

Materialwissenschaft III a - Technologie der Werkstoffherstellung

Teil 3: Pulvermetallurgie / Sintertechnik

Dozent: Prof. Rödel

Inhaltsverzeichnis:

Historie	2
Formgebung	4
Trockene Formgebung: Uniaxiales und kaltisostatisches Pressen	5
Schlickergießen	7
Foliengießen	9
Spritzgießen	9
Extrusion	10
Trocknen	10
Sintern	11
Sinterstadien	13
Thermodynamik	14
Kinetik	16
Kontinuumsmechanische Beschreibung	20
Sintern dünner Filme	22
Flüssigphasensintern	23

25. November 2008

8:45 Uhr: Vorstellung:
Firma Element 6

3 Wocheneinheiten: I. Formgebung: trockene Masse
Viskoplastische Masse
Feuchte Masse
ohne Druck
mit Druck

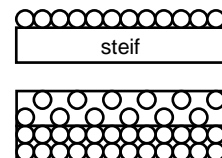
II. Sintern (Festphasensintern)

Heißpressen

Heißisostatisches Pressen

Kontinuumsmechanische Beschreibung:

Sintern dünner Filme, Kosintern



III. Flüssigphasensintern

Mikrowellensintern

Lasersintern → „rapid prototyping“

Verbundwerkstoffe:

SPS: „spark plasma sintering“; FAST: „field-assisted sintering t.

Historie

Urzeit: Sintern von Ton vor 3000 B.C.

Ägypter sintern Metall/Keramik ~ 3000 B.C.

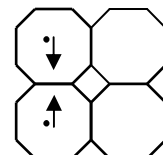
Anfänge (1890 – 1930): Heißgepresstes Pt für Laborausüstung

Sintern von W für Lampenfilamente

Elektrische Isolatoren

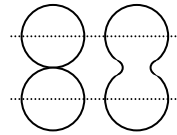
1946: 2 Theorien: · Poren verschwinden durch viskoses Fließen

· Poren verschwinden, indem sie sich in Leerstellen
gequantelt im Kristall auflösen



Erstes Verständnis (1960 – 1985): Modelle für Sintern zweier Kugeln

Verdichtung und Vergrößerung



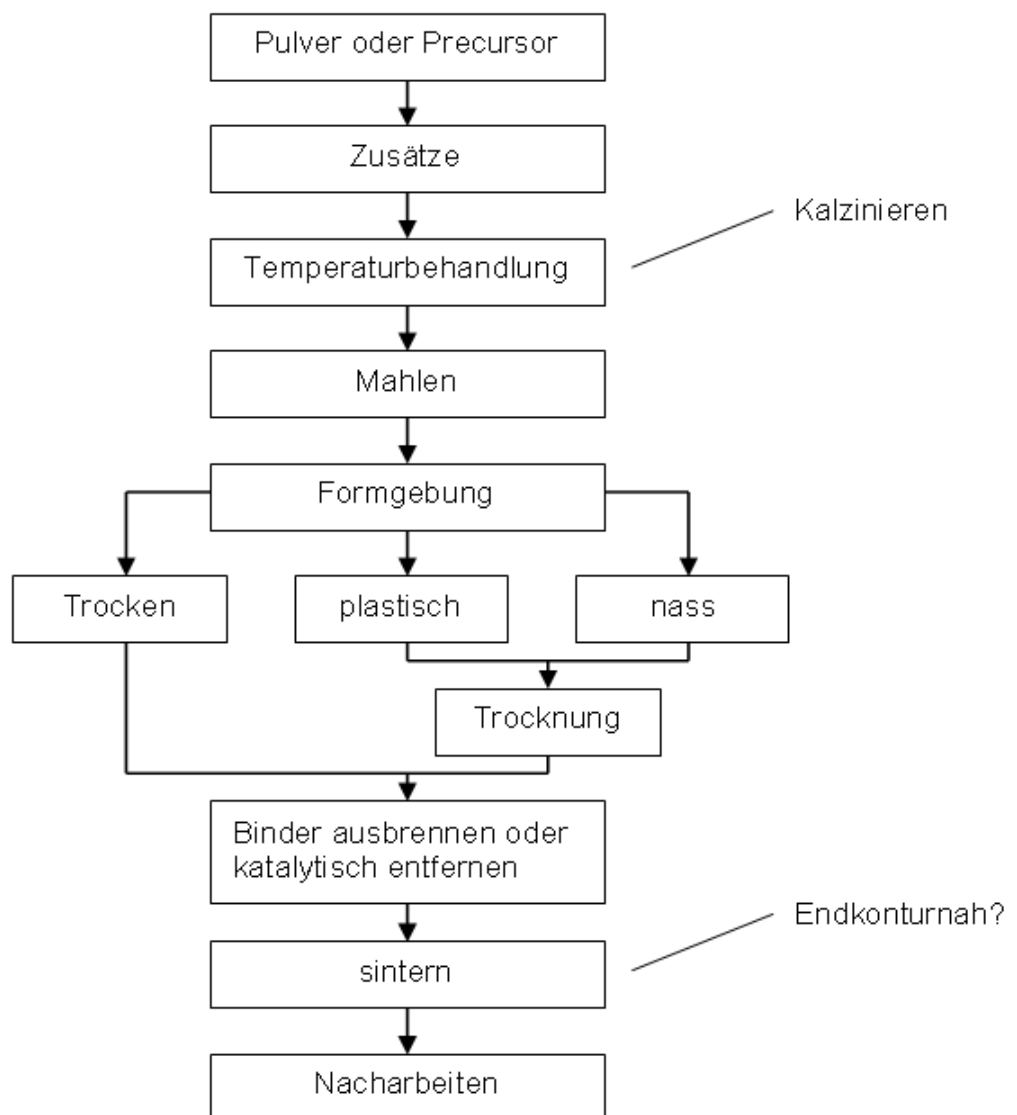
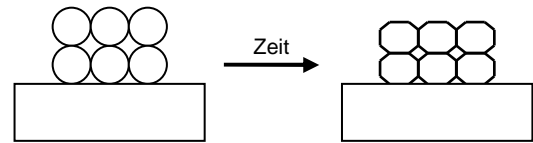
Neuzeit (ab 1985): Kontinuumsmechanische Beschreibung

Numerische Simulation

Neue Sintertechnologien

Anisotropie des Sinterns

(statt 3 Größen → 7 Größen)



Review

- shaping + drying
- solid state sintering + theory of sintering
- liquid phase sintering, pressure-assisted sintering, sintering under constraint, microwave sintering, field-assisted sintering

History: powder → mixing-calcination → shaping → drying → sintering - grinding

Formgebung

Zusätze:

Heute:
 - Pressen
 - Schlickergießen
 - Foliengießen
 - Extrusion
 - Spritzgießen

Methode,
 Zusammensetzung,
 Bauteil, Vorteile,
 Nachteile

Methode	Binder	Plastifizierer	Dispersionsmittel	Gleitmittel
Uniaxiales Pressen	X			X
Kaltisostatisches Pressen	X			
Schlickergießen	X		X	
Foliengießen	X	X	X	
Extrusion	X			X
Spritzgießen	X	X		X

Trockene Formgebung: Uniaxiales und kaltisostatisches Pressen

Theoretische Packungsdichte (%) f (Größenverteilung)

Einfach kubisch:	52
krz	68
kfz, hdp	74

Praxis: Lose Schüttung: 20-40

Nach Pressen: 50-60

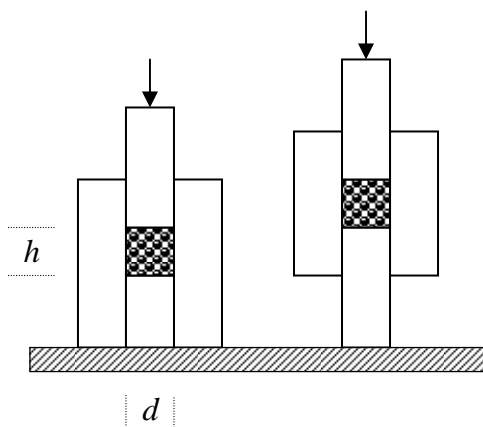
Monomodal: 55%

Ideal: 70%

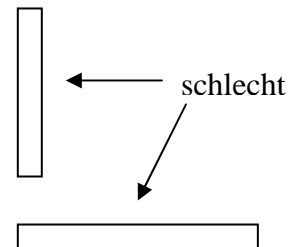
Uniaxiales Pressen:

Einseitiges Pressen

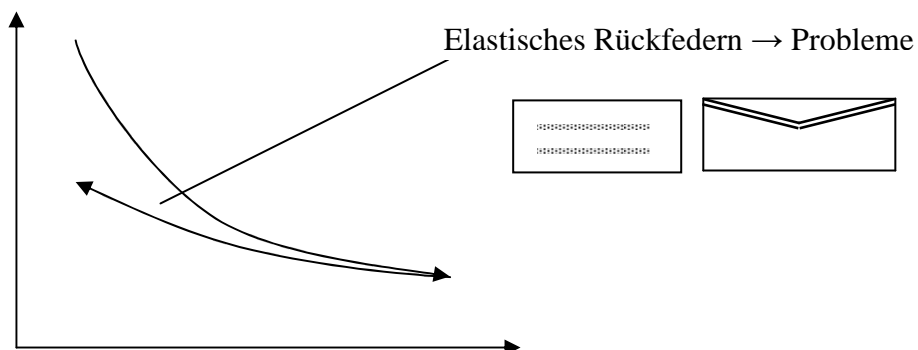
doppelseitiges Pressen



Ideale Geometrie:
h nicht zu groß
d nicht zu klein



z.B. Porzellan

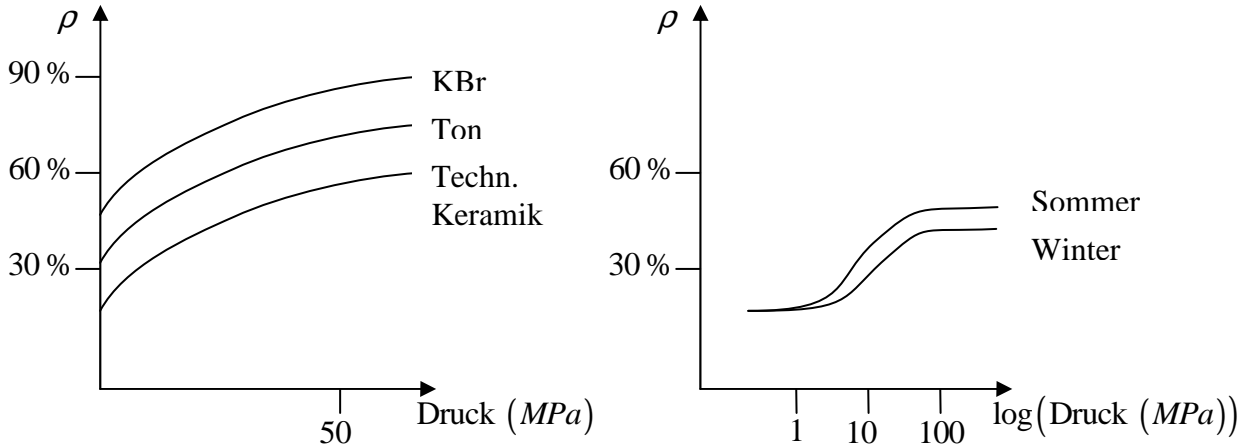


Evtl. danach kaltisostatisches Pressen oder nur kaltisostatisches Pressen

Typische Drücke:

< 40 MPa Porzellan

< 100 MPa technische Keramik



Kaltisostatisches Pressen: Drücke: 50 – 500 MPa

Vorform in Folie einschweißen

Druck über Ölbad

Zusätze: Binder: Polyvinylalkohol ~ 1 %

Gleitmittel für Matrize: Stearate + Wachse

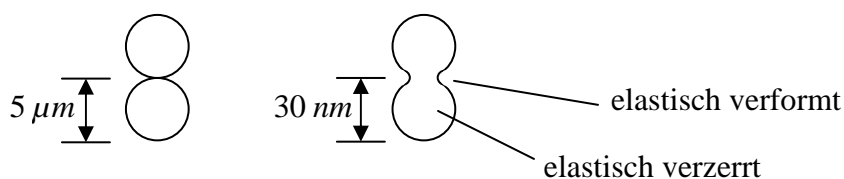
Typische Grünkörperfestigkeit: ~ 1 MPa

→ Außer: Bindergehalt von Korngröße abhängig

Grad der Agglomeration = f (Korngröße)

Grobes Pulver: z.B. Al_2O_3 : $5 \mu m$, nicht agglomeriert, keine Grünkörperfestigkeit

Nach Pressen: 30 nm Korngröße, stark agglomeriert



Je reiner nanokristalline Körner, desto stärker agglomeriert

Sprühtrocknen:

Versprühen von Suspensionen, weiche, kugelförmige Aggregate, die gut fließfähig sind

Schlickergießen

Rheologie:

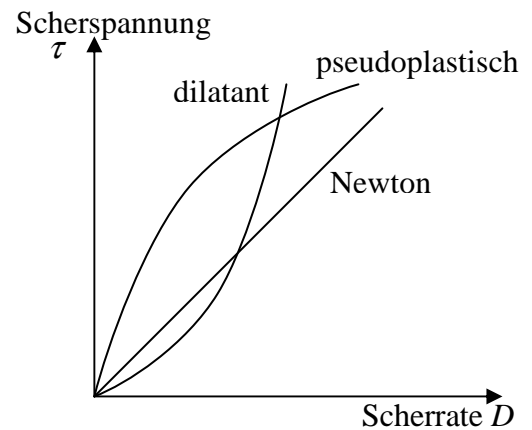
z.B. Al_2O_3 -Schlicker

40-50 vol-% Al_2O_3

0-60 vol-% H_2O

0,5-2 vol-% Stabilisator (elektrostatisch, sterisch)

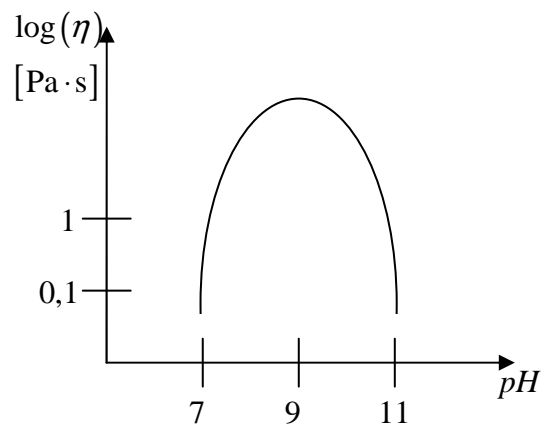
1 vol-% Bindemittel



Pseudoplastisch: $\tau = K \cdot D^n$ $n < 1$ Tonminerale, stärkere Ausrichtung mit steigendem D

Dilatant: $\tau = K \cdot D^n$ $n > 1$ hoher Volumenanteil, Kontakt der Teilchen bei Scherung

Ladungsnullpunkt von Al_2O_3 bei $pH = 9$



Formgebung:

Wandstärke des Scherbens:
$$L = \sqrt{\frac{2 \cdot J \cdot \Delta p \cdot t}{\eta \cdot R_c}}$$

J: Scherbenvol. / Vol. der entzogenen Flüssigkeit

R_c : hydraulischer Widerstand es Scherbens

Δp : Kapillardruck der Gipsform ($\sim 1 \text{ bar}$)

η : Viskosität des Dispersiermittles ($\eta(H_2O) = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)

$$L \sim \sqrt{t}$$

Hoher Feststoffgehalt: $J \uparrow$

große Partikel: kleines R_c

Druckanwendung: Δp hoch

Temperatur erhöhen: η niedriger

Anwendung bei komplizieren Formen

z.B. Kaffeekanne

z.B. 12-25 % Kaolin

10-15 % Quarz

10-15 % Feldspat

Elektrolyt: Na-Silikat

Rest: Wasser

Technische Keramik:

70-80 % Al_2O_3

20-30 % H_2

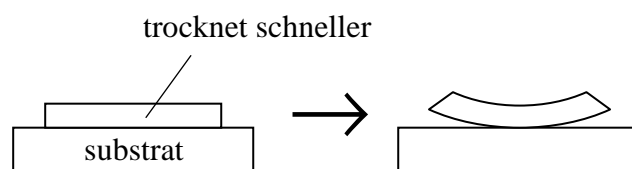
z.B. 1-2 % NH_4 -Polyacrylat

Schlickergießen \rightarrow bessere Dispergierung \rightarrow kleinere Defekte, $\sigma_f \uparrow$ im vlg. Pressen

Defekte: Verzug beim Trocknen

\rightarrow Kritischer bei feinkörniger

Keramik



Verwandte Prozesse: Ändere Δp

- Druckschlickerguss: Δp durch Gasdruck
- Filterpressen: Stempel bringt Δp
- Vakuumguß: Form wird evakuiert
- Zentrifugalschlickerguss: Dispergierflüssigkeit durch Zentrifugieren abtrennen

Foliengießen

Anwendungen:

- Vielschichtkondensatoren ($BaTiO_3$)
- Vielschichtaktuatoren (PZT)
- Substrate für Mikroelektronik
- Dünnschichtsensoren

Dicke der Folien: $1 \mu m - 500 \mu m$

Spritzgießen

Hoher Anteil organischer Zusätze

z.B. 60 % Keramik,
40 % thermoplastische Polymere

Komplexe Bauteile: Si_3N_4 Turboladerrotoren,
Dichtungen

BASF: Ti-Spritzguss

Extrusion

- Anwendungen:
- Ofenrohr (Al_2O_3)
 - Wärmetauscher (SiC)
 - Substrate (Dicke kaum unter 1 mm)
 - Wabenförmige Substrate (z.B. für Katalysator)
 - Lampengehäuse

Gewichte: $\sim 1\text{ g} \rightarrow 1\text{ t}$

02. Dezember 2008

Trocknen

Typische lin. Schrumpfung: 2-4 %

Inhomogenes Trocknen: Dehnungsinkompatibilität

- Relevanz:
- energieintensiv, platzintensiv
 - Defekte generieren:
 - Schwindung
 - Flüssigkeit verdampft \rightarrow Druck in Poren

Heute: <ul style="list-style-type: none">- Trocknen- Sintern:<ul style="list-style-type: none">· Phänomenologie· Sinterstadien· Thermodynamik
--

Verschiedene Methoden:

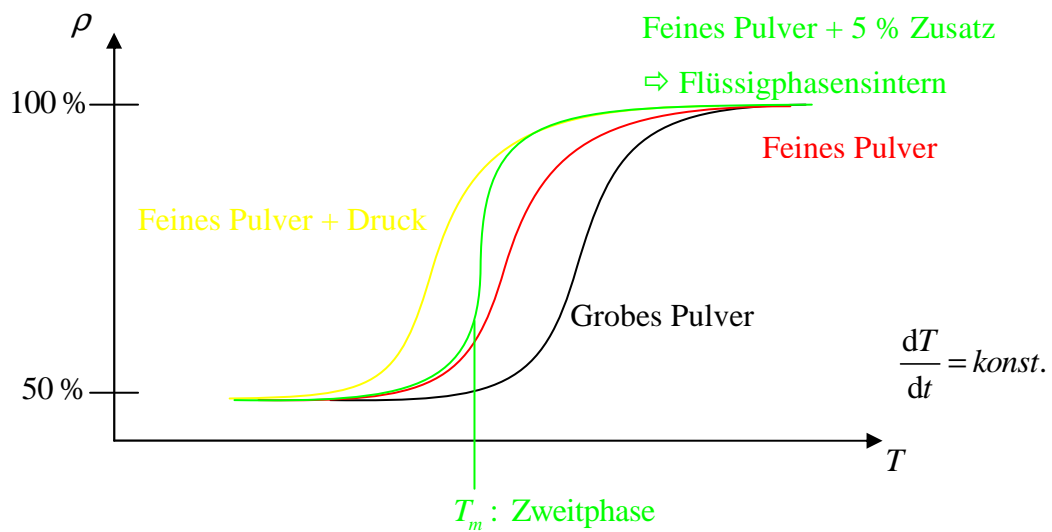
- Trocknen bei T (\rightarrow beschleunigt Diffusion, RH-Gradient erniedrigt) und RH (\rightarrow stellt Flüssigkeitsgehalt an Oberfläche ein)
Gut: Trocknen bei erhöhter T und Luftfeuchtigkeit (RH)
- Mikrowellentrocknen: Energie in Körper direkt eingebracht
- Gefriertrocknen: gefrieren, RH so gering, dass H_2O entweicht

Sintern

Interaktion von Verdichtung und Vergrößerung bei Temperaturbehandlung poröser Körper durch Diffusion oder viskoses Fließen.

Temperaturbehandlung: - isothermisch sintern
- sintern bei konstanter Heizrate

Phänomenologie:

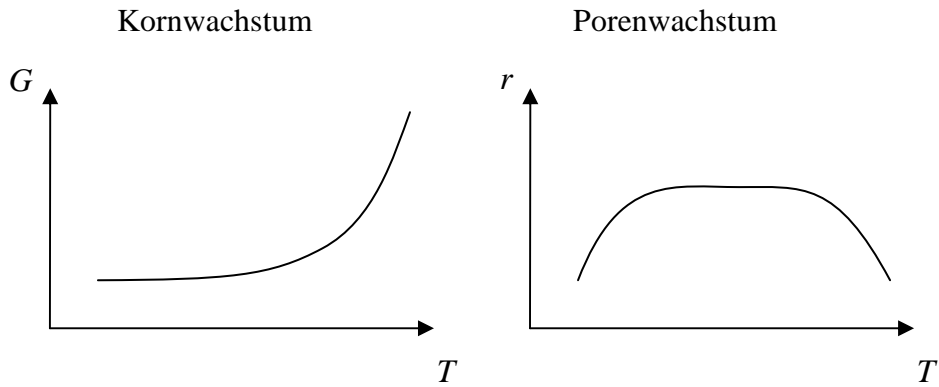


$$\frac{\dot{\rho}}{\rho}(\text{Verdichtung}) = f(\text{Korngröße, externer Druck, Sintermechanismus})$$

Mathematische Beschreibung gesucht: - Thermodynamik (Korngröße, Druck)
- Kinetik (Korngröße, Flüssigphase)

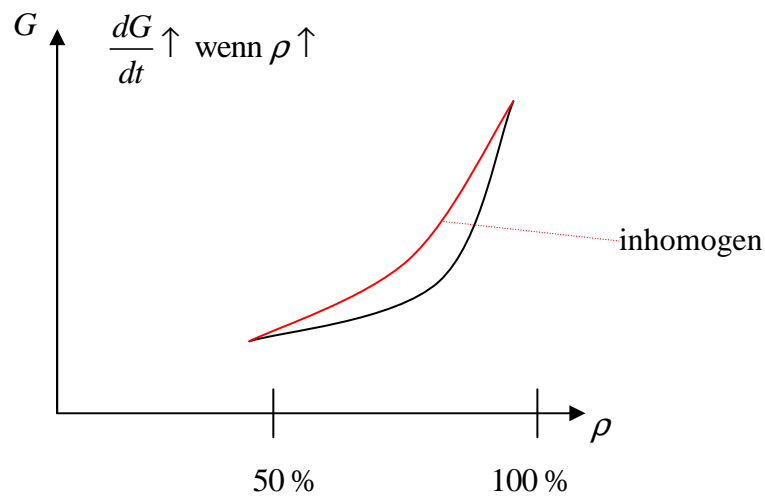
Weitere Messgrößen?

Korngröße G , Porenradius r



Einfach, phänomenologisch, z.B. $G, \rho, r = f(t, T)$

Verständnis besser: $G = f(\rho)$: Sinterpfad (sintering trajectory)



08. Dezember 2008

Review:

Shaping: make a green body

Dry: pressing route, defects, density distribution, flaws

Wet: rheology, pH-dependent viscosity, deagglomerate

Plastic: tape casting, extrusion, injection molding

Composition, binder, shapes, products

Drying, problems, special techniques

Sintering: phenomenology, definition

Sinterstadien:

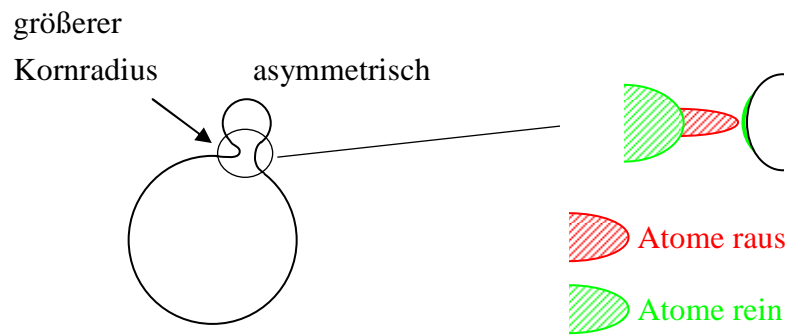
I. Anfangsstadium ($\rightarrow \rho = 60 - 65 \%$)

Halsausbildung,
erste Verfestigung,
geringe Schrumpfung,
Rearrangement



- Heute:

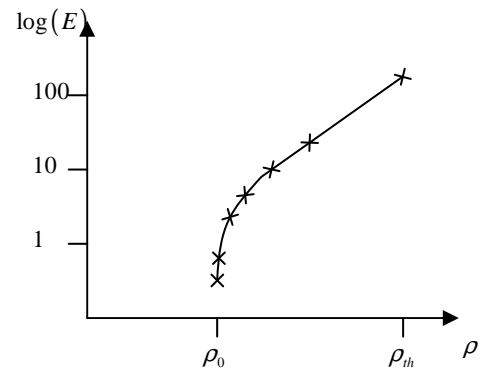
 - Sinterstadien
 - Thermodynamik
 - Kinetik
 - Verdichtung
 - Vergrößerung (Kornwachstum)



\Rightarrow Rotation der Körner

Welche Größe ändert sich?

\rightarrow E-Modul



II. Zwischenstadium:

Großteil der Schrumpfung: Porenradius ändert sich kaum,
Korngröße ändert sich kaum

III. bei $\approx 93 \%$ geschlossene Poren



Evtl. Gasdruck in Poren

Starkes Kornwachstum \rightarrow Kapitel Kornwachstum

Thermodynamik

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T,p} \quad \text{Einfluss von T und p?}$$

$$\mu_a = \mu_{a,0} + p \cdot \Omega_a + k_b \cdot T \cdot \ln(c_a)$$

$$\mu_v = \mu_{v,0} + p \cdot \Omega_v + k_b \cdot T \cdot \ln(c_v)$$

G: freie Enthalpie

N_A : chem. Potential von Atomen

N_n : chem. Potential von Leerstellen

Ω_a : atomares Volumen

C_a : Konzentration (von a)

γ_{sv} : Oberflächenspannung

K: Krümmung

Σ : Sinterpotential

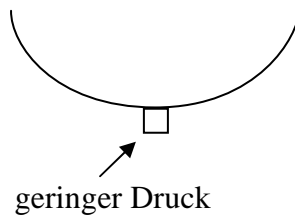
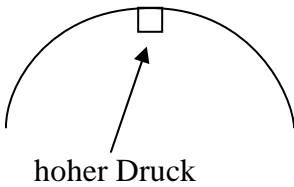
Krümmung von Porenoberflächen

→ Druck, Oberflächenspannung und Krümmung

⇒ Druck unter Oberfläche

konkave Oberfläche

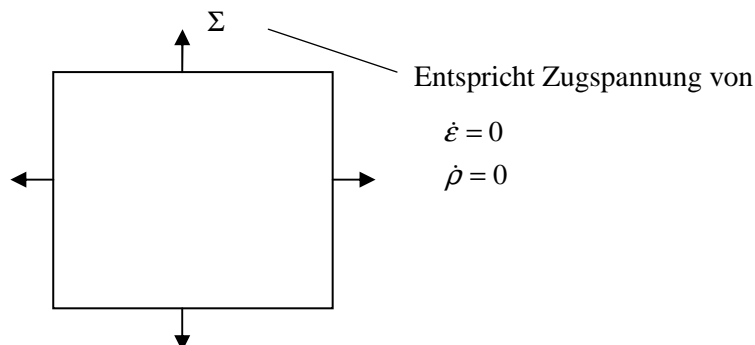
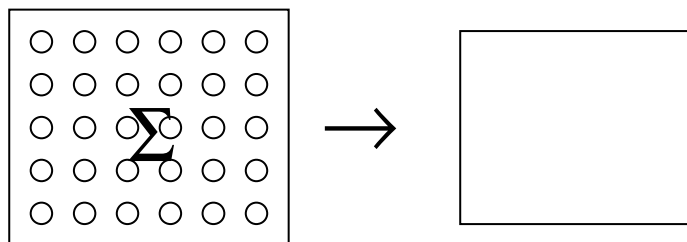
konvexe Oberfläche



$$\mu_a = \mu_{a,0} + (p + \gamma_{sv} \cdot K) + k_b \cdot T \cdot \ln(c_a)$$

$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

$$\gamma_{sv} \cdot K = \Sigma$$



Größenordnung?

$$\gamma_{sv} \approx 1 \frac{J}{m^2}$$

Mikrokristallines Pulver:

$$G = 1 \mu m, K \sim \mu m^{-1}$$

$$\Rightarrow \Sigma = 1 MPa$$

Nanokristallines Pulver:

$$G = 10 nm$$

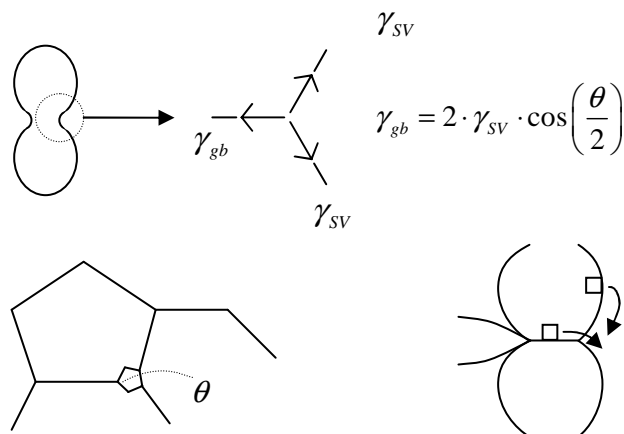
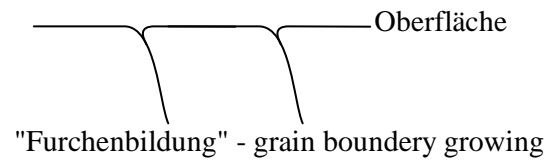
$$\Rightarrow \Sigma \approx 100 MPa$$

→ Heißpressen kaum Einfluss

$$\sigma_a \approx 30 MPa$$

Zus. Thermodynamik: Grenzflächengleichgewicht

Vorstellung: dichter Körper:



Verdichtung: D_L

D_b

Vergrößerung: D_L

D_s

Evaporation-condensation

Kinetik

Verdichtung:

1. Fick'sches Gesetz: $J = -\frac{D}{\Omega} \frac{dc}{dx}$

Korngrenze: $\mu_v = \mu_{v_0} + k_b \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c_v}{c_{v_0}}\right)$

$$-\Delta\mu_v = k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c_v}{c_{v_0}}\right)$$

$$\frac{c_v}{c_{v_0}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_v}{k_b \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma_{sv} \cdot K \cdot \Omega}{k_b \cdot T}\right)$$

Für $\gamma_{sv} \cdot K \cdot \Omega \ll k_b \cdot T$

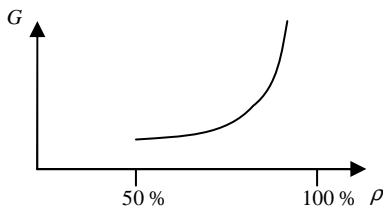
$$\Leftrightarrow \frac{c_v}{c_{v_0}} = 1 - \left(\frac{\gamma_{sv} \cdot K \cdot \Omega}{k_b \cdot T}\right)$$

$$\frac{dc_v}{dx} = -\frac{c_{v_0} \cdot \gamma_{sv} \cdot K \cdot \Omega}{x \cdot k_b \cdot T}$$

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D_b \cdot t^{\frac{1}{3}}}{G^4}$$

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D_L \cdot t^{\frac{1}{3}}}{G^3}$$

Vergrößerung



Kornwachstum schlecht für Verdichtung

→ verschiedene Mechanismen

Mechanismen:

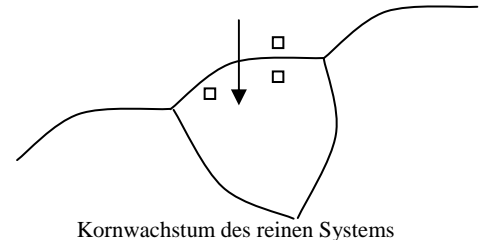
1. Kornwachstum des reinen Systems:
2. Segregation an Korngrenze
3. Partikelbremsung (particle drag)
4. Porenbremsung (pore drag)

1. Kornwachstum des reinen Systems

$$\frac{dG}{dt} = M_b \cdot F_b$$

$$F_b = \frac{d\mu}{dx} = \frac{d}{dx}(\Omega \cdot \gamma_b \cdot K)$$

$$K \sim \frac{1}{G} \quad F_b \sim \frac{\gamma_b}{G}$$



M_b : Korngrenzbeweglichkeit

F_b : Kraft auf Atom an Korngrenze

Einsetzen:

$$G_1^2 - G_0^2 \sim t$$

$$G \sim \sqrt{t}$$

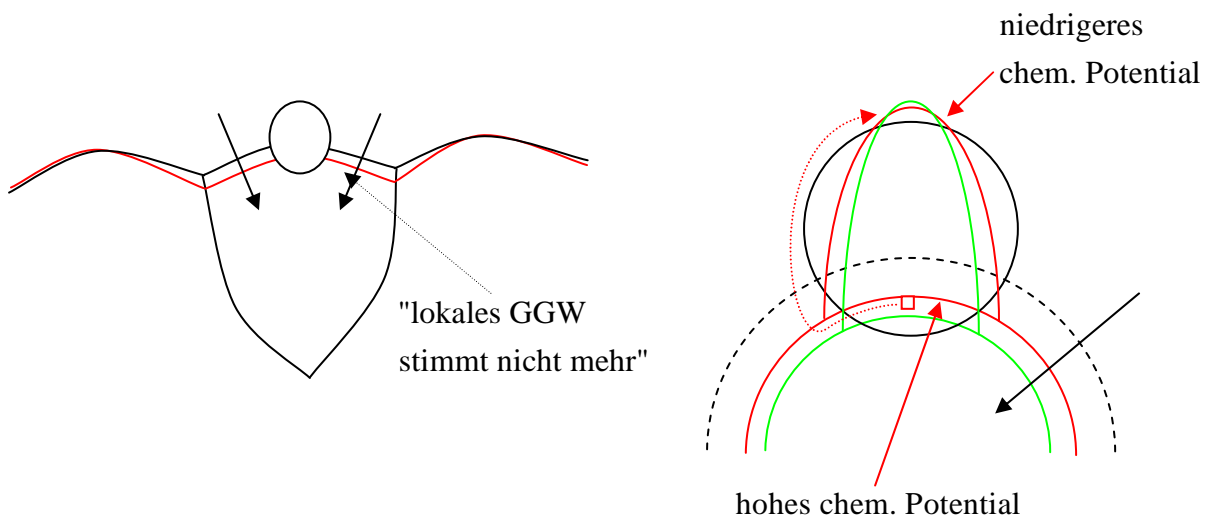
2. Dotierelement mit Segregation

$$c_{dot} \sim G$$

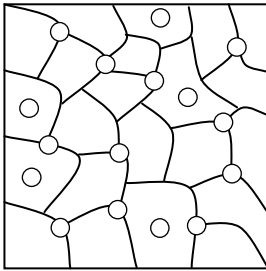
$$M_b \sim \frac{1}{c_{dot}}$$

$$\Rightarrow G^3 - G_0^3 \sim t$$

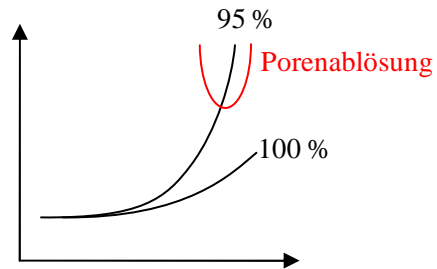
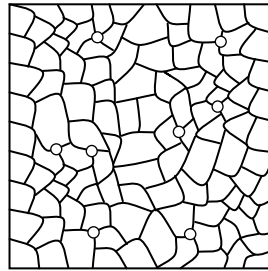
4. Porenbremsung



Al_2O_3 vor 1962
($p_{max} \approx 95\%$)



Al_2O_3 nach 1962
($p_{max} \approx 99,8\%$)



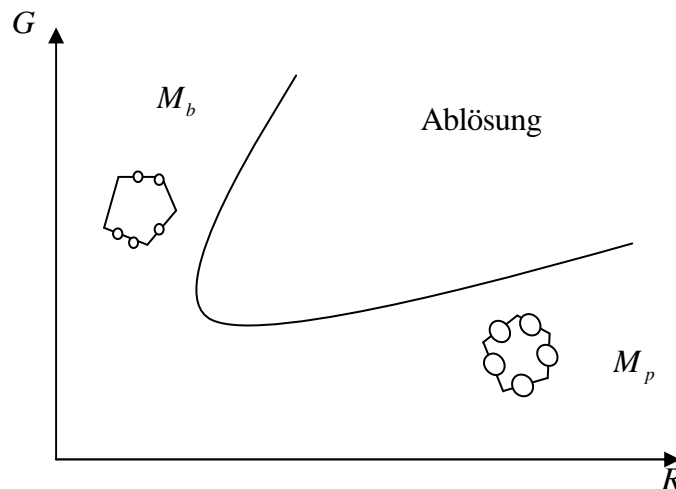
$Al_2O_3 + 0,25$ bis $1,00\%$ MgO

Lösungsansätze?

- $D_L \uparrow \downarrow ?$
- $D_b \uparrow \downarrow ?$
- $D_s \uparrow \downarrow ?$ $D_s \uparrow$ – Pore bewegt sich schneller
 $D_s \downarrow$ – Pore bremst Kornwachstum
- M_b (Korngrenzbeweglichkeit) $\uparrow \downarrow ?$ $M_b \downarrow$ bremst Kornwachstum

Mit MgO : $M_b \downarrow \approx \cdot 50$

$D_s \uparrow \approx \cdot 4$



Kornwachstum gekennzeichnet:
$$M_p = \frac{\alpha \cdot \Omega_a \cdot D_s \cdot \gamma_{SV}}{k_b \cdot T \cdot R^4}$$

Ablösen: $V_p = V_b$

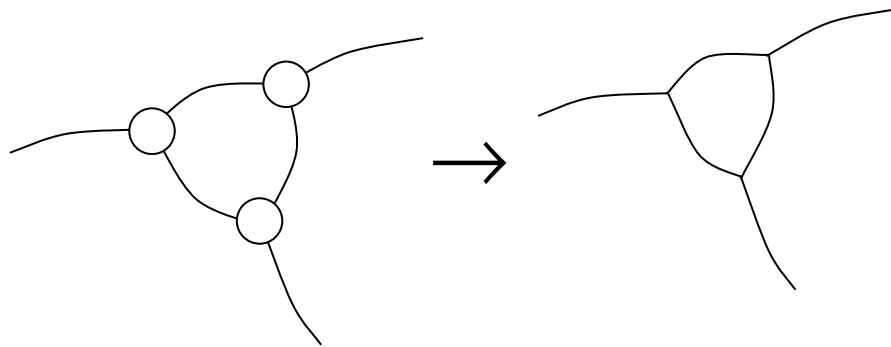
$$F_p \cdot M_p = F_b \cdot M_b - N \cdot F_p \cdot M_b$$

$$V_b = F_b \cdot \frac{M_p \cdot M_b}{N \cdot M_b + M_p}$$

Mit $M_p \ll M_b$

$$\Rightarrow V_b = \frac{F_b \cdot M_p}{N}$$

Poren sonst: Porenkoaleszenz:

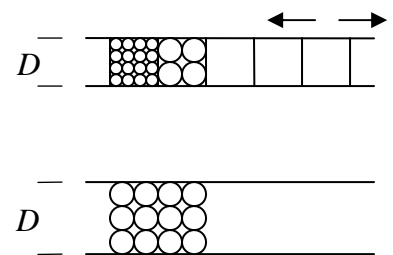


Kornwachstum mit Einschlüssen ähnlich wie $\frac{dG}{dt}$ mit Poren, aber Volumenkonstanz der Einschlüsse

Differentielles Sintern

\Rightarrow Grünkörper möglichst homogen $\approx G < \frac{D}{2}$

\rightarrow keinen Dickeeffekt auf $\frac{dG}{dt}$



Review: solid state sintering

Thermodynamics: chemical potential of atoms / vacancies
 → stress

Different for convex, concave, grain boundary

Kinetics: diffusional flux: coarsening: D_s, D_L , evaporation-condensation

densification: D_L, D_b

neck-/grainsize

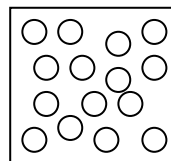
- improve sintering? - driving force (grain size)
 - kinetics (reduce M_b , enhance D_b ...)

Grain growth: - pure system: M_b , curvature

Do part, impurity: segregation drag, pore drag, particle drag

Kontinuumsmechanische Beschreibung

Bisher: Triebkraft und Kinetik



- Heute:
- Kontinuumsmech. Beschreibung:
 - Allgemeines
 - Druckunterst. Sintern
 - geometrische Einschränkungen
 - Flüssigphasensintern
 - Mikrowellensintern
 - SPS
 - Gradientensintern

- Jetzt:
- zusätzliche Triebkraft: Druck
 - zusätzlichen thermodynamische reduzierte Triebkraft durch Zugspannungen, geometrische Einschränkungen durch Dehnungsbehinderung
 - Problem: ändert Kinetik durch Auftreten von Anisotropien
 - ⇒ Sinterspannung, Viskosität
 - ⇒ Tensor

Aufbau aus Elastizitätstheorie: $\epsilon \sim \sigma$

Jetzt viskoses Gesetz: $\dot{\epsilon} \sim \sigma_{si}$

- σ_{si} : Sinterspannung
- $\dot{\epsilon}$: Dehnrate, Schrumpfrate
- E_p : uniaxiale Viskosität
- K_p : Kompressionsviskosität
- $\dot{\epsilon}_f$: freie Schrumpfrate
- ν_p : viskoser Poissonkoeffizient
- $\dot{\epsilon}_v$: Volumenschrumpfrate

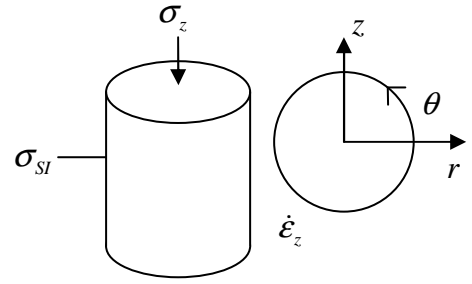
$$\dot{\epsilon}_f = \frac{\sigma_{si}}{3 \cdot K_p} \quad 3 \cdot \dot{\epsilon}_f = \frac{\sigma_{si}}{K_p} = \frac{-\dot{\rho}}{\rho}$$

$$K_p = \frac{E_p}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu_p)} \Rightarrow \dot{\epsilon}_f = \frac{\sigma_{si} (1 - 2 \nu_p)}{E_p}$$

Konstitutive Gleichungen in Zylinderkoordinaten:

$$\dot{\epsilon}_z = \dot{\epsilon}_f + \frac{[\sigma_z - \nu_p (\sigma_r + \sigma_\theta)]}{E_p}$$

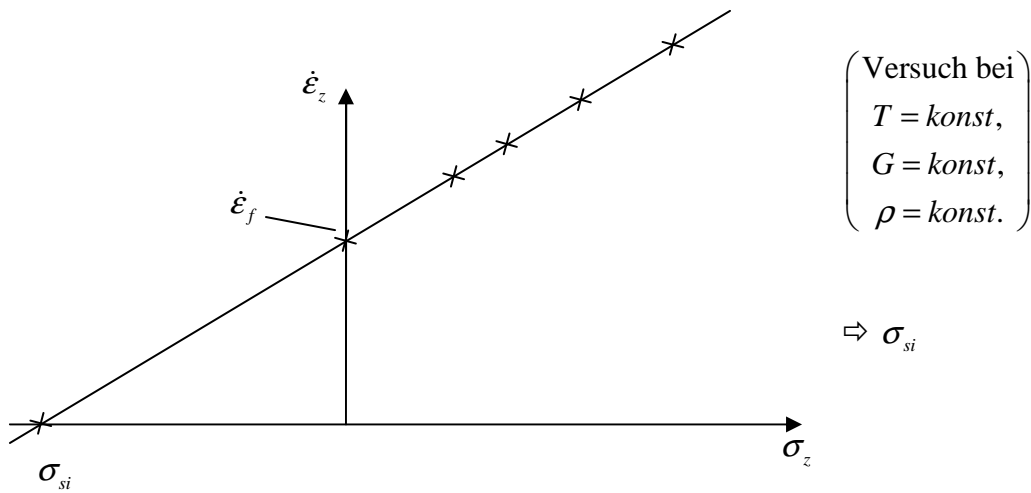
$$\dot{\epsilon}_r = \dot{\epsilon}_f + \frac{[\sigma_r - \nu_p (\sigma_z + \sigma_\theta)]}{E_p}$$



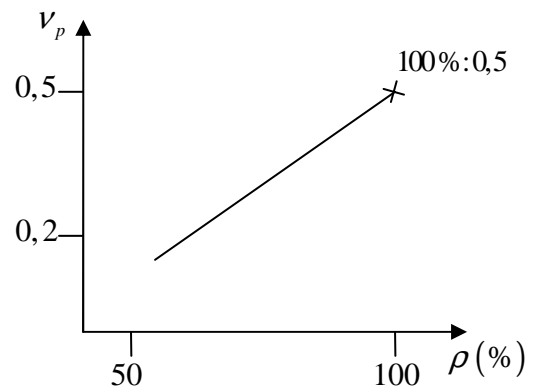
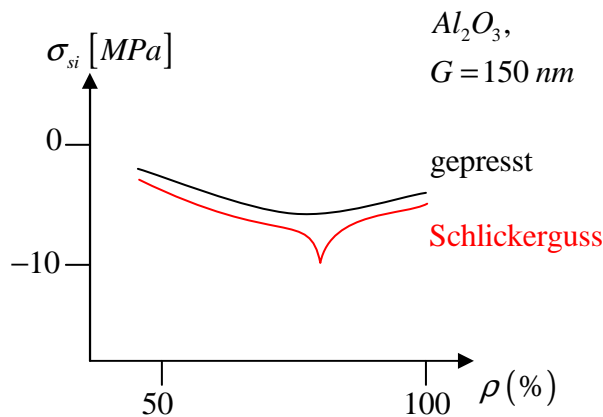
Nutze Konzept: Experimentelle Bestimmung von $[\sigma_{si}, E_p, \nu_p] = f(G, \rho)$

„ σ_s skaliert mit Krümmung Korn-Oberfläche“

Messtechnik: Lastdilatometer oder Heißschmiede



$$\dot{\epsilon}_r = \dot{\epsilon}_f - \frac{\nu_p \cdot \sigma_z}{E_p} \Rightarrow \text{vgl. } \dot{\epsilon}_r, \dot{\epsilon}_f \Rightarrow \nu_p$$



Heisspressen, heiß-isostatisches Pressen

$$\sigma_{ges(z)} = \sigma_{si} + \sigma_z$$

$$\sigma_{si} \approx 5 \text{ MPa}$$

Heisspresse: $\sigma_z \approx 30 \text{ MPa}$ (in Graphitstempel)

z.B. Nanopulver: $\sigma_{si} = 100 \text{ MPa}$, kein Standardheisspressen, da $\dot{\epsilon}_z$ nicht erhöht

HIP: $\sigma_h \approx 200 - 300 \text{ MPa}$ (Gasdruck)

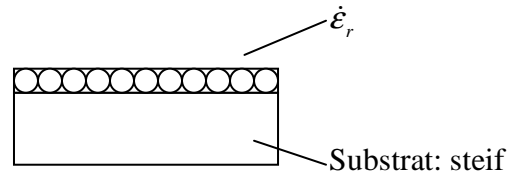
Sintern dünner Filme

Drucken von Funktionsschicht (z.B. gedruckte Elektronik)

z.B. Merck Interferenzpigmente, z.B. TiO_2

$d = 120 \text{ nm}$ auf Glimmer für isotropes Verhalten:

⇒ biaxiale Zugspannungen



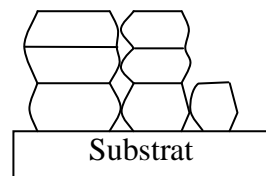
$$\frac{\dot{\epsilon}_z(\text{film})}{\dot{\epsilon}_z(\text{frei})} = \frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p}$$

z.B. $\rho = 70 \%$, $\nu_p = 0,2 \Rightarrow \frac{\dot{\epsilon}_v(\text{film})}{\dot{\epsilon}_v(\text{frei})} = 0,5$

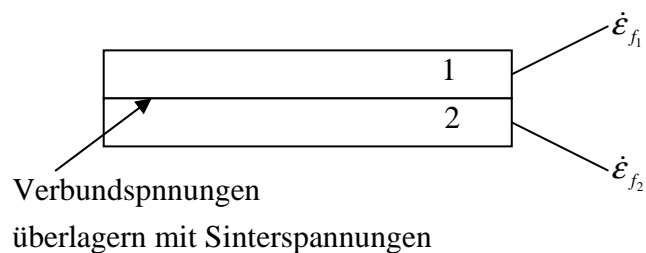
$$\frac{\dot{\epsilon}_v(\text{film})}{\dot{\epsilon}_v(\text{frei})} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \right)$$

z.B. $\rho = 100 \%$, $\nu_p = 0,5$

aber: Anisotropie (→ gegenwärtige Forschung):



Kosintern: Vielschichtkondensatoren,
Vielschichtaktuatoren, Planarsensoren



Flüssigphasensintern

Wann? D_L, D_b klein, will billige Öfen

Bei: Si_3N_3 (Zusätze: SiO_2, Y_2O_3, MgO)

$WC (Co)$

Brauche: · niedriger Schmelzpunkt, gute Benetzung
· Löslichkeit der Matrix in flüssige Phase
· hoher Diffusionskoeffizient in flüssiger Phase

Nachteil: - schlechte Hochtemperatur-Eigenschaften
- stärker unterkritischer Rostfortschritt
- gröberes Korn, geringe σ_f

Volumenanteil: 2-8 % Volumenanteil an Zweitphase