

Einfluß der Teilchengröße auf das Kornwachstum von Sintermetall.

Von

Kazuhiko Ogawa*, Gentaro Matsumura** und Daizo Okubo***.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Oktober 1954.)

Einleitung.

Der Einfluß der Teilchengröße auf die physikalischen Eigenschaften von Sintermetall wurde von *H. H. Hausner*^{1, 2}, *J. F. Kuzmick*³, *P. R. Kalischer*⁴ und anderen studiert. In diesen Abhandlungen wurden jedoch bezüglich des Einflusses der Teilchengröße auf das im Verlaufe der Sinterung eintretende Kornwachstum fast nur Vermutungen geäußert, ohne daß entsprechende Beobachtungen vorlagen. In diesen Versuchen müssen, da die verwendeten Pulver hinsichtlich der Teilchengröße, -gestalt und -verteilung nicht homogen waren, die Berührungsverhältnisse der einzelnen Partikeln örtlich sehr verschieden gewesen sein. Deshalb konnte dort diese interessante Frage nicht klargestellt werden. Im Gegensatz zu dieser Verschiedenheit wurden in der vorliegenden Arbeit, welche den Einfluß der Teilchengröße auf das Kornwachstum während der Sinterung betrachtet, mehrere Größen homogen kugeligere Silberteilchen sorgfältig hergestellt. Infolgedessen konnte eine Aussage über dieses interessante Problem gemacht werden.

* Metallurgisches Laboratorium, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto, Japan.

** The Government Industrial Research Institute, Nagoya, Japan.

*** Tungaloy Products Co. Ltd., Kawasaki, Japan.

¹ *H. H. Hausner*, Mat. Meth. **24**, 98 (1946).

² *H. H. Hausner*, Powder Met. Bull. **3**, 4 (1948).

³ *J. F. Kuzmick*, Bibl. Scient. Ind. Rep. **1**, 1251 (1946).

⁴ *P. R. Kalischer*, Symposium on Powder Metallurgy, A. S. T. M., Philadelphia Pa. 31 (1943).

Experimenteller Vorgang.

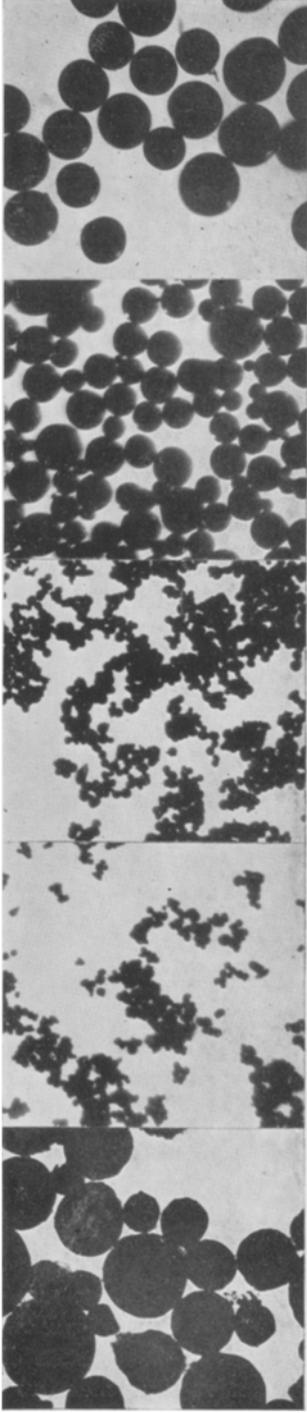
Jedes Pulver wurde hergestellt durch Kugeligmachen von Silberpulver nach der Methode von *F. Sauerwald* und *L. Holub*⁵. Bei dieser Methode wird das Silberpulver mit Magnesiumoxyd gemischt und über den Schmelzpunkt des Silbers erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Magnesiumoxyd durch Dekantation mit Wasser entfernt und das zurückbleibende Silber mit verd. Essigsäure gewaschen, um anhaftendes Magnesiumoxyd vollkommen zu entfernen. Die so erhaltenen kugeligen Pulver wurden nach ihrer Teilchengröße so gleichmäßig als möglich getrennt, indem die Sedimentationsmethode wiederholt angewandt wurde. Als Verteilungsmedium wurde 0,003 molare, wäßrige Natrium-metaphosphatlösung verwendet und zwecks Erleichterung der Trennung ein Ultraschallvibrator benutzt. Die Ausgangsmaterialien und die Trennungsmethoden für jede Gruppe zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Herstellungsmethoden für verschiedene kugelige Silberpulver mit gleichförmiger Teilchengröße.

Mittlere Teilchendurchmesser	Ausgangsmaterial	Herstellungsmethode	Teilchengrößenbereich
> 43 μ	Elektrolytisches Ag-Pulver	Klassifizieren durch Sieben, Sedimentieren und Dekantieren; Kugeligmachen nach <i>Sauerwald</i> und <i>Holub</i>	> 43 μ
43—10 μ	Elektrolytisches Ag-Pulver	Wiederholung des Kugeligmachens und der Klassifizierung durch Sedimentieren und Dekantieren	25—43 μ (mittlerer Durchmesser 38 μ)
10—1 μ	Elektrolytisches Ag-Pulver	Wiederholung des Kugeligmachens und der Klassifizierung durch Sedimentieren und Dekantieren	6—17 μ (mittlerer Durchmesser 9 μ) 3—7 μ (mittlerer Durchmesser 5 μ)
< 1 μ	Silberoxyd aus AgNO ₃ und NaOH	Kugeligmachen durch Erhitzen des Gemisches von Silberoxyd und Magnesiumoxyd auf 1050° C. Nach Entfernung des MgO mit Essigsäure Klassifizierung durch Sedimentation und Dekantation	0,5—2,5 μ (mittlerer Durchmesser 1,5 μ)

Im Falle des groben Pulvers (> 30 μ) wurde, da es sehr schwierig ist, sehr feines Pulver, das an groben Partikeln haftet, zu entfernen, das Kugelig-

⁵ *F. Sauerwald* und *L. Holub*, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).



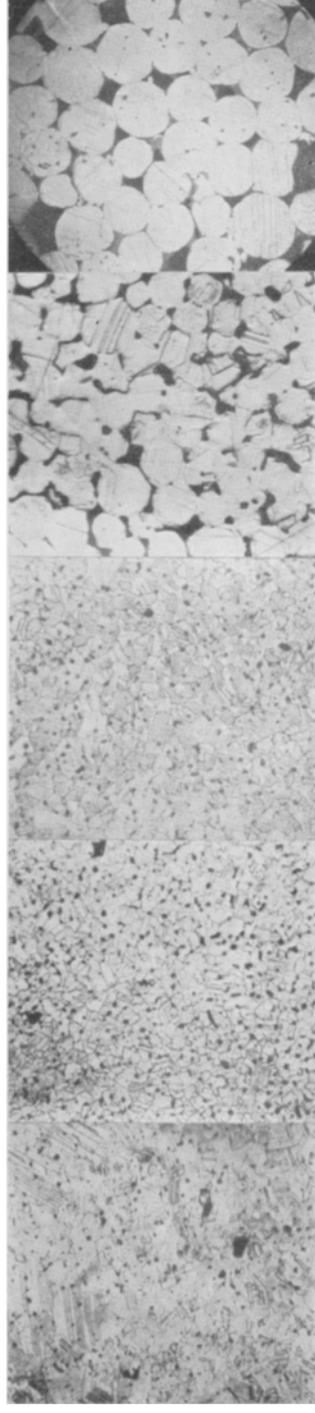
$d_0 = 1,5 \mu$
Vergrößerung: 10 000fach.

5 μ
150fach

9 μ
150fach

38 μ
150fach

125 μ
75fach



$d = 17 \mu$
Vergrößerung: 150fach.

14 μ
150fach

15 μ
150fach

34 μ
150fach

65 μ
75fach

Abb. 1.

machen wiederholt, so daß beim Wiederschmelzen das feine Pulver von den groben Partikeln aufgenommen werden konnte.

Die Partikeln zeigt die obere Reihe der Abb. 1. Da das sphärische Pulver keine große Zusammenbackfähigkeit hat, wurden die einzelnen Preßlinge in der Hauptsache aus elektrolytischem nadeligem Silber gefertigt, wobei das Probepulver nur den obersten Teil der Probe bildete. Jede Probe wurde mit 1 t/cm^2 gepreßt und an der Luft 2 Stdn. bei 900° gesintert. Die Anheizgeschwindigkeit betrug 300° stündlich. Die Strukturen werden in der unteren Reihe der Abb. 1 gezeigt.

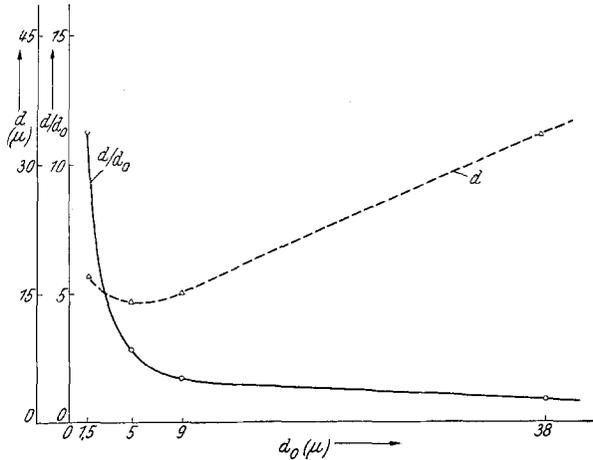


Abb. 2. Gestrichelte Kurve: Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers d (Ordinate) von der ursprünglichen Teilchengröße d_0 (Abszisse) nach 2stündiger Sinterdauer. — Voll ausgezogene Kurve: Beziehung zwischen relativem Korndurchmesser d/d_0 (Ordinate) und ursprünglicher Teilchengröße d_0 (Abszisse) nach 2stündiger Sinterdauer.

Als Ätzflüssigkeit diente ein Gemisch gleicher Raumteile von 10%iger wäßriger Ammonpersulfat- mit 10%iger Kaliumcyanidlösung. Der mittlere Partikeldurchmesser d_0 wurde optisch und elektronenmikroskopisch gemessen und der mittlere Korndurchmesser d bestimmt durch Vergleich unseres Photos mit dem Standardphoto der A. S. T. M. In Abb. 2 zeigt die ausgezogene Linie die Beziehung zwischen d/d_0 und d_0 . Wenn man das Pulver mit einer Feinheit unter 9μ verwendet, wird die Kornstruktur nach dem Sintern größer als anfangs. Außerdem war beim Sintern des Pulvers unter $1,5 \mu$ die Kornstruktur inhomogen und wies etwa 20% abnorm grobes Korn (etwa 75μ) auf, wie in Abb. 1 gezeigt wird. Beim weiteren Sintern wächst das Korn, wie Tabelle 2 zeigt.

Diskussion.

Die experimentellen Ergebnisse vorliegender Arbeit führten zu folgenden Überlegungen:

A. In den früheren Arbeiten, bei welchen elektrolytisch oder mechanisch zerkleinerte Pulver verwendet wurden, wurde das bemerkenswerte Kornwachstum zwischen allen Teilchen immer beobachtet, selbst wenn die Teilchen mehr als 40μ maßen. In unseren vorliegenden Versuchen wurde

hingegen ein solch bemerkenswertes Kornwachstum schon bei Verwendung unserer kugeligen Partikeln von 20μ nicht beobachtet. Es trat nicht ein oberhalb einer bestimmten Teilchengröße des Pulvers. Diese Teilchengröße entspricht einem $d/d_0 \leq 1$ und beträgt ungefähr 30μ , wie in Abb. 2 gezeigt wird.

Tabelle 2.
(Einheit: μ .)

Sinterungs- dauer (Std.n.)	Partikelgröße				
	1,5	5	9	38	125 = d_0
2	17	14	15	34	65
5	60	30	32	34	65
10	65	30	32	34	65
20	65	30	32	34	65
50	65	30	32	34	65

B. Unterhalb dieser Teilchengröße wurde natürlich die Geschwindigkeit des Kornwachstums um so mehr beschleunigt, je feiner das Ausgangsteilchen war.

Unter Berücksichtigung der zitierten Literatur⁶⁻¹⁷ über den Mechanismus der Sinterung kann die vorliegende Arbeit folgendermaßen interpretiert werden:

1. Ein Preßling aus feineren Partikeln ist instabil wegen seiner größeren Grenzfläche und seiner daher größeren Grenzflächenenergie; und vom Standpunkt der Verdampfung, Kondensation und Oberflächendiffusion sollte das Sintern um so leichter und daher bei um so niedrigerer Temperatur vor sich gehen, je feiner die Ausgangspartikel sind^{11, 17}.

2. Was die Änderung der Poren betrifft^{8, 18}, so verursacht das Sintern

⁶ G. C. Kuczynski, J. Appl. Physics **21**, 632 (1950).

⁷ G. C. Kuczynski, J. Metals **185**, 169 (1949).

⁸ F. N. Rhines, J. Metals **188**, 378 (1950).

⁹ G. C. Kuczynski, J. Appl. Physics **22**, 344 (1951).

¹⁰ J. H. Dedrick und A. Gerds, J. Appl. Physics **20**, 1042 (1949).

¹¹ G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 227, 281 (1941); **98**, 6, 263 (1942); **104**, 161, 189 (1943).

¹² G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **54**, 89 (1950).

¹³ J. Frenkel, J. Phys. U. S. S. R. **9**, 385 (1945).

¹⁴ A. J. Shaler und J. Wulff, Ind. Eng. Chem. **40**, 838 (1948).

¹⁵ A. W. Postlethwaite und A. J. Shaler, in W. E. Kingston, The Physics of Powder Metallurgy, S. 189. New York. 1951.

¹⁶ J. K. Mackenzie und R. Shuttleworth, Proc. Physic. Soc. **62**, 833 (1949).

¹⁷ W. E. Kingston und G. F. Hüttig, in W. E. Kingston, The Physics of Powder Metallurgy, S. 1. New York. 1951.

¹⁸ C. G. Goetzel, The Influence of Processing Methods on the Structure and Properties of Compressed and Heat Treated Copper Powders. Dissertation, S. 45, Columbia University, New York (1939).

erst ein Größenabnahme der Zwischenräume zwischen den Teilchen, welche dann sich zu kleinen Löchern runden. Währenddessen tritt Kornwachstum mit beträchtlich erhöhter Geschwindigkeit ein, und das Ergebnis ist eine Kornstruktur, in welcher die meisten Körner eine Anzahl feiner Poren aufweisen, welche ihren Ursprung in den Zwischenräumen zwischen den Partikeln haben. Insbesondere hat ein Preßling aus feinem Pulver kleinere, aber mehr Poren. So kleine Poren haben auch eine höhere Oberflächenenergie, daher nehmen sie rascher kugelförmige Gestalt an, und kleine runde Poren sind ein viel weniger wirksames Hindernis gegen eine Wanderung der Korngrenzen.

Danksagungen.

Die Autoren möchten ihren aufrichtigen Dank den Herren Prof. Dr. *Keizo Iwase*, unter dessen Führung diese Arbeit ausgeführt wurde, und Prof. Dr. *Gustav F. Hüttig* für seine wertvollen Ratschläge ausdrücken. Sie sind auch vielen anderen Forschern verpflichtet, welche sie bei dieser Arbeit so freundschaftlich beraten haben.