

T. Schreiner¹, C. Broeckmann²

Reaktionsintern von transparentem Al₂O₃-reichem Mg–Al-Spinell

KURZFASSUNG

Eines der vielversprechendsten keramischen Materialien für optische Anwendungen ist zurzeit der Mg–Al-Spinell (MgAl₂O₄). Die Vorteile gegenüber anderen transparenten keramischen Materialien sind das optisch isotrope Kristallgitter und die Möglichkeit einen einphasigen Werkstoff in einem weiten Zusammensetzungsbereich (MgO-nAl₂O₃, 0,7 < n < 9) herstellen zu können. Anforderungen an eine transparente Keramik sind Porenfreiheit und Phasenreinheit, woraus sich höchste Ansprüche an das Pulver und den Syntheseprozess ergeben. In vielen Arbeiten werden kommerziell zur Verfügung stehende Spinellpulver zu

transparenten Keramiken verarbeitet, die einen Transparenzgrad nahe der physikalisch möglichen Grenze zeigen. Das Verhältnis von MgO: Al₂O₃ ist dabei auf den stöchiometrischen Spinell (n = 1,0) festgesetzt, wobei die Auswirkung des weiten Zusammensetzungsbereichs auf die Verdichtung und Transparenz nicht untersucht wurde. Diese Arbeit befasst sich mit der Aufbereitung von Korund-/Periklas-Mischungen in wässrigem Medium und dem Reaktionsintern von überstöchiometrischen, Al₂O₃-reichen Spinellzusammensetzungen (n > 1). Ziel ist hierbei, eine kostengünstige Syntheseroute der Zukunft zu entwickeln.

1. Einleitung

Transparente Keramiken lassen sich in einer Serienfertigung herstellen, wenn im ersten Schritt qualifizierte Pulver auf dem Markt verfügbar sind und im zweiten Schritt Syntheseprozesse verstanden und beherrscht werden. Eine Vielzahl von Pulvern wird im Kleinserienmaßstab erzeugt. Beispielsweise werden Sol-Gel-Prozesse, Fällungsreaktionen oder Pyrolyseprozesse von Mg–Al-Nitraten angewendet [1–3]. Kommerziell verfügbare Pulver sind in hoher Qualität verfügbar, bieten aber nicht die Möglichkeit ein Verhältnis zwischen MgO:Al₂O₃ ungleich 1 einzustellen, um ausgewählte Zusammensetzungen im Zwei-Komponentensystem MgO–Al₂O₃ [4] hinsichtlich Sinterfähigkeit und Materialeigenschaften zu testen. Der Vorteil von Kleinserienproduktionen besteht in der Vielfalt an Ausgangsrohstoffen (z.B. Oxide, Hydroxide, Alkoholate), nachteilig sind geringere Pulverausbeuten und schwankende Qualitäten beim Up-Scaling. Diese Arbeit zielt auf eine großserientaugliche Herstellroute ab und befasst sich mit der Entwicklung einer wasserbasierten Aufbereitung in einer Rührwerkskugelmühle und dem einstufigen Reaktionsintern von Korund-/Periklas-Mischungen aus überstöchiometrischen, Al₂O₃-reichen Zusammensetzungen (n = 1...3). Die untersuchte Prozessfolge kann eine ökonomisch und ökologisch interessante Alternative zur alkoholbasierten Aufbereitung werden. Darüber hinaus wird ein Beitrag zur erfolgreichen Sinterung von überstöchiometrischen Zusammensetzungen der Mg–Al-Spinellkeramik geleistet.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Materialien

Ein Korund-Pulver (Reinheit >99,99 %, spezifische Oberfläche nach BET = 12 m²/g) und ein Periklas-Pulver (Reinheit >99,96 %, spezifische Oberfläche nach BET = 29 m²/g) werden entsprechend der in Tabelle 1 aufgeführten Schritte prozessiert. Die Bewertung der Pulverkosten kann durch Normierung auf ein kommerzielles Spinellpulver vorgenommen

werden: Bei Abnahmemengen von 20 bis 50 kg liegen sie für Korund bei 1,1 und für Periklas bei niedrigen 0,4. Ein stöchiometrischer Spinellversatz (n = 1,0) liegt bei einem Kostenfaktor von 0,9.

2.2 Pulveraufbereitung, Verdichtung und Charakterisierung

Die Nassaufbereitung erfolgt in einer Rührwerkskugelmühle (MiniPUR, Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb, Polyurethan-Ausführung, Al₂O₃-Mahlkugeln mit D = 500 µm) mit 20 Vol.-% Feststoffgehalt bei einer konstanten Mühlentemperatur von 10 °C. Die Stabilisierung der Suspensionen erfolgt durch Zugabe eines Dispergieradditivs (hochmolekulares Block-Copolymer, BYK-Chemie GmbH) mit hoher Zudosierung von 5–9 Masse-% (bezogen auf den Feststoffgehalt) im Verlauf der 2-stündigen Nasszerkleinerung. Nach einer Stickstoff-Schockfrostung erfolgt die Trocknung der Suspensionen in einer Gefriertrocknungsanlage (Lyovag GT2-Typ 8, SRK Systemtechnik GmbH). Fraktionen größer 250 µm (z. B. Pulveragglomerate, Mahlkegelbruch) werden über eine Siebung abgetrennt. Zur Darstellung der Mischungsverhältnisse von MgO:Al₂O₃ wird der Faktor n für MgO-nAl₂O₃ verwendet: Sieben Pulvermischungen mit n = 1,0 / 1,2 / 1,4 / 1,6 / 2,0 / 2,5 / 3,0 werden verarbeitet (Tabelle 2).

Primärpartikelgrößen werden mittels statischer Laserlichtstreuung (Horiba LA 950, Retsch Technology GmbH) an mindestens zwei unabhängigen Proben durch Mehrfachbestimmung nach 2-stündiger Mahlung gemessen. Das Pressen der Grünkörper erfolgt ohne Zugabe eines Presshilfsmittels im zweistufigen Verfahren durch uniaxiale Vorverdichtung bei p₁ = 25 MPa und durch kaltisostatische Nachverdichtung bei p₂ = 400 MPa. Die Gründichten der Proben (D_{Matrize} = 40 mm) werden durch geometrische Vermessung ermittelt. Vorgesinterte Proben mit geschlossener Porosität (>95 % der theoretischen Dichte TD, TD_{Spinell} = 3,578 g/cm³) werden durch eine Temperaturbehandlung unter Atmosphärendruck erzeugt. Dabei wird mit 120 K/h aufgeheizt, bei 1000 °C wird zur Bildung der Spinellphase eine Haltezeit von 3 h eingefügt. Die Vorsinterung erfolgt bei 1600 °C und 1700 °C mit einer Haltezeit von 2,5 h, und die anschließende Kühlrate beträgt 300 K/h. Dieser Prozess wird nachstehend als einstufiges Reaktionsintern bezeichnet. Die vollständige Verdichtung erfolgt durch einen nachgeschalteten Zyklus in einer heißisostatischen Presse bei 1650 °C; die Kühlraten bis T > 900 °C liegen bei mehr

¹ CeramTec-ETEC GmbH, Lohmar (Deutschland)

² RWTH Aachen, Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau (IWM), Aachen (Deutschland)

als 250 K/h. Sinterdichten werden durch Auftriebswägung ermittelt und das Mikrogefüge wird durch REM-Aufnahmen und Flächenanalysen mittels EDX-Messung charakterisiert. Die Transparenz wird nach Polieren der Probenoberfläche gemessen (LCRT-2005-S, Gigahertz Optik).

Tabelle 1 · Verfahrensablauf zur Pulveraufbereitung und Verdichtung der trocken gepressten Proben	
Nass-Feinstzerkleinerung mittels Attritor/Rührwerkskugelmühle	Pulveraufbereitung
↓	
Gefrier Trocknung	
↓	Grünkörpererzeugung und Konsolidierung
Trockenpressen (uniaxial/isostatisch)	
↓	
Sintern	
↓	
Heißisostatisches Nachverdichten	

Tabelle 2 · Massenanteile der Pulvermischungen von n = 1,0 bis 3,0		
n	MgO / Masse-%	Al ₂ O ₃ / Masse-%
1,0	28,3	71,7
1,2	24,8	75,2
1,4	22,0	78,0
1,6	19,8	80,2
2,0	16,5	83,5
2,5	13,6	86,4
3,0	11,6	88,4

Tabelle 3 · Primärpartikelgrößen der Pulvermischungen nach 2-stündiger Mahlung (ermittelt mittels statischer Laserlichtstreuung)		
Stöchiometrie	Mittlere Partikelgröße D ₅₀ / nm	Partikelgröße D ₉₀ / nm
1,0	96	152
1,2	92	148
1,4	90	148
1,6	92	147
2,0	92	145
2,5	97	169
3,0	183	5630

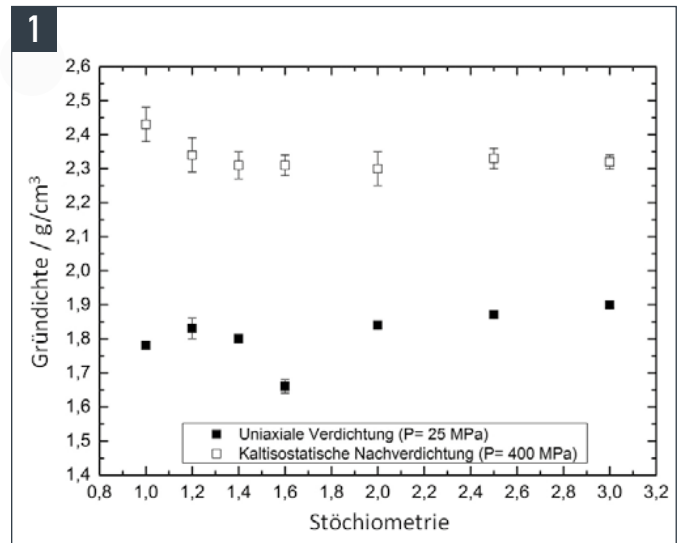


Bild 1 · Gründichte in Abhängigkeit des Stöchiometriefaktors n

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Partikelgrößen- und Dichteentwicklung

Mittels wasserbasierter Zerkleinerungsprozesse können in einer Rührwerkskugelmühle Pulvermischungen mit feinen Partikeln in einer engen Korngrößenverteilung erzeugt werden (Tabelle 3). Die Stabilisierung der Suspensionen lässt sich über ein geeignetes Dispergiermittel und über eine hohe Zudosierung steuern, die in den ersten 15 min der Zerkleinerungsversuche streng zu überwachen ist. Darüber hinaus erhöht die Kühlung der Suspension auf Temperaturen von ~10 °C die Prozessstabilität.

Nach 2-stündiger Zerkleinerung haben die erzeugten Partikel im Zusammensetzungsbereich von n = 1,0 bis 2,5 eine mittlere Größe von 90–97 nm. Eine Anomalie zeigt die überstöchiometrische Zusammensetzung mit n = 3,0, die mit einer Partikelgröße D₉₀ von 5,6 µm zur spontanen Agglomeration neigt. Für die Zusammensetzungen ab n = 3,0 wird eine unzureichende Stabilisierung vermutet, die in künftigen Arbeiten über eine Online-Viskositätsmessung in Abhängigkeit der Mahlzeit verifiziert werden kann.

Die Gründichte liegt nach dem kaltisostatischen Nachverdichten für den getesteten Zusammensetzungsbereich auf einem konstanten Niveau im Bereich von 60 bis 64 % TD (Bild 1), wobei die Berechnung des Verdichtungsgrads in % TD auf den Volumenanteilen von Aluminiumoxid (TD = 3,99 g/cm³) und Magnesiumoxid (TD = 3,58 g/cm³) basiert. Tendenziell lässt sich die stöchiometrische Zusammensetzung höher verdichten. Messungen der Porengrößenverteilung in Grünkörpern mittels Quecksilber-Druckporosimetrie zeigen für diese Zusammensetzung einen erhöhten Anteil größerer Poren (4 Vol.-% größer bei D > 1 µm). Dies weist auf Pressfehler und Porennester (Ansammlung von Porosität) hin, die sich beim Sintern schlecht schließen lassen [5].

3.2 Verdichtung und Phasenbildung

Die Dehnung während der Spinellphasenbildung (MgO (3,58 g/cm³) + Al₂O₃ (3,99 g/cm³) → MgAl₂O₄ (3,578 g/cm³) von 8 Vol.-% lässt die Annahme von Rissbildung zu, die von Bailey et al. [6] als nachteilig für eine vollständige Verdichtung angesehen wird. Überraschenderweise lässt sich in dieser Versuchsreihe eine Rissbildung nicht nachweisen. Bild 2 zeigt, dass eine Sinter Temperatur von 1600 °C nicht ausreicht, um die

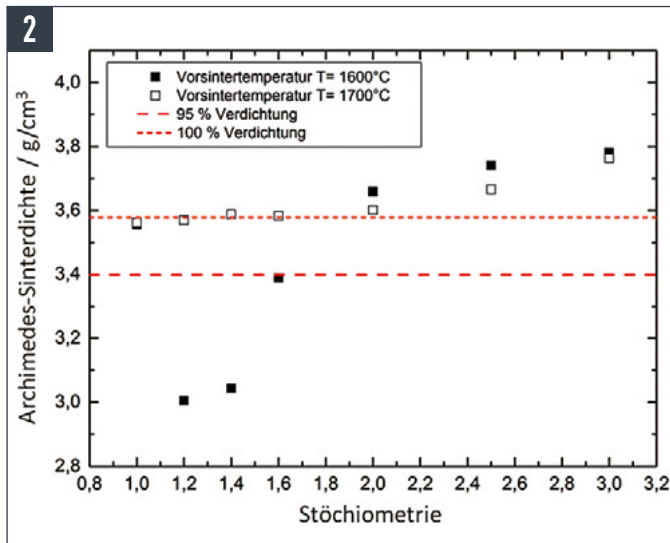


Bild 2 • Sinterdichte in Abhängigkeit des Stöchiometriefaktors n ; Dichten ab $n > 2$ deuten auf Korund als Zweitphase hin



Bild 3 • Makroaufnahmen ausgewählter polierter Proben nach Sinterung (1700 °C) und HIP (1650 °C), Dicke $d = 2,0\text{--}2,2$ mm, Abstand zur Blattoberfläche: 10 mm

Zusammensetzungen mit $n = 1,2$ und $1,4 > 95\%$ TD zu verdichten. Diese Verminderung der Sinteraktivität konnte bereits durch Krell et al. [7] ermittelt werden. Für die Sintertemperatur von 1700 °C lässt sich eine gleichmäßige und vollständige Verdichtung über den getesteten Stöchiometriebereich messen, die ab $n = 2$ über der theoretischen Dichte des Spinells ($TD_{MgAl_2O_4} = 3,578$ g/cm³) liegt. Dies deutet auf eine Ausscheidung von Korund als zweite Phase hin.

Zweitphasen sind grundsätzlich hinderlich für eine hohe Transparenz, da sich abweichende Brechungsindizes schädlich auswirken. Im Fall von ausgeschiedenem Korund spielt zusätzlich die nichtkubische Kristallstruktur eine für die Transparenz entscheidende Rolle, da diese zur Doppelbrechung und zu Lichtverlust führt, wenn die Kristallgröße nicht unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (d. h. $\lambda < 380$ nm) liegt [8].

Bild 3 zeigt ausgewählte Proben, die durch das Sinter-HIP-Verfahren hergestellt wurden. Eine Politur der Oberflächen lässt transparente Keramiken entstehen. Einige schwarze Spots in den Proben sind Fehlstellen, die bei transparenter Keramik besonders ausgeprägt sichtbar sind. Die Graufärbung der Keramik könnte über ein Nachglühen in Luftatmosphäre gemindert werden [9]. Dieses Verfahren wurde in dieser Versuchsreihe nicht angewendet, da sich die Phasenzusammensetzung gegenüber dem HIP-Zustand ändern würde. Die Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung ($n = 1$) ist in Bild 3 nicht dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt diese Probe mit ihrem relativ hohen Anteil grober Poren > 1 μ m im Grünkörper opake Bereiche, in mikroskopischen Aufnahmen (Bild 4) finden sich Porenester. Alle Proben mit $n \geq 1,2$ sind vollständig verdichtet (Bild 4).

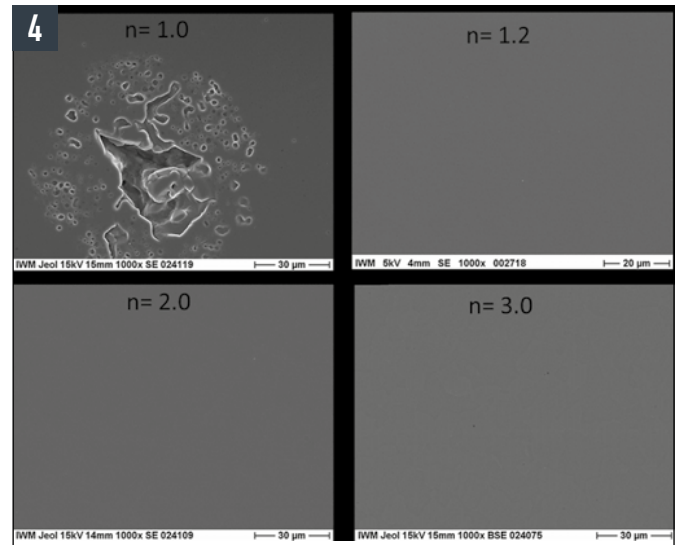


Bild 4 • Mikroskopische Aufnahmen von Proben mit unterschiedlichen Stöchiometriefaktoren nach Sinter-HIP

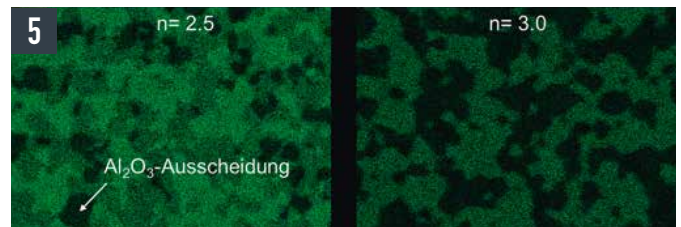


Bild 5 • Elementanalysen mittels EDX-Scan im Rasterelektronenmikroskop nach Sinter-HIP, grün: magnesiumreiche Bereiche

Neben der vollständigen Verdichtung ist die Phasenreinheit von entscheidender Wichtigkeit, um eine transparente Keramik herzustellen. Die Sinterdichten (Bild 2) zeigen bereits an, dass sich ab $n = 2,0$ nach dem Vorsintern wahrscheinlich Korund ausscheidet. Um die Vermutung der Ausscheidung von Korund-Teilchen während der HIP-Behandlung zu bestätigen, wurden Elementanalysen mittels EDX-Scan im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Bild 5 zeigt Elementanalysen der Probenoberfläche für Zusammensetzungen mit $n \geq 2,5$. Man erkennt, dass sich nach einer Auslagerung bei 1650 °C in einer HIP-Anlage und technischen Abkühlraten ab $n = 2,5$ Korund ausscheidet. Die Ausscheidungen haben mit Größen von mehr als 10 μ m eine schädigende Wirkung auf die Transparenz. Zusätzlich durchgeführte röntgendiffraktometrische Untersuchungen bestätigen diesen Trend und zeigen im Zusammensetzungsbereich von $n = 1,0\text{--}2,0$ einen einphasigen Spinell an.

3.3 Transparenz

Quantitative Transparenzmessungen mittels RIT-Messung (Real-Inline-Transmission, nach [10]) sind in Tabelle 4 gezeigt. Dabei ist die Transparenz des Spinells physikalisch auf maximal 87 % begrenzt. Goldstein [5] gibt als Stand der Technik für transparente Spinellkeramik einen bisher erreichten Transparenzbereich von 75–85 % an ($\lambda = 750$ nm; Probendicke 1–3 mm). Die im einstufigen Reaktionssintern hergestellten Proben mit $n = 1,0\text{--}2,0$ zeigen RIT-Werte bei 600 nm Wellenlänge, die nicht an den Stand der Technik heranreichen und die bei $< 40\%$ liegen. Einen interessanten Ausblick für künftige Untersuchungen gibt der Vergleich von zwei

Tabelle 4 · Total-Forward-Transmission (TFT) und Real-Inline-Transmission (RIT) von polierten Proben nach Sinter-HIP (1700 °C und 1650 °C) bei einer Wellenlänge von 600 nm

Stöchiometrie	TFT _{600 nm} / %	RIT _{600 nm} / %	Probendicke / nm
1,0	20	13	2,1
1,2	41	38	2,0
1,4	43	40	2,2
1,6	26	23	2,2
2,0	31	28	2,0

Messmethoden: Die Total-Forward-Transmission (TFT) und die Real-Inline-Transmission sind Messgrößen zur Quantifizierung von Transparenz, die über folgende Zusammenhänge beschrieben werden können:

- $T_{\text{Spinell}} = 100 - \text{Reflexion} = 87 \%$
- $\text{TFT} = 100 \% - \text{Reflexion} - \text{Absorption}$
- $\text{RIT} = 100 \% - \text{Reflexion} - \text{Absorption} - \text{Streuung (Apertur } 0,5^\circ)$

TFT und RIT der Proben zeigen geringfügige Abweichungen (Tabelle 4), was als Indiz für einen hohen Lichtverlust durch Absorption angesehen wird. In künftigen Arbeiten sollten die Ursachen für die Lichtabsorption (z. B. durch Fremdatome, Sauerstoffleerstellen, Graufärbung etc.) geklärt werden, um die Technologie der wasserbasierten Aufbereitung mit einstufigem Reaktionssintern weiter zu verfolgen.

4. Schlussfolgerungen

Es wurde eine neue ökonomisch und ökologisch viel versprechende Fertigungsroute zur Herstellung transparenter Keramik auf Basis eines Mg–Al-Spinells vorgestellt. Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass sich mit einer wasserbasierten Aufbereitung in einer Rührwerkskugelmühle Primärpartikel mit Größen von weniger als 100 nm erzeugen

lassen. In Kombination mit dem einstufigen Reaktionssintern und einer Nachverdichtung durch HIP kann ein transparenter Spinell erzeugt werden. Überstöchiometrische Zusammensetzungen lassen sich in technischen HIP-Prozessen bis $n = 2,0$ phasenrein herstellen, ohne dass eine Korundausscheidung resultiert. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich auf die Optimierung der Prozessführung mit Blick auf die Steigerung der Transparenz konzentrieren.

Literatur

- [1] Pei, L.Z., Yin, W.Y., Wang, J.F., Chen, J., Fan, C.G., Zhang, Q.F.: Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. *Mat. Res.* **13** (2010) [3]
- [2] Gusmano, G., Nunziante, P., Traversa, E., Chiozzini, G.: The mechanism of MgAl₂O₄ spinel formation from the thermal decomposition of coprecipitated hydroxides. *J. Eur. Ceram. Soc.* **7** (1991) [1] 31–39
- [3] Pati, R.K., Pramanik, P.: Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline MgAl₂O₄ Spinel Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) [7] 1822–1824
- [4] Hallstedt, B.: Thermodynamic assessment of the system MgO–Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) [6] 1497–1507
- [5] Goldstein, A.: Correlation between MgAl₂O₄-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review), *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) [11] 2869–2886.
- [6] Bailey, J.T., Russell, R.: Sintered spinel ceramics. *American Ceramic Society Bulletin* **47** (1968) [11] 1025–1029
- [7] Krell, A., Wätzig, K., Klimke, J.: Influence of the structure of MgO-nAl₂O₃ spinel lattices on transparent ceramics processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) [11] 2887–2898
- [8] Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J.: Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) [2] 207–221
- [9] Krell, A., Klimke, J., Hutzler, T.: Transparent compact ceramics: inherent physical issues. *Opt. Mater.* **31** (2009) [8] 1144–1150.
- [10] Apetz, R., Van Bruggen, P.B.: Transparent alumina: a light scattering model, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) [3] 480–486