

Spark Plasma Synthese von intermetallischen Verbindungen

Jürgen Schmidt und Nikolaus Reinfried

Neben der klassischen Schmelzmetallurgie zur Darstellung intermetallischer Verbindungen bedient sich die moderne Festkörperforschung zunehmend pulvermetallurgischer Methoden. Diese Verfahren werden bevorzugt angewendet, wenn mindestens eine der Komponenten einen hohen Dampfdruck besitzt oder der flüssige Zustand eine Mischungslücke aufweist. Solche Techniken weisen aber oft den Nachteil langer Syntheszeiten auf, da sich das Gleichgewicht im festen Zustand vergleichsweise langsam einstellt. Mit steigenden Ansprüchen an Werkstoffe und Werkstoffkombinationen kam es in den letzten Jahren zur Entwicklung verschiedener neuer technischer Sintermethoden. Zu diesen Verfahren gehört das Spark Plasma Sintern [1], bei dem ein gepulster elektrischer Strom die Probe und/oder das Presswerkzeug direkt durch die Erzeugung von Joule'scher Wärme heizt. Dazu wird eine Serie von kurzen Strompulsen (Pulslänge ca. 3 ms) mit hoher Stromstärke (max. 1500 A) und niedriger Spannung (max. 25 V) durch Presswerkzeug und/oder Probe geleitet. Die Methode bewirkt ein schnelles Aufheizen des Pulvers im Vakuum oder unter Schutzgas bis zu Temperaturen von über 2300 K. Bei elektrisch leitenden Proben fließt ein Teil des Stromes durch die Pulverschüttung, wodurch eine Reihe von Effekten ausgelöst wird. (Abb. 1). So kann es zu Beginn des Prozesses an den Kontaktpunkten zwischen den einzelnen Pulverteilchen zu einer Funkenentladung kommen. In diesen Mikrolichtbögen entstehen für kurze Zeit und räumlich begrenzt sehr hohe Temperaturen. Dies bedingt am Auftreffpunkt ein Aufschmelzen der Oberfläche bei gleichzeitig starkem Druckanstieg. Adsorbierte Moleküle (H_2O , CO_2 , OH^- , etc.) werden von den Pulverpartikeln entfernt und anhaftende Oxidschichten durch die großen Temperaturunterschiede aufgerissen. Diese Kompaktierung der pulverförmigen Proben bewirkt eine wesentliche Beschleunigung der Diffusion. In einem späteren Stadium kommt es zu lokalen Überhitzungen an Orten mit einem höheren elektrischen Widerstand, z. B. an Korngrenzen. Durch die enge räumliche und zeitliche Begren-

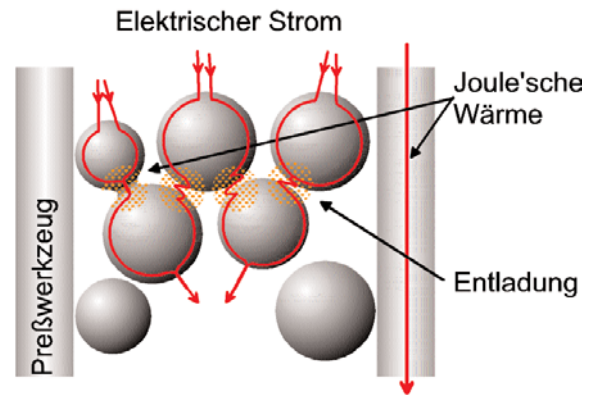


Abb. 1: Mögliche Wege des elektrischen Stroms während des SPS-Prozesses.

Fig. 1: Possible routes of electrical current during the SPS process.

zung der Temperaturspitzen lassen sich bei vergleichsweise niedrigen mittleren Temperaturen kinetische Hemmungen effizient abbauen und Konzentrationsgradienten schnell ausgleichen.

Durch Einsatz von Matrizen aus leitfähigen (Graphit, Hartmetall) oder isolierenden Werkstoffen (Korund, hexagonales Bornitrid) wird es möglich, die Versuchsbedingungen innerhalb eines breiten Spektrums an die Probe anzupassen. Zur Kontrolle und Analyse des Synthesevorganges werden die wesentlichen Prozessparameter (Stromstärke, Spannung, Gasdruck, Temperatur des Presswerkzeuges, Verdichtung der Probe) automatisch erfasst und gespeichert. Eine Modifizierung des Aufbaus ermöglicht die simultane Messung der Temperaturen des Presswerkzeuges und der Probe (Abb. 2). Durch Vergleich der Messwerte sind Veränderungen, die von Reaktionen oder Phasenumwandlungen hervorgerufen werden, zu detektieren. Die Darstellung von Verbindungen lässt sich damit unter kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen durchführen. Durch eine Probenvorbereitung (Mischen, Mahlen) unter Inertgasatmosphäre und Benutzung eines Transportsystems ist das Verfahren auch zur Synthese von luftempfindlichen Verbindungen und besonders für Intermetallische Phasen zu verwenden.

Spark Plasma Synthesis of Intermetallic Compounds

Jürgen Schmidt and Nikolaus Reinfried

In addition to the classical melting techniques for the preparation of intermetallic compounds modern solid state research makes increasing use of powder metallurgical methods. There is a preference to use these procedures if at least one of the components has a high vapor pressure or the liquid displays a miscibility gap. However, these techniques often have the disadvantage of long synthesis times as equilibrium arises comparatively slowly in the solid state. With increasing demands on materials and on combinations of materials various new sintering techniques have been developed in recent years. Spark Plasma Sintering [1] is one of these procedures, in which a pulsed electrical current directly heats the sample and/or the pressing tool by means of the generation of Joule heat. To this end, a series of short current pulses (pulse length approx. 3 ms) with high current strength (max. 1500 A) and low voltage (max. 25 V) is conducted through the pressing tool and/or sample. The method results in rapid heating of the powder in vacuum or under protective gas up to temperatures of more than 2300 K. In the case of electrically conducting samples a part of the current flows through the green body, which leads to a series of effects (Fig. 1). This can lead to a spark discharge at the contact points between the single powder particles at the beginning of the process. In these micro arcs very high temperatures are created for a short time and in a spatially limited range. This causes melting of the surface at the impact point with a simultaneously strong increase in pressure. As a result of the great differences in temperature, adsorbed species (such as H₂O, CO₂, OH⁻, etc.) are removed from the particle surfaces and any adhesive oxide layers are detached. This compacting of the powdered samples brings about an important acceleration of diffusion. At a later stage, local overheating occurs at places with a higher electrical resistance, e.g., at grain boundaries. As a result of the narrow spatial and temporal extension of the extremes of temperature, kinetic hindrance can be efficiently overcome and concentration gradients are quickly balanced at comparatively low bulk temperatures.

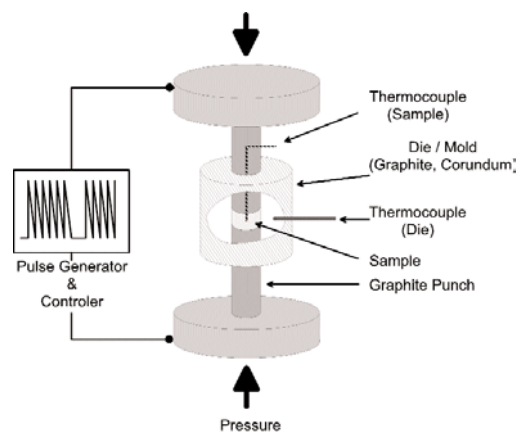


Abb. 2: Schematische Darstellung des Kernbereichs eines SPS-Systems.

Fig. 2: Schematic representation of the central part of a SPS system.

With the use of dies of conductive (graphite, carbide) or insulating material (corundum, hexagonal boron nitride) it becomes possible to adapt experimental conditions to the sample within a broad spectrum. For the purposes of monitoring and analysing the synthesis process, the essential process parameters (current, voltage, gas pressure, temperature of the pressing tool, compression of the sample) are automatically recorded and stored. A modification of the sintering system makes it possible to measure not only the temperature of the pressing tool but also that of the sample (Fig. 2). Changes which are caused by reactions or phase transformations can be detected by comparison of different temperature data. The synthesis of compounds can thereby be carried out under accurately controlled and reproducible conditions. By means of sample preparation (mixing, grinding) in an inert gas atmosphere and using a shuttle system for transport, the equipment can be utilized for the synthesis of air-sensitive compounds and is particularly suitable for intermetallic phases.

Reference

- [1] M. Tokita, Journal of the Society of Powder Technology Japan **30**, 790-803 (1993).