

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

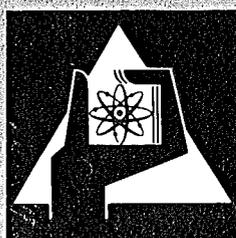
Mai 1973

KFK 1805

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen des Sinterverhaltens sowie der
mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Al_2O_3 mit ZnO-
und NiO-Zusätzen bei hohen Temperaturen

H. Dilger



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1805

Institut für Material- und Festkörperforschung

UNTERSUCHUNGEN DES SINTERVERHALTENS SOWIE DER MECHANISCHEN UND ELEKTRISCHEN
EIGENSCHAFTEN VON Al_2O_3 MIT ZnO- UND NiO-ZUSÄTZEN BEI HOHEN TEMPERATUREN ^{x)}

von

Horst Dilger

Gesellschaft für Kernforschung mbH., K a r l s r u h e

^{x)} Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation.

Zusammenfassung

Es wurden die Konzentrations- und Korngrößenabhängigkeit folgender Eigenschaften von Aluminiumoxidkörpern mit geringen Zink- und Nickeloxidzusätzen untersucht:

1. Das Sinterverhalten bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit,
2. die Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur und 1273 K,
3. die Härte zwischen 1273 und 1873 K,
4. die elektrische Leitfähigkeit zwischen etwa 1200 und 1800 K.

Das Al_2O_3 - Ausgangspulver hatte eine Reinheit von 99,995 % und eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,3 μm .

ZnO fördert das Sintern bis ins Zwischenstadium hinein, NiO hemmt es. Im Endstadium ist die Verdichtung mit NiO-Zusatz besser als mit ZnO. Das Maximum der Enddichte liegt sowohl mit ZnO als auch mit NiO zwischen 0,10 und 1,00 g/o Einwaage des Zusatzes. NiO-Zusätze ergeben Sinterkörper mit kleinerer Korngröße als ZnO-Zusätze. Bei Sinterung im Sauerstoff sind die Korngrößen geringer als im Vakuum. Sinterverhalten und Löslichkeit der Zusätze in der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase sind miteinander gekoppelt.

Die Biegebruchfestigkeit bei 1273 K und die Warmhärte sind bei reinem Al_2O_3 am höchsten. Bei 1873 K und einer mittleren Korngröße von $\bar{K} = 3 \mu\text{m}$ beträgt die Vickershärte $140 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$. Alle Zusätze verschlechtern die Festigkeitseigenschaften. Bei Raumtemperatur bedingen längliche, senkrecht zur Rißausbreitungsrichtung orientierte ZnAl_2O_4 - Körner eine Erhöhung der Biegebruchfestigkeit. Der Spitzenwert lag für eine Probe mit 1,8 μm mittlerer Korngröße bei $55 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Die Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit liegen für reines Al_2O_3 nur geringfügig oberhalb denjenigen für Einkristalle. Für 7 μm -Proben bei 1818 K ergibt sich ein Wert von ungefähr $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie beträgt für reines Al_2O_3 im Eigenleitungsbereich 4,4 eV.

Sowohl bei den mechanischen als auch bei den elektrischen Eigenschaften zeigte sich eine starke Korngrößenabhängigkeit. Kontrolliertes Gefüge läßt eine weitere Steigerung der Festigkeit und Erniedrigung der Leitfähigkeit erwarten.

Investigations of the Sintering Behaviour and the Mechanical and Electrical Properties of Al_2O_3 with ZnO- and NiO-Additives at High Temperatures

The dependence on concentration and grain size of the following properties of alumina with small ZnO- and NiO-additives were investigated:

1. the sintering behaviour at constant rate of heating,
2. the bending fracture strength at room temperature and 1273 K,
3. the hardness between 1273 and 1873 K,
4. the electrical conductivity between about 1200 and 1800 K.

The Al_2O_3 -powder at the beginning had a purity of 99,995 % and an average grain size of about 0.3 μm .

ZnO promotes sintering until the intermediate state, while NiO inhibits it. The densification at the final stage is better with NiO than with ZnO. The peak of the enddensity lies with ZnO and with NiO between 0.10 and 1.00 w/o of the additive. NiO-additives yield products with smaller grain sizes than ZnO-additives do. When sintering in oxygen, the grain sizes are smaller than in vacuum. Sintering behaviour and solubility of the additives in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase are coupled.

The bending fracture strength at 1273 K and the hot hardness are highest for pure Al_2O_3 . At 1873 K and with an average grain size of $\bar{K} = 3 \mu\text{m}$ the Vickers hardness is 1400 MN/m^2 . All additives deteriorate the mechanical properties. At room temperature longish ZnAl_2O_4 grains oriented perpendicular to the crack propagation direction improve the bending fracture strength. The maximum was at $55 \cdot 10^7 \text{ N}/\text{m}^2$ for a specimen of 1.9 μm average grain size.

The values of the specific electrical conductivity for pure Al_2O_3 are only slightly above those for single-crystals, at 1818 K there is a value of about $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for 7 μm -specimens. With 0.01 w/o additives the values are a bit lower within the extrinsic region. The activation energy of pure Al_2O_3 amounts to 4.4 eV within the intrinsic region.

Both the mechanical and the electrical properties showed a strong dependence on the grain size. Controlled microstructure is expected to bring an increase in mechanical properties and a decrease of conductivity.

	<u>Seite</u>
<u>Inhaltsverzeichnis</u>	I
1. Einleitung	1
1.1 Literaturübersicht	1
1.2 Problemstellung	6
2. Die Ausgangspulver	7
2.1 Eigenschaften	7
2.2 Herstellung der Pulvermischungen	7
3. Probenherstellung	10
3.1 Durch Kaltpressen	10
3.2 Durch Heißpressen	12
4. Sinteruntersuchungen	19
4.1 Wahl der Parameter	19
4.2 Versuchsdurchführung	20
4.3 Versuchsauswertung	22
4.4 Ergebnisse	26
4.5 Gefügeuntersuchungen	38
4.6 Kornwachstumsuntersuchungen	44
4.7 Röntgenuntersuchungen	49
4.8 Sonstige Untersuchungen	51
5. Untersuchung der Randlöslichkeiten	53
6. Deutung der Sintervorgänge	54
6.1 Diskussion der Dilatometermessungen	54
6.2 Diskussion der Kornwachstumsuntersuchungen	59
6.3 Diskussion der atomaren Prozesse	63
6.4 Vergleich mit anderen Arbeiten	66
6.5 Sintern in Sauerstoff	68
7. Mechanische Eigenschaften	70
7.1 Untersuchung der Biegebruchfestigkeit	70
7.2 Untersuchungen der Härte	77
7.3 Deutung der Ergebnisse	86

	Seite
8. Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit	98
8.1 Versuchsaufbau- und durchführung	100
8.2 Auswertung und Ergebnisse	103
9. Zusammenfassung	120
Literaturverzeichnis	III
Verzeichnis der Abbildungen	X
Verzeichnis der Tabellen	XIV

1. Einleitung

Gesintertes Aluminiumoxid ist heute ein im technischen Maßstab hergestelltes Produkt. Es wird dabei von Pulvern ausgegangen, deren Teilchengröße kleiner als ein μm ist und die mit einigen Zehntelprozent MgO versetzt werden. Die Pulver werden kalt in die gewünschte Form gepreßt und in meist reduzierender Atmosphäre bei etwa 2100 K einige Stunden gesintert. Je nach dem Anwendungsgebiet werden besondere Eigenschaften angestrebt. Als Verschleißteil wird große Dichte und hohe Festigkeit angestrebt. Kommerzielle Produkte haben mehr als 99 % theoretische Dichte und Biegebruchfestigkeiten von 35 - 45 kp/mm². Verwendet man Aluminiumoxid als Hochtemperaturwerkstoff, so wird besonders auf Kriechfestigkeit und Temperaturwechselverhalten Wert gelegt. Für elektrische Anwendungen strebt man hohen spezifischen Widerstand und geringe dielektrische Verluste an. Für Sonderanwendungszwecke werden Al₂O₃ - Formteile auch heißgepreßt. Diese Produkte sind dann feinkörniger und haben höhere Biegefestigkeit. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die grundlegenden Schritte dieser Entwicklung gegeben. Daran anschließend sollen die Gesichtspunkte erläutert werden, nach denen die vorliegende Arbeit geplant wurde.

1.1 Literaturübersicht

Wenn auch Spitzenqualitäten von Al₂O₃ sehr rein sein können, so ist es von seiner Herstellung her immer mit Beimengungen versehen, hauptsächlich Magnesium- und Siliziumoxiden.

Das Interesse bei der Herstellung von dichten Körpern durch Brennen oder Sintern erstreckte sich deshalb unter anderem auf den Einfluß der Beimengungen. Die erste umfassende Arbeit über den Einfluß von Zusätzen auf das Sinterverhalten und Kornwachstum von Al₂O₃ führten SMOTHERS und REYNOLDS (1) 1954 durch. Sie untersuchten 24 Kationen als Zusätze zu einem Al₂O₃ mit 99,3 % Reinheit. Eine ähnliche Arbeit führten CAHOON und CHRISTENSEN (2) 1956 durch. Dabei bezogen sie auch die Herstellungsbedingungen und die Eigenschaften des Ausgangspulvers mit in ihre Betrachtungen ein. Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeichneten sich gewisse Zusätze dadurch aus, daß sie hohe Verdichtung bei gleichzeitiger Kornwachstumshemmung ermöglichten.

1958 veröffentlichten JONES, MAITRA und CUTLER (3) eine

Arbeit über den Einfluß von TiO_2 -, Cr_2O_3 -, Fe_2O_3 -, MnO -Zusätzen auf das Sintern von Al_2O_3 . Sie fänden, daß Titan- und Manganoxide das Sintern fördern. Sie diskutierten das Auftreten von Gitterdefekten und führten die Sinterförderung auf die unterschiedliche Wertigkeit im Vergleich zum Al^{3+} zurück.

In ein entscheidendes Stadium traten die Bemühungen, vollständig dichte Al_2O_3 -Proben zu erhalten, mit den Arbeiten von COBLE 1961 und 1962 (4,5). Er verwendete Ausgangspulver mit einer mittleren Teilchengröße von $0,3 \mu\text{m}$ und $0,25 \text{ g/o MgO}$ als Zusatz. Es gelang ihm, dieses Ausgangsmaterial bei etwa 1950 K in O_2 - und H_2 -Atmosphäre bis zur theoretischen Dichte zu sintern. Er diskutierte dabei die Rolle des MgO . In der Arbeit von 1962 stellte er fest, daß es gelingt, Al_2O_3 mit MgO -Zusatz außerdem im Vakuum dicht zu sintern, während dies in Luft (mit N_2), Helium und Argon nicht möglich ist. Diese Untersuchungen führten 1962 zu einer Patentanmeldung von COBLE (6). 1963 wurde diese Erfindung unter dem Handelsnamen Lucalox auf den Markt gebracht. Es handelt sich hierbei um eine transparente Keramik mit etwa $20 - 30 \mu\text{m}$ mittlerer Korngröße.

Neben diesen mehr auf die Praxis bezogenen Untersuchungen wurden auch die theoretischen Probleme erforscht. Grundlegende Arbeiten lieferten OISHI und KINGERY (7) 1960, die die Selbstdiffusion von O^{2-} in Al_2O_3 bis etwa 2050 K untersuchten, sowie PALADINO und KINGERY (8), die 1962 die Diffusion von Al^{3+} -Ionen zwischen etwa 1950 und 2180 K bestimmten. Die Frage nach dem Sintermechanismus stand bei den Arbeiten von JOHNSON und CUTLER (9) im Mittelpunkt. Sie verwendeten reines Al_2O_3 und Al_2O_3 mit $0,25 \text{ g/o MgO}$ -Zusatz. Dilatometermessungen dienten ihnen als Grundlage für ihre Auswertungen. Diese Linie wurde mit den Arbeiten von KESKI und CUTLER (10) 1968 mit Manganoxid sowie von BAGLEY, CUTLER und JOHNSON mit Titandioxid fortgesetzt. Diese Arbeiten werden im Abschnitt 6 diskutiert.

Die Sintertheorien von PINES (12), KINGERY und BERG 1955 (13), COBLE 1958 und 1961 (14,15), ICHINOSE und KUCZYNSKI (16), JOHNSON und CUTLER 1963 (17), JOHNSON und CLARKE 1964 (18) sind in der umfassenden Übersicht von THÜMLER und THOMMA 1967 (19) erläutert. Bis heute sind vor allem die Arbeiten von JOHNSON 1969 (20) und von IVENSEN (21) dazugekommen. IVENSEN faßt den Sintervorgang von der phänomenologischen Seite an.

Neu sind auch Gleichungen, die für Sintern mit konstan-

ter Aufheizgeschwindigkeit ab 1969 von CUTLER und Mitarbeitern angegeben werden; siehe z. B. in (23). Diese Beziehungen dienen als Grundlage der vorliegenden Sinteruntersuchungen und werden im Abschnitt 6 eingeführt.

Im Anschluß an die Arbeiten von COBLE wurden Untersuchungen eingeleitet, die das Verständnis für den Einfluß des MgO als Sinterhilfe klären sollten. Hier sind hauptsächlich Veröffentlichungen von JORGENSEN und WESTBROOK und WESTBROOK 1964 und 1965 (24,25) zu nennen. Sie stellten eine Ansammlung der Zusätze an den Korngrenzen und eine dadurch bedingte Kornwachstumshemmung fest.

Sie fanden, daß NiO bei geeignet gewählten Sinterbedingungen gleichfalls vollständige Verdichtung des Al_2O_3 ermöglicht. WARMAN und BUDWORTH (26) erkannten 1967 grundlegende Bedingungen für die Auswahl von Zusätzen, die vollständige Verdichtung ermöglichen. Als neue Gesichtspunkte fanden sie die Flüchtigkeit und die Unlöslichkeit des Zusatzes in $\alpha-Al_2O_3$. Diese Bedingungen sind bei den zweiwertigen Spinellbildern gegeben. Es gelang ihnen, außer mit den bekannten MgO- und NiO-Zusätzen, mit je 0,25 g/o CoO im Vakuum und ZnO in O_2 -Atmosphäre vollständig dichte Körper bei 1973 K herzustellen.

ROY und COBLE veröffentlichten 1969 eine Arbeit, in der zum ersten Mal eine Lösungsgrenze für einige Zusätze in $\alpha-Al_2O_3$ angegeben wurde (27).

Die Forschung auf dem Gebiet des Al_2O_3 hatte sich frühzeitig spezialisiert, um optimale Produkte für einzelne Anwendungsgebiete herzustellen. Insbesondere ist neben einer hohen Dichte die Erzielung großer Festigkeitswerte technologisch interessant.

Als erkannt wurde, daß die Festigkeit mit abnehmender Porosität und Korngröße zunimmt, setzten Bemühungen ein, diese beiden konträren Forderungen zu erfüllen. Dies war erst mit einer verbesserten Technologie durch Heißpressen möglich.

MANGSEN, LAMBERTSON und BEST (28) veröffentlichten 1960 die erste umfassende Arbeit über das Heißpressen von Al_2O_3 . Sie zeigten, daß schon bei 1718 K vollständige Verdichtung möglich ist.

Die Eigenschaften heißgepreßter Al_2O_3 -Proben untersuchten ab 1961 BRISSETTE, PASSMORE, SPRIGGS und VASILOS in

einer Anzahl von Arbeiten (29 - 31). Sie erforschten den Einfluß der Porosität, der Korngröße und der Temperatur auf die Biegebruchfestigkeit von Al_2O_3 . Sie gaben empirische Gleichungen für diese Abhängigkeiten an. In einer späteren Arbeit verbesserten sie die Heißpreßtechnik und stellten Proben bei höherem Druck und geringerer Temperatur her (32). Es zeigte sich aber, daß der Druck nicht beliebig die Temperatur ersetzen kann. Es ergab sich bei einer Korngröße von etwa $1 \mu m$ ein Maximum in der Festigkeit. Die Werte lagen bei $80 \cdot 10^7 N/m^2$ (80 kp/mm^2).

Die weiteren Arbeiten zielten auf eine Verbesserung der Oberflächenstruktur - z.B. durch Polieren, durch Einbringung von Druckspannungen - oder auf Ausbildung von kontrolliertem Gefüge ab. Auch Mischkristallbildung und Ausscheidungshärtung wurden untersucht. Einige Arbeiten sind in dem Übersichtsartikel von CLAUSSEN und EXNER (33) zusammengefaßt.

Theoretische Grundlagen für das Bruchverhalten von spröden Stoffen stammen von GRIFFITH 1920 (34). Später modifizierte OROWAN diese Ergebnisse (35).

1966 veröffentlichte CARNIGLIA (36) eine Arbeit, in der er die für plastisch verformbare Materialien gültige HALL-PETCH-Beziehung auf Keramiken ausdehnte. Diese Beziehung wird in Abschnitt 7.1 eingeführt. In einer neueren Publikation von 1972 (37) erbrachte er durch statistische Untersuchungen von 70 Arbeiten über keramische Materialien den Nachweis, daß die HALL-PETCH-Beziehung die Daten besser beschreibt als der empirische KNUDSEN-Ansatz.

Eine neue Untersuchungsmethode für eine mechanische Eigenschaft von Al_2O_3 wurde 1968 von DAVIDGE und TAPPIN (38) sowie 1969 von GUTSHALL und GROSS (39) veröffentlicht. Sie bestimmten die Bruchflächenenergie einer vorgerissenen Probe aus der Spannungs-Dehnungskurve bzw. aus der kritischen Kraft, die notwendig ist, die Probe zu spalten, und aus der Geometrie. Diese Methode erlaubt, Aussagen über den Zusammenhalt der Körper unabhängig von den Oberflächeneigenschaften zu machen.

Die ersten Daten über die Warmhärte von Al_2O_3 veröffentlichte 1966 WESTBROOK (40) im Rahmen einer umfassenderen Arbeit über Oxide. Während diese Messungen nur bis etwa 1100 K reichten, bestimmten KOESTER und MOAK (41) die

Warmhärte bis 1873K. Für die Berechnung der Warmhärte existiert ein empirischer Ansatz. Er wurde von den plastischen Materialien übertragen. Danach fallen in einer log Härte-Temperaturdarstellung die Meßpunkte auf zwei Zweige, die sich etwa bei 0,5 T_{Schm} schneiden. In einer neueren Arbeit geben SCHWAB und KREBS (88) eine Theorie der Härte für Übergangsmetallkarbide an. Sie kommen auf eine exponentielle Abhängigkeit der Härte von der reziproken Temperatur ab einer bestimmten Temperatur.

Die elektrischen Eigenschaften von Al₂O₃ wurden schon oftmals mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen untersucht. COHEN faßte in einer Arbeit 1959 (42) die möglichen Einflußfaktoren zusammen. Ausschlaggebend für die Leitfähigkeit sind die Meßmethoden (2-, 3- oder 4-Elektroden), die verwendete Stromart (Gleich- oder Wechselstrom), das Elektrodenmaterial, die Reinheit, Mikrostruktur der Probe und die umgebende Atmosphäre. Die Arbeiten hatten sich bis zu diesem Zeitpunkt auf die Werte für die spezifische Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergien konzentriert. Die Untersuchungen von PAPPIS und KINGERY 1961 (43) reichten bis über 2000K. Sie zogen auch Variationen des Sauerstoffpartialdruckes und der elektromotorischen Kräfte mit in ihre Betrachtungen ein. Sie konnten damit Aussagen über die möglichen Leitungsmechanismen und das Vorzeichen der Ladungsträger machen.

1961 wurden auch Messungen der Überföhrungszahl von KINGERY und MEILING (44) gravimetrisch durchgeführt. Sie fanden zwischen 1823K und 2023K $t_{Al^{3+}} < 0,05$ und schlossen deshalb nennenswerten Ladungstransport durch Ionen in diesem Temperaturbereich aus.

MATSUMURA führte 1966 eine Untersuchung mit Proben hoher Reinheit (99,9998 % Al₂O₃) durch (45).

Ein neuer Abschnitt setzte mit den Arbeiten von MOULSON, PHILLIPS und POPPER 1965 (46) sowie MOULSON und POPPER 1968 (47) ein. Sie setzten die Erkenntnis, daß der Ladungstransport durch die Gasphase bei den herkömmlichen Elektrodensystemen zu Fehlmessungen führt, zu einer Neukonstruktion um. Sie verwendeten statt eines Schutzringes ein leitendes Schutzrohr.

In einer neuen Arbeit von BROOK, YEE und KRÖGER 1971 (48) wurde ausführlich auf mögliche Leitungsmechanismen eingegangen. Sie faßten die Ergebnisse der vorhandenen Arbeiten graphisch zusammen.

1.2 Problemstellung

Nach einer Sichtung des vorhandenen Literaturmaterials schälten sich folgende Tatsachen heraus: Die Herstellung und das Sinterverhalten von Mischkörpern aus Al_2O_3 und zweiwertigen Metalloxiden sind schon mehrfach untersucht worden. Dagegen liegen über die Eigenschaften solcher Stoffe sowie über den Verlauf des Sinterns, besonders im nicht isothermen Bereich, nur wenige Arbeiten vor. Das Schwergewicht der Arbeit sollte deshalb auf diese Untersuchungen gelegt werden. In der Arbeit wurden solche Zusätze ausgewählt, von denen durch Veröffentlichungen bekannt war, daß sie sich durch geeignete Herstellungsbedingungen bis zur theoretischen Dichte sintern lassen. Andererseits war über die Eigenschaften der erzeugten Körper wenig bekannt. Die Wahl fiel auf ZnO und NiO .

Die Auswahl der zu untersuchenden Eigenschaften wurde nach den wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten von Al_2O_3 - als hochtemperaturfestem und als Isolatorwerkstoff- getroffen. Es wurden als mechanische Eigenschaften die Biegebruchfestigkeit und die Härte und als elektrische Eigenschaft die Leitfähigkeit bis zu teilweise 1900 K gemessen.

Das Sinterverhalten wurde anhand von Dilatometermessungen untersucht. Dabei wurde das an die Praxis angelehnte Verfahren der konstanten Aufheizgeschwindigkeit benutzt. Die Sinterkörper wurden durch Dichte und Gefüge charakterisiert. Zur Erweiterung der physikalisch-chemischen Grundlagen wurden weiterhin die Randlöslichkeiten in den beiden Zweistoffsystemen Al_2O_3 - ZnO und Al_2O_3 - NiO auf der Al_2O_3 -reichen Seite untersucht. Die Wahl von hochreinem Ausgangspulver erlaubte es, den Einfluß kleinster Zusätze auf das Sinterverhalten und die Eigenschaften zu studieren.

2. Die Ausgangspulver

2.1 Eigenschaften

Bekanntlich reagieren die atomaren Prozesse beim Sintern und die elektrische Leitfähigkeit sehr empfindlich auf Verunreinigung. Es wurde deshalb nach einem möglichst reinen Pulver zu erschwinglichem Preis gesucht. Weiterhin sollte das Pulver eine mittlere Korngröße von < 1 μm besitzen, damit die Triebkräfte für den Sintervorgang genügend groß sind, um eine weitgehende Verdichtung bei Sintertemperaturen < 1873 K zu ermöglichen. Die Temperatur von 1873 K war apparativ bedingt. Die Wahl fiel auf ein Produkt mit einer Reinheit von $\geq 99,995$ % Al_2O_3 , einem Anteil von α - Al_2O_3 ≥ 95 %, einem mittleren Korndurchmesser von etwa $0,3$ μm und einer spezifischen Oberfläche von etwa 6 m^2/g (nach Herstellerangaben (49), gemessen wurden $7,12$ m^2/g). Das verwendete ZnO hatte einen mittleren Korndurchmesser von etwa $0,5$ μm und eine Reinheit von $\geq 99,9$ % ZnO (nach Herstellerangaben (50)).

NiO wurde auf zweierlei Arten dem Pulver zugesetzt: einmal als reines Oxid mit einer mittleren Korngröße von etwa 10 μm und einer Reinheit von $99,998$ % (nach Herstellerangaben (51), Korngröße aus eigenen mikroskopischen Aufnahmen), zum anderen Mal als gelöstes, chemisch reines $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (52). Dabei sollte untersucht werden, ob der unterschiedliche Zustand des eingebrachten Nickels die Sinterfähigkeit beeinflusst. Es ließ sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied in den Enddichten feststellen.

2.2 Herstellung der Pulvermischungen

Die Zusätze wurden dem Al_2O_3 -Pulver in einer Kugelmühle mit Becher und Kugeln aus Al_2O_3 zugemischt. Es wurden jeweils 100 g Pulver eingewogen und mit etwa 150 ml Alkohol versetzt. Durch Abrieb des Gefäßes und der Kugeln kam darin enthaltenes Mg in die Mischung. Um diese Mg -Verunreinigung < 10 ppm zu halten, wurde 2 h gemischt. Danach wurde die Mischung getrocknet und durch ein Plastiksieb gedrückt. Damit ließ sich wieder ein lockeres Pulver erzielen. Die Herstellung mit Ni -Nitrat als Zusatz geschah äh-

lich, nur daß das Nitrat zuerst in dem Alkohol gelöst wurde.

Die Verteilung der Zusätze wird durch die auftretenden Spinellphasen sichtbar. Dazu wurden die Proben, wie später beschrieben, thermisch geätzt. In Abb. 1 heben sich die $ZnAl_2O_4$ -Körner dunkel gegen die weiße Matrix ab. Die Abb. 2 und 3 zeigen Gefüge mit den beiden NiO-Zusätzen. Die Verteilung der bläulichen Spinellkörner ist ähnlich. Zusätzlich treten aber, bei der Probe mit dem zugemischten Oxid, kugelförmige Anreicherungsstellen auf. Diese rühren von den ursprünglichen NiO-Körnern her und haben sich nicht vollständig aufgelöst. Für die Sinterung ist dies offensichtlich nicht störend. Für das Sinter- und Dilatometerprogramm wurden deshalb beide Zumischverfahren verwendet. Bei den Leitfähigkeits- und Härtemessungen, die strukturrempfindlich sind, wurde das NiO als Nitrat zugegeben.

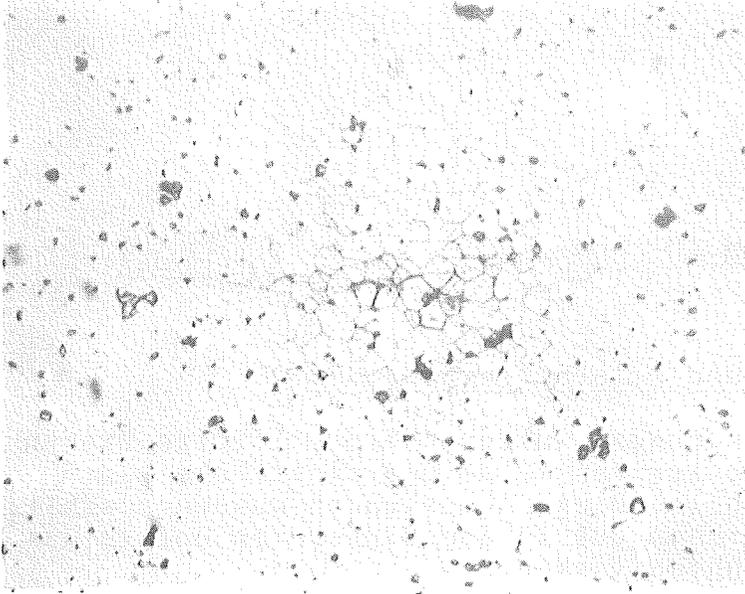


Abb. 1:

Al_2O_3+1 g/o ZnO,
98 % th. D., 500-fach

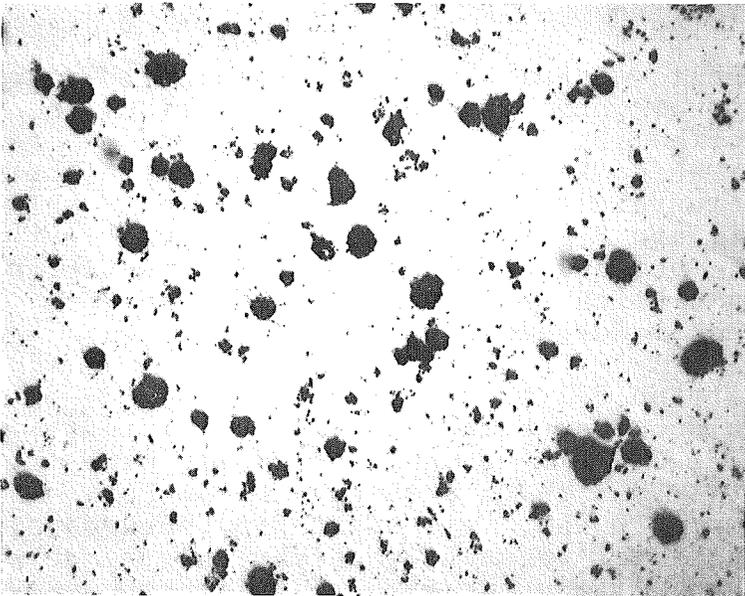


Abb. 2:

Al_2O_3+1 g/o NiO als
Oxid zugemischt,
99 % th. D., 200-fach

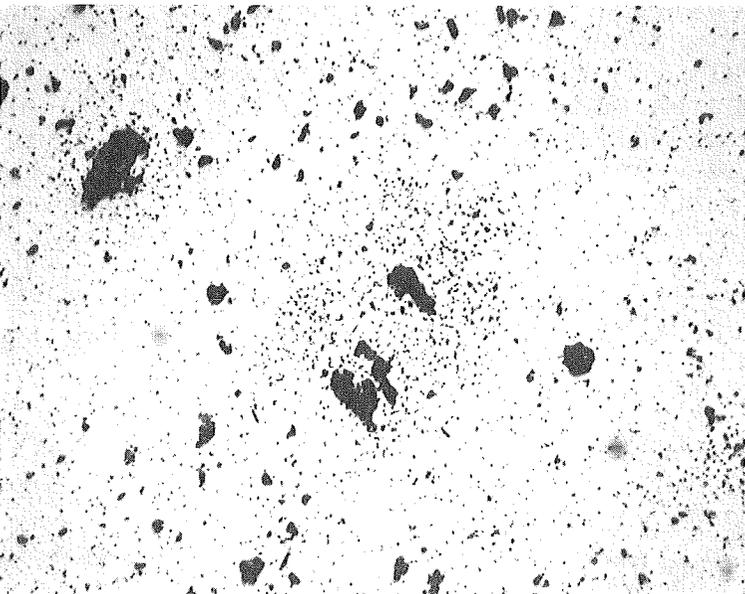


Abb. 3:

Al_2O_3+1 g/o als Nitrat
zugemischt,
99 % th. D., 200-fach

3. Probenherstellung

3.1 Durch Kaltpressen

3.1.1 Für das Sinter- und Dilatometerprogramm

Für diese Untersuchungen wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 5 - 6 mm hergestellt. Diese Abmessungen wurden gewählt, damit sich die Proben gut in die Sinteröfen und in das Dilatometer einführen lassen.

Es wurde eine preßtechnisch maximal noch vertretbare Höhe genommen, um bei der Schwindungsmessung möglichst große Werte zu erhalten.

Um die Preßfähigkeit der Pulvermischungen (Schüttdichte etwa $0,5 \text{ g/cm}^3$) zu erhöhen, wurden sie isostatisch in Vinamold-Kunststoffhüllen mit $1 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ (1 Mp/cm^2) gepreßt. Dem Pulver wurde kein Plastifizierungsmittel beigefügt, um die Verunreinigungen möglichst klein zu halten. Die isostatischen Preßlinge wurden in Al_2O_3 -Tiegeln mit einem Stempel aus demselben Material zerkleinert und durch ein Plastiksieb mit einer Maschenweite von etwa einem Millimeter durchgedrückt.

Diese so vorbereiteten Pulver wurden in einer Al_2O_3 -Schwebematrize zu den oben erwähnten Proben verpreßt. Als Druck wurde $2 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ gewählt und damit eine Gründichte von etwa 50 % th.D. erreicht. Diese Werte stellen einen Kompromiß dar, weil sonst die Lebensdauer der Matrizen und Stempel wegen Bruchgefahr zu gering wird. Auch beim Preßvorgang wurde kein Gleitmittel verwendet. Anschließend wurden die Proben in Luft auf 873 K erhitzt und 1h gehalten. Dabei verdampften bzw. verbrannten Alkohol- und Kunststoffreste. 873 K hatte sich in Vorversuchen als günstigste Temperatur erwiesen. Bei tieferen Temperaturen verbrennen die organischen Verunreinigungen nicht vollständig, und bei höheren ergibt sich eine niedrigere Enddichte; die Sinterfähigkeit wird dann vermutlich durch die Ausheilung von Gitterdefekten und/oder dem Abbau von Oberflächenaktivität erniedrigt.

Die Gründichte der Probekörper wurde durch Wiegen und Ausmessen mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Die

Werte für die Gründichte und die Abschätzung der Meßgenauigkeit werden unter 4. beschrieben.

3.1.2 Für Leitfähigkeits- und Härtemessungen

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ mußten die Proben ebenfalls durch Kaltpressen und Sintern hergestellt werden, weil beim Heißpressen in Graphitmatrizen eine Reduktion zu Ni eintritt. Die Proben wurden in Anlehnung an Veröffentlichungen, z.B. (47) und Normen (53,54), mit 25 mm Durchmesser und 1 - 2 mm Höhe hergestellt. Da die Sintermöglichkeiten von Scheiben an Luft apparativ auf Durchmesser kleiner etwa 37 mm beschränkt waren, wurde, um die Schwindung gering zu halten, das - wie oben erwähnt - hergestellte Pulver in einer speziellen Hochdruckkammer mit $60 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$ vorgepreßt. Die weitere Behandlung erfolgte wie oben. In einer Graphitschwebematrixe mit 35 mm Innendurchmesser wurden Preßlinge von 3 mm Höhe bei einem Druck von $4 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$ hergestellt. Die Sinterung erfolgte an Luft in einem Ofen der Firma Netzsch mit SiC-Heizrohr. Die Proben wurden bei 1873 K 2h gesintert und danach je nach gewünschter Korngröße verschieden lange Zeiten auf dieser Temperatur belassen (1 - 3 Tage). Anschließend wurden die Proben mit Diamantschleifscheiben auf die gewünschte Dimension von (25 ϕ x 1 - 2) mm zugeschliffen. Die Dichte dieser Proben war nicht so hoch wie bei heißgepreßten und lag zwischen 93 und 97 % th.D. Sie hatten je nach der Menge des beigemischten NiO eine charakteristische Farbe: gelb mit 0,01 g/o und dunkelgrün mit 1 g/o.

Bei chemischen Analysen der gesinterten Proben wurde festgestellt, daß sie etwa 0,1 g/o SiO_2 aus dem SiC-Rohr aufgenommen hatten. Der NiO-Anteil nahm mit der Sinterzeit ab und lag zwischen 80 und 40 % der Einwaage.

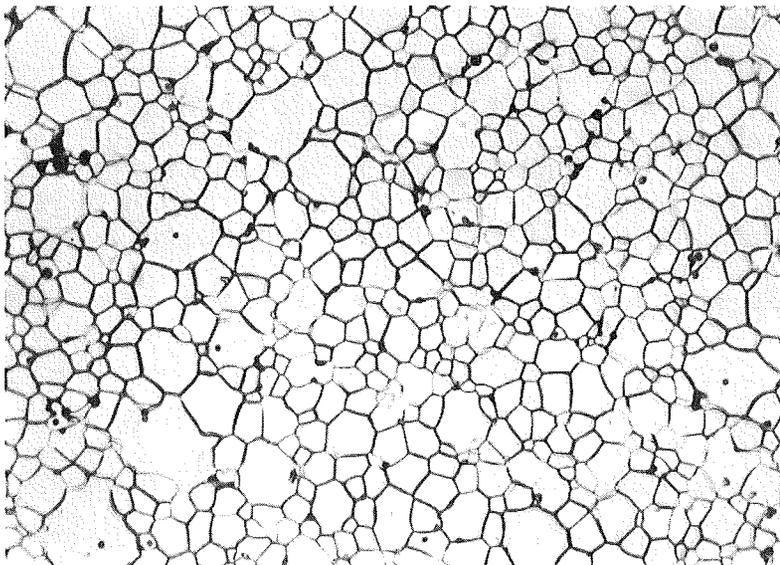


Abb. 4:

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ g/o}$,
97 % th.D.,
 $\bar{K} = 6,9 \mu\text{m}$,
500-fach

3.2 Durch Heißpressen

3.2.1 Biegeproben

Die Proben mit ZnO für die Messung der Biegebruchfestigkeit wurden durch Heißpressen hergestellt, um die Porosität als möglichen Parameter auszuschalten, dagegen wurde eine Variation der Korngröße angestrebt. Alle Versuchskörper hatten eine Dichte größer 98 % th.D. Auf die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit mit NiO-Zusatz wurde verzichtet, weil das NiO, wie oben erwähnt, beim Heißpressen zu Ni reduziert wurde. Die Biegebruchfestigkeiten wurden an stäbchenförmigen Proben der Abmessung (3 x 6 x ~23)mm bestimmt. Um bei dem arbeitsintensiven Heißpreßvorgang möglichst viele Proben auf einmal herzustellen, wurden Scheiben von (50 ϕ x ~8)mm gepreßt und anschließend zersägt. Es gelang so, aus einem Heißpreßling maximal 13 Biegebruchproben zu erhalten.

Das Heißpressen wurde in der Drucksinteranlage IHP 1 der Firma Heraeus durchgeführt. Als Matrizen- und Stempelmaterial wurde Elektrographit der Firma Ringsdorff verwendet. Das gemischte und getrocknete Pulver wurde ohne Sinterhilfe in die Matrize geschüttet. Diese und die Stempelstirnflächen wurden vorher mit Bornitrid eingerieben, um die Kohlenstoffdiffusion in dem Preßling zu erschweren. Es wurde im kalten Zustand mit $1 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$ vorgepreßt. Die Sinterdaten wurden aus der Literatur entnommen und durch Vorversuche ermittelt:

Vakuum:	< 10^{-6} bar
Aufheizzeit:	etwa 30 min.
Endtemperatur:	(1573 - 1773)K
Sinterzeit auf Temperatur:	(5 - 90) min.
Druck:	Maximal $4,5 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$

Die Matrize war schwebend angeordnet, der Druck wurde von beiden Stempeln ausgeübt. Er wurde ab etwa 1173 K mit der Aufheizung in 3 Stufen bis zum Maximaldruck gesteigert, der bei der Endtemperatur erreicht wurde. Die gleichzeitige Verdichtung während der Aufheizung verringerte ebenfalls die Aufnahme von Kohlenstoff.

Um kleines Korn zu erhalten, wurde mit niedriger Tempe-

ratur und mittlerer Sinterzeit gearbeitet, z. B. Al_2O_3 rein, 1623 K Endtemperatur, 25 min. Haltezeit, Dichte 3,965 (99,5 % th.D.) mittlere Korngröße $\bar{K} = 2,5 \mu\text{m}$. (Diese wird im Abschnitt 4,5 definiert).

Um Biegeproben mit größerem Korn zu erhalten, wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt.

Zuerst wurden die zersägten Preßlinge an Luft bei 1873 K ein oder zwei Tage geglüht. Dabei zeigte sich, daß bei einem Zusatz $\geq 0,1$ g/o ZnO die Dichte der Proben auf etwa 95 % th.D. absinkt; bei Gehalten von $\text{ZnO} < 0,1$ g/o tritt dagegen nur eine Dichteabnahme von < 1 % auf. Die Abb. 5 - 8 zeigen Schliffrisierungen von Proben der angeführten Konzentrationen.

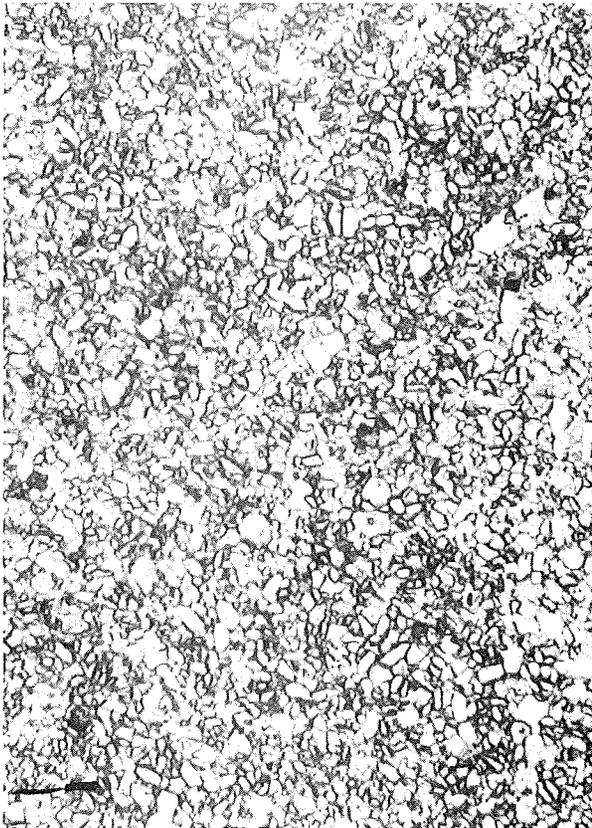


Abb. 5:

$\text{Al}_2\text{O}_3+0,01 \text{ g/o ZnO}$ ungeglüht
= $3,940 \text{ g/cm}^3$, $\bar{K} = 3,4 \mu\text{m}$,
99 % th.D., 500x

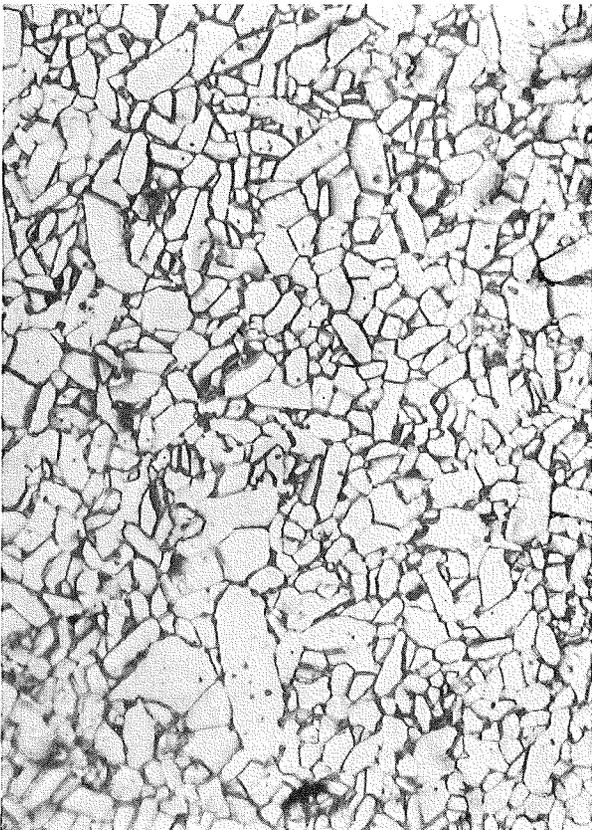


Abb. 6:

$\text{Al}_2\text{O}_3+0,01 \text{ g/o ZnO}$ 1d geglüht
= $3,915 \text{ g/cm}^3$, $\bar{K} = 8,8 \mu\text{m}$,
98,5 % th.D., 500x

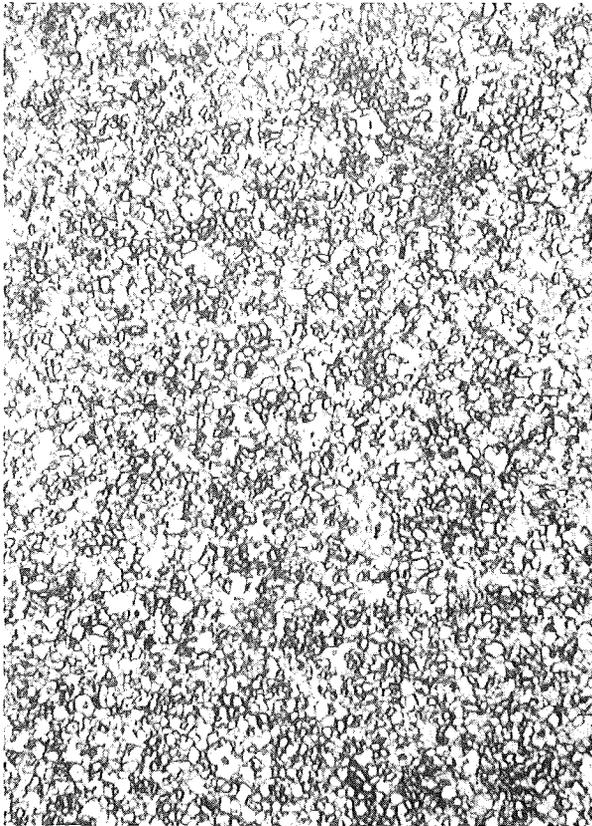


Abb. 7:

$\text{Al}_2\text{O}_3+1,0 \text{ g/o ZnO}$ ungeglüht
= $3,996 \text{ g/cm}^3$, $\bar{K} = 2,6 \text{ }\mu\text{m}$,
100 % th.D., 500x

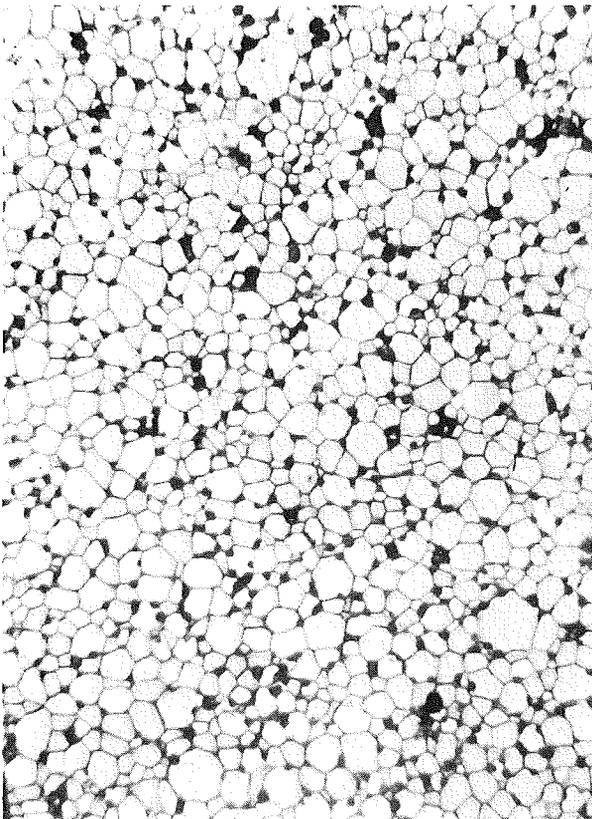


Abb. 8:

$\text{Al}_2\text{O}_3+1,0 \text{ g/o ZnO}$ 1d geglüht
= $3,843 \text{ g/cm}^3$, $\bar{K} = 5,9 \text{ }\mu\text{m}$,
96 % th.D., 500x

Offenbar verhindert das anisotrope Kornwachstum in der Probe mit 0,01 g/o ZnO die Porenentstehung, im Gegensatz zum gleichförmigen Gefüge mit 1 g/o ZnO Zusatz. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Um die Porenbildung beim Kornwachstum zu verhindern, wurde das Kornwachstum im weiteren Verlauf direkt beim Heißpreßvorgang durchgeführt.

Dazu wurden die Preßlinge zuerst bei 1673 mit $4,5 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ 10 Minuten lang nahezu dicht gesintert. Dann wurde die Temperatur auf 1773 K erhöht und je nach gewünschter Korngröße bis zu 1 1/2h belassen. Das Dichtsintern bei der tieferen Temperatur sollte ebenfalls die Kohlenstoffindiffusion gering halten; über 1773 K konnte wegen Reaktionen des Preßlings mit der Matrizze nicht gegangen werden. Die heißgepreßten Scheiben wurden mit einer Diamantsäge in Stäbchen mit den ungefähren Abmessungen zersägt und danach durch eine Diamantschleifscheibe mit 15 μm Körnung auf die endgültigen Abmessungen gebracht. Die Planparallelität sollte mit einer Toleranz von $1/100$ mm eingehalten werden.

Um die Homogenität der Proben zu prüfen, wurden die Dichte, die Korngröße, die chemische Zusammensetzung und die Biegebruchwerte in Abhängigkeit von der Lage der einzelnen Probe im Preßling untersucht. Es ergab sich folgendes Bild:

1. Die Dichte variierte um maximal 1 % vom Rand bis zum Probeninnern. Im Innern können 5 - 6 Proben gewonnen werden, die bis auf 0,2 % übereinstimmen.
2. Die Korngröße ist im Innern geringfügig kleiner als außen. Die Unterschiede betragen etwa $1/2 \mu\text{m}$. Eine Zone von etwa 5 mm Stärke ist nicht zu verwenden, da hier das Gefüge durch Kohlenstoffindiffusion verändert ist.
3. Die Zusatzmenge bleibt bis auf Randproben im Rahmen der Meßgenauigkeit innerhalb des Preßlings konstant, fällt aber insgesamt teilweise bis auf 60 % der Einwaage ab. An Kohlenstoff wurden bis zu 0,14 g/o gefunden. Der Durchschnitt dürfte etwa bei 0,02 g/o liegen.

4. Die Biegebruchfestigkeit ergibt Werte, die etwa 10 % um den Mittelwert streuen. Die Randproben fallen ab. Es können somit maximal $13 - 4 = 9$ Proben aus einem Preßling gewonnen werden.

Das Hauptkriterium für die Brauchbarkeit von Einzelproben war ihre Abweichung vom Mittelwert der Biegebruchfestigkeit. Dichte-, Korngrößen- und Zusammensetzungsschwankungen spielen dann eine untergeordnete Rolle.

Die zersägten und geschliffenen Proben wurden ohne weitere thermische Behandlung für die Messungen verwendet, weil Vorversuche eine Abnahme der Biegebruchfestigkeit für zwischen 1273 und 1673 K geglühte Proben ergeben hatten.

Für die Härtemessungen wurden die Bruchstücke der Biegebruchproben verwendet.

3.2.2 Leitfähigkeitsproben

Leitfähigkeitsproben mit ZnO-Zusatz wurden durch Heißenpressen hergestellt. Die Preßlinge hatten 30ϕ und etwa 8 mm Höhe. Sie wurden unter den oben erwähnten Bedingungen mit verschiedenen Korngrößen hergestellt. Die Preßlinge wurden auf einer Rundschleifmaschine mit einer Diamantscheibe auf 25 mm Durchmesser gebracht und anschließend in 2 Scheiben mit etwa 3 mm Höhe zersägt. Der Kohlenstoff wurde dadurch entfernt, daß die Proben zwischen 1673 und 1773 K 4 - 60h lang in der Luft geglüht wurden.

Einige der Proben waren nach dieser Behandlung durchscheinend, vereinzelt traten auch kleine Blasen auf. Nach der Glühung wurden die Proben auf eine Höhe von $(2 \pm 0,01)$ mm zugeschliffen. Die Zusatzmenge war meistens erniedrigt gegenüber der Einwaage, teilweise bis zu 50 %.

Die Einwaage ließe sich sicher besser erhalten, wenn die Glühbehandlung zur Entfernung des Kohlenstoffs entfallen würde. Dazu wäre aber ein anderes Matrizenmaterial notwendig. Man müßte Al_2O_3 bei maximal 1473 K mit Drucken von über $2 \cdot 10^8 N/m^2$ (2 Mp/cm^2) verwenden. Dieses Herstellungsverfahren geht aber über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

Die geglühten Leitfähigkeitsproben unterscheiden sich

auch im Kohlenstoffgehalt von den ungeglühten Biegebruchproben. Aber die Korngrößen- und Konzentrationsabhängigkeit läßt sich bei den geprüften Proben trotzdem sinnvoll untersuchen.

4. Sinteruntersuchungen

Ein Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von ZnO und NiO auf den Ablauf des Sintervorganges von Al_2O_3 zu untersuchen. Dazu wurde einmal die Enddichte in Abhängigkeit von den Zusatzkonzentrationen bestimmt und daran anschließend das Schwindungsverhalten mit einem Dilatometer kontinuierlich verfolgt. Die weiterhin ausgeführten Gefüge-, Röntgen- und Löslichkeitsuntersuchungen dienten zur Interpretation der Ergebnisse.

4.1 Wahl der Parameter

Es ist bekannt, daß schon geringe Anteile von Fremdstoffen die beim Sintern ablaufenden Prozesse beeinflussen. Deshalb wurden im allgemeinen maximal 1 g/o, entsprechend 0,86 V/o ZnO bzw. 0,88 V/o NiO, hinzugegeben. Bei zwei Versuchen betragen die Zusatzanteile 5 g/o. Der geringste Zusatz war 0,003 g/o und lag damit in der Größenordnung der Verunreinigungen. Für die Enddichtebestimmungen wurden die Temperaturen und Zeiten nach Literaturangaben und den vorhandenen Öfen festgelegt. Die Dilatometeruntersuchungen sollten unter denselben Bedingungen wie die Enddichtebestimmungen durchgeführt werden. Der Ofen für die Dilatometermessungen läßt eine maximale Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min zu; er bestimmte somit diesen Versuchsparameter. Die Enddichten wurden von im Vakuum und unter Sauerstoff hergestellten Proben bestimmt. Es sollte dabei der Einfluß des Sauerstoffs herausgefunden werden. Die Dilatometermessungen konnten nur im Vakuum durchgeführt werden.

In Tab. 1 sind die Parameter zusammengefaßt.

	Enddichtebestimmungen	Dilatometeruntersuchungen
Aufheizgeschwindigkeit [K/min]	10	10
Endtemperatur T [K]	1773, 1873	1773 mit ZnO, 1873 mit NiO
Isotherme Sinterzeit t [min]	100, 1000 mit ZnO 100, 300 mit NiO	100 mit ZnO und NiO
Atmosphäre A	Vakuum O ₂	Vakuum
Zusatz Z	ZnO, NiO	ZnO, NiO
Konzentrationen Konz [g/g]	0,00;0,003;0,01; 0,03;0,10;0,30; 1,00;5,00	0,00;0,01;0,03; 0,10;0,30;1,00

Tab. 1: Versuchsparameter bei den Sinteruntersuchungen.

4.2

Versuchsdurchführung:

Die Sinterungen wurden in einem Rhodiumwellenbandofen der Firma Heraeus durchgeführt, teilweise auch im schon oben erwähnten Netzsch-Ofen mit SiC-Heizrohr. In diese Öfen wurden Al₂O₃-Schutzrohre eingeführt und je nach dem Versuch an einem Pumpstand angeschlossen oder mit O₂ durchspült, das gegen etwa 5 cm Wassersäule in die Luft perlte. Für jeden Zusatz wurde ein anderes Rohr verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde mit einem elektronischen Regler eingehalten. Der Fehler bei der Sinterzeit betrug etwa ± 5 Minuten. Die Temperatur wurde einmal gesondert im Schutzrohr gemessen, später wurde die Einstellung am Regler verwendet. Die Genauigkeit der Temperaturangabe dürfte ± 10 K betragen. Pro Versuch wurden vier Proben verwendet, die alle nebeneinander auf ein Al₂O₃-Schiffchen in die Zone mit konstanter Temperatur gelegt wurden. Nach dem Versuch kühlten die Proben im Ofen ab.

Der Anteil des Oxids nach dem Sintern wurde von Proben mit 1 g/o Zusatz chemisch bestimmt. Dabei wurde je eine Probe für die verschiedenen Temperatur-, Zeit- und Atmosphären untersucht. Das Resultat zeigt Tabelle 2.

Temp. [K]	Zeit [min]	Atmosphäre	Zusatz	% der Einwaage
1773	100	Vak.	ZnO	78
1773	100	O ₂	ZnO	81
1773	1000	Vak.	ZnO	44
1873	100	Vak.	ZnO	33
1873	100	O ₂	ZnO	69
1873	1000	Vak.	ZnO	24
1773	100	Vak.	NiO	83
1773	100	O ₂	NiO	82
1773	300	Vak.	NiO	80
1873	100	Vak.	NiO	74
1873	100	O ₂	NiO	67
1873	300	Vak.	NiO	64

Tab. 2: Anteil der Zusätze nach dem Sintern.

Es läßt sich Folgendes daraus ablesen:

1. ZnO verdampft mehr als NiO.
2. In O₂ verdampft weniger ZnO als im Vakuum, bei NiO ist kaum ein Unterschied feststellbar.
3. Bei 1873 K und 1000 min sinkt der Anteil des ZnO auf 1/4 der Einwaage.
4. Bei 1873 K und 300 min sinkt der Anteil des NiO auf 2/3 der Einwaage.

Da bei einem Sintervorgang die Verdampfung kontinuierlich erfolgt und unter den vorgegebenen Bedingungen nicht verhindert werden kann, ist die Einwaage die einzig konstante Angabe für die Zusatzanteile. Bei der Auswertung treten deshalb die Gewichtsprozent der Einwaagen der Zusatzoxide als unabhängige Variable auf.

Die Dilatometeruntersuchungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Netzsch. Die Haltestäbe und das Schutzrohr bestehen aus Al_2O_3 mit einer Reinheit von 99,7 %. Die Längenänderung wird induktiv gemessen, die Spannung verstärkt und kontinuierlich mit einem Schreiber aufgezeichnet.

Die Temperatur wurde, wie bei den Sinterversuchen, mit einem Gerät der Firma Netzsch eingeregelt. Gesteuert wurde es von einem Thermoelement, das direkt unter der Probe in einem Haltestab saß. In Vorversuchen wurde die Kriechgeschwindigkeit der Al_2O_3 -Haltestäbe ermittelt. Um diese Werte wurden nachher die Schwindungskurven korrigiert. Pro Parameterkombination wurden zwei bis drei Proben untersucht.

4. 3 Versuchsauswertung

Die gesinterten Proben wurden gewogen und mit der Mikrometerschraube ausgemessen. Die Dichte ergibt sich nach folgender Beziehung:

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad (1)$$

ρ = Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ d = Durchmesser $[\text{cm}]$
 m = Masse $[\text{g}]$ h = Höhe $[\text{cm}]$

Als Meßfehler für die Einzelprobe ergibt sich:

$$\begin{aligned} |\Delta \rho / \rho| &\approx |\Delta m / m| + 2 |\Delta d / d| + |\Delta h / h| \\ &= \frac{0,0002}{1} + 2 \frac{0,01}{8} + \frac{0,01}{5} = 0,45 \% \end{aligned}$$

Als Meßergebnis für eine Parameterkombination wurde ein Mittelwert aus den Dichtewerten der vier Einzelproben genommen. Dieser wurde so bestimmt, daß der höchste und niedrigste Wert unbeachtet blieben und die restlichen zwei Werte gemittelt wurden. Der Meßfehler für den gemittelten Dichtewert dürfte etwa 0,2 % betragen.

Die Dimensionsmessungen sind jedoch mit einem systematischen Fehler behaftet, der daher kommt, daß die Proben keine ideale Zylinderform aufweisen, sondern mehr zweischaligen Hyperboloiden gleichen. Alle Län-

genmessungen fallen somit zu groß aus, und die Dichte wird zu gering. Deshalb wurde die Dichte von etwa 20 Proben außerdem nach dem Auftriebsverfahren in CCl_4 gemessen und ein mittlerer Korrekturwert festgestellt. Dieser Wert ($0,067 \pm 0,001$ g für ZnO und $0,055 \pm 0,001$ g für NiO) wurde zu den Mittelwerten des einzelnen Versuchs hinzugezählt.

Die Dichte ergibt sich bei der Auftriebsmethode nach der folgenden Beziehung:

$$\varrho = m_0 \varrho' / m_0 + K_1 - (m+K)_1 \quad (2)$$

m_0 = Masse der Probe in Luft

ϱ' = Dichte von CCl_4 bei der Meßtemperatur

K_1 = Masse des Ni-Korbes in CCl_4

$(m+K)_1$ = Masse der Probe + Korb in CCl_4

Der Meßfehler bei diesem Verfahren beträgt:

$$\left| \frac{\Delta \varrho}{\varrho} \right| \approx \left| \frac{\Delta m_0}{m_0} \right| + \left| \frac{\Delta \varrho'}{\varrho'} \right| + \left| \frac{\Delta m_0 + \Delta K_1 + \Delta (m+K)_1}{m_0 + K_1 - (m+K)_1} \right|$$
$$\approx \frac{0,001}{1} + \frac{0,0005}{1,6} + \frac{0,0001 + 0,0002 + 0,0002}{1,0 + 0,35 - 0,92} = 0,15 \%$$

Beim Vergleich der Einzelversuche beträgt der relative Fehler der Dichte insgesamt etwa 0,2%, der absolute Fehler etwa 0,4%.

Die Meßgröße bei Dilatometeruntersuchungen ist die Längenänderung ΔL ; die der Meßstempel relativ zum Haltegestänge erfährt. Um daraus die Längenänderung Δl der Proben zu erhalten, müssen einige Korrekturen angebracht werden. In Versuchen ohne Probe wurden die Ausdehnung und die Kriechgeschwindigkeit des Gestänges ermittelt. Bei 1773 K ergab sich eine Kriechgeschwindigkeit von $2,0 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{m}/\text{min}$ und bei 1873 K eine von $1,4 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{m}/\text{min}$. Weiter wurden die gemessenen Schwindungen mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 nach (56) auf Raumtemperatur umgerechnet.

Um die von den Probedimensionen unabhängige relative Schwindung $\Delta l/l_0$ zu erhalten, wurden die korrigierten Δl -Werte durch die vor der Sinterung ausgemessene Probenlänge l_0 dividiert. Die gesamten relativen Längenänderungen $(\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin}$ bei der Dilatometermessung wurden mit aus den Sinterexperimenten berechneten Werten verglichen.

Es gilt:

$$\rho_e/\rho_o = K(l_0/l_e)^3 \quad \text{und} \quad (\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin} = 1 - (l_0/l_e)^{-1} \quad (3)$$

ρ_e = Enddichte l_0 = Länge vor der Sinterung

ρ_o = Gründichte l_e = Länge nach der Sinterung

$$\Delta l_{ges} = l_0 - l_e$$

K ist ein Faktor, der die unterschiedliche Schwindung in Radial- und Längsrichtung berücksichtigt. Er wurde aus allen Proben ermittelt und ergab $0,972 \pm 0,002$.

Aus Gl. (3) folgt:

$$(\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin} = 1 - (\rho_e/\rho_o K)^{-1/3} \quad (4)$$

Für ρ_e wurden die in den Sinterexperimenten bestimmten Werte verwendet. ρ_o ist ein Mittelwert von allen Proben und gleich $(1,992 \pm 0,002) \text{ g/cm}^3$.

Der Fehler für $(\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin}$ ist:

$$\left| \frac{\Delta(\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin}}{(\Delta l_{ges}/l_0)_{Sin}} \right| \approx \left| \frac{\Delta(1 - \rho_e/\rho_o K)^{-1/3}}{1 - (\rho_e/\rho_o K)^{-1/3}} \right| = \left| \frac{\Delta \rho_e + \Delta \rho_o + \Delta K}{3(\rho_e/\rho_o K)^{4/3} (\Delta l_{ges}/l_0)} \right|$$

$$\approx \frac{(0,008 + 0,002 + 0,002)}{3(4/2 \cdot 1/1)^{4/3} \cdot 0,2} \approx 0,8 \%$$

Dieser Fehler ist kleiner als die Schwankungen bei den mit dem Dilatometer ermittelten relativen Gesamtschwindungen; diese betragen $\pm 3,5\%$. Deshalb wurden die Dilatometermeßwerte an die Sinterdaten angepaßt und zwar so, daß die relativen Gesamtschwindungen gleich wurden:

$$(\Delta l_{\text{ges}} / l_0)_{\text{Sin}} = F (\Delta l_{\text{ges}} / l_0)_{\text{Dil}}$$

Alle Schwindungswerte wurden also mit einem Anpassungsfaktor F multipliziert und $(\Delta l/l_0)$ ang. aufgetragen. Um weitere Einblicke in die Sinterprozesse zu erhalten, wurden die Schwindungsdaten, außer wie in den Abb. 11 und 12, noch nach folgenden Beziehungen aufgetragen: (23, 71)

$$\frac{\Delta l}{l_0} = (K/C)^{1/n} e^{-(Q+Q')/RTn} \quad \text{bzw.}$$

$$\lg (\Delta l/l_0) = 1/n \lg(K/C) - (Q+Q')/RTn \quad (4a)$$

Hierbei ist K eine Konstante, die je nach dem Sintermechanismus verschiedene Werte annimmt, C = Aufheizgeschwindigkeit $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, n beschreibt den Sintermechanismus, Q' ist eine fiktive Aktivierungsenergie, die sich aus der näherungsweise Darstellung von T durch die Beziehung $T \approx 4064 e^{-1463/T}$ ergibt. Im einzelnen nehmen die Konstanten folgende Werte an:

	n	K	Q' [kWs/mol]
Gitterdiffusion	2	$\frac{21500 \gamma \Omega D_0 V R}{k a^3 Q}$	12,2
Korngrenzendiffusion	3	$\frac{8300 \gamma \Omega D_0 K R b}{k a^4 Q}$	12,2

γ = Oberflächenspannung, Ω = Atomvolumen, b = Korngrenzenbreite, k = Boltzmann-Konstante, a = Teilchenradius, D_0 = Vorfaktor beim Diffusionsterm, Q = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante

Gleichung (4a) wurde aus ähnlichen Überlegungen wie die Gleichungen für isothermes Sintern gewonnen.

Diese beschreiben die Anfangskinetik bis zum Zusammenwachsen der einzelnen necks.

4.4 Ergebnisse

Als abhängige Variable wurde die Enddichte ρ_e gemessen, die Ergebnisse wurden nach der Beziehung

$$\rho_e = f(\text{Konz}), \text{ Parameter } T, t, Z, A \quad (5)$$

in den Abb. 9 und 10 für ZnO- bzw. NiO-Zusätze aufgetragen.

Die Dilatometerdaten wurden gemäß der Beziehung

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{ang}} = f(T) \text{ und } f(t), \text{ Parameter Konz.} \quad (6)$$

für ZnO- bzw. NiO-Zusätze in den Abb. 11 und 12 dargestellt.

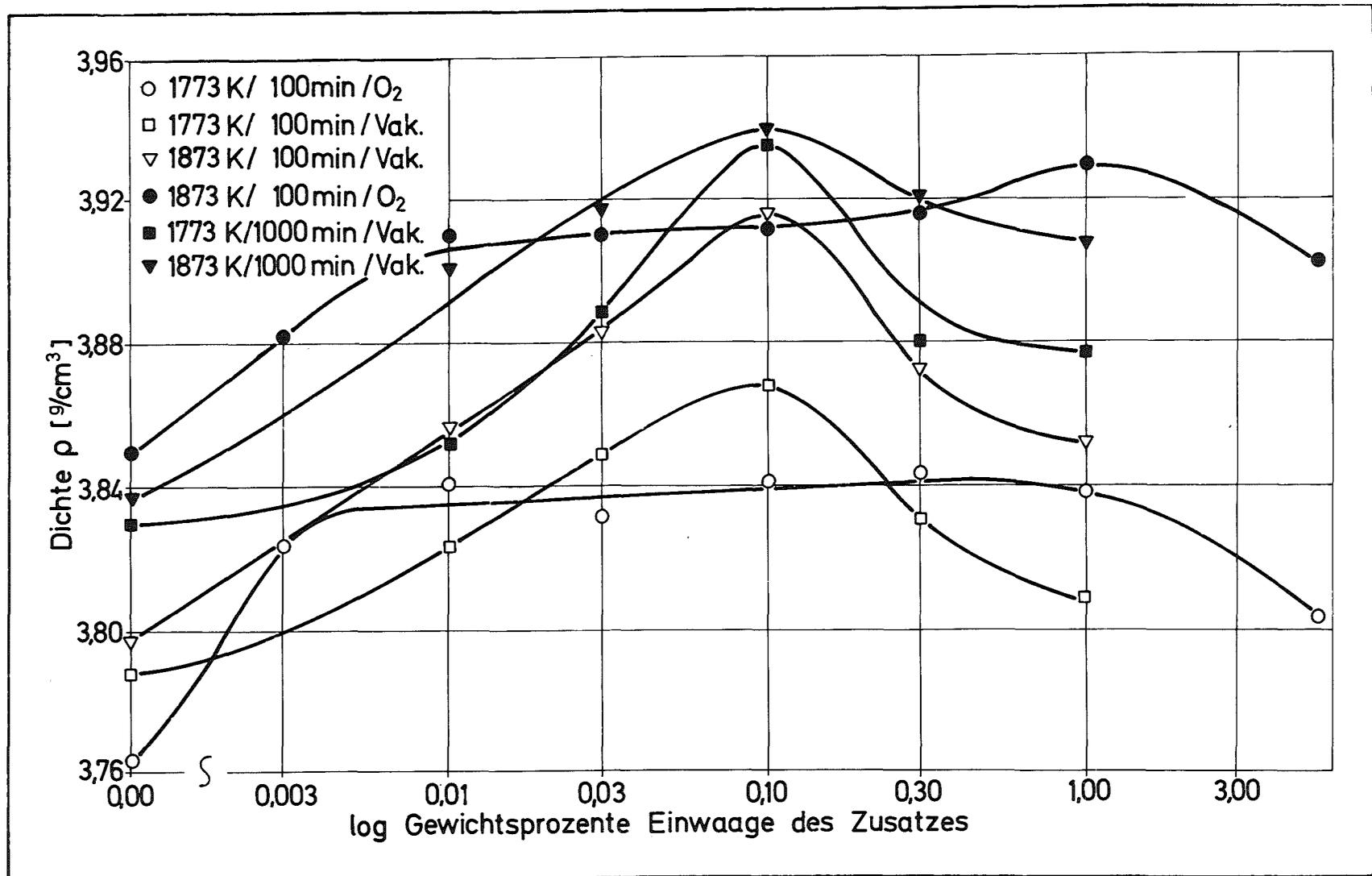


Abb 9: Die Enddichte ρ_e in Abhängigkeit von der ZnO-Konzentration

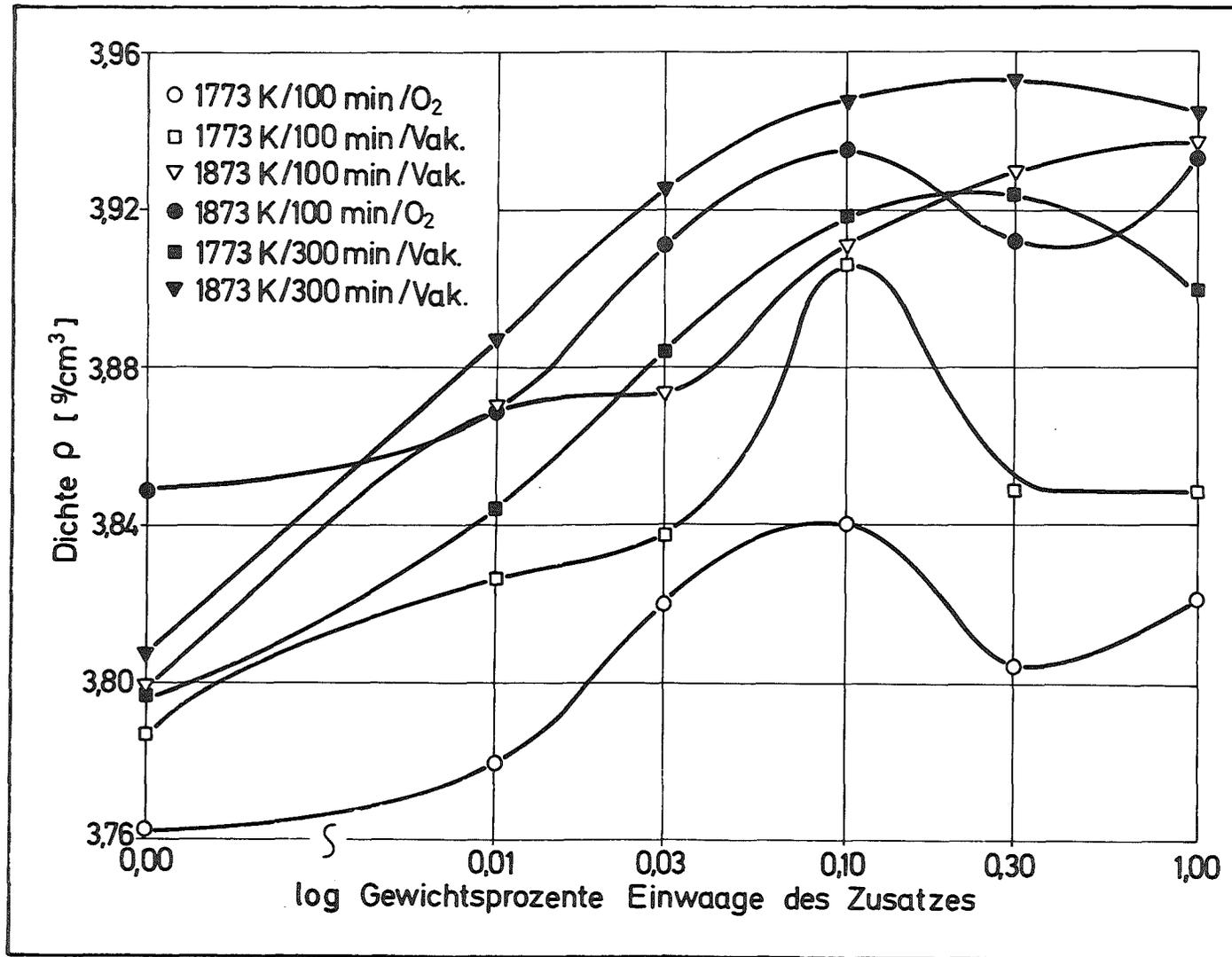


Abb. 10: Die Enddichte ρ_e in Abhängigkeit von der NiO-Konzentration

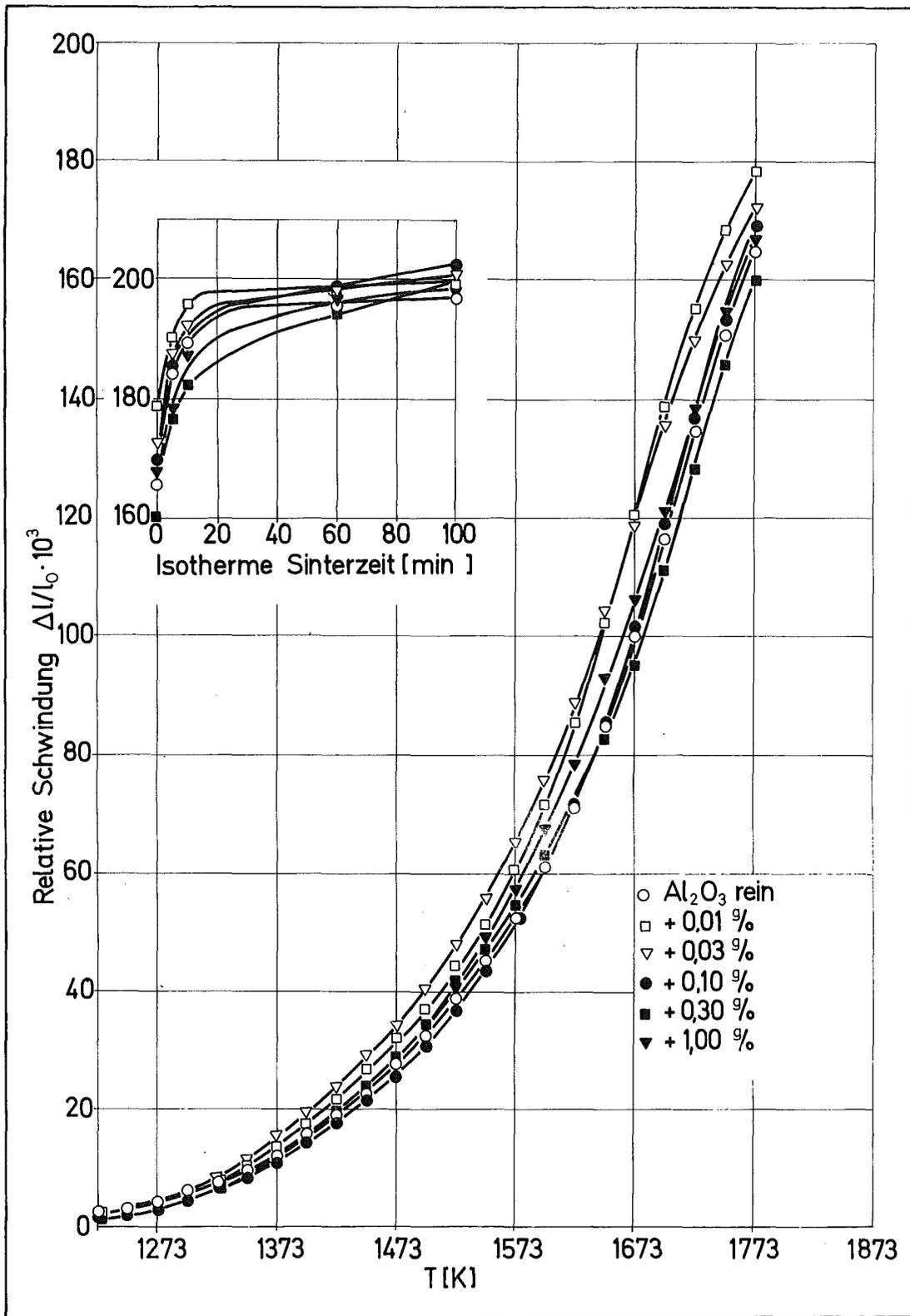


Abb. 11 : Relative Schwindung $\Delta l/l_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit für ZnO-Zusätze
a) Aufheizperiode, b) isotherme Sinterung

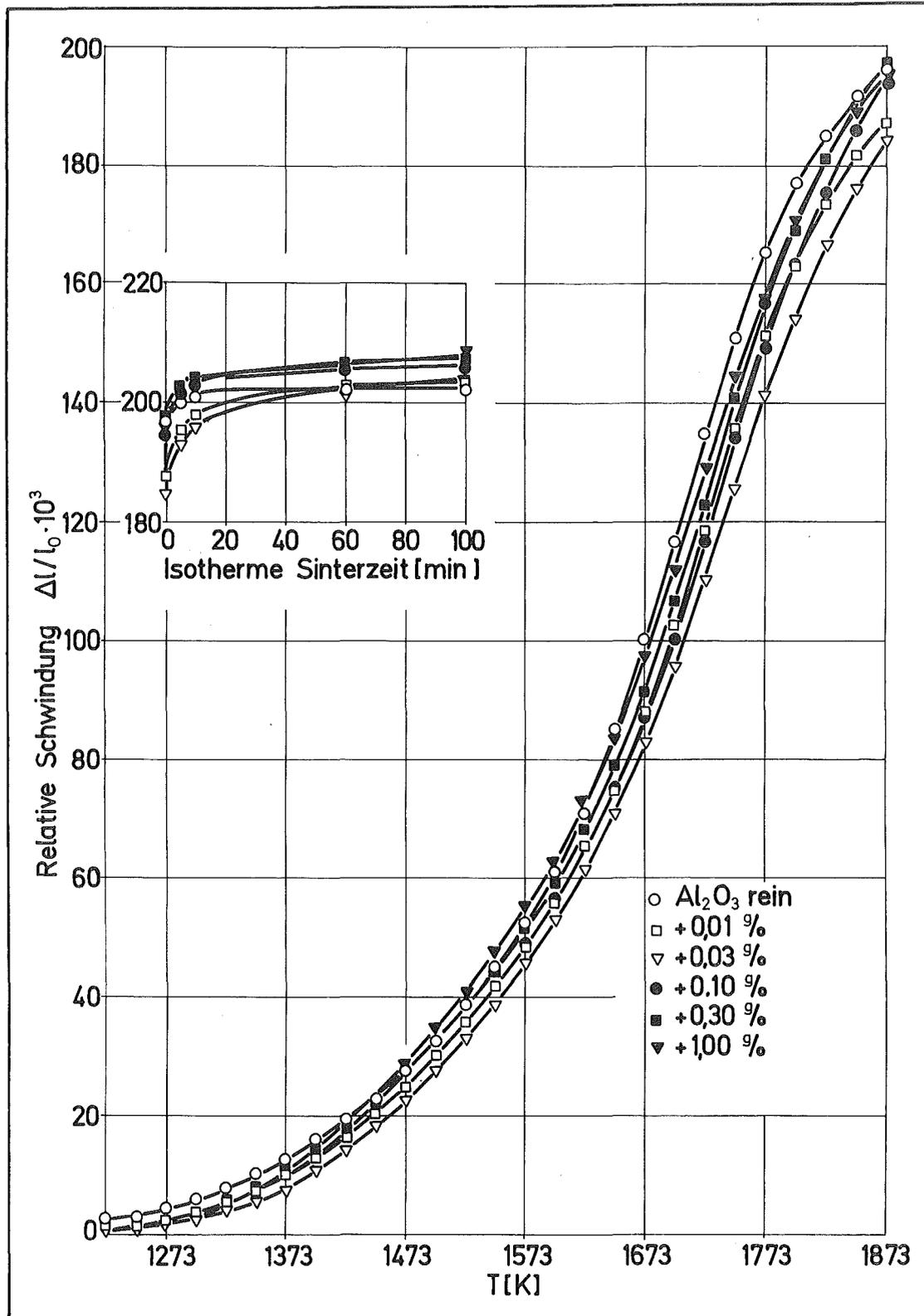


Abb. 12 : Relative Shrinkung $\Delta l/l_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit für NiO-Zusätze
a) Aufheizperiode b) isotherme Sinterung

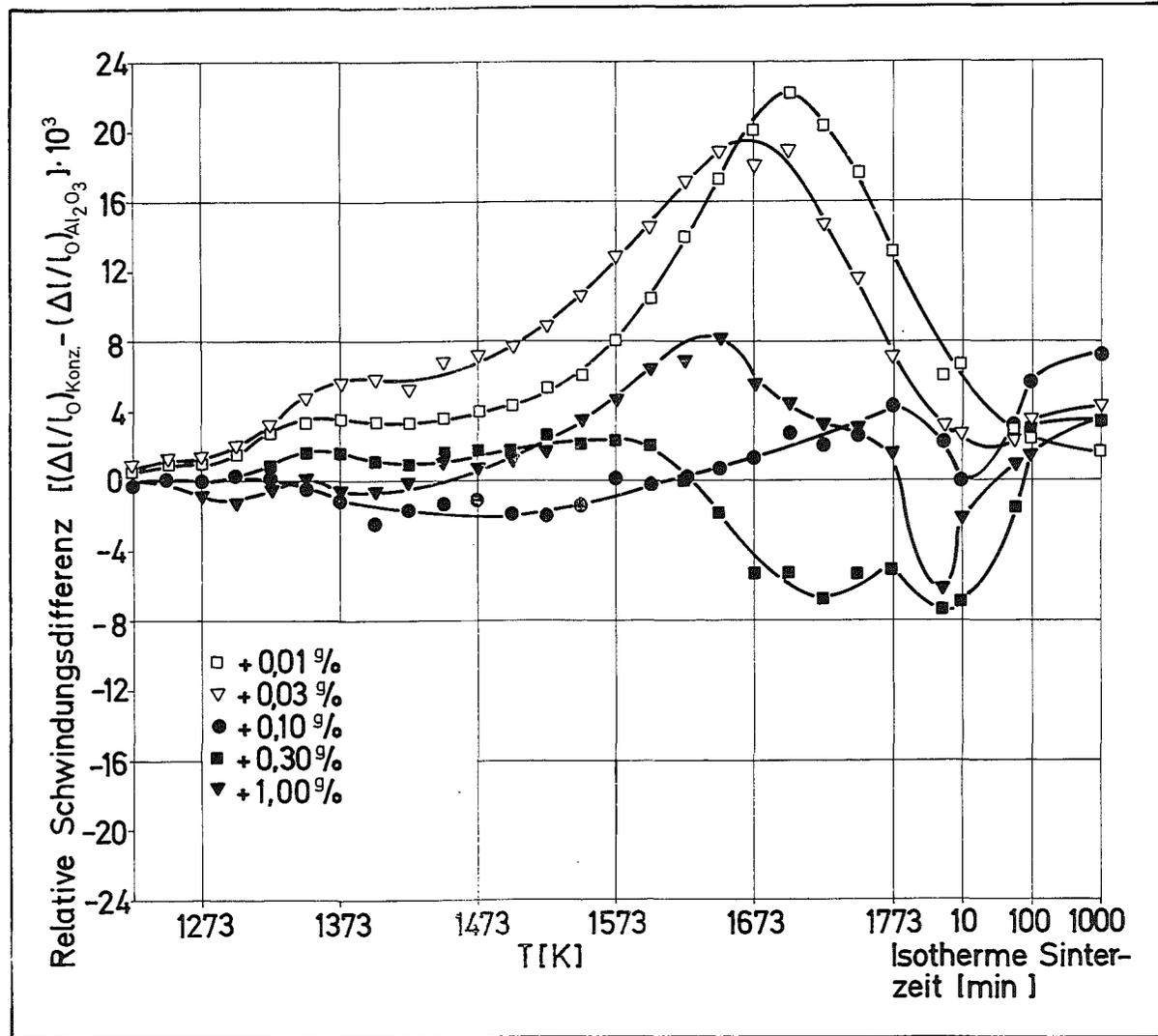


Abb. 13 : Relative Schwindungsdifferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit für ZnO-Zusätze

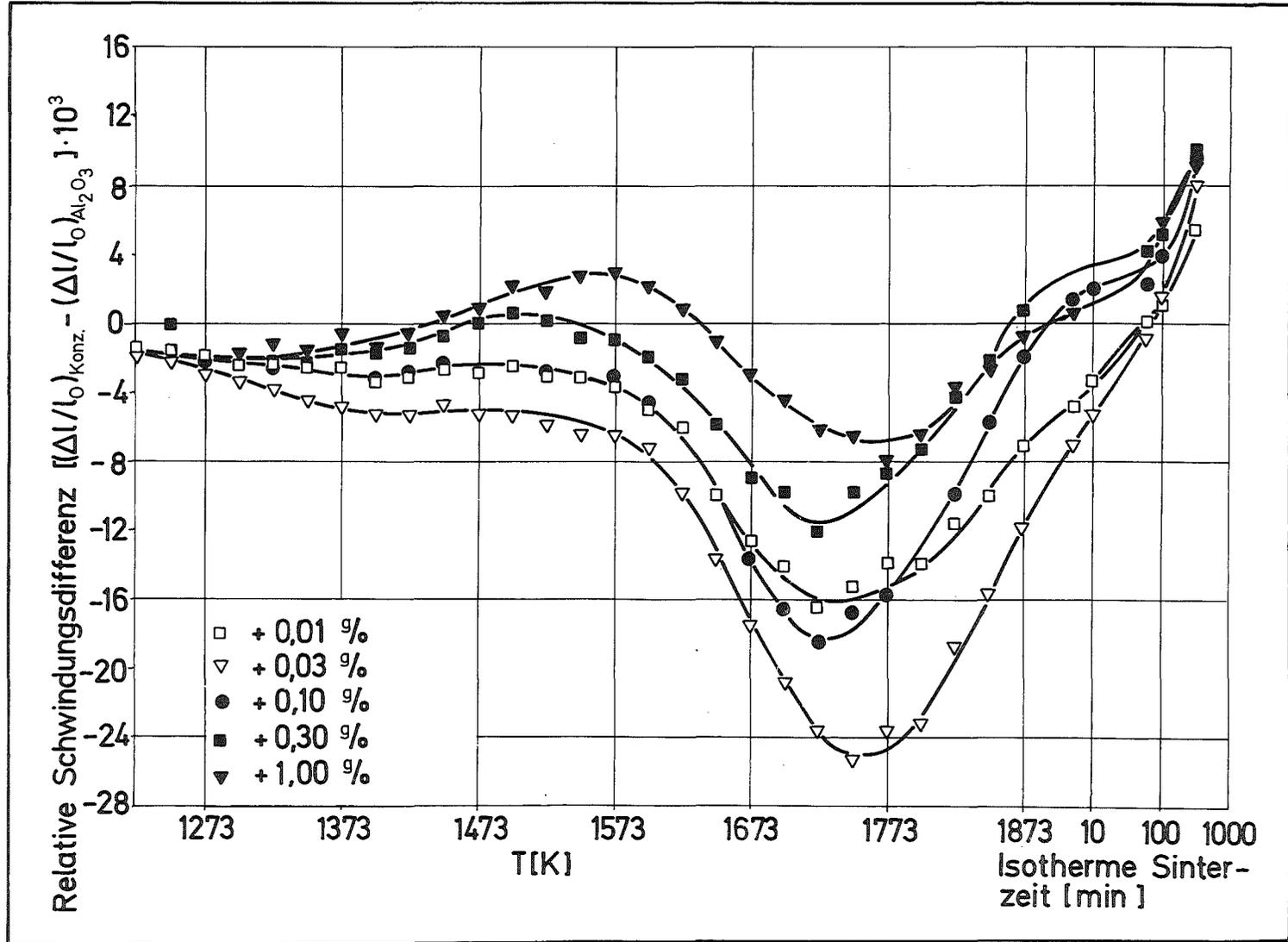


Abb. 14 : Relative Schwindungsdifferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit für NiO-Zusätze

Damit der Einfluß der Zusätze besser sichtbar wird, sind in den Abb. 13 und 14 die relativen Schwindungsdifferenzen der einzelnen Zusätze zum reinen Al_2O_3 für ZnO bzw. NiO aufgetragen.

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{Konz}} - \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = f(T) \text{ u. } f(t) \quad (7)$$

Aus den Abbildungen 9 und 10 lassen sich folgende Tatsachen feststellen.

1. Alle Kurven zeigen ein Maximum zwischen 0,10 und 1,00 g/o, d. h. es gibt für beide Zusätze eine günstigste Konzentration, um maximale Enddichte zu erreichen.
2. Schon bei 0,003 bzw. 0,01 g/o Zusätzen ist eine Sinterbeeinflussung sichtbar.
3. Die Kurven zeigen in Sauerstoff und im Vakuum einen unterschiedlichen Verlauf. Nach gleichen Zeiten ist mit ZnO bei 1773 K das Maximum im Vakuum höher, bei 1873 K in O_2 ; mit NiO ist beide Male das Maximum im Vakuum höher.
4. Die Maximalwerte mit NiO liegen in Sauerstoff und im Vakuum geringfügig höher als mit ZnO. Absolut wurde mit 0,30 g/o NiO bei 1873 K nach 300 min eine Dichte von $3,953 \text{ g/cm}^3$ erreicht. Das entspricht 99,2 % th.D. ($\rho_{\text{th}} = 3,986 \text{ g/cm}^3$)

Die in den Abbildungen 11 und 12 dargestellten Kurven zeigen alle den für Sinterungen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit typischen Verlauf. Die relativen Schwindungskurven $(\Delta l/l_0) - T$ verlaufen s-förmig. Die Abb. 13 und 14 zeigen deutlich die unterschiedliche Sinterförderung oder Hemmung in den verschiedenen Phasen.

Unmittelbar läßt sich Folgendes sagen:

5. Der Sinterverlauf ist bei den beiden Zusätzen entgegengesetzt. Während der Aufheizphase fördern die meisten ZnO-Konzentrationen den Vorgang, die meisten NiO-Konzentrationen hemmen ihn. Dafür ist die Förderung von NiO bei der isothermen Sinterung ausgeprägter als von ZnO.

6. Eine Deutung der Ergebnisse ist ohne weitere Untersuchungen und ohne ausführliche Analysen nicht möglich. Diese erfolgen in Abschnitt 6.

Die Ergebnisse der Auswertung der Sintervorgänge nach Gl. (4a) zeigen die Abb. 15 und 16.

Es treten bei allen Konzentrationen zwei Zweige im Kurvenverlauf auf. Bei tiefen Temperaturen verlaufen sie steiler als bei höheren. Der obere Zweig verläuft etwa bis 7 - 10 % relativer Schwindung gerade, also auch etwas über das Anfangsstadium hinaus. In Tab. 3 sind die Werte von $\frac{Q + Q'}{n}$ konzentrationsabhängig für

den Hoch- und Tieftemperaturbereich aufgeführt. Bei NiO-Zusätzen wurde der mittlere und obere Zweig genommen. Die Punkte bis 1323 K liegen tiefer. Eine Ursache hierfür kann nicht angegeben werden.

Zusatz	Konz	$\frac{Q + Q'}{n} \left[\frac{\text{kWs}}{\text{mol}} \right]$ Tieft	$\frac{Q + Q'}{n} \left[\frac{\text{kWs}}{\text{mol}} \right]$ Hoch
ZnO	0,00	230,6	132,6
	0,01	195,5	127,7
	0,03	194,6	121,8
	0,1	206,0	133,5
	0,3	224,4	131,0
	1,0	253,3	132,7
NiO	0,01	224,0	121,3
	0,03	225,2	126,4
	0,1	223,1	121,3
	0,3	225,2	122,2
	1,0	229,0	122,6

Tab. 3: Aktivierungsenergien für den Hoch- und Tieftemperaturbereich beim Sintern.

Nach Gl. (4a) muß der Sintermechanismus bekannt sein, um die tatsächlich wirkende Aktivierungsenergie Q zu erhalten.

Die in Frage kommenden Mechanismen werden in Abschnitt 6 diskutiert.

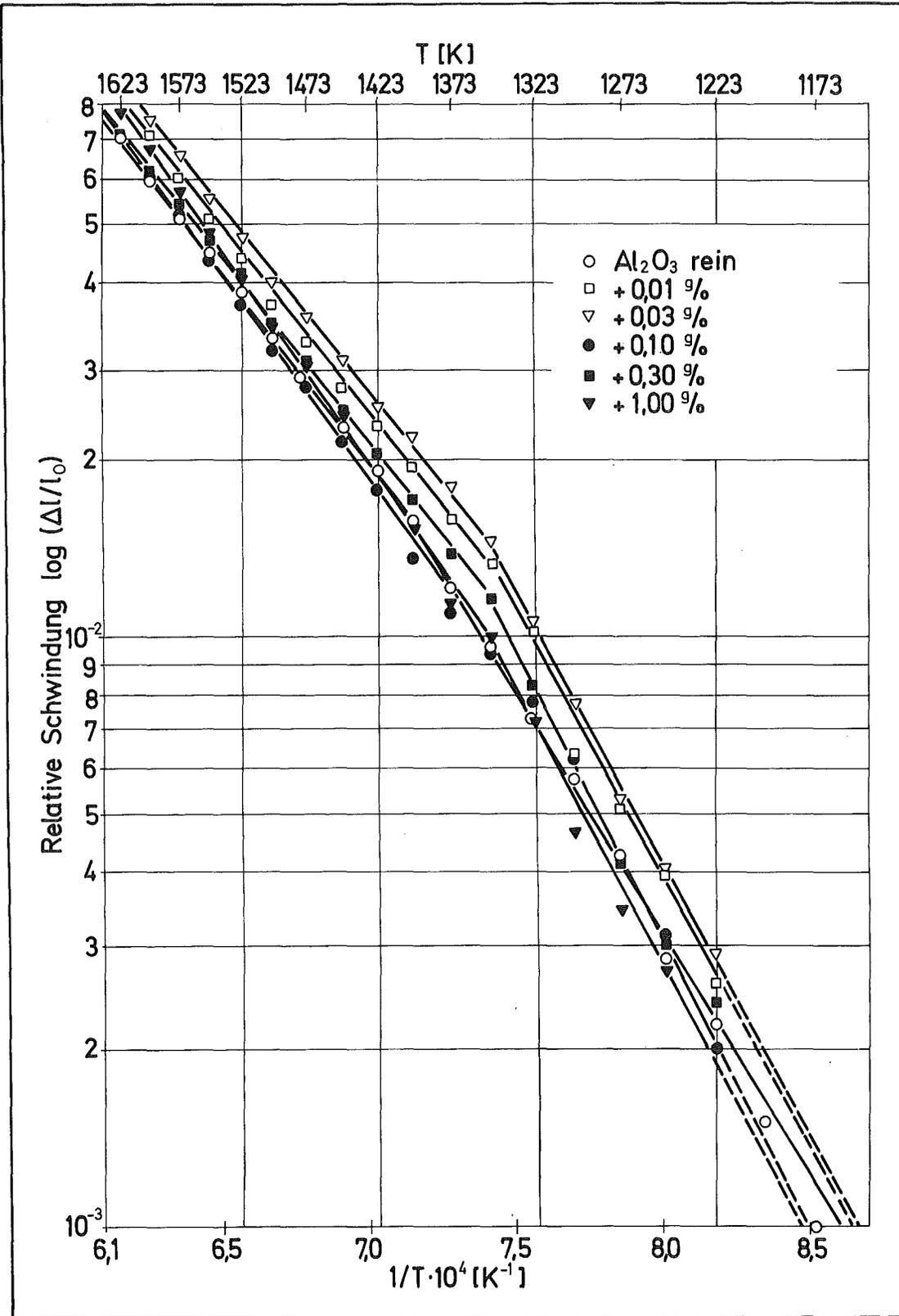


Abb. 15 : Logarithmus der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für ZnO-Zusätze.

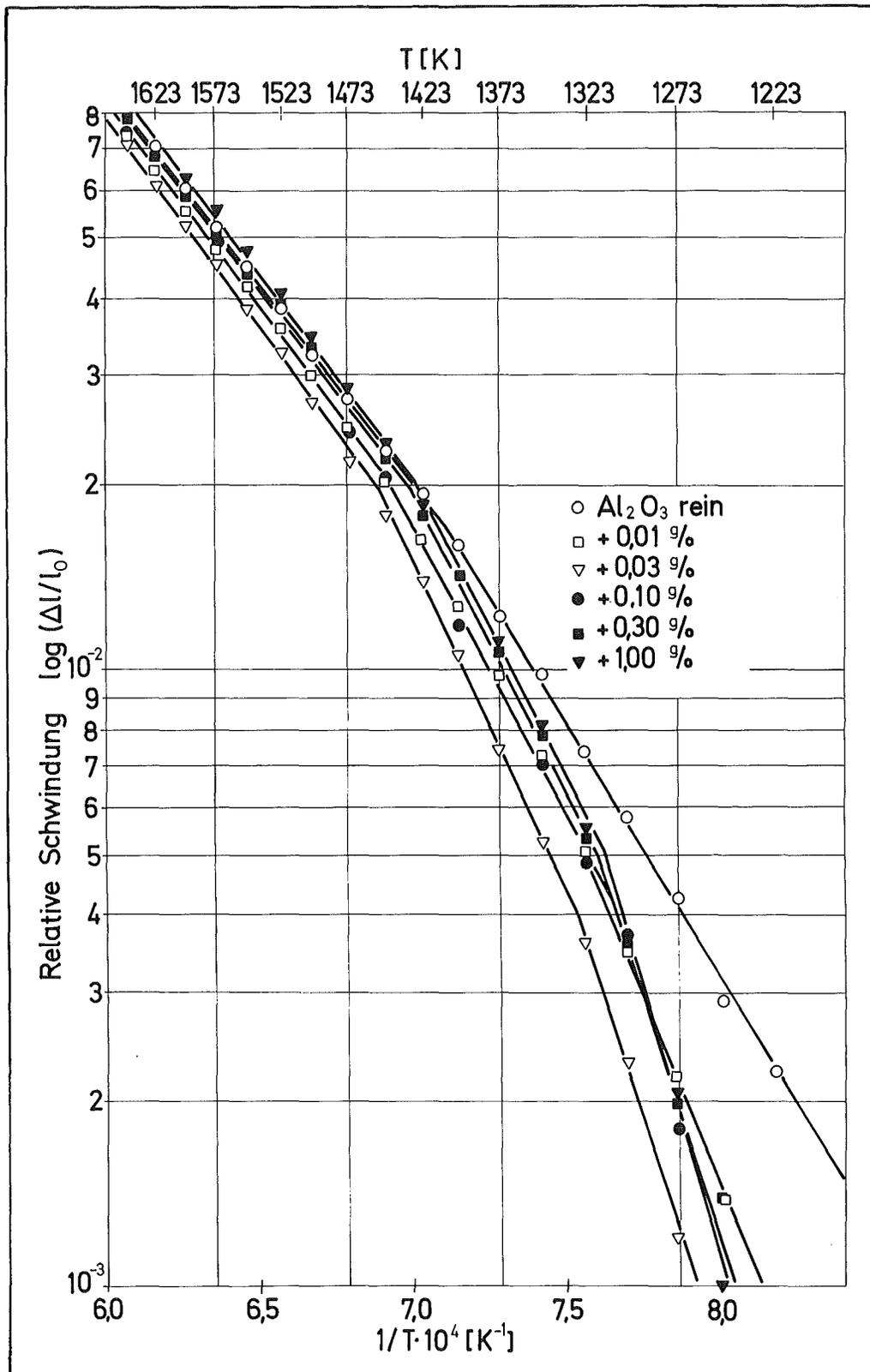


Abb. 16 : Logarithmus der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für NiO-Zusätze.

4.5 Gefügeuntersuchungen

Für die Korngrößenuntersuchungen wurden die Proben geschliffen, poliert und anschließend in einer Boraxschmelze bei etwa 1280 K 5 - 10 min lang geätzt. Von den geätzten Proben wurden im Lichtmikroskop bei 500- oder 1000-facher Vergrößerung Photographien hergestellt. Diese Aufnahmen wurden mit Hilfe der Linearanalyse ausgewertet. Nach der Zusammenstellung in (57) wiesen SMITH und GUTTMAN in (58) nach, daß zwischen der spezifischen inneren Oberfläche eines Stoffes mit k Phasen und der Sehnenzahl S_L folgender Zusammenhang besteht:

$$S_L = \frac{4 \sum_{i=1}^k N_i}{L} \quad (8) \quad \begin{array}{l} N_i \text{ Sehnenzahl in der Phase } i \\ L \text{ Meßlänge} \end{array}$$

Für die spezifische Oberfläche S_i einer Phase, bezogen auf ihr Volumen, gilt:

$$S_i = \frac{4Z_{ii} + 2 \sum_{j=1}^k Z_{ij}}{L_i} \quad (9) \quad \begin{array}{l} Z_{ii} \text{ Zahl der Korngrenzen zwischen} \\ \text{der Phase } i \\ Z_{ij} \text{ Zahl der Korngrenzen zwischen} \\ \text{den Phasen } i \text{ und } j \\ L_i \text{ Meßlänge in der Phase } j \end{array}$$

Nach HEYN (59) läßt sich ein mittlerer Korndurchmesser \bar{K}_i für die Phase i definieren

$$\bar{K}_i = \frac{L_i}{N_i} \quad (10)$$

Er steht damit zur spezifischen Oberfläche dieser Phase in der einfachen Beziehung:

$$\bar{K}_i = \frac{4}{S_i} \quad (11)$$

Für einphasige Gefüge werden die Gleichungen (8) und (9) identisch und vereinfachen sich zu:

$$S_L = \frac{4N}{L} = \frac{4}{\bar{K}} \quad (12)$$

Bei der Auswertung der Schliffbilder wurden durchschnittlich 400 - 500 Sehnen ausgezählt. Die Meßungenauigkeit dürfte etwa ± 10 Sehnen betragen, d.h. der mittlere Korndurchmesser \bar{K} läßt sich auf etwa $\pm 2,5 \%$ genau bestimmen.

Die Auswertung geschah nach folgender Gleichung:

$$\bar{K} = f(\text{Konz}), \text{Parameter } T, t, Z, A \quad (13)$$

Die Abb. 17 und 18 zeigen die entsprechenden Diagramme für ZnO- bzw. NiO-Zusätze, Abb. 19 - 21 einige Schliffbilder.

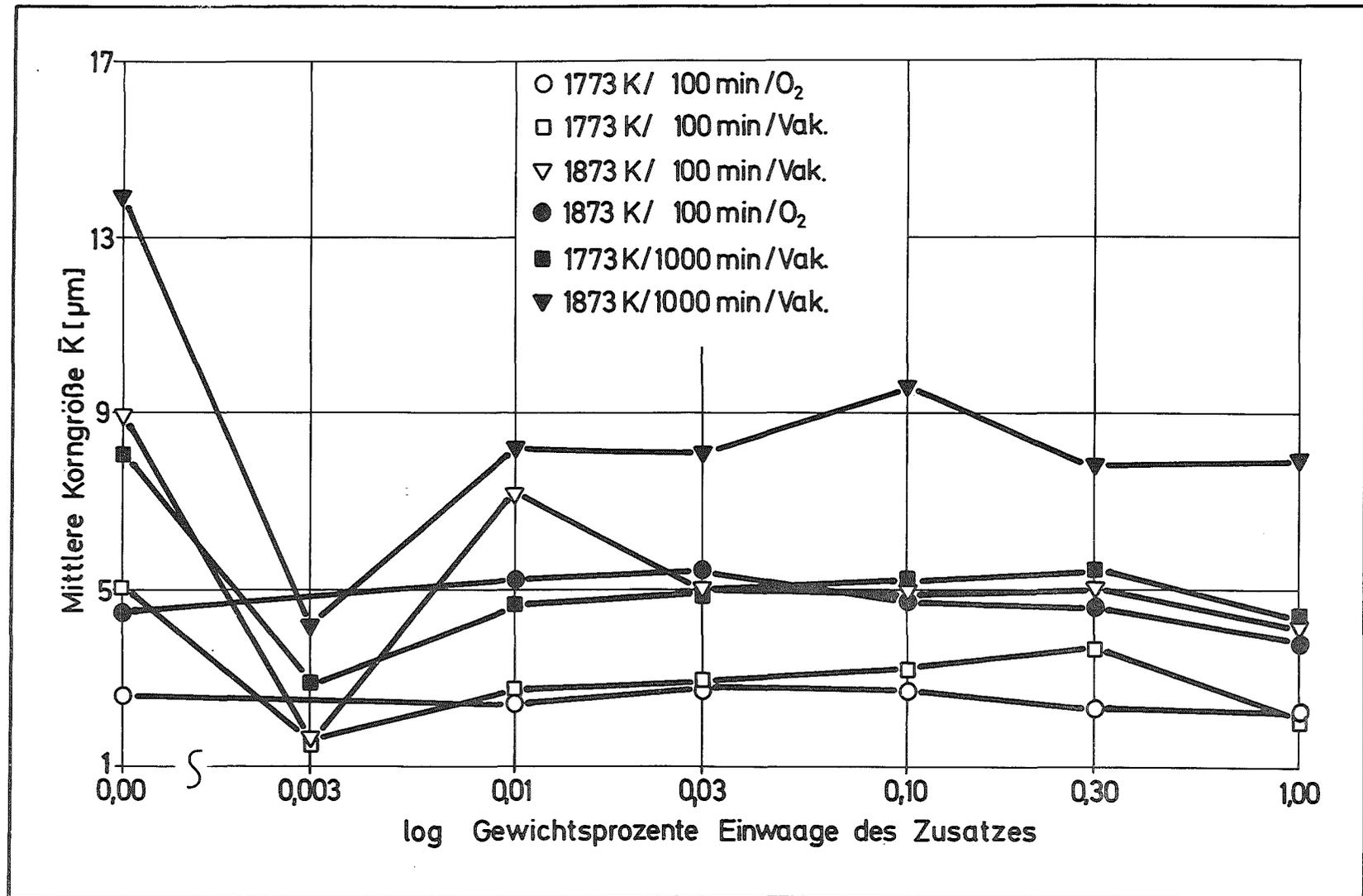


Abb. 17 : Mittlere Korngröße \bar{K} in Abhängigkeit von der ZnO-Konzentration

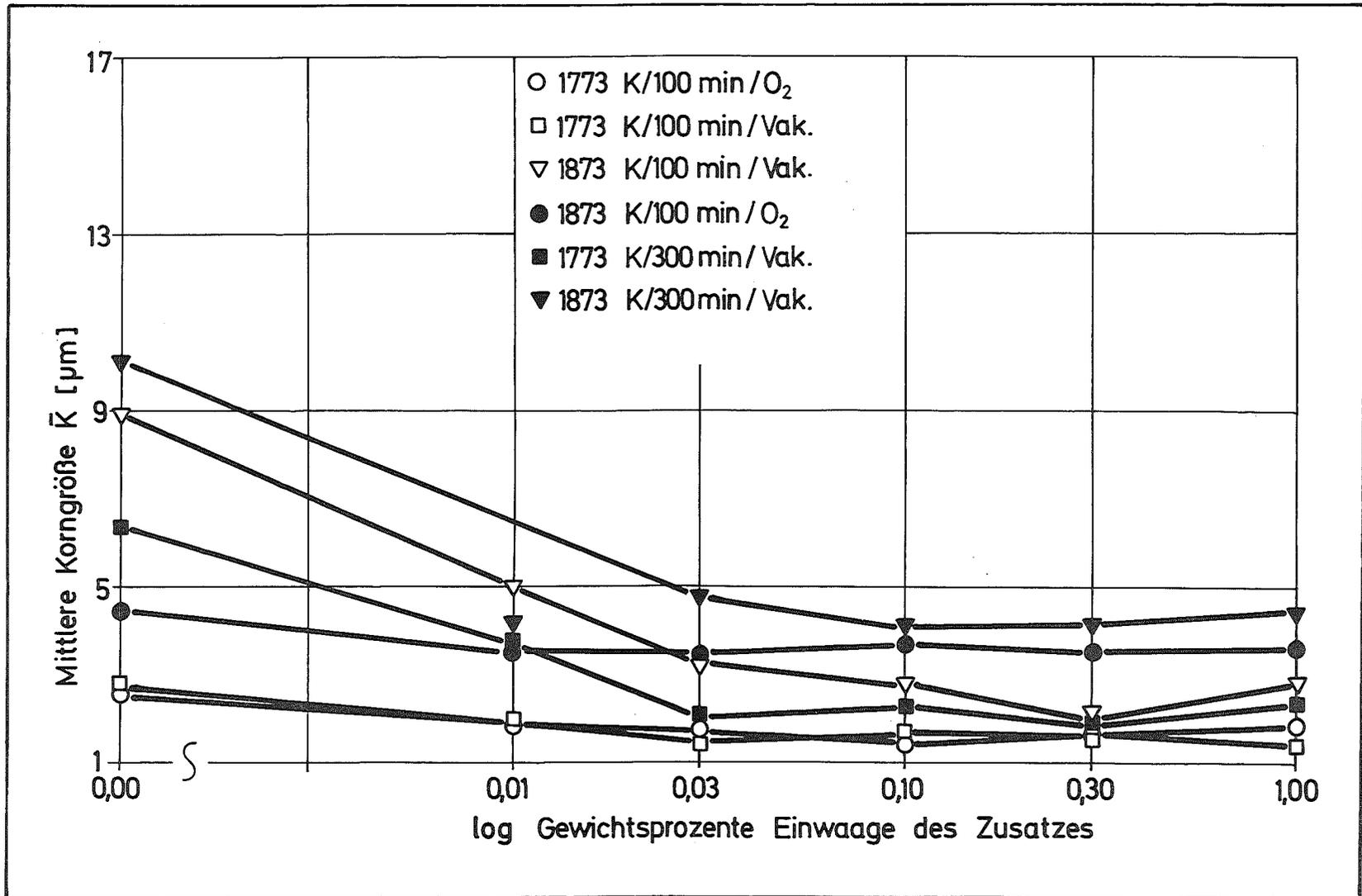


Abb. 18 : Mittlere Korngröße \bar{K} in Abhängigkeit von der NiO-Konzentration

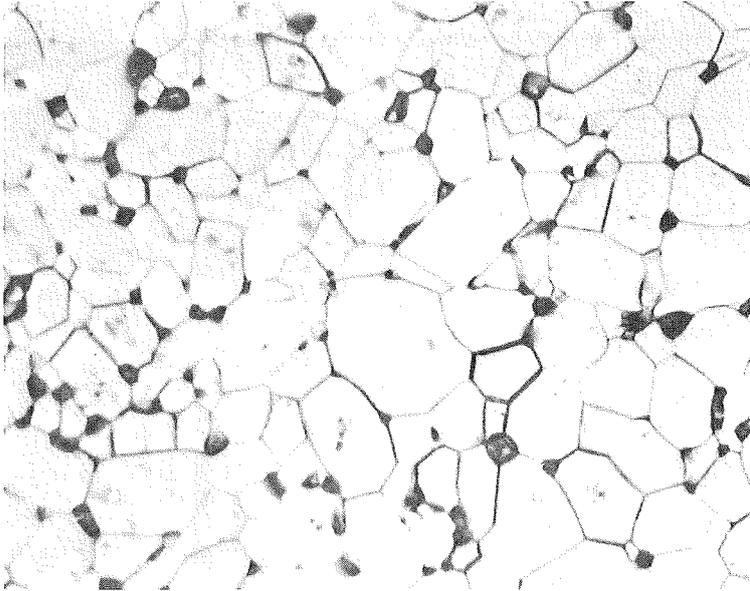


Abb. 19

Al_2O_3 rein, 96,5 % th.D.,
 $\bar{K} = 13,9 \mu\text{m}$, 500-fach

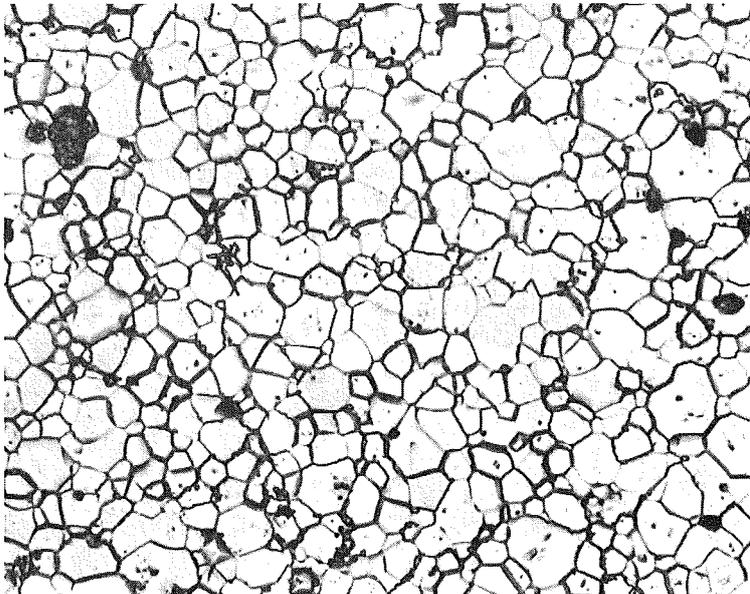


Abb. 20

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\text{g/o ZnO}$,
98 % th. D.,
 $\bar{K} = 7,9 \mu\text{m}$, 500-fach

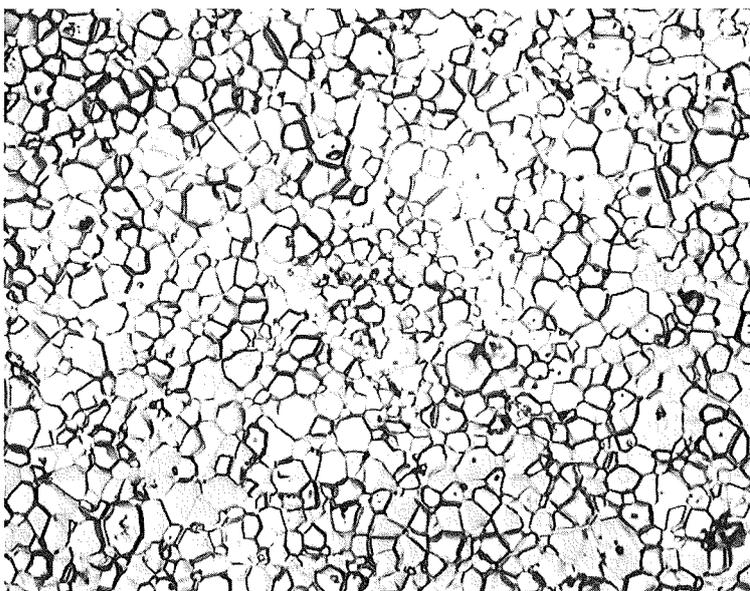


Abb. 21

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,10\text{g/o NiO}$,
98 % th. D.,
 $\bar{K} = 2,7 \mu\text{m}$, 1000-fach

Es läßt sich Folgendes sagen:

1. Nach Sintern in O_2 ist die Korngröße bei ZnO- und NiO-Zusatz geringer als im Vakuum.
2. Nach Sintern in O_2 zeigt sich fast keine Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Korngröße, auch reines Al_2O_3 hat kleines Korn.
3. Im Vakuum ist beim reinen Al_2O_3 das größte Korn, schon 0,01 g/o Zusatz wirken kornwachstumshemmend.
4. Die mittlere Korngröße ist bei sonst gleichen Parametern mit NiO-Zusatz geringer als mit ZnO.

Eine Deutung der Ergebnisse erfolgt im Abschnitt 6.

Um die auf Grund von Röntgenaufnahmen vermuteten Spinellphasen sichtbar zu machen, wurden einige Proben thermisch geätzt. Für ZnO-Zusatz wurde bei 1723 K 10 min in Luft geätzt, für NiO bei 1623 K 10 min im Vakuum. Abb. 1 zeigt die Größe und Lage der $ZnAl_2O_4$ -Körner; Abb. 2, 3 und 22 zeigen die Nickelspinelle.

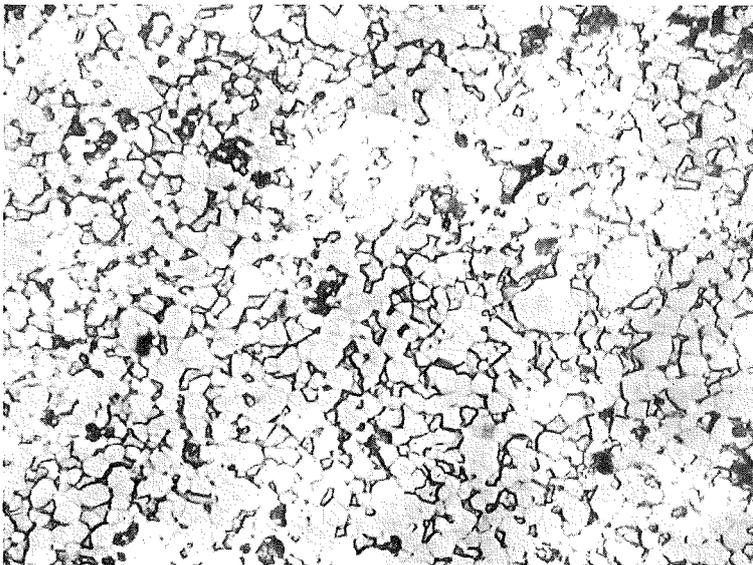


Abb. 22:
 $Al_2O_3 + 5g/o NiO$,
thermisch geätzt,
1000-fach

Die Zn-Spinellkörner lagern sich bevorzugt in die Zwickel zwischen drei Körnern ein. Die Ni-Spinelle sind unregelmäßig geformte Gebilde, die sich sta-

tistisch in der Matrix verteilen. Die Größe der $ZnAl_2O_4$ -Körner beträgt etwa $2 \mu m$, die der $NiAl_2O_4$ -Körner ist breiter gestreut. Der Mittelwert dürfte etwa bei $3 \mu m$ liegen.

Die Größe und Lage der Poren wurde aus den Schliffbildern entnommen.

4.6 Kornwachstumsuntersuchungen

Um weitere Einblicke in das Sinterverhalten zu erhalten, wurden Kornwachstumsversuche unternommen. Dazu wurden für ZnO-Zusätze bei 1773 und 1873 K im Vakuum die mittleren Korngrößen nach Abschnitt 4.5 für verschiedene Glühzeiten ausgemessen.

Die Kornwachstumstheorie (sh. z.B. Zusammenfassung in (65)) geht davon aus, daß sich die Geschwindigkeit einer Korngrenze als das Produkt aus ihrer Beweglichkeit und der treibenden Kraft darstellen läßt:

$$V = B \cdot F \quad (14)$$

V	Geschwindigkeit der Korngrenze
B	Beweglichkeit der Korngrenze
F	treibende Kraft für die Bewegung der Korngrenze

Für die auf die Flächeneinheit bezogene treibende Kraft werden verschiedene Proportionalitäten zur Korngröße angegeben, die Beweglichkeit hängt von Diffusionsvorgängen verschiedener Aktivierungsenergien ab und wird in erster Näherung als konstant in bezug auf die Korngröße angenommen. Weiterhin wird die Geschwindigkeit der wandernden Korngrenze proportional der Kornwachstumsgeschwindigkeit angenommen. Somit ergibt sich:

$$\frac{d\bar{K}}{dt} \sim \frac{B}{\bar{K}^{n-1}} \quad (15)$$

Die Integration von Gl (15) führt zu Gl (16).

$$\bar{K}^n - \bar{K}_0^n = Ct \quad (16) \text{ oder}$$

$$n \log \bar{K} = \log t + \log C \quad (17)$$

K_0 ist in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$, n nahm Werte > 3 an. Der Fehler bei Vernachlässigung von dem Glied \bar{K}_0^n ist somit $< 1 \%$.

Eine Darstellung von $\log K$ in Abhängigkeit von $\log t$ ergibt die Parameter n und $C = \bar{K}(1)^n$. $\bar{K}(1)$ ist die Korngröße bei 1 min isothermer Sinterzeit.

In Tabelle 4 sind diese Parameter für verschiedene Temperaturen und Zusatzkonzentrationen aufgeführt.

Zusatz	Konz [g/o]	T [K]	n	$\bar{K}(1)$ [μm]
ZnO	0,00	1873	5,2	3,5
		1773	4,9	2,1
	0,01	1873	4,6	2,0
		1773	4,2	0,83
	0,03	1873	4,5	1,7
		1773	3,9	0,77
0,10	1873	4,5	1,7	
	1773	4,9	1,2	
0,30	1873	5,2	2,0	
	1773	5,3	1,5	
1,00	1873	3,6	1,1	
	1773	3,3	0,51	
NiO	0,01	1873	4,2	1,7
		1773	4,2	0,80
	0,03	1873	3,1	0,78
		1773	3,8	0,46
	0,10	1873	2,45	0,44
1773		3,6	0,49	
0,30	1873	2,15	0,33	
	1773	3,6	0,45	
1,00	1873	2,45	0,44	
	1773	3,6	0,60	

Tab. 4: Werte für die Kornwachstumskoeffizienten n und $\bar{K}(1)$ für verschiedene Zusatzkonzentrationen und Temperaturen.

Die Tabelle zeigt folgende Beziehungen auf:

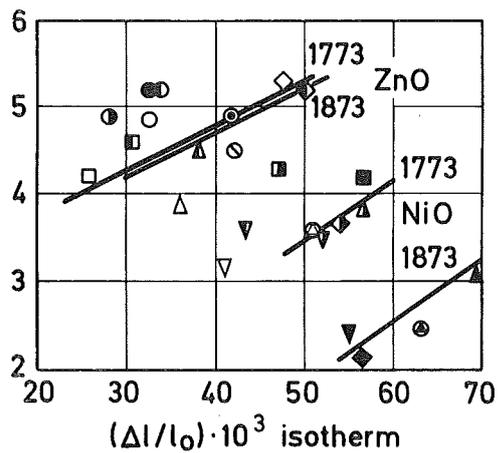
1. Je kleiner $\bar{K}(1)$, desto kleiner n , d. h. je kleineres Korn, desto stärkeres Kornwachstum.
2. Diese Abhängigkeiten gelten sowohl für ZnO- als auch NiO-Zusatz und bei beiden betrachteten Temperaturen.

Um quantitative Aussagen zu erhalten, sind die Abhängigkeiten in Abb. 23 a dargestellt. Aus dem Diagramm ist weiterhin zu entnehmen:

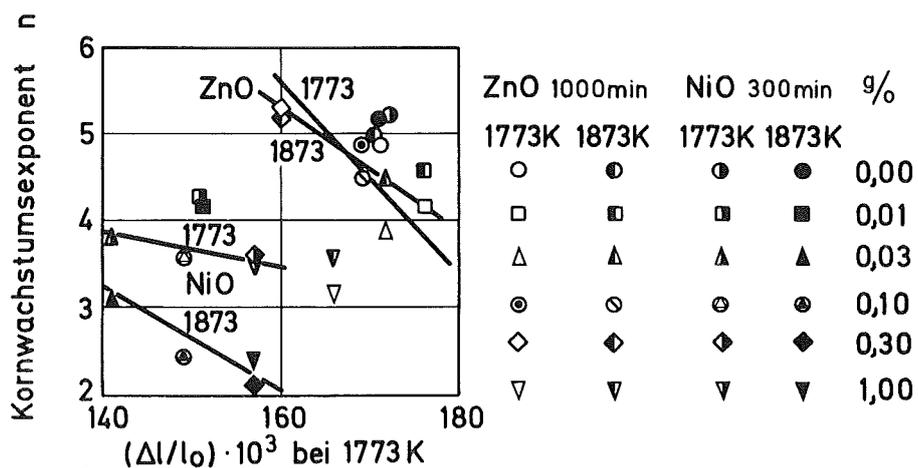
3. Die in Punkt 1 angedeutete Beziehung zwischen dem Achsenabschnitt $\bar{K}(1)$ und dem Kornwachstumsexponenten ist mit guter Näherung linear. Nur reines Al_2O_3 zeigt einen viel größeren $\bar{K}(1)$ -Wert.
4. Die Korngrößenabhängigkeit ist bei 1873 K weniger ausgeprägt als bei 1773 K; die Werte mit NiO-Zusatz liegen bei kleineren n als die mit ZnO-Zusatz.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen wird im Abschnitt 6 gegeben.

c)



b)



a)

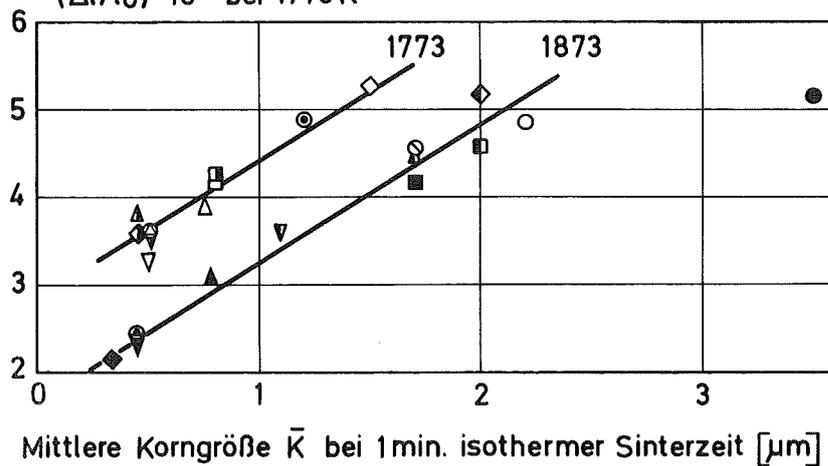


Abb. 23 : Beziehungen zwischen dem Kornwachstums-
exponenten n und einigen Schwindungsdaten.

4.7 Röntgenuntersuchungen

Die Röntgenuntersuchungen dienten zwei Zielen:

1. Die vermuteten Spinellphasen sollten eindeutig identifiziert werden.
2. Es sollte über Gitterparametermessungen eine eventuelle Lösung von den Zusätzen im Al_2O_3 -Gitter nachgewiesen werden.

4.7.1 Identifizierung der Spinellphasen

Nach früheren Arbeiten über das Al_2O_3 -ZnO-System (60) und über das Al_2O_3 -NiO-System (61) war zu erwarten, daß ab einem gewissen Zusatz von zweiwertigem Metalloxid Spinellphasen auftreten. Dabei soll die Spinellphase nach (61) bei höheren Temperaturen einen breiten Homogenitätsbereich aufweisen, siehe Abb. 24. Für ZnAl_2O_4 war ein ähnliches Verhalten zu erwarten.

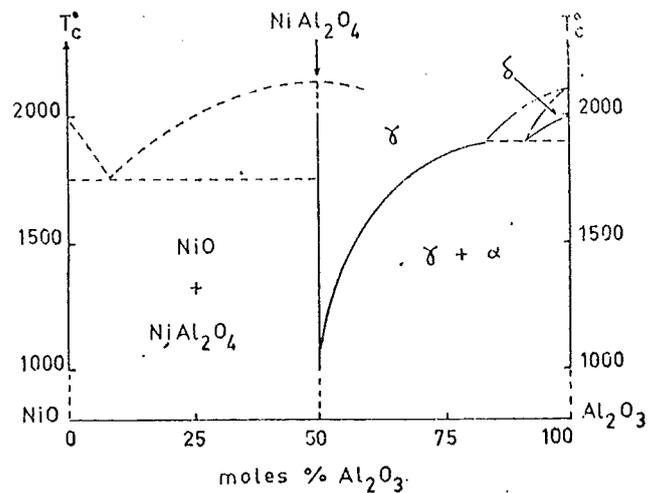


Abb. 24 : Das Phasendiagramm des Systems NiO-Al₂O₃ nach (61).

Es wurden von heißgepreßten und von in O_2 und im Vakuum gesinterten Proben mit ZnO- und NiO-Zusätzen GUINIER-Aufnahmen hergestellt. Auf dem Film zeigte sich, daß bei 1 g/o Zusatz, bis auf eine Ausnahme, immer eine zusätzliche Spinelllinie auftritt. Bei heißgepreßten Proben mit NiO-Zusätzen fehlt diese Linie, dafür zeigt sich die stärkste Linie des Ni-Gitters. Durch die Erhitzung der Kohlenstoffmatrix beim Heißpressen entsteht lokal eine CO-Atmosphäre, die das NiO zu metallischem Ni zu reduzieren vermag. Die freien Ni-Partikel ließen sich auch im Gefüge identifizieren. Bei ZnO trat keine Reduktion auf. Die freie Bildungsenthalpie liegt für ZnO mit $-68,6$ kcal/mol um einiges tiefer als für NiO mit $-43,9$ kcal/mol bei 1873 K (zusammengestellt in (62)).

Die relativ große Nachweisempfindlichkeit für die Spinellphase kommt daher, daß Zn und Ni eine mehr als doppelt so große Ordnungszahl im Vergleich zum Al haben und daß der Phasenanteil durch den breiten Homogenitätsbereich vergrößert wird.

4.7.2 Gitterparametermessungen

Dazu wurden Rückstrahl-Aufnahmen nach dem GUINIER-Verfahren gemacht. Die Beziehung für die Linienverschiebung bei einer eventuellen Gitterverzerrung läßt sich aus der BRAGG'schen Gleichung ableiten:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta c}{c_0} = -\cot \psi \Delta \psi \quad (18)$$

$d, \Delta d$	Netzebenenabstand und dessen Änderung
$a_0, \Delta a_0$	Gitterparameter der hexagonalen Elementarzelle und
$c_0, \Delta c_0$	deren Änderung
ψ	halber Winkel zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Röntgenstrahl.

Für $\psi \rightarrow 90^\circ$ wird die Verschiebung $\Delta \psi$ größer und geht zu kleineren ψ -Werten. Umgekehrt ist $\Delta \psi$ durch die Meßgenauigkeit bei der Auswertung vorgegeben. Mit Gl. (18) läßt sich somit die Nachweisempfindlichkeit für die relativen Gitteränderungen angeben.

Bei einer GUINIER-Aufnahme entsprechen 4 mm 1° in ψ . Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 3/100$ mm, d.h.

etwa $\pm 0,00015$ im Bogenmaß. Die letzten gut auswertbaren Linien stammen von den 1.0.16- und 3.3.0-Ebenen und liegen bei etwa $2\psi = 150^\circ$. Für Al_2O_3 ist $a_0 = 4,76 \text{ \AA}$ (63). Somit wird die Nachweisgenauigkeit

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| \lesssim 4,5 \cdot 10^{-5}$$

Bei allen untersuchten Aufnahmen mit ZnO- und NiO-Zusatz, sowohl heißgepreßt als auch gesintert in O_2 oder unter Vakuum, zeigte sich innerhalb der Meßgenauigkeit keine Linienverschiebung. Obwohl diese Messungen nur einen negativen Effekt erbrachten, erlauben sie dennoch eine grobe Abschätzung für die maximal mögliche Löslichkeit.

Nach der Arbeit von ROY und COBLE (27) wurde bei einer Löslichkeit von $6,3 \cdot 10^{-4}$ Molanteilen MgO in Al_2O_3 noch keine Linienverschiebung festgestellt. Die Nachweisgenauigkeit betrug dabei $\Delta d/d = \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$ für die 234-Linie. Wenn man in erster Näherung annimmt, daß Zn und Mg denselben Aufweitungseffekt bewirken, so können maximal $\frac{4,5}{1,3} \cdot \frac{10^{-5}}{10^{-5}} \cdot 6,3 \cdot 10^{-4} \approx 2,2 \cdot 10^{-3}$ Molanteile ZnO in Al_2O_3 gelöst sein.

Zur Verbesserung dieser Aussage wäre ein erheblich größerer Aufwand nötig gewesen. Man hätte statt mit Filmen mit einem Zählrohrgoniometer arbeiten müssen. Es wurde deshalb versucht, auf konventionellem, chemisch-analytischem Weg dem Problem der Löslichkeit auf die Spur zu kommen. Im Abschnitt 5 wird darüber berichtet.

4.8 Sonstige Untersuchungen

Eine weitere Methode, um Kenntnis über die Verteilung der Zusatzoxide zu bekommen, ist nach WESTBROOK und Mitarbeitern (z.B.24) die Aufnahme von Mikrohärteprofilen über die Korngrenzen hinweg. Falls eine einphasige Ansammlung des Zusatzes an der Korngrenze oder ihrer Nachbarschaft erfolgt, zeigt sich dies in einer starken Änderung der Mikrohärtewerte. Für ZnO und NiO, die eine geringere Bildungsenthalpie als Al_2O_3 haben, sollte eine Zunahme der Härtewerte auftreten (64).

Die Versuche wurden mit 25p an einem Mikrohärtepprüfgerät der Firma Zeiss durchgeführt. Sowohl mit ZnO-

als auch mit NiO-Oxidzusätzen konnte kein Anstieg der Mikrohärtigkeit an den Korngrenzen festgestellt werden. Dieses negative Ergebnis läßt zwei Schlüsse zu: entweder liegt bei den vorliegenden Proben keine Ansammlung an den Korngrenzen vor, oder die Messungen wurden mit zu geringem Aufwand durchgeführt. JORGENSEN und WESTBROOK fanden deutliche Effekte, wiesen aber gleichzeitig auf die umfangreichen Vorsichtsmaßnahmen hin, die getroffen werden müssen. Sie heizten die Proben auf 473 K auf, um die Feuchtigkeit von der Oberfläche zu entfernen, und führten die Härtemessungen anschließend unter Toluol durch. Die Härteeindrücke wurden mit einer Ölimmersionslinse ausgemessen.

Diese Methode war in diesem Fall aus apparativen Gründen nicht durchführbar.

Das Fehlen eines Effektes bei den jetzigen Messungen wird so gedeutet, daß das angewandte Untersuchungsverfahren zu grob war. Eine Ansammlung von Zusätzen an den Korngrenzen ist deshalb nicht auszuschließen.

Mikrosondenmessungen sind für die Auffindung linienhafter Anreicherungen im Submikrobereich nicht geeignet, weil das Auflösungsvermögen nur einige μm beträgt.

5. Untersuchung der Randlöslichkeiten

Die Gitterparameteruntersuchungen erbrachten nach Abschnitt 4.7 eine Abschätzung für die maximale Löslichkeit der ZnO- und NiO-Zusätze. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, wurden die Lösungsanteile chemisch aufbereitet und mit der Röntgenfluoreszenzanalyse ausgemessen. Der Versuch wurde wie folgt durchgeführt:

Es wurden etwa 10^{-2} N schwere Mischkörper aus Spinell und Al_2O_3 mit 85 a/o Al_2O_3 hergestellt und vier Tage unter den anschließend verwendeten Versuchsbedingungen geglüht. Es wurde angenommen, daß die Mischkörper dann im thermodynamischen Gleichgewicht sind und somit die Aktivitäten der Oxidzusätze im Al_2O_3 festliegen. Diese so behandelten Spinell- Al_2O_3 -Mischkörper wurden zusammen mit etwa 1g Al_2O_3 -Pulver in einem Mo-Tiegel geglüht. Der Sinterkörper und das Pulver waren durch ein Mo-Plättchen getrennt und konnten nur über die Gasphase miteinander reagieren. Der Tiegel wurde durch ein weiteres Plättchen aus Mo abgedeckt und in einem Vakuum $< 10^{-7}$ bar gehalten.

Die Untersuchungen wurden bei 1773 und 1873 K vorgenommen. Es wurden jeweils Versuche über 1, 2, 4 und 8 h durchgeführt, um die Einstellung des Gleichgewichts in dem durch das Pulver erweiterten MeAl_2O_4 - Al_2O_3 -System verfolgen zu können. Mit ZnO ergab sich schon nach 2 h Glühzeit im Rahmen der Meßgenauigkeit das Gleichgewicht. Bei 1773 und 1873 K sind unter einem Druck von etwa 10^{-7} bar ($0,025 \pm 0,01$) g/o ZnO gelöst.

Für NiO konnte keine Löslichkeit festgestellt werden; die Nachweisempfindlichkeit war dabei $> 0,002$ g/o.

6. Deutung der Sintervorgänge

Als Endprodukte wurden Sinterkörper mit bestimmter Dichte und Korngröße gemäß den Diagrammen in den Abb. 9, 10, 17 und 18 erzeugt. Zusammen mit den Ergebnissen der Dilatometer- und Kornwachstumsmessungen nach den Abb. 11 - 16 bzw. 23 sowie den anderen Untersuchungen in Kapitel 4 und 5 sollen diese Meßgrößen ein Bild über den Sintervorgang in Al_2O_3 mit den verwendeten Zusätzen liefern. Zuerst sollen die Dilatometerergebnisse näher untersucht werden.

6.1 Diskussion der Dilatometermessungen

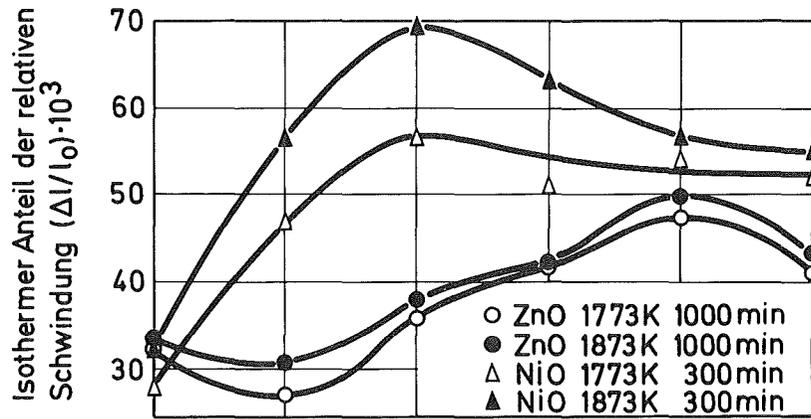
Diese Kurven wurden in drei Abschnitte unterteilt:

- a) Vom Sinterbeginn bis zum Wendepunkt.
- b) Vom Wendepunkt bis zum Ende des linearen Aufheizens.
- c) Isotherme Sinterzeit.

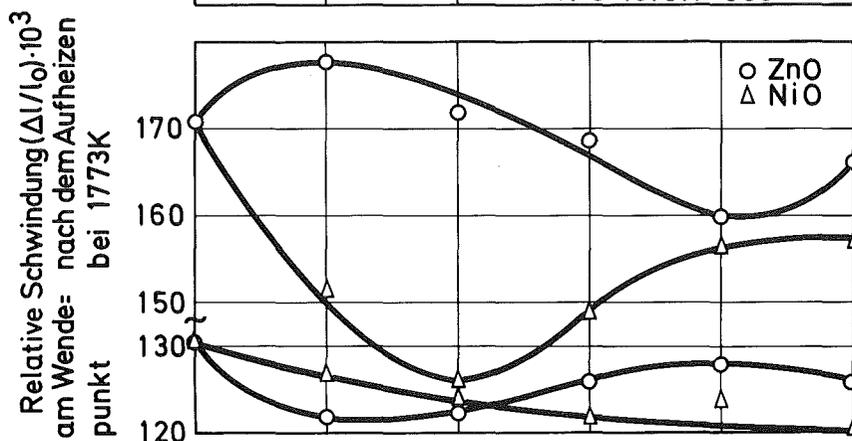
Die Abb. 25 zeigt den konzentrationsabhängigen Sinterverlauf in den oben eingeführten Sinterbereichen. Es lassen sich folgende qualitative Aussagen machen:

1. Je höher die Temperatur beim Wendepunkt ist, desto größer ist bis dahin die relative Schwindung, d.h. desto geringer ist die Porosität.
2. Je höher die Temperatur beim Wendepunkt ist, desto geringer ist die relative Schwindung beim Erreichen der isothermen Sintertemperatur von 1773 K.
3. Je geringer die relative Schwindung bis 1773 K ist, desto größer ist sie im isothermen Bereich.

c)



b)



a)

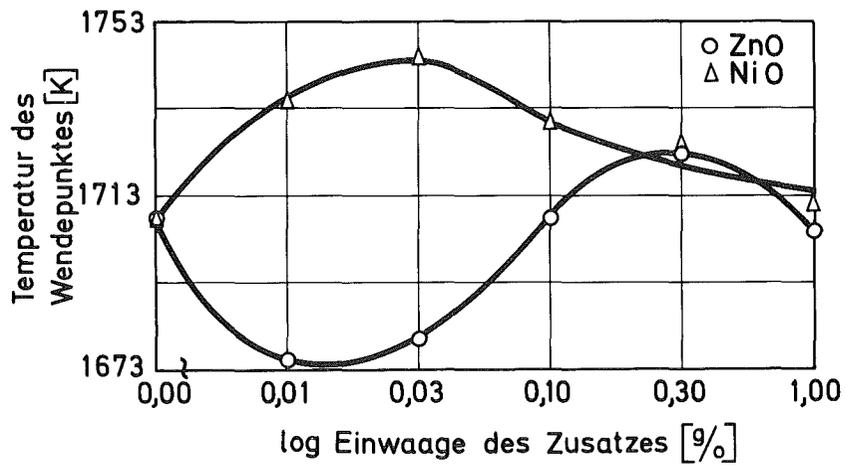


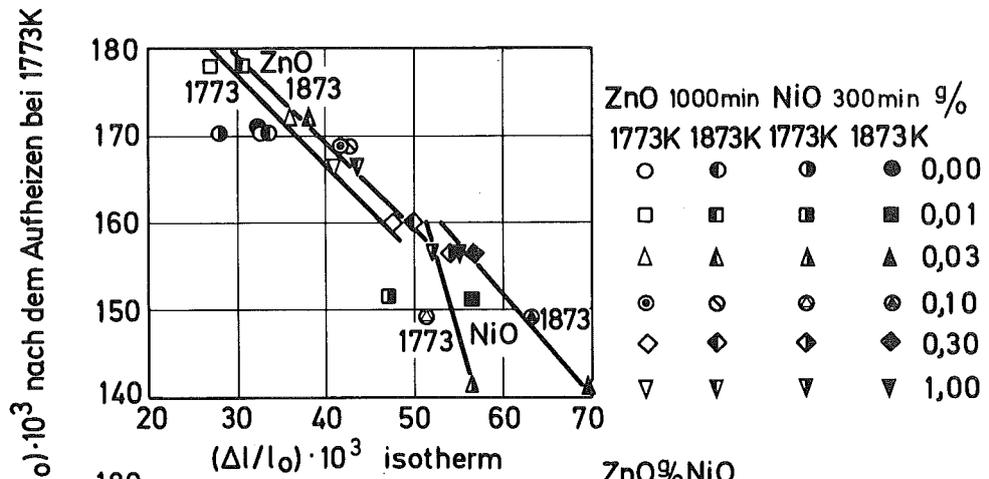
Abb. 25 : Konzentrationsabhängige Schwindungen in den einzelnen Sinterphasen.

Diese qualitativen Aussagen genügen aber noch nicht, um das Auftreten von Maxima in den $Q_e = f(\text{Konz})$ -Kurven in den Abb. 9 und 10 zu erklären. In der Abb. 26 sind deshalb Diagramme aufgetragen, die die Temperatur im Wendepunkt mit der relativen Schwindung bis 1773 K und $(\Delta l/l_0)_{1773K}$ mit dem Anteil der relativen Schwindung im isothermen Bereich in Beziehung bringen. Diese Beziehungen sind Verknüpfungen von Abb. 25a mit 25c und 25b mit 25c.

Es zeigt sich Folgendes:

4. Die in Punkt 2 aufgeführte Abhängigkeit der Temperatur im Wendepunkt von der relativen Schwindung bis 1773 K läßt sich etwa durch eine Gerade annähern. Dabei ergibt + 0,30 g/o ZnO gemäß seinem höchsten Wendepunkt die geringste, +0,01 g/o dagegen die stärkste relative Schwindung bis 1773 K. Entsprechend ergeben 0,03 g/o NiO die geringste $(\Delta l/l_0)_{1773K}$ und + 1,00 NiO die größte.
5. In der Abb. 26b sind die Abhängigkeiten, die in Punkt 3 aufgeführt wurden, aufgetragen. Es ergeben sich ebenfalls wieder angenähert lineare Beziehungen; einzelne Punkte fallen jedoch deutlich neben die Geraden. Wichtig ist die Steigung dieser Geraden. Für ZnO ergibt sich -0,9 bei 1773 und 1873 K, für NiO sind die entsprechenden Werte -3,9 und -1,2. Für ZnO-Zusätze sind die Differenzen zwischen den Schwindungen der einzelnen Konzentrationen im isothermen Bereich größer als bis 1773 K; für NiO-Zusätze sind sie kleiner, besonders bei 1773 K isothermer Sintertemperatur.

b)



a)

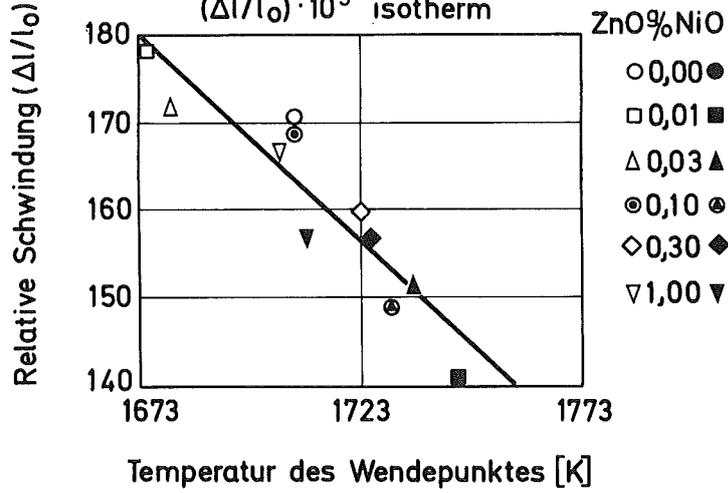


Abb. 26 : Beziehungen zwischen den relativen Schwindungen in den einzelnen Sinterphasen.

Somit erreicht die ZnO-Konzentration, deren Punkt auf der Geraden liegt und bei 1773 K die geringste relative Schwindung erreicht hatte, insgesamt die höchste Dichte; bei NiO diejenige, die schon die höchste relative Schwindung bei 1773 K hatte. Auf diese Weise kommen die Maxima im Verlauf der Kurven bei 0,10 g/o ZnO und bei 1,0 g/o NiO am Ende der Sinterung zustande.

Es ist somit möglich, für ZnO- und NiO-Zusätze getrennt, die Enddichte als eine Folge der Temperatur im Wendepunkt aufzufassen. Dabei müssen die Punkte, die unterhalb der Geraden liegen, noch gesondert diskutiert werden. Die Punkte für reines Al₂O₃ liegen in Abb. 26b immer deutlich unterhalb der Geraden, d.h. die relative Schwindung ab 1773 K wird durch alle Zusätze erhöht. Somit ist die niedrigere Enddichte von reinem Al₂O₃ auf eine geringere Sinterfähigkeit ab etwa 13 % Porosität zurückzuführen.

Nach Punkt 4 müßte 0,3 g/o ZnO-Zusatz die höchste Enddichte liefern, während 1,0 g/o tiefer, etwas oberhalb 0,1 g/o, liegen sollte. Für beide Konzentrationen ist die Sinterfähigkeit in der Endphase um etwa denselben Betrag erniedrigt, so daß die Enddichte von 0,1 g/o über 0,3 g/o bis 1 g/o abfällt.

Bei NiO-Zusätzen liegt nur der Punkt mit 0,01 g/o unterhalb der Geraden. Bei dieser Konzentration ist ebenfalls die relative Schwindung im letzten Sinterstadium erniedrigt.

Es zeigt sich, daß bei NiO-Zusätzen die Schwindung ab etwa 4 % Porosität gegenüber derjenigen mit ZnO-Zusätzen verstärkt ist. Dieser Effekt ist bei 1873 K stärker ausgeprägt als 1773 K.

Das Problem wurde nach den obigen Ausführungen auf drei Punkte beschränkt:

Wie kommen für die beiden Zusätze die konzentrationsabhängigen Temperaturen für die Wendepunkte zustande?

Warum ist die Abhängigkeit zwischen $(\Delta l/l_0)$ 1773 K und dem isothermen relativen Schwindungsanteil für ZnO und NiO verschieden?

Wie sind die Abweichungen einzelner Punkte von diesen Geraden zu erklären?

Bevor Antworten auf diese Fragen gefunden werden können, müssen noch weitere Ergebnisse zur Diskussion herangezogen werden. Es soll nun eine genauere Analyse der mittleren Korngröße und des Kornwachstums erfolgen.

6.2 Diskussion der Kornwachstumsuntersuchungen

Die nach Tabelle 4 gefundenen Abhängigkeiten $\bar{K}(1)$ und n von der Konzentration der Zusätze zeigt, daß schon am Beginn der isothermen Sinterzeit unterschiedliche Korngrößen vorhanden sein müssen.

In Abb. 23 a wurde n über $\bar{K}(1)$ für die verschiedenen Proben aufgetragen. Es wurde angenähert eine lineare Beziehung zwischen n und $\bar{K}(1)$ gefunden.

$$n = m \bar{K}(1) + n_0 \quad (19) \quad (\text{mit } m > 1, n_0 \approx 2, \text{ Par.T})$$

Je kleiner $\bar{K}(1)$ ist, desto kleiner n , d.h. desto stärkeres Kornwachstum tritt ein.

Als nächstes soll versucht werden, die unterschiedlichen Korngrößen $\bar{K}(1)$ und den isothermen Kornwachstumsexponenten n mit anderen Eigenschaften, insbesondere mit den Sintervorgängen, zu verknüpfen.

In Abb. 23b, c werden die Beziehungen zwischen n und konzentrationsabhängigen Sinterdaten dargestellt. Es zeigt sich Folgendes:

1. Je kleiner $\left(\Delta 1/10\right)_{1773 \text{ K}}$, desto größer n und damit $\bar{K}(1)$.
2. Je größer $\left(\Delta 1/10\right)_{\text{isotherm}}$, desto größer n und damit $\bar{K}(1)$.
3. Die Werte für NiO-Zusätze sind zu kleinen n -Werten hin verschoben; das deutet auf einen anderen Mechanismus als bei ZnO-Zusätzen hin.
4. +1,0 ZnO hat ein zu kleines n , 0,00 und 0,01 NiO hat ein zu großes n in bezug auf NiO, das deutet daraufhin, daß hier gesonderte Mechanismen ansprechen.

Diese Zusammenhänge gestatten, konkrete Beziehungen zwischen relativer Schwindung und Kornwachstum anzugeben. In einer neueren Arbeit hat GUPTA (66) diese Beziehungen untersucht.

Er stellt verschiedene Literaturdaten über das isotherme Sintern von Cu, ZnO, BeO und Al₂O₃ zwischen etwa 60 und 95 % th. D. zusammen. Er findet bis ungefähr 85 % th. D. ein lineares Anwachsen der mittleren Korngröße mit der Dichte. Die Steigung ist abhängig von der Substanz, der Ausgangskorngröße, der Ausgangsporosität, aber nicht von der Sinter-temperatur. Oberhalb etwa 85 % th. D. steigt die Korngröße stärker als die Verdichtung an, weil die kornwachstumshemmende Wirkung der Poren nachläßt. Ab dieser Porosität setzt der Übergang von einem offenen Porenskelett zu isolierten Poren ein und ist bei etwa 5 % Porosität abgeschlossen (67).

Dieser Abschnitt wird um so langsamer durchschritten, je höher die Temperatur des Wendepunkts und je geringer die relative Schwindung bis 1773 K ist. Die Meßergebnisse zeigen nun, daß Proben, die diesen Sinterbereich am langsamsten zurückgelegt haben, auch die größte mittlere fiktive Korngröße $\bar{K}(1)$ haben. Die Körner in diesen Proben haben am längsten Zeit, um zu wachsen.

Da Sinterkörper mit NiO-Zusatz dieselben Konzentrationsabhängigkeiten wie bei ZnO-Zusatz zeigen und - obwohl sie den obenerwähnten Porenbereich langsamer durchlaufen - niedrigere n-Werte und damit $\bar{K}(1)$ Werte zeigen, müssen noch weitere Einflußfaktoren wirksam sein. Die hohen Werte von $\bar{K}(1)$ für reines Al₂O₃ und die Zwischenstellung von Proben mit 0,01 NiO deuten das ebenfalls an. (Vgl. Abb. 11 und 12 bzw. 23).

Es wird angenommen, daß bei NiO-Zusätzen die Korn-grenzenbeweglichkeit gegenüber Proben mit ZnO herabgesetzt ist. Reines Al₂O₃ zeigt von allen untersuchten Proben die höchste Korngröße. Dies ist verständlich, da bekannt ist, daß die reinen Korngrenzen eine höhere Beweglichkeit haben als diejenigen der Proben mit Zusätzen. Körper mit 0,01 g/o NiO scheinen einen Übergang vom reinen Al₂O₃ zu den Proben mit NiO zu bilden, die ein vermindertes Kornwachstum haben. Nach (24) findet eine einphasige

Ansammlung des NiO-Zusatzes an der Korngrenze statt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei 0,3 µm mittlerer Korngröße etwa 0,2 V/o NiO notwendig sind, um eine einmolekulare Schicht von NiO zu erzeugen. Dabei wurde angenommen, daß auf je 6 O²⁻-Ionen in der Korngrenze, gemäß der Koordinationszahl einer Oktaederlücke und der Anzahl dieser Lücken pro O²⁻-Ion, ein Ni²⁺-Ion kommt. Die obigen Ergebnisse deuten daraufhin, daß schon weniger Ni²⁺-Ionen ausreichen, um die Oberflächenenergie herabzusetzen, die dann ab 0,03 g/o konstant bleibt. Diese Ansammlung von Ni²⁺ kann nun zu einer Verminderung der Korngrenzbeweglichkeit im Sinne einer Bremswirkung nach CAHN (68) führen.

Die sich so aus den Sinterdaten andeutende Lösungsgrenze von etwa 0,03 g/o NiO steht nicht im Einklang mit den Löslichkeitsuntersuchungen von Kap. 5. Dem Wert aus den Sinterdaten wird eine größere Wahrscheinlichkeit beigemessen, weil er sich aus dem gesamten Konzentrationsverlauf und nicht nur aus Einzelmessungen ergibt. Proben mit ZnO-Zusatz haben, wie oben erwähnt, eine Korngröße, die zwischen derjenigen vom reinen Al₂O₃ und + 0,01 g/o NiO liegt.

Das deutet daraufhin, daß hier keine Kornwachstumshemmung durch Ansammlung an der Korngrenze wie bei NiO-Zusätzen vorliegt.

Gesondert müssen die Verhältnisse bei 1 g/o ZnO betrachtet werden. Solche Proben zeigen ein deutlich von den anderen ZnO-Konzentrationen abweichendes Verhalten. Es wird angenommen, daß die Spinellausscheidungen, wie sie in Abschnitt 4.5 nachgewiesen wurden, dafür verantwortlich sind. Für das System ZnO-Al₂O₃ existiert kein neueres Phasendiagramm. Aus Abschätzungen im Schliffbild und Analogieschlüssen aus den Systemen MgO-Al₂O₃ und NiO-Al₂O₃ (61) wird angenommen, daß für den Zn-Spinell ein ähnlich breiter Homogenitätsbereich existiert und 1 g/o ZnO etwa 4 V/o ZnAl₂O₄ entspricht. Aus den Schliffen wurde außerdem ein mittlerer Durchmesser von 2 µm für die Spinelle entnommen. Die maximale Korngröße in einem porösen Körper oder mit eingelagerter zweiter Phase läßt sich nach der ZENER-Formel (69) berechnen. Eine genauere Untersuchung von HAROUN und BUDWORTH (70) in einem keramischen System führte zu einer Modifikation dieser Formel. Sie geben an:

$$\bar{D} = \frac{0,075d}{f} \quad (20)$$

d = mittlerer Durchmesser der zweiten Phase, f = Vo-

lumanteil der zweiten Phase, \bar{D} = mittlere Korngröße, abgeleitet von einem 14-flächigen Polyeder = 1,48 \bar{K} .

Somit ergibt sich für die Endkorngröße $\bar{K}_e \approx \frac{0,051 \cdot 2}{0,04} = 2,5 \mu\text{m}$.

Weiter zeigen HAROUN und BUDWORTH, daß die ZENER-Formel für mehr als 0,5 V/o der zweiten Phase nicht mehr die Bedingung erfüllt, daß durchschnittlich mindestens ein Partikel der zweiten Phase pro Korngrenze liegt. Sie geben eine Formel an, die diese Bedingung berücksichtigt:

$$\bar{D} = 1,03 \frac{d}{f^{1/2}} \quad (21) \quad d = \text{mittlerer Durchmesser der zweiten Phase } [\mu\text{m}]$$

\bar{D} = mittlere Korngröße $[\mu\text{m}]$

f = Volumenteil der zweiten Phase

Bei mehr als 0,5 V/o der zweiten Phase ergibt diese Formel eine größere mittlere Korngröße, nämlich

$$\bar{K}_e = \frac{1,03 \cdot 2}{0,2} = 10,3 \mu\text{m}$$

Der Unterschied in den beiden Formeln ist so zu verstehen, daß die mittlere Korngrenze gebremst wird, bevor jede Grenze mit einem Partikel der zweiten Phase in Kontakt ist; aber eine vollständige Verhinderung des Kornwachstums ist nicht zu erwarten. Die Spinellpartikel wirken somit hemmend auf das Kornwachstum in der Übergangsphase zwischen etwa 15 und 5 % Porosität.

Bei 0,3 g/o-Zusatz ist dieser Effekt noch nicht vorhanden, weil sich eine um den Faktor 3 größere Endkorngröße ergibt.

Die isotherme Sinterung und das weitere Kornwachstum, beschrieben durch den Exponenten n, verlaufen nach Abb. 23 c für die einzelnen Zusätze in dem Sinne, daß langsameres Sintern und stärkeres Kornwachstum gekoppelt sind. Diese Proben haben auch eine kleinere $\bar{K}(1)$. Es wird angenommen, daß die treibende Kraft für das Kornwachstum um so größer ist, je kleiner $\bar{K}(1)$ ist. BURKE gibt in (65) einen Ausdruck für das Kornwachstum an:

$$\frac{d\bar{K}}{dt} \sim B \bar{K} \left(\frac{1}{\bar{K}} - \frac{1}{\bar{K}_e} \right) \quad (22) \quad \bar{K}_e = \text{Endkorngröße nach der ZENER-Formel}$$

Das Kornwachstum wird um so geringer, je näher \bar{K} am \bar{K}_e liegt. Bei den jetzigen Versuchen ergab sich ein höherer Exponent n . Die Gleichung müßte somit modifiziert werden:

$$\frac{d\bar{K}}{dt} \sim B\delta \frac{1}{\bar{K}^{n-1}} \cdot (1 - (\bar{K}/\bar{K}_e)^{n-1}) \quad (23)$$

Proben mit 1 g/o ZnO zeigen gegenüber den anderen ZnO-Proben ein verstärktes Kornwachstum. Das ist auf das sehr feine Korn am Anfang der isothermen Sinterzeit zurückzuführen. Die Korngrößen in Abb. 17 und 18 lassen sich nach den oben gesagten verstehen. Mit ZnO ergibt sich bei 1 g/o ein Minimum, mit NiO bei 1 g/o ein Maximum.

Zu klären sind noch die isothermen Schwindungsdifferenzen. Abb. 26b zeigt, daß bei beiden Zusätzen höhere Schwindung bis 1773 K kleineren isothermen Schwindungsanteil ergibt. Kleinere Porosität bei 1773 K bewirkt somit geringere weitere Schwindung. Die treibende Kraft für den weiteren Sintervorgang ist bei größerer Porosität größer, wenn die Diffusionswege etwa gleich sind. Dies gilt, so lange, wie kein abnormales Kornwachstum eingetreten ist. Diese Voraussetzungen sind im vorliegenden Fall für alle Sinterproben erfüllt. Deshalb sintern Proben mit NiO isotherm mehr als solche mit ZnO, und bei gleicher Zusatzart sintern solche mehr, die bei 1773 K die größte Porosität haben.

Der Anstieg der Steigung in Abb. 26b zwischen 1773 und 1873 K bei NiO von -3,9 auf -1,2, die aber immer noch unterhalb derjenigen von ZnO mit -0,9 liegt, deutet daraufhin, daß die optimale Sintertemperatur für NiO noch höher als 1873 K liegen müßte. Die NiO-Zusätze wirken damit im Gegensatz zu den ZnO-Zusätzen in dem Sinne fördernd, daß sie den Porenabbau bis zu hohen Temperaturen hinausschieben und somit bei diesen Temperaturen noch einen größeren Verdichtungsfluß ermöglichen.

6.3 Diskussion der atomaren Prozesse

Im weiteren soll versucht werden, Einblick in die atomaren Prozesse zu erhalten. Als Grundlage der Dis-

kussion dienen die ARRHENIUS-Darstellungen der relativen Schwindungen in Abb. 15 und 16 und Tabelle 3.

Als mögliche Verdichtungsmechanismen kommen die Gitter- und Korngrenzendiffusion mit $n = 2$ bzw. 3 in Frage. Für die diffundierenden Ionen Al^{3+} und O^{2-} sind Aktivierungsenergien von $110 - 153 \text{ kcal/Mol}$ ($460 - 640 \text{ kWs/mol}$) (7,8) angegeben worden. Den zwei Zweigen in den Abb. 15 und 16 entsprechen zwei Sintermechanismen, da die Aktivierungsenergie in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturintervall auf fast den doppelten Wert ansteigt. Solch eine Änderung der Aktivierungsenergie unter Beibehaltung des Mechanismus ist nicht möglich. Unter Berücksichtigung des oben angegebenen Intervalls für die Aktivierungsenergien und Kombination der n -Werte mit den gemessenen $(Q+Q')n$ -Werten kommt man zu dem Schluß, daß im Tieftemperaturbereich Gitterdiffusion und im Hochtemperaturbereich Korngrenzendiffusion vorherrschend ist.

Wie in (23) gezeigt wurde, zeigen geglühte Proben, bei denen Oberflächendiffusion stattgefunden hat, beim Sintern eine erhöhte Aktivierungsenergie. Die obigen Werte wurden unter der Voraussetzung gewonnen, daß die Oberflächendiffusion keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse hat. In Abb. 27 sind die Aktivierungsenergien aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei ZnO die Aktivierungsenergie für die Gitterdiffusion konzentrationsabhängig ist, während Unterschiede bei der Korngrenzendiffusion unsicher sind. Bei NiO scheint sowohl der Gitter- als auch der Korngrenzenbereich eine geringfügig kleinere Aktivierungsenergie zu liefern.

Die Aktivierungsenergien deuten daraufhin, daß O^{2-} -Ionen bei beiden Zusätzen und Mechanismen geschwindigkeitsbestimmend sind. In den Ionenkristallen können bekanntlich Anionen und Kationen nicht unabhängig voneinander diffundieren, weil sonst elektrische Felder aufgebaut würden, die dieser unterschiedlichen Bewegung entgegenwirken.

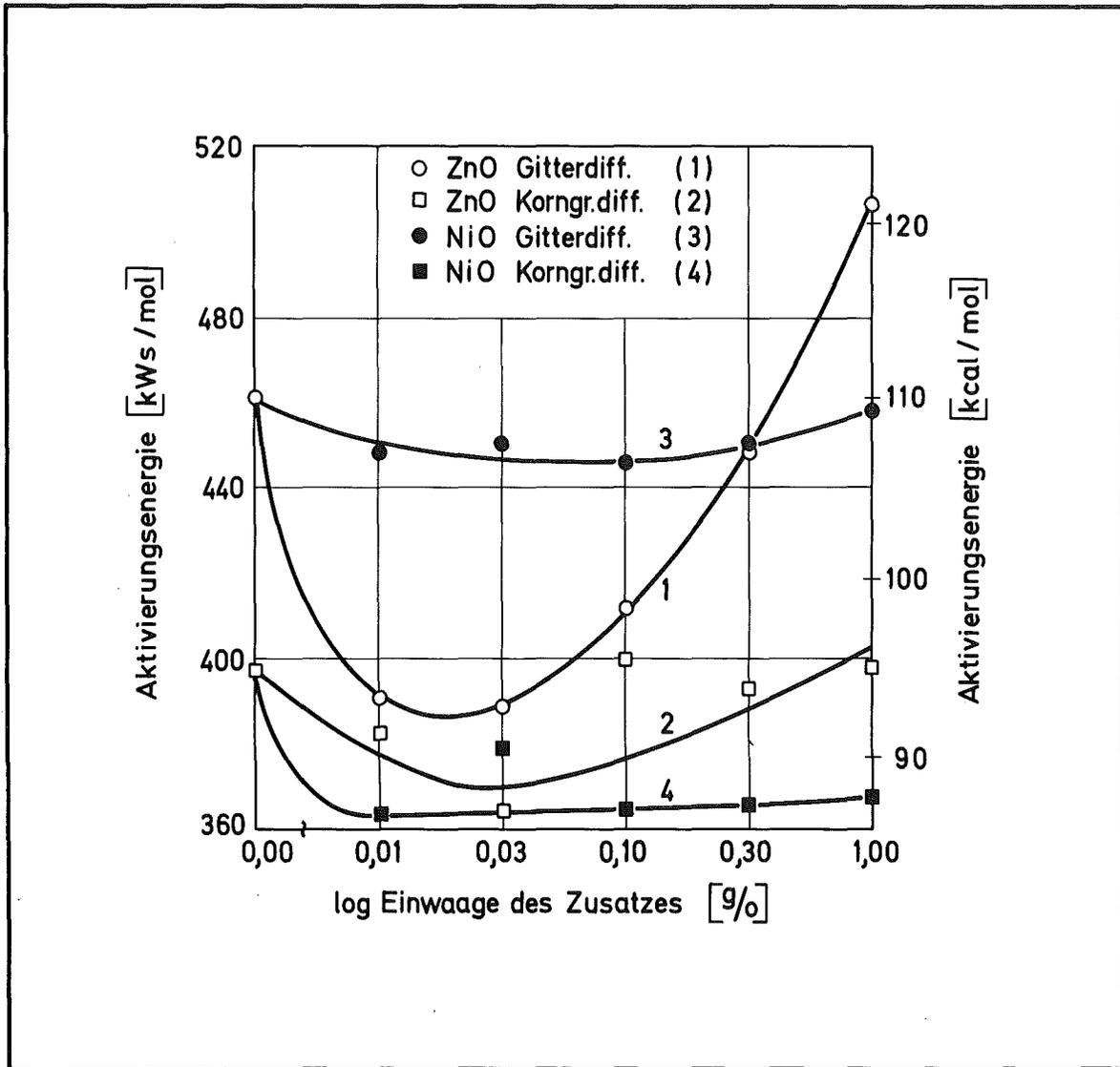


Abb. 27: Aktivierungsenergien beim Sintern mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit.

Im weiteren werden die Meßergebnisse mit anderen Arbeiten verglichen.

6.4 Vergleich mit anderen Arbeiten

YOUNG, RASMUSSEN und CUTLER (23) führten Versuche mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit an Al_2O_3 mit verschiedener Teilchengröße durch. Sie fanden ebenfalls eine Aufspaltung in zwei Zweige. Bei dem größten Pulver mit 5 - 8 μm Korngröße war der Gitterdiffusionsbereich fast verschwunden, und es lag beinahe durchgehend Korngrenzdifffusion vor. Die dort gemessenen Aktivierungsenergien liegen durchweg höher als die jetzt bestimmten. Für 1 - 2 μm Korngröße werden 97 kcal/mol (406kWs/mol) im Tieftemperaturbereich bzw. 37,5 kcal/mol (157 kWs/mol) im oberen Temperaturintervall angegeben. Wie in einem weiteren Experiment gezeigt wurde, erhöhte vorherige Oberflächendiffusion die Aktivierungsenergien erheblich. Unter diesem Aspekt erscheinen die 97 kcal/mol, die bei Gitterdiffusion 194 kcal/mol liefern würden, als zu hoch. Sie liegen viel höher, als für irgendeinen Diffusionsvorgang in Al_2O_3 seither gemessen wurde. Die jetzigen Werte mit 107,3 bzw. 92,2 kcal/mol (449 bzw. 386 kWs/mol) für Gitter- bzw. Korngrenzenbereich liegen unterhalb der niedrigsten seither publizierten Aktivierungsenergie, nämlich derjenigen für O^{2-} Leerstellendiffusion in polykristallinem Al_2O_3 (7) mit (110 ± 15) kcal/mol (460 ± 63) kWs/mol). Dieser Wert wurde nur oberhalb 1723 K gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen wurden geringere Aktivierungsenergien gefunden, die wechselnde Werte annahmen.

Einen Wechsel von Volumendiffusion zu Korngrenzen- diffusion finden auch KESKI und CUTLER (10) bei ihren Untersuchungen über den Einfluß von Mn_xO auf die Anfangssinterkinetik von Al_2O_3 . Der Wechsel tritt bei ihrem 4,5 μm -Pulver nach etwa 4 % isothermer Schwindung auf. Sie deuten diese Erscheinung durch ein Modell von JOHNSON u. BERRIN (72). Hierin wird eine breite Zone erhöhter Diffusion angenommen. Dabei bestimmt der Korngrenzendiffusionskoeffizient die Geschwindigkeit, aber Volumendiffusionskinetik ergibt sich, so lange diese Zone erhöhter Diffusion größer als der neck-Durchmesser ist. Im weiteren Sinterverlauf ergibt sich dann Korngrenzenkinetik. Bei den jetzigen Untersuchungen ergab sich der Wechsel

in der Kinetik bei etwa 2 % Schwindung unabhängig von dem Anteil des Zusatzes.

Bisher wurde der Einfluß von MgO, Mn_xO und TiO_2 auf die Sinterkinetik von Al_2O_3 untersucht. Alle drei Zusätze wirken sich verschieden aus. MgO hemmt das Sintern im Anfangsstadium (9,25), ermöglicht aber vollständige Verdichtung durch Kornwachstumshemmung. Mn_xO ($x = 2,3$) (10) und TiO_2 (11) erhöhen die Sintergeschwindigkeit anfänglich, fördern aber auch das Kornwachstum und führen so nicht zur theoretischen Dichte. Einmal werden O^{2-} -Ionen, zum anderen Al^{3+} -Ionen als geschwindigkeitsbestimmend angenommen.

Bei der vorliegenden Arbeit erkennt man auf den Abb. 11 und 13, daß ZnO-Zusätze von 0,01 und 0,03 g/o während der ganzen Sinterung fördernd wirken. Die anderen Konzentrationen wirken sich unterschiedlich in den verschiedenen Temperaturbereichen aus. Insgesamt gesehen, fördern oder hemmen sie geringfügig. Für die Zusätze bis 0,03 g/o bietet sich folgende Erklärung an: Zn^{2+} -Ionen lösen sich bis zur Sättigung in Al_2O_3 und ersetzen dabei die Al^{3+} -Ionen in den Oktaederlücken der hexagonal dichtesten O^{2-} -Ionenpackung. Dabei werden wegen der Elektroneutralität O^{2-} -Leerstellen gebildet. Dadurch steigt die Diffusionsgeschwindigkeit der O^{2-} -Ionen an, die für den Sinterprozeß geschwindigkeitsbestimmend ist.

Nach dem Überschreiten der Lösungsgrenze bei 0,025 g/o ZnO beginnt sich Spinell auszuschcheiden. So läßt sich der Abfall der Sinterförderung von 0,03 g/o ZnO ab etwa 1523 K mit der Ausbildung der Spinellphase erklären. Die Spinellphase wirkt nach den vorliegenden Ergebnissen in doppelter Weise: Einmal hemmt sie den Sintervorgang ab 0,03 bis 0,3 g/o in steigendem Maße, zum anderen hemmt sie auch das Kornwachstum bei 1 g/o ZnO.

Eine Verknüpfung dieser Überlegungen mit der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergien zeigt, daß erhöhte Sinterfähigkeit und erniedrigte Aktivierungsenergie im Gitterdiffusionsbereich korrelieren, während kaum ein Einfluß auf den durch Korngrenzenkinetik bestimmten Abschnitt zu beobachten ist. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Gitterdiffusion durch die Zusätze beeinflusst wird.

Die Sinterverhältnisse sind bei NiO-Zusätzen gemäß Abb. 12 und 14 anders als bei ZnO. Im ganzen Aufheizbereich erniedrigt NiO die Schwindung im Gegensatz zum reinen AlO. Dabei ist die Hemmung bei 0,03 g/o am stärksten und nimmt dann wieder ab bis 1,0 g/o.

Die Untersuchungen von JORGENSEN und WESTBROOK (24) hatten den Nachweis erbracht, daß Ni bevorzugt an den Korngrenzen angelagert ist. Nach den Überlegungen im Zusammenhang mit dem Kornwachstum und dem Sintern ist folgende Erklärung möglich: Bis 0,03 g/o NiO wird eine Grenzschicht von Ni²⁺-Ionen aufgebaut, die gemäß Gl. 24 die Oberflächenspannung und damit die Sintergeschwindigkeit herabsetzt. Bei weiterer Erhöhung des Zusatzes bildet sich eine Ni-Spinellphase aus. Diese kompensiert mit steigendem Anteil immer mehr die durch die Korngrenzschicht bedingte Sinterhemmung.

Die oben offengebliebene Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Temperatur im Wendepunkt ist somit auf verschiedenes Sinterverhalten schon vom Beginn der Schwindung an zurückzuführen. Erhöhung der Schwindungsgeschwindigkeit führt zu einer Erhöhung der Wendepunktstemperatur.

6.5 Sintern in Sauerstoff

Der Einfluß von Sauerstoff auf die Sinter- und Kornwachstumseigenschaften kann nicht so detailliert erörtert werden, weil weniger Daten als beim Vakuumsintern vorliegen. Bei der Betrachtung von Abb. 9 und 10 fällt auf, daß zwischen der Dichte bei 1773 K und 1873 K ein verhältnismäßig großer Unterschied besteht. Die temperaturabhängige Sinterförderung von Sauerstoff ist damit ähnlich derjenigen von NiO-Zusätzen. Da die mittlere Korngröße auch schon beim reinen Al₂O₃ fast so klein wie mit NiO-Zusätzen ist, wird angenommen, daß O₂ den Sinterverlauf in ähnlicher Weise wie NiO beeinflusst. Die Diffusionsgeschwindigkeit dürfte im Sauerstoff anfänglich ebenfalls erniedrigt sein gegenüber derjenigen von reinem Al₂O₃ im Vakuum.

Das ist verständlich, da die O²⁻-Leerstellenkonzentration in O₂ herabgesetzt wird und die Anionendiffusionsgeschwindigkeitsbestimmend ist. Bei hohen Temperaturen nimmt die Defektkonzentration, die im thermischen

Gleichgewicht steht, mit dem BOLTZMANN-Faktor $\exp -Q/RT$ zu. Damit wird die Diffusionsgeschwindigkeit vor allem bei 1873 K erhöht. Es wird im isothermen Abschnitt in O_2 mehr Porosität abgebaut als im Vakuum. Vermutlich würde sich bei etwa höherer Endtemperatur der günstige Einfluß von O_2 noch verstärken.

Insgesamt läßt sich zu den Sinteruntersuchungen Folgendes sagen:

Die günstigsten Sinterverhältnisse ergeben sich mit NiO-Zusätzen in Sauerstoff. Man erhält kleinstes Korn und größte Enddichte. Dieses günstige Sinterverhalten beruht auf einer Hemmung des Anfangs- und Zwischenstadiums des Sinterverlaufs.

7. Mechanische Eigenschaften

7.1 Untersuchung der Biegebruchfestigkeit

Um Aussagen über die Festigkeit der mit ZnO-Zusätzen versehenen Al_2O_3 -Keramiken zu erhalten, wurde die Biegebruchspannung σ_{bB} in Abhängigkeit von den Zusatzkonzentrationen bestimmt. Die Festigkeit von Proben mit NiO-Zusätzen wurde nicht bestimmt, weil diese sich nicht durch Heißpressen darstellen ließen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Als weiterer Parameter wurde die mittlere Korngröße verwendet, während, wie in 3.2.1 schon erwähnt, angestrebt wurde, die Porosität konstant und klein zu halten. Es wurden Biegebruchwerte bei Raumtemperatur und bei 1273 K gemessen. Das Schwergewicht lag dabei auf den ersteren, weil bei 1273 K ein qualitativ ähnlicher Verlauf wie bei Raumtemperatur erwartet wurde. Der theoretisch und praktisch interessante Übergang zum halbspröden Verhalten tritt bei Al_2O_3 erst bei 1373 - 1473 K ein; diese Temperaturen waren aber apparativ nicht zu erreichen. Das mechanische Verhalten oberhalb 1273 K wird durch die Warmhärtemessungen untersucht.

7.11. Messungen bei Raumtemperatur

Die Messungen wurden an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick durchgeführt. An diese wurde ein spezieller Zusatz für 4-Punkt-Biegung angebracht. Der Abstand der äußeren Auflager betrug $\frac{3}{4}$ Zoll oder ungefähr 19 mm. Die Last wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min aufgebracht.

Die Parameter für die Untersuchungen wurden folgendermaßen abgestuft:

Zusatz: 0,00, 0,01, 0,1 und 1,0 g/o

Mittlere Korngröße: Mindestens drei Werte zwischen etwa 2 und 12 μm

Pro Meßpunkt wurden mindestens 3 Proben verwendet. In Tabelle 5 sind die Biegebruchwerte mit anderen Eigenschaften der Proben aufgeführt.

Konz.	Probe	σ_{bB} [$\frac{N}{m^2} \cdot 10^7$]	\bar{K} [μm]	[g/cm^3]	Rt [μm]	Härtemess. durchgef.	Transkrist. Bruchf.- anteil
0,00	I	34,4±0,8	4,3	3,924	1,7		
	1	40,2±0,7	2,5	3,965	1,2		35
	2/Od	34,1±3,5	3,9	3,975	2,8	x	50
	3	28,6±0,4	5,1	3,970	1,8		25
	2/1d	29,2±2,4	9,0	3,949	2,5	x	50
	2/2d	28,0±1,1	10,7	3,940	5,0	x	30
	21	50,2±1,1	1,85	3,930	1,2		
0,01	5/Od	31,5±0,3	2,2	3,940	1,5	x	
	5/1d	25,9±2,0	8,8	3,915	5,0	x	10
	5/2 ¹ /2d	23,8±1,1	10,9	3,901	7,0	x	35
0,1	V/Od	33,4±8,1	1,6	3,955	2,0		25
	III/Od	30,4±1,8	3,0	3,945	2,1	x	
	KWI	28,2±1,6	5,0	3,985	2,3	x	35
	KWII	22,2±1,3	9,6	3,988	3,7	x	35
1,0	6/Od	45,6±6,2	2,6	3,996	1,4	x	
	IV	54,3±3,7	1,9	3,961	0,6		20
	14	51,7±1,9	1,42	3,992	0,8		15
	KWI	32,2±3,4	4,4	3,991	1,9	x	35
	KWII	27,6±0,5	6,6	3,997	2,3	x	20

Tabelle 5: Daten für die Heißpreßproben.

Die mittleren quadratischen Schwankungen der Biegebruchwerte sind ebenfalls aufgeführt. Der Fehler bei der mittleren Korngröße beträgt, wie in Abschnitt 4.5 ausgeführt, etwa 2,5 %; die Dichte ließ sich auf etwa 0,2 % genau bestimmen. Die Genauigkeit bei der Rauhstiefe dürfte etwa ± 20 %, bei der transkristallinen Bruchfläche etwa ± 5 % betragen.

Die ersten theoretischen Überlegungen zum Sprödbruch gehen auf Griffith zurück (34). Auf Grund von Energiebetrachtungen bei der Rißausbreitung stellte er folgende Beziehung für den vollständigen Sprödbruch auf:

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (24)$$

σ = Bruchspannung $[\text{N/m}^2]$
 E = lin. Elastizitätsm. $[\text{N/m}^2]$
 γ_s = Oberflächenenergie $[\text{N/m}]$
 c = kritische Rißlänge
f. Oberflächenrisse $[\text{m}]$

OROWAN (35) erweiterte die obige Beziehung für den Fall, daß lokales plastisches Fließen auftritt.

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma_s \rho}{\pi ca} \right)^{1/2} \quad (24a)$$

ρ = Krümmungsradius am Rißgrund $[\text{m}]$
 a = mittlerer Atomabstand $[\text{m}]$

Durch lokale plastische Verformung am Rißgrund steigt ρ an und bedingt dadurch eine Herabsetzung der Spannungsintensität an der Rißspitze. Ein atomarer Krümmungsradius bedeutet vollständigen Sprödbruch, denn dann geht Gl. (24a) in (24) über.

Die untere Grenze für die kritische Rißlänge in polykristallinem Material ist die mittlere Korngröße \bar{K} . Eine Auftragung nach $\lg - \lg (\bar{K})$ müßte eine Gerade mit Steigung $- 1/2$ ergeben. Abb. 28 zeigt dieses Diagramm. Ein Teil der Werte kann durch eine solche Gerade angenähert werden; bei den anderen ergibt sich eine betragsmäßig geringere Steigung.

CARNIGLIA (36) wendete die für kubisch raumzentrierte Metalle gefundene PETCH-Beziehung zwischen Zugspannung und Korngröße auch auf keramische Materialien an.

$$\sigma_{bB} = \sigma_y + k_y (\bar{K})^{-1/2} \quad (25)$$

$$\frac{\sigma_{bB}}{\sigma_y} = \frac{\text{Bruchspannung } [\text{N/m}^2]}{[\text{N/m}^2]}; \quad k_y \frac{[\text{N/m}^2]}{[\text{N/m}^{3/2}]}$$

σ_y ist bei Metallen die kritische Schubspannung für ein bestimmtes Gleitsystem; $k_y \cdot \bar{K}^{-1/2}$ ist eine Gegenspannung, die vom Aufstau der Versetzungen an den Korngrenzen herrührt. Die mögliche Bedeutung der Konstanten für keramische Materialien wird weiter hinten angeführt.

Abb. 29 zeigt die Meßwerte in einem Diagramm $\sigma_{bB} = f(\bar{K}^{-1/2})$. In dieser Darstellungsweise lassen sich fast alle Punkte durch Geraden verbinden. Bemerkenswert ist das Auftreten zweier Zweige, wie nach Gl. (25) zu erwarten war.

7.1.2 Messungen bei 1273 K

Die Messungen wurden mit einer Vakuumapparatur durchgeführt, die in (73) beschrieben ist. Die Stempel sind aus Molybdän angefertigt. Die Abmessungen der Biegevorrichtung waren dieselben wie bei den Raumtemperaturmessungen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das direkt unter der Probe sitzt. Es wurde ebenfalls mit 1 mm/min Lastaufbringung gearbeitet.

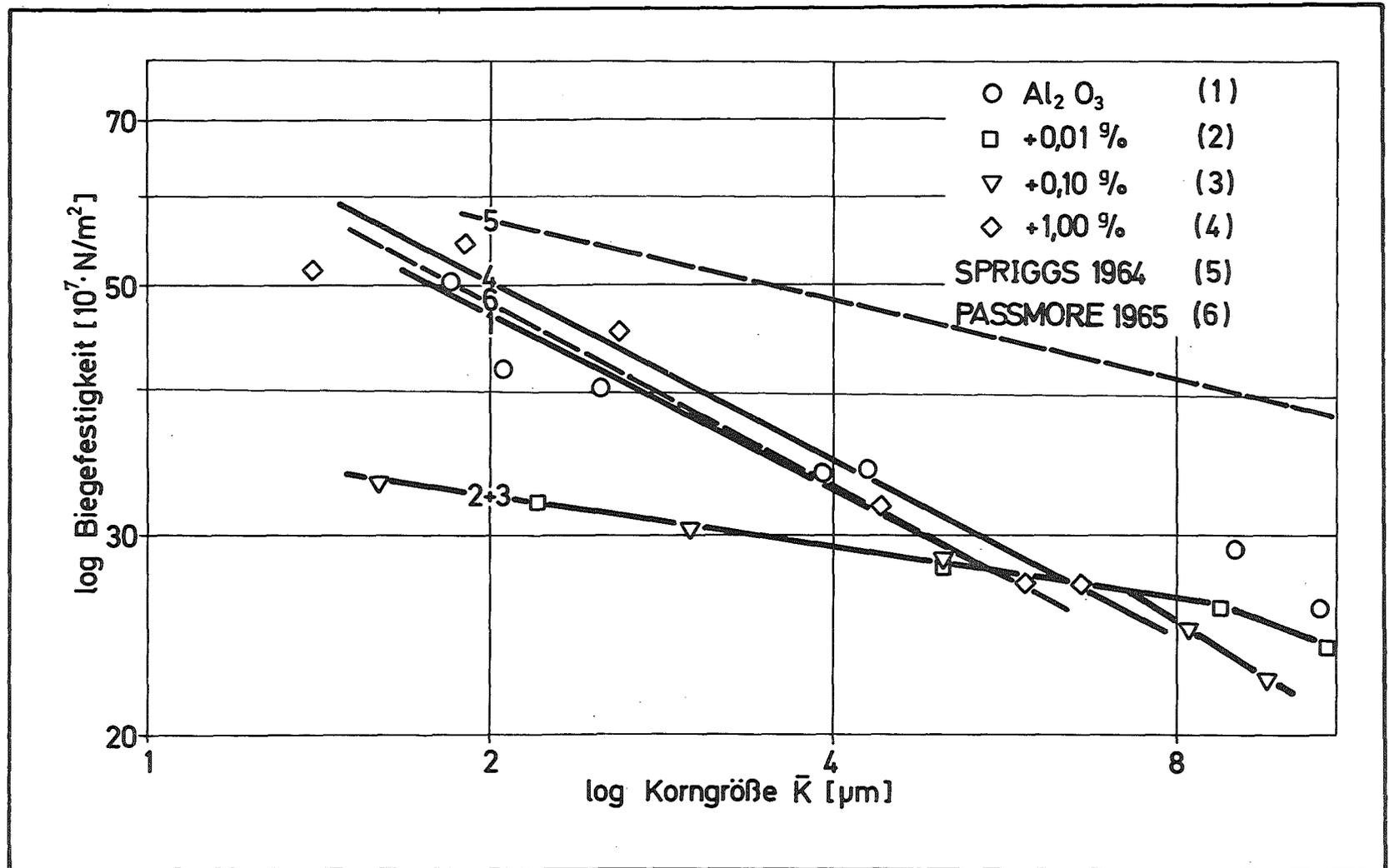


Abb. 28 : Logarithmus der Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit vom Logarithmus der mittleren Korngröße.

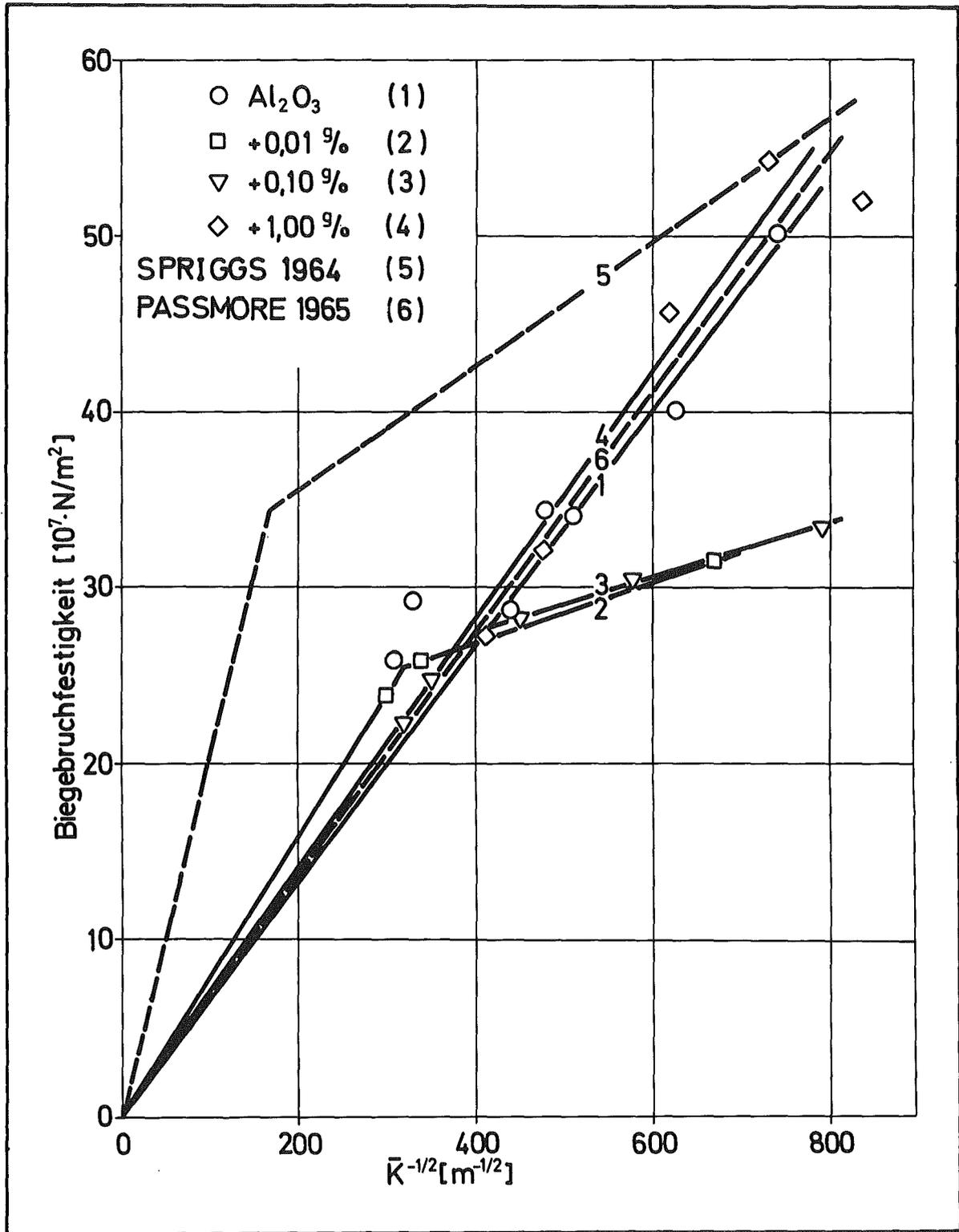


Abb. 29 : Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von $\bar{K}^{-1/2}$.

Als Parameter wurden hier nur die Konzentrationen in den obigen Abstufungen gewählt.

Tabelle 6 zeigt die Meßdaten bei diesen Warmbiegeversuchen im Vergleich mit den Raumtemperaturdaten.

Konz.	Probe	ζ_{bB}		\bar{K} [μm]	% Transkrist. Bruch
		293 K	$\left[\frac{\text{N} \cdot 10^7}{\text{m}^2} \right]$ 1273 K		
0,00	I	34,4±0,8	28,7±1,0	4,3	10
0,01	5/Od	31,5±0,3	33,6±1,7	2,2	5
0,1	V/Od	33,4±8,1	28,5±2,7	1,6	5
1,0	6/Od	45,6±6,2	18,6±4,8	2,6	5

Tabelle 6: Biegebruchwerte bei 1273 K im Vergleich zu Raumtemperaturdaten.

7.2 Untersuchungen der Härte

Die Warmhärtemessungen schließen sich oberhalb etwa 1300 K an die Untersuchungen der Biegebruchfestigkeiten an. Sie wurden bis etwa 1900 K durchgeführt und reichen somit in den halbspröden Bereich des Al_2O_3 hinein. Die Versuche wurden an Proben mit ZnO- und NiO-Zusatz vorgenommen. Dazu wurden einmal die Bruchstücke von den Biegebruchproben, zum anderen die Leitfähigkeitsproben verwendet. Die Konzentrations- und Korngrößenabstufungen waren somit für die Härtemessungen vorgegeben.

7.2.1 Versuchsdurchführung

Die Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma PyeUnicam. Es wurde in (75) beschrieben. In dieser Apparatur sind Messungen im Vakuum und unter Schutzgas möglich. Es wurde bei einem Druck von etwa 10^{-8} bar gearbeitet. In Vorversuchen hatte sich nur Borcarbid als Prüfspitzenmaterial bewährt. Es wurden zwischen 1273 K und 1873 K in 100 oder 200 K-Stufen bei aufsteigender Temperatur Eindrücke gemacht. Die Temperatur wurde mit einem W-WRe-Thermoelement unterhalb des Probenhalters gemessen. Die Halter sind aus Mo gefertigt. Für die Bruchstücke mit ZnO-Zusatz wurden kreisförmige Bohrungen angebracht, in die die polierten Proben mit Mo-Blech eingeklemmt wurden. Die Leitfähigkeitsproben mit NiO-Zusatz wurden insgesamt poliert und die ganze Scheibe in einen Halter eingelassen. Gegen ein Festkleben an der Prüfspitze waren sie durch einen Beschwerungsring gesichert.

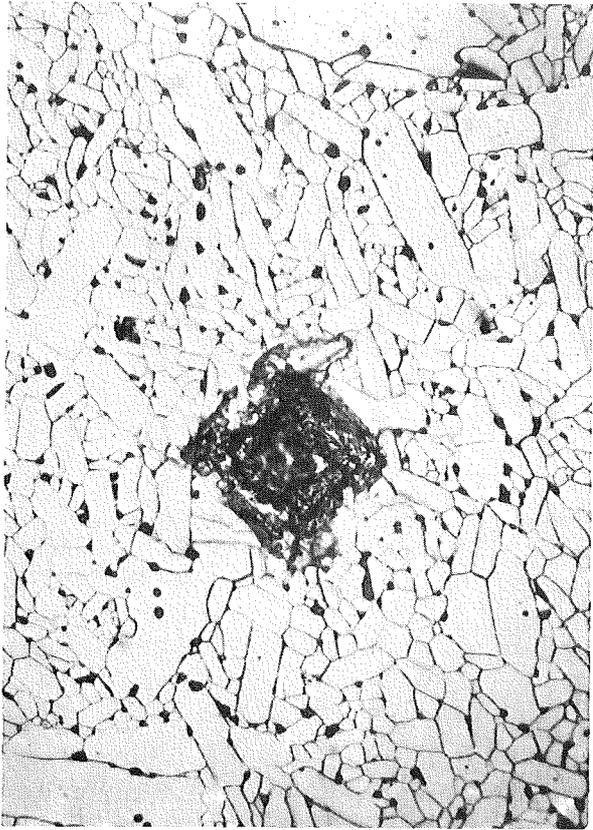
Die Eindringgeschwindigkeit betrug 1 mm/min und war damit gleich derjenigen bei den Biegebruchmessungen. Es wurde mit 4,9 N gearbeitet, um die Werte mit einem Raumtemperatur-Testgerät vergleichen zu können. Bei jeder Temperaturstufe wurden vier Eindrücke vorgenommen.

7.2.2 Auswertung und Ergebnisse

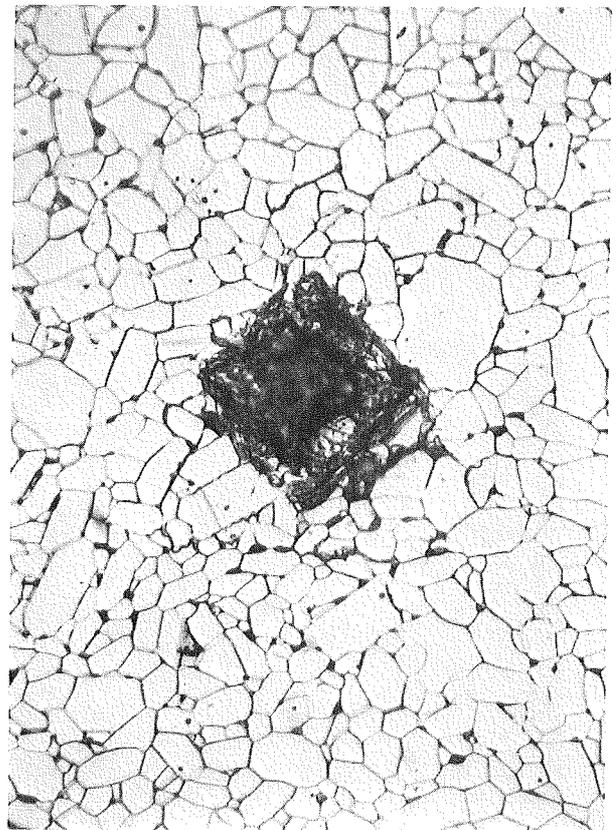
Die Eindrücke wurden bei Raumtemperatur in einem Zeiss Durimet Härtemeßgerät vermessen. Mit diesem

Gerät wurden auch die Raumtemperaturmessungen vorgenommen. Abb. 30 zeigt zwei Serien von Eindrücken mit steigender Temperatur. Im makroskopischen Aussehen zeigt sich deutlich der Übergang vom spröden Einbruch zum teilweise plastischen Eindringen. Bei den höheren Temperaturen wurden an den Rändern der Eindrücke Wülste aufgewölbt, während gleichzeitig ein größerer Bereich um die Eindrücke herum eingedrückt war.

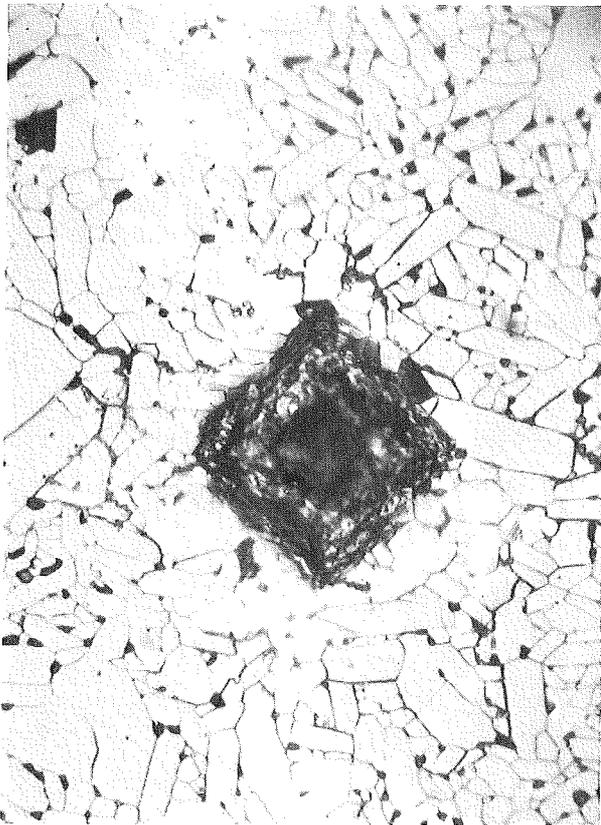
Bei der Auswertung wurden diejenigen Linien als Begrenzung des Eindrucks angenommen, die im Meßmikroskop gleichzeitig mit der ungestörten Korngrenzstruktur scharf abgebildet wurden.



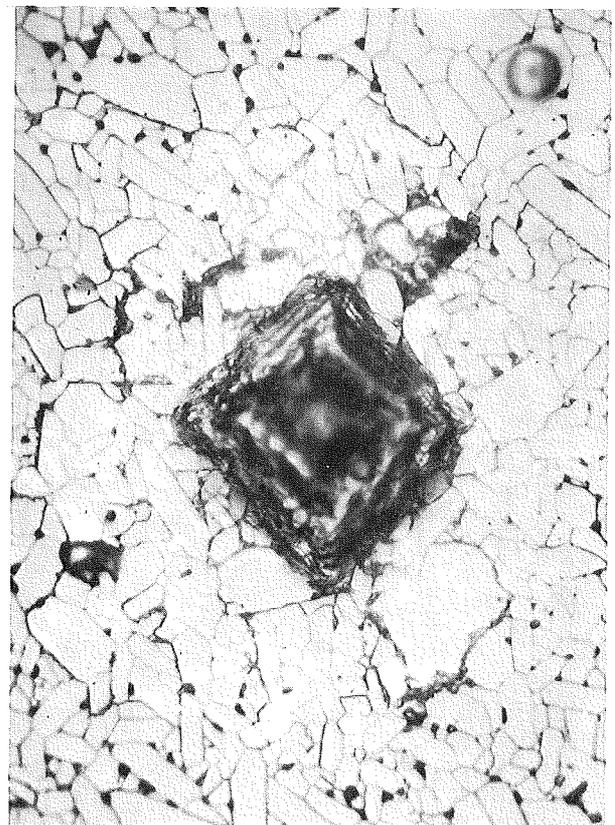
1273 K



1473 K

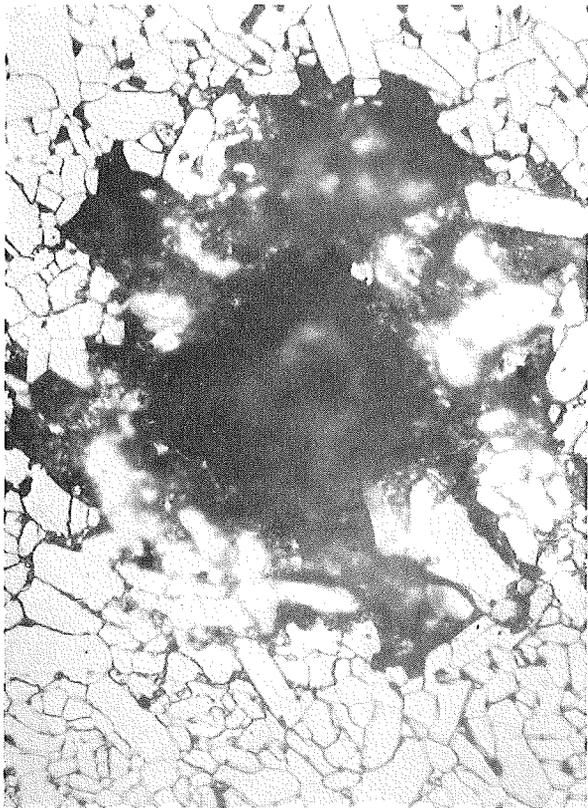


1573 K

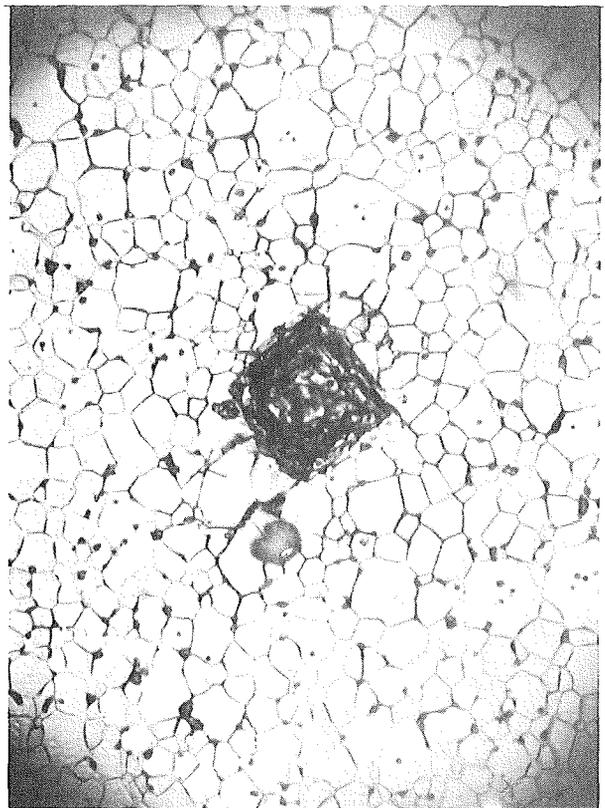


1673 K

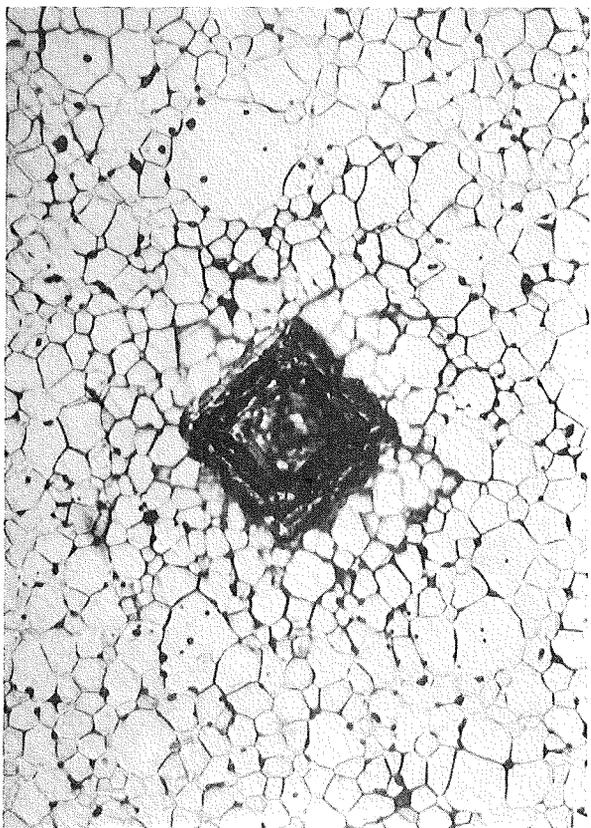
Abb. 30: Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte, 4,9 N, 1 mm/min, 10 s, $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01 \text{ g/o ZnO}$, 500-fach.



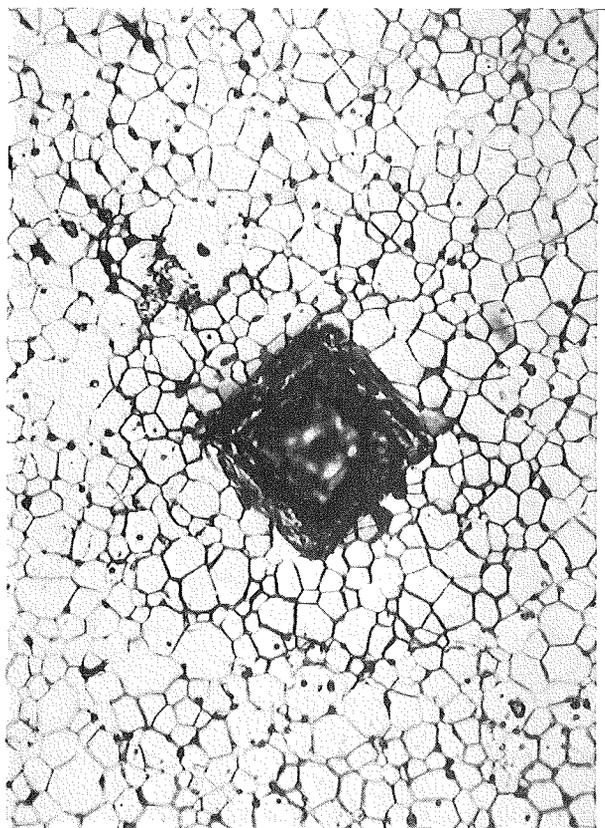
1873 K, $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01 \text{ g/o ZnO}$



1273 K, $\text{Al}_2\text{O}_3+1,00 \text{ g/o ZnO}$

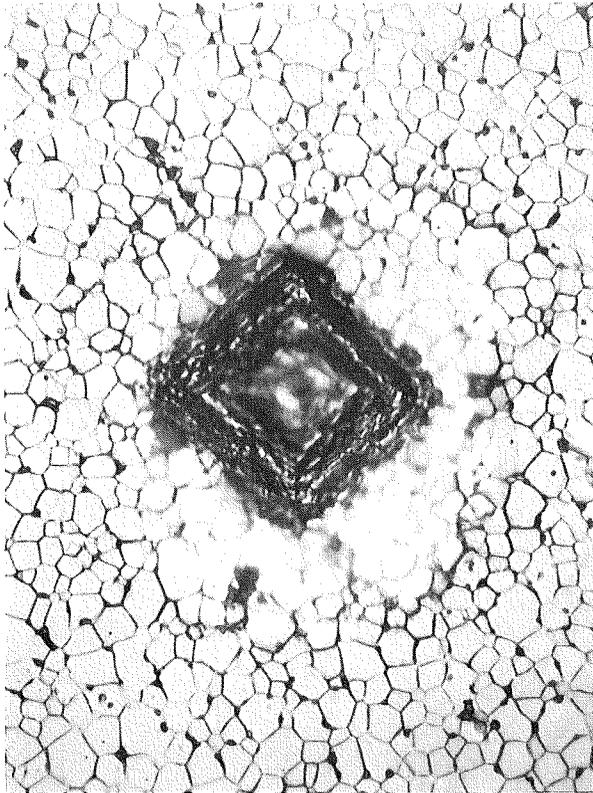


1473 K

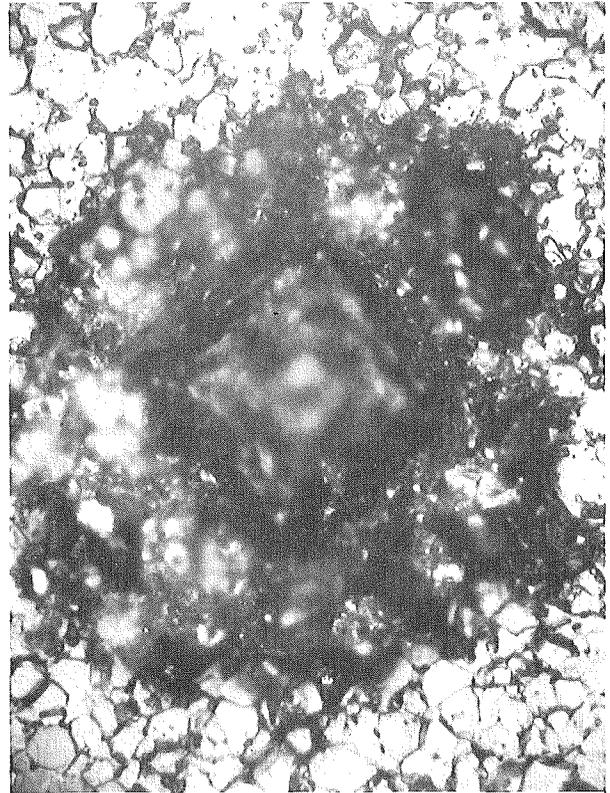


1573 K

Abb. 31: Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte,
4,9 N, 1mm/min, 10 s, $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01 \text{ g/o ZnO}$ und
 $\text{Al}_2\text{O}_3+1,00 \text{ g/o ZnO}$, 500-fach.



1673 K



1873 K

Abb. 32 : Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte, 4,9 N, 1 mm/min, 10 s, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ g/o ZnO}$, 500-fach.

In den Abb. 33, 34 und 35 wurde die Funktion $\lg H_V = a + m T$ mit den Parametern Konz. und \bar{K} für ZnO- und NiO-Zusatz dargestellt.

Diese halblogarithmische Darstellung wird von einer Vielzahl von Autoren, z. B. WESTBROOK (40), gewählt, weil sich die Ergebnisse dann meistens in Geradenabschnitten darstellen lassen. Auf den theoretischen Hintergrund wird später eingegangen.

Aus diesen Abbildungen wurden die Steigungen im Hochtemperaturast und die Werte bei 1873 K entnommen.

In der Abb. 36 sind die Funktionen

$$m = f(\bar{K}) \quad \text{Par. Konz. und}$$

$$a = f(\bar{K}) \quad \text{Par. Konz.}$$

aufgetragen.

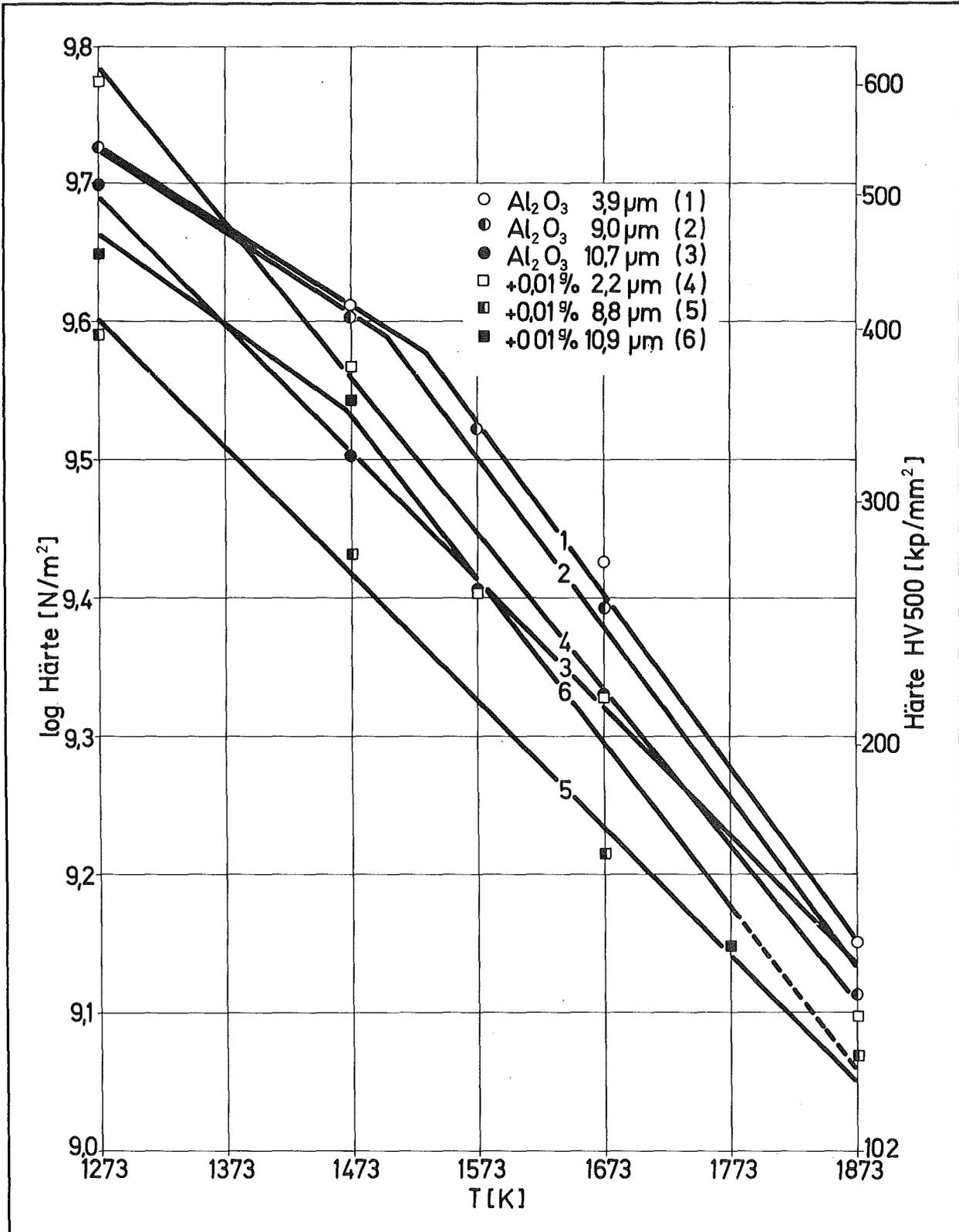


Abb. 33: Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für reines Al₂O₃ und Al₂O₃+0,01 g/o ZnO.

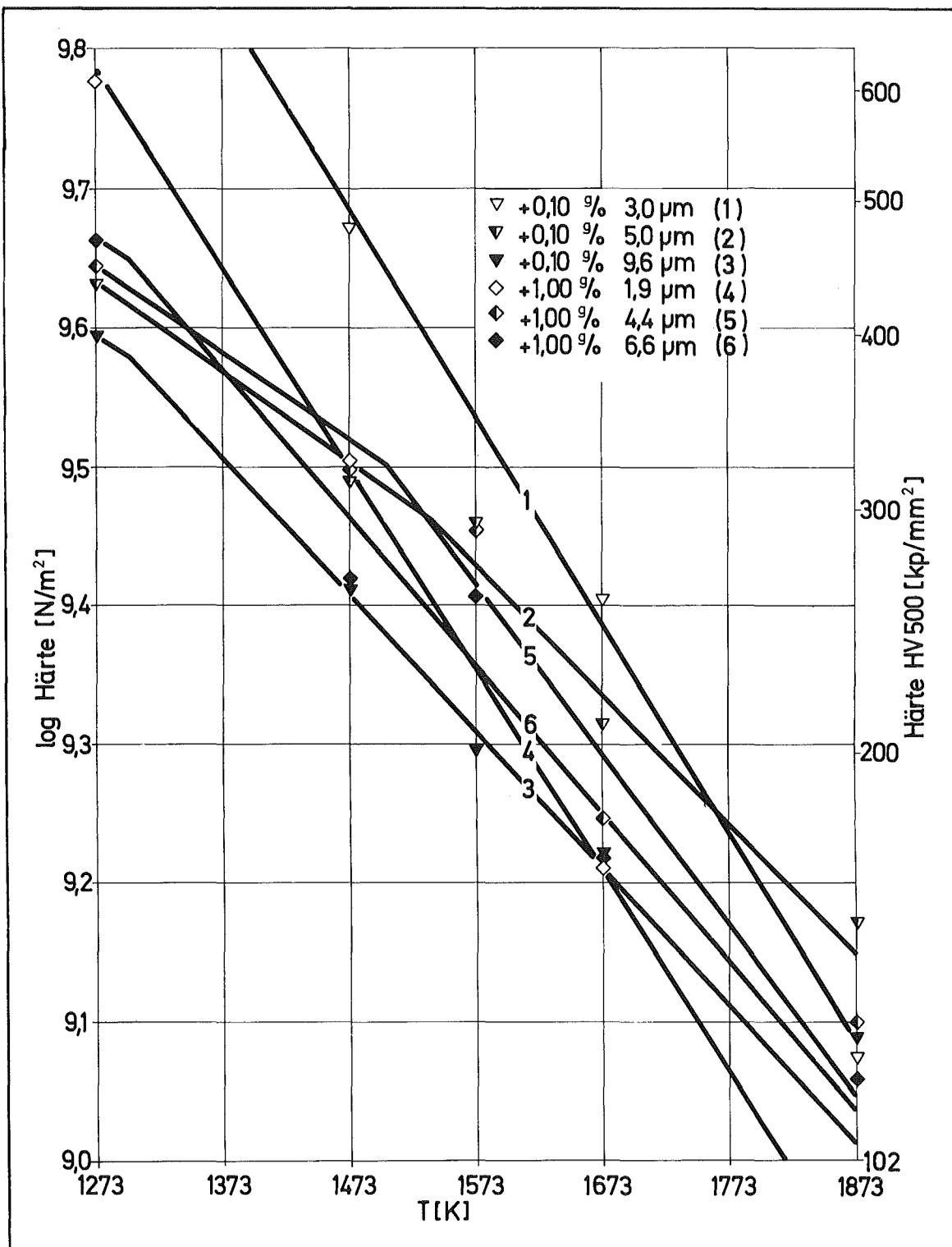


Abb. 34: Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Al}_2\text{O}_3+0,10 \text{ g/o}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+1,00 \text{ g/o ZnO}$.

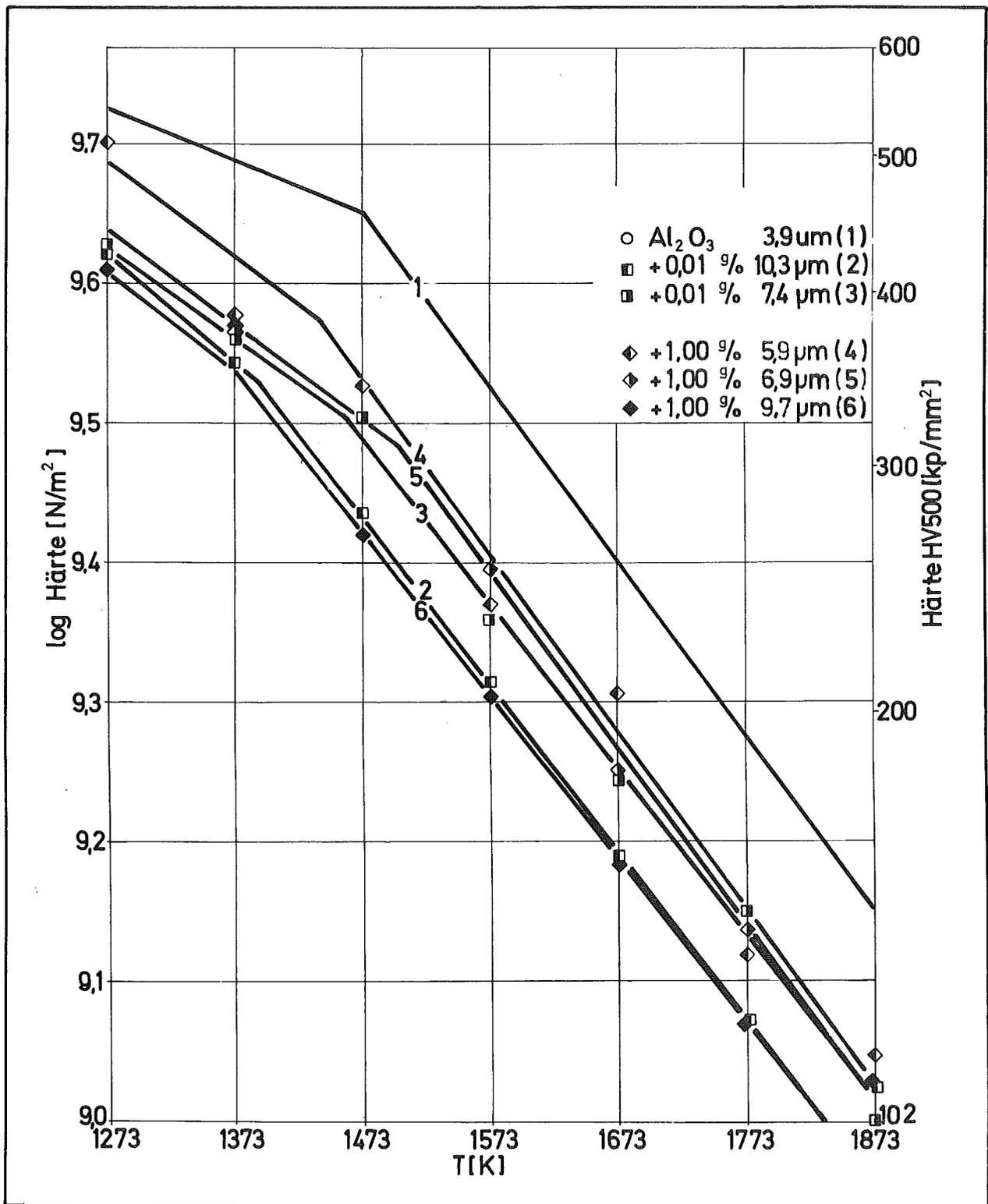


Abb. 35: Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für Al₂O₃+0,01 g/o und Al₂O₃+1,00 g/o NiO.

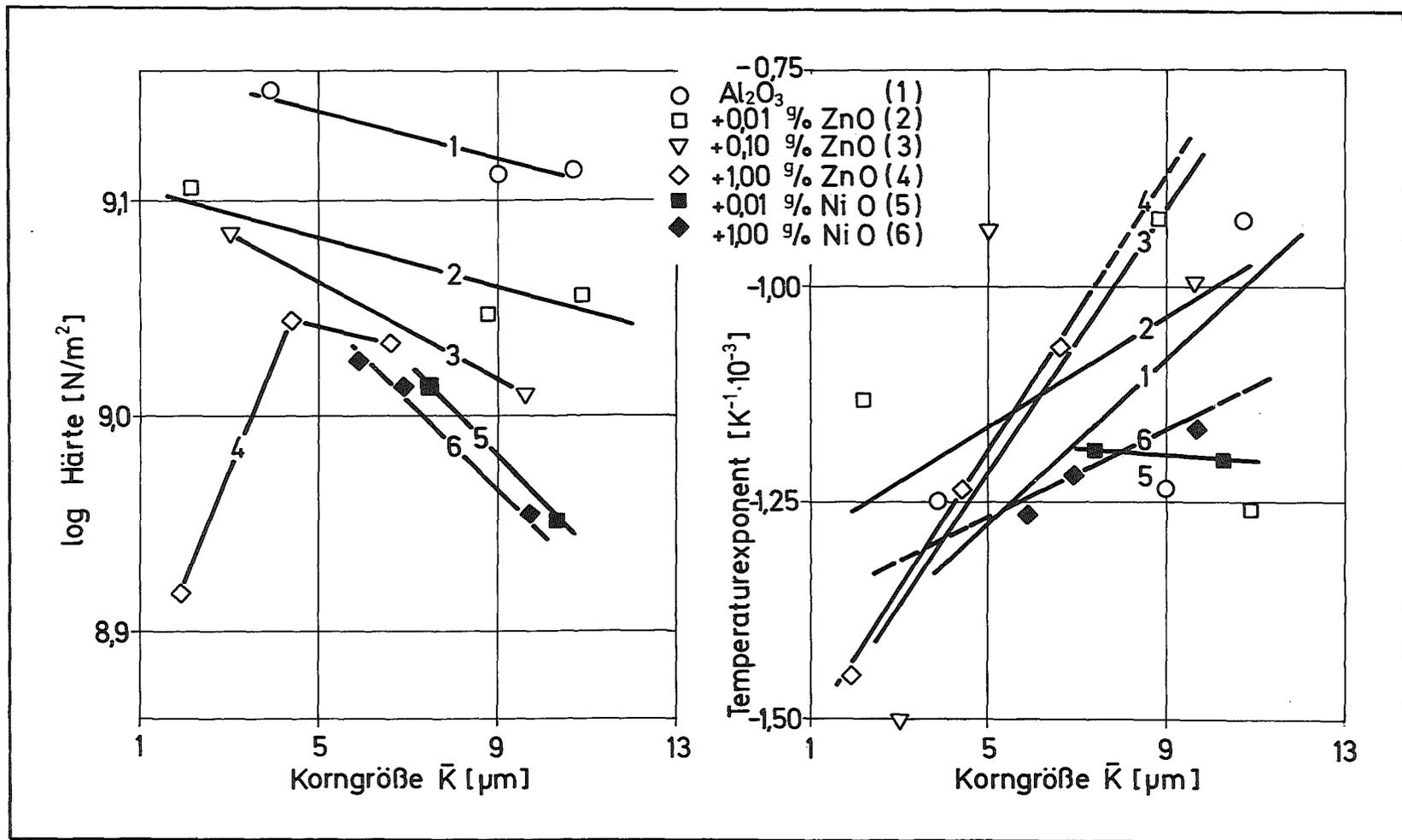


Abb. 36: Härtewerte bei 1873 K und Temperaturexponent in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße.

7.3 Deutung der Ergebnisse

Nach der Abb. 29 lassen sich über die Bruchfestigkeit folgende Aussagen machen:

1. Es treten bei 0,01 und 0,10 g/o-Zusatz zwei Zweige auf, bei reinem Al₂O₃ und + 1,00 g/o ZnO nicht.
2. Proben mit 0,01 und 0,10 g/o ZnO haben eine geringere Festigkeit als Al₂O₃, solche mit 1,00 g/o eine etwas größere.

Zum Vergleich sind auch die Werte von SPRIGGS und Mitarbeiter sowie PASSMORE und Mitarbeiter für reines Al₂O₃ eingezeichnet (30, 31). Ein Vergleich mit Abb. 28 zeigt, daß die Kleinkornbereiche durch Geraden mit Steigungen m von -0,15 bis -0,27 in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt werden können. Je größer \bar{c}_y , desto kleiner m, je größer k_y , desto größer m. Die in der Literatur berichteten Korngrößenexponenten von -1/6 bis -1/2 sind somit im Rahmen der Meßgenauigkeit auch nach PETCH mit verschiedenem k_y auftragbar.

Eine Auswertung der Steigung im Grobkornbereich zeigt Tabelle 7:

Dabei wurde $\bar{\sigma}_s = 1,27 \text{ N/m}$ (31)
 und $\frac{E}{\bar{K}} = 4 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ (76)
 $\bar{K} = c$
 angenommen.

Proben	$k_y \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^{3/2}} \cdot 10^5 \right]$	\bar{c}_y/a
Al ₂ O ₃	6,72	1,4
+0,01	7,93	2,0
+0,10	7,00	1,5
+1,00	7,00	1,5
SPRIGGS (30)	20,08	13,4
PASSMORE (31)	6,85	1,4

Tab. 7: Konstanten aus der HALL-PETCH-Beziehung.

Die Werte zeigen, daß alle bei den jetzigen Untersuchungen hergestellten Proben nahe dem reinen Sprödbbruch liegen, während bei SPRIGGS 1964 ein beachtlicher Anteil von Mikroplastizität auftrat. Die Werte von PASSMORE 1966 für Proben mit 3 % Porosität liegen nahe bei den hier gewonnenen.

Um einen eventuellen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen, wurde die Rauhtiefe der Proben gemessen. Es ergab sich, daß die maximale Rauhtiefe etwa der halben mittleren Korngröße entspricht. Es ist anzunehmen, daß Körner beim Schleifprozeß herausgerissen wurden.

Wenn man die maximale Rauhtiefe $t_R \approx 1/2\bar{K}$ als kritische Rißlänge c in die Gl. 24a einsetzen würde, ergäbe sich $Q/a < 1$. Dies ist aber physikalisch nicht möglich. Es muß somit $c \approx \bar{K}$ sein, damit $Q/a > 1$ wird. Das heißt aber, daß die Korngrenze selbst als atomarer Riß wirkt und herausgerissene Körner nicht als Rißkeime in Frage kommen.

Das Auftreten eines Kleinkornzweiges führte CARNIGLIA auf plastische Deformation der Korngrenzen zurück, die sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren. Er identifizierte die Konstante σ_y als kritische Schubspannung für diesen Deformationsprozeß; $k_y \cdot \bar{K}^{-1/2}$ als eine Gegenspannung, die vom Aufstau von Defekten an den Tripelpunkten der Körner herrührt.

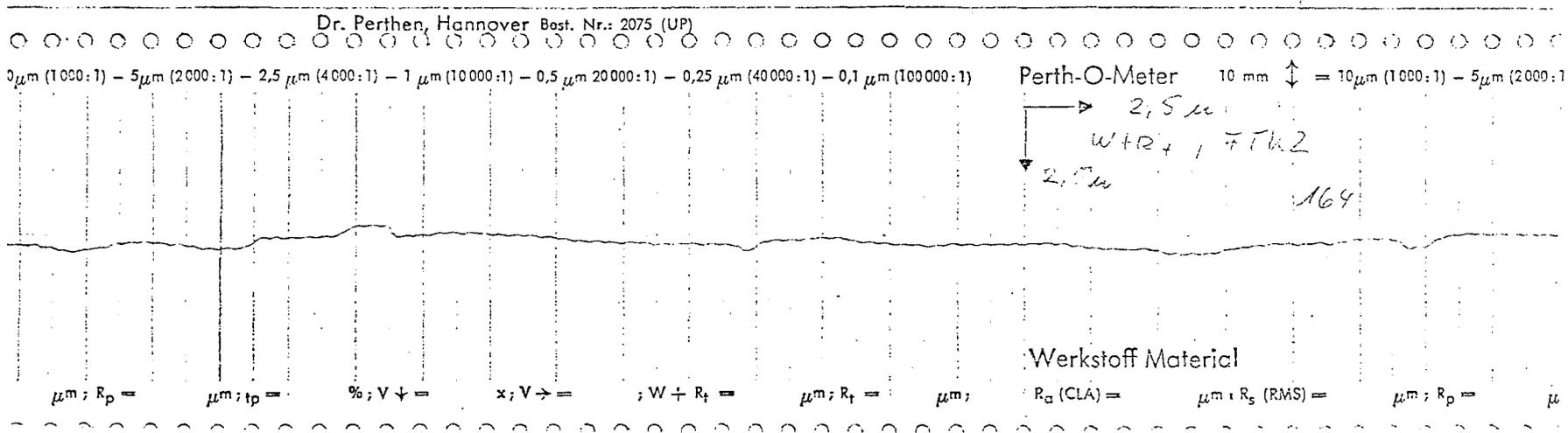
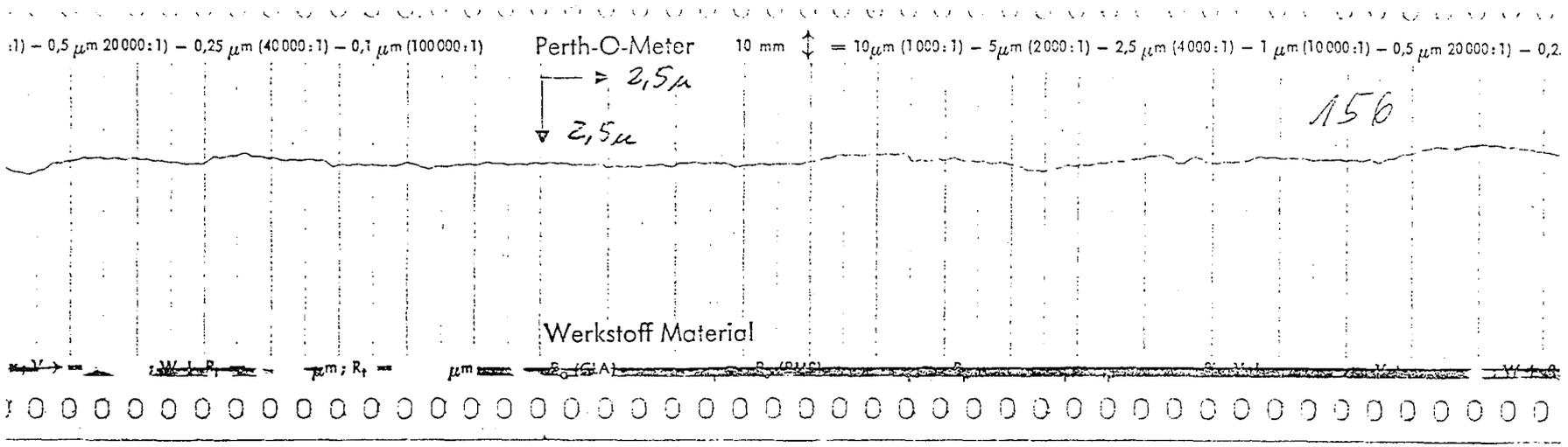


Abb. 37: Rauhtiefemessungen für Biegebruchproben.

Ein großes k_y bedeutet eine starke Korngrößenabhängigkeit, d. h. daß der Widerstand der Korngrenze gegen die Rißausbreitung größer ist als der Widerstand des Korninnern. Ein großer Wert von $\bar{\sigma}_y$ deutet dagegen auf größere Festigkeit vom Korninnern hin.

Abb. 29 zeigt, daß nur mit 0,01 und 0,10 g/o ZnO ein zweiter Zweig auftritt. Die $\bar{\sigma}_y$ - und k_y -Werte liegen dicht beisammen.

Erwähnenswert ist dabei, daß das Herstellungsverfahren keinen Einfluß auf die Korngrößen-Festigkeits-Abhängigkeiten zu haben scheint. Einmal wurde das Kornwachstum bei Proben mit 0,01 g/o Zusatz durch nachträgliches Glühen erreicht, zum anderen direkt beim Heißpreßvorgang durch längere Haltezeiten bei Proben mit 0,10 g/o ZnO.

Das Fehlen eines Kleinkornzweiges bei dem verwendeten 99,995 %igen Al_2O_3 stützt die Annahme von CARNIGLIA, daß für sein Auftreten Verunreinigungen bzw. Zusätze verantwortlich sind. Für 1,00 g/o ZnO-Zusatz muß ein anderer Mechanismus angenommen werden, der gegenüber 0,01 und 0,10 g/o ZnO eine Festigung der Korngrenze hervorruft. Eine Untersuchung der Schliffbilder zeigte, daß die Spinellphase bei den ungeglühten Proben meistens länglich ausgebildet ist (Abb. 38). Die Preßrichtung liegt dabei in der Schliffebene, die Kraft beim Biegeversuch wurde senkrecht zur Bildebene aufgebracht. Der Gesamtanteil der zweiten Phase dürfte etwa 4 % betragen. Die Vorzugsrichtung der Spinellteilchen bedingt vermutlich, daß dieser Anteil ausreicht, um die Rißausbreitung zu erschweren.

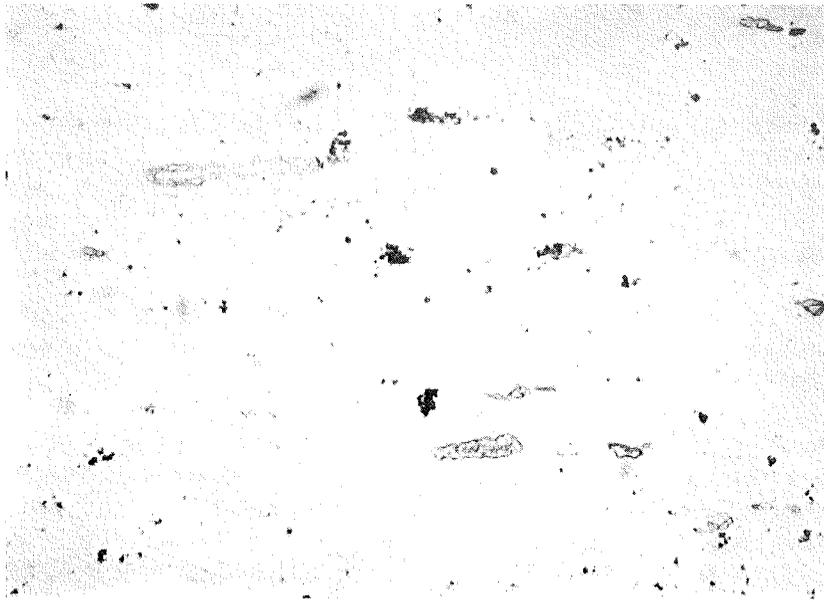


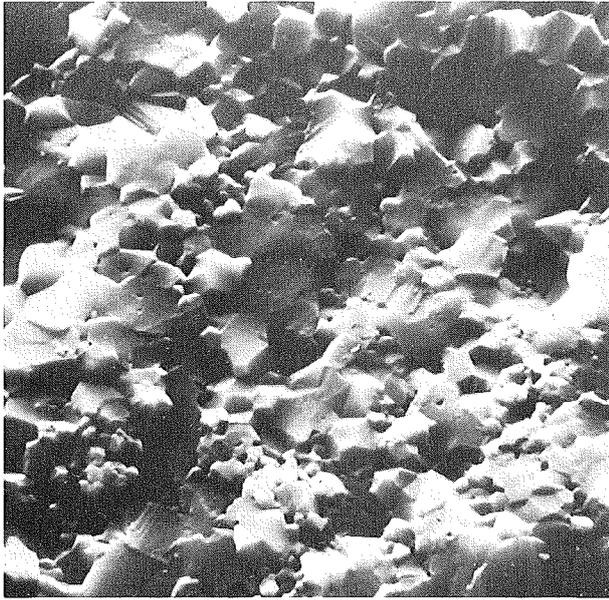
Abb. 38: Schliffbild einer Heißpreßprobe mit 1 g/o ZnO, thermisch geätzt, 500-fach.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf das Bruchverhalten. Dazu wurden die Bruchflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Photographien der mikroskopischen Abbildungen wurden auf ihren Anteil an transkristallinen Bruchflächen ausgewertet. Dabei wurden zusammenhängende, glatte Flächen als transkristalline Bruchflächen angesehen. Diese wurden geschwärzt und die Bilder mit einem Flächenanalysator - Quantimet B der Firma Metal Research - ausgewertet. Von jeder Bruchfläche wurden drei Aufnahmen bei 1000 - 5000-facher Vergrößerung aufgenommen.

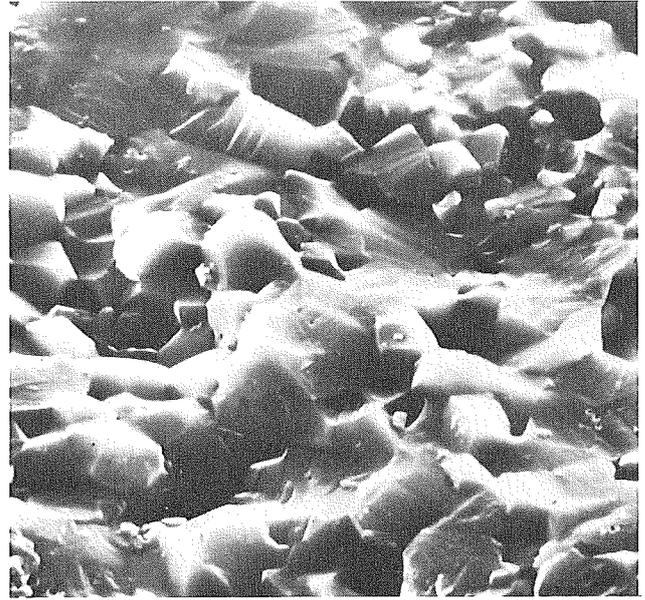
In Tabelle 3 und 4 sind die Prozentanteile an transkristallinen Bruchflächen mit aufgeführt, diese können auf etwa $\pm 5\%$ genau bestimmt werden. Abb. 39 zeigt charakteristische Bruchflächen.

Es ergab sich folgender Trend:

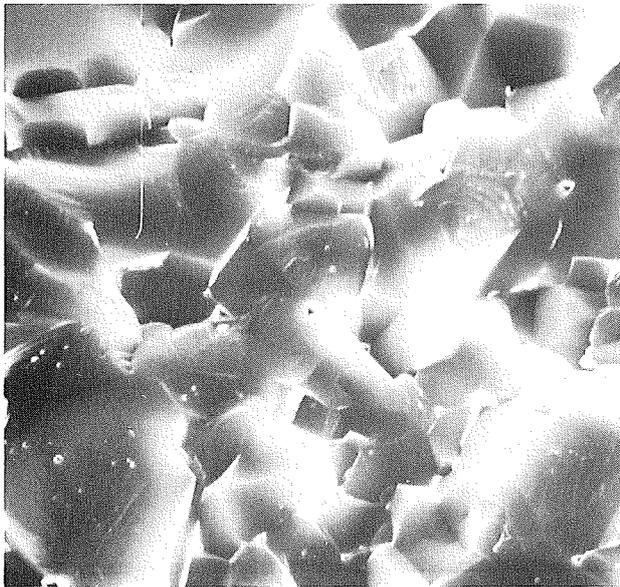
1. Bei reinem Al_2O_3 ist der Anteil an transkristallinem Bruch bis über 50 %, durch Kornvergrößerung fällt dieser Anteil.



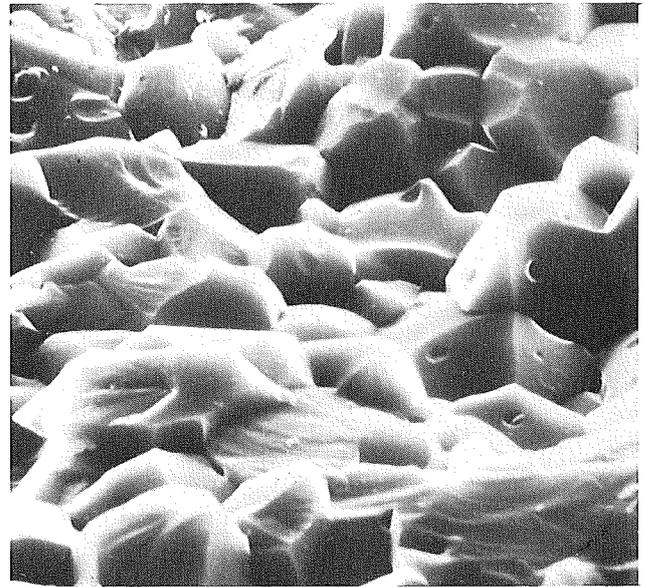
Al₂O₃, $\bar{K} = 3,9 \mu\text{m}$, 2200-fach
35%



Al₂O₃, $\bar{K} = 5,1 \mu\text{m}$, 2800-fach
35%

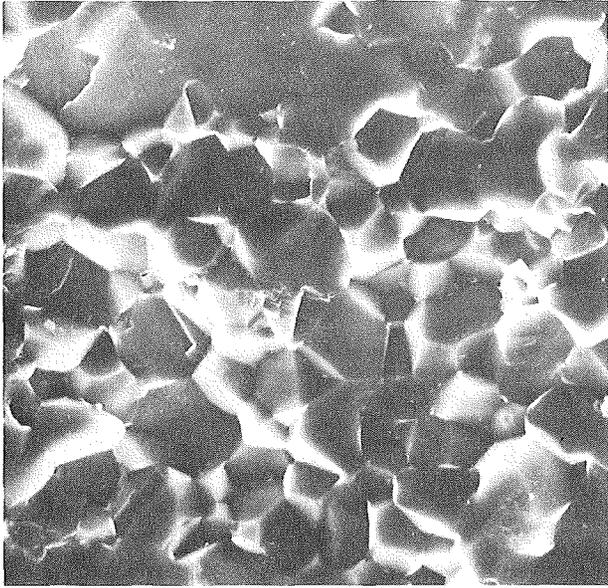


Al₂O₃, $\bar{K} = 9,0 \mu\text{m}$, 2000-fach
55%

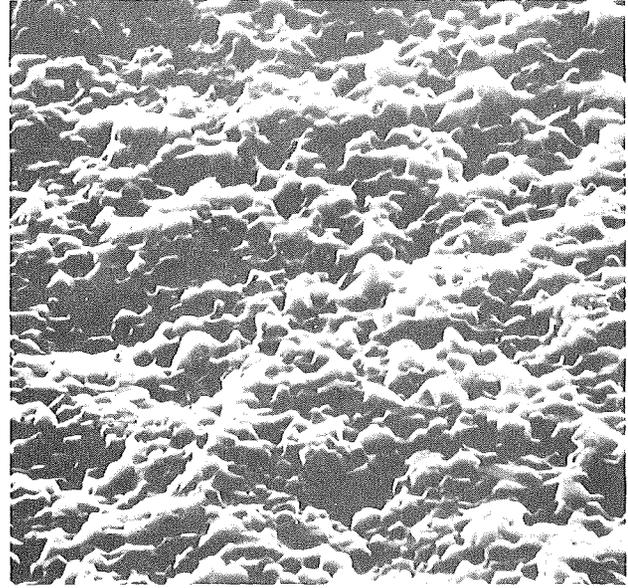


Al₂O₃+0,01 g/o ZnO, $\bar{K} = 8,8 \mu\text{m}$,
2000-fach 15%

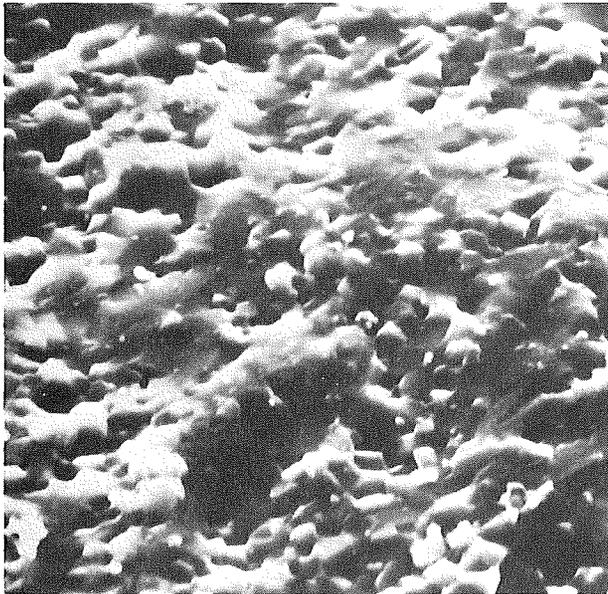
Abb. 39: Aufnahmen von Bruchflächen mit dem Elektronenrastermikroskop und Anteil der transkristallinen Bruchflächen.



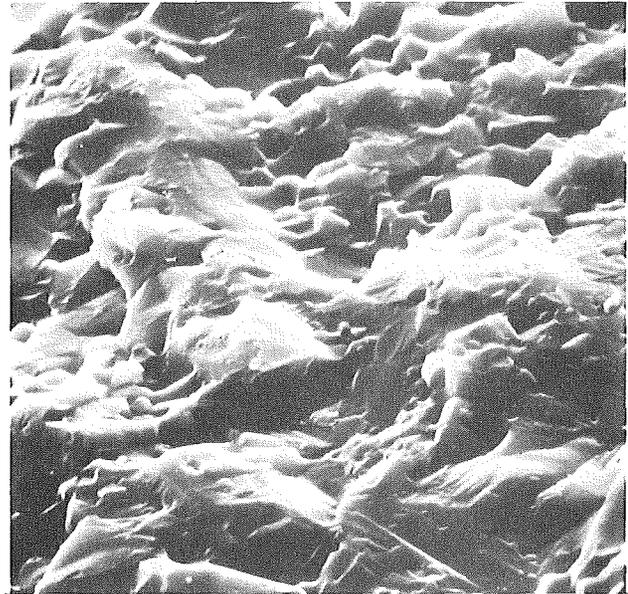
+0,1 ZnO, $\bar{K} = 9,6 \mu\text{m}$, 1100-fach
35%



+0,01 ZnO, $\bar{K} = 2,2 \mu\text{m}$, 2300-fach
5%



+1,0 ZnO, $\bar{K} = 1,9 \mu\text{m}$, 3200-fach
25%



+1,0 ZnO, $\bar{K} = 4,4 \mu\text{m}$, 2100-fach
35%

Abb. 40: Aufnahmen von Bruchflächen mit dem Elektronenrastermikroskop und Anteil der transkristallinen Bruchflächen.

2. Bei +0,01 und + 0,10 g/o ZnO-Zusatz liegen die Werte zwischen 10 und 35 %.
3. Bei + 1 g/o ZnO brechen die Proben mit den höchsten Biegebruchwerten am wenigsten transkristallin (ihr Bruchflächenanteil beträgt etwa 20 %); grobkörnige Proben haben einen höheren Anteil.

Auch diese Befunde spiegeln das Festigkeitsverhalten wider. Bei reinem Al_2O_3 kommt seine relativ starke Korngrenzenfestigkeit in einem größeren Anteil an transkristallinem Bruch zum Ausdruck. Die Spinelleinlagerungen in Proben mit 1 g/o ZnO verstärken die Proben, indem sie den Weg für die Rißausbreitung senkrecht zu ihrer Vorzugsrichtung behindern, aber es existiert keine große Bindung zur Matrix.

Die obigen Ergebnisse für reines Al_2O_3 stehen im Einklang mit Resultaten von SPRIGGS (30) und HEUER (77). Sie fanden ebenfalls bei Korngrößenabnahme einen steigenden Anteil an transkristallinen Bruchflächen. Ihre minimale Korngröße betrug 1 - 2 μm . Untersuchungen von GUTSHALL und GROSS (39) führten zu anderen Ergebnissen. Sie fanden bei Lucalox-Proben mit 10 - 45 μm Korndurchmesser einen Anstieg der transkristallinen Bruchflächen mit der Korngröße. Diese Ergebnisse können aber meiner Meinung nach nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil sie durch bruchmechanische Untersuchungen an angerissenen Proben gewonnen wurden. Die Rißausbreitungsbedingungen sind bei diesen Versuchen und bei Biegebruchmessungen verschieden. HEUER deutet seine Ergebnisse wie folgt:
Die Korngrenze stellt eine Energiebarriere dar, die überwunden werden muß. Das ist erst bei feinkörnigen Proben möglich, die große Biegebruchfestigkeit und damit genügend elastische Energie vor dem Bruch gespeichert haben. Nach den jetzigen Untersuchungen und den Härtemessungen muß angenommen werden, daß bei Proben mit einer mittleren Korngröße kleiner als etwa 5 μm bevorzugt transkristalliner Bruch auftritt. -

Die Messungen bei 1273 K zeigen mit Ausnahme von 1,00 g/o ZnO-Zusatz die erwarteten Unterschiede zu den Raumtemperaturwerten. Bei reinem Al_2O_3 mit seiner relativ festen Korngrenze ist der Abfall stärker als bei 0,01 und 0,10 g/o Zusatz. 0,01 g/o zeigt sogar eine Verfestigung. Bei 1,00 g/o zeigt sich ein überraschend starker Abfall.

Die bei Raumtemperatur nadelförmigen Spinellteilchen verlieren schon bei 1273 K ihre verfestigende Wirkung auf die Korngrenze. Die zweite Phase ist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Al_2O_3 -Matrix. Die Oberflächenenergie ist zu hoch, und dadurch ist die Bindung zwischen den beiden Komponenten nicht sehr stark. Den stabilen Zustand, wie er z. B. nach Glühung bei 1873 K / 1 d auftritt, zeigt Abb. 8. Die Spinellkörner liegen in den Tripelpunkten von Al_2O_3 -Körnern. Sie fördern somit noch die Rißausbreitung. Die Bruchart ist überwiegend interkristallin; den geringsten Anteil an transkristallinem Bruch weisen Proben mit 1,00 g/o ZnO auf. Die Veränderung des Bruchverhaltens bei 1273 K ist ein weiterer Hinweis dafür, daß der Widerstand der Korngrenze gegen die Rißausbreitung die Gesamtfestigkeit des Körpers bestimmt.

Die Interpretation der Härtewerte geschieht hauptsächlich an Hand der Abbildungen 36 und 41. Die Korngrößenabhängigkeit der Härtewerte bei 1873 K zeigt die von den Biegebruchversuchen bei Raumtemperatur erwarteten Verläufe mit Ausnahme bei 1 g/o ZnO-Zusatz. Die Abnahme der Härte mit steigender Korngröße weist auf härtere Korngrenzen im Vergleich zum Korninnern hin, d. h. die Korngrenzen bilden für die Deformationsvorgänge (s.u.) einen größeren Widerstand als das Korn selbst. Absolut zeigt reines Al_2O_3 die höchsten Werte, mit zunehmendem Anteil an ZnO fällt die Warmhärte ab. Bei 2 μm -Proben mit 1 g/o ZnO tritt ein starker Abfall ein. Dies steht im Einklang mit den Biegebruchversuchen bei 1273 K, bei denen ebenfalls diese Proben einen starken Abfall gegenüber den anderen Konzentrationen zeigten.

Die Temperaturabhängigkeit der Härte wurde in Abb. 36 dargestellt. Hier sind die Steigungen aus den Abb. 33, 34 und 35 Korngrößenabhängig aufgetragen. Die Steigungen werden mit zunehmender Korngröße weniger negativ. Das bedeutet, daß die Korngrenzenabhängigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, oder daß die gegenüber dem Korn größere Härte der Korngrenze bei Temperaturerhöhung abnimmt. Bei 0,10 und 1,00 g/o ZnO nimmt sie dabei am stärksten ab. Es muß daher angenommen werden, daß die Spinellphase bei den höheren Temperaturen erweichend wirkt.

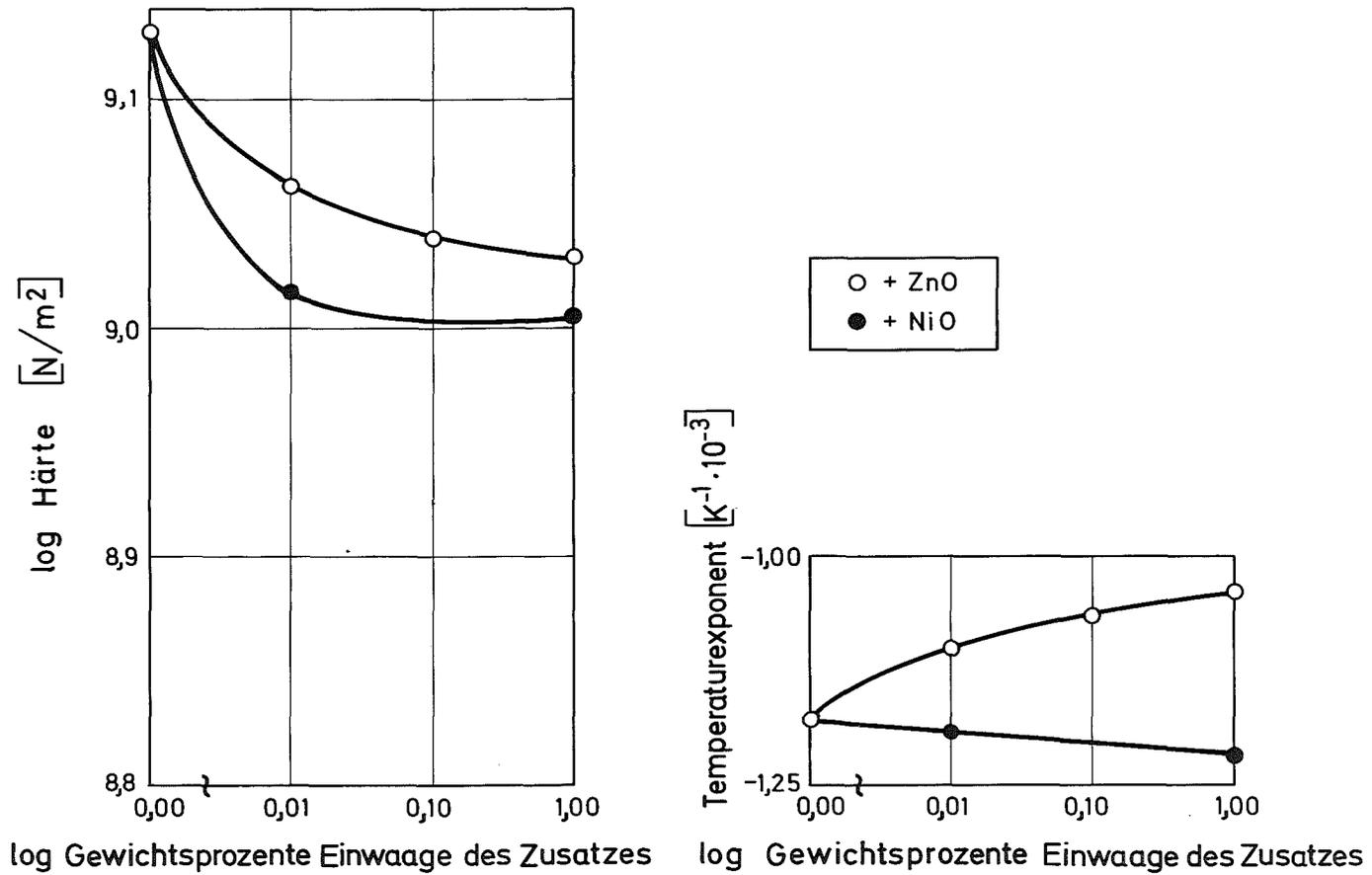


Abb. 41: Auf $7 \mu\text{m}$ normierte Härte bei 1873 K und Temperaturexponent in Abhängigkeit von der Zusatzkonzentration.

Mit NiO-Zusatz wurden nur zwei Konzentrationen untersucht. Die Proben mit 0,01 und 1,00 g/o NiO zeigen dabei qualitativ dasselbe Verhalten wie die oben geschilderten Proben mit ZnO. Die Werte mit 1,00 g/o Zusatz liegen nahe beieinander.

Ein Vergleich der Meßergebnisse mit den Arbeiten von WESTBROOK sowie KOESTER und MOAK (41) ergibt, daß die jetzigen Werte die höchsten sind. WESTBROOK untersuchte nur bis 1173 K und machte keine näheren Angaben über die Mikrostruktur seiner Proben. KOESTER und MOAK führten ihre Versuche ebenfalls bis 1873 K durch. Ihre Proben hatten 7 μ m mittleren Korndurchmesser, eine Porosität von 3 - 4 % und enthielten eine unidentifizierte zweite Phase.

Unter Berücksichtigung der geringeren Reinheit und größeren Porosität ist der tieferliegende Temperaturverlauf der Warmhärte erklärlich. Bemerkenswert ist dabei der schon bei relativ niedriger Temperatur (773 K) einsetzende Abfall in der Arbeit von WESTBROOK. Damit ist die Differenz zur jetzigen Arbeit bei 1300 - 1400 K am größten, während die Temperaturabhängigkeit im Hochtemperaturzweig geringer ist.

Die oben erwähnten Autoren fanden für eine Vielzahl von Substanzen einen Zusammenhang $H = \exp^T$ und wählten deshalb eine halblogarithmische Darstellung. Theoretische Überlegungen von TABOR (78) führten zu einem linearen Zusammenhang zwischen der Streckgrenze und der Härte für plastische Materialien. Die empirisch an spröden und halbspröden Substanzen gefundene Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze ist ähnlich derjenigen der Härte. Dies deutet daraufhin, daß die von Tabor für Metalle gefundene Proportionalität $\frac{\sigma_{St}}{H} \approx 3$

auch auf andere Substanzen übertragbar ist. Jüngste Untersuchungen von HOCKEY (79) haben ergeben, daß auch Al_2O_3 bei Raumtemperatur plastisch verformbar ist, und lassen somit die Analogie zu den Metallen plausibler erscheinen.

Als Deformationsmechanismen fand er bei Vickers-eindrücken in Einkristallen versetzungsbedingtes Gleiten und Zwillingsbildung.

Bei den eigenen Versuchen an polykristallinem Material ist aus den mikroskopischen Aufnahmen der Härteeindrücke ersichtlich, daß bei der Deformation außerdem Korngrenzengleiten einsetzt. Dies ist vor allem bei Temperaturen > 1673 K deutlich. Hier wurden ganze Kornbezirke zu Wülsten um den Eindruck herum aufgeschoben, wobei die Kornform etwa erhalten blieb.

Eine eingehendere Untersuchung der Deformationsmechanismen geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

8. Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit

Aluminiumoxid bildet Ionenkristalle und zählt bei Raumtemperatur zu den Isolatoren. Bei höheren Temperaturen zeigt es Halbleitereigenschaften.

Um hohe Widerstände bei hohen Temperaturen messen zu können, müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden. Nach Literaturstudium und Vorversuchen mit einer Zweielektrodenanordnung an stäbchenförmigen Proben fiel die Wahl auf eine spezielle Dreielektrodenanordnung nach Moulson und Popper (47). Diese wurde für die vorhandene Ofenanordnung etwas modifiziert. Abb. 41 zeigt den Aufbau des Meßsystems.

Das herkömmliche 3-Elektrodensystem vermeidet Fehlmessungen durch Oberflächenströme. Die besondere Ausbildung der Zuleitung zur Schutzelektrode als leitendem Schutzrohr verhindert Fehlmessungen durch Leitungsvorgänge über die Gasphase.

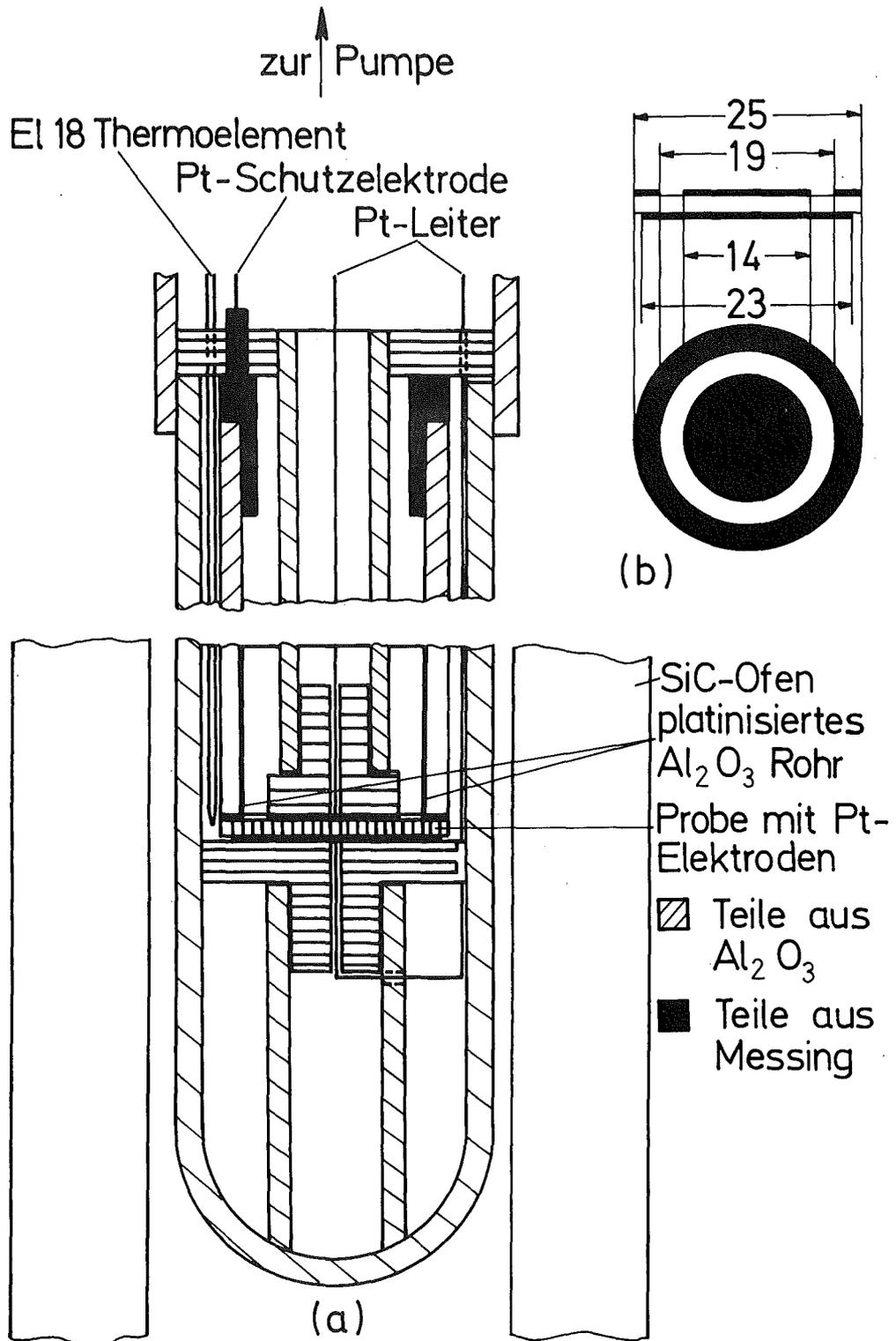


Abb. 42: Aufbau der Meßapparatur für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.
a) Längsschnitt
b) Elektrodenanordnung an der Probe

8.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Alle Rohrteile und Stempel in der heißen Zone sind aus Degussit Al 23 oder selbst hergestellt aus Alcoa XA 16-Pulver. Diese Teile enthalten weniger als 0,3 % Fremdanteile im Al_2O_3 . Die Zuleitungen und die Elektroden sind aus Platin. Die Abdeckhaube besteht aus rostfreiem Stahl, die Stromdurchführungen sind ebenfalls mit Al_2O_3 isoliert und vakuumdicht verlötet. Die Apparatur wurde an eine Rotationspumpe angeschlossen und durch den oben beschriebenen SiC-Ofen geheizt.

In Vorversuchen wurden folgende Effekte gefunden: Bei Erhöhung der an die Elektroden angelegten Gleichspannung zeigt der Strom einen typischen Aufladungsverlauf. Bei größeren Spannungen wird der bei demselben Spannungssprung auftretende Stromzuwachs geringer. Bei konstanter Spannung nimmt der Strom mit der Zeit bis zur Sättigung zu. Bei Erniedrigung der Spannung treten die entgegengesetzten Effekte auf. Zuerst fällt der Strom stark ab, und zwar wird bei kleinerer Spannung die Abnahme bei demselben Sprung geringer. Bei anschließender Konstanthaltung der Spannung nimmt er zeitlich ab. Dies deutet auf Polarisationsvorgänge in der Probe oder an den Elektroden hin. Somit zeigt sich, daß es wenig sinnvoll ist, nur mit einer Spannung zu messen, da auf diese Weise bei kleinen und großen Spannungen Fehlmessungen auftreten. Deshalb wurden die Widerstandsmessungen nach der Strom-Spannungsmethode durchgeführt, da bei Brückenschaltungen nur mit einer meist sehr kleinen Spannung gearbeitet wird. Es konnten auf diese Weise Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz festgestellt werden. Der Widerstand wurde aus den geraden Abschnitten bei gekrümmten Kurven in den U-I-Diagrammen entnommen.

Abb. 43 zeigt die Schaltskizze.

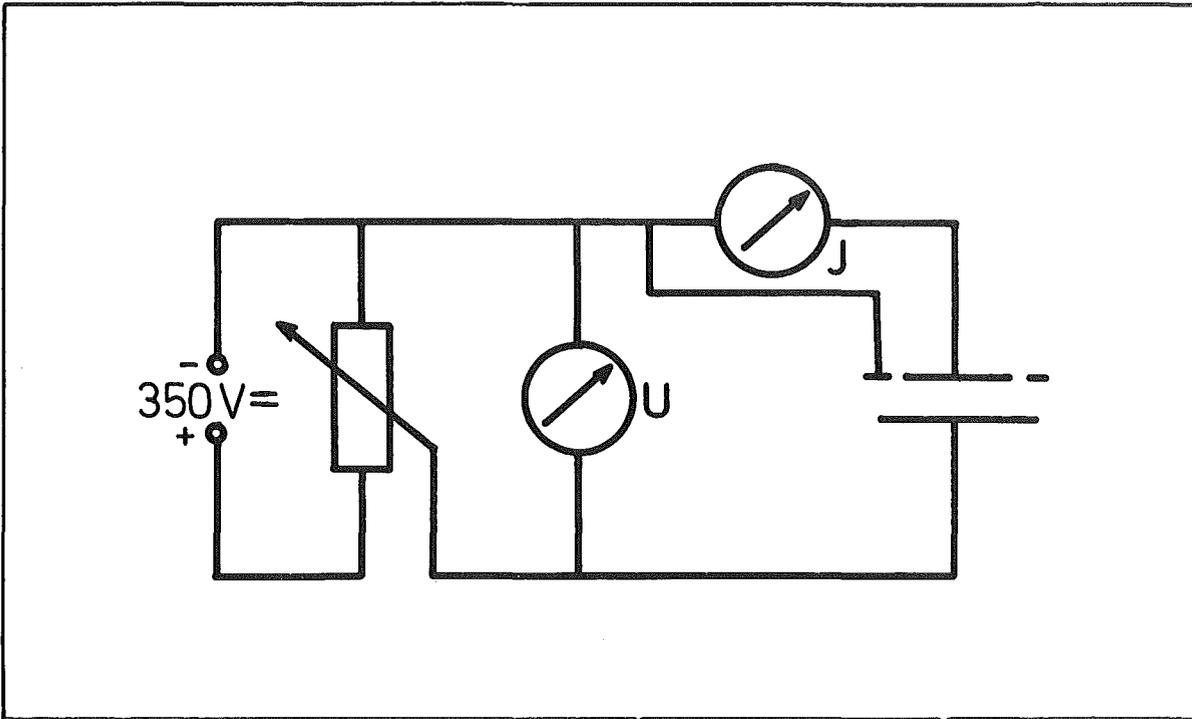


Abb. 43: Schaltskizze für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Es wurde Gleichspannung verwendet, weil die dielektrischen Eigenschaften nicht untersucht werden sollten. Die Spannungsquelle war stabilisiert, regelbar und gab maximal 350 V ab. Das Galvanometer hat eine Empfindlichkeit von maximal $3,13 \cdot 10^{-8}$ A/mm.

Sie läßt sich stufenweise bis auf den tausendsten Teil erniedrigen. Die Spannung wurde mit einem Voltmeter gemessen.

Zur Durchführung eines Versuches wurde die Probe außerhalb des Schutzrohres zwischen die Elektroden eingelegt und mit etwas Klebstoff am Rand festgeklebt. Dann wurde der gesamte Aufbau in das äußere Al_2O_3 - Rohr abgesenkt. Die Drähte wurden durch Stecker mit

den isolierten Durchführungen der Abdeckhaube verbunden. Die Abdeckhaube wurde vakuumdicht mit einem an das Schutzrohr aufgeklebten Flansch verschraubt. Die Probe wurde somit durch das Eigengewicht der beiden inneren Al_2O_3 -Rohre auf die Elektroden gepreßt.

Es wurde unter einem Vakuum von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ bar gemessen. Geringerer Druck wurde nicht für günstig angesehen, weil bei niedriger Sauerstoffaktivität im oberen Temperaturbereich der Messungen Reaktionen zwischen Pt und Al_2O_3 (80) befürchtet werden mußten. Unter Normaldruck wurde nur für Vergleichszwecke kurzzeitig gearbeitet, um eventuelle Oberflächenkontamination durch Feuchtigkeit zu verhindern. Die Messungen erfolgten mit fallender Temperatur. Dadurch sollten eventuell trotzdem vorhandene Oberflächenfilme entfernt werden.

Bei einem Langzeitversuch hatte sich herausgestellt, daß sich der Widerstand der Probe auch nach 24 h noch geringfügig erhöht. Es wurde deshalb bei jeder Temperatur gleich lange gewartet, bis der Strom abgelesen wurde. Als günstig hatte sich eine halbe Stunde Wartezeit erwiesen, weil dann die Änderungsgeschwindigkeit innerhalb des Meßzeitraumes von fünf Minuten nicht mehr merklich war.

Die Probenherstellung war so vorgenommen worden, daß die mittlere Korngröße und die Zusatzkonzentration variierten. Die Konzentrationsabstufungen für ZnO-Zusätze waren dieselben wie bei den mechanischen Untersuchungen: 0,00, 0,01, 0,10 und 1,00 g/o. Für jede Konzentration wurden drei verschiedene Korngrößen untersucht. Bei NiO-Zusätzen wurden nur 0,01 und 1,00 g/o untersucht.

8.2 Auswertung und Ergebnisse

Die Messungen lieferten temperaturabhängige Widerstandswerte. Um daraus spezifische Leitfähigkeiten zu erhalten, mußten die Probendimensionen und die Elektrodenanordnung berücksichtigt werden.

Es gilt:

$$\zeta = \frac{4h}{R \pi d_{\text{wirk}}^2} \quad (26)$$

ζ = spezifische elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
= Probenhöhe [cm]
R = gemessener Widerstand
d = Durchmesser der inneren Elektrode [cm]
 d_{wirk} = wirksamer Durchmesser [cm]

Für d_{wirk} gilt nach (81):

$$d_{\text{wirk}} = d + B \frac{g}{2} \quad g = \text{Abstand zwischen innerer Elektrode und Schutz-} \\ \text{elektrode} = 2,5 \text{ mm}$$

Die Größe $B = f(g/h)$ wurde einer Tabelle in (81) entnommen.

Für 2 mm hohe Proben gilt:

$$d_{\text{wirk}} = 14 + 1,25 \cdot 0,58 = 15,45 \text{ mm}$$

Für 1 mm hohe Proben gilt:

$$d_{\text{wirk}} = 14 + 1,25 \cdot 0,34 = 14,85 \text{ mm}$$

Es wurde der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur gemäß Gl. (27) aufgetragen:

$$\log \zeta = \log \zeta_0 - 2,30 \frac{E}{RT} \quad (27)$$

Die Kurvenzüge zeigen zwei Zweige, wie für Halbleiter zu erwarten ist. Aus den Diagrammen wurden die $\bar{\sigma}$ -Werte am unteren und oberen Ende des Meßintervalls und aus den Steigungen die Aktivierungsenergien entnommen.

In Tabelle 8 sind diese Werte und die mittleren Korngrößen zusammengefaßt.

Es ergibt sich eine verhältnismäßig große Streuung der Meßwerte. Für einige Punkte ist sie so groß, daß diese als nicht korrekt angesehen werden dürfen. Als mögliche Ursachen für die Abweichungen kommen unterschiedliche Kontaktwiderstände an den Elektroden in Frage. MOULSON und POPPER (47) zeigten, daß der Unterschied der Leitfähigkeit einer Probe mit ähnlichen Dimensionen wie hier zwischen angepreßten bzw. aufgemalten und dann eingebrannten Elektroden etwa eine halbe Zehnerpotenz bei 1400 K beträgt. Obwohl die hier verwendeten Proben immer denselben Prozessen unterworfen wurden, ist nicht auszuschließen, daß die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -Grenzflächen teilweise unterschiedliche Eigenschaften hatten. Auch nicht vollständig dichter Sitz des Schutzzyinders auf der Probe kann für fehlerhafte Meßwerte verantwortlich sein; in diesem Fall werden zu große Leitfähigkeitswerte gemessen.

Konz. Zusatz g/o	Mittlere Korngröße \bar{K} [μm]	$-\log \sigma$ bei 1818K	$-\log \sigma$ bei 1315K	$E_{\text{Störst}}$ [eV]	E_{Eigen} [eV]
rein	6,2	5,10	9,32	3,13	4,57
rein	10,7	5,16	9,22	3,10	4,38
rein	10,9	5,40	9,76	3,60	4,87
+0,01 ZnO	4,9	4,85	9,01	3,47	4,30
+0,01 ZnO	6,1	(5,92)	9,71	3,47	(3,64)
+0,01 ZnO	5,1	4,66	(8,42)	(2,91)	4,81
+0,10 ZnO	4,4	(5,83)	9,21	3,10	(3,31)
+0,10 ZnO	6,8	5,20	9,55	3,63	4,54
+0,10 ZnO	9,4	(4,98)	9,61	3,55	(5,33)
+1,00 ZnO	3,3	(5,91)	9,06	3,24	(3,04)
+1,00 ZnO	5,0	4,76	8,81	3,31	4,16
+1,00 ZnO	7,1	5,04	8,87	2,86	4,14
+0,01 NiO	7,8	(5,93)	9,60	3,20	(3,98)
+0,01 NiO	10,3	5,53	9,92	3,78	4,79
+0,01 NiO	7,4	4,90	9,48	3,76	4,68
+1,00 NiO	5,9	4,29	7,84	2,92	3,72
+1,00 NiO	6,9	4,24	7,96	2,87	3,78
+1,00 NiO	9,7	4,41	7,92	2,88	3,73

Tabelle 8: Bestimmungsgrößen aus den Leitfähigkeitsmessungen.

Das Auswahlkriterium für einen Meßpunkt war $(E-\bar{E})/E < 0,1$, wobei \bar{E} der Mittelwert bei der entsprechenden Konzentration war. In Abb. 43 und 44 sind die so ausgewählten Meßpunkte für $\lg \zeta$ und E in Abhängigkeit von \bar{K} aufgezeichnet. Es zeigt sich Folgendes für die Leitfähigkeitswerte bei 1818 bzw. 1315 K:

1. Bei reinem Al_2O_3 nimmt die Leitfähigkeit bei beiden Vergleichstemperaturen mit der mittleren Korngröße ab.
2. Bei 0,01 g/o ZnO -Zusatz liegen bei beiden Temperaturen die Korngrößenwerte zu eng beieinander; eine Aussage läßt sich nicht machen.
3. Bei 0,10 g/o ZnO -Zusatz findet man bei der tieferen Temperatur eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Korngröße; bei der anderen Temperatur ist keine Aussage möglich.
4. Bei 1,00 g/o ZnO -Zusatz ergibt sich bei der oberen Temperatur eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Korngröße; bei der unteren dagegen eine Zunahme.
5. Bei 0,01 g/o NiO -Zusatz zeigt sich bei beiden Temperaturen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit wachsender Korngröße.
6. Bei 1,00 g/o NiO -Zusatz ergibt sich dasselbe Verhalten wie bei 0,01 g/o NiO .

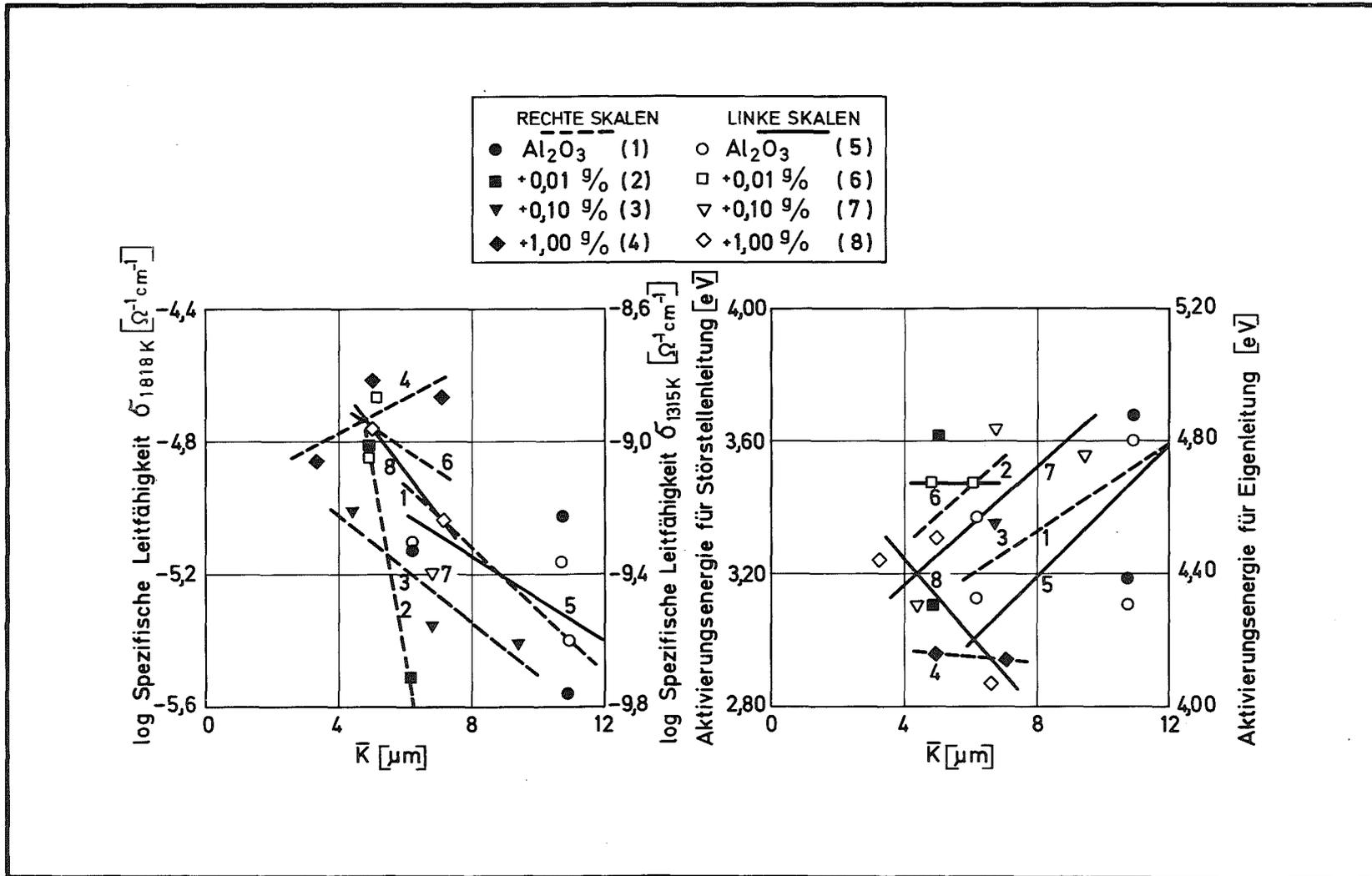


Abb. 44: Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße für ZnO-Zusätze.

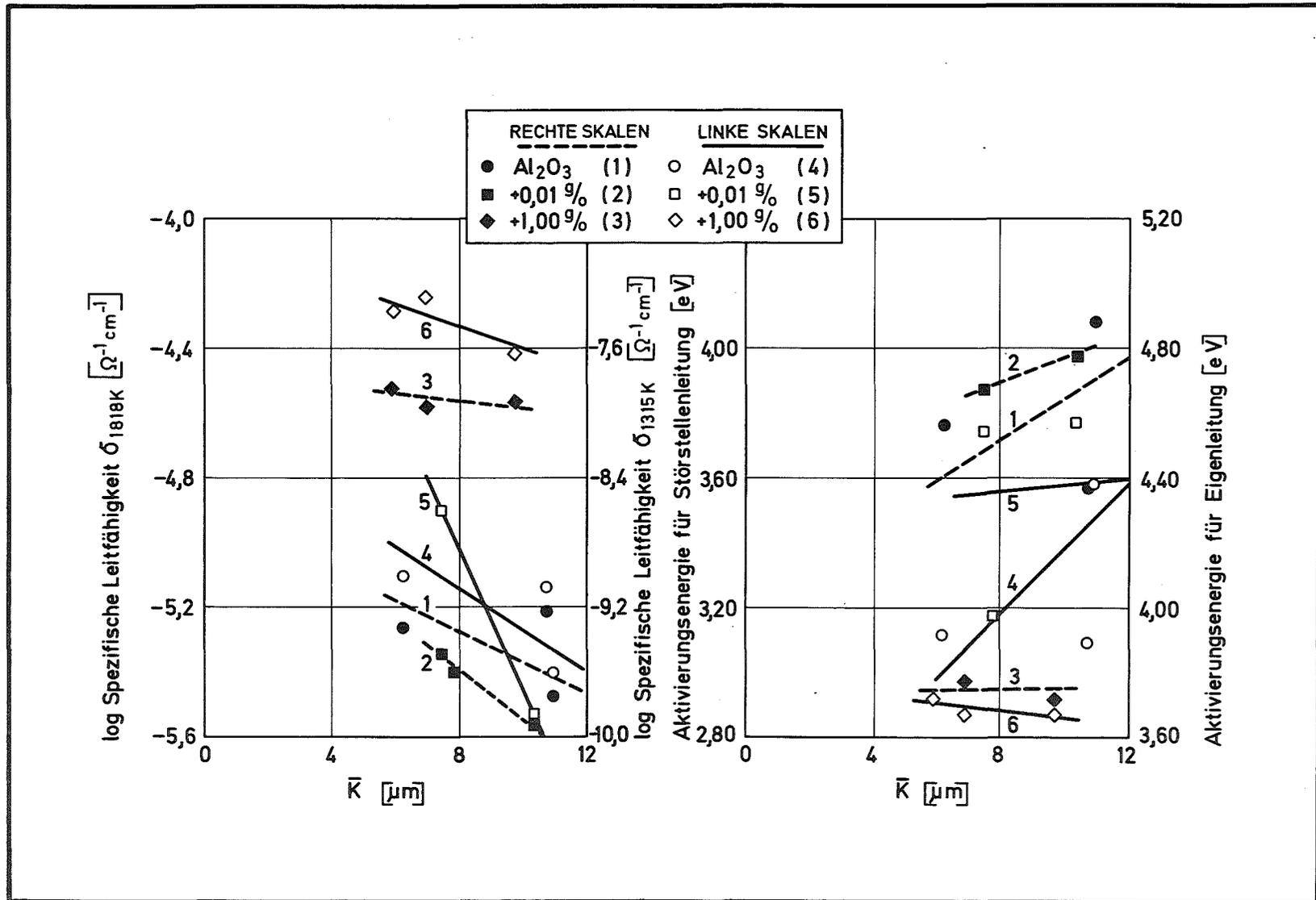


Abb. 45: Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße für NiO-Zusätze.

Insgesamt gesehen, zeigt sich in dem untersuchten Korngrößenbereich ein Trend zu geringerer Leitfähigkeit mit zunehmender Korngröße.

Diese Korngrößenabhängigkeit ist so zu deuten, daß die Korngrenze einen Bereich mit höherer Leitfähigkeit darstellt. Da mit zunehmender Korngröße die Korngrenzfläche abnimmt, nimmt auch die spezifische Leitfähigkeit ab. Diese nähert sich für wachsende Korngröße dem Wert für den Einkristall.

Bei den Aktivierungsenergien zeigen einige Konzentrationen keine Korngrößenabhängigkeit, einige eine Zunahme mit wachsender Korngröße. Eine Zunahme der Aktivierungsenergie läßt sich damit erklären, daß die Korngrenze einen Bereich höherer Energie darstellt. Mit steigender Korngröße nimmt dieser Bereich ab; die für die Leitungsvorgänge im Kristall insgesamt notwendige Aktivierungsenergie steigt und nähert sich immer mehr dem Wert für den Einkristall.

Um die Korngrößenabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergien quantitativ zu erfassen, müßte die Korngröße über einen größeren Bereich variiert werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergien wurde dadurch festgestellt, daß die Proben auf 7 μm mittlere Korngröße normiert wurden. Diese Werte wurden aus Abb. 44 und 45 für 7 μm entnommen. Wenn nur Einzelpunkte vorhanden waren oder Punkte zu eng beieinanderlagen, die nicht den 7 μm -Wert einschlossen, wurde eine mittlere Korngrößenabhängigkeit der Steigungen von $m = -0,08 (\mu\text{m})^{-1}$ bzw. $m = 0,1 \text{ eV}/\mu\text{m}$ angenommen.

Tabelle 9 zeigt die auf 7 μm normierten Werte.

Konz. Zusatz (g/o)	-log bei 1818K	-log bei 1315K	$E_{\text{Störst}}$ [eV]	E_{Eigen} [eV]
Al ₂ O ₃ rein	5,08	9,22	3,09	4,46
+0,01 ZnO	4,91	10,02	3,47	4,76
+0,10 ZnO	5,22	9,46	3,43	4,57
+1,00 ZnO	5,02	8,82	2,90	4,14
+0,01 NiO	4,80	9,43	3,55	4,67
+1,00 NiO	4,30	7,90	2,90	3,75

Tabelle 9: Auf 7 μm normierte Leitfähigkeitswerte und Aktivierungsenergien.

Die maximalen Fehler dürften $\pm 0,2$ für den Wert bei 1818 K und $\pm 0,4$ bei 1315 K sowie $\pm 0,1$ eV für die Aktivierungsenergien sein.

Die Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergien sind in Abb. 47 über den Logarithmen der Konzentrationen der Zusätze aufgetragen.

Es zeigt sich, daß sowohl mit ZnO als auch mit NiO bei kleinen Zusätzen eine Erniedrigung der Leitfähigkeit im Störstellenbereich bei 1315 K eintritt. Proben mit 1 g/o Zusatz haben eine deutlich größere Leitfähigkeit als reines Al₂O₃. Mit NiO-Zusatz ist das Minimum weniger ausgeprägt, und bei größeren Zusätzen ist die Leitfähigkeit geringer als mit ZnO-Zusatz. Im Eigenleitungs-
bereich bei 1818 K liegen die Schwankungen für ZnO innerhalb der Meßunsicherheit. Für NiO liegt die Leitfähigkeit mit 0,01 g/o Zusatz innerhalb der Meßunsicherheit beim Wert vom reinen Al₂O₃; mit 1 g/o NiO liegt die Leitfähigkeit deutlich höher.

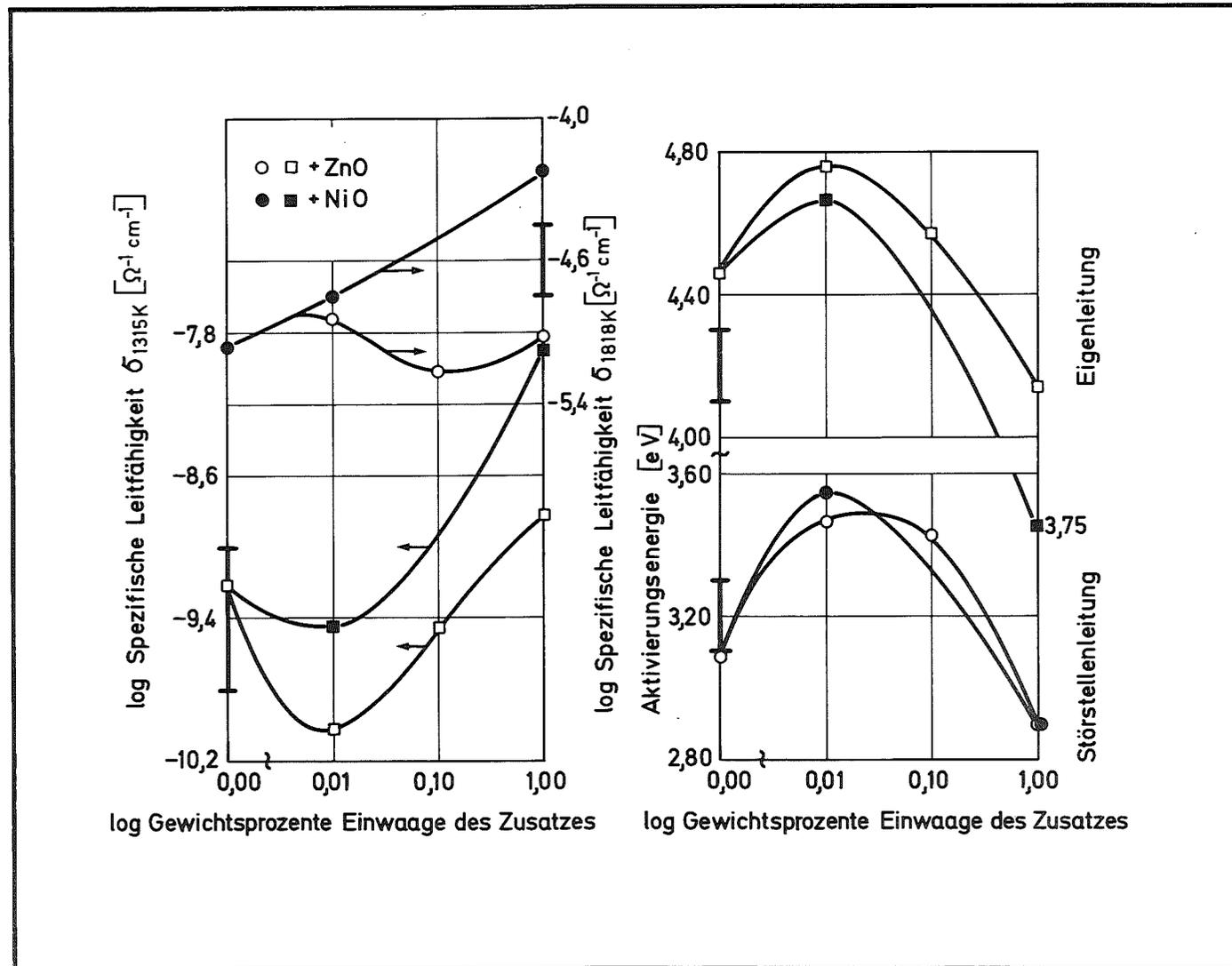


Abb. 46: Auf $7 \mu\text{m}$ normierte spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Zusatzkonzentration.

Bei den Aktivierungsenergien liegt sowohl im Störstellen- als auch im Eigenleitungsbereich mit beiden Zusätzen bei 0,01 g/o ein Maximum vor. Proben mit 1 g/o Zusatz haben eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als reines Al_2O_3 .

Das Auftreten von Extremwerten bei 0,01 g/o Zusatz im Störstellenbereich kann mit den Ergebnissen in den Abschnitten 5 und 6 verknüpft werden. Dort wurde gezeigt, daß mit ZnO die Lösungsgrenze bei 1800 K etwa 0,025 g/o beträgt, und bei NiO wurde aus Sinterdaten eine Lösungsgrenze zwischen 0,01 und 0,03 g/o erschlossen. Es zeigt sich somit, daß im Störstellenbereich die Abnahme der Leitfähigkeit und die Zunahme der Aktivierungsenergie mit dem Lösungsbereich des α - Al_2O_3 in etwa korrelieren.

Da die Meßpunkte für die elektrischen Werte soweit auseinanderliegen, kann die Lage der Extremalwerte nicht genau festgestellt werden. Im Eigenleitungsbereich dürften im einphasigen Bereich keine Konzentrationsabhängigkeiten auftreten. Die Maxima der Aktivierungsenergien für +0,01 g/o ZnO bzw. NiO bei 1818 K sind somit nicht verständlich.

In den untersuchten Bereichen von 3 - 11 μm und 0,00 - 1,00 g/o ruft die Variation der Korngröße etwa dieselben Effekte wie Veränderungen der Zusatzmengen hervor. Für Messungen der elektrischen Eigenschaften von Keramiken ist deshalb die Korngröße als Parameter zu beachten.

Im weiteren soll ein Vergleich mit einigen anderen Arbeiten durchgeführt werden (siehe Abb. 48). Die elektrische Leitfähigkeit von Al_2O_3 ist schon von einer Vielzahl von Autoren gemessen worden. Es wurden die 2-, 3-, 4-Elektrodenmethoden verwendet, es wurde mit Gleich- und Wechselstrom, in verschiedenen Atmosphären, mit Proben stark verschiedener Herstellungsart und Reinheit gearbeitet.

Die Arbeiten von MOULSON a. POPPER (47), ÖZKAN a. MOULSON (82) und BROOK, YEE a. KRÖGER (48) zeigten, daß nur eine spezielle 3-Elektrodenanordnung mit leitendem Schutzrohr richtige Messungen in Luft erlaubt, weil hier Ladungstransport über die Gasphase unterdrückt wird. So fanden BROOK und Mitarbeiter die bisher niedrigsten Leitfähigkeitswerte in Luft an Einkristallen in diesem Temperaturbereich.

Die Messungen von PETERS, FEINSTEIN a. PELTZER (83) mit Schutzring weisen ebenfalls auf den Einfluß der Gasphase auf die Meßresultate hin. Sie verwendeten einmal Luft und das andere Mal Helium, das eine höhere Ionisierungsenergie hat als O_2 und N_2 , als umgebendes Medium.

Es zeigte sich, daß die Werte in Helium tiefer lagen als in Luft. MOULSON u. POPPER konnten Abweichungen zu größeren $\bar{\sigma}$ -Werten von einer Geraden in der $\log \bar{\sigma} - 1/T$ -Darstellung, vor allem bei tieferen Temperaturen, auf Leitung durch die Gasphase zurückführen. Geringe Leitfähigkeit ist somit ein Hinweis auf richtige Messungen.

Die eigenen Ergebnisse zeigen die geringste Leitfähigkeit, die seither für Polykristalle gemessen wurde. Sie liegen nahe den Resultaten für Einkristalle, was vermutlich auf die große Reinheit der Ausgangssubstanz zurückzuführen ist. Die Kurvenäste verlaufen fast immer unterhalb der reinen Leitung durch die Gasphase, und es ist deshalb anzunehmen, daß der Kurvenverlauf nur wenig durch diese Fehlströme beeinflusst wird.

So wie die absoluten Werte der Leitfähigkeit streuen auch die Aktivierungsenergien: ÖZKAN und MOULSON geben 4,0 eV im Eigenleitungsgebiet der Einkristalle an. (Aus ihrem Diagramm sind aber etwa 4,8 eV zu entnehmen). Für Polykristalle geben sie rund 2,0 eV an. BROOK findet 2,9 eV für seine Einkristalle. Die höchsten Werte stammen von PAPPIS und KINGERY mit 5,5 eV oberhalb 1900 K. Die eigenen Messungen ergeben im Eigenleitungsgebiet $(4,46 \pm 0,1)$ eV für 7 μ m-Proben.

Nach dem Bändermodell für die elektrische Leitung entspricht die Aktivierungsenergie im Eigenleitungsgebiet dem halben Abstand des Valenzbandes vom Leitungsband, wenn man die Fermigrenze in erster Näherung in der Mitte zwischen beiden Bändern annimmt.

Die Bandabstände können auch auf optischem Wege gemessen werden. Bisher liegen Arbeiten an Einkristallen von GILLES (84), LOH (85) und DOUGLAS (86) vor. Der letztere hat außerdem theoretische Berechnungen vorgenommen. GILLES fand bei 1173 K einen Exitonübergang mit 7,0 eV. Dieser Zustand liegt nach den Messungen von LOH temperaturabhängig 0,9 eV tiefer als der tiefste im Leitungsband. LOH schätzte an Rubinen mit 4 g/o Cr_2O_3 aus seinen Reflektionsmessungen im Ultravioletten

einen Bandabstand von 10 eV ab. In der neuesten Arbeit von DOUGLAS wurden mit derselben Methode ebenfalls bei Raumtemperatur 9,9 eV gefunden. Diese Werte stellen vermutlich eine obere Grenze dar, da mit Temperaturerhöhung eine Verringerung des Bandabstandes eintritt. Andererseits ist anzunehmen, daß die publizierten Daten mit Aktivierungsenergien unterhalb etwa 4 eV nicht korrekt sind. Als mögliche Einflußfaktoren kommen Gasphasenleitung, Verunreinigungen und Polarisationserscheinungen in Frage. Die Gasphasenleitung erbrachte bei der eigenen Messung 3,42 eV und könnte deshalb bei nicht rohrgeschützten Anordnungen eine Erniedrigung der insgesamt gemessenen Aktivierungsenergie mit sich bringen. Verunreinigungen, die zweite Phasen bilden, setzen die Aktivierungsenergie ebenfalls herab, wie die Messungen zeigten.

Bei vielen Gleichstrommessungen wurde die Gültigkeit des Ohm'schen-Gesetzes vorausgesetzt, ohne es zu überprüfen. Messungen in Brückenschaltungen sind deshalb mit Zurückhaltung zu bewerten, weil nur mit einer und zwar sehr kleinen Spannung gearbeitet wurde. Die eigenen Resultate aber zeigen, wie oben ausgeführt wurde, daß gerade bei kleinen Spannungen starke nichtlineare Aufladungsvorgänge ablaufen. Diese sind widerstands- und damit auch temperaturabhängig.

Meiner Meinung nach können nur Messungen mit Spannungen größer etwa 50 V korrekte Widerstandswerte liefern. So dürfte sich auch die geringe Energie von BROOK und Mitarbeiter (2,9 eV) erklären, da sie nur mit 1,5 V Spannung gearbeitet haben. ÖZTAN (4,8 eV) verwendeten 85 V.

Die Störstellenleitung ist noch weniger vergleichbar als die Eigenleitung, da sie stark von den Herstellungsbedingungen der Proben abhängt. Auf eine Diskussion wird daher verzichtet.

Nun soll ein Vergleich mit anderen Arbeiten im Hinblick auf die Zusätze durchgeführt werden. MOULSON, PHILLIPS a. POPPER (46) fanden in Proben mit NiO-Zusatz bei 3 g/o ein Minimum der Leitfähigkeit bei 1270 K. Allerdings sind ihre Proben sehr unrein, und die Absolutwerte liegen um 3 - 4 Zehnerpotenzen oberhalb denjenigen vom reinsten Material.

Die Arbeit von VERNETTI und COOK (87) kann nicht betrachtet werden, weil alle Proben mit 1 g/o MgO versetzt wurden. Weitere Untersuchungen mit zweiwertigen Metalloxidzusätzen und speziell mit ZnO liegen nicht vor.

Qualitativ ergibt sich nach den oben ausgeführten eigenen Messungen Übereinstimmung mit MOULSON und Mitarbeitern; die unterschiedliche Lage des Maximums dürfte von der unterschiedlichen Probenreinheit herrühren. Über Aktivierungsenergien wurde für Al_2O_3 mit solchen Zusätzen noch nicht berichtet.

Um etwas in den Leitungsmechanismus einzudringen, wurde das Vorzeichen der Ladungsträger mit Hilfe von Thermospannungsmessungen bestimmt. Dazu wurden die Proben so im Ofen angebracht, daß längs ihrer Höhe ein Temperaturgradient herrschte. Das Vorzeichen der erzeugten EMK an der kälteren Elektrode und das Vorzeichen der Ladungsträger stimmen überein. Mit ansteigender Temperatur trat im untersuchten Bereich von 1200 bis 1800 K immer ein Übergang von negativen zu positiven Ladungsträgern auf. Interessant ist die Übergangstemperatur. In Abb. 47 ist diese Temperatur in Abhängigkeit von den Zusatzkonzentrationen dargestellt. Dabei wurde über alle Korngrößen bei einer Konzentration gemittelt. Je größer der Anteil des Zusatzes ist, desto tiefer erfolgt der Übergang von überwiegend negativen Ladungsträgern bei tiefen Temperaturen zu vorherrschend positiven bei höheren Temperaturen.

Die Einlagerung von zweiwertigen Metallkationen in das von Al^{3+} -Ionen gebildete Wirtsgitter entspricht einer Einführung von Akzeptoren. Dies führt zur Entstehung von Defektelektronen bei elektronischer Leitung oder von Leerstellen im Sauerstoffionengitter ($\text{Vo}\cdot\cdot$) bzw. Aluminiumzwischengitterionen ($\text{Al}_i^{3\cdot}$) bei ionischer Leitung.

Im Lösungsbereich bei 0,01 g/o Zusatz wird im Störstellenbereich durch die positiven Ladungsträger ein Teil der vorhandenen negativen Ladungsträger kompensiert, und die Leitfähigkeit nimmt ab. Im Eigenleitungsbereich verursachen die eingebrachten positiven Ladungsträger die Verschiebung der oben erwähnten Übergangstemperatur zu tieferen Temperaturen hin.

Die Leitfähigkeit der Spinelle muß nach den obigen Ergebnissen größer als diejenige von α - Al_2O_3 sein. Weiterhin muß angenommen werden, daß die Spinelle im Eigenleitungsbereich von Al_2O_3 positive Ladungsträger besitzen und so die negativen Ladungsträger der α -Phase schon bei tieferen Temperaturen kompensieren.

Die Temperaturen für den Vorzeichenwechsel der vorherrschenden Ladungsträger liegen im Eigenleitungsbe-

reich. Bei überwiegend ionischer Leitung wäre aber ein Wechsel von Anionen zu Kationen mit einer Änderung der Aktivierungsenergie verbunden. Deshalb muß ein Wechsel von Elektronen zu Defektelektronenleitung angenommen werden.

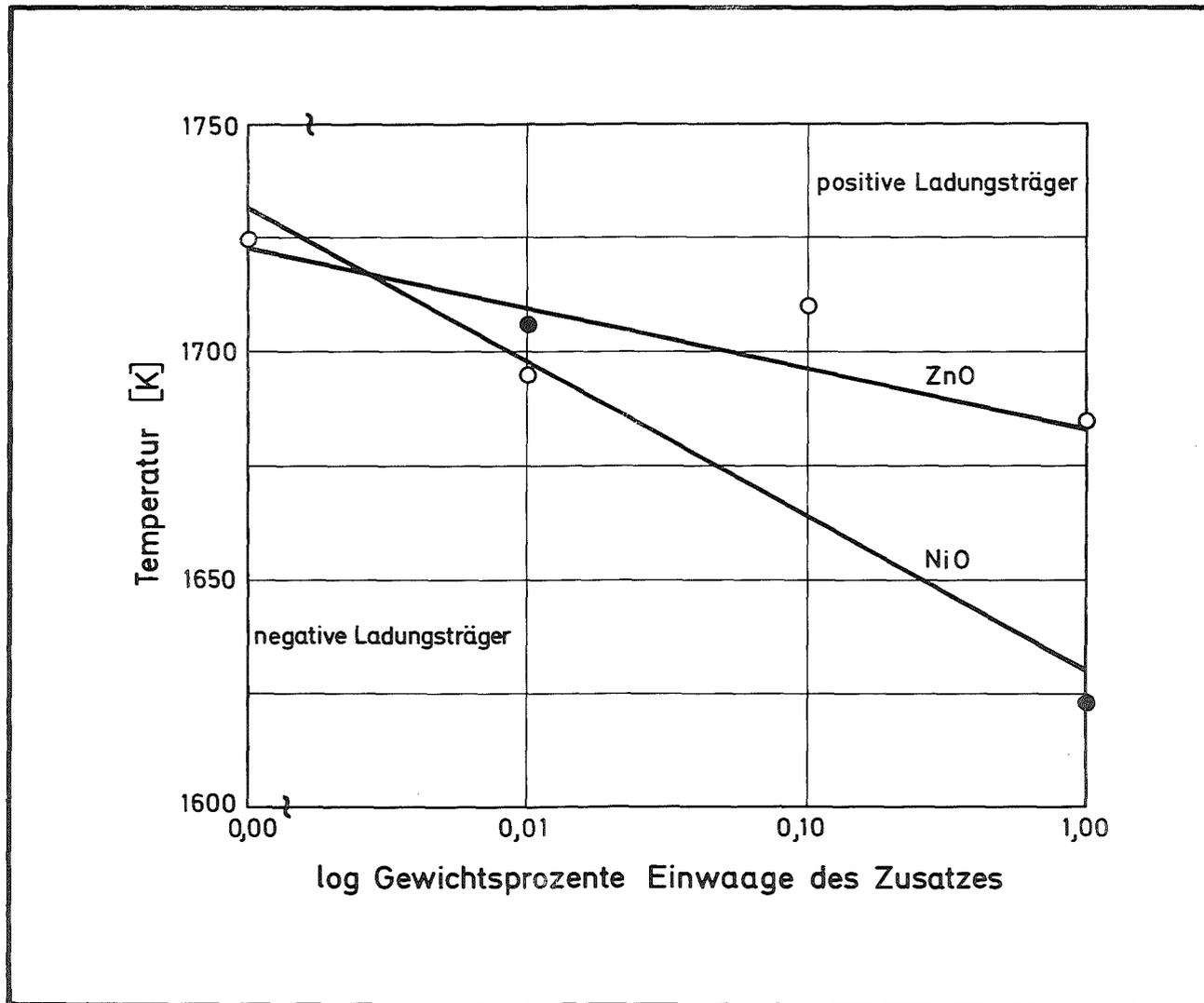


Abb. 47: Wechseltemperatur für die vorherrschenden Ladungsträger in Abhängigkeit von den Zusatzkonzentrationen.

Dies steht im Einklang mit von anderen Autoren durchgeführten Überführungsmessungen. Oberhalb 1650 K wurden bisher Überführungszahlen $< 0,1$ gemessen (44), (45) und auch positive Ladungsträger gefunden. Nur in der oben erwähnten Arbeit von BROOK und Mitarbeiter (48) mit Schutzrohr wurde von einer Überführungszahl 1 berichtet, die mit einer galvanischen Zelle gemessen worden ist. Sie fanden ebenfalls positive Ladungsträger.

In Abb. 48 ist die nach der NERNST-Einstein'schen Beziehung aus Diffusionsdaten (8) gewonnenen Leitfähigkeitskurve für Al^{3+} -Ionen mit aufgeführt.

$$\sigma_i = t_i \frac{D_i n_i z_i^2 e^2}{kT}$$

D_i = Diffusionskonstante

n_i = Ladungsträgerkonz.

z_i = Wertigkeit des Ions

e = Elementarladung

kT = Energieterm

t_i = Überführungszahl

Es wurde dabei angenommen, daß alle Ionen zum Stromtransport beitragen, die Ladung gleich $3e$ und $t = 1$ ist. Die erste und dritte Annahme sind nicht erfüllt, deshalb kann die eingezeichnete Kurve nur eine obere Grenze für die Kationenleitfähigkeit sein. Die seitherigen Messungen liegen dann noch deutlich darüber. Auch von dieser Abschätzung her kann die ionische Leitung nur einen Bruchteil der elektronischen ausmachen.

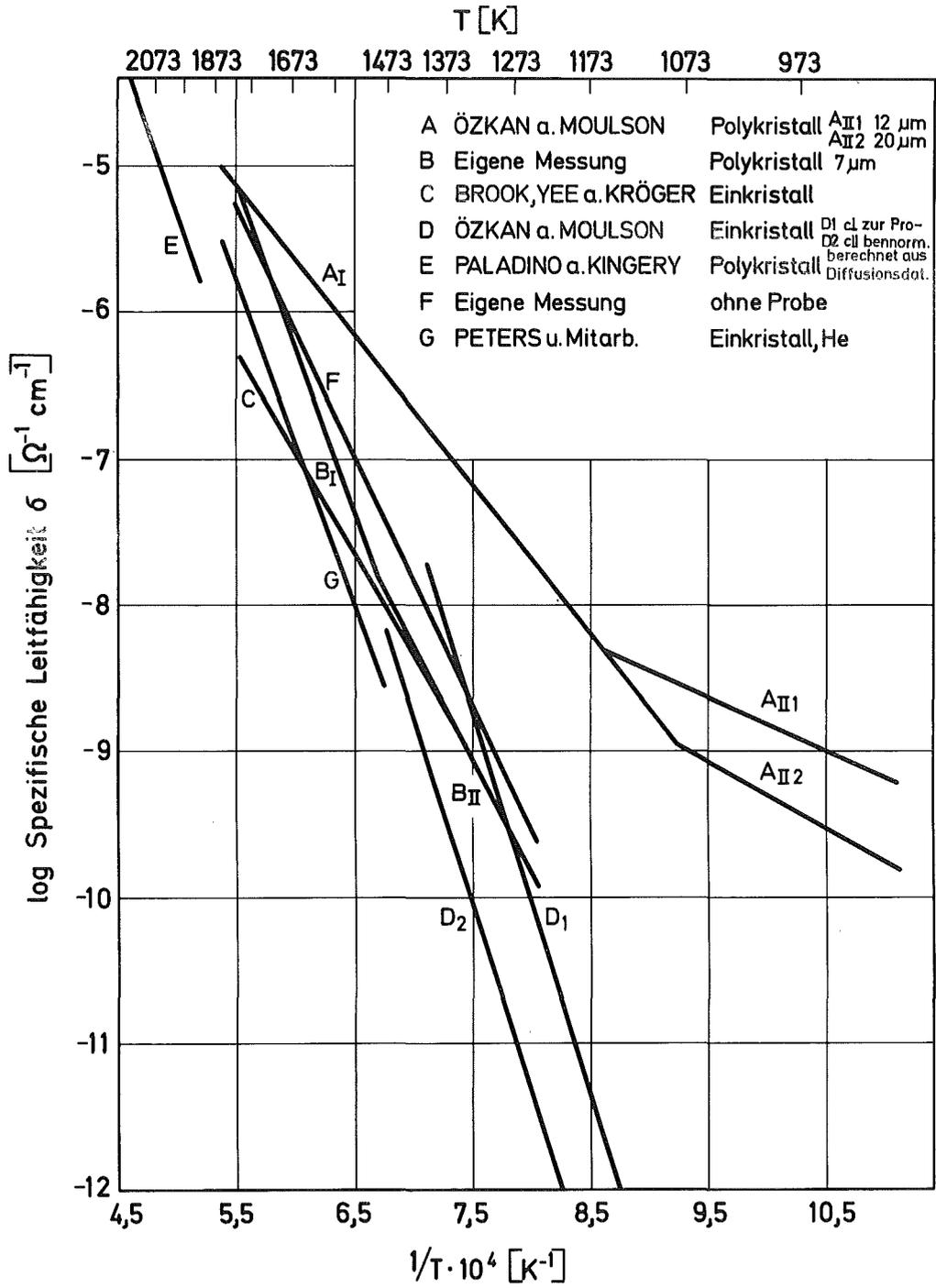


Abb. 48: Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Autoren von Al_2O_3 .

9. Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurden das Sinterverhalten sowie einige mechanische und elektrische Eigenschaften von Aluminiumoxidkörpern mit geringen Zink- und Nickeloxidzusätzen untersucht. Das Al_2O_3 -Ausgangspulver hatte eine Reinheit von 99,995 % und eine mittlere Teilchengröße von etwa $0,3 \mu\text{m}$.

Die Proben für die Untersuchung des Sinterverhaltens wurden durch Kaltpressen hergestellt. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften wurden größtenteils an heißgepreßten Proben untersucht.

2. Bei den Sinteruntersuchungen wurde die Abhängigkeit der Enddichte ρ_e von der Sinter Temperatur, der isothermen Sinterzeit, der Atmosphäre und von den Zusatzkonzentrationen bestimmt. Der Sinterverlauf wurde mit einem Dilatometer verfolgt. Neben der isothermen Sinterung wurde die Aufheizphase, während der bei Feinstpulvern ein großer Teil der Schwindung erfolgt, einer ausführlichen Analyse unterzogen.
3. Weiter wurden Gefügeuntersuchungen vorgenommen. Hauptsächlich wurde die mittlere Korngröße in Abhängigkeit von den oben erwähnten Sinterparametern bestimmt.
4. Es ergab sich Folgendes:

ZnO fördert das Sintern in den Anfangsstadien, NiO hemmt es. In den Spätstadien ist die Verdichtung mit NiO -Zusatz besser als mit ZnO .

Das Maximum der Enddichte liegt sowohl mit ZnO als auch mit NiO zwischen 0,10 und 1,00 g/o Einwaage des Zusatzes. Es zeigte sich, daß der Sinterverlauf in der Übergangsphase von einem durchgehenden Porenskelett zu isolierten Proben von entscheidender Bedeutung für die Größe der Enddichte und das entstehende Gefüge ist. NiO -Zusätze ergeben Sinterkörper mit kleinerer Korngröße als ZnO -Zusätze. Im Sauerstoff sind die Korngrößen geringer als im Vakuum.

5. Auf chemisch analytischem Wege wurde die Löslichkeit der α - Al_2O_3 Phase für ZnO bestimmt. Es ergab sich 0,025 g/o ZnO bei 1773 und 1873 K. Es ließ sich zeigen, daß Sinterverhalten und Löslichkeitsgrenze miteinander gekoppelt sind.
6. Als mechanische Eigenschaften wurden die Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur und 1273 K sowie die Härte zwischen 1273 und 1873 K gemessen. Als Parameter wurden die Konzentrationen der Zusätze und die mittlere Korngröße verwendet. Die Korngrößenabhängigkeit wurde nach der HALL-PETCH-Beziehung dargestellt. Die höchsten Biegebruchwerte traten bei reinem Al_2O_3 und mit +1 g/o ZnO versetzten Proben auf. Der Spitzenwert lag bei $55 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$.
7. Gefügeuntersuchungen zeigten die Bedeutung der Form von eingelagerten zweiten Phasen bei verschiedenen Temperaturen. Zn- Al_2O_4 -Spinellkörner mit länglicher Form behindern die Rißausbreitung und ergeben hohe Biegebruchfestigkeiten bei Raumtemperatur. Bei 1273 K ist der Effekt durch die Gestaltveränderung der Spinellphase verschwunden. Aufnahmen mit dem Elektronenrastermikroskop gaben Aufschlüsse über den Anteil an transkristallinen Bruchflächen.
8. Die Härtemessungen ergaben einen Härteabfall mit zunehmender Korngröße. Sowohl ZnO- als auch NiO-Zusätze erniedrigen die Härte. Der höchste Wert für reines Al_2O_3 mit $\bar{K} = 3 \mu\text{m}$ ist bei 1873 K etwa $140 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$. Insgesamt zeigten die mechanischen Untersuchungen die Bedeutung der Korngrenzen für die Festigkeit dieser Keramiken.
9. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit Gleichspannung mit einem 3-Elektroden-Schutzrohrsystem durchgeführt. Es wurde unter einem Vakuum von etwa 10^{-5} bar gearbeitet.

Die Versuche ergaben für die spezifische Leitfähigkeit den typischen Verlauf für Halbleiter mit Störstellen- und Eigenleitungsbereich. Die Leitfähigkeit erwies sich als stark Korngrößenabhängig. Mit zunehmender Korngröße nahm die Leitfähigkeit ab. Die Werte für reines Al_2O_3 liegen

nur knapp oberhalb denjenigen für Einkristalle. Die Aktivierungsenergie im Eigenleitungsbereich liegt für reines Al_2O_3 bei 4,4 eV, das ergibt einen Abstand zwischen dem Valenz- und Leitungsband von etwa 8,8 eV.

Die Leitfähigkeit zeigt bei 0,01 g/o der Zusätze im Störstellenbereich ein Minimum, die Aktivierungsenergien zeigen ein Maximum.

10. Als Schlußfolgerung ergibt sich:

Eine Erhöhung der Festigkeit von Al_2O_3 ist durch die Verwendung von sehr reinem Pulver möglich. Alle Beimengungen führen, vor allem im Hochtemperaturbereich, zu einer Verschlechterung.

Sehr reines Pulver führt auch zu niedrigen Leitfähigkeitswerten. Eine weitere Erniedrigung der Leitfähigkeit ist durch geringe Zusatzanteile möglich.

Kontrolliertes Gefüge läßt eine weitere Steigerung der Festigkeit oder eine Erniedrigung der Leitfähigkeit erwarten.

Das Sintern unter Sauerstoff erweist sich als günstig im Hinblick auf die Erzielung von kleinem Korn. Dem Übergang vom zweiten zum dritten Sinterstadium ist stärkere Beachtung im Ablauf des Sintervorgangs zu schenken.

Literatur

1. W.J. Smothers und H.J. Reynolds, Sintering and Grain Growth of Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 37 (1954) 588 - 595
2. H.P. Cahoon und C.J. Christensen, Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 39 (1956) 337 - 344
3. J.T. Jones, P.K. Maitra und J.B. Cutler, Role of Structural Defects in the Sintering of Alumina and Magnesia, J. of The Am. Cer. Soc. 41 (1958) 353 - 357
4. R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids: II, Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts, J. of Appl. Phys. 32 (1961) 793 - 799
5. R.L. Coble, Sintering of Alumina: Effect of Atmospheres, J. of The Am. Cer. Soc. 45 (1962) 123 - 127
6. R.L. Coble, USP 3026210 (1962)
7. Y. Oishi und W.D. Kingery, Self-Diffusion of Oxygen in Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide, The J. of Chem. Phys. 33 (1960) 480 - 486
8. A.E. Paladino und W.D. Kingery, Aluminum Ion Diffusion in Aluminum Oxide, The J. of Chem. Phys. 37 (1962) 957 - 962
9. D.L. Johnson und I.B. Cutler: Diffusion Sintering: II, Initial Sintering Kinetics of Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 46 (1963) 545 - 550
10. J.R. Keski und I.B. Cutler, Effect of Manganese Oxide on Sintering of Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 48 (1965) 653 - 54
11. R.D. Bagley, I.B. Cutler und D.L. Johnson, Effect of TiO_2 on the Initial Sintering of Al_2O_3 , J. of The Am. Cer. Soc. 53 (1970) 136 - 141
12. B.Ya. Pines, Uspektu Fiz. Nauk 52 (1954) 501 (Übersetzung in engl. AEC-TR 5563, 2/15, 1963)

13. W.D. Kingery und M. Berg, Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion, *J. of Appl. Phys.* 26 (1955) 1205 - 1212
14. R.L. Coble, Initial Sintering of Alumina and Hermatite, *J. of The Am. Cer. Soc.* 41 (1958) 55 - 62
15. R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids: I, Intermediate and Final State Diffusion Models, *J. of Appl. Phys.* 32 (1961) 787 - 792
16. H. Ichinose und G.C. Kuczynski, Role of Grain Boundaries in Sintering, *Acta. Met.*, 10 (1962) 209 - 213
17. D.L. Johnson und I.B. Cutler, Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts, *J. of The Am. Cer. Soc.* 46 (1963) 541 - 545
18. D.L. Johnson und T.M. Clarke, Grain Boundary and Volume Diffusion in the Sintering of Silver, *Acta Met.* 12 (1964) 1173 - 1179
19. F. Thümmeler und W. Thomma, The Sintering Process, *Metallurgical Reviews*, 12 (1967), Nr. 115, 69-122
20. D.L. Johnson, New Method of Obtaining Volume, Grain Boundary and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 192 - 200
21. V.A. Ivensen, Phenomenological Analysis of the Densification Kinetics of Metal Powders During Sintering, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Heft 5 - 8 (1970)
23. W.S. Young, S.T. Rasmussen und I.B. Cutler, Determination of an Effective Viscosity of Powders as a Function of Temperature, in Ultra-fine-Grain Ceramics, S. 185 - 202, *Proc. of the 15th Sagamore Army Materials Research Conference*, Hrgb. J.J. Burke, N.L. Reed und V. Weiss, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y., 1970
24. P.J. Jorgensen und J.H. Westbrook, Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final-Stage Sintering of Alumina, *J. of The Am. Cer. Soc.* 47 (1964) 332 - 338

25. P.J. Jorgensen, Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in Al_2O_3 , J. of The Am. Cer. Soc. 48 (1965) 207 - 210
26. M.O. Warman und D.W. Budworth, Criteria for the Selection of Additives to Enable the Sintering of Alumina to Proceed to Theoretical Density, Trans. Brit. Cer. Soc. 66 (1967), 253 - 264
27. S.K. Roy und R.L. Coble, Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide, J. of The Am. Cer. Soc. 51 (1968) 1 - 6
28. G.E. Mangsen, W.A. Lambertson und B. Best, Hot Pressing of Aluminum Oxide, J. of The Am. Cer. Soc. 43 (1960) 55 - 59
29. R.M. Spriggs und T. Vasilos, Effect of Grain Size on Transverse Bend Strength of Alumina and Magnesia, J. of The Am. Cer. Soc. 46 (1963) 224 - 228
30. R.M. Spriggs, J.B. Mitchell und T. Vasilos, Mechanical Properties of Pure, Dense Aluminum Oxide as a Function of Temperature and Grain Size, J. of The Am. Cer. Soc. 47 (1964) 323-327
31. E.M. Passmore, R.M. Spriggs und T. Vasilos, Strength-Grain Size-Porosity Relations in Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 48 (1965) 1 - 7
32. R.M. Spriggs, T. Vasilos und L.A. Brisette, Grain Size Effects in Polycrystalline Ceramics, In Materials Science Research, Vol. 3, S. 313 - 344, Ed. W.W. Kriegel und Palmour III Plenum Press, New York 1966
33. H. Claussen und H.E. Exner, Möglichkeiten zur Verstärkung keramischer Werkstoffe, Keramische Zeitung 21 (1969) 800 - 802 und 22 (1970) 35 - 38
34. A.A. Griffith, Trans. Roy Soc. 221 (1920) 163
35. E. Orowan, Repts. Prog. Phys. 12 (1948) 185
36. S.C. Carniglia, Grain Boundary and Surface Influence on the Mechanical Behavior of Refractory Oxides- Experimental and Deductive Evidence, in Materials

- Science Researche, Vol. 3, S. 425 - 471, Ed. W.W. Kriegel und Palmour III, Plenum Press, New York 1966
37. S.C. Carniglia, Reexamination of Experimental Strength - vs - Grain-Size Data for Ceramics, J. of The Am. Cer. Soc. 55 (1972) 243 - 247
 38. R.W. Davidge u. G. Tappin, The Effective Surface Energy of Brittle Materials, J. of Materials Science 3 (1968) 165 - 173
 39. P.L. Gutshall und G.E. Gross, Observations and Mechanisms of Fracture in Polycrystalline Alumina, Engineering Fracture, Mechanics 1 (1969) 463 - 471
 40. J.H. Westbrook, The Temperature Dependence of Hardness of some Common Oxides, Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 3 (1966) 47 - 57
 41. R.D. Koester und D.P. Moak, Hot Hardness of Selected Borides, Oxides and Carbides to 1900°C, J. of The Am. Cer. Soc., 50 (1967) 290 - 296
 42. J. Cohen, Electrical Conductivity of Alumina, Am. Cer. Soc. Bulletin, 38 (1959) 441 - 446
 43. J. Pappis und W.D. Kingery, Electrical Properties of Single Crystal and Polycrystalline Alumina at High Temperatures, J. of The Am. Cer. Soc. 44 (1961) 459 - 464
 44. W.D. Kingery und G.E. Meiling, Transference Number Measurement for Aluminum Oxide, J. of Appl. Phys. 32 (1961) 556
 45. T. Matsumura, The Electrical Properties of Alumina at High Temperatures, Canadian J. of Phys. 44 (1966) 1685 - 1698
 46. A.J. Moulson, W.R. Phillips und P. Popper, Interaction Between Metals and Ceramics at High Temperature, its Effects on Electrical Insulation. Special Ceramics 1964, S. 199 - 219, Ed. P. Popper, Academic Press London a. New York, 1965
 47. A.J. Moulson und P. Popper, Problems Associated with the Measurement of the Volume Resistivity of Insulating Ceramics at High Temperature, Proc. of the Brit. Cer. Soc. 10 (1968) 41 - 50

48. R.J. Brook, J. Yee und F.A. Kröger, Electro-mechanical Cells and Electrical Conduction of Pure and Doped Al_2O_3 , J. of The Am. Cer. Soc. 54 (1971) 444 - 451
49. Alumine "Exal" Ultra pure A6R der Firma Le Rubis Synthétique Des Alpes, 38-Jarrie-France
50. Zinkweiß Pharma der Zinkweiß-Handelsgesellschaft MBH, 42 Oberhausen
51. NiO der Koch-Light Laboratories LTD, Colnbrook, Bucks. England
52. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ der Firma Riedel-De-Haen AG., Seelze-Hannover
53. ASTM Standards D 257 - 66
54. VDE 0335/ 7.56
56. Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials, Pergamon Press, 1961
57. H.E. Exner, G. Petzow, Gefügeuntersuchungen mit neuen Methoden der stereometrischen Analyse, Forschungsbericht K 67 - 92
58. C.S. Smith a. L. Guttman, Measurement of Internal Boundaries in Three-Dimensional Structures By Random Sectioning, Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953) 81
59. E. Heyn, Metallographist, 6 (1903) 37
60. Levin, Robbins, Mc. Murdie, Phase Diagrams for Ceramists 1961
61. A.M. Lejus, Sur La Formation A Hautes Température de Spinelles Non Stoechiométriques et de Phases Dérivées, Rev. Hautes Tempér. et Réfract. I (1964) 53 - 95
62. Ondracek, Splichal, Cermets in Zustandsdiagrammen Ber. der Deutschen Keram. Gesellschaft 48 (1971) 343 - 354
63. ASTM-Standards, 1965

64. J.H. Westbrook, Analysis of the Nature of Grain Boundaries in Ceramics, in Ceramic Microstructure, ed. Fulrath a. Pask, J. Wiley a. Sons, New York, 1968
65. J.E. Burke, Grain Growth, in Ceramic Microstructures S. 681 - 701, Hrgb. R.M. Fulrath und J.A. Pask, J. Wiley & Sons, Inc. New York 1968
66. T.K. Gupta, Possible Correlation Between Density and Grain Size During Sintering, J. of The Am. Cer. Soc. 55 (5) (1972), 276 - 277
67. D.T. Livey, zitiert von R.L. Coble, Development of Microstructure in Ceramic Systems, in Ceramic Microstructures S. 658 - 680, Hrgb. R.M. Fulrath u. J.A. Pask, John Wiley & Sons, Inc. New York 1968
68. W.J. Cahn, The Impurity-Drag. Effect in Grain Boundary Motion, Acta Metallurgica 10 (1962) 789 - 798
69. C. Zener, berichtet in C.S. Smith, Trans. AIME 175 (1949) 15
70. N.A. Haroun und O.W. Budworth, Modifications to the Zener Formula for Limitation of Grain Size. J. of Materials Science 3 (1968) 326 - 328
71. D.A. Venkatu und D.L. Johnson, Analysis of Sintering Equations Pertaining to Constant Rates of Heating, J. of The Am. Cer. Soc. 54, (1972) 641
72. D.L. Johnson und L. Berrin, Grain Boundary Diffusion in the Sintering of Oxides, Sintering and Related Phenomena, Proc. of the International Conference held in June 1965 at the University of Notre Dame, S. 445 - 470
73. P. Weimar, Diss. Uni, Karlsruhe, 1969
74. Zwick Universalprüfgerät
75. K. Kleefeld, Warmhärte von UAl_3 , Studienarbeit 1968
76. J.B. Wachtman, Mechanical Properties of Ceramics: An Introductory Survey, Am. Cer. Soc. Bulletin 46 (1967) 756 - 774

77. A.H. Heuer, Transgranular and Intergranular Fracture in Polycrystalline Alumina, J. of The Am. Cer. Soc. 52 (1969) 510
78. D. Tabor, The hardness of metals, Oxford, Clarendon Press, 1951
79. B.J. Hockey, Plastic Deformation of Aluminum Oxide by Indentation and Abrasion, J. of the Am. Cer. Soc., 54 (1971) 223 - 231
80. A.S. Darling, G.L. Selman und R. Rushford, Platinum and Refractory Oxides, Platinum Metal Review 14 (1970) 56 - 60
81. ASTM-Standard
82. O.T. Özkan u. A.J. Moulson, The electrical Conductivity of single-crystal and polycrystalline aluminum oxide, Brit. J. Appl. Phys. 3 (1970) 983 - 987
83. D.W. Peters, L. Feinstein und C. Peltzer, On the High-Temperature Conductivity of Alumina, J. of Chem. Phys., 41 (1965) 2345 - 46
84. A. Gilles
J. Phys. Radium 13 (1952) 247 - 250
85. E. Loh, Ultraviolet Reflectance of Al_2O_3 , SiO_2 and BeO , Solid State Communications 2 (1964) 269 - 272
86. F.C. Douglas, Energy Band Structure of Aluminum Oxide, Diss. Abstracts International 31 (1970) 1483-B
87. R.A. Verneti und R.L. Cook, Effect of Metal Oxide Additions on the High Temperature Electrical Conductivity of Alumina, J. of The. Am. Cer. Soc. 49 (1966) 194 - 199
88. G.M. Schwab und A. Krebs, Messung und Theorie der Warmhärte von Übergangsmetallkarbiden, insbesondere von Tantalkarbid, Planseeberichte für Pulvermetallurgie 19 (1971) 91 - 110

<u>Verzeichnis der Abbildungen</u>	<u>Seite</u>
1. Al_2O_3+1 g/o ZnO, 98 % th.D., 500-fach	9
2. Al_2O_3+1 g/o NiO als Oxid zugemischt, 99 % th.D., 200-fach	9
3. Al_2O_3+1 g/o NiO als Nitrat zugemischt, 99 % th.D., 200-fach	9
4. Al_2O_3+1 g/o NiO, 97 % th.D., $\bar{K} = 6,9 \mu\text{m}$, 500-fach	11
5. $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01$ g/o ZnO ungeglüht, 500-fach	14
6. $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01$ g/o ZnO 1d geglüht, 500-fach	14
7. Al_2O_3+1 g/o ZnO ungeglüht, 500-fach	15
8. Al_2O_3+1 g/o ZnO 1d geglüht, 500-fach	15
9. Die Enddichte ϱ_e in Abhängigkeit von der ZnO-Konzentration	27
10. Die Enddichte ϱ_e in Abhängigkeit von der NiO-Konzentration	28
11. Relative Schwindung = f (T) u. f (t) für ZnO-Zusätze	29
12. Relative Schwindung = f (T) u. f (t) für NiO-Zusätze	30
13. Relative Schwindungsdifferenzen $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Konz}} - \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = f(T)$ u. f (t) für ZnO-Zusätze	31
14. Relative Schwindungsdifferenzen $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Konz}} - \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = f(T)$ u. f (t) für NiO-Zusätze	32
15. Logarithmus der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für ZnO-Zusätze	36
16. Logarithmus der relativen Schwindung in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für NiO-Zusätze	37

	Seite
17. Mittlere Korngröße = f (Konz) für ZnO-Zusätze	40
18. Mittlere Korngröße = f (Konz) für NiO-Zusätze	41
19. Al ₂ O ₃ rein, 96,5 % th.D., $\bar{K} = 13,9 \mu\text{m}$, 500-fach	42
20. Al ₂ O ₃ +1 g/o ZnO, 98 % th.D., $\bar{K} = 7,9 \mu\text{m}$, 500-fach	42
21. Al ₂ O ₃ +0,10 g/o NiO, 98 % th.D., $\bar{K} = 2,7 \mu\text{m}$, 1000-fach	42
22. Al ₂ O ₃ +5 g/o NiO, thermisch geätzt, 1000-fach	43
23. Beziehungen zwischen dem Kornwachstumsexponenten n und einigen Schwindungsdaten	48
24. Das Phasendiagramm des Systems NiO-Al ₂ O ₃ nach (61)	49
25. Konzentrationsabhängige Schwindungen in den einzelnen Sinterphasen	55
26. Beziehungen zwischen den relativen Schwindungen in den einzelnen Sinterphasen	57
27. Aktivierungsenergien beim Sintern mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit	65
28. $\log \tilde{\zeta}_{bB}$ in Abhängigkeit von $\log \bar{K}$	74
29. $\tilde{\zeta}_{bB}$ in Abhängigkeit von $\bar{K}^{-1/2}$	75
30. Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte bei T = 1273, 1473, 1573, 1673, Al ₂ O ₃ +0,01 g/o ZnO	79
31. Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte bei T = 1273, 1473, 1573, Al ₂ O ₃ +1,00 g/o ZnO und bei T = 1873 K für Al ₂ O ₃ +0,01 g/o ZnO	80
32. Eindrücke zur Bestimmung der Vickershärte bei 1673 und 1873 K, Al ₂ O ₃ +1,00 g/o ZnO	81

33. Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für reines Al_2O_3 und für $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01$ g/o ZnO	82
34. Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Al}_2\text{O}_3+0,10$ g/o und $\text{Al}_2\text{O}_3+1,00$ g/o ZnO	83
35. Logarithmus der Härte in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Al}_2\text{O}_3+0,01$ g/o und $\text{Al}_2\text{O}_3+1,00$ g/o NiO	84
36. Härtewerte bei 1873 K und Temperaturexponent in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße	85
37. Rauhtiefenmessung für Biegebruchproben	88
38. Schliffbild einer Heißpreßprobe mit 1 g/o ZnO	90
39. Aufnahmen von Bruchflächen mit dem Elektronenrastermikroskop	91
40. Aufnahmen von Bruchflächen mit dem Elektronenrastermikroskop	92
41. Auf 7 μm normierte Härte und Temperaturexponent in Abhängigkeit von der Zusatzkonzentration	95
42. Aufbau der Meßapparatur für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit	99
43. Schaltskizze für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit	101
44. Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße für ZnO-Zusätze	107
45. Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße für NiO-Zusätze.	108
46. Auf 7 μm normierte spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Zusatzkonzentration	111

	Seite
47. Wechseltemperatur für die vorherrschenden Ladungsträger in Abhängigkeit von den Zusatzkonzentrationen	117
48. Werte der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener Autoren von Al_2O_3	119

<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	<u>Seite</u>
1. Versuchsparameter bei den Sinteruntersuchungen	20
2. Anteil der Zusätze nach dem Sintern	21
3. Aktivierungsenergien für den Hoch- und Tieftemperaturbereich beim Sintern	34
4. Werte für die Kornwachstumskoeffizienten n und \bar{K} (1) für verschiedene Zusatzkonzentrationen und Temperaturen	46
5. Daten für die Heißpreßproben	72
6. Biegebruchwerte bei 1273 K im Vergleich zu Raumtemperaturdaten	76
7. Konstanten aus der HALL-PETCH-Beziehung	86
8. Bestimmungsgrößen aus den Leitfähigkeitsmessungen	105
9. Auf 7 μm normierte Leitfähigkeitswerte und Aktivierungsenergien für die einzelnen Zusatzkonzentrationen	110