichten wird die Partikeloberfläche erwärmt. Da der Temperatureausgleich von der Partikeloberfläche in das Volumen bei den Nanopartikeln schneller ist als die Einwirkdauer der Schockwelle findet keine Wärmeakkumulation an der Oberfläche statt. Die erzeugte Reibungswärme wird auf eine größere Oberfläche verteilt, da die spezifische Partikeloberfläche umgekehrt proportional der Teilchengröße ist. Dadurch sind die an den Partikeloberflächen erreichbaren Temperaturen beim Verdichten von Nanopulvern geringer als bei gröberem Pulvern, was ein Aufschmelzen der Oberfläche verhindert. Bei einem Verdichtungsdruck von 57 GPa zerfiel die Probe in millimetergroße Stücke mit einer Dichte von 90 % der theoretischen Dichte von Diamant und einer Vickershärte von 16 GPa. Durch Zumischung des gröberem Pulvers wurde bei einem Druck von 71 GPa eine Dichte von 93 % bei einer Härte von 23 GPa erreicht, was im Vergleich zu einkristallinem Diamant mit einer Härte von 100 GPa gering ist. Unter dem TEM lassen sich amorphe Grenzflächenphasen erkennen.

R. Prümmer hat zusammen mit T. Rabe [92] das Verdichtungsverhalten verschiedener TiN-Nanopulver untersucht. Die feinskaligsten Pulver mit sehr enger Partikelgrößenverteilung ließen sich uniaxial statisch bei einem Druck von 100 MPa nur auf 30 % der theoretischen Dichte verpressen. Selbst durch isostatisches Nachverdichten bei 200 MPa ließ sich nur eine Grunddichte von 38 % erreichen. Explosivverdichten mit einem Druck von 3,6 GPa und einer Detonationsgeschwindigkeit von 3200 m/s führte zu Dichtesteigerungen auf 75 % der theoretischen Dichte. Durch Messen der Linienverbreiterung bei der Röntgendiffraktometrie ließ sich eine Zunahme der Partikelgröße von 16 auf 25 nm nachweisen, wobei der Einfluß wahrscheinlich erzeugter Versetzungen auf die Linienbreite nicht untersucht wurde.

Das Explosivverdichten ist ebenfalls eine Verdichtungsmethode, die die Herstellung nanokristalliner Festkörper erlaubt. Allerdings steht die Verwendung von Explosivstoffen ihrem industriellen Einsatz im Wege.

Naßformgebung

Naßformgebungsverfahren wurden am Institut für Neue Materialien INM [93-95] in Saarbrücken untersucht. Durch kolloidchemische Aufarbeitung nanokristalliner, monokliner ZrO_2 - Pulver konnte eine hochkonzentrierte, agglomeratfreie Knetmasse hergestellt werden. Diese wurden durch Extrusion zu Grünkörpern mit 60 % der theoretischen Dichte geformt. Die Grünkörper wurden langsam getrocknet und besaßen mittlere Porendurchmesser von 7 bis 9 nm. Sinterversuche bis 1200 °C ergaben rißfreie Festkörper mit Dichten bis 94 % der theoretischen Dichte von monoklinem ZrO_2 . Die Korngröße der gesinterten Proben lag bei 60 nm. Durch Infiltration von Yttriumchlorid-Lösungen ließen sich rißfreie, vollständig dichte Festkörper aus stabilisiertem ZrO_2 herstellen. Die Vickershärten der nicht stabilisierten Körper betragen zwischen 10 und 12 GPa, bei den stabilisierten lagen sie bei 15 GPa. Die superplastischen Eigenschaften dieses Materials konnten auch nachgewiesen werden.

Die Probleme der naßchemischen Aufarbeitung liegen in der Beladung der Oberflächen mit Molekülen, die sich während der Herstellungsprozesses gewollt und ungewollt anlagern. Diese müssen beim Sintern zuerst wieder entfernt werden.

Sintern

Die zweite Stufe bei der Verdichtung von Pulvern zu Festkörpern ist das Sintern der Grünkörper. Durch Diffusionsprozesse wird aus dem mechanisch instabilen und porösen Grünkörper ein dichter und mechanisch stabiler Festkörper. Besonders interessiert bei allen Experimenten zur Verdichtung der Einfluß der Korngröße und der Agglomerate auf das Sinterverhalten der Grünkörper. So zeigte M. Mayo et al. [55] am Beispiel von TiO_2 und ZrO_2 , daß eine Reduzierung der Ausgangskorngröße eine Absenkung der Sintertemperaturen ermöglicht. Ebenso wichtig für das Sinterverhalten ist der Agglomerationsgrad des Pulvers. Gelingt es nicht, die Agglomerate aufzubrechen, sinkt die Sinteraktivität stark ab. Die Abhängigkeit der Korngröße von der Sintertemperatur wurde besonders unter dem Aspekt der Kornfeinheit im Endprodukt untersucht. Die Korngröße von TiO_2 stieg erst nach Erreichen einer geschlossenen Porosität, bei einer Dichte von ca. 92 % der theoretischen Dichte, auf Werte deutlich über 300 nm an. ZrO_2 zeigte ein etwas anderes Verhalten. Das Kornwachstum begann schon bei niedrigen Dichten von 50 % und stieg, ähnlich dem von TiO_2 , im Bereich der geschlossenen Porosität stark an. G. Skandan et al. [65] erreichten beim Sintern von ZrO_2 unter Vakuum bei Sintertemperaturen von 1000 °C Dichten von 94 % der theoretischen Dichte bei einer Korngröße von < 100 nm. Das Sintern von Al_2O_3 mit Mikrowellen einer Frequenz von 2,45 GHz

wurde von J. Freim et al. [96] untersucht. Bei einer Gründichte von 50 % konnten keine Sinterkörper mit Enddichten > 90 % der theoretischen Dichte hergestellt werden, trotz Sintertemperaturen von 1700 °C und einer Heizrate von 5 °K/min . Die Korngröße wuchs hierbei auf $> 1000\text{ nm}$ an und die Körner zeigten eine eher kettenartige Struktur. Bei einer Sintertemperatur von 1600 °C lag die erreichte Dichte bei 87 % und die Korngröße, bestimmt aus der Linienverbreiterung, bei $\approx 100\text{ nm}$. V. Ivanov [97] untersuchte das Sinterverhalten von γ - und $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und seine Phasenumwandlung in α -Aluminiumoxid. Die vollständige Phasenumwandlung in Pulvern erforderte eine Temperatur von 1300 °C . Ein kompakterter Körper wandelt sich hingegen schon bei 1055 °C zum Teil in α -Aluminiumoxid um. Die Entwicklung von Poren und Korngrößen beim Sintern feiner Pulver wurde von P. Chen [98] beschrieben. Das Verhältnis von Porengröße zu Korngröße nimmt im Sinterverlauf ab. Poren, die größer als die umgebenden Körner sind und eine konkave Seitenflächen haben, werden wachsen, solche die kleiner als die umgebenden Körner sind und eine konvexe Seitenfläche haben, werden schrumpfen. Sintern mit Mikrowellen führt gegenüber klassischen Heizmethoden zu einem Sinterbeginn, der bei niedrigeren Temperaturen einsetzt [99]. Die Verdichtung auf bis 95 % der theoretischen Dichte ist deutlich beschleunigt, und die Korngrößen sind im Vergleich zu konventionellen Sinter Techniken deutlich kleiner, was auf die kürzere Verweildauer im hohen Temperaturbereich zurückzuführen ist. Das Mikrowellen-Sintern hat auf die Endphase des Sinterns und auf die erreichbaren Dichten und Korngrößen keinen Einfluß.

Zusammenfassung der Literaturübersicht

Weiche metallische Nanopulver ließen sich unter hohem Druck von 5 GPa zu nahezu 95 % dichten Körpern pressen. Eisenpulver ließ sich jedoch bei 2 GPa nur bis auf 71 % verdichten. Keramische Pulver ließen sich bei Drücken $> 1\text{ GPa}$ auf Dichten > 60 % der theoretischen Dichte verpressen. Sind die Pulver jedoch agglomeriert, gelingt es bei diesen Drücken nicht, die Agglomerate zu zerbrechen. Dies macht ein Dichtsintern unmöglich. Die Korngröße der Sinterkörper wächst bis zu einer Dichte von ~ 92 % nur unwesentlich an. Die weitere Verdichtung über 92 % geht mit Kornwachstum einher.

Eine Möglichkeit, dichte keramische Körper mit einer Korngröße im 100 nm Bereich herzustellen, ist das gleichzeitige Anwenden von Druck und Temperatur. Diese Verfahren, zu denen auch das Explosivverdichten zu zählen ist, erlauben die Herstellung der gewünschten Proben. Allerdings sind diese Methoden technisch sehr aufwendig und haben eine zu geringe Produktionsrate.

Das elektro-dynamische Verdichten erlaubt die Herstellung hochdichter Grünkörper. Deshalb wird dieses Verfahren zur Verdichtung nanokristalliner keramischer Pulver insbesondere unter dem Aspekt des Zerschlagens von Agglomeraten untersucht.

Für die anschließende Sinterung wird ein Mikrowellenofen mit einer Frequenz von 30GHz eingesetzt, die das homogene volumetrische Aufheizen der Proben ermöglicht. Damit lassen sich hohe Aufheizraten ($> 30 \text{ }^\circ\text{K/min}$) ohne die Problematik von thermisch induzierten Spannungen im Material realisieren.

4. Verfahren und Methoden

4.1 Pulverherstellung mittels Drahtexplosion

4.1.1 Aufbau der Apparatur und Funktionsweise

Die Drahtexplosionsapparatur [Abb. 6] zur Herstellung feinskaliger Pulver mit einer Produktionsrate im kg/h Bereich ist in ihrem Grundkonzept in Zusammenarbeit mit dem Institut für Elektrophysics in Ekaterinburg entwickelt und gebaut worden. Sie besteht aus drei Hauptkomponenten: der elektrischen Einheit, der Explosionskammer mit dem Drahtvorschub und der Pulvertransport- und -trenneinheit.

Der prinzipielle Aufbau ist im Blockschaltbild [Abb. 7] dargestellt.

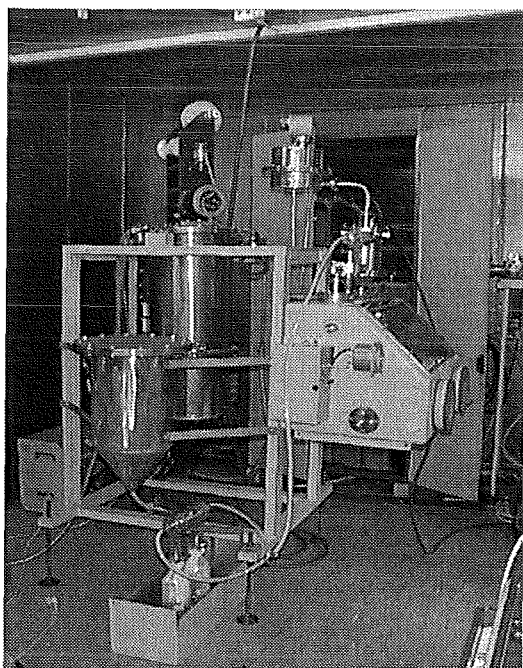


Abb. 6: Photo der Drahtexplosionsapparatur

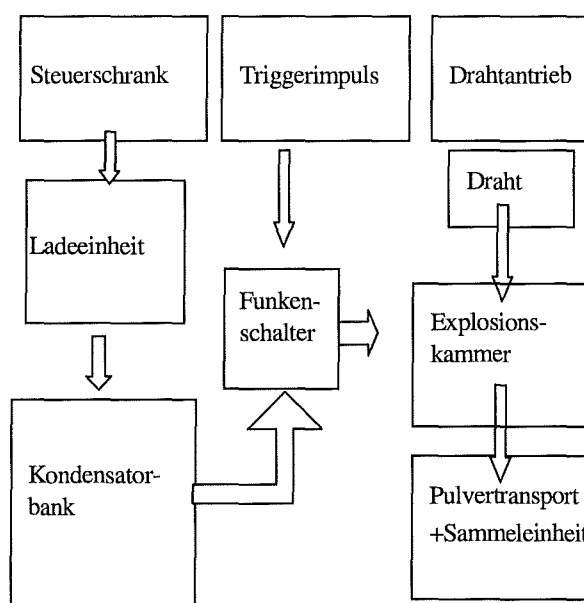


Abb. 7: Blockschaltbild der Drahtexplosionsapparatur

Der Steuerschrank dient der Überwachung und der Vorgabe von Betriebsparametern, wie z. B. der gewünschten Entladespannung U_0 der Kondensatorbank. Durch die Ladeinheit werden die acht Kondensatoren der Kondensatorbank auf die gewünschte Entladespannung aufgeladen. Ein Triggerimpuls von 10 kV erzeugt einen Zündfunken, der Funkenschalter wird niederohmig, und die Kondensatoren werden über den Funkenschalter und die Übertragungsleitungen in den Draht entladen. Der Draht wird von einem automatischen Drahtvorschub in die Explosionskammer vorgeschoben. Das erzeugte Pulver wird von einem

kontinuierlichen Gasstrom aus der Kammer in die Trenneinrichtungen transportiert und kann dort entnommen werden.

Der Aufbau der elektrischen Einheit und einige Kenndaten werden kurz tabellarisch beschrieben [Tabelle 1].

Komponente	Aufbau	Technische Daten
Steuerschrank	Diverse Schalter Kontrollanzeigen für: Ladespannung und Spannung am Elektrofilter Gaskontrolle; Triggerimpulsgeber	
Ladeeinheit	Thyristorgesteuert Anschlußspannung Ladespannung Maximaler Energiebedarf	400V 10 – 50 kV 5 kW
Kondensatorbank	8 Kondensatoren, parallel geschaltet je Kondensator: max. Aufladespannung erlaubte max. Betriebsspannung Kapazität C Induktivität L	125 kV 50 kV 400 nF 140 nH
Funkenschalter	Offene Funkenstrecke – mit Triggerelektrode Triggerimpuls	10 kV
Übertragungsleitung	Je Kondensator: Eine Leitung mit Wellenwiderstand	50 Ω

Tabelle 1: Beschreibung der elektrischen Einheit

Die Explosionskammern werden anhand einiger Skizzen erläutert. Zwei verschiedene Explosionskammern wurden eingesetzt. Eine wurde zur Herstellung größerer Mengen Oxid für Produktionszwecke [Abb. 8a], die zweite für den Experimentierbetrieb [Abb. 8b] gebaut. Die Hochspannungselektrode und die Übertragungsleitungen sind für beide Kammern identisch. Die Hochspannungselektrode ist gegen die Gefäßwand isoliert, die Masselektrode ist mit dem Deckel und damit dem Gefäß verbunden.

Die Durchmesser der Kammern betragen 30 cm für die Produktionskammer [Abb. 8a] und 80 cm für das Experimentiergefäß. Die Höhe der Kammern beträgt jeweils 40 cm. Der Abstand der Masselektrode von der Hochspannungselektrode und damit die zu verdampfende Drahtlänge beträgt in der Produktionskammer 22,7 cm. Im Experimentiergefäß ist dieser Abstand variabel.

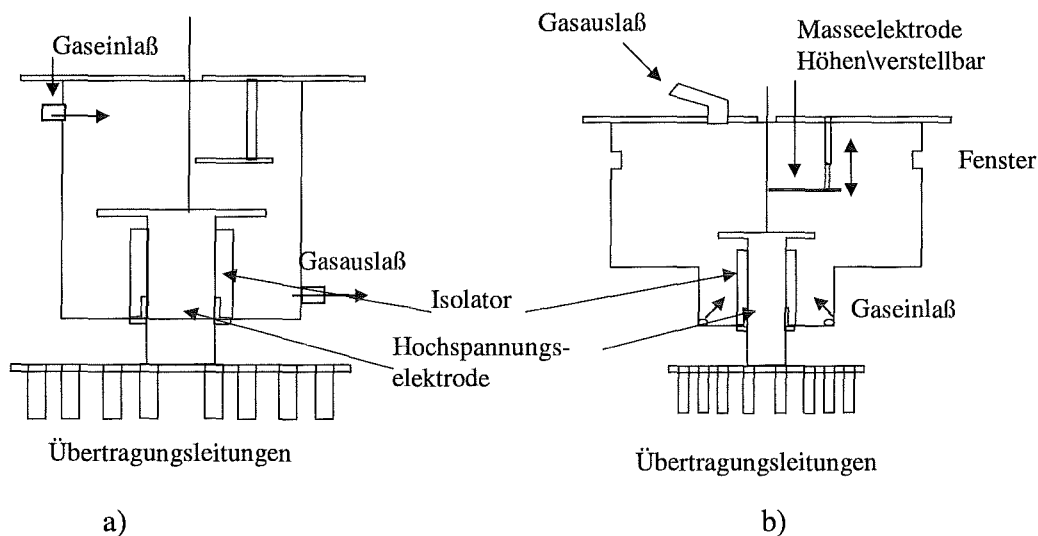


Abb. 8: Explosionskammer a) für die Produktion b) für Experimente

Die Unterschiede in den Dimensionen der Explosionskammern haben nur einen sehr geringen Einfluß auf die Induktivität des Gesamtsystems und damit auf den Verlauf der Drahtexplosion. Die Induktivität L der Explosionskammer läßt sich äquivalent zu der eines Koaxialkabels berechnen [100].

$$L = \frac{l \cdot \mu_0 \cdot \pi}{2 \cdot \delta} \cdot \ln \frac{R_a}{R_i}$$

mit:

$\mu_0, \pi \equiv$ Konstanten

$l \equiv$ Drahtlänge, $R_a \equiv$ Durchmesser des Explosionsgefäßes; $R_i \equiv$ Drahtdurchmesser

Die elektrischen Kenndaten der Gesamtanlage sind im einzelnen aufgeführt.

Kapazität $C_{ges} = 3,04 \mu\text{F}$;

Induktivität $L_{ges} = 0,9 \mu\text{H}$

Max. Enladespannung $U_0 = 50 \text{ kV}$;

max. elektrische Energie 4 kJ

Eigenfrequenz der Entladung $f = 95 \text{ kHz}$

Der Draht wird durch einen Elektromotor über zwei Rollen in das Gefäß eingeschoben. Durch Verdrillen wird der Draht gerade gerichtet. An einer der Rollen deren Umfang dem Abstand

zwischen Hochspannung- und Masselektrode entspricht ist ein Reed-Kontakt angebracht, der nach einer Umdrehung den Triggerimpuls zur Entladung der Kondensatoren auslöst.

Die Pulvertransport- und -trenneinrichtung besteht aus einem Kompressor zum Umpumpen des Gasstroms und verschiedenen Trennsystemen. Das Pulver wird in einem kontinuierlichen Gasstrom von ca. 80 l/min aus dem Explosionsgefäß mit mindestens 40 l Inhalt transportiert. Bei einer Schußfrequenz $< 2\text{ s}$ bedeutet dies, daß immer ein Teil der Partikel im Reaktionsraum verbleibt und als Nukleationskeim dienen kann. Über verschiedene Trenneinrichtungen, z. B. eine mechanische Falle, zwei Zykclone, ein Elektrofilter und ein mechanisches Filter, soll eine Trennung in feine und weniger feine Pulver erzielt werden. Die Korngrößenverteilung ist durch den Herstellungsprozeß bestimmt.

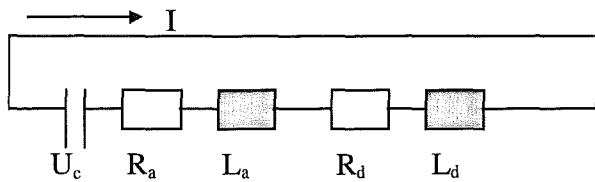
Die fehlende Möglichkeit, verschiedene Parameter bei der Produktionsanlage zu variieren und zu diagnostizieren, führten zu dem Entwurf und dem Bau eines neuen eigenen Experimentiergefäßes. Das neue Gefäß [Abb. 8b] soll zudem die Herstellung nitridischer und metallischer Nanopartikel ermöglichen. Der Einfluß der Änderung in den äußeren Abmessungen auf die Gesamtinduktivität ist nicht bedeutend.

Die Trennung der Partikel in verschiedene Größenfraktionen erwies sich zunächst als ungenügend. Verschiedene Konzepte, die Größenseparation zu verbessern, wurden untersucht. Die Verwendung einer Gaszentrifuge erschien aussichtsreich, konnte wegen des zu hohen technologischen und finanziellen Aufwands nicht in Angriff genommen werden. Als weitere Möglichkeit wurde die Neuentwicklung eines „Differential Mobility Analyser“ (DMA) für den hohen Partikeldurchsatz unserer Apparatur diskutiert. Als dritte Möglichkeit wurde ein Spezialzyklon von Schneider, FH Flensburg, entwickelt und an der Drahtexplosionsanlage getestet. Erste Ergebnisse sind hinsichtlich der Trenngrenze recht positiv, allerdings ist die Ausbeute noch gering.

4.1.2 Theoretische Grundlagen

4.1.2 1 Theoretische Grundlagen der Drahtexplosion

Das elektrische Schaltbild der Anlage [Abb. 3] läßt sich wie folgt vereinfachen [31].



$U_c \equiv$ Kondensatorspannung ;

$I \equiv$ Enladestrom

$R \equiv$ Widerstand ; $L \equiv$ Induktivität

Indizes: a \equiv Anlage , d \equiv Draht

Abb. 9: Ersatzschaltbild dieser Anordnung

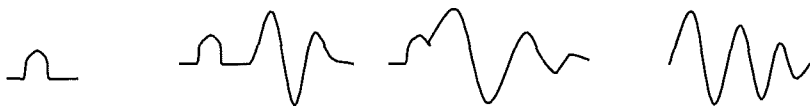
Eine Spannungsbilanz zu Abbildung 9 führt zu folgender Gleichung.

$$-(L_a + L_d) \cdot \frac{dI}{dt} - I \cdot \frac{dL_d}{dt} - I \cdot (R_a + R_d) + U_c = 0$$

Verschiedene Vereinfachungen führen zur charakteristischen Schwingungsdifferentialgleichung einer Drahtexplosion.

$$\frac{d^2 U_c}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dU_c}{dt} + \frac{1}{LC} U_c = 0$$

Grundsätzlich gibt es 4 verschiedene Entladungstypen, die hinsichtlich ihres Strom-Zeit Verlaufes unterschieden werden können (Ordinate Strom, Abszisse Zeit):



1

2

3

4

Bei Typ 1 wird die gesamte Energie in der ersten Halbwelle in dem Draht umgesetzt (angepaßte Last). Der Draht schmilzt oder verdampft. Es entsteht kein Lichtblitz durch Wiedierzündung.

Typ 2 zeichnet sich durch eine "Strompause" nach der ersten Halbwelle aus, die aus einer Unterbrechung des Stromes wegen zu geringerer Leitfähigkeit des entstanden Dampfes herrührt. Nach der Strompause erfolgt eine Wiedierzündung durch ein Plasma.

Eine Weiterführung ist Typ 3, bei dem die Wiedierzündung unmittelbar nach der ersten Halbwelle erfolgt. In Typ 4 schließlich entsteht sofort eine leitfähiges Plasma, bei dem der Entladekreis ein deutlicheres Nachschwingverhalten zeigt als bei den Typen 2 und 3.

Der Einfluß verschiedener Parameter auf das Explosionsverhalten des Drahtes wurde von H. Jäger [31] intensiv untersucht. Gezielt wurden die elektrischen Parameter, wie die Entladespannung U , die Kapazität C und die Induktivität L , und die materialspezifischen Parameter, wie Drahtlänge l , Drahtdurchmesser d und die Materialart des Drahtes variiert. Die Entladespannung U und die Gesamtkapazität C bestimmen die verfügbare Energie E bei der Drahtexplosion.

$$\text{Energie } E = \frac{C \cdot U^2}{2}$$

Das Verhältnis E/E_s von eingebrachter Energie E zur Sublimationsenergie E_s des Drahtes bestimmt die Herstellungsart für die Nanopulver. Hohe Entladespannungen führen zu Entladetypen 3 bzw. 4. Dies bedeutet, daß ein Teil der Energie in das entstandene Plasma eingekoppelt wird. Die Größe der Kapazität hat auf die anfängliche Entladungscharakteristik keinen Einfluß. Bei einer oszillierenden Entladung ist sie bestimmend für die Länge der Halbwelle. Änderungen der Kapazität und deren Einfluß auf die Pulverqualität konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die Induktivität L bestimmt die maximale Leistungsaufnahme des Drahtes und deren Zeitpunkt. Bei niedrigen Induktivitäten und daraus resultierenden hohen Entladefrequenzen im Bereich 100 kHz ist je nach Drahtart auch der Skineffekt zu berücksichtigen [101]. Der Einfluß des Skineffekts für verschiedene Materialien auf das Aufheizverhalten wurde analytisch untersucht und ist im Anhang 1 kurz beschrieben. Die axiale elektrische Feldstärke ist umgekehrt proportional zur Drahtlänge l . Für große Drahtlängen ist keine Glimmentladung zu erwarten. Die Induktivität des Drahtes ist proportional zur Drahtlänge. Die zur Verdampfung des Drahtes notwendige Energie ebenso. Während Drahtexplosionen kommt es vermutlich aufgrund von Instabilitäten zu einer axialen Schichtung der Dampfsäule [31]. Diese Schichten bestehen abwechselnd aus Dampf und Flüssigkeitströpfchen. Eine Vergrößerung des Drahtdurchmessers führt bei gleichem Verhältnis E/E_s zu einer verstärkten Schichtenbildung in der Dampfsäule und damit zu einem Anstieg des Anteils an übersättigtem Dampf. Eine Reduzierung des Drahtdurchmessers verringert die Schichtenbildung und steigert so den Dampfanteil.

4.1.2.2 Theoretische und phänomenologische Überlegungen zur Pulvererzeugung

Bei der Herstellung nanokristalliner Pulver durch Drahtexplosion können zwei Methoden unterschieden werden. Das Verhältnis E/E_s von der in den Draht eingebrachten elektrischen

Energie E zu der Sublimationsenergie des Drahtes E_s ist entscheidend für den Verlauf der Drahtexplosion und die daraus resultierenden Pulver. Wird mehr Energie E eingebracht als zur vollständigen Verdampfung notwendig ist, $E/E_s > 1$ [Abb. 10a], lassen sich Metalle, Oxide, Nitride und andere Pulverarten herstellen. Ist das Verhältnis E/E_s [Abb. 10b] jedoch < 1 , können nur Oxide hergestellt werden.

Die Grundprinzipien von Keimbildung und Partikelwachstum sind in beiden Fällen identisch, wenn sie auch von unterschiedlichen Vorstufen aus beginnen. Die beiden verschiedenen Methoden werden schematische in Abbildung 10a und 10b dargestellt.

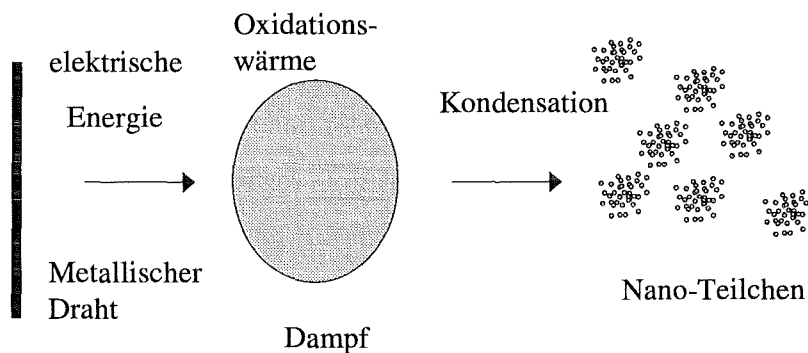


Abb. 10a: Pulvererzeugung bei einem Energieverhältnis $E/E_s > 1$

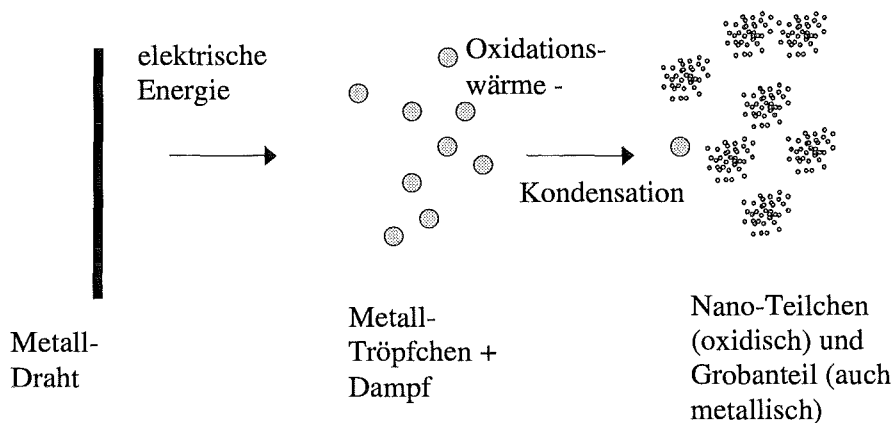


Abb. 10: Pulvererzeugung bei einem Energieverhältnis $E/E_s < 1$

4.1.2.2.1 Beschreibung der Prozesse für $E/E_s > 1$

Diese Methode eignet sich zur Herstellung von Metallen, Oxiden und Nitriden. Der Draht wird durch die eingekoppelte Energie geschmolzen und überhitzt. Die Flüssigkeit wird durch den Pinchdruck P^*_p zusammengehalten [37]. Der Pinchdruck ist abhängig vom Entladestrom I , der magnetischen Feldkonstante μ_0 und dem Kehrwert des Drahradius r .

$$P^*_{\text{p}} = \frac{\mu \circ \cdot I^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot r^2}$$

Der flüssige Draht explodiert dann bei weiterer Überhitzung durch Fluktuationen, ein Vorgang, der Phasenexplosion genannt wird, und verdampft [36].

Durch die Verdampfung entsteht ein Druck, der zusammen mit dem Expansionsdruck der Flüssigkeit und dem Pinchdruck P^*_{p} zum Gesamtdruck wird. Die Höhe dieses Druckes, der Temperatur T und damit der Expansionsgeschwindigkeit, sind abhängig von der in den Draht eingekoppelten Energie $\int U dt$. Somit ist auch die Expansionsgeschwindigkeit u abhängig von der eingebrachten Energie [34].

$$u \approx \sqrt{k \cdot T} \quad k \equiv \text{Boltzmannkonstante}; \quad T \equiv \text{Temperatur}$$

Der Druck der den Draht umgebenden Gasatmosphäre fand bei diesen Überlegungen bisher keine Berücksichtigung. Wegen der Zunahme der Stoßprozesse mit zunehmendem Gasdruck nimmt die Expansionsgeschwindigkeit ab. Dies führt zu einer höheren Dampfdichte in der Umgebung des Drahtes und zu einer größeren Überhitzung des Dampfes.

Bei der Herstellung von Oxiden oder anderen chemischen Verbindungen kommt noch die freiwerdende Bindungsenergie hinzu, z. B. die Oxidationswärme. Sie kann, wie am Beispiel von TiO_2 in Kapitel 6.1.2 gezeigt wird, etwa 50 % der Verdampfungsenthalpie betragen.

Im Falle homogener Keimbildung, das heißt, es sind zum Prozeßbeginn keine Nukleationskeime vorhanden, kondensiert Dampf zu sehr kleinen Tropfen, deren Mindestgröße gleich der kritischen Keimbildungsgröße r_{kr} ist. Diese läßt sich aus der Änderung der freien Enthalpie ΔG eines Tropfens berechnen, der sich aus einem Oberflächen- und einem Volumenterm zusammensetzt [102].

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v$$

$r \equiv$ Radius des Tropfens

$\gamma \equiv$ Oberflächenspannung

$\Delta G_v \equiv$ Änderung der freien Energie bei Phasenumwandlungen

Ein lebensfähiger Keim entsteht dann, wenn die freie Energie ein Minimum erreicht, das

heißt, die erste Ableitung von ΔG nach r null wird. Damit wird dann r_{kr} zu $r_{\text{kr}} = -\frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_v}$.

Dies bedeutet, daß sich alle Keime, die kleiner als r_{kr} sind, wieder auflösen und daß Keime erst ab dieser Größe in der Lage sind zu wachsen.

z.B. Al_2O_3 : $\gamma = 1200 \text{ erg/cm}^2$ [102]; $\Delta G_v = 224 \text{ kcal/mol}$ [103], $M = 102 \text{ g/mol}$;

$$\rho = 3,66 \text{ g/cm}^3 \Rightarrow r_{\text{kr}} \approx 0,1 \text{ nm}$$

Die Keimbildungsrate I_v , die Menge an Keimen, die pro Zeiteinheit gebildet werden, hängt von einer Kollisionsfrequenz ν , der Anzahl der Keime n_{kr} mit kritischer Größe r_{kr} in einem Einheitsvolumen und einem Wirkungsquerschnitt A_{kr} ab. Die Kollisionsfrequenz ν wiederum ist eine Funktion des Dampfdruckes p , der Temperatur T und einer Aktivierungsenergie ΔE_v , die ihrerseits von der Unterkühlung $(T_0 - T)$ abhängt. Diese Unterkühlung hat einen großen Einfluß auf die Keimbildungsrate I_v [Abb. 11].

$$I_v = \nu \cdot n_{kr} \cdot A_{kr}; \quad n_{kr} = n \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right]$$

$$\nu \sim \frac{p}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left[\frac{\Delta E_v}{k \cdot T}\right]$$

$$\Delta E_v = \frac{\Delta H_v \cdot T_0 - T}{T_0}$$

n \equiv Anzahl aller Keime pro Einheitsvolumen
 ΔG^* \equiv freie Enthalpie zur Bildung eines Keimes mit kritischer Größe
 k \equiv Boltzmannkonstante,
 $T_0, \Delta H_v$ \equiv Temperatur, bzw. Enthalpie der Phasenumwandlung

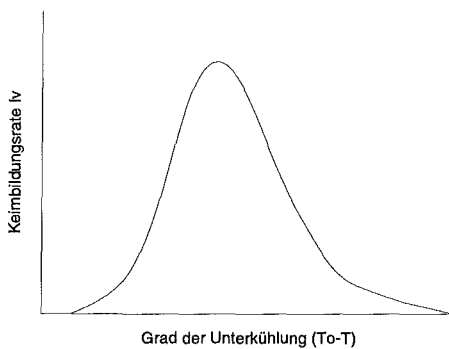


Abb. 11: Einfluß der Unterkühlung auf die Keimbildungsrate

Die Keimbildungsrate kann durch den Grad der Unterkühlung erhöht werden [Abb. 11]. Die Unterkühlung ihrerseits wird von der Expansionsgeschwindigkeit und dem Druck des Gases im Reaktionsgefäß beeinflusst. Je größer die Expansionsgeschwindigkeit und je geringer der Druck werden, desto größer wird die Unterkühlung des Dampfes und damit auch die Keimbildungsrate.

Die Höhe der Keimbildungsrate wiederum beeinflusst den Anteil von Feinstpartikeln. Je höher die Keimbildungsrate desto höher wird der Anteil an Feinstpartikeln. Ist die Keimbildungsrate jedoch niedrig, werden die wenigen gebildeten Primärpartikel durch Anlagerung und Koaleszenz weiter wachsen.

Ebenfalls von der Expansionsgeschwindigkeit und dem Druck im Reaktionsgefäß hängt die Partikelkonzentration ab. Je größer die Expansionsgeschwindigkeit und je geringer der Druck werden, desto geringer wird die Partikelkonzentration. Eine geringere Partikelkonzentration

führt zu einer schnelleren Abkühlung der entstandenen Partikel durch Wärmestrahlung. Die somit geringeren Partikeltemperaturen reduzieren zusammen mit der geringeren Partikeldichte das Wachstum der Partikel durch Koaleszenz.

Zusammenfassung der phänomenologischen Überlegungen zur Partikelbildung

Eine Steigerung der eingebrachten elektrischen Energie und damit eine höhere Expansionsgeschwindigkeit führt zu kleineren Partikeln [8]. Eine Absenkung des Umgebungsgasdruckes führt ebenso zu kleineren Partikeln (siehe Kapitel 6.1.1.2).

Der Volumenstrom, der zwischen zwei Explosionen aus dem Reaktionsraum in die Sammelstationen gelangt, ist für die Partikelgrößenverteilung der Pulver wichtig. Wird nicht die gesamte produzierte Menge an Aerosolen vor der nachfolgenden Explosion aus dem Reaktionsraum entfernt, dienen die noch verbliebenen Partikel als Kondensationskeime, was zu einem Wachstum dieser Partikel führt.

4.1.2.2.2 Beschreibung der Prozesse für $E/E_s < 1$

Diese Methode wird zur Herstellung Oxidischer Nanopulver untersucht.

Der Draht wird aufgeheizt und schmilzt. Es wird aber weniger Energie zugeführt (ungefähr 1/3), als zur Verdampfung notwendig wäre. Die Flüssigkeit wird durch Fluktuationen, spontane Dampfbildung und die herrschenden Drücke in feine Metalltröpfchen (einige μm groß) zerstäubt. Diese verbrennen in Anwesenheit von Sauerstoff und werden, da der Beitrag der Oxdationsenthalpie ausreicht, die Verdampfungsenthalpie zu überschreiten, verdampfen. Die schon bei der ersten Methode beschriebenen Prozesse von Keimbildung und Kondensation setzen ein. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden liegt in der wesentlich geringeren Dampfdichte in der Umgebung der primär erzeugten Flüssigkeitspartikel beim zweiten Teil des Prozeßverlauf, d. h. die erzeugten Partikel können nicht so stark wachsen. Einige der Schmelztröpfchen oxidieren nicht oder unvollständig und bleiben als metallischer Rest oder als große Oxidpartikel (μm) zurück.

Durch Inhomogenitäten während der Drahtexplosion verdampft auch bei einem Energieverhältniss $E/E_s < 1$ ein Teil des Drahtes. Die resultierende Partikelgrößenverteilung resultiert aus einer Überlagerung beider Vorgänge nach einer Drahtexplosion.

Morphologie der Partikel

Die Morphologie der Partikel ist unabhängig von der Herstellungsmethode, da diese keinen Einfluß auf den Prozeß der Partikelbildung, sondern nur auf die Dampfkonzentration hat.

Materialien mit niedrigem Dampfdruck wie Al_2O_3 , ZrO_2 und TiO_2 entstehen über die flüssige Phase und haben auch wegen der hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten der sehr feinen Tröpfchen sphärische Gestalt [104]. Ist der Dampfdruck hoch genug, daß die Partikel direkt aus der Dampfphase entstehen, werden facettierte Partikel erwartet [104, 105].

4.2 Kompaktieren der Nanopulver mittels Magnetpulsverfahren

4.2.1 Aufbau der Apparate und Funktionsweise

Die Anlage zur dynamischen Verdichtung feinsten Pulver mittels Magnetpulsen [Abb. 12a] ist in Zusammenarbeit mit dem Institut für Elektrophysics in Ekaterinburg entwickelt und gebaut worden. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten, einem elektrischen und einem mechanischen Teil. Der prinzipielle Aufbau ist in einem Blockschaltbild dargestellt [Abb. 12b].

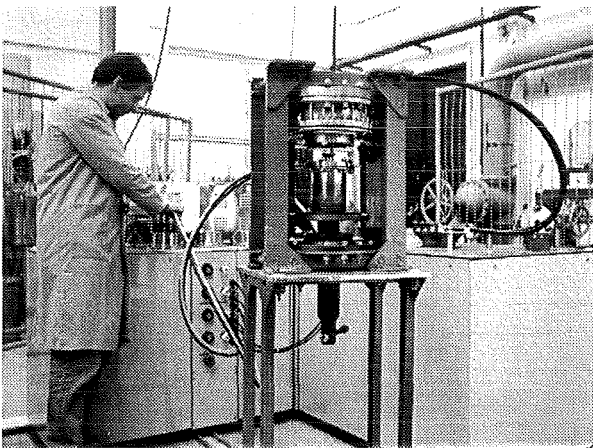


Abb. 12a: Photo der Magnetkompaktieranlage

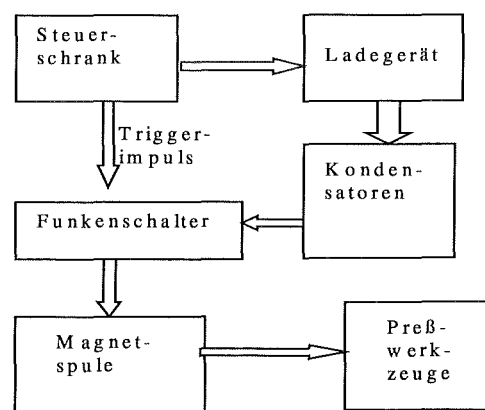


Abb. 12a: Blockschaltbild der Magnetpulskompaktieranlage

Die Kondensatoren werden durch das Ladegerät auf die Entladespannung U_0 , die am Steuerschrank vorgewählt wird, aufgeladen. Nach Erreichen der gewünschten Spannung wird durch einen Triggerimpuls, der manuell am Steuerschrank ausgelöst wird, der Funkenschalter gezündet. Die Kondensatoren entladen sich über die Übertragungsleitungen in die Spule. Das Magnetfeld der Spule induziert ein Gegenfeld in einer Flugplatte und beschleunigt diese auf eine Geschwindigkeit von ca. 20 m/s nach 200 μ s. Der so erzeugte mechanische Puls wird durch einen Transmitter auf die Stempel und über diese auf das Pulver übertragen.

Der Aufbau der elektrische Einheit und einige Kenndaten werden kurz tabellarisch beschrieben [Tabelle 2].

Komponente	Aufbau	Technische Daten
Steuerschrank	Vakuum- und Heizungsregelung Entladespannung U_0 Triggerimpuls	
Ladeinheit	Thyristorgesteuert Anschlußspannung Maximale Entladespannung Maximaler Energiebedarf Aufladedauer	400V 5 kV 5 kW < 45 s
Kondensatorbank	12 Kondensatoren, parallel geschaltet je Kondensator: max. Aufladespannung Kapazität C	5 kV 200 μ F
Funkenschalter	Offene Funkenstrecke – mit Triggerelektrode Triggerimpuls	5 kV
Übertragungsleitung	Zwei Leitung mit Wellenwiderstand (für uniaxiales Pressen) Zylindrische Presse direkt am Funkenschalter	50 Ω
Magnetspulen: Für uniaxiales Pressen	max. Entladespannung U max. Entladestrom I Magnetfeld in der Spule H max. Kraft F Dauer des Druckpulses t	3 kV 33 kA 10 T 400 kN 100 – 500 μ s
Für zylindrisches Pressen	max. Entladespannung U max. Entladestrom I Magnetfeld in der Spule H max. Druck P Dauer des Druckpulses t	3,5 kV 105 kA 40 T 0,5 GPa 100 – 200 μ s

Tabelle 2 : Beschreibung der elektrischen Einheit

Der mechanische Teil besteht aus den Preßwerkzeugen, einer Vakuumeinrichtung, einer Ausheizstation und einer Preßlingauslöseeinheit.

Zwei verschiedene Preßwerkzeuge, eine uniaxiale und eine zylindrische Form, sind an der Anlage verfügbar. Die uniaxiale Form, auch als magnetischer Hammer bezeichnet [Abb. 13a], besteht aus einer Flugplatte aus Stahl mit eingelassener Cu-Platte, einem Transmitter-Kolben, einer dreiteiligen Matrize aus wolframhaltigem Spezialstahl, einer Stützmatrize, den Stempeln und einer evakuierbaren Preßkammer. Die zylindrische Form [Abb. 13b] besteht aus einer in Epoxidharz eingegossenen Spule aus Be-Bronze, einem Cu-Röhrchen zur Pulsübertragung, einer evakuierbaren Edelstahlhülse als äußere Form und gegebenenfalls einem massiven Stahlkern zur Herstellung von Röhrchen.

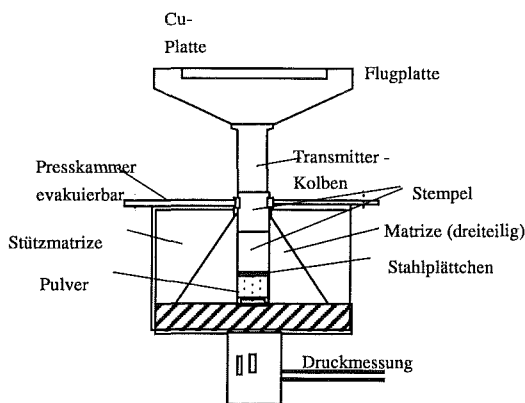


Abb. 13a: Uniaxiale Pressform

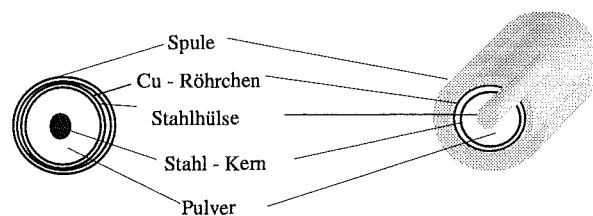


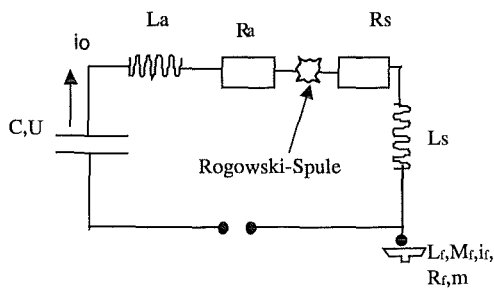
Abb. 13b: Zylindrische Pressform

Die Ausheizstation besteht aus drei Öfen mit einer maximalen Ofentemperatur von 800 °C, wobei die Proben bei einer Ofentemperatur von 600 °C ausgeheizt werden. Mit der Vakuumeinheit, die zur Evakuierung der Preßkammer während des Ausheizens und des Kompaktierens dient, kann ein Vakuum von 0,1 Pa erreicht werden.

4.2.2 Theoretische Grundlagen

4.2.2.1 Theoretische Grundlagen der Magnetpulskompaktierung

Das Ersatzschaltbild der uniaxialen Kompaktiereinrichtung ist in Abbildung 14 dargestellt.



$U_o \equiv$ Entladespannung

$C \equiv$ Kapazität der Kondensatorbank

$i_o \equiv$ Entladestrom

$i_f \equiv$ Wirbelstrom in Flugplatte

$L \equiv$ Induktivität, $R \equiv$ Widerstand

$m \equiv$ Masse der Flugplatte

$M_f \equiv$ Gegeninduktivität der Flugplatte

Indizes:

$a \equiv$ Anlage ; $s \equiv$ Magnetspule ; $f \equiv$ Flugplatte

Abb. 14: Ersatzschaltbild einer uniaxialen Magnetpuls-kompaktiereinrichtung

Zusammen mit der Bewegungsgleichung läßt sich ein Gleichungssystem mit vier Gleichungen aufstellen [86].

$$1) \quad U_o = (R_a + R_s) \cdot i_o + (L_a + L_s) \cdot \frac{di_o}{dt} + \frac{d(M_f \cdot i_f)}{dt}$$

$$2) \quad R_f \cdot i_f + L_f \cdot \frac{di_f}{dt} + \frac{d(M_f \cdot i_o)}{dt} = 0$$

$$3) \quad C \cdot \frac{dU_o}{dt} = -i_o$$

$$4) \quad m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = i_o \cdot i_f \cdot \frac{dM_f}{dx}$$

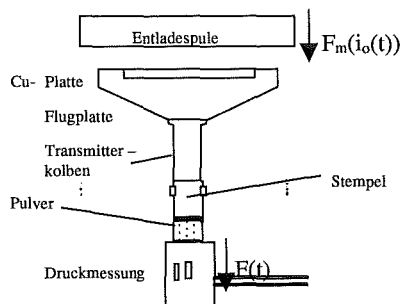


Abb.: 15: Lage der Kräfte $F_m(i_o(t))$ und $F(t)$

Eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems ist sehr aufwendig. V. Ivanov [86] hat über Fouriertransformationen die elektromagnetische Kraft $F_m(i_o(t))$ [Abb. 15] ermittelt, die über die Flugplatte beschleunigt und über die Stempel auf das Pulver wirkt.

$$F_m(i_o(t)) = \frac{i_o(t)^2}{2} \cdot L(x)$$

$i_o(t) \equiv$ gemessener Entladestrom

$L(x) \equiv$ gemessene Induktivität der Anlage, abhängig vom Abstand x der Flugplatte zur Spule

$L(x)$ wurde aus Eichmessungen ermittelt und hat in der Konfiguration der Anlage einen Wert von $1.02 \times 10^{-3} \text{ H/m}$ für $x=5 \text{ mm}$. Der die Kraft $F_m(i_o(t))$ erzeugende Entladestrom $i_o(t)$ läßt sich mit einer Rogowsky-Spule messen. Eine Rogowsky-Spule ist ein induktiver Strom-Sensor, bei dem ein Draht mit vielen Windungen zu einem Torus geformt ist [Abb. 14]. Ein sich zeitlich ändernder Strom induziert eine Spannung in der Spule, die gemessen wird. Ist der

Widerstand der Spule bekannt, kann aus der gemessenen Spannung der Strom berechnet werden.

Ein Druckaufnehmer, ausgerüstet mit Dehnmeßstreifen, DMS, die auf einem massiven Metallzylinder als Wheatstone-Brücke angeordnet sind, wurde unterhalb der Probe platziert, um die mechanische Kraft $F(t)$ [Abb. 15], die aus der elektromagnetischen Kraft $F_m(i_o(t))$ resultiert, zu bestimmen.

In Abbildung 16a ist der maximale Entladestrom i_o über der eingestellten Entladespannung U_o aufgetragen. Der Entladestrom zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Entladespannung. In Abbildung 16b sind die maximalen Druckpulse P und P_m bei Versuchen ohne Pulver über dem gemessenen Entladestrom I aufgetragen. Eine Erhöhung der Entladespannung und damit des Entladestroms bewirkt eine Zunahme des maximalen Druckpulses ($P \sim i_o^2 \sim U_o^2$).

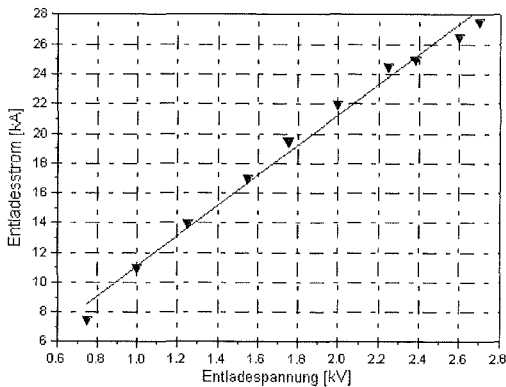


Abb. 16a: Entladestrom als Funktion der Entladespannung

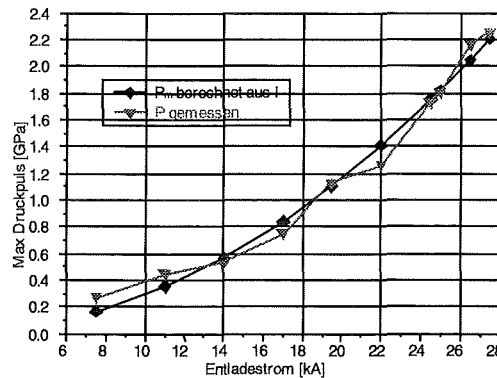


Abb. 16b: Druckpulse P und P_m als Funktion des Entladestromes

Der Druckpuls $P(t)$ und der Entladestrom $i_o(t)$ werden mit Hilfe eines Oszilloskopes aufgezeichnet. Abbildung 17 zeigt eine typische Aufzeichnung der beiden Größen während des Kompaktierens. Der Zeitunterschied zwischen den beiden Maxima von ca. $190\mu s$ resultiert aus der Flugzeit der Flugplatte und der Zeit, die der Druckpuls benötigt, um die Distanz zwischen dem Transmitterkolben und dem Druckaufnehmer zurückzulegen.

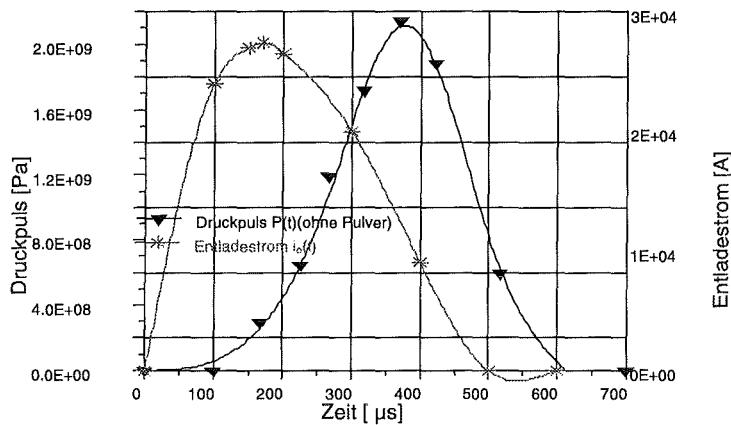


Abb. 17: Entladestrom $i_o(t)$ und Druckpuls $P(t)$ über der Zeit t bei einem Verdichtungsexperiment ohne Pulver

Der Wirkungsgrad der Anlage, d. h. die Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie, beträgt bei einer Entladespannung von 2kV ungefähr 5 – 8 %.

4.2.2.2 Beschreibung verschiedener Verdichtungsmechanismen

Eine Verdichtung von Pulvern vollzieht sich in mehreren Stufen [Abb. 18:].

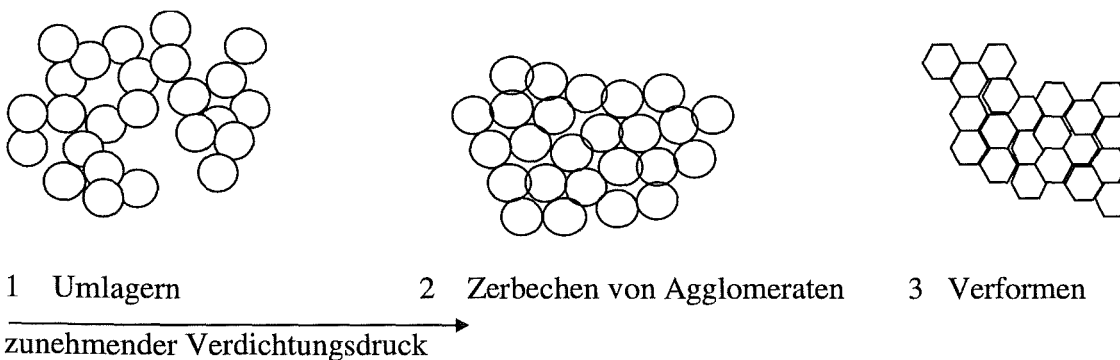


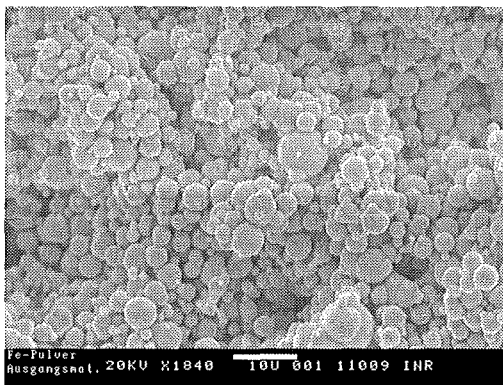
Abb. 18: Mechanismen beim Verdichten pulverförmiger Substanzen

In der ersten Stufe (1) werden die Pulverteilchen [Abb. 19a] umgelagert [Abb. 18.1, Abb. 19b]. Beim Umordnen der Teilchen hin zur dichtesten Kugelpackung, was bei einer monomodalen Teilchengrößenverteilung einer Dichte von 74 % entsprechen würde, müssen verschiedene Reibungskräfte, wie Reibung zwischen Wand und Pulver und Reibung zwischen den Partikeln, überwunden werden. Die Reibung zwischen den Partikeln nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu, da die Haltekräfte zwischen den Teilchen, z. B. van der Waals Kräfte, von der Teilchengröße abhängen. Zudem sind mehr Teilchen gleichzeitig an dem Verdichtungsprozeß beteiligt, was ebenfalls die Reibung erhöht. Die Morphologie der

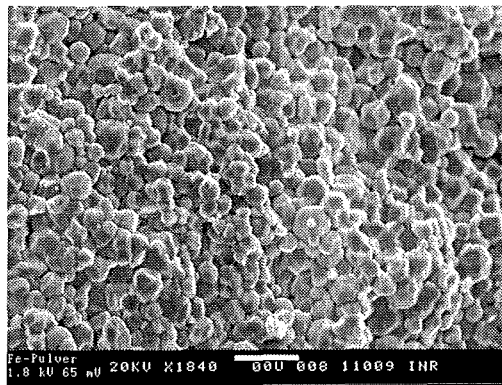
Teilchen hat auch einen Einfluß auf die Reibungskräfte. Sphärische Partikel haben eine niedrigere Reibung als nicht sphärische. Ist die Teilchengröße nicht monomodal, läßt sich eine höhere Dichte erzielen, da die feineren Teilchen in die Lücken zwischen den größeren angeordnet werden können.

Das dynamische Verdichten hat gegenüber den statischen Methoden den Vorteil, daß die im Vergleich zur Haftreibung wesentliche geringere Gleitreibung wirksam wird. Bei einer Erhöhung des Preßdruckes [Abb. 18.2] können Teilchenagglomerate zerbrochen werden.

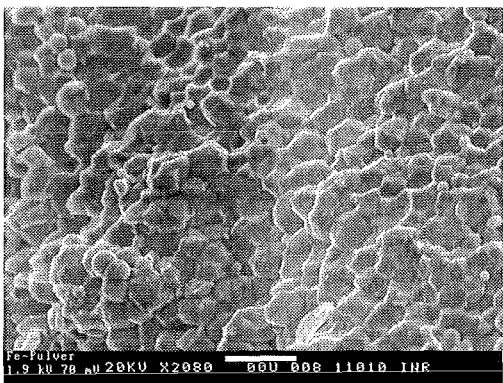
Eine weitere Zunahme des Druckes bewirkt plastisches Verformen der Teilchen und Verlagerung in die Hohlräume [Abb. 18.3, Abb. 19c] hinein, wenn der Preßdruck oberhalb der Fließgrenze des zu kompaktierenden Materials liegt. Spröde Teilchen würden bei solch hohen Drücken zerbrechen [Abb. 19d]. Kompaktiersversuche an konventionellen Eisenpulvern zeigen die verschiedenen Stufen des Verdichtens [Abb. 19]. Bei keramischen Pulvern tritt bei Raumtemperatur kein Fließen auf, was die niedrigeren erreichbaren Dichten erklärt.



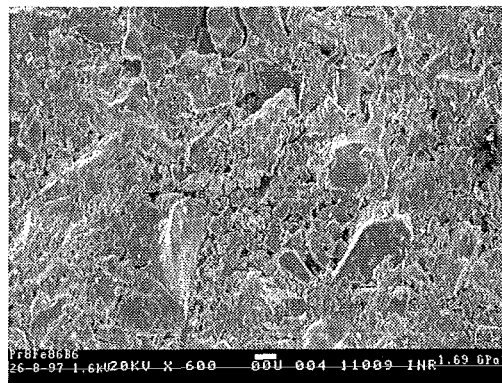
a) Pulver; Balkenlänge 10 µm



b) Druck = 2,2 GPa; Balkenlänge 10 µm;
Umordnen und Fließen



c) Druck = 2,4 GPa; plastische Deformation
Balkenlänge 10 µm



d) Druck < 2GPa.,; Sprödes Material (FePrB)
Balkenlänge 10 µm

Abb. 19: Verdichtungsmechanismen dargestellt an Eisenpulvern und spröden Teilchen

4.3 Verdichtung durch Mikrowellensintern

4.3.1 Aufbau der Apparate und Funktionsweise

Die Sinterexperimente wurden in einem neuartigen 30 GHz Gyrotron-Mikrowellen-Ofen durchgeführt. Bei 30 GHz Mikrowellenfrequenz ist die Ankopplung an keramische Materialien wie z. B. Al_2O_3 besser als bei den handelsüblichen 2,45 GHz-Anlagen [96,106]. Sinteröfen mit Gyrotrons als Mikrowellenquelle sind ebenso wie die Anlagen zur Drahtexplosion und die Magnetpulskompaktierung Hochspannungsanlagen [107]. Der prinzipielle Aufbau eines Gyrotron-Mikrowellenofens läßt sich anhand eines Blockdiagramms erläutern [Abb. 20]. Die Mikrowellen einer Frequenz von 30 GHz, besser würde man aufgrund der Wellenlänge von Millimeterwellen sprechen, werden im Gyrotron erzeugt.

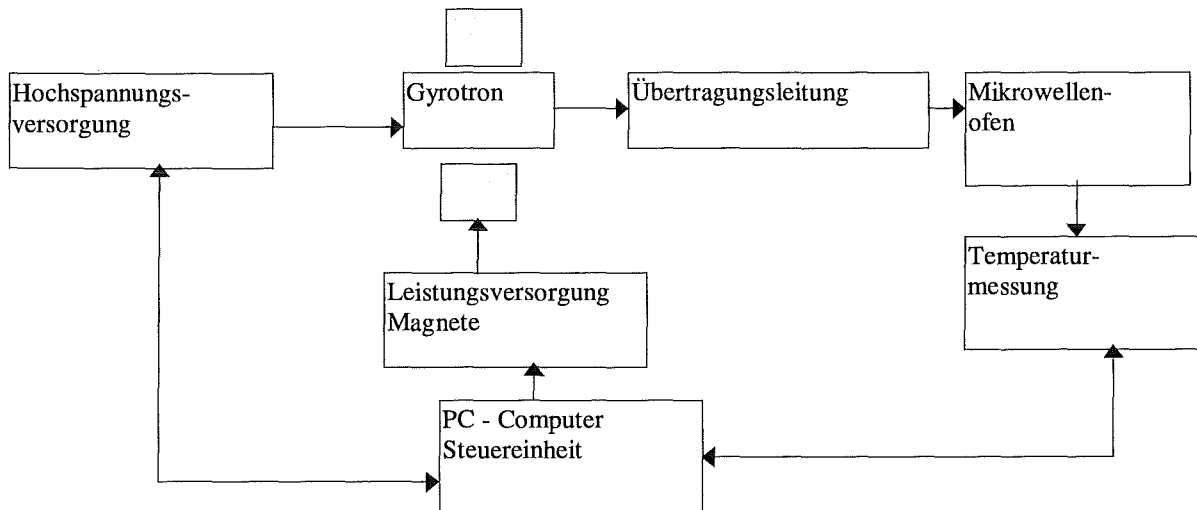


Abb. 20: Blockdiagramm einer Gyrotron-Sinteranlage [10]

Über eine quasi-optische Übertragungsleitung werden die Millimeterwellen in den Ofen eingekoppelt. Umfangreiche Berechnungen [108] führten zu einer optimierten Ofengeometrie, einem Hexagon. Durch die Verwendung eines „Moden-Rühres“, einer drehbaren Metallscheibe im Deckel des Gyrotron-Rezepienten, wird eine im zeitlichen Mittel homogene Feldverteilung im Ofen erreicht. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für homogenes Aufheizen der zu sinternden Materialien. Die Sintertemperatur wird durch eine Leistungsregelung des Gyrotrons an die gewünschten Werte angepaßt. Zur Rückkopplung wird ein mit der Probe kontaktiertes Thermoelement verwendet. Die Probe wird zur Verringerung von thermischen Abstrahlungsverlusten in Al_2O_3 -Fasermaterial eingepackt.

Das Gyrotron arbeitet bei einer Frequenz von 30 GHz im TE_{02} – Mode. Die Leistung der generierten Millimeterwellen beträgt maximal 10 kW. Das Volumen des Mikrowellenofens beträgt 100 l.

Die Vorteile einer 30-GHz-Anlage gegenüber handelsüblichen 2,45-GHz-Geräten liegen in der homogeneren Aufheizung der eingebrachten Proben durch kürzere stehende Wellen. Zudem verbessert sich die räumliche Feldhomogenität mit der Anzahl der möglichen Moden, die mit der dritten Potenz der Frequenz zunimmt. Ebenso nimmt die absorbierte Mikrowellenleistung proportional zur Frequenz und proportional zum Verlusttangens zu. Da dieser bei vielen Materialien auch proportional zur Frequenz ist, wird die Leistungseinkopplung bei 30 GHz um den Faktor 100 besser als bei 2,45 GHz [11].

Die Vorteile des Mikrowellensinterns gegenüber dem Sintern in konventionellen Öfen sind darauf zurückzuführen, daß die Mikrowellenleistung volumetrisch in die Probe eingekoppelt und von dieser absorbiert wird. Die Probe wird somit im gesamten Volumen gleichzeitig geheizt. Bei konventionellen Öfen wird die Wärmestrahlung an der Oberfläche absorbiert und über Wärmeleitung in das Volumen des Körpers abgegeben. Das führt zu Temperaturgradienten während des Aufheizvorganges und diese erzeugen mechanische Spannungen im Sinterkörper. Zur Vermeidung von Temperaturgradienten müssen Proben in konventionellen Sinteröfen langsam auf die Sintertemperatur aufgeheizt werden, um unzulässige Spannungen zu vermeiden. Gerade für die Sinterung nanokristalliner Teilchen ist jedoch ein schnelles Aufheizen auf die gewünschte Sintertemperatur interessant, um das Kornwachstum so gering als möglich zu halten.

4.3.2 Grundlagen des Festkörpersinterns

Die Oberflächenenergie und die Energie der Korngrenzenflächen liefern einen positiven Beitrag zur freien Enthalpie des Grünkörpers. Beim Sintern wird nun der Werkstoff versuchen, die freie Enthalpie zu verringern [109], d. h., er versucht die Korngrenzenanteile und die Oberfläche zu minimieren. Die Korngrenzenflächen und die Oberfläche korrelieren beide direkt mit den Korn - bzw. Partikelgrößen.

Im allgemeinen wird das Sintern in drei Stufen unterteilt: die Sinterhalsbildung, die mit einer maximalen Verdichtung von 2 % einhergeht, die Zwischenstufe bis etwa 92 % Dichte und die Endstufe, die durch den Übergang von offener zu geschlossener Porosität gekennzeichnet ist.

Zwei Ansätze können das Sintern anschaulich beschreiben. Mikroskopisch betrachtet haben gekrümmte Oberflächen einen veränderten Anteil an Leerstellen $C(r)$.

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left\{\frac{2 \cdot \gamma \cdot \Omega}{rkT}\right\}$$

$\gamma \equiv$ Oberflächenenergie; $\Omega \equiv$ Leerstellenvolumen
 $k \equiv$ Boltzmannkonstante; $T \equiv$ Temperatur
 $r \equiv$ Krümmungsradius der Partikel,
 konvexe Fläche mit $r > 0$

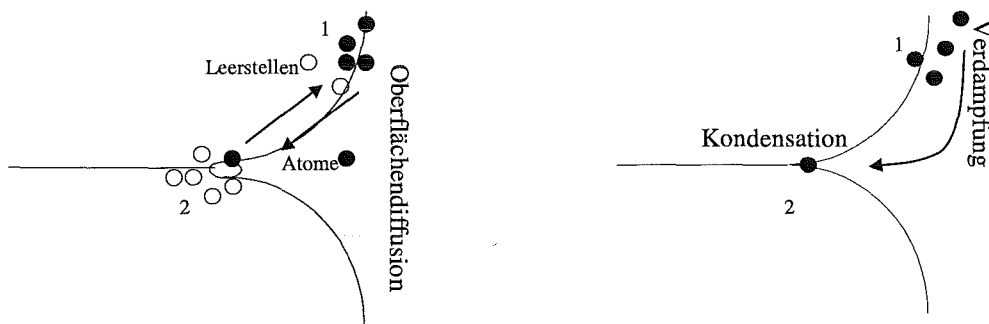
Gibbs-Thomson Gleichung

Durch die unterschiedliche Leerstellenkonzentration [Abb. 21a] an der Kornoberfläche (1) und im Zwickel zwischen den Körnern (2) kommt es zu einem Nettostrom von Leerstellen hin zur Oberfläche und damit zu einem entgegengesetzten Strom von Atomen in den Zwickel [110]. Diese Oberflächendiffusion führt zu einem Wachstum eines Sinterhalses, aber nicht zu einer Verdichtung. Der Dampfdruck ist umgekehrt proportional dem Krümmungsradius r [Abb. 21b]. Verdampfungs- (1) und Kondensationsprozesse (2) führen ebenfalls zu einem Wachstum des Sinterhalses, ohne Verdichtung des Körpers.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot M \cdot \gamma}{\rho \cdot R \cdot T} \cdot \frac{1}{r}$$

$\gamma \equiv$ Oberflächenenergie; $\rho \equiv$ Dichte
 $M \equiv$ Molgewicht; $R \equiv$ universellen Gaskonstante
 $T \equiv$ Temperatur; $r \equiv$ Krümmungsradius
 $p \equiv$ Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche
 $p_0 \equiv$ Dampfdruck über einer ebenen Fläche

Kelvin Gleichung



a)

b)

Abb. 21: Veranschaulichung der a) Gibbs-Thomson Gleichung; b) Kelvin Gleichung

Durch den Unterschied im Dampfdruck an der Stelle 1 im Vergleich zur Stelle 2 [Abb. 21b] entsteht ein Fluß von Atomen hin zum Zwickel. Beide Mechanismen verdeutlichen auch den

Einfluß der Korngröße auf die Sinteraktivität. Je kleiner die Körner sind, desto höher ist der Dampfdruck und die Leerstellenkonzentration.

Leerstellen diffundieren jedoch auch entlang der Korngrenzen und durch das Gitter. Die Korngrenzen- und Volumendiffusion sind die beiden Sinterprozesse, die zum Schrumpfen beitragen.

R. L. Coble [110] hat die Verdichtung keramischer Pulver durch Volumen- und Korngrenzendiffusion untersucht und beschrieben. In beiden Prozessen ist ein deutlicher Einfluß der Korngröße auf das Verdichtungsverhalten vorhanden.

Die relative Verdichtung $\Delta\rho$ ist bei Sinterprozessen, die durch Volumendiffusion dominiert werden, umgekehrt proportional der dritten Potenz der Korngröße r . Ist die Korngrenzendiffusion der vorherrschende Mechanismus, steigert sich die Abhängigkeit auf die vierte Potenz.

Verdichtung - Volumendiffusion

$D \equiv$ Diffusionskoeffizienten,

$$\Delta\rho \approx \frac{D_v}{T \cdot r^3} \cdot t$$

$r \equiv$ Korngröße

$T \equiv$ Sintertemperatur,

Verdichtung – Korngrenzendiffusion

$t \equiv$ Sinterdauer

$$\Delta\rho \approx \frac{D_{gb}}{T \cdot r^4} \cdot t$$

Indizes: $v \equiv$ Volumen, $gb \equiv$ Korngrenze

Die Diffusionskoeffizienten D_v und D_{gb} sind abhängig von der Temperatur T und einer Aktivierungsenergie Q , was durch eine Arrheniusgleichung ausgedrückt wird.

$$D = D_0 \cdot \exp\left\{-\frac{Q}{R \cdot T}\right\}$$

Eine hohe Aktivierungsenergie Q bedeutet, daß Sintervorgänge erst bei hohen Temperaturen merklich einsetzen. Die verschiedenen Sintermechanismen haben unterschiedliche Aktivierungsenergien und damit unterschiedliche Temperaturzonen, in denen sie dominieren. Durch die Wahl der Sintertemperatur kann die Verdichtung und das Kornwachstum gesteuert werden. Die Prozesse, die zum Verdichten beitragen, haben meist eine hohe Aktivierungsenergie [111]. Die Verdampfung und Kondensation beginnt wegen des Dampfdruckes, insbesondere bei so feinen Partikeln wie Nanopulvern, bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen.

Die Porengrößen und das Gesamtporenvolumen und die davon bestimmte Grundichte sind ebenfalls entscheidende Sinterparameter. Eine hohe Grundichte erhöht anschaulich die Zahl und Größe der Kontaktflächen. Dadurch steigt die Zahl der möglichen Diffusionspfade an,

was letztlich das Sintern beschleunigt. Poren, die größer als die umgebenden Körner sind und konkave Seitenflächen haben, werden wachsen, solche, die kleiner als die umgebenden Körner sind und konvexe Seitenflächen haben, werden schrumpfen [98]. Liegen die Poren an einer Korngrenze, können sie diese festhalten, wenn ihre Beweglichkeit der Beweglichkeit der Korngrenze ähnlich ist [109]. Es findet dann kein Kornwachstum statt. Einen ähnlichen Effekt haben auch Fremdatome. Im Bereich der geschlossenen Porosität, im Endstadium des Sinterns, bei einer Dichte von $> 92\%$ der theoretischen Dichte, wird die Beweglichkeit der Korngrenzen höher als die der Poren. In dieser Phase wachsen die Körner deshalb deutlich an. Sintern unter Luft bewirkt, daß die Luft in den Poren, bei Erreichen der geschlossenen Porosität, eingeschlossen wird. Diese Luft, die bekanntlich zu 80% aus N_2 besteht, muß durch das Gitter diffundieren können. Bei Al_2O_3 z. B. ist die Diffusionsgeschwindigkeit von N_2 so gering, daß beim Sintern an Luft nie eine völlig Porenfreiheit, d. h., eine 100% dichte Probe, erreicht werden kann.

5 Untersuchungsmethoden

5.1 Mikroskopie

Die Größe der erzeugten Pulverteilchen und die Korngröße der gepreßten und gesinterten Körper liegen im Bereich weniger nm bis einiger μm . Da die laterale Auflösung eines Mikroskops [Anhang 2] im Größenbereich der Partikel sein muß, werden Elektronenmikroskope für die optischen Untersuchungen eingesetzt. Die Pulver wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), die Grün- bzw. Sinterkörper mit Rasterelektronenmikroskopen (REM) untersucht.

Drei Rasterelektronenmikroskope wurden für die Analysen eingesetzt. Ein REM der Firma Philips vom Typ PW663201XL mit „warmer“ Feldemission wurde vom Institut für Nukleare Entsorgung INE zusammen mit einem Betreiber zur Verfügung gestellt. Es hat eine theoretisches Auflösungsvermögen von 2 nm. Das REM am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik INR von Leitz, Typ AMR 1000 mit Wolfram Kathode, hat eine Auflösung, bei guter Justage, von 100 nm und das REM von der Hauptabteilung Versuchstechnik, Abteilung Heiße Zellen, der Firma Jeol, Typ JSM 6300, eine Auflösung im Bereich 30 nm. An diesen Mikroskopen wurden hauptsächlich Bruchflächen von Grün- und Sinterkörpern untersucht. Die Körper wurden vor den Aufnahmen zumeist frisch gebrochen, da eine Schicht von Adsorbaten, die sich immer an Oberflächen bildet, die der Umgebungsluft ausgesetzt sind, die Qualität der Aufnahmen deutlich verschlechtert. Sorgfalt bei der Probenpräparation ist wichtig, um keine Artefakte zu sehen.

Keramische Proben wurden, da sie nicht ausreichend leitfähig sind, nach dem Brechen mit leitfähigen Materialien beschichtet, um Aufladungen zu vermeiden. Die im Leitz AMR 1000 untersuchten Proben wurden mit Au beschichtet. Da Gold eine Tendenz zur Clusterbildung in der Größenordnung von 50 nm hat, kommt diese Methode für die Geräte mit besserer Auflösung nicht in Betracht. Diese Proben wurden dann entweder mit AuPd oder mit Cu beschichtet.

Mikroskopische Analysen polierter Flächen wurden ebenfalls durchgeführt. Die Proben wurden dazu in eine unter UV-Licht aushärtende Masse der Firma Kulzer Technovit 2000LC eingebettet und mit immer feiner werdender Diamantpaste auf einer Struers –Schleif- und Poliermaschine des Typs Planopol geschliffen. Poliert wurde auf derselben Maschine mit Poliertüchern und Diamantsuspensionen mit immer feinerer Körnung. Die Proben wurden nach jedem Schleif- und Poliergang im Ultraschallbad gesäubert.

Zur Herausarbeitung der Korngrenzen wurden Festkörper aus Al_2O_3 in kochender Phosphorsäure 3 min lang bei einer Temperatur von 210 °C geätzt. TiO_2 wurde thermisch an Luft bei 800 °C für 5 min geätzt.

Die Pulver zur Untersuchung im TEM wurden in Ethanol suspendiert und 5 min lang im Ultraschallbad dispergiert. Diese Suspension wurde mit einer Pipette auf den Objektträger, ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupferdrahtgeflecht, aufgebracht und dann ins Mikroskop eingeschleust. Das TEM der Firma JEOL, JEM – 2000 – FX, hat eine LaB6 Elektronenkanone. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV betrieben. Eine gute Justage erlaubt damit die Auflösung von nanometergroßen Objekten.

5.2 BET – Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der hergestellten Pulver wurde die BET - Methode [112] eingesetzt. Die Messung der spezifischen Oberfläche beruht auf der Physisorption von Gasmolekülen. Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgt durch Volumenbestimmung des adsorbierten Stickstoffgases.

Umfangreiche Herleitungen [Anhang 3] erlauben die Aufstellung der BET-Gleichung in ihrer endgültigen Form

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P}{P_o} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

$W \equiv$ Masse des Adsorbats

$W_m \equiv$ Masse des Adsorbats einer Monolage

$P \equiv$ Druck, bei dem die Adsorption gemessen wird

$P_o \equiv$ Umgebungsdruck

$C \equiv$ Konstante

Die graphische Darstellung dieser Funktion ergibt eine Gerade mit einer Steigung s und einem Schnittpunkt i mit der Ordinate.

$$s = \frac{C-1}{W_m \cdot C}$$

$$i = \frac{1}{W_m \cdot C}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich dann die Masse W_m , die in einer Monolage adsorbiert wird, und die Konstante C berechnen.

Die spezifische Oberfläche S_t errechnet sich aus der Masse W des Adsorbats und einigen Konstanten [Gleichung 8, Anhang 3]. Aus dieser Oberfläche läßt sich mit der Annahme sphärischer Objekte die mittlere Teilchengröße d berechnen.

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_t}$$

$\rho \equiv$ Dichte der Probe

Die BET-Messungen wurden an einem Quantasorb 2 der Firma Quantachrom Co. durchgeführt. Die Messungen erfolgen rechnergesteuert, so daß keine manuellen Eingriffe nach Start der Messung erforderlich sind. Das Gerät ist mit zwei Ausheizstationen bestückt, die vollautomatisch durch den Rechner kontrolliert werden.

Durchführung der Messung:

Die Pulver bzw. Festkörper werden in einen Glaskolben eingefüllt. Das Gewicht des Glaskolbens wird vor und nach der Befüllung bestimmt. Die Menge des einzufüllenden Pulvers sollte so gewählt werden, daß die zu messende Gesamtoberfläche nicht signifikant den Wert von 1m² unterschreitet. Der Glaskolben wird an die Ausheizstation montiert und automatisch evakuiert. Die Kühlfalle des Geräts sollte dabei immer ausreichend mit flüssigem Stickstoff gefüllt sein, da die Meßergebnisse sonst nicht korrekt sind. Typisch für die Nanopulver ist eine Ausheizdauer von drei Stunden bei einer Temperatur von 300 °C. Dabei verlieren die Pulver durch Desorption von Oberflächenbeladung zwischen 3 und 5 % Gewicht. Zur Messung wird der ausgeheizte Glaskolben samt Inhalt an die Meßstation angeflanscht, und der Rechner übernimmt die weitere Steuerung. Zur Verringerung des Totvolumens wird vorher zusätzlich ein Glasstab in das Gefäß eingebracht.

Das Standardmeßverfahren ist die Fünf-Punkt-Methode. Bei fünf verschiedenen Drücken im Bereich P/P₀ von 0.05 und 0.35 wird die adsorbierte Menge W des Stickstoffes gemessen und als BET - Gerade aufgetragen. Nach Beendigung der Messungen wird der Glaskolben gewogen und die tatsächliche Pulvermenge bestimmt. Im Analyseprogramm wird die so bestimmte Pulvermenge eingetragen, und das Programm berechnet aus Steigung und Ordinatenschnittpunkt der BET - Gerade die spezifische Oberfläche der Pulver. Die ebenfalls berechnete Konstante C kann zur Überprüfung der Korrektheit einer Messung verwendet werden. Für Werte von C zwischen 50 und 200 ist die Messung realistisch. Für Werte zwischen 1 und 20 sind die gemessenen Werte der spezifischen Oberfläche zweifelhaft.

5.3 Dichtebestimmung

Die Dichte der gepreßten und gesinterten Körper wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die geometrische Methode wurde hauptsächlich für Grünkörper, die Auftriebsmethode bei gesinterten Körpern angewandt. Die Auftriebsmethode ist bei unregelmäßig geformten Körpern (Bruchstücke) deutlich genauer als die geometrische. Die Dichte ρ eines Körpers ist das Verhältnis seiner Masse m zu seinem Volumen V.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Die Masse m lässt sich leicht mit einer geeigneten Waage bestimmen. Für diesen Zweck wurde eine Waage von Sartorius AC211S mit einer Genauigkeit von 0,001mg eingesetzt. Die Masse eines beim Kompaktieren verwendeten Stahlrings m_s und seine geometrischen Maße wie Höhe h_s , Wandstärke (d_a-d_i) und Durchmesser d_a wurden vor dem Kompaktieren bestimmt. Das Volumen V des Körpers wird bei der geometrischen Methode durch Messen der geometrischen Größen, wie Durchmesser d und Höhe h , bestimmt. Das Volumen der zylindrischen Körper errechnet sich dann wie folgt:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h$$

Von diesem Gesamtvolumen wird dann das Volumen V_s des Stahlrings subtrahiert.

$$V_s = h_s \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (d_a - d_i)^2$$

Die Dichte des Körpers berechnet sich nach der geometrischen Methode wie folgt:

$$\rho = \frac{(m_k - m_s)}{(V - V_s)}$$

Poröse Körper müssen vor dem Eintauchen in die Flüssigkeit gegen das Eindringen derselben geschützt werden. Dies kann durch die Verwendung von Paraffin oder das Aufbringen einer dünnen Lackschicht geschehen.

Zuerst wird das Gewicht der Probe an Luft m_l bestimmt. Die Probe wird dann in Paraffin getaucht, sorgfältig abgewischt und abgeblasen, um alle Paraffinreste von der Oberfläche zu entfernen. Dann wird das Gewicht der infiltrierten Probe m_{lp} bestimmt. Als nächstes wird die Probe in Wasser, dessen Oberflächenspannung mit einem Tropfen Benetzungsmittel verringert wurde, gewogen und m_w bestimmt.

Die Dichte der Probe lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\rho = \frac{m_l \cdot \rho_{\text{wasser}}}{m_{lp} - m_w}$$

Die Genauigkeit der Messung hängt von der Masse der Probe ab und sollte bei sorgfältiger Ausführung im Bereich einiger Prozent liegen.

5.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenfeinstrukturanalyse wurde zur Untersuchung der Phasen, der Phasenänderungen und der Korngrößen eingesetzt. Die Streuung und Reflexion von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen eines Kristalls [113] erlauben Rückschlüsse auf den Aufbau, die Struktur und

die Größe des Kristalls. Die Bragg - Bedingung für Beugung den Netzebenenabstand des Kristallgitters lautet:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

mit λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlen
 d = Netzebenenabstand der Gitterebene
 θ = Beugungswinkel

Das verwendete Diffraktometer der Firma Rich Seifert vom Typ Isodebeyflex 2002 ist mit einer Cu - Feinfokusröhre ausgestattet, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA betrieben wird. Sie emittiert Cu-K α -Strahlung. Da ohne Monochromator gemessen wird, muß der Einfluß des K α_2 -Anteils bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Messungen wurden alle im „2 Theta zu Omega“ Modus mit Zählrohrgoniometer durchgeführt. Die Pulver wurden auf einen Probenträger in einer Schichtdicke von ca. 2mm aufgetragen und mit einem Glasobjektträger geglättet. Grünkörper und gesinterte Körper wurden in einen speziellen Probenträger eingesetzt, der eine exakte Nivellierung der Oberfläche erlaubt.

Durch eine Analyse der Lage und der Intensitätsverhältnisse aller Linien läßt sich das Kristallgitter und damit die Phase des Materials bestimmen. Über die Linienbreite kann die Kristallitgröße berechnet werden. Die zur Auswertung notwendigen Analysen des gemessenen Spektrums, wie Abzug des Untergrunds, Linienanalyse und Glättung, werden vom Auswerteprogramm des Röntgencomputers übernommen.

Die Analyse der Phasenumwandlungen bei TiO₂ von Anatas in Rutil und die Bestimmung des Verhältnisses erfolgt durch eine rechnerische Auswertung der Intensitätsverhältnisse $I_A / 101 /$ zu $I_R / 110 /$. Eine der Literatur entnommen Eichmessung erlaubt die Bestimmung des Anatas-Anteil bei einem Rutilanteil >10 % wie folgt [114]:

$$f = \frac{1}{1 + 1,265 \cdot \frac{I_R}{I_A}}$$

Eine quantitative Phasenanalyse des Al₂O₃ ist aufgrund der relativ schwachen Linien und des unterschiedlichen Reflexionsverhaltens der Gitterebenen nicht genügend zuverlässig und wurde im Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht durchgeführt. An ZrO₂-Pulvern wurde in Ermangelung einer exakten Eichmessung ebenfalls keine quantitative Phasenanalyse durchgeführt.

Die Größe r der Kristallite wurde über die Linienverbreiterung aus der Debey Scherrer Formel bestimmt.

$$r = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B_0 \cdot \cos \theta}$$

mit $B_0 =$ Halbwertsbreite des Röntgenlinie

Dabei bleiben andere Einflüsse auf die Linienverbreiterung, wie Eigenspannungen und Fehlstellen, unberücksichtigt. Bei Pulvern kann dies zu einer Überschätzung der Korngröße führen, weshalb die Methode nur bedingt eingesetzt wurde. Bei Sinterkörpern sollten aufgrund der Temperatureinwirkung keine Eigenspannung mehr vorhanden sein. Die gemessene Halbwertsbreite B_0 muß durch einige Rechenschritte korrigiert werden, bevor sie in die Debey-Scherrer-Gleichung eingesetzt werden kann. So wird die vom Instrument hervorgerufene Linienverbreiterung und die $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ - Trennung rechnerisch [115] vorgenommen.

5.4 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie erlaubt das Bestimmen von Porengrößenverteilungen in Festkörpern. Makroporen mit $d > 50$ nm und Mesoporen $2\text{nm} < d < 50$ nm können damit gemessen werden [116]. Die Bestimmung der Porengröße r erfolgt mit der Washburn-Gleichung, deren Herleitung in Anhang 4 beschrieben ist.

$$r = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P}$$

$\gamma \equiv$ Oberflächenspannung

$P \equiv$ Druck

$\theta \equiv$ Benetzungswinkel

Ein Quecksilberporosimeter erlaubt das stufenweise Erhöhen des Druckes unter gleichzeitiger Bestimmung des in die Probe eingedrungenen Quecksilbervolumens. Die Porengröße kann aus dem Druck, der zum Befüllen der Poren notwendig ist, das Porenvolumen aus dem eingedrungenen Quecksilbervolumen bestimmt werden.

Durchführung der Messung:

Vor der eigentlichen Messung werden die Gewichte der Probe und des Meßkolbens bestimmt. Nach dem Einfüllen der Probe in den Kolben wird dieser evakuiert, mit Quecksilber gefüllt und gewogen. Die Messung von Poren > 2 μm wird in einer Niederdruckstation durchgeführt. Der Druck wird automatisch auf 0,35 MPa erhöht und das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers über einen kapazitiven Meßfühler bestimmt. Das Mindestvolumen der Probe sollte $> 0,5$ cm^3 betragen, um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen. Da die zu messenden Proben kleiner waren, ist die Aussagekraft der Niederdruckmessung fraglich.

Der Meßkolben wird dann an die Hochdruckstation angeflanscht. Dort wird der Druck automatisch bis auf 400 Mpa erhöht. Eine typische Eindringkurve ist in Abb. 22 dargestellt. Der Druck wird dabei an jedem Meßpunkt so lange konstant gehalten, bis kein weiteres Quecksilber mehr in die Poren eindringt. Das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers wird zu jedem Druck aufgezeichnet. Damit läßt sich dann die Porengrößenverteilung und daraus die Gesamtporosität berechnen.

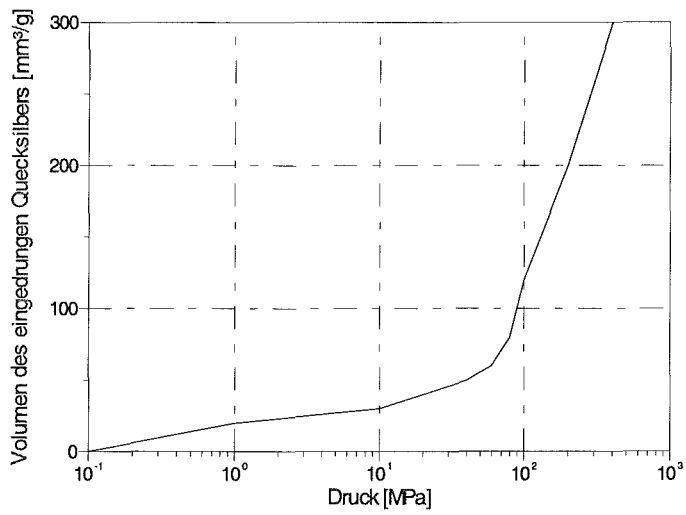


Abb. 22: Eindringenes Quecksilbervolumen über dem Druck bei einer Al₂O₃ Probe

6. Ergebnisse

6.1 Eigenschaften von Pulvern erzeugt durch Drahtexplosion

6.1.1 Oxidische Pulver

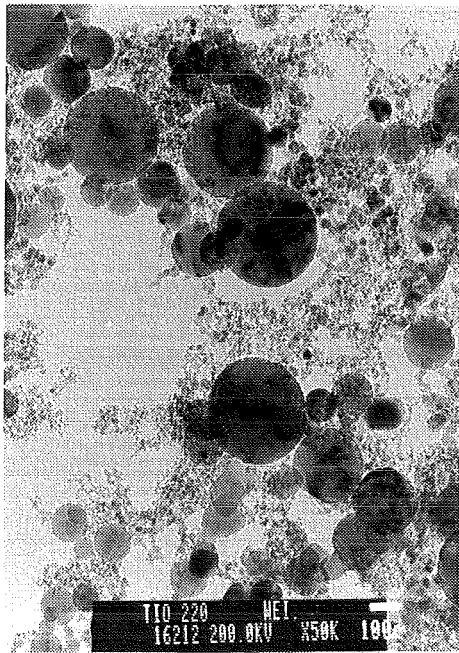
Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Versuchsparameter wurden ausschließlich bei der Herstellung oxidischer Nanopulver durchgeführt. Diese Pulver wurden hinsichtlich Morphologie, Kristallstruktur und Größe untersucht.

Die mit der Drahtexplosionsmethode hergestellten oxidischen Pulver haben sphärische Morphologie. Die Reinheit der Pulver ist im wesentlichen durch die Reinheit der Drähte bestimmt [117]. Mit der Drahtexplosion hergestelltes Al_2O_3 und ZrO_2 sind beide weiß, wenn kein Metallanteil vorhanden ist. TiO_2 jedoch ist leicht graugefärbt. Diese Farbe deutet auf einen zu geringen Oxidationsgrad hin [118], d. h. das TiO_2 ist leicht unterstöchiometrisch. Quantitative Aussagen über den Oxidationsgrad und die Stöchiometrie können wegen fehlender analytischer Möglichkeiten nicht getroffen werden. Die Ausbeute der Feinstfraktion ("E-Filter") beträgt im Mittel für die drei Pulversorten 7-13 %, dies entspricht einer Produktionsrate von ~100 g/h bei störungsfreiem Betrieb. Die tatsächlich hergestellte Menge an Feinstpulver, ca. 30 % der Gesamtmenge, kann bislang noch nicht vollständig von dem Grob-Pulver getrennt werden. Eine genaue Beschreibung der Experimente ist im Anhang 5.1 gegeben.

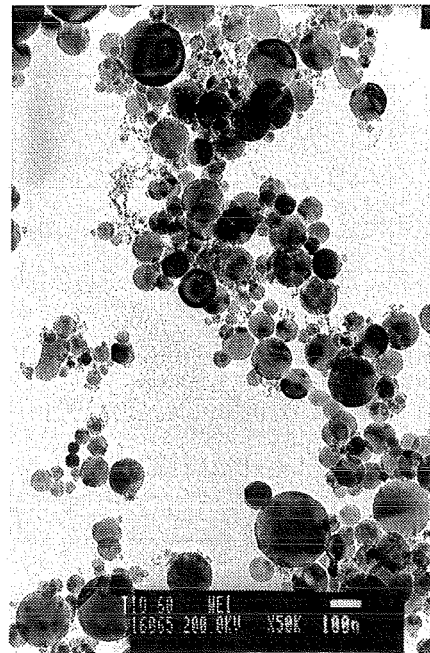
6.1.1.1 Einfluß des Verhältnisses E/E_s auf die Pulverqualität

Bei der Herstellung oxidischer Nanopulver lassen sich zwei Betriebsarten hinsichtlich des Verhältnisses E/E_s von eingebrachter Energie E zur Sublimationsenergie des Drahtes E_s unterscheiden (siehe Kapitel 4.1.2). Bei einem Verhältnis $E/E_s < 1$ entsteht eine große Zahl sehr kleiner Oxidpartikel ($< 20\text{nm}$), wie in Abbildung 23a deutlich zu erkennen ist. Diese Feinstpartikel sind nahezu nicht vorhanden [Abb. 23b], wenn die zugeführte Energie größer wird als die Sublimationsenergie des Drahtes. Ursache dafür ist, daß diese Feinstpartikel in einem Sekundärprozeß durch die Oxidation kleiner Schmelztröpfchen entstehen (siehe Kapitel 4.1.2.2). Aus einem Vergleich der beiden TEM-Aufnahmen [Abb.23a,b] wird deutlich, daß bei einem Verhältnis $E/E_s < 1$ die Anzahl der Partikel $< 20\text{ nm}$ zunimmt, die Größe der großen

Partikel jedoch auf > 150 nm ansteigt. Bei einem Verhältnis $E/E_s > 1$ [Abb. 23b] sind selbst die größten Partikel < 100 nm.



a) $E/E_s < 1$ (nach Separation) 100 nm



b) $E/E_s > 1$ 100 nm

Abb. 23: TEM-Aufnahme von TiO_2 -Pulver hergestellt mit zwei verschiedenen Verhältnissen von eingebrachter Energie zur Sublimationsenergie E/E_s , Vergrößerung 50000 fach

Dieser Zusammenhang gilt für die Herstellung aller Oxide, wie z. B. TiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 . Die für die Herstellung sehr feiner Pulver zu bevorzugende Betriebsart mit einem Verhältnis $E/E_s < 1$ hat den Nachteil, daß einige der in der ersten Stufe des Prozesses entstehenden Metalltröpfchen [Abb. 24] nicht vollständig oder überhaupt nicht in Oxid umgewandelt werden. Diese Partikel müssen aus dem Pulver separiert werden. Bei einem Verhältnis $E/E_s > 1$ entstehen nahezu keine Metalltröpfchen. Eine Analyse der Röntgenspektren [Abb. 25] zeigt, daß in dem Pulver mit einem Verhältnis $E/E_s < 1$ - neben γ - und δ - Al_2O_3 - Metall und α - Al_2O_3 vorhanden sind. Im Gegensatz dazu findet sich in einem Pulver hergestellt mit einem $E/E_s > 1$ kein Metall und kein α - Al_2O_3 . Aus der hohen Intensität der Al-Metall-Linie in Abbildung 25 kann nicht auf einen hohen Metallanteil geschlossen werden, da die Intensität der Röntgenreflexe bei kubischen Gittern (Al-Metall) wesentlich höher sind als bei orthorombischen (γ - und δ - Al_2O_3) [113]. Der Metall-Anteil beträgt bis zu 5 % des gesamten Pulvers [34].

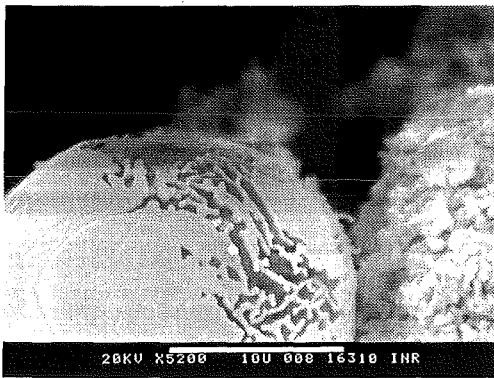


Abb. 24 : REM – Aufnahme von unvollständig oxidierten Zr-Metalltröpfchen;

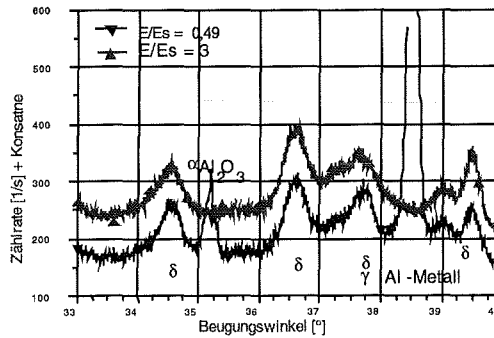


Abb. 25: Röntgenspektren von Al₂O₃ Pulver

Die Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Al₂O₃-Pulver nach der BET-Methode [Tabelle 3] belegen den Einfluß der eingebrachten Energie. Eine Reduzierung der eingebrachten Energie von 68 % auf 42 % der zur Sublimation notwendigen Energie bewirkt eine Verdoppelung der spezifischen Oberfläche und damit eine Halbierung des mittleren Partikeldurchmessers. Die Pulver wurden alle bei Umgebungsdruck hergestellt.

Material	E/E _s	spezifische Oberfläche [m ² /g]	berrechner mittlerer Partikeldurchmesser [nm]
Al ₂ O ₃ E-Filter	0,37	115	14
Al ₂ O ₃ –“–	0,42	105	16
Al ₂ O ₃ –“–	0,49	80	19
Al ₂ O ₃ –“–	0,58	77	22
Al ₂ O ₃ –“–	0,69	53	31
Al ₂ O ₃ –“–	0,72	36	45
Al ₂ O ₃ gesamt	1,68	27	60
Al ₂ O ₃ –“–	3	26	63

Tabelle 3: Einfluß der eingebrachten Energie auf die spezifischen Oberfläche

Eine weitere Erhöhung der eingebrachten Energie über die Sublimationsenergie hinaus hat keinen signifikanten Einfluß auf die spezifische Oberfläche der erzeugten Pulver [Tabelle 3]. Anhand des Intensitätsverhältnisses der kombinierten γ - δ -Linie zur reinen δ -Linie kann eine Änderung in der Phasenzusammensetzung erkannt werden [Abb. 26]. Das Verhältnis von γ -

zu δ - Al_2O_3 steigt mit zunehmendem Energieeintrag in den Draht. TEM- Aufnahmen [Abb. 27] zeigen, daß die Anzahl der über den Zweistufenprozeß erzeugten Feinstpartikel geringer wird mit Zunahme der Energie. Daß überhaupt Feinstpartikel über den Zweistufenprozeß erzeugt werden, obwohl der Energieeintrag größer ist als zur vollständigen Sublimation des Drahte notwendig, liegt an dem inhomogenen Charakter des Aufheizvorgangs, insbesondere bei dicken Drähten. Da die spezifische Oberfläche nicht abnimmt, müssen die großen Oxidpartikel ($>20\text{nm}$) kleiner werden [Abb. 27b].

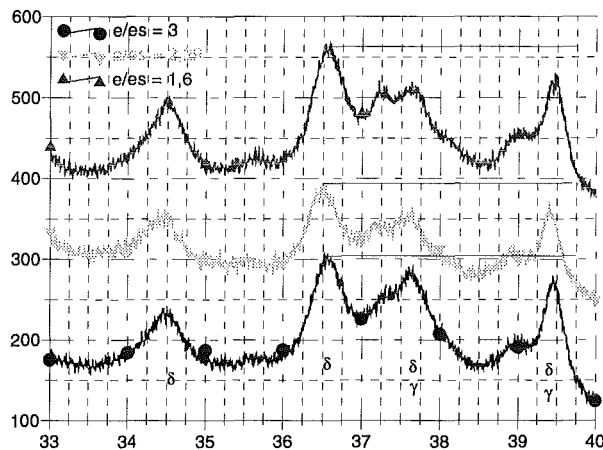
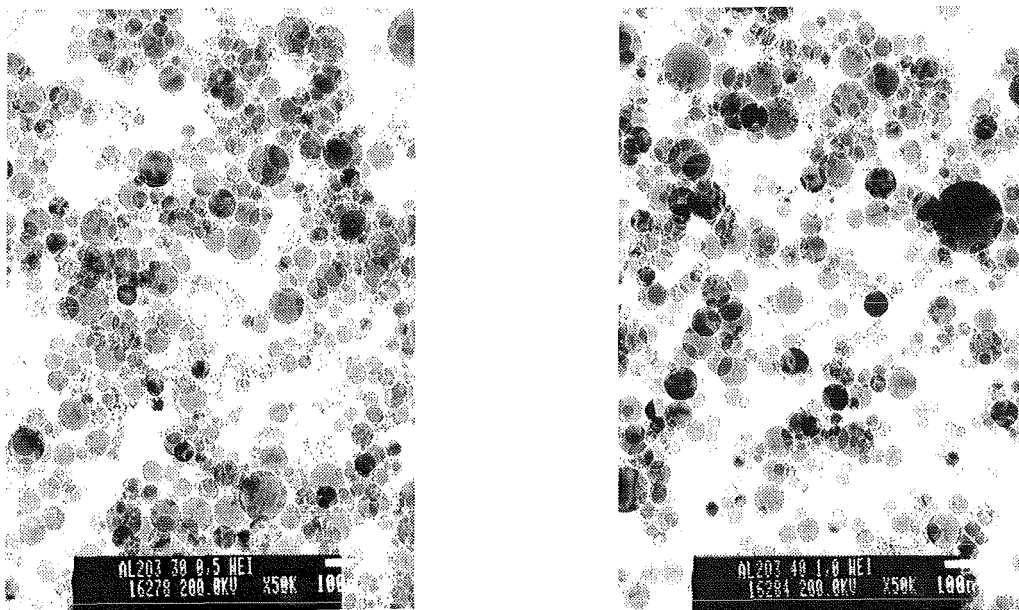


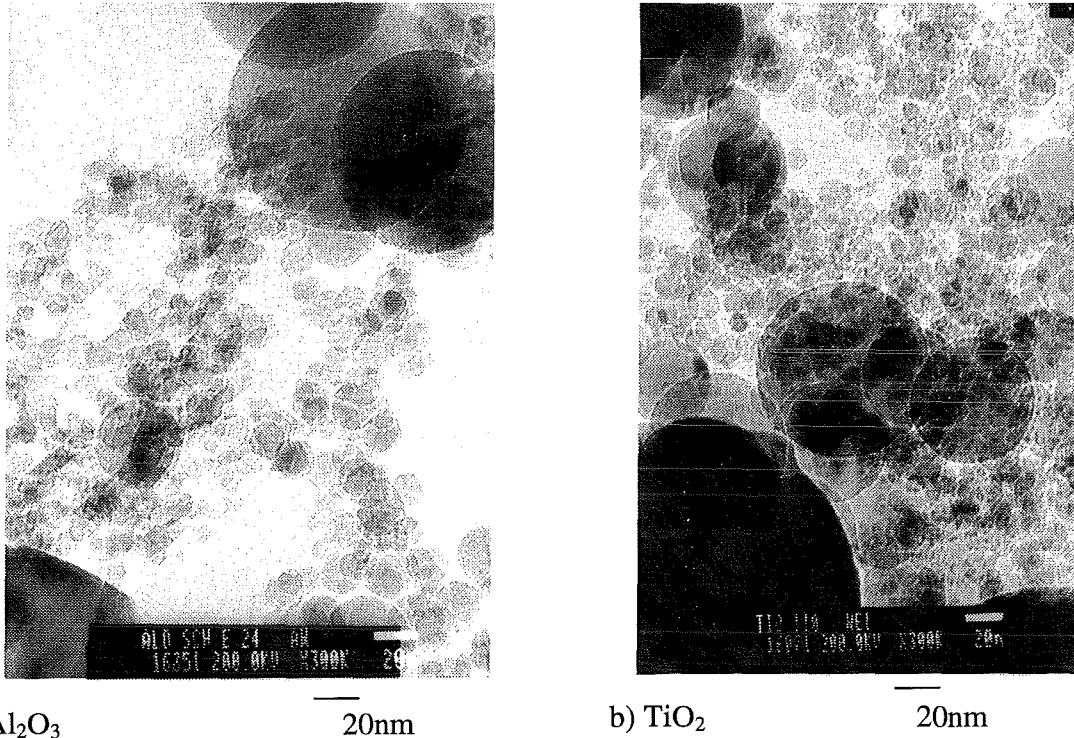
Abb. 26 Röntgenspektren von Al_2O_3 hergestellt mit unterschiedlichem Energieeintrag



a) $E/E_s = 1,6$ $\overline{100}$ nm b) $E/E_s = 3$ $\overline{100}$ nm

Abb. 27: TEM – Aufnahme von Al_2O_3 -Pulver hergestellt mit unterschiedlichem Energieeintrag, Vergrößerung 50000 fach

Die Morphologie der hergestellten Feinstpulver ist unabhängig von der eingebrachten Energie. Die Partikel sind nahezu sphärisch [Abb. 27], wobei bei einigen Facettierungen [Abb. 28] zu erkennen sind. Die kleinsten Partikel < 10 nm scheinen alle facettiert zu sein. Die Partikel sind kristallin, was an den Röntgenreflexen [Abb. 26] zu erkennen ist.



a) Al_2O_3

20nm

b) TiO_2

20nm

Abb. 28: TEM – Aufnahme von Al_2O_3 - TiO_2 –Pulver, Vergrößerung 300000 fach

Der Vorteil einer Energiezufuhr, die zur vollständigen Verdampfung des Drahtes ausreicht, liegt in der Abwesenheit einer Grobfraction aus Al-Metall- und α -Aluminiumoxidpartikeln. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die mittleren Durchmesser dieser Partikel, berechnet aus der spezifischen Oberfläche, bereits 60 nm betragen, wenn der Draht bei Umgebungsdruck explodiert wird. Da bei der Weiterverarbeitung zu Strukturkeramiken und dem dazu notwendigen Sinterprozeß die Teilchengröße ohnehin wachsen wird, ist die Betriebsart mit einem $E/E_s > 1$ zu bevorzugen, solange das Separationsproblem nicht gelöst ist.

6.1.1.2 Der Einfluß des Druckes im Reaktionsgefäß auf die Pulverqualität

Der Einfluß des Druckes auf die Eigenschaften der Pulver, wie spezifische Oberfläche, Korngröße, Morphologie und Phasenzusammensetzung, wurde für TiO_2 und Al_2O_3 untersucht.

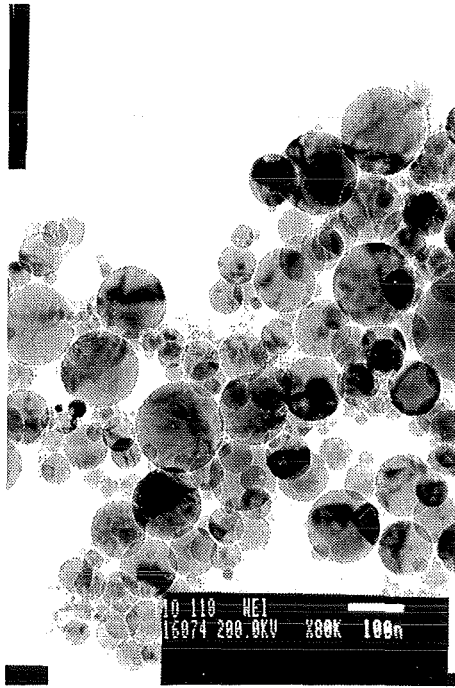
Eine Reduktion des Druckes im Reaktionsgefäß vergrößert die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Drahtexplosionsprodukte (siehe Kapitel 4.1.2). Die damit einhergehende Verringerung der Partikelkonzentration führt zu einer Reduktion des Partikelwachstums durch Koaleszenz.

Die spezifische Oberfläche des Pulvers sinkt mit Zunahme des Druckes im Reaktionsraum [Abb. 29, Tabelle 4]. Je nach dem Verhältnis von eingebrachter Energie zu Sublimationsenthalpie E/E_s , und je nach Pulverart variiert das Verhältnis V_o der spezifischen Oberfläche bei einem Druck von 0,05 MPa zur Oberfläche bei 0,1 MPa zwischen 1,219 und 1,5. Diese Untersuchungen wurden jedoch nur bei einem Verhältnis $E/E_s > 1$ durchgeführt.

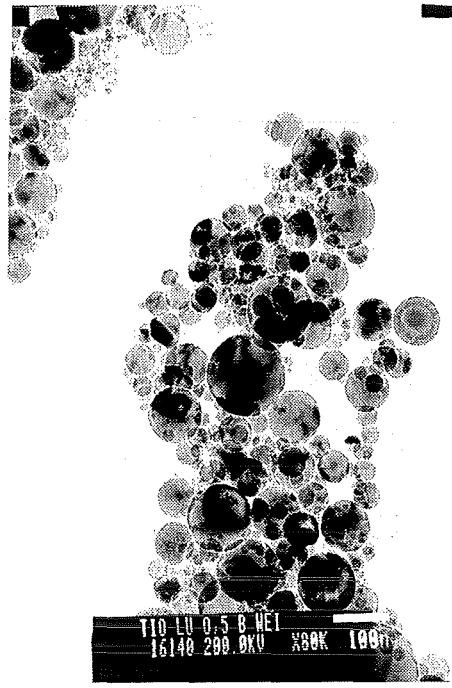
Material	E/E_s	Druck [MPa]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	mittlerer Teilchendurchmesser [nm]	V_o	Drahtdurchmesser d [mm]
Al ₂ O ₃	1,6	0,05	45	36	1,25	d=0,69
		0,1	36	45		
Al ₂ O ₃	1,68	0,05	39	42	1,42	d=0,5
		0,1	27	60		
Al ₂ O ₃	2,29	0,05	39	42	1,219	d=0,5
		0,0	32	51		
Al ₂ O ₃	3	0,05	35	47	1,395	d=0,5
		0,1	26	63		
TiO ₂	1,3	0,05	30	51	1,5	d=0,69
		0,1	19	80		

Tabelle 4: Einfluß des Verhältnisses von eingebrachter Energie zur Sublimationsenergie auf die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Gasdruck im Reaktorraum.

In Abbildung 29 und 30 sind die Unterschiede in den Partikelgrößen bei 0,05 und 0,1 MPa zu erkennen. TEM-Aufnahmen von TiO₂ [Abb. 29a,b] und Al₂O₃ [Abb. 30a,b] zeigen, daß beide Pulverarten hinsichtlich ihrer Morphologie keine Unterschiede aufweisen. Die Partikel sind alle sphärisch, wobei die Anzahl sehr kleiner Partikel bei Al₂O₃ deutlich größer ist als bei TiO₂.

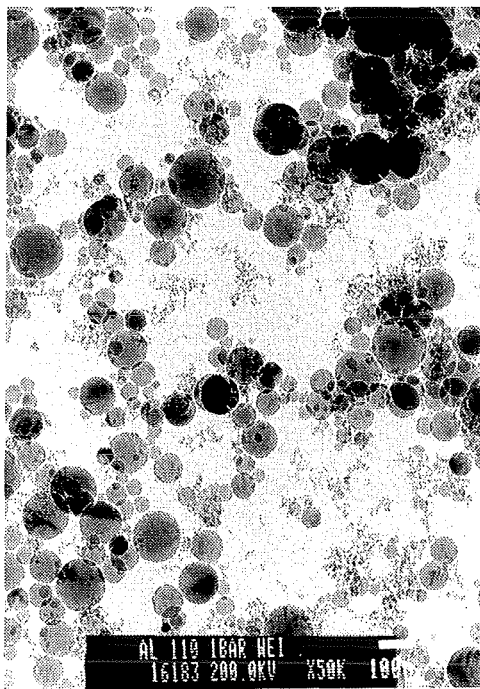


a) Gasdruck $P = 0,1$ MPa 100 nm

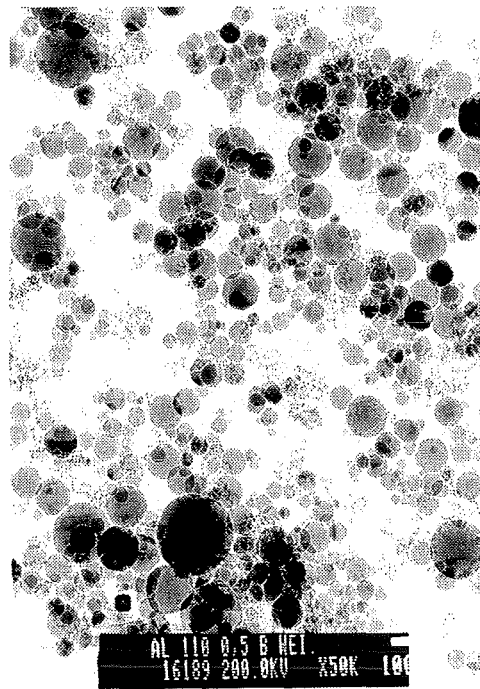


b) Gasdruck $P = 0,05$ MPa 100 nm

Abb. 29: TEM - Aufnahmen nanokristalliner TiO_2 -Pulver hergestellt bei unterschiedlichen Drücken und einem E/E_s von 1,3; Vergrößerung 80.000 fach



a) Gasdruck $P = 0,1$ MPa 100 nm



b) Gasdruck $P = 0,05$ MPa 100 nm

Abb. 30: TEM - Aufnahmen nanokristalliner Al_2O_3 -Pulver hergestellt bei unterschiedlichen Drücken und einem E/E_s von 1,3; Vergrößerung 50.000 fach

Auswertungen von Röntgenspektren [Abb. 31,32] ergeben bei TiO_2 eine Zunahme der Verbreiterung der Anatas /101/ - und Rutil /110/ - Linie [Tabelle 5] bei Abnahme des Druckes. Dies deutet auf eine Abnahme der Korngrößen hin. Zusammen mit den BET-Werten und den TEM-Aufnahmen bestätigt dies die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Gasdruck.

Material	Druck [MPa]	Halbwertsbreite Anatas	Halbwertsbreite Rutil	E/E _s	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Massenanteil Anatas [%]
TiO ₂	0,05	0,19	0,17	1,3	29,5	82
TiO ₂	0,1	0,16	0,13	1,3	19	73

Tabelle 5: Halbwertsbreiten, spezifische Oberflächen und Massenanteil Anatas von TiO_2 bei unterschiedlichen Drücken.

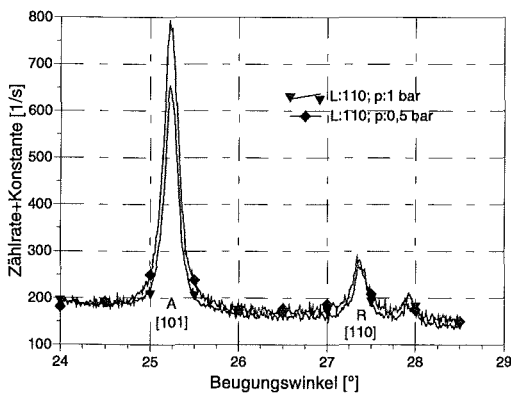


Abb. 31: Röntgenspektren von TiO_2 bei unterschiedlichen Gasdrücken

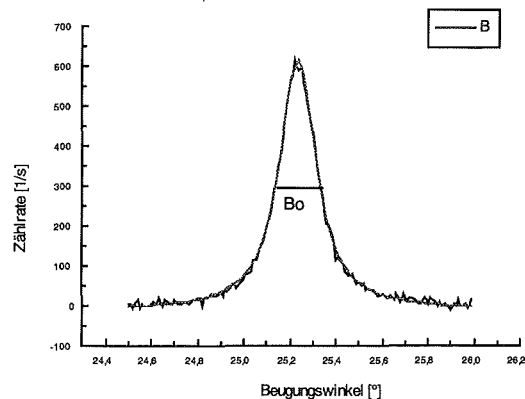
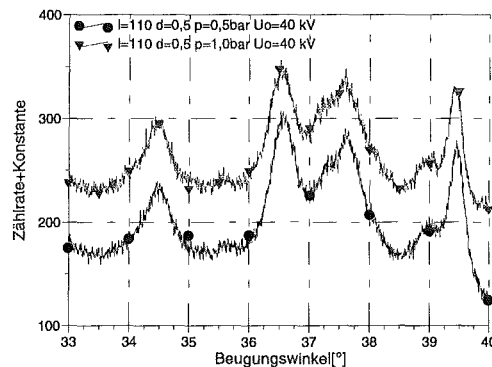
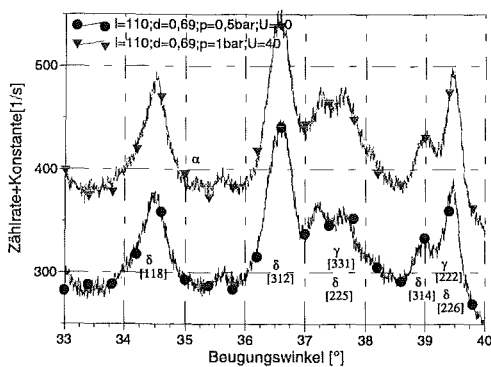


Abb. 32: Analyse zur Bestimmung der Halbwertsbreite

Die Phasenzusammensetzung von TiO_2 läßt sich röntgenographisch bestimmen. Eine Halbierung des Druckes [Tabelle 5] bewirkt eine Zunahme des Verhältnisses von Anatas zu Rutil von 73 auf 82 %. Eine Halbierung des Druckes führt zu einer schnelleren Abkühlung der Teilchen (siehe Kapitel 4.1.2.2). Zusammen mit der geringeren Menge an Sauerstoff bei halbiertem Druck, kann dies eine Veränderung der Stöchiometrie bewirken. Eine Abhängigkeit der Temperaturstabilität von Anatas vom Sauerstoffgehalt und damit vom Oxidationsgrad ist aus

der Literatur [119] bekannt. Als weitere Erklärung kommt eine Korngrößenabhängigkeit der Phasen in Betracht. Kleine Partikel scheinen bevorzugt als Anatas zu entstehen.

Auch bei der Herstellung von Al_2O_3 kann eine Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung vom Gasdruck festgestellt werden [Abb. 33]. Bei einem Druck von 1 bar wird ein geringer Teil des Pulvers als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt. Die Vergrößerung der Halbwertsbreite der /118/ Linie von $\delta\text{-Alumina}$ [Tabelle 6] läßt auf eine Reduzierung der Partikelgröße bei abnehmendem Druck schließen.



$$E/E_s = 1,6$$

$$E/E_s = 2,3$$

Abb. 33: Röntgenspektren von Al_2O_3 Pulver hergestellt bei unterschiedlichen Drücken und unterschiedlichem Energieeintrag

Drahtdurchmesser [mm]	Druck [MPa]	E/E_s	Halbwertsbreite δ /118/ Linie	spezifische Oberfläche [m^2/g]
0,69	0,1	1,6	0,47	36
0,69	0,05	1,6	0,51	45,4
0,5	0,1	2,3	0,52	25,7
0,5	0,05	2,3	0,55	35,4

Tabelle 6: Halbwertsbreite der δ /118/ Linie und spezifische Oberfläche von Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Luftdruck

Die Aussagen der angewandten Meßmethoden, BET, TEM und Röntgendiffraktometrie, zur Druckabhängigkeit der Partikelgröße sind konsistent. Eine Absenkung des Druckes führt zu einer Reduzierung der mittleren Partikeldurchmesser.

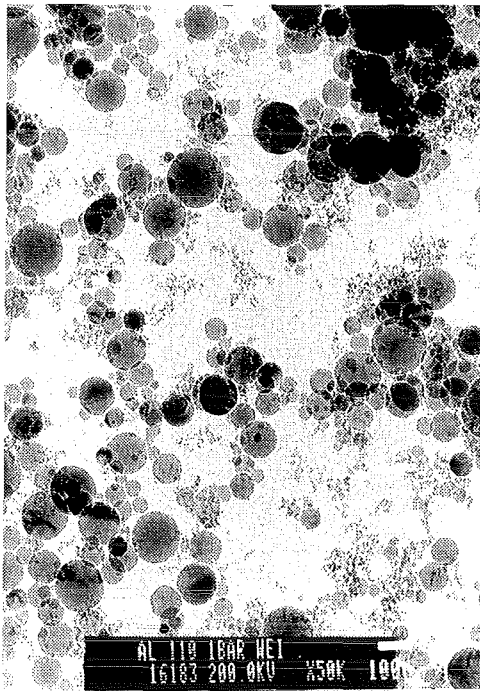
6.1.1.3 Einfluß des Drahtdurchmesser auf die Pulverqualität

Der Einfluß des Drahtdurchmessers auf die Homogenität des Explosionsverlaufes ist in Kapitel 4.1.2 beschrieben worden. Die Auswirkungen auf die Pulverqualität werden in diesem Abschnitt dargelegt. Der Einfluß der Drahtdicke auf die spezifische Oberfläche der Pulver ist abhängig vom Verhältnis der eingebrachten Energie zur Sublimationsenergie [Tabelle 7]. Bei einem Verhältnis $E/E_s > 1$ ist die spezifische Oberfläche des Al_2O_3 -Pulvers, hergestellt aus dünnen Drähten, deutlich geringer als die aus dickeren Drähten. Bei einem Verhältnis $E/E_s < 1$ findet sich eine umgekehrte Abhängigkeit. Je dicker die Drähte sind, desto kleiner wird die spezifische Oberfläche des daraus hergestellten Pulvers, unabhängig von ihrer Materialart.

Material	d [mm]	E/E_s	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Größe [nm]	Halbwertsbreite δ -[118]
Al_2O_3	0,5	1,6	27,2	60	0,48
Al_2O_3	0,69	1,68	36,4	45	0,47
Al_2O_3	0,5	3	25,7	64	
Al_2O_3	0,69	2,98	37,9	43	
Al_2O_3	0,69	0,43	61,6	26,5	
Al_2O_3	0,76	0,43	45	36	
ZrO_2	0,7	0,4	53,3	19	
ZrO_2	0,8	0,4	45,9	22	

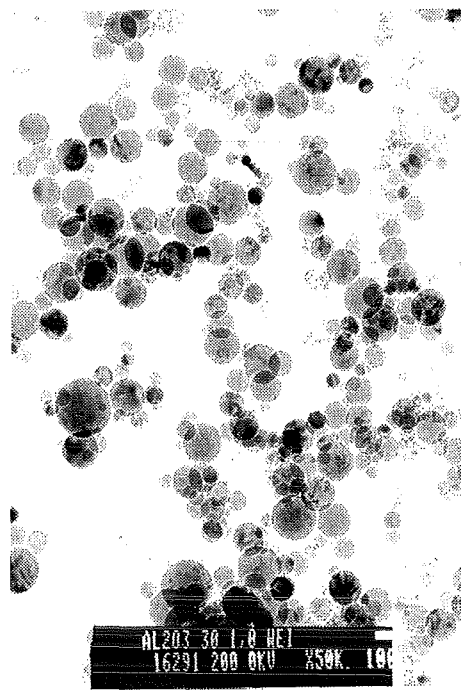
Tabelle 7: Spezifische Oberfläche und Teilchengröße in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser

TEM – Aufnahmen von Al_2O_3 [Abb. 34] zeigen eine deutliche Zunahme von Feinstpartikeln < 20 nm in Pulvern, die aus dicken Drähten bei einem $E/E_s > 1$ hergestellt werden. Eine Änderung der Morphologie der Pulver ist nicht zu erkennen. Ursache ist die verstärkte Schichtenbildung während des Aufheizens. Diese Schichten bestehen aus Dampf bzw. überhitzter Flüssigkeit. Der Anteil an nicht verdampfter überhitzter Flüssigkeit nimmt mit zunehmendem Drahtdurchmesser zu, so daß der Anteil an Feinstpartikeln, die über den Zweistufenprozeß gebildet werden, ansteigt.



a) $d = 0,69$ mm

100 nm



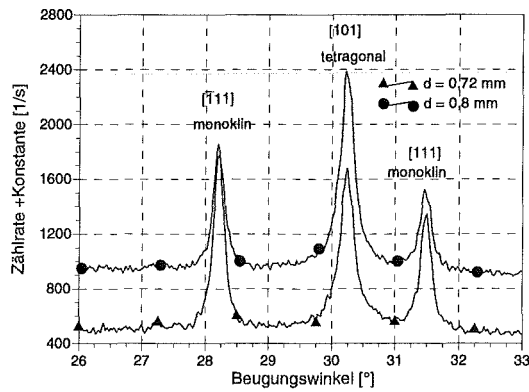
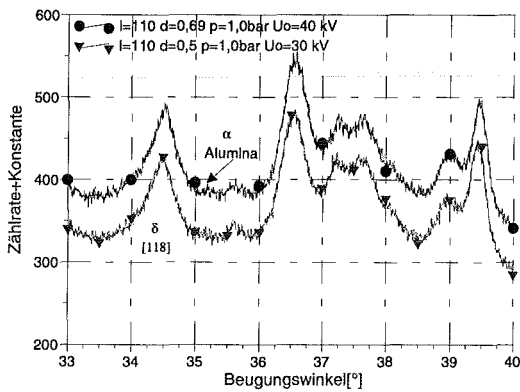
b) $d = 0,5$ mm

100 nm

Abb. 34: TEM – Aufnahmen von Al_2O_3 Pulver bei unterschiedlichem Drahtdurchmesser d und $E/E_s > 1$, Vergrößerung 50.000 fach

Untersuchungen der Röntgenspektren [Abb. 35a] von Al_2O_3 -Pulver hergestellt, aus dünnen Drähten bei einem Verhältnis $E/E_s > 1$, zeigen eine geringe Zunahme der Halbwertsbreite der $\delta / 118 /$ Linie [Tabelle 7]. In Aluminiumoxid, das aus dicken Drähten hergestellt wird, ist eine geringe Menge von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ enthalten.

Zirkonoxid entsteht in zwei Phasen, der tetragonalen und der monoklinen [Abb. 35b]. Die tetragonale Phase von ZrO_2 ist bei Raumtemperatur nur in Partikeln mit einem Durchmesser $< 17\text{nm}$ stabil [120]. Diese Phasenstabilisierung wird durch den zunehmenden Einfluß der Oberflächenenergie mit abnehmendem Partikeldurchmesser begründet. Bei ZrO_2 , hergestellt aus dicken Drähten und bei einem Energieverhältnis $E/E_s < 1$, ist eine Zunahme der Halbwertsbreiten zu beobachten [Tabelle 8]. Dies deutet auf eine Abnahme des Durchmessers der erzeugten Partikel hin. Das Verhältnis von tetragonaler zu monokliner Phase nimmt bei ZrO_2 ebenso mit wachsender Drahtdicke zu.



a) Al₂O₃

b) ZrO₂

Abb. 35: Röntgenspektren von Pulvern hergestellt aus unterschiedlich dünnen Drähten

Materialart	monoklin [111]	tetragonal [101]	monoklin[111]
Draht d = 0,7 mm	0,19	0,23	0,20
Draht d = 0,8 mm	0,23	0,28	0,24

Tabelle 8: Halbwertsbreiten von ZrO₂-Pulver hergestellt aus unterschiedlich dicken Drähten

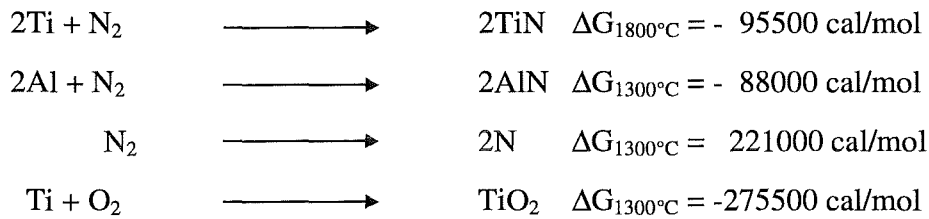
Pulver hergestellt aus dickeren Drähten hat zwar eine kleinere mittlere Korngröße, jedoch durch den auftretenden Zweistufenprozeß auch einen Anteil größerer Partikel, die entfernt werden müssen.

Derzeit können nur 6- 13 % der Feinstfraktion durch Separation gewonnen werden. Die Methode mit einem $E/E_s < 1$, bei der ein Grobanteil aus Metall und α -Aluminiumoxid entsteht, ist nicht zu bevorzugen, solange das Separationsproblem ungelöst ist. Die Methode mit einem $E/E_s > 1$ ist zur Herstellung von Pulvern, die als Grundstoff für Strukturmaterialien dienen sollen, daher zu bevorzugen. Der Drahtdurchmesser muß zudem hinreichend klein ($\sim 0,5$ mm) sein, damit durch Instabilitäten keine Zwei-Phasen-Gebiete, bestehend aus Dampf und Flüssigkeitströpfchen, entstehen können. Zudem sollte der Gasdruck im Reaktionsraum erniedrigt werden ($P \sim 0,05$ MPa), um eine kleinere mittlere Teilchengröße zu erhalten. Mit einem $E/E_s = 2,3$ einer Drahtdicke $d = 0,5$ mm und einem Druck $P = 0,05$ MPa läßt sich oxidischer Pulver für Strukturmaterialien mit einer mittleren Korngröße von 45 nm ohne nachweisbaren Grobanteil und einer Produktionsrate > 100 g/h herstellen.

6.1.2 Nitridische Pulver

Hier soll nur die Herstellbarkeit untersucht werden, ohne, wie bei den oxidischen Pulvern, durch Variation der Betriebsparameter die Eigenschaften zu verändern.

Ein Zweistufenprozeß wie bei der Herstellung oxidischer Pulver ist nicht möglich, da die freiwerdende Bildungsenthalpie] nicht ausreicht, um flüssige Metalltröpfchen zu nitrieren [103]. Deshalb werden die Versuche mit einem $E/E_s > 1$ durchgeführt



Der durch die Überhitzung des Metaldampfes zusätzliche Energieeintrag und die Dissoziation von N_2 durch den elektrischen Funken im Entladungskanal der Drahtexplosion erlauben die vollständige Umwandlung des Ti – Metaldampfes in TiN in N_2 -Atmosphäre.

Die Röntgenspektren lassen keinen Metallanteil in dem hergestellten TiN – Nanopulver erkennen [Abb. 36a]. Ti-Oxide waren ebenso nicht nachweisbar [Abb. 36b].

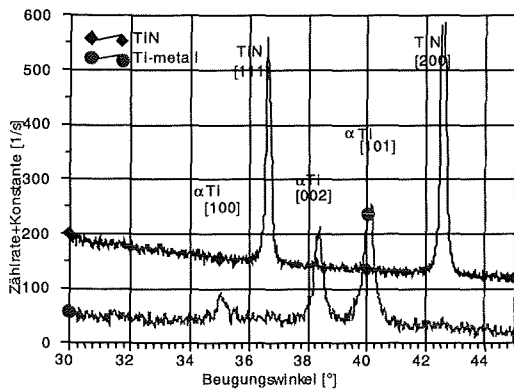


Abb. 36a: Röntgenspektren von TiN und Ti-Metall

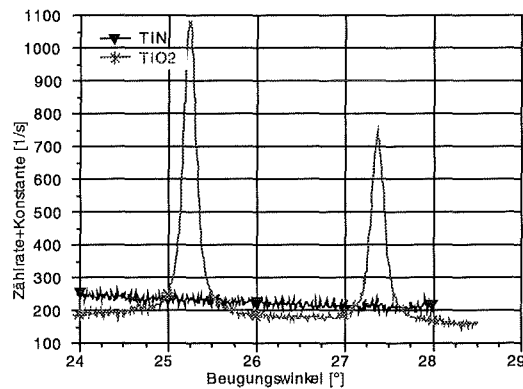


Abb. 36b: Röntgenspektren von TiN und TiO_2

Im Falle von AlN gelang die Umsetzung, aufgrund der im Vergleich zu TiN niedrigeren freien Bildungsenthalpie, nicht vollständig. Metallisches Aluminium konnte durch die Diffraktometrie [Abb. 37] nachgewiesen werden, aber auch hier wurde kein Oxid gefunden.

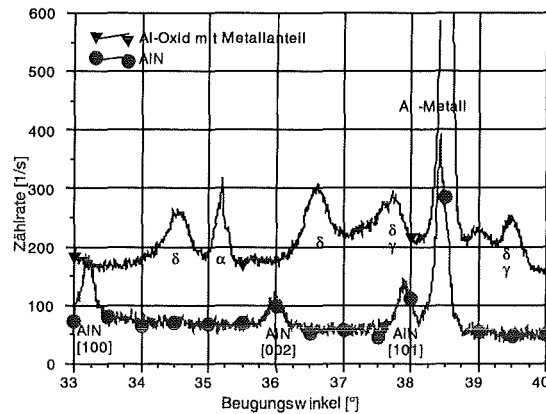
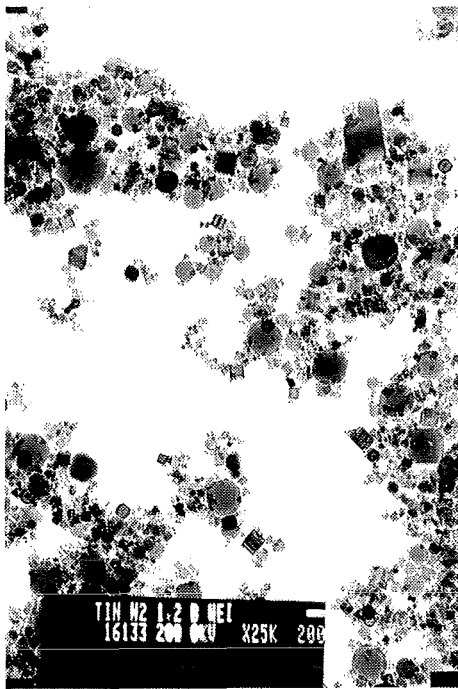
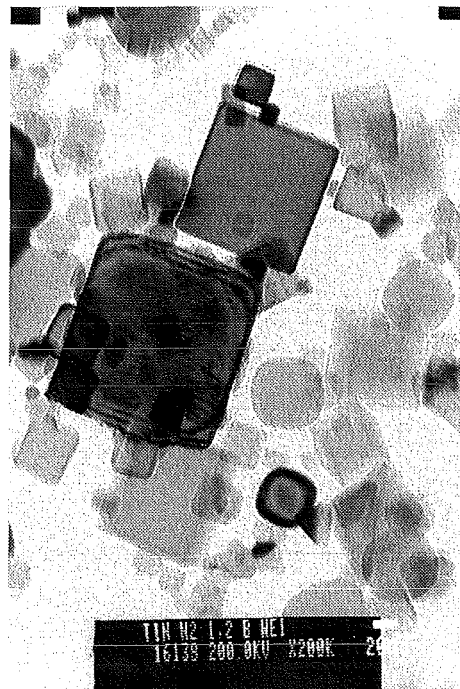


Abb. 37: Röntgenspektren von AlN und Al₂O₃ mit Al-Metall Anteil

Die spezifische Oberfläche des TiN Pulvers betrug 15,7 m²/g. Die TiN – Pulver sind fast ohne Ausnahme facettiert [Abb. 38a]. Einige fast sphärische Partikel sind ebenso zu erkennen. Die kubische Morphologie ist bei den kleinsten Teilchen [Abb. 38b] besonders deutlich ausgeprägt. Die mittlere Kantenlänge, berechnet aus der spezifischen Oberfläche (Kapitel 4.4), beträgt unter der Annahme, daß die Teilchen ideale Würfel sind, 69 nm.



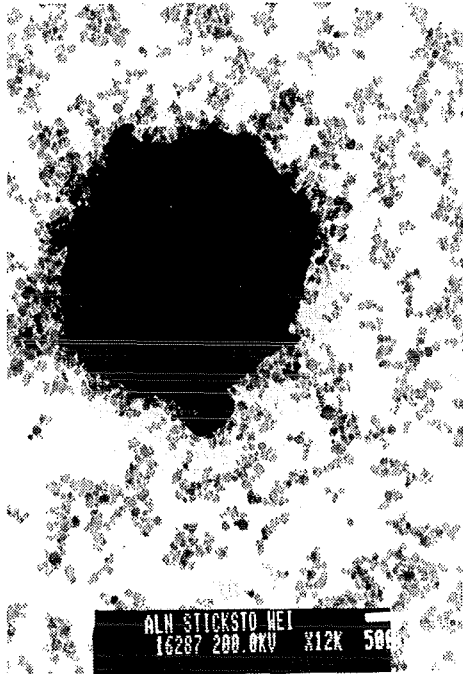
a) Vergrößerung 25.000 fach $\overline{200}$ nm



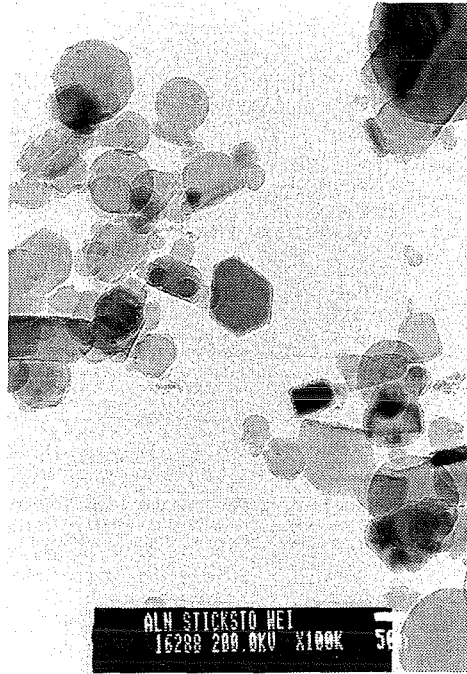
b) Vergrößerung 200.000 fach $\overline{20}$ nm

Abb. 38: TEM – Aufnahmen von TiN

Die spezifische Oberfläche des AlN betrug $36 \text{ m}^2/\text{g}$. Die hexagonale Struktur des AlN kommt in den TEM – Aufnahmen [Abb. 39] deutlich zum Ausdruck. Die in diesem Pulver auch vorhandenen Submikronpartikel haben auch deutlich eine hexagonale Form. Die sphärischen Teilchen sind Al–Metallpartikel.



Vergrößerung 12.000 fach 200 nm



Vergrößerung 100.000 fach 50 nm

Abb. 39: TEM – Aufnahmen von AlN

Die Herstellung von TiN bereitet selbst bei Verwendung von N_2 als umgebende Gasatmosphäre keine Probleme. Die Herstellung von AlN in N_2 -Atmosphäre gelingt nicht vollständig. Ein Teil des erzeugten Pulvers war metallisches Al. Die Verwendung eines weniger stark gebundenen Gases, wie zum Beispiel Ammoniak, NH_3 , sollte hierbei in Betracht gezogen werden.

6.1.3 Metallische Pulver

Bei der Herstellung metallischer Nanopulver wurden verschiedene Parameter variiert, um ihren Einfluß auf die Entladecharakteristik und die Pulverqualität zu untersuchen.

Ti – Nanopulver zeigen [Abb. 40] eine Linienverschiebung und ein geändertes Intensitätsverhältnis gegenüber den Ausgangsstoffen. Die Linienverschiebung wird durch Eigenspannung der Pulver hervorgerufen [121]. Eine Ursache dieser Spannungen ist die schnelle Abkühlung der sehr feinen Partikel im Gasstrom.

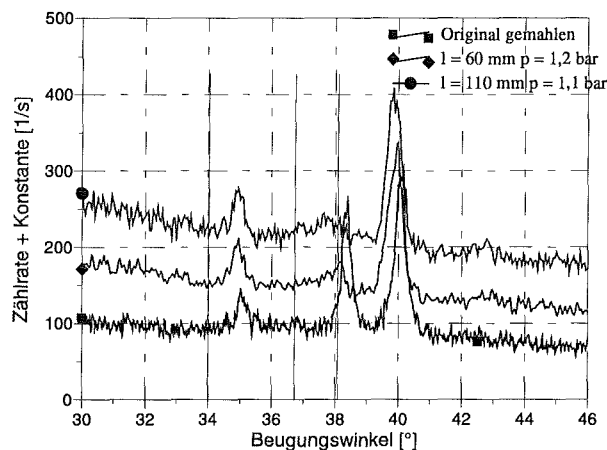
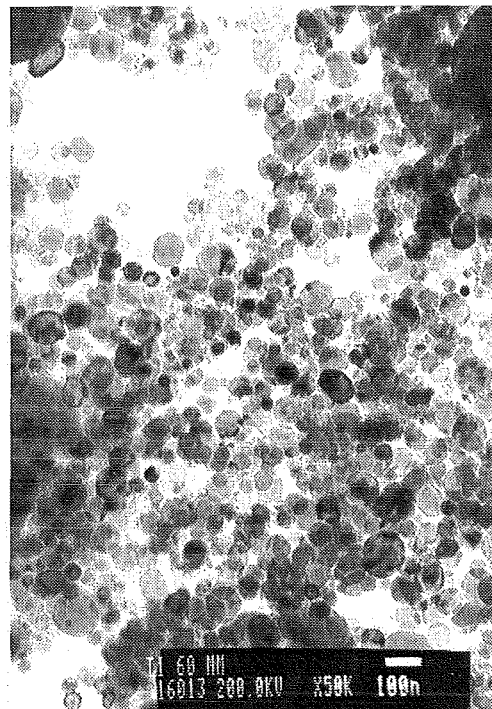
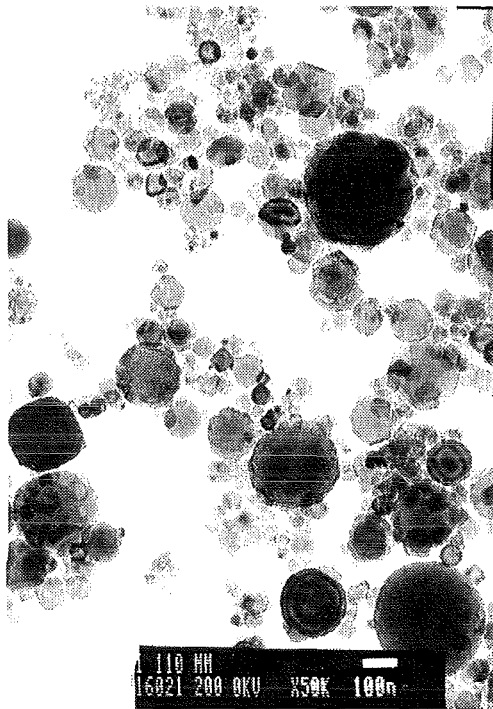


Abb. 40: Röntgenspektren von verschiedenen Ti - Metall Pulvern

Deutlich ist in den TEM – Aufnahmen [Abb. 41] die sphärische Gestalt der Teilchen und ihre Größenabhängigkeit vom Verhältnis der eingebrachten Energie zur Sublimationsenergie E/E_s zu sehen. Die Teilchengröße nimmt mit zunehmendem Energieeintrag ab. Die Sauberkeit des Gases im Reaktionsgefäß ist entscheidend für die Qualität der hergestellten Pulver. Die Anwesenheit von Luft führte bei Ti–Metall nachweislich zu Anteilen von TiN, bei Fe von Fe_3O_4 . Dies ist in den TEM – Aufnahmen [Abb. 42b] für Fe und Fe_2O_3 und für Ti und TiN [Abb. 42 a] zu erkennen. Bei der Herstellung von Ti-Metall führt der in Luft ebenfalls vorhandenen Sauerstoffanteil nicht zur Bildung von Oxiden. Der Sauerstoff bildet vermutlich eine dünne amorphe Oxidhaut, die in den Röntgenspektren nicht nachgewiesen werden kann [12]. Die Fe – Pulver wurden zum Teil durch Probenträger, die in dem Reaktionsgefäß angebracht wurden, gesammelt. In REM–Aufnahmen ist eine kettenartige Struktur zu sehen, die auf magnetisches Verhalten der Partikel zurückzuführen ist.

Die Metalle sind ebenso wie die Oxide sphärisch. Die gezielte Herstellung von Metallen erfordert große Sauberkeit und Vorsicht beim Experimentieren. Zudem muß gewährleistet

sein, daß die Metallpulver unter Inertgas extrahiert und verpackt werden können, da sie ansonsten zumindest an der Oberfläche oxidieren würden.



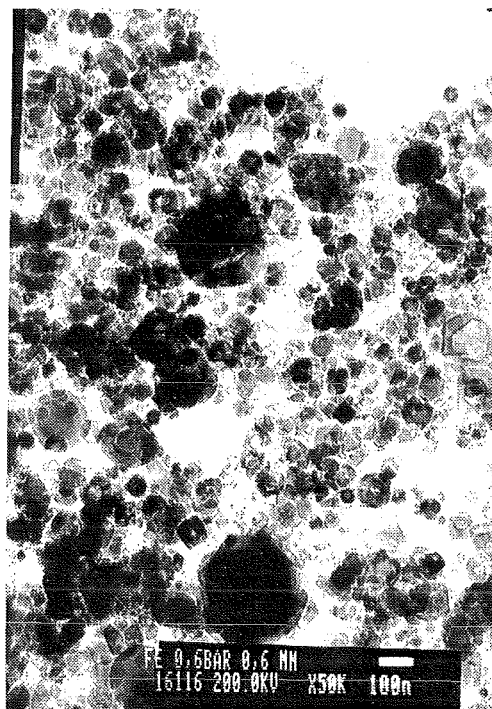
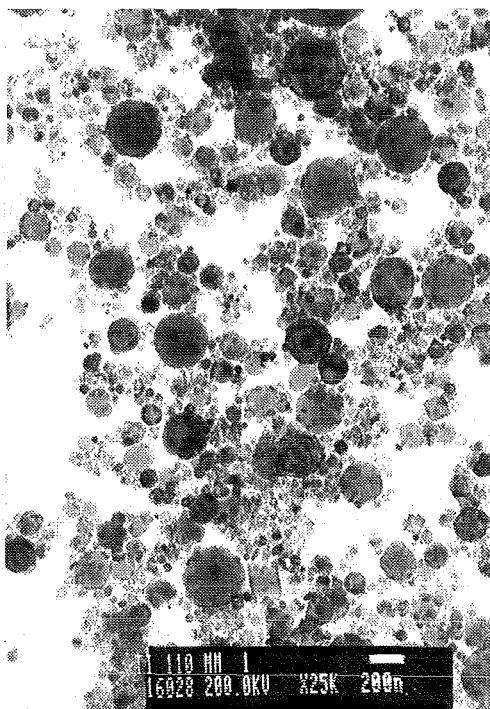
a) $E/E_s = 1,3$

100 nm

b) $E/E_s = 2,4$

100 nm

Abb. 41: TEM-Aufnahmen von Ti-Metall Nanopulver hergestellt mit unterschiedlichem E/E_s



a) Ti und TiN

100 nm

b) Fe und Fe_3O_4

100 nm

Abb. 42: TEM-Aufnahmen von Ti und Fe Nanopulver hergestellt in unsauberer Argon-Atmosphäre

6.2 Eigenschaften von Grünkörpern hergestellt mit Magnetpulstechnik

Das Verhalten nanokristalliner keramischer Pulver beim Kompaktieren mit Magnetpulsen hängt von mehreren Parametern ab. So spielt die Entladespannung, die letztlich die Höhe und die Dauer des Druckpulses bestimmt, eine entscheidende Rolle. Die Qualität der Pulver, das heißt ihr Agglomerationsgrad, die Partikelgröße, Größenverteilung und Morphologie, sind ebenfalls von Bedeutung. Diese Parameter werden hier exemplarisch an Al_2O_3 -Pulvern untersucht. Die Eigenschaften der Grünkörper aus kompaktierten TiO_2 -, ZrO_2 -, und Al_2O_3 -Pulvern wurden bestimmt. Von besonderem Interesse hierbei sind Dichte und mögliche Phasenänderungen durch das Kompaktieren. Porengröße und deren Verteilung wurden aus Verfügbarkeitsgründen der Meßapparatur nur an gesinterten Proben gemessen. Aus diesen Ergebnissen kann jedoch bei Berücksichtigung der Sinterbedingungen auf die Porengröße und -verteilung im Grünkörper geschlossen werden. Konventionelles uniaxiales Pressen wurde durchgeführt, um den Einfluß des Verdichtungsverfahrens auf die Sinteraktivität der Grünkörper zu untersuchen. Eine genaue Beschreibung der durchgeführten Experimente ist im Anhang 5.2 gegeben.

Der Einfluß der Entladespannung auf den Druckpuls $P_m(i_0(t))$ wurde in Kapitel 4.2.2.1 ausführlich dargelegt. Dieser elektromechanische Puls $P_m(i_0(t))$ hängt ausschließlich von den Entladeparametern ab. Die Pulver E-Filter, Kotov, TiO_2 und ZrO_2 [Tabelle 9] wurden mit der Drahtexplosionsmethode hergestellt, wobei nur Pulver der Feinstfraktion, die mit dem Elektrofilter abgeschieden wurden, verwendet wurden. Das Kotov-Pulver wurde zusätzlich mit einem Flüssigseparationsverfahren verarbeitet. Das Strem-Pulver ist ein kommerziell erhältliches Al_2O_3 -Pulver mit einer hohen Oberfläche, aber nicht nanokristallin. Für drei unterschiedliche Al_2O_3 Pulver sowie für ZrO_2 und TiO_2 wurde die Dichte (als prozentualer Anteil der theoretischen Dichte von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) in Abhängigkeit vom maximalen Verdichtungsdruck [Abb. 43] aufgetragen. Bei den drei Al_2O_3 -Pulvern ist die Zunahme der Dichte direkt proportional zum Druckpuls.

Im Vergleich dazu scheint die Dichte von TiO_2 - und ZrO_2 Grünkörpern bei diesen Drücken schon ein Maximum erreicht zu haben. Die deutlich höheren Werte bei gleicher Druckbelastung von TiO_2 und ZrO_2 sind zum einen auf die breitere Partikelgrößenverteilung dieser Pulver, zum anderen vermutlich auf geringere interpartikuläre Reibungskräfte im Vergleich zu Al_2O_3 -Pulvern zurückzuführen.

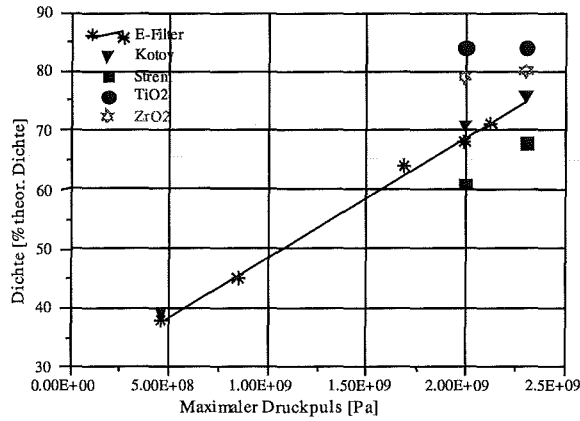
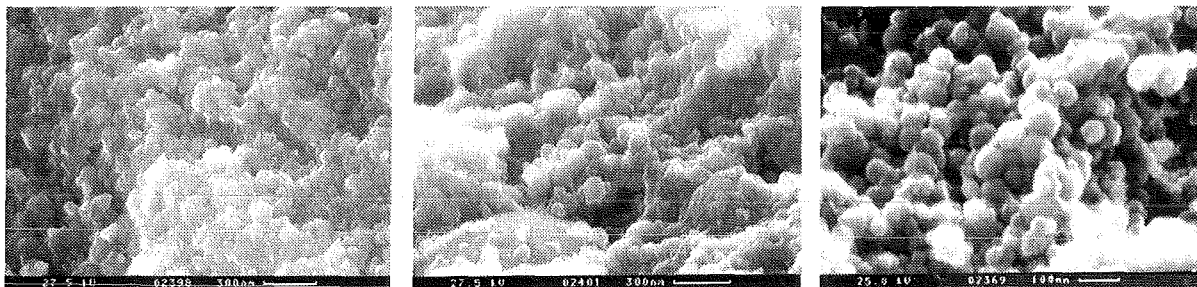


Abb. 43: Dichte verschiedener Grünkörper als Funktion des maximalen Druckpulses P_m

Material	Spezifikation	relative Schüttdichte [%]	spez. Oberfläche [m ² /g]	Agglomerationsgrad - Morphologie
Al ₂ O ₃	E-Filter	3 %	45 - 60	schwach - sphärisch
-,-	Kotov	30 %	160	stark - sphärisch
-,-	Strem	30 %	150	stark - nicht sphärisch
ZrO ₂	E-Filter	5 %	40	schwach - sphärisch
TiO ₂	E-Filter	5 %	45	schwach - sphärisch

Tabelle 9: Beschreibung der beim Kompaktieren verwendeten Pulver

REM - Aufnahmen [Abb. 44] von Bruchflächen kompaktierter Körper von ZrO₂(a), TiO₂(b) und Al₂O₃(c) zeigen, daß eine enge Anlagerung und Umlegung stattfindet. Verformungen können auf diesen Aufnahmen nicht erkannt werden. Als Zeichen einer breiten Partikelgrößenverteilung sind bei TiO₂ [Abb. 44b], die zum Teil Mikrometer großen Partikel zu erkennen.



a) ZrO₂

300nm

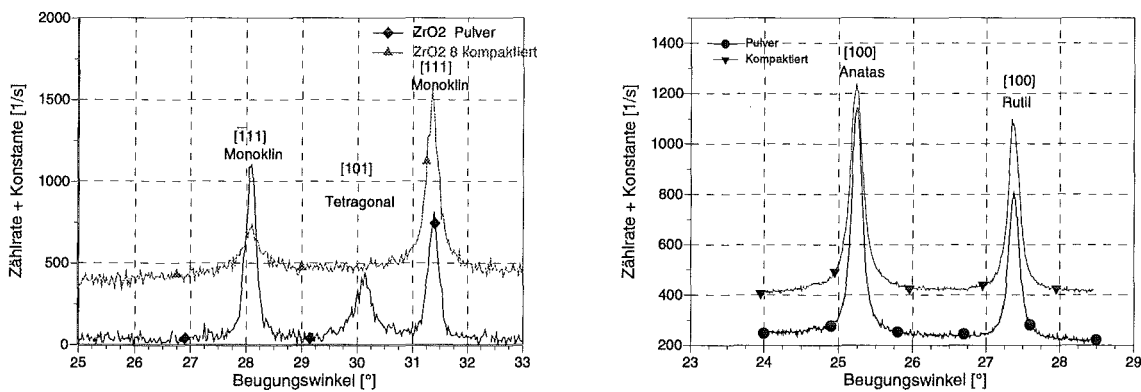
b) TiO₂

300nm

c) Al₂O₃ 100 nm

Abb. 44: REM - Aufnahmen von Bruchflächen kompaktierter Grünkörper

Der Energieeintrag beim Kompaktieren hat nicht nur Auswirkungen auf die Dichte des Grünkörpers, sondern auch auf die Phasenzusammensetzung. ZrO_2 - Pulver besteht aus einer Mischung der tetragonalen und monoklinen Phase. Beim Verdichten wandelt sich die tetragonale Phase [Abb. 45a] vollständig in die monokline Phase um. Diese Phasenumwandlung [122] ist eine martensitische und nicht eine diffusionsbestimmte Umwandlung. Die Gitterebenen klappen sozusagen in großen Bereichen unter Einwirkung eines äußeren Spannungsfeldes simultan um und bilden dann das neue Gitter. Das Intensitätsverhältnis der 111 und 111 Linien ist unterschiedlich für kompaktierte Grünkörper und Pulver. Dies läßt auf eine Textur des Grünkörpers nach dem Verdichten schließen. Durch eine Wärmebehandlung, z. B. beim Sintern, wird das normale Verhältnis (siehe Abb. 69, Kapitel 6.3.3) der Hauptachsen wieder hergestellt.



a) ZrO_2

b) TiO_2

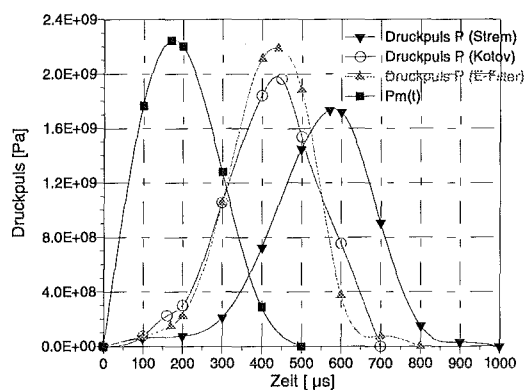
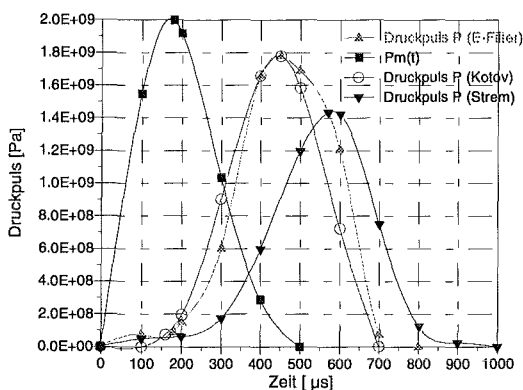
Abb. 45: Röntgenspektren von Pulvern und kompaktierten Proben aus ZrO_2 und TiO_2

Das TiO_2 - Pulver besteht aus den unterschiedlich dichten Phasen Anatas und Rutil (siehe Kapitel 6.1), deren Gewichtsverhältnis röntgenographisch bestimmt werden kann. Beim Kompaktieren mit Magnetspuls und bei Drücken von 2GPa verändert sich das Verhältnis der Phasenanteile. Das Verhältnis von Anatas zu Rutil wird von 54 % im Pulver auf 48 % im verdichteten Körper reduziert, in Abbildung 45b deutlich am unterschiedlichen Verhältnis der Linienhöhen zu erkennen. Im Gegensatz zum ZrO_2 wandelt sich nur ein Teil in die dichtere, stabile Phase um, was auf einen diffusionsgesteuerten Mechanismus der Phasenumwandlung schließen läßt. Beim Verdichten von Al_2O_3 konnte keine Phasenumwandlung gemessen werden. Ob dennoch kleine α -Keime erzeugt werden, läßt sich aufgrund der dafür unzureichenden Nachweisgrenze des Diffraktometers nicht sagen.

Der während des Verdichtens mit einem unter der Probe angeordneten Druckaufnehmer gemessene Druckpuls $P(t)$ (siehe Kapitel 4.2.2.1, Abb. 15) und die Unterschiede der Maximalwerte von $P(t)$ zu $P_m(i_0(t))$ lassen Rückschlüsse auf die energiedissipativen Prozesse während des Verdichtens zu. Al_2O_3 -Pulver mit unterschiedlichem Agglomerationsgrad [Tabelle 9] und unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung wurde bei identischen Druckwerten [Tabelle 10] verdichtet. Die Druckpulse $P(t)$ wurden zu jedem Experiment aufgezeichnet und sowohl untereinander als auch mit den berechneten $P_m(i_0(t))$ -Werten verglichen.

Art	U_0 [kV]	P_m [GPa]	P [GPa]	$P-P_m=\Delta P$ [MPa]	Dichte [%theor.]
Strem	1,5	0,85	0,37	480	
Kotov	1,5	0,85	0,603	247	
E-Filter	1,5	0,85	0,64	210	
Strem	2,4	1,99	1,43	560	61
Kotov	2,4	1,99	1,77	220	72
E-Filter	2,4	1,99	1,84	150	70
Strem	2,6	2,3	1,73	570	68
Kotov	2,6	2,3	1,88	420	76
E-Filter	2,4	2,3	2,148	152	74

Tabelle 10: maximale Druckpulse P_m (berechnet) und P (gemessen) und die Dichte von Al_2O_3 -Grünkörpern verdichtet mit unterschiedlichen Entladespannungen U_0



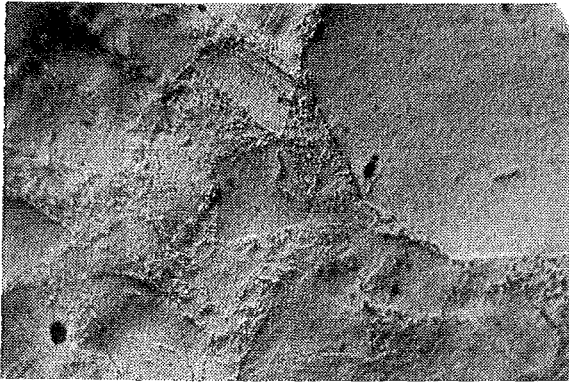
a) $U_0 = 2,4$ kV

b) $U_0 = 2,6$ kV

Abb. 46: Druckpulse $P(t)$ und $P_m(i_0(t))$ für unterschiedliche Al_2O_3 Pulver bei 2 verschiedenen Entladespannungen

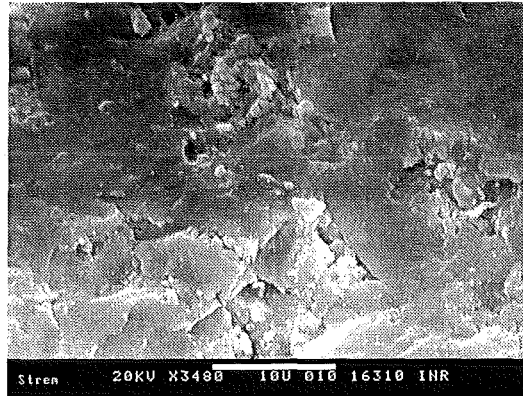
Die stark agglomerierten Pulver (Strem, Kotov) verzehren bei einer Entladespannung von 2,6 kV deutlich mehr Energie als die wenig agglomerierten (E-Filter), was sich an dem größeren Unterschied ΔP zwischen aufgebrachtem Druck P_m und gemessenem Druck P zeigt. Die hohen Werte von $\Delta P \approx 500$ MPa der agglomerierten Pulver [Tabelle 10] im Vergleich zu 150 MPa bei nicht agglomerierten Pulver aus dem E-Filter zeigen, daß für das Umordnen der Partikel deutlich weniger Energie benötigt wird als für das Zerbrechen von Agglomeraten.

Die Erhöhung des Druckpulses P_m von 850 MPa auf 2,3 GPa zog keine wesentliche Änderung der Differenz zwischen P und P_m beim Verdichten von Strem-Pulver nach sich [Tabelle 10]. Dies zeigt, daß sich in diesem Druckbereich keine Veränderungen im Energieaufwand für das Zerbrechen der Agglomerate ergeben. Zwischen den beiden anderen Pulvern besteht eine deutliche Übereinstimmung bei Drücken bis 1,4 GPa. Beim Verdichten des ebenfalls stark agglomerierten Kotov-Pulvers ist ein deutlicher Unterschied in den ΔP Werten bei ansteigendem Druck P_m zu erkennen. Bei Drücken < 2 GPa sind die Unterschiede ΔP mit ca. 200 MPa im Vergleich zu der Differenz von 420 MPa bei einem Druck von 2,3 GPa gering. Bei niedrigen Drücken < 2 GPa werden keine Agglomerate zerbrochen. Bei einer Erhöhung des Druckes auf 2,3 GPa kommen andere energiedissipative Prozesse, wie das Zerbrechen von Agglomeraten, hinzu. Die mechanische Stabilität der Agglomerate bei dynamischer Druckbelastung dieses Pulvers liegt somit im Bereich von 2 GPa. Verdeutlicht wird diese Stabilität der Agglomerate durch eine lichtmikroskopische Aufnahme [Abb. 47.a] eines mit 1,05 GPa verdichteten Grünkörpers. In Abbildung 47 a und 47 b sind deutlich die Preßdomänen, das heißt die Grenzbereiche zwischen den im Pulver vorhandenen Agglomeraten, zu erkennen. Die Agglomerate des Strem-Pulvers konnten selbst bei hohen Verdichtungsdrücken nicht zerstört werden [Abb. 47b]. Diese Dichteinhomogenitäten würden beim Sintern zu einer sehr inhomogenen Verdichtung und zu einer Steigerung der Dichtegradienten innerhalb des Festkörpers führen.



100 μm

a) Kotov-Pulver, verdichtet bei
 $P = 1,05 \text{ GPa}$



b) Strem-Pulver verdichtet bei $P=2,3 \text{ GPa}$

Abb. 47: Lichtmikroskopische Aufnahme (a) und REM-Aufnahme (b) von einem Grünkörper hergestellt aus agglomerierten Pulvern

Ausreichend hohe Drücke, die mit dem Magnetspulsverdichten erreicht werden können, sind in der Lage, diese Agglomerate in Nanopulvern zu zerbrechen. Eine Erhöhung des Druckes von 850 MPa auf 2,3 GPa beim Verdichten des leicht agglomerierten E-Filters Pulvers zeigt nur geringe Änderungen im ΔP -Wert. Die Höhe des ΔP Wertes von 200 MPa und weniger zeigt, daß beim Verdichten vorwiegend Prozesse beteiligt sind, die wenig Energie verbrauchen, wie das Umlagern von Partikeln.

Die erreichten Gründichten hängen von der Entladespannung und der Pulverart ab [Tabelle 10]. Das stark agglomerierte Strem-Pulver ließ sich am schlechtesten auf hohe Dichten verpressen. Dies bedeutet, daß die Agglomerate in diesem Pulver eine relative geringe Dichte und damit eine große Porosität haben. Trotzdem ließen sich die Agglomerate selbst bei einem Druck P_m von 2,3 GPa nicht zerstören [Abb. 47b]. Die Agglomerate im Kotov-Pulver sind sehr dicht und lassen sich komprimieren. Deshalb lassen sich diese Pulver auch zu sehr dichten Körpern verpressen.

Das Verdichtungsverhalten eines nur leicht agglomerierten Pulvers wie aus dem E-Filter ist für Entladespannungen von 1,5 bis 2,6 kV in Abbildung 48 dargestellt.

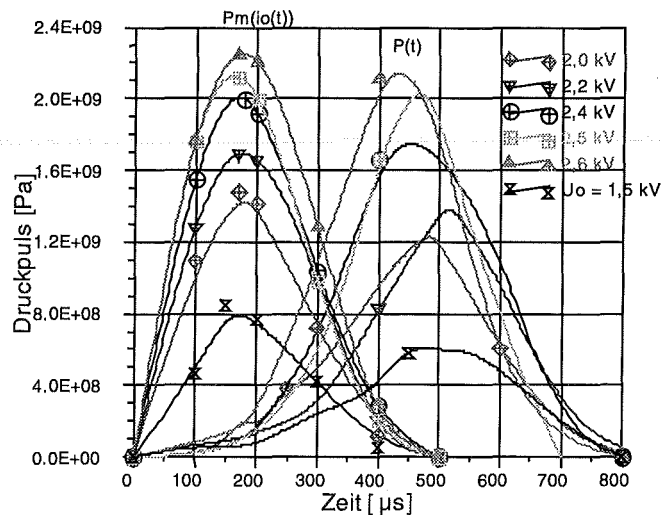


Abb. 48: Vergleich gemessener Druckpulse $P(t)$ und elektromechanischer Druckpulse $P_m(i_0(t))$ beim Verdichten von Al_2O_3 aus dem E-Filter

Bei einer Ladespannung bis 2,2 kV und dem damit verbundenen langsamen Anstieg des Druckes P_m ist im Bereich 100 μs bis 300 μs ein Wechsel zwischen Anwachsen und konstanten Phasen des gemessenen Druckpulses $P(t)$ zu erkennen. Dies wird durch Umlagerungen im Pulververband, dem sogenannten Fließen, hervorgerufen. Der Anstieg des Druckpuls $P(t)$ wird reduziert, wenn die Pulverteilchen die gesamte Energie, die über P_m eingekoppelt wird, zur Umlagerung verbrauchen. Dieser Effekt ist bei den höheren Ladespannungen wegen des zu schnellen Anwachsens des Druckes nicht mehr zu erkennen. Bis auf Reibungskräfte, die das Umordnen behindern, treten keine weiteren Kräfte auf. Die höheren Entladespannungen führen somit nicht zu neuen energiedissipativen Prozessen beim Verdichten. Würden die Partikel beispielsweise verformt werden, müßte dies an einem Ansteigen des ΔP Wertes deutlich werden, wie z. B. beim Zerbrechen der Agglomerate beim Kotov-Pulver.

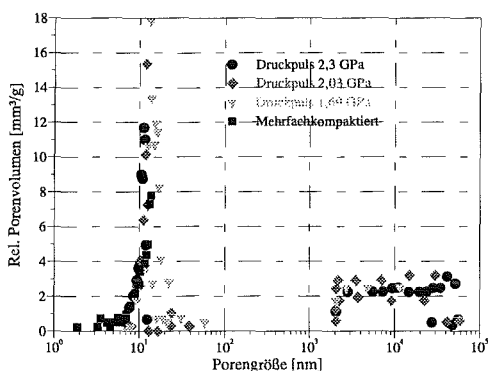
Das Mehrfachkompaktieren, das heißt mehrere Druckpulse werden auf ein und denselben Körper aufgebracht, wurde mit einigen Al_2O_3 -Pulvern untersucht. Mehrfaches Verdichten des Tomsk-Pulver mit einer Entladespannung von 1 kV führte zu einer Steigerung der Gründichte von 38 auf 43 % [Tabelle 11]. Kotov-Pulver ließ sich durch dreimaliges Verdichten mit einem maximalen Druckpuls von 1,47 GPa auf 63 % verpressen. Durch einmaliges Verdichten bei diesem Druck [Abb. 43] könnte nur eine Dichte von 59 % (Interpolation) erreicht werden.

Pulverart	Entladespannung [kV]	Druckpulse [GPa]	Dichte [% theor.]
Tomsk	2 x 1	2 x 0,46	41
Tomsk	3 x 1	3 x 0,46	43
Kotov	1 x 1; 1 x 1,5; 1 x 2	1 x 0,46; 1 x 0,85; 1 x 1,47	63
E-Filter	1 x 1; 1 x 1,5; 1 x 2	1 x 0,46; 1 x 0,85; 1 x 1,47	66
E-Filter	3 x 0,75; 1 x 1,5	3 x 0,3; 1 x 0,85	62

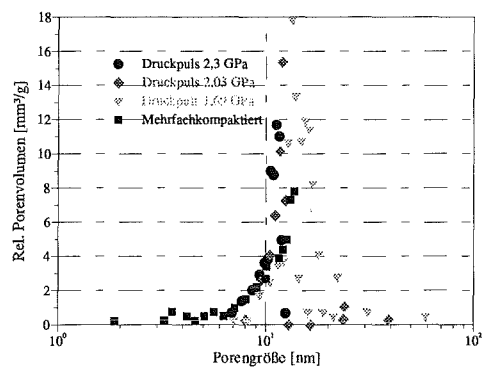
Tabelle 11: Mehrfachverdichten von Al_2O_3 - Pulvern

Noch deutlicher ist der Unterschied bei dem E-Filter-Pulver. Mit derselben Druckstoßfolge wie beim Kotov-Pulver ließ sich eine Dichte von 66 % erreichen. Bei einem einzigen Verdichtungsschritt wären hierfür anstatt 1,47 GPa nahezu 1,9 GPa nötig gewesen. Das zweite Mehrfachverdichtungsexperiment mit diesem Pulver unterstreicht dies nachdrücklich. Verdichten mit drei schwachen Druckpulsen von 300 MPa und einem Druckpuls von 0,85 GPa führt zu einer Dichte von 62 %. Dies hätte bei einer Einzelverdichtung einen Druck von 1,6 GPa erfordert.

Die Porenverteilung in Körpern aus Al_2O_3 -Nanopulver, die unter gleichen Bedingungen gesintert wurden, zeigt einen direkten Zusammenhang mit den Verdichtungsparametern [Abb. 49a]. Das Sintern hat zwar Auswirkungen auf die Porengröße, die generelle Porengrößenverteilung wird in diesem Sinterstadium jedoch nicht beeinflusst. Das Fehlen von Poren im Bereich zwischen 60 nm und 1 μm weist auf die Abwesenheit von Agglomeraten in den verdichteten Grünkörpern hin. Die Größe der Poren kleiner 100 nm nimmt mit wachsendem Verdichtungsdruck ab [Abb. 49 b]. Gleichzeitig steigt das Volumen der Poren größer 2 μm [Tabelle 12] deutlich an.



a) Gesamtergebnis



b) Zoom Poren < 1 μm

Abb. 49: Porengrößenverteilung gesintertter Al_2O_3 Körper ($T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{K}/\text{min}$, keine Haltezeit) verdichtet mit unterschiedlichen Druckpulsen

Probenbezeichnung	Druckpuls [GPa]	Gründichte [% theo.]	Sinterdichte [% theo.]	Defekt – Porenvolumen >2µm [mm³/g]	größte Pore < 1µm [in nm]	Porenvolumen [mm³/g]
5 - E-Filter	2,3	74	88	30	12,4	63
3 - E-Filter	2,03	70	83,7	16,2	39	46
2 - E-Filter	1,69	64	82	9,67	59,0	50
16 - Kotov	0,46-0,85- 1,47	63	80	5,35	19,0	90

Tabelle 12: Porengrößenverteilung an identisch gesinterten Al₂O₃ Proben verdichtet mit unterschiedlichen Druckpulsen

Die Poren > 2µm werden besser als Risse oder Defekte bezeichnet. Sie rühren zum einen von Verunreinigungen des Pulvers mit großen Partikeln bzw. Halbschalen (Herstellungsprozeß) oder organischen Fasern (Sauberkeit der Prozeßführung) her [Abb. 50], zum andern ist die Druckabhängigkeit des Defektvolumens > 2µm ein Indiz für Defekte durch Überpressung, wie z. B. Risse. Deutlich wird die Abhängigkeit der Anzahl dieser Defekte vom Verdichtungsdruck bei einer Analyse einer mehrfachverdichteten Probe (Kotov, Tabelle 12). Bei nahezu gleicher Gründichte wie bei Probe 2-E-Filter ist die größte Pore <1 µm nur 19 nm groß und das Defektvolumen beträgt 5,35 mm³/g. Die größte Pore <1 µm der Probe 2-E-Filter, die mit höherem Druck einmal verdichtet wurde, beträgt 59 nm, das Defektvolumen jedoch beträgt ~ 10 mm³/g.

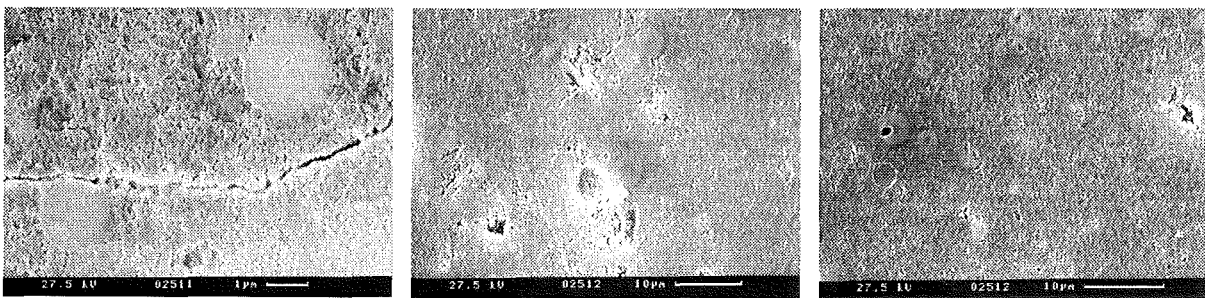


Abb. 50: Schliffbilder gesintertes Al₂O₃-Körper

Durch konventionelles uniaxiales Pressen wurden Grünlinge zur anschließenden Sinterung hergestellt. Zwei Arten von Al₂O₃-Pulver wurde verwendet, Kotov und E-Filter. In Abbildung 51 ist der Zusammenhang zwischen Druck und Gründichte dargestellt.

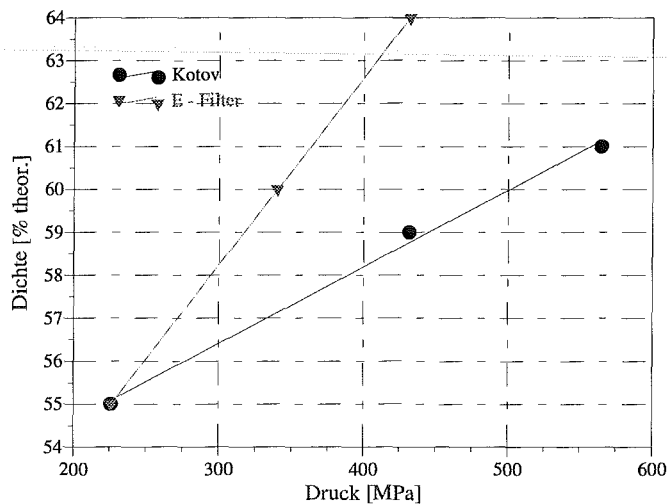
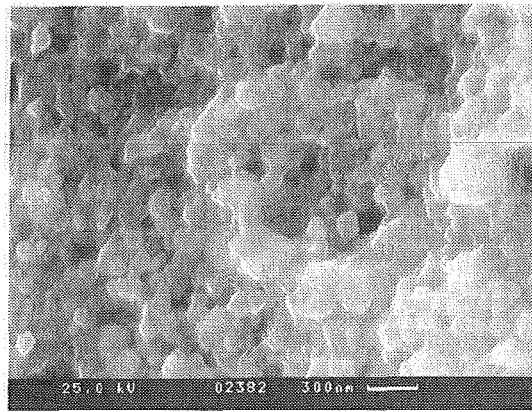
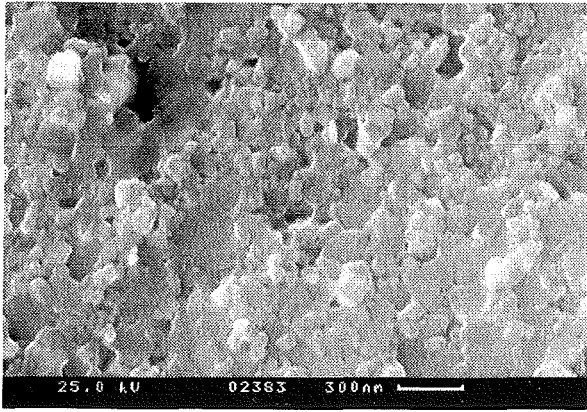


Abb. 51: Dichteabhängigkeit vom Druck beim konventionellen uniaxialen Verdichten

Bei niedrigen Drücken lassen sich bei beiden Pulver vergleichbare Dichten erreichen. Bei einer Erhöhung des Druckes > 300 MPa lassen sich die E-Filter Pulver besser verdichten als die Kotov-Pulver. Die im Kotov-Pulver vorhandenen Agglomerate verzehren einen Teil der Energie, die jedoch nicht ausreicht, um diese zu zerbrechen. Für beide Pulver gilt, daß beim konventionellen Verdichten bei ähnlichen Drücken höhere Gründichten erreicht werden als beim Magnetpulsverdichten [Abb. 43]. Die Gründichte ist jedoch nur ein Parameter für das Sinterverhalten, wie nachfolgend beschrieben wird. Die Art der Verdichtung hat deutlichen Einfluß auf die Sinteraktivität [123], wie auch in Kapitel 6.3 gezeigt werden wird.

Zwei mögliche Verfahren zur Herstellung dichter Körper wurden schon erwähnt. Zum einen besteht die Möglichkeit, den dynamischen Kompaktierprozeß unter simultaner Einwirkung von Temperatur, sogenanntes „Sinterforging“ durchzuführen, zum anderen kann ein gezielter, gut kontrollierter Sinterprozeß zu positiven Resultaten führen. Das Potential der ersten Möglichkeit wurde in ersten Experimenten mit TiO_2 und ZrO_2 [Abb. 52] angedeutet. Das Verdichten wurde bei einer Temperatur von 600 °C und einem Druckpuls von 6 GPa in Ekaterinburg durchgeführt.



a) TiO₂

b) ZrO₂

Abb. 52: REM - Aufnahmen von Bruchflächen heißverdichteter Proben bei einer Temperatur $T = 600\text{ °C}$ und einem Druckpuls P von 6 GPa

Die Kristallinität der Körner und ihre geringe Größe, deutlich geringer als 100nm, ist gut zu erkennen. Der Körper ist bis in den Bereich der geschlossenen Porosität verdichtet. Dieses Verfahren stellt somit eine Möglichkeit dar, nanokristalline Festkörper in einem Produktionsschritt herzustellen. Die Preßformen können nur einmal verwendet werden, was den Einsatz dieser Methode zum gegenwärtigen Stadium nur für wissenschaftliche Zwecke interessant macht.

Ebenfalls eine Art Heißpressen ist das Explosivverdichten. Explosivverdichten von nanokristallinem Al₂O₃-Pulver, hergestellt mit der Drahtexplosionsapparatur des INR, erlaubt die Herstellung hochdichter Körper mit relativ kleiner Korngröße [124]. Mit Drücken bis zu 20 GPa konnten Dichten zwischen 90 und 99 % der theoretischen Dichte von α -Aluminiumoxid und eine nahezu vollständige Phasenumwandlung erreicht werden. Die Korngröße der so erzeugten Festkörper lag im Bereich $> 250\text{ nm}$, die Vickershärte zwischen 6 und 12 GPa.

Das elektro-dynamische Verdichten erlaubt die Herstellung dichter, sinterfähiger Grünkörper. Ursache dafür ist das Zerstören von Agglomeraten und das Einbringen von Defekten und Fehlstellen, was beides die Diffusion erhöht. Beim Verdichten von TiO₂ und ZrO₂ ist oberhalb eines Druckes von $>2\text{GPa}$ bereits eine Dichte von 84 % der theoretischen Dichte erreicht, das heißt, die Pulverteilchen sind bereits in einer sehr dichten Packung angeordnet. Beim Verdichten von Al₂O₃ ist bei einem maximale Druck von 2,4 GPa noch kein Maximalwert der Dichte erreicht. Eine weitere Erhöhung des Druckes ist aufgrund mangelnder Zähigkeit der Stempelmaterialien nicht möglich. Das schlechtere

Verdichtungsverhalten von Al_2O_3 im Vergleich zu TiO_2 und ZrO_2 ist durch höhere interpartikuläre Reibungskräfte und eine engere Partikelgrößenverteilung erklärbar. Obwohl mit statischen Methoden ähnlich Gründichten erreicht werden, gelingt es damit nicht die Agglomerate zu zerbrechen.

Die enge Porenverteilung und die kleine Porengröße mehrfachverdichteter Al_2O_3 -Proben, bzw. von Proben, die mit einem hohen Druckpuls komprimiert wurden, stellen deren mögliche Verwendung als Filtermaterialien in Aussicht.

Verdichten bei gleichzeitiger Anwendung von hohen Temperaturen und hohem Druck, wie beim dynamischen Heißerdichten oder beim Explosivverdichten, führt zu Festkörpern mit hoher Dichte und Korngrößen im gewünschten Bereich $< 100\text{nm}$. Allerdings sind diese Verfahren zum einen technologisch sehr aufwendig oder scheiden wegen der Verwendung von Explosivstoffen für einen industriellen Einsatz aus.

6.3 Eigenschaften von Festkörper gesintert mit Mikrowellentechnik

Die Untersuchung von Phasenumwandlung und Verdichtung in Abhängigkeit von der Temperatur war ein wesentlicher Teil der Experimente und Analysen an ZrO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 . Für die Sinterexperimente wurde erstmalig ein 30GHz Mikrowellenofen eingesetzt, der das volumetrische Aufheizen der keramischen Proben gestattet. Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Phasenumwandlungen und zur Bestimmung der Korngröße, Messungen der Dichte über die Auftriebsmethode, Messungen der Porosimetrie und Mikroskopie wurden hierfür eingesetzt. Einflüsse der Gründichte, der Heizrate beim Sintern und der Art des Kompaktierens wurden exemplarisch an Al_2O_3 untersucht.

6.3.1 Sinterverhalten von TiO_2

Die Herstellung der Grünkörper für die Sinterexperimente wurde ausführlich im vorigen Kapitel beschrieben. Die wichtigsten Parameter für das Sinterverhalten sind die Gründichte, die Phasenzusammensetzung aus Anatas und Rutil und die Korngröße. Die theoretischen Dichte von Anatas ist $\rho_{\text{an}}=3.84 \text{ g/cm}^3$, die von Rutil ist $\rho_{\text{ru}}=4,23 \text{ g/cm}^3$ [118]. Die Grünkörper haben im Mittel einen Anatas-Anteil von 48 %, eine Dichte von 84 % der theoretische Dichte des Anatas-Rutil-Gemisches und eine mittlere Korngröße von 39 nm. Die Sinterbedingungen sind im Anhang 5.3 beschrieben. Gesintert wurde ohne Haltezeit mit einer Aufheizrate von 30 °K/min bis zur gewünschten Endtemperatur. Die Phasenumwandlung beim Sintern beginnt bei 650 °C [Abb. 53, Abb. 54].

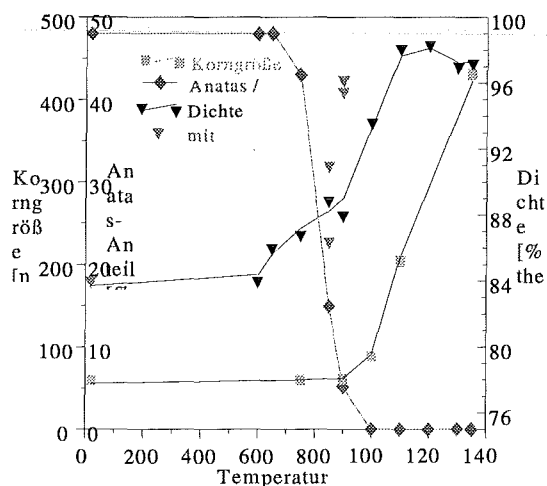


Abb. 53: Dichte, Korngröße und relativer Anatas-Anteil als Funktion der Sintertemperatur

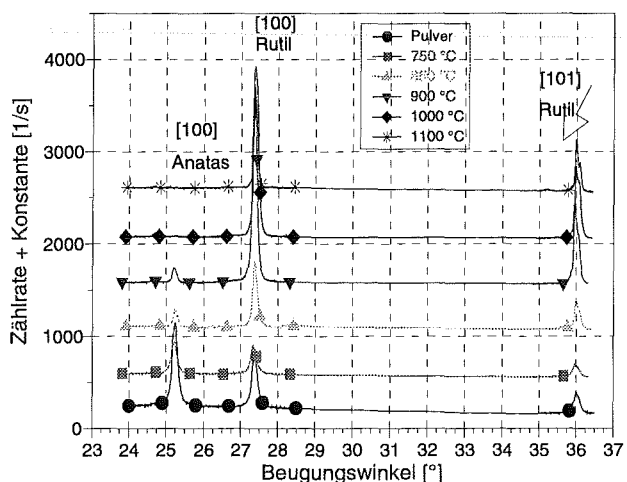
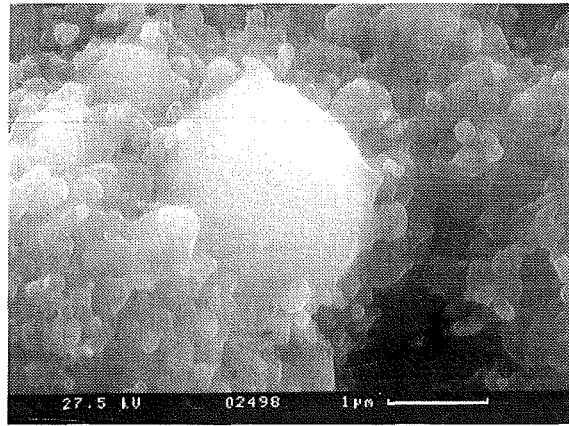
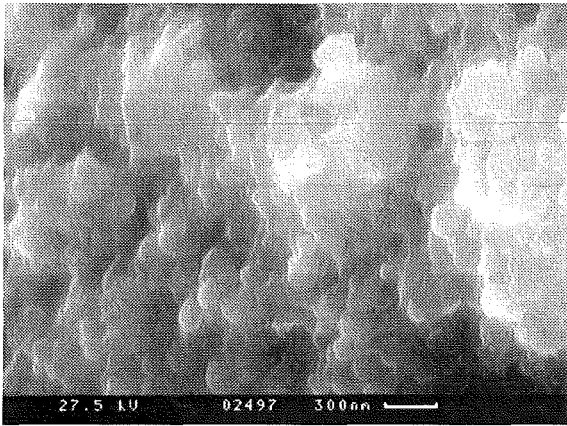


Abb. 54: Änderung der Röntgenspektren mit der Sintertemperatur

Im Temperaturintervall bis 750 °C werden 5 % des Anatas-Anteils in Rutil umgewandelt. Eine Erhöhung der Sintertemperatur reduziert den Anatas-Anteil von 43 % auf 15 %. Die Phasenumwandlungsgeschwindigkeit ist bei 850 °C gegenüber 750 °C deutlich erhöht. Diese restlichen 15 % werden bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C vollständig in Rutil umgewandelt. Eine Verdichtung der Grünkörper beginnt bei ca. 700 °C. Da zum selben Sinterzeitpunkt die Phasenumwandlung in die dichtere Rutil-Phase einsetzt, bleibt das Verhältnis von gemessener Dichte zu theoretischer nahezu konstant. Mit Abschluß der Phasenumwandlung setzt eine deutliche Dichtesteigerung ein. Die Entwicklung der Korngröße kann aus der Veränderung der Halbwertsbreite der Röntgenlinien berechnet werden. Zwei Stufen sind zu erkennen. Bis 800 °C bleibt die Korngröße nahezu konstant bei 60 nm. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 850 °C bewirkt eine Kornvergrößerung auf ca. 110 nm. Eine Erhöhung auf 1000 °C führt zu keiner weiteren Erhöhung der Korngröße. Dies ist gut in Abbildung 55a und 55b zu erkennen. Die Größe der Körner ist nahezu unverändert, aber bei der mit 950 °C gesinterten Probe ist eine beginnende Facettierung der Körner zu sehen, während die bei 850 °C gesinterte Probe noch nahezu sphärische Körner hat.

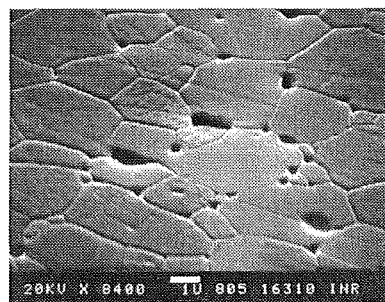
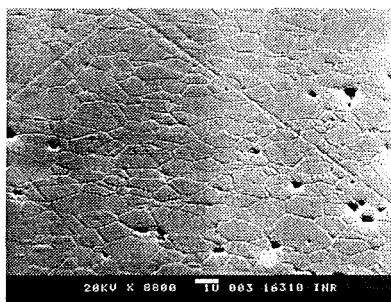
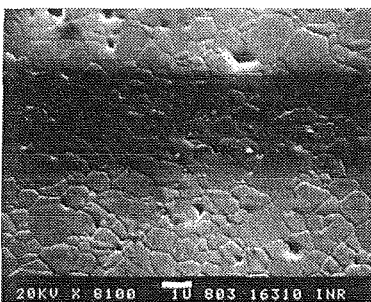


a) gesintert bei $T = 850\text{ °C}$

b) gesintert bei $T = 950\text{ °C}$

Abb. 55: REM - Aufnahme von Bruchflächen von gesintertem TiO_2

Eine weitere deutliche Zunahme der Korngröße auf $>200\text{ nm}$ ist zwischen 1000 und 1100 °C Sintertemperatur erkennbar. Deshalb sind bei 1100 °C Sintertemperatur die $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ Linien deutlich separierbar [Abb. 54]. Dies ist ein weiteres Indiz für die Kornvergrößerung. Sie geht einher mit einer Zunahme der Dichte von 93% auf 99% der theoretischen Dichte, dem Endstadium des Sinterns, in dem nur noch geschlossene Porosität vorliegt. Poren wirken bis zu diesem Sinterstadium als Haltekräfte für die Korngrenzen und unterdrücken damit wirksam das Kornwachstum. Bei Erreichen geschlossener Porosität werden die Poren wegen der nun höheren Volumendiffusion und der damit höheren Korngrenzenbeweglichkeit isoliert und verlieren ihre Haltewirkung weitgehend. Bei 1100 °C ist die Verdichtung abgeschlossen, und es tritt nur noch Kornvergrößerung [Abb. 56] ein.



a) $T_{\text{sin}}=1100\text{ °C}$

b) $T_{\text{sin}}=1200\text{ °C}$

c) $T_{\text{sin}}=1350\text{ °C}$

Abb 56: Schliffbilder von TiO_2 gesintert bei unterschiedlichen Endtemperaturen

In Abbildung 53 und Tabelle 13 sind einige Versuche zum Einfluß von Haltezeiten im Sinterzyklus auf die Verdichtung und die Phasenumwandlung dargestellt. Bei 850 °C bewirkt eine 5 minütige Haltezeit, daß der ohne Haltezeit verbleibendene 15% Anatas-Anteil

vollständig umgewandelt wird. Der Körper wird jedoch nicht verdichtet. Eine Haltezeit von 10 Minuten bei 850 °C bewirkt eine Verdichtung auf 91 % der theoretischen Dichte, gemessen mit der Auftriebsmethode. Messungen der Porenverteilung zeigen, daß nur wenige Poren < 8nm, jedoch ein Anteil von Poren > 2 µm vorhanden sind. Die Entstehung dieser Poren ist auf Mikrorisse und Defekte aus dem Pressvorgang zurückzuführen (siehe Kapitel 6.2). Durch Summation der Porengrößen und -verteilung ergibt sich eine Dichte von ca. 96 % der theoretischen Dichte. Der Unterschied zur mit der Auftriebsmethode gemessenen Dichte rührt von einem Anteil an geschlossener Porosität her.

Sintertemp eratur [°C]	Haltezeit [min]	Verhältnis A/A+R [%]	Dichte [%]
850	0	15	88
850	5	0	86,4
850	10	0	91
900	0	0	90
900	5	0	95,5
900	10	0	96,4

Tabelle 13: Dichte und Phasenanteil bei unterschiedlichen Haltezeiten

Bei 900 °C führt eine Haltezeit von fünf Minuten zu einer deutlichen Dichtesteigerung auf > 95 % der theoretischen Dichte. Weitere 5 Minuten Haltezeit bei dieser Temperatur führen zu einer weiteren Verdichtung auf > 96 %.

Das Sintern mit Mikrowellen von TiO₂-Proben führte bei Temperaturen von 1000 °C zu Dichten von ca. 93 % und mit Korngrößen kleiner 100 nm. Die Phasenumwandlung ist bei diesen Temperaturen vollständig abgeschlossen. Allerdings ist die weitere Verdichtung auf > 97 % mit einer Zunahme der Korngröße auf über 250 nm korreliert. Die Herstellung hochdichter TiO₂-Festkörper > 98 % mit Korngrößen <100nm scheint mit dynamischem Kompaktieren und anschließender Sinterung nur schwer realisierbar.

6.3.2 Sinterverhalten von Al_2O_3

Die Sinterexperimente mit Al_2O_3 wurden mit Grünkörpern (siehe Kapitel 6.2) durchgeführt, die aus unterschiedlichen Pulvern mit unterschiedlichen Drücken hergestellt wurden. Die ersten Experimente dienten der Untersuchung der Phasenumwandlung der instabilen γ - und δ -Phase (Dichte $\rho_{\gamma, \delta} = 3,66 \text{ g/cm}^3$) in die Korund- oder α -Phase (Dichte $\rho_{\alpha} = 3,99 \text{ g/cm}^3$) [125]. Die Verdichtungen der Proben bei diesen Sinterexperimenten sind in Abbildung 58 dargestellt. Diese Sinterexperimente wurden alle mit Pulver aus dem E-Filter und unter Sinterbedingungen, wie in Anhang 5.3 beschrieben, durchgeführt. Die Sintertemperatur betrug $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Haltezeit bei einer Heizrate von $30 \text{ }^\circ\text{K /min}$. Eine Analyse der Phasenumwandlung [Abb. 57] zeigt, daß diese bei $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ schon vollständig abgeschlossen ist. Es sind nur Linien von α - Al_2O_3 zu sehen. Die Phasenumwandlung erfolgt über Zwischenstufen [125], die sich röntgenografisch und damit vom Gitteraufbau her nur wenig unterscheiden. Die Zunahme der Dichte ist abhängig von der Sintertemperatur [Abb. 58]. Die zum Teil erheblichen Dichteunterschiede bei gleicher Temperatur sind auf unterschiedliche Grundichten zurückzuführen, wie noch explizit beschrieben werden wird.

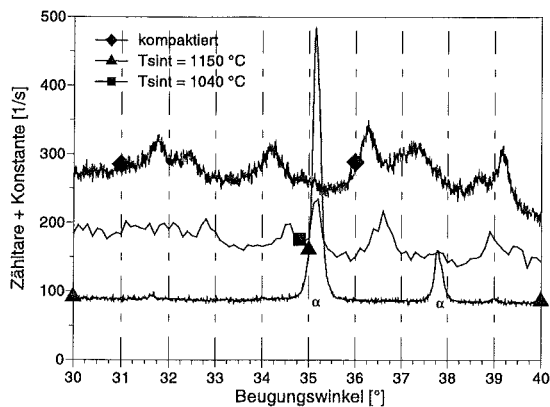


Abb. 57: Röntgenanalyse von kompaktiertem und gesintertem Al_2O_3

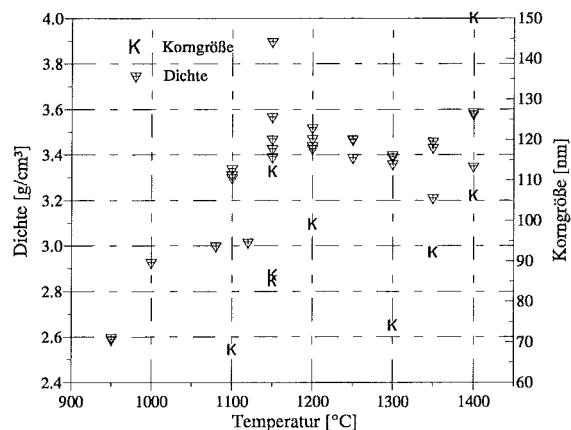
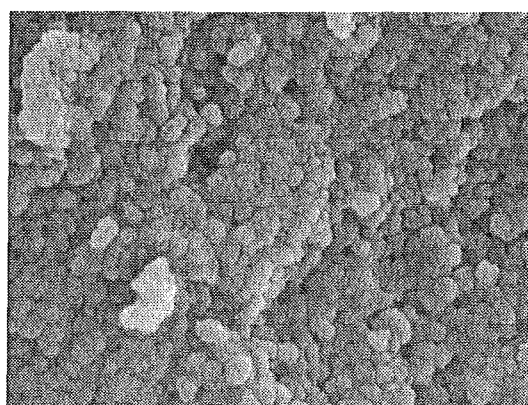


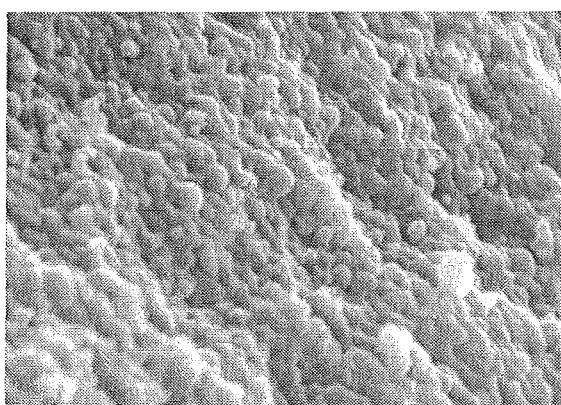
Abb. 58: Dichte und Korngröße in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Entwicklung der Mikrostruktur, ausgehend von einem noch nicht umgewandelten γ -Aluminiumoxid hin zu immer dichteren α -Aluminiumoxid-Körpern, ist in den Abbildungen 59 a-d dargestellt.

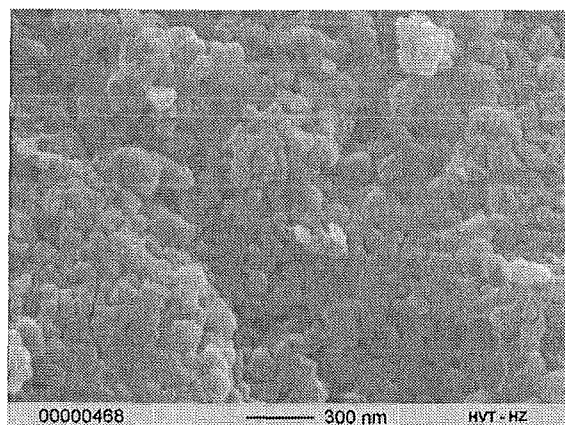


300 nm

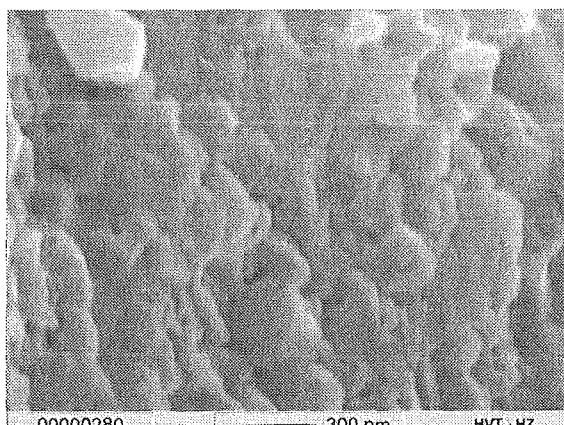
a) $T_{\text{sint}} = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$



b) $T_{\text{sint}} = 1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$



c) $T_{\text{sint}} = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$



d) $T_{\text{sint}} = 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Abb. 59: REM - von Bruchflächen gesinterner Al_2O_3 -Proben (Die Vergrößerung ist bei allen Aufnahmen identisch)

Die bis $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesinterte Probe zeigt noch nahezu sphärische Partikel [Abb. 59a] bei einer recht geringen Dichte. Die Steigerung der Temperatur auf $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu leichtem Kornwachstum [Abb. 59b] und zu einer deutlichen Zunahme der Dichte. Bis zu diesen Sintertemperaturen herrscht als Sintermechanismus Sinterhalsbildung vor. Die weitere Erhöhung der Sintertemperatur bewirkt eine deutliche Facettierung der Körner [Abb. 59c], die der mittleren Phase des Sintern zuzuordnen ist. Sintern bis $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu deutlichem Kornwachstum, was auch in Abbildung 58 gut zu sehen ist. Diese bei $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesinterte Probe hatte eine vergleichsweise geringe Grunddichte von $\sim 65 \%$ der theoretischen Dichte. Dies behindert die Verdichtung und führt zur Ausbildung einer porösen Struktur [Abb. 59d].

6.3.2.1 Einfluß der Gründichte auf das Sinterverhalten

Zur Untersuchung des Einflusses der Gründichte wurden Al_2O_3 -Grünkörper mit Dichten zwischen 38 und 74 % der theor. Dichte ($1,4 - 2,7\text{g/cm}^3$) mit identischen Aufheizraten und Sintertemperaturen ($T_{\text{sint}}=1150^\circ\text{C}$, $dT/dt = 30^\circ\text{K/min}$) gesintert [126]. Die Enddichte, Korngröße und die Phasenumwandlung wurden analysiert. Die Röntgenanalyse [Abb. 60] zeigte, daß bei einer Gründichte von 38 % keine nachweisbare Umwandlung in die α - Phase durch das Sintern stattfindet. Ab einer Gründichte von 45 % ist die Phasenumwandlung nach dem Sintern abgeschlossen.

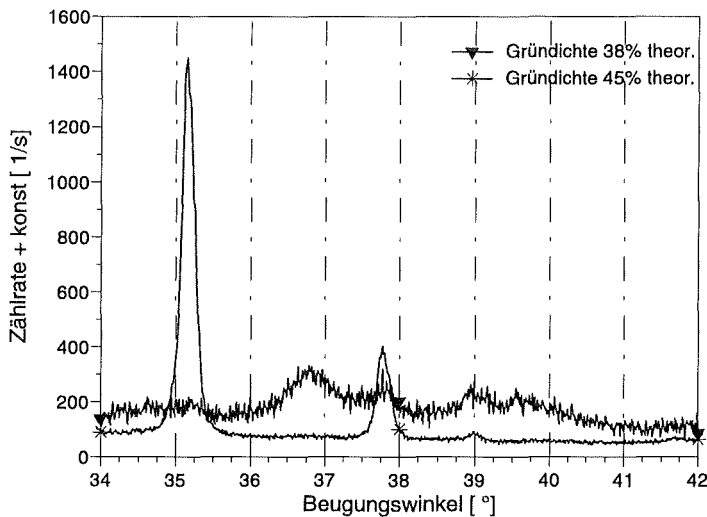


Abb. 60: Röntgenspektren von gesinterten Al_2O_3 Proben unterschiedlicher Gründichte

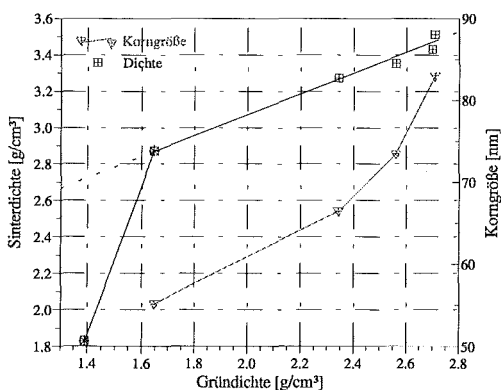


Abb.61a: Sinterdichte und Korngröße in Abhängigkeit von der Gründichte

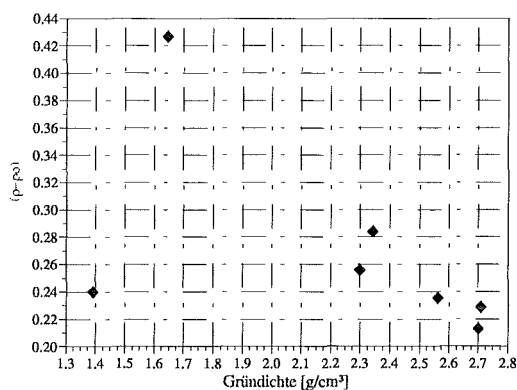
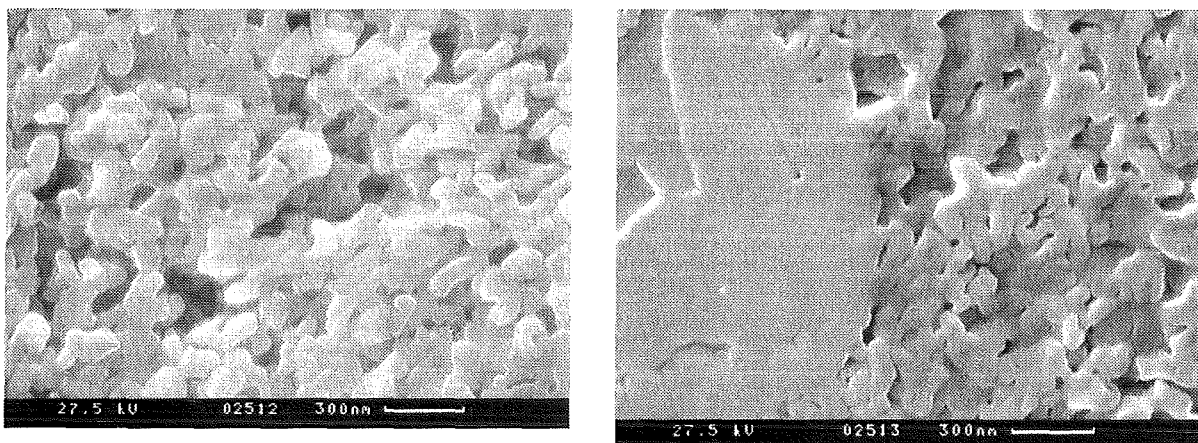


Abb. 62b: Verdichtung ($\rho_{\text{sint}} - \rho_0$) als Funktion der Gründichte

Bei zu geringen Gründichten findet nur eine geringe Verdichtung beim Sintern statt [Abb. 61a]. Das Kornwachstum ist ebenso recht gering. Ab einer Gründichte von 1.6 g/cm^3 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Gründichte und Sinterdichte. Deutlich wird der Einfluß der Phasenumwandlung auf die Verdichtung durch Abbildung 61b. Bei Sintertemperaturen von 1150 °C und Gründichten $> 1,4$ und $< 1,64 \text{ g/cm}^3$ erfolgt die stärkste Verdichtung ($\rho_{\text{sin}} - \rho_0$). Bei allen anderen Gründichten ist die Verdichtung nahezu konstant. Der Zusammenhang zwischen hoher Gründichte und hoher Sinterdichte wird auch im Gefüge deutlich. Die geschliffenen und geätzten Fläche zweier Al_2O_3 -Proben unterschiedlicher Gründichte sind in Abbildung 62a und 62b dargestellt.



a) $\rho_{\text{grün}} = 2,3 \text{ g/cm}^3$ (62 %)

b) $\rho_{\text{grün}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$ (74 %)

Abb. 62: Geschliffene und geätzte Flächen gesinterter Al_2O_3 -Proben, $T_{\text{sint}} = 1150 \text{ °C}$

Die Porosität der Probe mit einer Gründichte von $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ [Abb. 62a] ist deutlich größer als die der Probe mit einer Gründichte von $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ [Abb. 62b]. In Abbildung 62b sind bereits Poren zu erkennen, die von mehreren Partikeln eingeschlossen sind, was in Abbildung 62a nicht der Fall ist. Die Morphologie der Körner beider Proben ist ebenfalls unterschiedlich. In Abbildung 62a sind alle Körner stark verrundet, wohingegen in Abbildung 62b, wenn auch undeutlich, Facettierungen zu erkennen sind. Eine exakte Aussage zur Korngröße kann jedoch aufgrund dieser Aufnahmen nicht getroffen werden.

Der Einfluß des Kompaktierdruckes und damit der Gründichte auf die Porengröße und Porenverteilung wurde schon in Kapitel 6.2 besprochen.

Bei zu geringen Gründichten ($< 40 \%$) findet bei Aluminiumoxid keine Phasenumwandlung bei 1150 °C statt. Eine leichte Erhöhung der Gründichte auf 45% führt bei identischen Sinterbedingungen zu einer vollständigen Phasenumwandlung. Ursache ist die zu geringe

Anzahl an Kontaktflächen zwischen den Pulvern bei der geringen Gründichte. Dies reduziert die Diffusionspfade und behindert damit die Phasenumwandlung, die ein diffusionsgesteuerter Prozeß ist. Eine hohe Gründichte ist somit eine Voraussetzung zur Erhaltung eines feinen Gefüges (Korngröße < 100nm) im Sinterkörper.

6.3.2.2 Einfluß der Aufheizrate auf das Sinterverhalten

Als weiterer Sinterparameter wurde die Aufheizrate untersucht. Al_2O_3 -Grünkörper mit gleicher Ausgangsdichte wurden mit Heizraten zwischen 10 und 200 °K/min bis zu einer Temperatur von 1200 °C gesintert. Die Analyse von Röntgenreflexen [Abb. 63] zeigt, daß selbst bei einer Heizrate von 200 °K/min die Phasenumwandlung hin zu α -Aluminiumoxid vollständig abgeschlossen ist. Die Abhängigkeit der Korngröße [Abb. 64] von der Heizrate läßt sich aus einer Analyse der Halbwertsbreite der Linien bestimmen. Bei niedrigen Heizraten ist deutlich auch die Separierung der $\text{K}\alpha_1$ - von der $\text{K}\alpha_2$ -Linie, was erst bei größeren Körnern möglich ist, zu sehen. Die Sinterdichte korreliert ebenfalls mit der Aufheizrate.

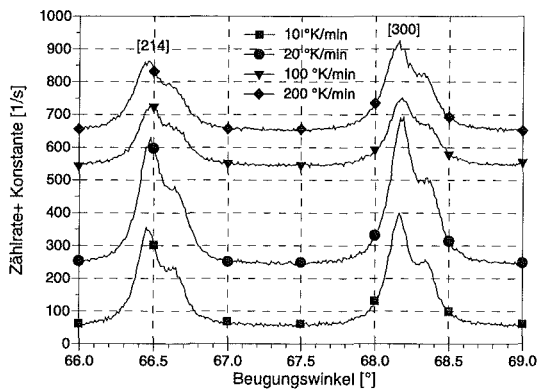


Abb. 63: Röntgenanalyse von Al_2O_3 gesintert mit unterschiedlichen Heizraten bis zu einer Temperatur von 1200 °C

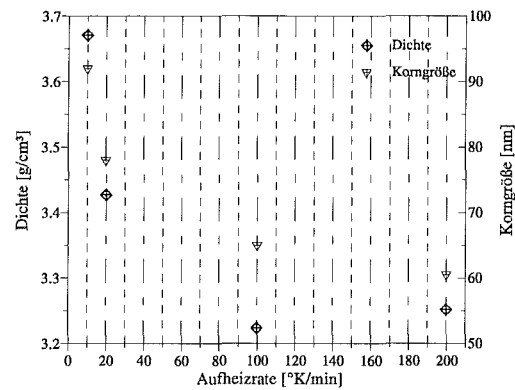
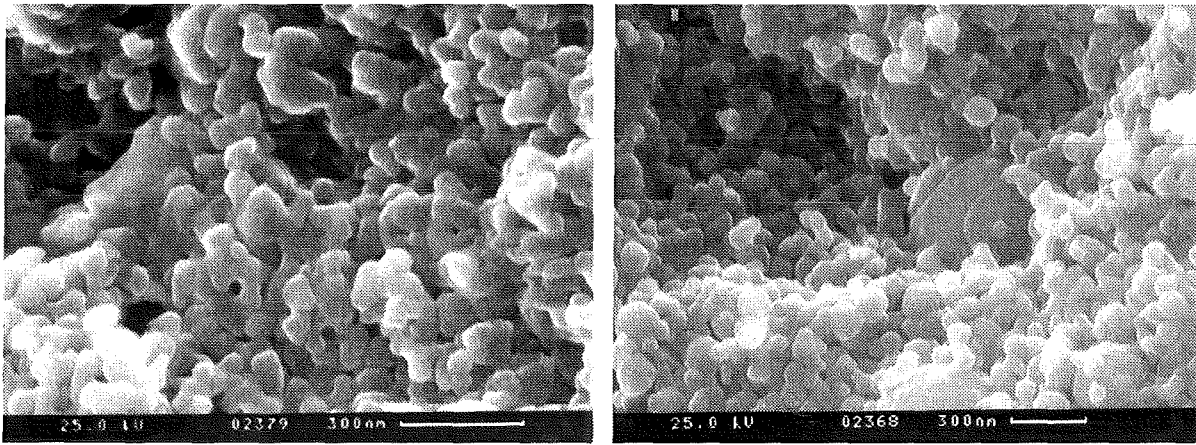


Abb. 64: Korngröße und Dichte in Abhängigkeit von der Heizrate, $T_{\text{sint}} = 1200$ °C

Der Einfluß der Heizrate auf die Mikrostruktur wird in den Abbildungen 65a und 65b deutlich. Die Proben gleicher Gründichte wurden mit einer Heizrate a) von 30 und b) von 100 °C/min bis 1150 °C gesintert.



a) $dT/dt = 30 \text{ }^\circ\text{K/min}$

b) $dT/dt = 100 \text{ }^\circ\text{K/min}$

Abb. 65: REM von Bruchflächen von Proben gesintert mit unterschiedlichen Heizraten bis $1150 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei einer Heizrate von $100 \text{ }^\circ\text{K/min}$ setzt die Sinterhalsbildung gerade ein. Die Struktur ist noch sehr offen. Eine Reduzierung der Aufheizrate auf $30 \text{ }^\circ\text{K/min}$ bewirkt eine deutlich geschlosseneren Struktur, was an einigen Poren, die schon von mehreren Körnern eingeschlossen sind, erkennbar ist.

Je höher die Aufheizrate desto kürzer sind die Verweilzeiten der Probe in den für die Verdichtung und das Kornwachstum relevanten Bereichen. Selbst bei hohen Heizraten konnten die Grünkörper homogen verdichtet werden. Das Mikrowellensintern mit einer Frequenz von 30 GHz erlaubt somit das schnelle Durchfahren der Temperaturbereiche beim Sintern, in denen nur Kornwachstum und noch keine Verdichtung herrscht. Bei diesen Versuchen wird deutlich, daß die Korngröße im gesinterten Körper mit der Sinterdichte korreliert, was auch durch Sinterversuche mit Al_2O_3 -Körpern mit Haltezeit bestätigt wird. Dichten von $> 91 \%$ mit Korngrößen von ca. 90 nm konnten erreicht werden.

6.3.2.3 Einfluß der Haltezeit auf das Sinterverhalten

Üblicherweise wird Keramik bei konstanten Temperaturen für eine bestimmte Zeit gesintert, um die gewünschte Verdichtung zu erhalten. Dieses Sinterschema wurde in einigen Experimenten mit Pulvern aus dem Elektrofilter (E-Filter), hergestellt durch Drahtexplosion, und Pulvern aus Hermsdorf (Herm), hergestellt durch Flammenpyrolyse, untersucht.

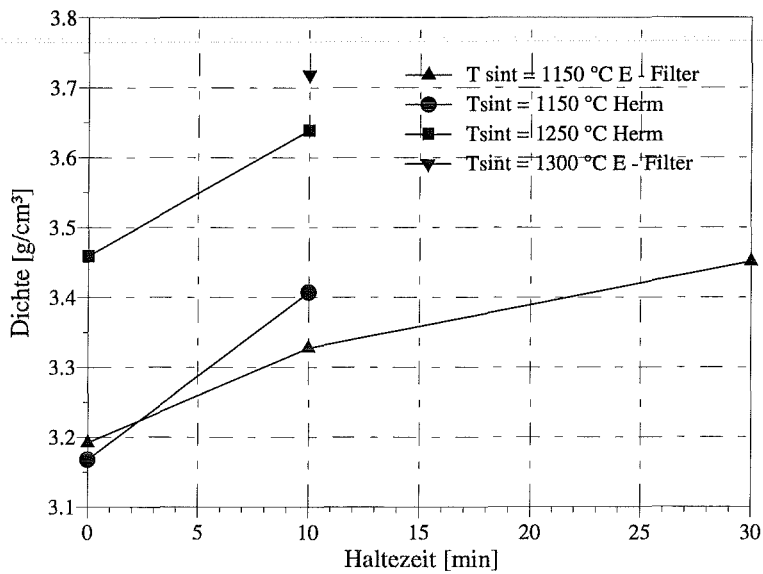


Abb. 66 : Verdichtungsverhalten beim Sintern in Abhängigkeit von der Haltezeit

Die Eigenschaften der beiden Pulver unterscheiden sich hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche und Korngröße nur unwesentlich. Das Sinterverhalten beider Pulver ist ebenfalls ähnlich. Deutlich sind der Einfluß der Sintertemperatur und der Haltezeit. Zum Erreichen ähnlicher Sinterdichten wie beim Sintern ohne Haltezeit bei 1250 °C müßte die Probe bei 1150 °C vermutlich bis zu 30 min im Ofen bleiben [Abb. 66]. Die Korngrößen sind bei den untersuchten Proben mit der Enddichte korreliert, unabhängig davon, mit welchem Sinterschema diese erreicht wird.

6.3.2.4 Einfluß der Verdichtungsart auf das Sinterverhalten

Die bisher präsentierten Ergebnisse wurden alle mit Grünkörpern erzielt, die mit dem Magnetpulsverfahren verdichtet wurden. Der Einfluß des Verdichtungsverfahrens wird bei einem Vergleich mit konventionell - also uniaxial, statisch, verpreßten Pulvern deutlich. Die Proben, bezeichnet als Kotov 40 bzw. Kotov 100, wurden aus Kotov-Pulver (siehe Anhang 5.2) mit Preßdrücken von 220 MPa und 575 MPa hergestellt. Die Proben, bezeichnet als E-Filter 60 bzw. E-Filter 100, wurden aus Pulver aus dem Elektrofilter (siehe Anhang 5.2) mit Preßdrücken von 330 MPa und 440 MPa hergestellt.

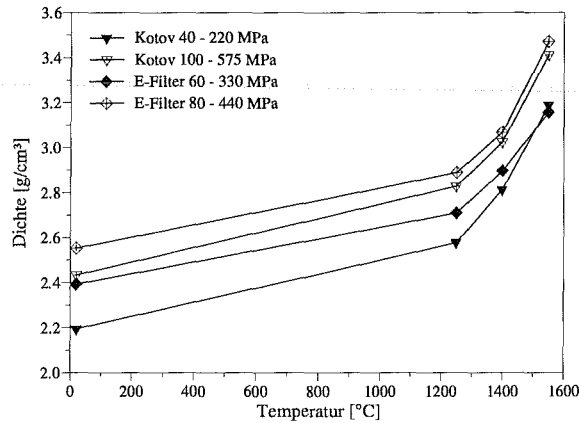
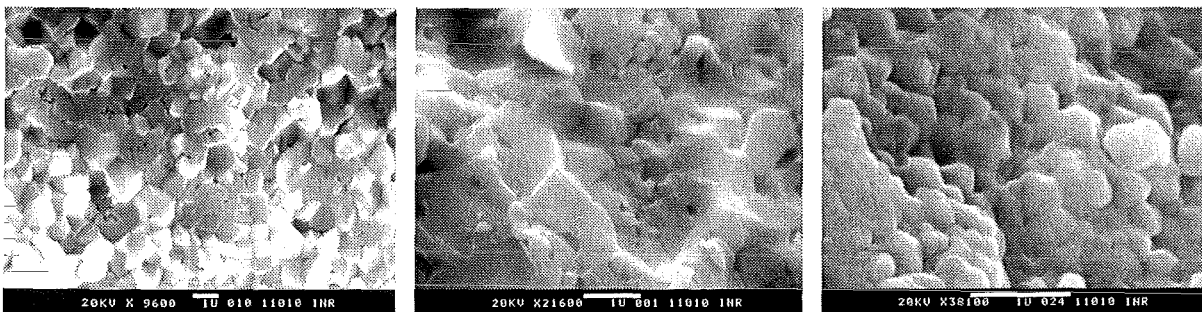


Abb. 67 : Dichte über Sintertemperatur für konventionell verdichtete Pulver

Die Haltezeiten beim Sintern der konventionell verdichteten Proben betragen bei 1250 °C 30 Minuten, bei 1400 und 1550 °C jeweils 60 Minuten. Sehr deutlich ist der Einfluß der Gründichte zu erkennen. Bei einer Gründichte von 64 % der theoretischen Dichte (2,55 g/cm³), wie bei Probe E-Filter 80, wird bei einer Sintertemperatur von 1550 °C und einer Haltezeit von 60 min eine Sinterdichte von ca. 88 % erreicht. Bei einer Gründichte von 55 % (2,2 g/cm³) beträgt die erreichbare Dichte bei identischen Sinterbedingungen 80 % der theoretischen Dichte. Die Mikrostruktur der gesinterten Körper ist ebenfalls stark von der Verdichtungsart abhängig. Die konventionell verdichteten [Abb. 68a] Körper einer Anfangsdichte von 55 % sind nach dem Sintern bei 1400 °C relativ grobkörnig. Bei höherer Gründichte [Abb. 68b] steigt auch die Sinterdichte und die Mikrostruktur wird feiner. Magnetspulsverdichtete Proben haben bei gleicher Gründichte deutlich höhere Sinterdichten und eine wesentlich feinere Kornstruktur trotz niedrigerer Sintertemperatur (T_{sint} = 1300 °C , 10 min) [Abb. 68c].



a) $\rho_{\text{grün}}=55\% - \rho_{\text{end}}=80\%$ kon b) $\rho_{\text{grün}}=64\% - \rho_{\text{end}}=88\%$ kon c) $\rho_{\text{grün}}=64\% - \rho_{\text{end}}=93\%$ mpc

Abb. 70: REM von Bruchflächen gesintertes Al₂O₃-Proben

kon – konventionell verdichtet, mpc - mit Magnetspuls verdichtet

Das Magnetspulsverdichten steigert nicht nur die erreichbaren Gründichten, sondern erhöht auch die Sinteraktivität der Grünkörper signifikant. Grünkörper mit Dichten von 64 % hergestellt mit Magnetspulsverdichtung ließen sich bei 1150 °C und einer Haltezeit von 20 Minuten auf Dichten >3,4 g/cm³ (86 %) sintern. Die konventionell verdichteten Proben mußten hierfür 60 Minuten bei 1550 °C gesintert werden, was zu einem großen Kornwachstum führte. Dies liegt zum einen am Einbringen von Defekten und zum anderen an dem Zerschneiden der Agglomerate durch das dynamische Verdichten.

6.3.3 Sinterverhalten von ZrO₂

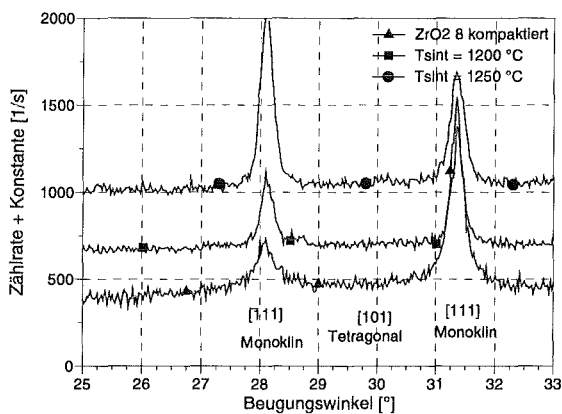


Abb. 69: Texturausheilung von ZrO₂

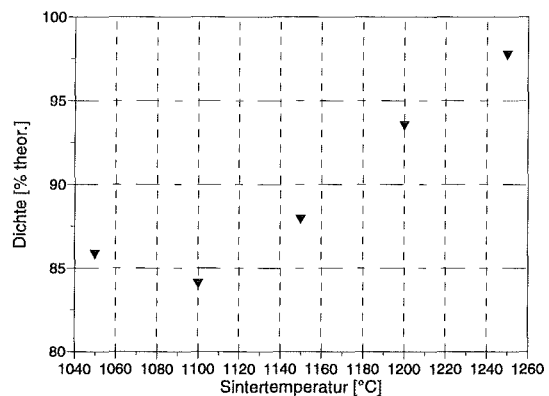


Abb. 70: Dichte von ZrO₂ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

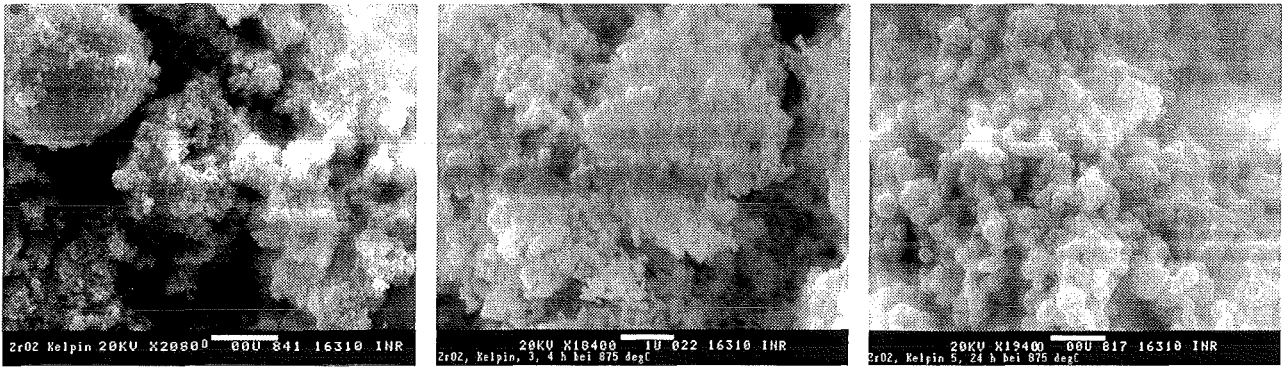
Die Sinterexperimente wurden mit und ohne Haltezeit bei der Sinterendtemperatur durchgeführt [Tabelle 14]. Die Heizrate betrug bei allen Experimenten 30 °K /min. In Kapitel 6.2 wurde die Phasenumwandlung der tetragonalen Phase und die Textur der Körper durch das Verdichten bei ZrO₂ beschrieben. Durch das Sintern wird der Textureffekt [Abb. 69] wieder rückgängig gemacht. Die Verdichtung durch diesen Prozeß ist in Abbildung 70 dargestellt. Die bei 1250 °C gesinterte Probe zeigte nur wenige Risse. Die Korngrößen waren im Bereich 100 nm. Sinterexperimente mit einer Haltezeit von 10 min bei Endtemperaturen von 1100 °C bewirkten keine Verdichtung. Bei einer Sinterendtemperatur von 1200 °C wurde eine Verdichtung auf 94 % der theoretischen Dichte erreicht. Dies bedeutet, daß das Verdichten von ZrO₂ durch Volumen- bzw. Korngrenzendiffusion eine hohe Aktivierungsenergie benötigt.

Proben Nr.	maximale Sintertemperatur [°C] + Haltezeit	Dichte [g/cm ³]	Dichte ρ [% theo] ρ theo. = 5.68 g/cm ³
2	1050	4.88	85.9
6b	1100	4.78	84.1
9K	1150	5.00	88
10 K	1200	5.32	93.6
11K	1250	5.56	97.8
4	1100 10 min	4.8	84.5
6	1200 10 min	5.52	97.2

Tabelle 14: Ergebnisse von Verdichtungsexperimenten mit ZrO₂

Zur Untersuchung der physikalischen Vorgänge beim Sintern bei Temperaturen von 950 °C und 1200 °C wurden Pulver in konventionellen Öfen geheizt [Abb. 71 und Abb. 72]. Die Proben mit Teilchengrößen im Nanometerbereich wurden in den erwärmten Ofen eingebracht und nach bestimmten Zeitintervallen zur Analyse entnommen. Das Wachstum der Pulverteilchen schon bei einer Temperatur von 950 °C, die für einen Verdichtungsprozeß [Abb. 70, Tabelle 14] nicht ausreicht, ist deutlich zu sehen. Dies bedeutet, daß die Aktivierungsenergie für die Kornwachstumsprozesse im Vergleich zur Aktivierungsenergie für die Verdichtungsmechanismen deutlich geringer ist. Kornwachstumsprozesse werden hervorgerufen durch Verdampfung, Kondensation und Oberflächendiffusion. Eine Phasenanalyse nach 24h Heizen bei 950 °C mittels Röntgendiffraktometrie zeigte eine vollständige Umwandlung der Pulverpartikel von der tetragonalen in die monokline Modifikation. Dies bedeutet, daß keine Teilchen mit Durchmesser < 17 nm mehr vorhanden sind (siehe Kapitel 6.1.1.3). Bei 1200 °C tritt nach 10 min Wärmebehandlung keine Vergrößerung mehr ein. Die Teilchengröße beträgt bereits nach 10 min 100 - 500 nm.

Diese Untersuchungen zeigen, daß bei der Sinterung von reinem ZrO₂ die geeignete Wahl der Sinterparameter Temperatur und Zeit eine entscheidende Rolle für das Endprodukt spielt. Die Temperaturzone < 1000 °C muß möglichst rasch durchfahren werden, um unerwünschtes Kornwachstum ohne Verdichtung zu vermeiden.

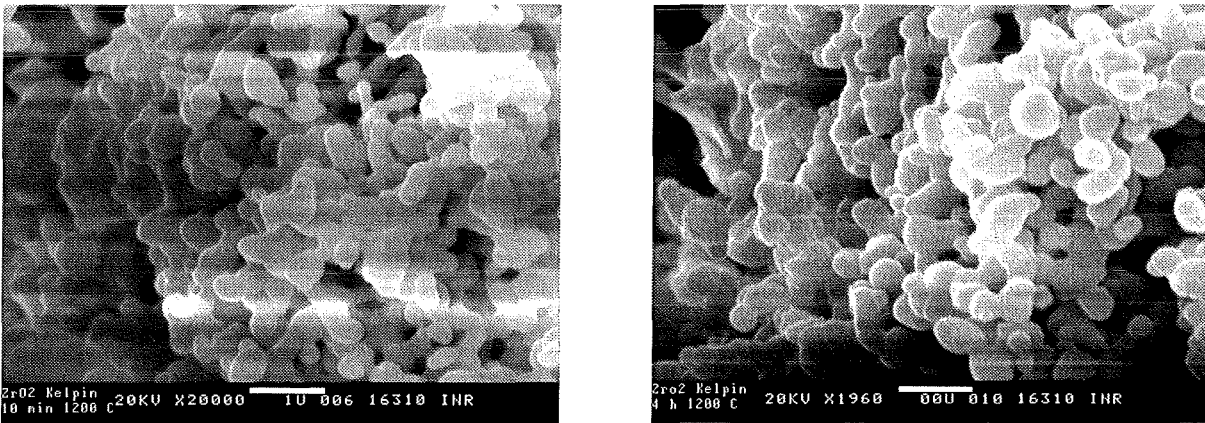


a) Ausgangspulver

b) 950 °C t = 4 h

c) 950 °C t = 24 h

Abb. 71: REM - Aufnahmen von ZrO_2 Pulverproben wärmebehandelt bei 950 °C nach unterschiedlichen Zeiten t (der Balken ist immer 1µm lang)



a) $T_{sint} = 1200 \text{ °C } 10 \text{ min}$

b) $T_{sint} = 1200 \text{ °C } 4 \text{ h}$

Abb. 72: REM - Aufnahmen von ZrO_2 Pulverproben wärmebehandelt bei 1200 °C nach unterschiedlichen Zeiten t (der Balken ist immer 1µm lang)

7. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Diskussion der Ergebnisse

Der gesamte Herstellungsprozeß, von der Pulvererzeugung über die Verdichtung bis zum Sintern wurde mit dem Ziel untersucht, nanophasige oxidische Festkörper mit einer Korngröße < 100 nm herzustellen. Zudem wurde die Herstellung nitridischer und metallischer Pulver demonstriert. Dabei kamen Hochleistungspulstechniken zum Einsatz.

Für die Herstellung oxidischer Nanopulver stehen zwei Methoden der Drahtexplosion zur Verfügung. Sie unterscheiden sich im Verhältnis des Energieeintrages in den Draht zur Sublimationsenergie desselben.

Der Vorteil einer Energiezufuhr, die zur vollständigen Verdampfung des Drahtes ausreicht, d. h. $E/E_s > 1$, liegt in der Abwesenheit einer Grobfraction aus Al-Metall- und α -Aluminiumoxidpartikeln. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die mittleren Durchmesser dieser Partikel, berechnet aus der spezifischen Oberfläche, bereits 60 nm betragen, wenn der Draht bei Umgebungsdruck explodiert wird. Durch eine Verringerung des Druckes im Reaktionsraum läßt sich eine Reduzierung des mittleren Durchmessers erreichen. Ursache dafür ist die erhöhte Ausbreitungsgeschwindigkeit der Dampf Wolke bei niedrigerem Druck und damit eine große Unterkühlung des Dampfes und die schnellere Abkühlung der Partikel durch Wärmestrahlung. Allerdings ist eine ausreichende Energiezufuhr nur ein Kriterium für die vollständige Verdampfung des Drahtes. Der Drahtdurchmesser muß zudem hinreichend klein sein, damit durch Instabilitäten keine Zwei-Phasen-Gebiete, bestehend aus Dampf und Flüssigkeitströpfchen, entstehen können.

Die Existenz von Zwei-Phasen-Gebieten kennzeichnet die zweite Methode ($E/E_s < 1$) zur Pulverherstellung, bei der weniger Energie zugeführt wird, als zur vollständigen Verdampfung notwendig wäre. Die mittlere Teilchengröße steigt mit dem Energieeintrag, der das Verhältnis von Dampf zu Flüssigkeitströpfchen bestimmt. Bei einem Energieeintrag von ca. 1/3 der zur Sublimation des Drahtes nötigen Energie, beträgt der mittlere Durchmesser von α - Al_2O_3 -Partikeln ca. 14 nm. Diese Feinpartikel entstehen über einen Zweistufenprozeß aus den Flüssigkeitströpfchen. Allerdings ist dieses Pulver mit einem Grobanteil von Al-Metall und α -Aluminiumoxid verunreinigt. Dieser Grobanteil, bestehend aus nicht vollständig umgesetzten Flüssigkeitströpfchen, nimmt mit der Abnahme des Energieeintrages zu. Eine Abtrennung dieses Grobanteils ist für die Weiterverarbeitung unabdingbar.

Die Partikelgrößenverteilung ist analog den obigen Beschreibungen für beide Methoden unterschiedlich. Die Pulver, die ausschließlich durch Verdampfung entstehen, sind ohne

weitere Größentrennung als Grundmaterial für die Festkörperherstellung geeignet. Pulver aus dem Zweistufenprozeß müssen nach Größen getrennt werden. Erste Untersuchungen mit einem neuartigen Fliehkraftabscheider sind hinsichtlich der Trenngrenze ermutigend. Die Ausbeute jedoch ist bisher nicht befriedigend.

Die Morphologie der Pulver ist unabhängig von der Herstellungsmethode, die oxidischen Nanopulver haben alle sphärische Gestalt. Dies und die Tatsache, daß die Pulver hergestellt mit der Drahtexplosionstechnik weitgehend frei von harten Agglomeraten sind, ist für die Weiterverarbeitung durch Verdichtung und Sinterung von großem Vorteil.

Das ursprüngliche Ziel, die Herstellung nanoskaliger Pulver mit einer engen Größenverteilung, ist mit dieser Methode sicher nicht realisierbar. Wird das Pulver als Grundmaterial für Strukturkeramiken benötigt ist eine enge Partikelverteilung nicht notwendig. Es dürfen jedoch keine Partikel > 100 nm im Pulver sein, da dies als gewünschte Korngröße im gesinterten Material erreicht werden soll. Dafür bietet die Drahtexplosion die Möglichkeit, große Pulvermengen (kg/h) mit vergleichsweise geringem Aufwand herzustellen. Zudem ist diese Methode umweltfreundlich, da im Gegensatz zu naßchemischen Verfahren keine Hilfsstoffe wie Chloride usw. eingesetzt werden müssen.

Ebenfalls von Interesse könnten nanophasige nitridische Pulver sein, wie z. B. TiN und AlN. AlN könnte aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit als Substratmaterial in der Halbleiterindustrie zum Einsatz kommen. Die grobkristallinen AlN-Pulver verdichten nur bei Anwesenheit einer zweiten Phase, was jedoch die Wärmeleitfähigkeit drastisch reduziert. Bei nanokristallinem AlN ist die Sinteraktivität erhöht und dadurch die Möglichkeit geschaffen, AlN Festkörper als einphasiges Material herzustellen. Die Nitride sind deutlich facettiert, was die Fließeigenschaften beim Verdichten verschlechtert. Die Herstellung von TiN bereitet selbst bei Verwendung von N_2 als umgebende Gasatmosphäre keine Probleme. Die Herstellung von AlN in N_2 -Atmosphäre gelingt nicht vollständig. Ein Teil des erzeugten Pulvers war metallisches Al. Die Verwendung eines weniger stark gebunden Gases, wie zum Beispiel Ammoniak, NH_3 , sollte hierbei in Betracht gezogen werden.

Ebenfalls großes Interesse besteht an metallischen Nanopulvern. Die Metalle wiederum sind ebenso wie die Oxide sphärisch. Die gezielte Herstellung von Metallen erfordert große Sauberkeit und Vorsicht beim Experimentieren. Zudem muß gewährleistet sein, daß die Metallpulver unter Inertgas extrahiert und verpackt werden können, da sie ansonsten zumindest an der Oberfläche oxidieren würden.

Keramische Festkörpern wurden in einem zweistufigen Prozeß hergestellt. Zur Formgebung wurden die Pulver unter Verwendung eines Magnetpulses dynamisch kompaktiert. Das

anschließende Sintern erfolgt im 30GHz-Mikrowellenofen eines Gyrotrons. Das dynamische Verdichten erlaubt dabei die Herstellung dichter Grünkörper mit einer engen Porengrößenverteilung und kleiner mittlerer Porengröße. Dies zeigt, daß die in solchen Pulvern immer vorhandenen weichen Agglomerate zerstört werden können. Konventionelles uniaxiales Verdichten erlaubt auch die Herstellung dichter Grünkörper, das Zerbrechen von Agglomeraten ist damit jedoch nicht möglich. Durch die hohen Drücke beim dynamische Verdichten wird die Sinteraktivität im Vergleich zu statisch verdichteten erhöht. Ursache dafür ist neben dem Zerstören von Agglomeraten das Einbringen von Defekten und Fehlstellen, was beides die Diffusion erhöht. Beim Verdichten von TiO_2 und ZrO_2 ist oberhalb eines Druckes von $>2\text{GPa}$ keine weitere Verdichtung mehr zu erkennen. Die erreichte Gründichte liegt bei 84 % der theoretischen Dichte, das heißt, die Pulverteilchen sind bereits in einer sehr dichten Packung angeordnet. Eine weitere Verdichtung wäre nur noch über plastische Deformation oder durch Diffusion möglich. Doch hierfür reichen die Drücke und Temperaturen nicht aus. Hochdichte Körper mit nanokristalliner Struktur lassen sich über dynamisches Heißverdichten herstellen. Bislang ist dies mit einem für industrielle Maßstäbe nicht vertretbaren Aufwand verbunden. Beim Verdichten von Al_2O_3 ist bei 2,4 GPa noch kein Maximalwert der Dichte erreicht. Eine weitere Erhöhung des Druckes ist aufgrund mangelnder Zähigkeit der Stempelmaterialien nicht möglich. Das schlechtere Verdichtungsverhalten von Al_2O_3 im Vergleich zu TiO_2 und ZrO_2 ist durch höhere interpartikuläre Reibungskräfte und eine engere Partikelgrößenverteilung erklärbar.

Das Verdichten führt bei ZrO_2 zu einer vollständigen Phasenumwandlung der metastabilen tetragonalen Phase in die stabile monokline. Dies ist eine martensitische Phasenumwandlung, die relativ wenig Energie benötigt. Das Verdichten von TiO_2 bewirkt eine teilweise Umwandlung von der Anatas- in die Rutil-Phase. Bei verdichteten Al_2O_3 -Proben ließ sich mit dem Röntgendiffraktometer keine Phasenumwandlung detektieren.

Die Herstellung poröser Keramiken aus Al_2O_3 für Filterzwecke erscheint realistisch. Bei Verwendung eines geeigneten Druckpulses oder mehrerer Druckpulse lassen sich ebenfalls unter geeigneten Sinterbedingungen mechanisch stabile Körper mit einer engen, nahezu monomodalen Porenverteilung im Bereich von 10 nm herstellen. Die Erzeugung hochdichter Keramiken ist wegen des, im Bereich geschlossener Porosität immer einsetzenden Kornwachstums, nur schwer möglich. Zudem bedingt dies Grünkörper mit sehr hohen Dichten, die defektfrei nur über einen zeitlich aufwendigen Prozeß, mit Ausheizen vor der Verdichtung und anschließendem Spannungsfreiglühen, hergestellt werden können.

Explosivverdichten von nanokristallinem Al_2O_3 -Pulver, hergestellt mit der Drahtexplosionsapparatur des INR, erlaubt die Herstellung hochdichter Körper mit relativ kleiner Korngröße [124]. Mit Drücken bis zu 20 GPa konnten Dichten zwischen 90 und 99 % der theoretischen Dichte von α -Aluminiumoxid und eine fast vollständige Phasenumwandlung erreicht werden. Die Korngröße der so erzeugten Festkörper lag im Bereich > 250 nm, die Vickershärte zwischen 6 und 12 GPa. Die im Vergleich zu konventionellem Aluminiumoxid niedrigen Vickershärten lassen sich durch die niedrige interkristalline Festigkeit erklären. Ein nachgeschalteter Sinterprozeß könnte die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Härte, erhöhen. Allerdings ist dieses Verfahren für industrielle Anwendungen wegen der Verwendung von Explosivstoffen nicht geeignet.

Das Verhalten agglomerierter Pulver beim dynamischen Verdichten unterscheidet sich deutlich von dem nicht oder nur leicht agglomerierter. Dies kann durch die Messung des Druckpulses P unterhalb der Probe gut belegt werden. Ebenso läßt diese Messung Rückschlüsse auf den Agglomerationsgrad der Pulver zu. Al_2O_3 aus dem Elektrofilter, das nicht weiter aufgearbeitet war, ist nur leicht agglomeriert und läßt sich daher gut verpressen. Eine Naßseparation der feinsten Fraktion führt zu harten Agglomeraten (Kotov-Pulver). Es bedarf eines maximalen Druckpulses > 2 GPa, um diese Agglomerate zu zerbrechen.

Das Sintern mit 30 GHz-Mikrowellen von TiO_2 -Proben führte bei Temperaturen von 1000 °C zu Dichten von ca. 93 % und mit Korngrößen kleiner 100 nm. Die Phasenumwandlung ist bei diesen Temperaturen vollständig abgeschlossen. Allerdings ist die weitere Verdichtung auf > 97 % mit einer Zunahme der Korngröße auf über 250 nm korreliert. Die Herstellung hochdichter TiO_2 -Festkörper mit Korngrößen < 100 nm scheint mit dynamischem Kompaktieren und anschließender Sinterung nur schwer realisierbar. Heißkompaktieren erlaubt, wie schon erwähnt, die Herstellung nanophasier Festkörper, ist aber für industrielle Anwendungen bisher viel zu aufwendig.

Die Gründichte ist ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von Festkörpern. Bei zu geringen Gründichten (< 40 %) findet bei Aluminiumoxid keine Phasenumwandlung bei 1150 °C statt. Eine leichte Erhöhung der Gründichte auf 45 % führt bei identischen Sinterbedingungen zu einer vollständigen Phasenumwandlung. Ursache ist die zu geringe Anzahl an Kontaktflächen zwischen den Pulvern bei der geringen Gründichte. Dies reduziert die Diffusionspfade und behindert damit die Phasenumwandlung, die ein diffusionsgesteuerter Prozeß ist.

Der Einfluß der Heizrate auf die Verdichtung und die Korngröße ist recht anschaulich. Je höher die Aufheizrate desto kürzer sind die Verweilzeiten der Probe in den für die

Verdichtung und das Kornwachstum relevanten Bereichen. Auch bei diesen Versuchen wird deutlich, daß die Korngröße im gesinterten Körper mit der Sinterdichte korreliert, was auch durch Sinterversuche mit Al_2O_3 -Körpern mit Haltezeit bestätigt wird. Dichten von $> 91 \%$ mit Korngrößen von ca. 90 nm konnten erreicht werden.

Der Einfluß der Verdichtungsart auf das Sinterverhalten ist sehr markant. Konventionelles uniaxiales Pressen der Pulver erlaubte die Herstellung von Grünkörpern mit Dichten $> 60 \%$ der theoretischen Dichte. Grünkörper mit vergleichbaren Dichten hergestellt mit Magnetpulsverdichtung ließen sich bei $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Dichten $> 3,4 \text{ g/cm}^3$ (86%) sintern. Die konventionell verdichteten Proben mußten hierfür 60 Minuten bei $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert werden, was zu einem großen Kornwachstum führte. Dies liegt zum einen am Einbringen von Defekten und zum anderen an dem Zerschneiden der Agglomerate durch das dynamische Verdichten.

Ausblick

Gelingt die Trennung der Feinfraktion des mit einem $E/E_s < 1$ hergestellten Pulvers, eröffnet dieses Pulver, das über den Zweistufenprozeß entsteht, neue Einsatzfelder z. B. in der Sensortechnik oder Katalyse. Zudem könnten die Sintertemperaturen drastisch reduziert werden. Erste Experimente mit einem neuartigen Fliehkraftabscheider sind hinsichtlich der Trenngröße erfolgreich. Die Effektivität der Trennung ist jedoch noch zu optimieren. Hierzu soll ein neuartiges Schersystem, das ein Aufbrechen der weichen Agglomerate bewirkt, in Zusammenarbeit mit der FH Flensburg entwickelt werden.

Das Kompressorsystem erlaubt derzeit das Umpumpen von 80 l Gas pro Minute. Es gelingt also nicht, den Reaktorraum zwischen zwei Explosionen vollständig vom erzeugten Pulver zu befreien. Die verbleibenden Partikel dienen als Nukleationskeime und tragen durch ihr Wachstum damit zur Größenverteilung bei. Mit einem neuen Kompressorsystem soll versucht werden, diesen negativen Effekt auszuschließen.

Die Umsetzung in industrierelevante Maßstäbe bedarf einer verfahrenstechnischen Aufarbeitung der gesamten Apparatur. Dies sollte jedoch keine Schwierigkeit darstellen. Eine Erhöhung der Ausbeute kann durch die Installation mehrerer Reaktionskammern nebeneinander erreicht werden. Die elektrische Versorgung könnte hierbei zentral für alle Kammern zur Verfügung stehen.

Die bislang hergestellten oxidischen Pulver kommen als Grundstoff für Strukturmaterialien in Frage. Ein größeres Interesse könnte jedoch an Materialien bestehen, die als Sensormaterial

einsetzbar sind, wie z. B. WO_3 . Die dazu notwendige Erhöhung der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie ist in Angriff genommen worden.

Die elektro-dynamische Kompaktierung ist bislang ein zeitaufwendiger Prozeß. Eine Ursache dafür ist die notwendige Verwendung von Edelstahlplättchen, die das elastische Zurückfedern der Probe beim Wegnehmen der äußeren Druckbelastung auffangen. Ein weiteres Hemmnis bei der Umsetzung in industriell nutzbare Prozesse ist das Fließverhalten der Pulver. Da die Pulver bislang unbehandelt verwendet werden und eine Schüttdichte von nur ca. 3 % haben, ist das Befüllen der Formen schwierig und nicht ohne weiteres automatisierbar. Erste Versuche mit konventionell aufgearbeitetem Pulver (gezielte Agglomeration und Binder) zeigen bezüglich des Fließverhaltens eine deutliche Verbesserung. Zudem scheint der Binderanteil von wenigen Prozent die aufwendigen Temperaturprozesse überflüssig zu machen. Dazu sind weitergehende Untersuchungen geplant.

Exakte Untersuchungen zum Sinterverhalten der Körper im Mikrowellenofen mit einem Dilatometer sollen in Zukunft durchgeführt werden. Dazu wird der Mikrowellenofen mit einem Dilatometer ausgestattet. Die Umsetzung des Sinterverfahrens in industrielle Maßstäbe erfordert den Bau einer Hybridofens, der homogenes Sintern größerer Chargen erlauben würde. Dies ist für zukünftige Sinterexperimente vorgesehen.

Literaturverzeichnis

- /1/ J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, Nature 330, (1987), 556-558
- /2/ J. Kear, Nanostructured Materials: Opportunities for Structural Applications, Nano-Particulate 94, Monterey November 13,14&15, 1994
- /3/ G. Messing, ‚NANO‘ Activities in the Penn State Particulate Materials Center, Nano-Particulate 94, Monterey November 13,14&15, 1994
- /4/ D. Vollath, Nanostructured Materials, Vol. 4, No. 8, (1994), 927-938
- /5/ H. Gleiter, Nanostructured Materials, Vol. 1, (1992), 1-19
- /6/ R. W. Siegel, Nanostructured Materials, Vol. 3, (1993), 1-18
- /7/ H. Bluhm, Physics of intense light ion beams, production of high energy density in matter and pulsed power applications, FZKA-5840, 1995
- /8/ Yu. A. Kotov, A. Yavorovsky, Fizika i chimia obrabotki materialov, 4, (1978), 24-29
- /9/ V. V. Ivanov, S. Pararin, V. Khrustov. R. Böhme, G. Schumacher, Proc. Fourth Euro Ceramics, Riccione, October 2-6, 1995, Vol. 2, 169-176
- /10/ Y V. Bykov et al, Conf Proc. 8th Conf. on High Frequency Engineering MIOP, Sindelfingen ,1995, 321-327
- /11/ M. Willert-Porada, Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie, Aachen , Shaker 1998, ISBN 3-8365-3548-0
- /12/ C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 5, (1976), 2200-2219
- /13/ R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, Trans Jap. Inst. Met. Suppl., 27, (1985), 43-52
- /14/ U. Herr, R. Birringer, H. Gleiter, Bericht der deutschen keramischen Gesellschaft, No. 3, (1990), 70-73
- /15/ H. Gleiter, Z. Metallkunde, 86, (1995), 77-83
- /16/ X.Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, Phys. Review B, Volume35, (1997), 9085-9090
- /17/ H. Gleiter, Phys. Bl. 47 (1991), Nr. 8
- /18/ G. Skandan, Nanostructured Materials, Vol. 5, No. 2, (1995),111-126
- /19/ P. G. Sanders, G. E. Fougere, L. J. Thompson, J. E. Eastman, J. R. Weertman, Nanostructured Materials, Vol. 8, No. 3, (1997), 243-252
- /20/ R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongquan, Lu Ting, R. Gronsky, J. Mat. Res., 3, (1988), 1367-1372

- /21/ H. Hahn, Nanostructured Materials, Vol. 2, (1993), 251-265
- /22/ H. Hahn, eds. G. C. Hadjipanayis, R. W. Siegel, Nanophase Materials, Kluwer Academic Publishers, 1994, 263-273
- /23/ R. Nitsche, M. Rodewald, G. Skandan, H. Fuess, H. Hahn, Nanostructured Materials, Vol. 7, (1996), 535-546
- /24/ R. Averback et al., Nanostructured Materials, Vol 1, (1992), 173-178
- /25/ R. W. Siegel, <http://www.nanophase.com/Frame/technologies/PVS.html>
- /26/ Yu. Bykov, Y. Kotov et al., Sintering of nanostructural titanium oxide using millimeter-wave radiation, präsentiert auf Konferenz NANO'98, in Stockholm, 14 – 19 Juni, 1998
- /27/ W. G. Chace and H. K. Moore, Exploding Wires, Vol. 1-4, Plenum Press, New York 1959, 1962, 1964, 1968
- /28/ W. Müller, Zeitschrift für Physik, Bd. 149, (1957), 397–411
- /29/ E. David, Zeitschrift für Physik, Bd. 150, (1958), 162–171
- /30/ S. V. Lebedev, Teplofizika Vysokikh Temperatur, Vol. 18, No. 2, (1980), 273-278
- /31/ H. Jäger, Habilitationsschrift, Kiel 1970
- /32/ F. G. Karioris B. R. Fish, J. Colloid, Sci., 17, (1962), 155-161
- /33/ R. F. Phalen, Aerosol Science, Vol. 3, (1972), 395-406
- /34/ Y. Kotov, Private Mitteilung, 1995
- /35/ J. Haun, Diplomarbeit, Institut für Exp. Physik 5, Ruhr-Uni-Bochum, (1997)
 “Leitfähigkeitsmessungen an nichtidealen Plasmen aus Materialien niedriger Ordnungszahl”
- /36/ U. Seydel, W. Fucke, H. Wadle, Die Bestimmung thermophysikalischer Daten flüssiger hochschmelzender Metalle mit schnellen Pulsaufheizexperimenten”, Verlag Dr. Peter Mannhold Düsseldorf, 1980
- /37/ M. M. Martynyuk, Int. J. Thermophys., Vol 14, No. 3, (1993), 457-470
- /38/ H. Hahn, Nanostructured Materials, Vol. 9, (1997), 3-12
- /39/ W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, B. H. Kear, H. Hahn, Nanostructured Materials, Vol. 4, No. 5, (1994), 507-520
- /40/ H. Hahn, Herstellung und Eigenschaften nanophasier Keramiken, 1tes Jülicher Werkstoffsymposium, 18-19 Sept. 1997
- /41/ M. Luce, N. Herlin, e. Musset, M. Cauchetier, Nanostructured Materials, Vol. 4, No. 4, (1994), 403-408

- /42/ X. G. Ning, H. Q. Ye, Y. Liang, F. Zheng, *Journal of Materials Science Letters* 11 (1992), 59-62
- /43/ R. Vaßen, *Nanophasige Nicht-Oxidkeramik*, 1tes Jülicher Werkstoffsymposium, 18-19 Sep. (1997)
- /44/ D. Vollath, K. E. Sickafus, *Nanostructured Materials*, Vol. 1, (1992), 427-437
- /45/ D. Vollath, D. V. Szabo, *J. Aerosol Sci.*, Vol. 28, Suppl. 1, (1997), 5685-5688
- /46/ Y. Chen, N. Glumac, B. H. Kear, G. Skandan, *Nanostructured Materials*, Vol. 9, (1997) 101-104
- /47/ J. L. Katz, P. F. Miquel, *Nanostructured Materials* Vol. 4, No. 5, (1994), 551-557
- /48/ J. Böer, W. Burckhardt, *Key Engineering Materials*, Vol. 132-136, Part1, (1997), 153-156
- /49/ J. Karthikeyan, C.C Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman, *Nanostructured Materials*, Vol. 9, (1997), 137-140
- /50/ H. Th. König, *Chemie-Technik*, 26, 1, (1997), 90-92
- /51/ D. M. Schleich, B. Walter, *Nanostructured Materials* Vol. 8, No. 5, (1997), 579-586
- /52/ R. E. Riman, eds. R. Pugh, L. Bergström, *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Marcel Dekker, Inc, 1994, 29-69
- /53/ D. L. Segal, eds R. Freer, *Nanoceramics*, *British Ceramic Proceedings* No. 51, 1-13
- /54/ H. Schmidt, eds. D. Uhlmann, D. Ulrich, *Ultrastructure Processing of advanced Materials*, John Wiley and Sons, 1993, 409-423
- /55/ M. Mayo, D. Hague, D. Chen, *Materials Sci. Eng.*, A166 (1993), 145-159
- /56/ D. Sporn, *Nanophasige Keramik über die Sol-Gel-Route*, 1tes Jülicher Werkstoffsymposium, 18-19 Sept. 1997
- /57/ R. Naß, *Naßchemische Verarbeitung nanophasiger Pulver*, 1tes Jülicher Werkstoffsymposium, 18-19 Sept. 1997
- /58/ H. Fecht, eds. A. Edelstein, R. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing Bristol 1996, 89-110
- /59/ C.C. Koch, *Nanostructured Materials*, Vol. 2, (1993), 109-129
- /60/ D.M. Goodrich, M. Atzmon, *Materials Science Forum*, Vols. 225-227, (1996), 223-228
- /61/ M. Mayo, D. Hague, D. Chen, Eds. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing Bristol 1996, 165-197
- /62/ J. R. Groza, R.J. Dowding, *Nanostructured Materials*, Vol. 7, No. 7, (1996), 749-768

- /63/ O. Dominguez, M. Phillippot, J. Bigot, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol 32, No 1, (1995), 13-17
- /64/ R. W. Siegel, From Gas condensation to nanostructured materials, First International Conference on Advanced Nanomaterials from Vapours in Uppsala, 22-6-1998
- /65/ G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy, W.R.Cannon, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (7), (1994), 1706-1710
- /66/ P. Weimar, Private Mitteilung, 1996
- /67/ W. Chen, A. Pechenik, S. J. Dapkunasm G. J. Piermarini, S. G. Malghan, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (4), (1994), 1005-1010
- /68/ H. Kamiya, H. Suzuki, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1), (1993), 54-64
- /69/ H. Hahn, R. Averback, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (11), (1991), 2918-2921
- /70/ D. Hague, M. J. Mayo , *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1), (1997), 146-56
- /71/ M. Uchic, H. J. Höfler, W. J. Flick, R. Tao, P. Kurath, R. S. Averback, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol 26, (1992), 791-196
- /72/ D. C Hague, M. J. Mayo, eds. M. Nastasi et al, *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Matreials having ultrafine Microstructure*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1993, 539-545
- /73/ D. L Joslin, C. J. McHargue, eds. M. Nastasi et al, *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials having ultrafine Microstructure*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1993, 345-360
- /74/ B. H. Kear, Chemical Vapor Condensation of Nanophase Ceramics, First International Conference on Advanced Nanomaterials from Vapours in Uppsala, 22-6-1998
- /75/ P. Weimar, D. Szabo, H. Kraus, Private Mitteilung, 1996
- /76/ D. V. Szabo, unveröffentlicher Bericht [52.01.02P27A], September 1993,
- /77/ R. S. Mishra, C. E. Lesher, A. K. Mukherjee, *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (11), (1996), 2989-2992
- /78/ R. Prümmer, *Explosivverdichten pulvriger Substanzen*, Springer Verlag 1987
- /79/ R. Prümmer, W. Weimar, *The Consolidation of Nanocrystalline Alumina*, PM'98 Granada Spain, October 1998
- /80/ S. Jacobi, R. Schneider, K. Tradowsky, KFK – Bericht Nr. 1492, 1971
- /81/ H. Bumm, H. Liepelt, Broschüre Nr. 2263, 1969, 2te europäische pulvermetallurgische Tagung , 7–10 Mai 1968, Stuttgart

- /82/ Y. G. Dorofeev, V. T. Prutsakov, Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No. 6 (114), (1972), 1–4
- /83/ Y. K. Barbarovich, Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No. 10 (82), (1969), 24–31
- /84/ H. Wolff, G. Pröttschner, Neue Hütte, 27ter Jahrgang Heft 12, (1982), 486-471
- /85/ H. Wolff, G. Pröttschner, Neue Hütte, 25ter Jahrgang Heft 7, (1980), 248-250
- /86/ V. Ivanov, Private Mitteilung, 1995
- /87/ V. Ivanov, A. Nozdrin, Dynamic Compression Adiabats of Nanometer-Sized Powders, präsentiert bei der Konferenz NANO`98 in Stockholm, 14 – 19 Juni, 1998
- /88/ V. Ivanov, R. Böhme, G. Schumacher, A. Vikhrev, Materials Science Forum, Vols. 225-227 (1996), 623-628
- /89/ R. Prümmer, Mat.–wiss. u. Werkstofftech. 20,(1989), 410-415
- /90/ W. Kaszuwara, M. Leonowicz d. Januszewski, G. Mendoza, J. Paszula, H. A. Davies, Journal of Materials Science - Materials in Electronics, 1998, Band 9, Heft 1, 17-24
- /91/ K.-I. Kondo, S. Kukino, H. Hirai, Journal of the American Ceramic Society 79 (1), (1996), 97-101
- /92/ T. Rabe, R. Prümmer, Materials Science Forum, 1997, Band 235-238, Teil 1, vol: 233-234,S. 285-290
- /93/ R. Drumm, „Extrusion von nanoskaligen keramischen Pulvern“, Jahresbericht des INM Saarbrücken, 1996
- /94/ R. Drumm, S. Knoll, R. Rein, „Eigenschaften von ZrO₂-Sinterkörpern mit nanoskaligem Gefüge, Jahresbericht des INM Saarbrücken, 1996
- /95/ R. Rein, „Superplastizität nanoskaliger ZrO₂-Keramiken, Jahresbericht des INM Saarbrücken 1996
- /96/ J. Freim, J. McKittrick , J. Katz, Nanostructured Materials, 4, (1994), 371-378
- /97/ V. Ivanov V. Khrustov, Fourth euro ceramics, Vol. 2, (1995), 281-288
- /98/ P. Chen, I. Chen, Journal of the American Ceramic Society, 79 (12), (1996), 3129-3141
- /99/ S.A. Nightindale H. K. Worner D. P. Dunne, Journal of the American Ceramic Society, 80 (2), (1997), 394-400
- /100/ H. J. Bluhm, Vorlesung an der Uni Karlsruhe, Impulsleistungstechnik, 1997
- /101/ Hermann Franke, Lexikon der Physik, Franksche Verlagshandlung, 1969
- /102/ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, Wiley, New York (1976)

- /103/ Janaf, Thermodynamical Tables, ed. D.R. Stull, H. Prophet, NSRDS-NBS 3,1971
- /104/ R. McPherson, Journal of Material Science, 8, (1973), 851-858
- /105/ K.A Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt , Journal of Crystal Growth, 1, (1967), 1-36
- /106/ G. Link, L. Feher, S. Rhee, M. Thumm, W. Bauer, H- J. Ritzhaupt-Kleissl, A. Weddigen, R. Böhme, A. Weisenburger: ITG-Fachbericht Vol. 150, Displays and Vacuum Electronics, Garmisch-Partenkirchen, April 29-30, 1998, p. 375-380
- /107/ V. Granatstein, I. Alexeff, High-Power Microwave Sources, Artech House London, 1987
- /108/ I. Feher, G. Link, M. Thumm; Conf. Proc. of Microwave and High Frequency Heating, Fermo, Italy 1997, 443-445
- /109/ N.J. Shaw, Powder Metallurgy international, Vol 21, 6, (1989), 25-29
- /110/ R. L. Coble, J. Applied Physics 32, (1962), 787-799
- /111/ F. Thümler, R. Oberacker, Introduction to Powder Metallurgy, Institute of Materials London, 1993, ISBN 0-901716-26-X
- /112/ S. Lowell, J. E. Shields, eds. Brian Scarlett, Powder Surface Area and Posorosity, Chapman and Hall, 1991, 7-41
- /113/ H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmetode, Vieweg Braunschweig, 1994
- /114/ R.Spurr, H. Myers, Analytical Chemistry, (1950), 760-762
- /115/ S. F. Bartram, Crystallite-Size Determination from line Broadening and Spotty Patterns, eds. Emmett F. Kaelble, Handbook for X-Rays, Mc Graw-Hill Book Company, 1967, Chaper17
- /116/ B.C. Bonekamp, H.J. Veringen, eds. R.J. Brook, Material Science and Technologie, 17a VCH Verlagsgesellschaft Weinheim Germany, 1996
- /117/ P. Weimar Analyse von Verunreinigungen im Al₂O₃ Pulver, Private Mitteilung, 1998
- /118/ Gmelins Handbuch für Anorganische Chemie, Titan, Syst. Nr. 41, 1951
- /119/ P.P. Ahonen, E.I. Kaupinnen et al., Nanocrystalline TiO₂ powders by aerosol hydrolysis and aerosol pyrolysis of titanium tetrabutoxide precursor, ESF Workshop on High Resolution Electron Microscopy of Nanoparticles, Espoo, Finland, September 12-13, 1997
- /120/ A. Krauth, H. Meyer, Bericht der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 42, (1965), 61-72
- /121/ R. Glocker, Matrialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer Verlag Berlin, 1958

- /122/ M.J. Hoffmann, Vorlesung an der Uni Karlsruhe, Keramische Werkstoffe 1-3, 1997
- /123/ S. Rhee, G. Link, R. Böhme, A. Weisenburger, M. Thumm, H. J. Ritzhaupt Kleissl, Studies on Microwave Sintering of Nanoscaled Alumina at 30 GHz, präsentiert als Poster bei Int. Conf. on Microwave Chemistry, Prag, CZ, Sept. 6-11. 1998
- /124/ R. Prümmer, P. Weimar, "Explosive Consolidation of nano-Al₂O₃ – Powder", präsentiert bei CIMTEC, Florence, Italy, June 14 th – 19 th, 1998
- /125/ Gmelins Handbuch für Anorganische Chemie, Aluminium, Syst. Nr. 3, 1956
- /126/ G. Link, A. Weisenburger, R. Böhme, M. Thumm, Microwave and High Frequency Heating 1997: Proc. of the Conference, Fermo (Italy), 9-13 September 1997, 439-442
- /127/ H. Bethge, J. Heydenreich, Mikroskopie und ihre Anwendung in der Festkörperphysik, Springer Verlag Berlin, 1982

Anhang 1 Beschreibung des Skineffekt

Aufgrund der Selbstinduktivität in Drähten wirkt im Drahtinneren eine induktive Spannung der äußeren Spannungsänderung entgegen. Bei schnellen Spannungsänderungen fließt der Strom vorwiegend nahe der Drahtoberfläche (Skineffekt). Eine genauere Herleitung kann der Literatur entnommen werden [101]. Für gut leitfähige Materialien läßt sich die Eindringtiefe d , der Abstand von der Drahtoberfläche, an der die Stromstärke auf den e -ten Teil abgesunken ist, leicht angeben.

$$d \equiv \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \mu_r \cdot \pi \cdot \kappa \cdot f}}$$

$\mu_0 \equiv$ Permeabilität

$\mu_r \equiv$ spez. Permeabilität

$\kappa \equiv$ elektrische Leitfähigkeit

$f \equiv$ Frequenz

Für Al – Draht ergibt sich bei Raumtemperatur und einer Entladefrequenz von 95 kHz, was unseren experimentell ermittelten Werten entspricht, eine Eindringtiefe von 0,26mm. Bei Schmelztemperatur erhöht sich die Eindringtiefe auf 0.43 mm. Bei Ti - und Zr – Draht liegen die Eindringtiefen schon bei Raumtemperatur >1 mm. In Eisen, ist die Eindringtiefe d auf Grund des ferromagnetischen Charakters deutlich geringer: $d < 0,0175$ mm.

Die üblicherweise verwendeten Drähte haben Durchmesser im Bereich $d < 0,8$ mm.

Dies bedeutet, daß der Skineffekt bei Al und Fe einen deutlichen Einfluß auf die Homogenität des Aufheizvorganges haben wird. Bei den Metallen Ti und Zr hingegen ist bei diesen Frequenzen eine ausreichend homogene Stromdichteverteilung über den Drahtquerschnitt und damit eine gleichmäßige Erwärmung zu erwarten.

Anhang 2 Mikroskopie

Die Auflösung d_b eines Lichtmikroskops ist im wesentlichen durch die an den Berandungen des Linsensystems [127] entstehenden Beugungserscheinungen bestimmt. Fehler im Abbildungssystem, wie zum Beispiel sphärische Aberration, spielen auf Grund der guten Korrekturmöglichkeiten in der Lichtmikroskopie keine Rolle. Die laterale Auflösung eines Lichtmikroskops ist

$$d_b = \frac{0,6 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

mit $\lambda \equiv$ Wellenlänge des sichtbaren Lichts : 0,4 - 0,8 μm
 $n \equiv$ Brechungsindex zw. Objektiv und Objekt: $\approx 1,0$
 $\alpha \equiv$ Aperturwinkel : $\approx 70^\circ$

Mit diesen in der Lichtmikroskopie typischen Werten erreicht die laterale Auflösung $d_b \approx 200$ nm, eine für unsere Belange viel zu geringe Auflösung.

Deshalb wurde für diese Proben die Elektronenmikroskopie eingesetzt.

Die de Broglie-Wellenlänge λ für Elektronen ist

$$\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

mit $h =$ Planksches Wirkungsquantum
 $m_0 =$ Ruhemasse des Elektrons
 $c =$ Lichtgeschwindigkeit
 $v =$ Elektronengeschwindigkeit

beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 10 keV ungefähr $\approx 12,2 \text{ pm} = 0,012 \text{ nm}$. Die Geschwindigkeit v der Elektronen ergibt sich aus dem Energieerhaltungssatz.

$$e_0 \cdot U_0 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Bei höheren Beschleunigungsspannungen von z. B. 200 keV, wie beim TEM verwendet werden, müssen relativistische Komponenten berücksichtigt werden.

Das daraus resultierend Auflösungsvermögen von einigen 10 pm wäre in jedem Fall hinreichend gut, allerdings wird bei der Elektronenmikroskopie die Auflösung nicht durch die Wellenlänge, sondern durch die Abbildungsfehler begrenzt.

Als Linsen sind elektromagnetische Linsen im Einsatz, deren Fehler nicht so leicht korrigierbar sind, wie die Fehler optischer Linsensysteme.

Die wichtigsten Abbildungsfehler r_c in der Elektronenmikroskopie sind:

Sphärische Aberration

ein Blendenöffnungsfehler, der durch die Wahl kleiner Blenden reduziert werden kann.

Chromatische Aberration

durch Schwankungen der Beschleunigungsspannung U und des Stromes I kommt es zu unterschiedlichen Elektronengeschwindigkeiten und damit zu einer schlechteren Auflösung.

Axialer Astigmatismus

ein Feldfehler der Linsen, der als einziger der Fehler korrigierbar ist.

Die Elektronenquelle ist für die erreichbare Auflösung von entscheidender Bedeutung. Je nach Art ist die Intensität des Elektronenstrahls, d. h. die Zahl der emittierten Elektronen, stark unterschiedlich. Bei Rasterelektronenmikroskopen REM sind Wolfram-Haarnadelkathoden als Elektronenquelle verbreitet, da sie zum einen relativ preiswert sind und zum anderen geringe Anforderungen an das notwendige Vakuum stellen. Der Einsatz von LaB₆ oder Feldemissionskathoden (FEM), die beide eine deutlich bessere Strahlqualität ermöglichen, erfordert ein besseres Vakuumsystem, was ihren Einsatz verteuert. Die besten Quellen sind FEM – Elektronenkanonen, sie finden ihren Einsatz in hochauflösenden REM und den hochwertigen Transmissionselektronenmikroskopen.

Bei einem Rasterelektronenmikroskop werden die Objekte mit einem Elektronenstrahl abgerastert und die rückgestreuten und die Sekundärelektronen durch geeignete Detektoren aufgefangen und registriert. Bei einem Transmissionselektronenmikroskop werden die Objekte durchstrahlt und die durch das Objekt gehenden Elektronen durch geeignete Detektoren aufgefangen. Da die Durchstrahlungsfähigkeit von der Beschleunigungsspannung abhängt (bei dem verwendeten TEM 200 keV), sind Objekte nur bis zu einer Dicke von ca. 100nm durchstrahlbar. Die zu untersuchenden Pulver mit Teilchengrößen in diesem Bereich sind somit gut abbildbar.

Die spezifische Oberfläche wird über die Menge eines Gases, das an der Oberfläche physisorbiert, bestimmt. Kennzeichnend für die Physisorption sind eine geringe Adsorptionswärme, die mögliche Mehrlagigkeit des Adsorbats, die Notwendigkeit von niedrigen Temperaturen, das Fehlen von Aktivierungsenergien und vollständige Reversibilität des Prozesses [112].

Die Menge W des Adsorbats ist abhängig von der Temperatur T , dem Druck P und dem Zwischenwirkungspotential E .

$$W = f(P, T, E) \quad [1]$$

Die Messungen werden bei konstanter Temperatur $T = 77 \text{ °K}$ (N_2L) durchgeführt. Die Physisorption ist immer ein exothermer Prozeß,

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S < 0 \quad [2]$$

da der Zustand des Adsorbats ΔS_{ads} einen geordneteren Zustand darstellt als der gasförmige. Mittels eines gaskinetischen Ansatzes beschreibt Langmuir die Isotherme. Die Zahl von Molekülen, die die Oberfläche berühren beträgt

$$N = \frac{\bar{N} \cdot P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \quad [3]$$

mit \bar{N} = Avogadrozahl

P = Druck

M = Molekulargewicht

R = Gaskonstante

T = Temperatur

Die Zahl adsorbierter Moleküle berechnet sich nach Gleichung 3 zu

$$N_{ads} = k \cdot P \cdot \theta_0 \cdot A_1 \quad [4]$$

mit θ_0 = unbedeckte Oberfläche

A_1 = Adsorptionskoeffizient

$$k = \frac{\bar{N}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \quad [4a]$$

Die Zahl der desorbierten Moleküle beträgt

$$N_{des} = N_m \cdot \theta_1 \cdot v_1 \cdot e^{-E/R \cdot T} \quad [5]$$

mit θ_1 = bedeckte Fläche

ν_1 = Vibrationsfrequenz

N_m = Zahl adsorbierter Moleküle in Monolayerschicht pro cm^2

im Gleichgewicht muß gelten $N_{\text{ads}} = N_{\text{des}}$

$$N_m \cdot \theta_1 \cdot \nu_1 \cdot e^{-E/RT} = k \cdot P \cdot \theta_0 \cdot A_1 \quad [5a]$$

Da $\theta_0 = 1 - \theta_1$ kann folgendermaßen umgeformt werden:

$$\theta_1 = \frac{k \cdot A_1}{N_m \cdot \nu_1 \cdot e^{-E/RT} + k \cdot P \cdot A_1} \quad [6]$$

mit der Annahme, daß das Zwischenwirkungspotential E konstant ist, kann eine Konstante k definiert werden:

$$K = \frac{k \cdot A_1}{N_m \cdot \nu_1 \cdot e^{-E/RT}} \quad [6a]$$

damit läßt sich die bedeckte Oberfläche θ_1 ausdrücken als:

$$\theta_1 = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad [6b]$$

und mit $\theta_1 = \frac{N}{N_m} = \frac{W}{W_m}$

ergibt sich die Langmuir Isotherme:

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{K \cdot W_m} + \frac{P}{W_m} \quad [7]$$

Wird diese Funktion über P aufgetragen, ergibt sich eine gerade Linie mit einer Steigung $1/W_m$ und einem Ordinatenschnittpunkt $1/KW_m$. Aus der Bestimmung von W_m läßt sich dann die spezifische Oberfläche St berechnen.

$$St = N_m \cdot A = \frac{W_m \cdot \bar{N} \cdot A}{M} \quad [8]$$

mit A = Querschnittsfläche eines N_2 - Moleküles = $0,162 \text{ nm}^2$

Die BET - Methode erlaubt die Bestimmung der Zahl von Molekülen, die notwendig ist, um eine Monolage auf dem Körper zu bilden, obwohl tatsächlich mehrere Lagen bedeckt werden können. Die BET - Methode geht von einem Gleichgewichtszustand der obersten Lage der adsorbierten Moleküle mit dem umgebenden Gasraum aus. Die zweite Annahme ist, daß die Zahl an adsorbierten Molekülen in jeder Schicht gleich ist. Unter Verwendung der Langmuir Isothermen und der eben getroffenen Annahmen läßt sich folgendes Gleichgewicht aufstellen.

$$N_m \cdot \theta_n \nu_n \cdot e^{-E_n/RT} = k \cdot P \cdot \theta_{n-1} \cdot A_n \quad [9]$$

Unter der gerechtfertigten Annahme, daß v , E und A ab der zweiten Lage konstant bleiben, und unter der weiteren Annahme, daß ab der zweiten Lage die Zwischenwirkungsenergie gleich der Verflüssigungsenergie von N_2 - Molekülen ist, läßt sich schreiben:

$$N_m \cdot \theta_n \cdot v \cdot e^{-L/RT} = k \cdot P \cdot \theta_{n-1} \cdot A \quad [9a]$$

Damit lassen sich die Verhältnisse von bedeckter zu unbedeckter Oberfläche je Schicht folgendermaßen beschreiben.

$$\frac{\theta_1}{\theta_o} = \alpha$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} = \beta \quad [10]$$

Die Gesamtzahl N aller adsorbierten Moleküle beträgt:

$$N = N_m (\theta_o + 2 \cdot \theta_1 + \dots + n \cdot \theta_n) \quad [11]$$

Da α und β Konstanten sind, läßt sich folgende Beziehung aufstellen:

$$\alpha = C \cdot \beta \quad [12]$$

Einsetzen dieser Gleichung in die bisher bekannten liefert eine Definition für die neue Konstante C .

$$C = \frac{A_1 \cdot v_2}{A_2 \cdot v_1} e^{(E-L)/RT} \quad [13]$$

C ist somit eine Kenngröße für die Wechselwirkung von Oberfläche und Stickstoff und kann als Indikator für einen erfolgreiche und sinnvolle Messungen verwendet werden.

Geschicktes Umformen führt zu einer Abhängigkeit des Verhältnisses N/N_m von adsorbierten Molekülen zur Gesamtzahl von adsorbierten Molekülen in einer komplett bedeckten Schicht .

$$\frac{N}{N_m} = \frac{C \cdot \beta}{(1 - \beta) \cdot (1 - \beta + C \cdot \beta)} \quad [14]$$

Mit $b = P/P_o$ und $N/N_m = W/W_m$

folgt die BET-Gleichung in ihrer endgültigen Form:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P}{P_o} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

zur Bestimmung der Porosität

Physikalische Voraussetzung für das Meßverfahren ist das Bestreben von Flüssigkeiten, die Oberfläche durch Tropfenbildung zu minimieren. Für die Größenänderung dr eines Tropfens muß die folgende Arbeit dW gegen den Außendruck aufgebracht werden [116].

$$-dW \equiv (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \quad [1]$$

mit $P_{\text{int}} \equiv$ Druck im Innern des Tropfens

$P_{\text{ext}} \equiv$ Umgebungsdruck

$r \equiv$ Ursprünglicher Radius der Blase

Die Radiusänderung führt zu einer Änderung der freien Enthalpie dG

$$-dG = 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot dr \quad [2]$$

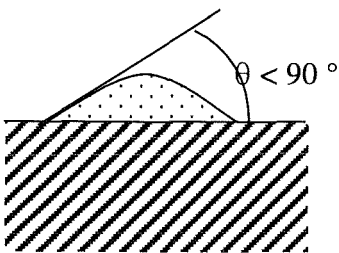
mit $\gamma \equiv$ Oberflächenspannung

Durch Gleichsetzen von Gleichung 1 und 2 erhält man die Druckdifferenz $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \Delta P$.

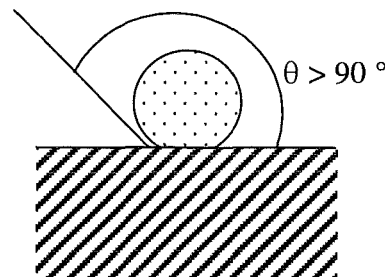
$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad [3]$$

Dies bedeutet ein Anwachsen der Druckdifferenz mit abnehmendem Radius r . Ebenfalls große Bedeutung für die Quecksilberporosimetrie hat die Benetzung von Oberflächen.

[Abb 1].



benetzend



nicht benetzend

Abbildung 1 Skizze einer benetzenden und einer nicht benetzenden Flüssigkeit

Eine Flüssigkeit mit einem Benetzungswinkel $\theta < 90^\circ$ benetzt eine Oberfläche. Das bedeutet, es werden keine Tröpfchen an der Oberfläche gebildet. Eine Benetzungswinkel $\theta > 90^\circ$ hingegen begünstigt die Tropfenbildung an einer Oberfläche.

Diese Überlegungen werden auf das Füllen und Entleeren von Poren erweitert.

Eine nicht benetzende Flüssigkeit $\theta = 180^\circ$ wird aus einer kreisrunden Pore durch die Oberflächenspannung γ mit der Kraft F herausgetrieben.

$$F = 2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r$$

Flüssigkeiten mit $\theta < 180^\circ$ sind teilweise benetzend, die Kraft F wird zu

$$F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos \theta$$

Die Kraft F^* , die benötigt wird, um eine Flüssigkeit (Quecksilber) in eine Pore zu pressen, ist das Produkt des aufzuwendenden Druckes P und der Öffnungsfläche der Pore.

$$F^* = P \cdot \pi \cdot r^2$$

Aus der Gleichgewichtsbedingungen dieser beiden Kräfte folgt

$$P \cdot r = -2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta$$

Der zum Einpressen des Quecksilbers in die Poren erforderliche Druck ist umgekehrt proportional dem Porenradius.

Die Oberflächenspannung γ beträgt bei Quecksilber $\gamma = 0,48 \text{ N/m}$, der Benetzungswinkel θ beträgt $\theta = 140^\circ$ für keramische Materialien. Für das Eindringen des Quecksilbers in eine Pore mit $r = 1,8 \text{ nm}$ ist ein Druck von 400 MPa erforderlich.

Anhang 5 Beschreibung der Experimente

5.1 Herstellung der Pulver durch Drahtexplosion

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen zwei Reaktionskammern sind für zwei unterschiedliche Betriebsarten vorgesehen. Die kleinere Kammer wird für die Produktion, die größere für Einzelschußexperimente benutzt.

Der prinzipielle Ablauf eines Zyklus im Produktionsbetrieb, das heißt Verwendung der kontinuierlichen Drahtzufuhr, Betrieb an Luft und die Herstellung von Oxiden, wird kurz beschrieben:

- Die Kondensatoren werden auf die gewünschte Entladespannung aufgeladen.
- Gleichzeitig wird der Draht durch den Drahtvorschub in das Gefäß geschoben.
- Nach 22,7 cm Vorschub, dem Abstand zwischen Masse - und Hochspannungselektrode, wird ein Zündfunken im Funkenschalter erzeugt.
- Die anliegende Hochspannung U_0 wird über den Funkenschalter entladen.
- Über die Übertragungsleitungen wird die Energie in den Draht eingekoppelt.
- Der Draht heizt sich auf, schmilzt und versprüht als Tröpfchen oder verdampft, je nach Betriebsart.
- Der Dampf kondensiert und die Nanoteilchen werden gebildet.
- Der Gasstrom transportiert das Aerosol in die Separationseinheiten, in denen es nach Größen getrennt und aufgesammelt wird.

Der Ablauf von Einzelschußexperimenten unterscheidet sich vom Produktionsbetrieb in einigen Punkten, die unten explizit aufgeführt werden:

- Die Möglichkeit, den Abstand zwischen den Elektroden entsprechend der gewünschten zu explodierenden Drahtlänge einzustellen.
- Die Reaktionskammer wird evakuiert und das gewünschte Gas eingefüllt. Dieser Vorgang wird mindestens zweimal wiederholt, um die entsprechende Reinheit des Gases in der Reaktionskammer sicherzustellen. Die Herstellung metallischer Pulver erfordert ein Inertgas; in unserem Falle wird Argon verwendet. Zur Herstellung von Nitriden kommt Stickstoff und für die Erzeugung von Oxiden Luft zum Einsatz.
- Der Triggerimpuls wird am Steuerschrank manuell ausgelöst.
- Die Partikel werden durch Sintermetallfilter aus dem Aerosolstrom extrahiert.

Versuche, ferromagnetische Metallpartikel mit Magneten aus dem Gasstrom zu filtern, schlugen wegen der im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit zu geringen Feldstärke der verwendeten Permanentmagnete fehl.

Die Produktionsanlage erlaubte die Variation einiger weniger Parameter, wie Entladespannung U, Drahtdicke d und Entladefolge t (Zeit zwischen zwei Explosionen) [Tabelle 1].

Drahtart	Drahtdurchmesser d [mm]	Entladespannung U [kV]	Entladefolge t [s]
Aluminium	0,69-0,76	28-30-31-32-33-34-40	1,5-2-3-4-6-8
Zirkonium	0,7-0,8	28-30-33	2
Titan	0,69-0,86	28-30-32-38-40-44	1,5-3

Tabelle 1: Durchgeführte Experimente an der Produktionsanlage

Bei der Einzelschußanlage konnte zudem noch die Drahtlänge l, die Gasart und der Druck p des Gases verändert werden [Tabelle 2].

Drahtart	Länge l [mm]	Durchmesser d [mm]	Gasart	Druck p [bar]	Entladespannung U [kV]
Al	227	0,69- 0,76	Luft, N2	1,-0,5	28-30-40-60
	110	0,5			35
	60	0,5			35
Ti	227	0,69-0,83	Luft	1,-0,5	30-33-38-40-44
	110	0,69-0,83	Luft,Argon, N2	0,5-1	40
	60	0,69-0,83	Luft, Argon	0,5-1	40
TiAl6V4	227	1,03 – 0,8	Luft,Argon	0,5-1	40
Fe	227 - 110 -	0,6-0,8-1	Argon	0,5-1-1,5	30-32-40
	60				
Ni	110	0,6-0,8	Argon	0,5-1	40
CuZn	227	0,5	Argon	1	40

Tabelle 2: Durchgeführte Experimente an der Experimentieranlage

Die hergestellten Pulver wurden auf ihre spezifische Oberfläche, Morphologie und Phasenzusammensetzung hin untersucht. Die metallischen Nanopulver wurden nicht unter Inertatmosphäre entnommen, da dies bislang nur eine Option für zukünftige Experimente ist. Messungen von Entladestrom und –spannung wurden mit einer Rogowskyspule durchgeführt und mit einem Oszilloskop aufgezeichnet.

5.2 Verdichten der Pulver durch Magnetpulsverfahren

Das Magnetpulskompaktieren wurde hauptsächlich für die Verdichtung keramischer nanokristalliner Pulver eingesetzt. Es wurden aber auch metallische und einige andere keramischen Pulver verdichtet.

Die verwendeten Pulver [Tabelle 3] wurden fast ausschließlich mit der Methode der explodierenden Drähte hergestellt. Es wurde Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 uniaxial verpreßt.

Fünf Arten von Al_2O_3 wurden verdichtet. Pulver direkt aus dem Elektrofilter (E-Filter), „Kotov“-Pulver, Pulver aus dem Elektrofilter (E-Filter) nach einem Flüssigseparationsverfahren, Pulver hergestellt in Tomsk, Pulver der Firma Strem und Pulver von Hermsdorf Keramik, hergestellt durch Flammenpyrolyse [48]. ZrO_2 wurde, ebenso wie TiO_2 , ausschließlich aus dem Elektro-Filter verwendet. Die Pulver Kotov und Strem haben wegen des hohen Agglomerationsgrades trotz einer großen spezifischen Oberfläche eine hohe relative Schüttdichte.

Material	Spezifikation	relative Schüttdichte [%]	spez. Oberfläche [m^2/g]	Agglomerationsgrad – Morphologie
Al_2O_3	E-Filter	3 %	45 -60	schwach – sphärisch
-,-	Kotov	30 %	160	stark – sphärisch
-,-	Tomsk	10 %		mittel
-,-	Strem	30 %	150	stark – nicht sphärisch
-,-	Hermsdorf	3-5 %	60	schwach -sphärisch
ZrO_2	E-Filter	5 %	40	schwach - sphärisch
TiO_2	E-Filter	5 %	45	schwach - sphärisch

Tabelle 3: Beschreibung der beim Kompaktieren verwendeten Pulver

Einige vergleichende Experimente zum Verdichtungsverhalten der Pulver beim konventionellen uniaxialen Pressen wurden ebenso durchgeführt.

Die Schritte beim uniaxialen Verdichten mit der magnetischen Presse werden im folgenden kurz beschrieben:

- Die Kompaktierungsmatrize [Abb. 13a, Kapitel 4.2.1] wird zusammengebaut.
- Das Pulver wird je nach Preßformgröße abgewogen, 1g Pulver für die 15 mm-Form, 0,4g für die 10 mm-Form.
- Die Form wird zum Einfüllen des Pulvers auf einen Vibrationsteller gestellt.
- Das Pulver wird ohne weitere Aufarbeitung in die gereinigte Matrize eingefüllt.
- Die geringe Schüttdichte der Pulver aus dem E-Filter erfordert ein mehrmaliges Nachpressen der eingefüllten Pulver.
- Wenn die zuvor abgewogene Pulvermenge in die Form eingefüllt ist, wird zuerst ein NiCr - und dann ein Stahlplättchen auf das Pulver gelegt.
- Die Preßstempel werden in den Preßkanal auf das Pulver gelegt.
- Die Form wird zur Homogenisierung der Pulverschüttung 10 Minuten lang vibriert.
- Mit einer Handpresse wird das Pulver auf ca. 20 - 25 % der theoretischen Dichte vorgepreßt. Der Druck wird länger als 1 Minute aufrechterhalten, um ein Nachfließen der Pulverteilchen zu ermöglichen.
- Die gesamte mit Pulver gefüllte Form wird dann in die evakuierbare Kammer eingesetzt und im Ofen bei 400 °C und bei einem Vakuum < 1 Pa ausgeheizt.
- Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Matrize, die sich immer noch im Vakuum befindet, direkt unter die Flugplatte und den Transmitter gelegt.
- Die gewünschte Entladespannung wird eingestellt und die Kondensatoren werden geladen.
- Nach Erreichen der Entladespannung wird der Aufladevorgang beendet und durch einen Triggerimpuls werden die Kondensatoren in die Spule entladen.
- Die Flugplatte wird aus dem Magnetfeld gedrückt, sie kompaktiert das Pulver.
- Die Matrize samt kompaktierten Grünkörper wird dann wieder für 1,5 Stunden in den 600 °C heißen Ofen gestellt.
- Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann die Probe entnommen werden.

Die Entladespannung wurde bei der 15mm-Matrize zwischen 1,0 und 2,8 kV, bei der 10 mm Matrize zwischen 1,4 und 1,8 kV variiert. Mehrfachkompaktierungen wurden mit geringerer Ladespannung durchgeführt, z. B. 3 x 1kV.

Entladestrom und Druckpuls wurden während des Kompaktierens von einem Oszilloskopen aufgezeichnet.

Die Stahlplättchen verhindern das elastische Zurückfedern der Probe beim Wegnehmen der äußeren Druckbelastung.

Die vergleichenden Experimente mit einer konventionellen uniaxialen Presse wurden mit der 15 mm Form und Drücken zwischen 200 und 500 MPa durchgeführt. Der Druck wurde langsam in Schritten von 50 MPa erhöht, um ein Nachfließen der Puder zu gewährleisten.

Zur Herstellung nanokristalliner keramischer Grünkörper nach der oben beschriebenen Methode wurden neben den verschiedenen Pulverarten und Pulverqualitäten noch die Entladespannung und damit der aufgebrachte Druck und die Menge des eingefüllten Pulvers variiert.

5.3 Sintern von Grünkörpern mit Mikrowellen

Die Sinterversuche wurden im einem Gyrotronofen durchgeführt. Es wurde jeweils nur eine Probe im Ofen gesintert, die zur Verminderung von Abstrahlverlusten in Al_2O_3 -Fasern eingepackt wurde. Die Sintertemperatur wurde durch ein Thermoelement, das mit der Probe kontaktiert war, an die Ofensteuerung weitergegeben. Durch eine Leistungsanpassung des Gyrotrons konnte dann das gewünschte Temperatur-Zeit-Programm geregelt werden.

Gesintert wurden alle keramischen Proben, die zuvor verdichtet wurden. Ein typischer Temperaturverlauf beim Sintern ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Abkühlen erfolgte nicht programmgesteuert. Das Gyrotron wurde nach Erreichen der Endtemperatur und eventuell einer Endhaltezeit einfach ausgeschaltet.

Bei den Versuchen wurden Heizrate, Haltezeiten und Sinterendtemperatur variiert. Die Heizrate wurde im Bereich zwischen 10 und 200 °C/min verändert. Die Sinterendtemperaturen wurden bei magnetpulsverdichtetem Al_2O_3 zwischen 900 und 1400 °C, bei konventionell verdichteten bis 1550°C variiert. TiO_2 wurde zwischen 600 und 1350 °C gesintert und ZrO_2 zwischen 1050 und 1250 °C.

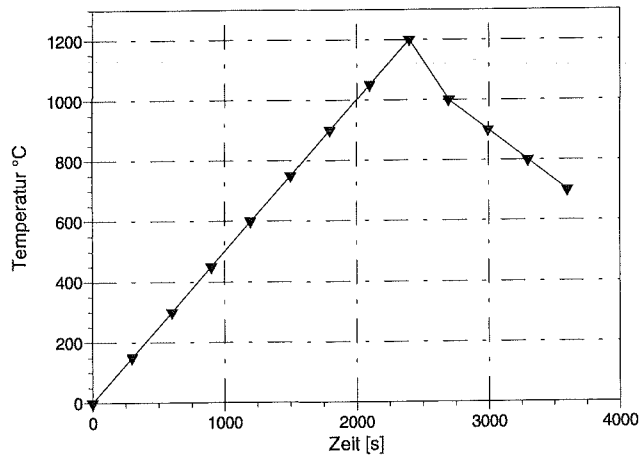


Abb. 1: Typisches Temperatur-Zeit -Programm beim Mikrowellensintern

Danksagung

Für die Vergabe des Themas meiner Dissertation und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Keßler. Herrn Prof. Dr. Munz danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Schumacher und Herrn Dr. Böhme für ihre Betreuung, ihre Geduld und ihre Diskussionsbereitschaft während der Promotionszeit.

Für die Durchführung der Sinterexperimente am Mikrowellenofen des ITP danke ich Herrn Dr. Link. Herrn Spieler (INE) und den Herren Neufang und Dr. Pejsa (HVT-HZ) und Frau Heinzl (INR) danke ich für einige der Rasterelektronenaufnahmen. Ebenso danke ich Herrn Bürkle (IMFI), der es mir ermöglichte, Untersuchungen an einem Transmissions-elektronenmikroskop durchzuführen. Frau Schmitt (INR) danke ich für die Durchführung einiger BET-Messungen. Herrn Dr. Kelm und Frau Kisely (INE) danke ich für die Bereitstellung der BET-Meßapparatur.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des INR, insbesondere den Werkstätten und Herrn Huber, für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau, die mir durch ihr Verständnis das unbeschwerte Arbeiten ermöglichte.