

# Grundlegende Prozesse beim Spark Plasma Sintern

*Bernd Kieback\*, Johannes Trapp*

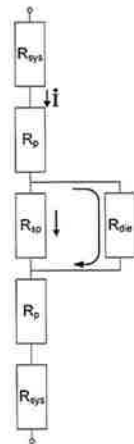
## 1. Einleitung

Unter dem Begriff Spark Plasma Sintern (SPS) werden Sintertechnologien verstanden, bei denen über die leitfähigen Pressstempel eine gepulste Gleichspannung an das Presswerkzeug angelegt wird. Die Spannung erzeugt einen elektrischen Strom, der bei leitfähigem Sintermaterial durch das zu verdichtende Pulver fließt, gleichzeitig aber auch durch die in der Regel aus Graphit gefertigte Pressmatrize. Bei nichtleitenden Keramiken ist der Stromfluss nur über die Matrize möglich. Die Folge ist die Freisetzung Joulescher Wärme, die bei gegebener Stromstärke vom Widerstand des Systems Werkzeug-Pulverkörper bestimmt wird. Damit greift diese Sintertechnik auf eine der ältesten Erwärmungsmethoden durch den elektrischen Strom in der Pulvermetallurgie zurück, die bereits beim Coolidge-Verfahren in der Wolframherstellung zum Hochtemperaturesintern genutzt wurde. Der neue Aspekt besteht darin, dass der Strom gepulst das Werkzeug und das Pulver passiert, wobei die Pulsdauer relativ kurz ist und im Bereich von Millisekunden liegt. Darüber hinaus werden die Techniken des SPS stets in einem Werkzeug durchgeführt, über das ein Pressdruck auf das Pulver einwirkt. Damit ist eigentlich schon klar, dass es sich bei allen Varianten der gesamten Verfahrensgruppe um ein uniaxiales Heißpressen handelt, das man auch als Drucksintern bezeichnen könnte. Immer wieder trifft man in der Literatur, in Abschlussarbeiten und Vorträgen aber auf Diskussionen, in denen das Spark Plasma Sintern zu einer ganz „besonderen“ Verfahrenstechnik wird und spezielle, meist nicht näher beschriebene Effekte für die rasche Verdichtung bei niedrigen Temperaturen verantwortlich gemacht werden. Dieser sogenannte „Spark-Plasma-Effekt“ erklärt rasch alle positiven Beobachtungen, wie schnelle Verdichtung, feineres Gefüge, unkonventionelle Phasenbildungen und bessere Eigenschaften und dient auch vielfach für die Begründung bei der Beantragung von Forschungsprojekten.

Die anlagentechnische Entwicklung des Spark Plasma Sinterns ist eng mit den Aktivitäten der japanische Firma Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. verknüpft, die für Labor- und Industrieanwendungen geeignete Anlagen bereitstellte und inzwischen hunderte Einheiten verkaufen konnte. In Europa wurde mit der Field Activated Sintering Technology (FAST) von der Firma FCT Systeme GmbH ebenfalls ein System bis zur Marktreife entwickelt [1] und inzwischen an vielen Standorten in Betrieb genommen. Da die Zahl der Publikationen, in denen Ergebnisse des Spark Plasma Sinterns berichtet werden, inzwischen kaum noch überschaubar ist, sei auf einige neuere Übersichtsartikel [2-7] verwiesen. Zunächst erstaunlich ist die Tatsache, dass eine sehr große Zahl von Arbeiten keramische, also nicht oder nur sehr schlecht leitende Systeme betrifft, in denen der

elektrische Strom gar keine Rolle spielen kann, weil er nicht oder nur sehr schwach fließt. Bei näherer Betrachtung ergeben sich jedoch Aspekte des Spark Plasma Sinterns, die auch bei keramischen Pulvern Vorteile erwarten lassen.

Da die Erwärmung auf Verdichtungstemperatur beim SPS infolge des elektrischen Stromflusses geschieht, soll hier kurz das elektrische System beschrieben werden. Die Spannung wird über die metallische Druckeinheit der Presse angelegt. Im weiteren Stromkreis befinden sich in Reihenschaltung die Graphitstempel, zwischen ihnen das zu verdichtende Pulver und in Parallelschaltung zu letzterem die üblicherweise ebenfalls aus Graphit gefertigte leitfähige Matrice [8].



**Bild 1:** Elektrische Schaltung der Komponenten beim Spark Plasma Sintern nach [8].  $R_{sys}$  - innerer Widerstand der SPS-Anlage,  $R_p$  - Widerstand der Pressstempel,  $R_{sp}$  - Widerstand des sinternden Pulvers,  $R_{die}$  - Widerstand der Graphitmatrice.

Aus **Bild 1** wird deutlich, dass für nicht leitfähige Pulver ( $R_{sp} = \infty$ ) die Leitfähigkeit der Matrice eine unabdingbare Voraussetzung für den Stromfluss darstellt. Für diesen Fall wird rasch der Vorteil des SPS erkennbar, der sich im Wesentlichen aus den als Flächenheizer wirkenden Ober- und Unterstempeln ergibt, durch die das Sintergut wesentlich rascher auf Sintertemperatur erwärmt werden kann als bei indirekter Heizung, wie sie in einer Heißpresse genutzt wird. Dort wird zunächst von außen die Matrice erwärmt. Eine Durchwärmung des Sintergutes erfordert wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des pulverförmigen Ausgangskrpers lange Haltezeiten vor der Verdichtung. Es ist offensichtlich, dass die Vorteile der elektrischen Erwärmung über die Stempel und die Matrice von der Geometrie des herzustellenden Teiles abhängen: je größer das Durchmesser/Höhe-Verhältnis, umso vorteilhafter stellt sich die SPS-Technik dar. Somit

können auch für keramische Systeme eindeutig die Vorteile der kürzeren Prozesszeiten und ggf. aus der raschen Aufheizung resultierende mikrostrukturelle Aspekte des Sinterns genutzt werden. Kritisch zu hinterfragen bleibt in diesen Fllen jedoch, welche Rolle der für das SPS typische gepulste Gleichstrom spielen soll. Einflussmöglichkeiten auf den technischen Prozess ergeben sich bei den nicht leitfähigen Systemen im Wesentlichen durch die Werkzeuggestaltung und das elektrische Betriebssystem.

Leitfähige Systeme, d.h. metallische Pulver, metallische Hartstoffe oder auch Verbundwerkstoffe aus keramischen und metallischen Komponenten, bewirken in der Schaltung nach **Bild 1** einen direkten Stromfluss durch das Pulver. Obwohl hier prinzipiell sogar mit isolierender Matrice gearbeitet werden könnte, bietet die Verwendung einer Graphitmatrice den Vorteil, dass die zusätzliche Erwärmung der Matrice der Entstehung eines Temperaturgradienten durch radiale Wärmeabfuhr entgegenwirkt. Allerdings bilden das Pulversystem und die Matrice eine Parallelschaltung sich während des Prozesses rasch ändernder Widerstände. Während für den Matrizenwiderstand nur die Temperaturänderung zu berücksichtigen ist, ändert sich der Widerstand des Pulversystems unter Umständen um mehrere Größenordnungen. Die Verzweigung des Stromes und die sich ändernde lokale Wärmeabfuhr stellen komplexe Optimierungsprobleme für die Betriebsregime und den Anlagenbau dar, die mit der Bauteilgröße zunehmen, über FEM-Methoden verstanden und ggf. durch Zusatzheizungen um die Matrice besser beherrscht werden können. Auf diese Aspekte soll in dem vorliegenden Artikel jedoch nicht weiter eingegangen werden.

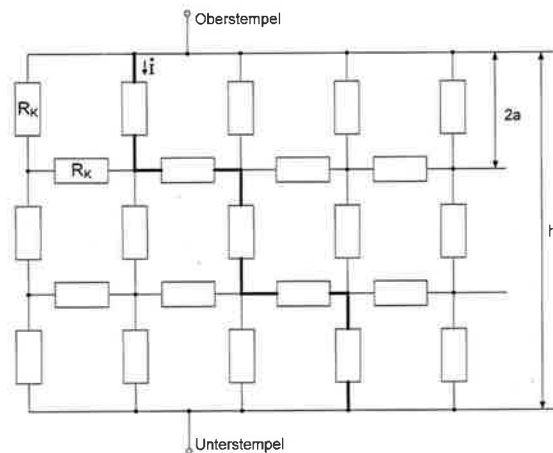
Bereits aus den einleitenden Bemerkungen wird ersichtlich, dass sowohl für keramische, mehr aber noch für metallische Sintersysteme Vorteile beim SPS entstehen, die in der Prozessbeschleunigung durch raschere Aufheizung bestehen. Damit wäre das SPS als schnelles Heißpressen zu charakterisieren. Unberücksichtigt blieben dann aber mikrostrukturelle und ggf. durch den gepulsten Strom bewirkte Effekte. Das Ziel dieses Beitrages besteht deshalb darin, die Wirkung der einzelnen Verdichtungsmechanismen beim Spark Plasma Sintern zu analysieren und - soweit möglich - mit dem konventionellen Sintern und dem Heißpressen zu vergleichen. Mit ähnlichem Anliegen sind bereits einige Übersichtsarbeiten erschienen, auf die hier hingewiesen sei [9-13]. Um eine systematische Diskussion zu ermöglichen, sollen folgende Aspekte erörtert werden:

- Einfluss des Druckes auf Mechanismen und Kinetik der Verdichtung des Pulvers
- Einflüsse aus der raschen Aufheizung auf Verdichtungstemperatur
- Wirkungen des gepulsten elektrischen Stromes.

Ohne ausführliche Behandlung soll die Frage nach der Existenz des namensgebenden Plasmas im Prozess bleiben, die in [14] bereits erörtert wurde. Um die Diskussion übersichtlich zu halten, werden im Weiteren auch wichtige technische Fragen unberücksichtigt gelassen, sodass ausschließlich das Geschehen im Pulversystem analysiert wird, was einer modellhaften Anordnung des SPS mit nicht leitfähiger Matritze und unendlich gut leitenden Stempeln, die aber die gleiche Temperatur wie das Sintergut aufweisen, entsprechen würde. Die während der Verdichtung im Sinterkörper eintretenden Veränderungen sollen in ein frühes Stadium, in dem sich die Sinterkontakte bilden, und ein Spätstadium, in dem isolierte Poren ausheilen, eingeteilt werden.

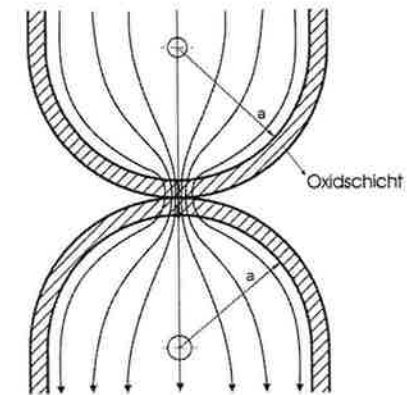
## 2. Elektrische Eigenschaften der Pulver

Im dispersen System sind zusätzlich zu den die Leitfähigkeit eines Metalls bestimmenden Faktoren die geometrischen Verhältnisse und die Oberflächenzustände der Pulverteilchen zu berücksichtigen. Beide verändern den elektrischen Widerstand des Pulversystems im Vergleich zum kompakten Material um Größenordnungen. Zwischen den Strom zuführenden Stempeln des SPS-Systems bildet das Pulver eine komplizierte Schaltung, in der jeder Teilchenkontakt als elektrischer Widerstand verstanden werden kann (Bild 2).



**Bild 2:** Teilchenkontakte im dispersen System als Widerstandsschaltung mit Reihen- und Parallelanordnung.  $R_k$  - Kontaktwiderstand zwischen benachbarten Pulverteilchen.  $h$  - Höhe des Pulverkörpers.  $a$  - Teilchenradius.

Die Erhöhung des Widerstandes resultiert im unverdichteten Pulver ganz wesentlich aus der geometrischen Einengung, die im Kontakt zwischen benachbarten Teilchen vorliegt, und darüber hinaus aus der auf der Metalloberfläche anzunehmenden Oxidschicht (Bild 3). Die Widerstandserhöhung infolge Einschnürung im Kontaktbereich hängt stark von der Teilchenmorphologie ab, während diejenige durch Oxidschichten von der Vorgeschichte des Pulvers beeinflusst ist. Da im frühen Sinterstadium von fast punktförmigen Kontakten ausgegangen werden kann, dominieren die beiden Widerstände den Gesamtwiderstand des Pulversystems, und das Innere der Teilchen stellt einen Kurzschluss zwischen den jeweiligen Kontaktbereichen dar. Modellvorstellungen finden sich zahlreich in der Literatur [15-18].



**Bild 3:** Kontaktbereich zwischen benachbarten Pulverteilchen. Der Widerstand wird bestimmt durch die geometrische Einengung ( $R_c$ ) und den Widerstand der Oxidschicht ( $R_{ox}$ ).

Unabhängig davon, ob eine Gleichspannung, gepulste Gleichspannung oder eine Wechselspannung angelegt wird, stellen zunächst die Kontaktbereiche die Orte der Wärmefreisetzung im Anfangsstadium des Spark Plasma Sinterns dar. Die Joulsche Wärme diffundiert von dort in das Innere der Teilchen, sodass der gesamte Körper im Mittel seine Temperatur erhöht und Sinterprozesse stattfinden können. Für spezielle Aspekte des SPS interessant ist die im Kontaktbereich auftretende Feldstärke. Die am Sinterkörper anliegende Spannung  $U$  kann modellhaft auf alle in Reihe geschalteten Teilchen aufgeteilt werden:  $U = n \cdot U_p$ ,  $n$  - Zahl der in Reihe angeordneten Teilchen  $n = h/2a$ . Damit ergibt sich die gleiche Feldstärke je Teilchen, wie im gesamten Sinterkörperkörper  $U/h = U_p/2a$ . Entsprechend der Einengung des Stromflusses im Kontaktbereich steigt dort jedoch die Feldstärke proportional zur Stromdichte, für einen Kontaktradius  $x = 0,1a$  im frühen Sinterstadium also um den Faktor 100. Eine zusätzliche Erhöhung der Feldstärke kann durch die Oxidschicht bewirkt werden, wenn  $R_c \ll R_{ox}$ . In die-

sem Fall hängt die im Kontaktbereich auftretende Feldstärke von der Dicke der Oxidschicht ab:  $E = U_p/2d = U \cdot 2a/(h \cdot 2d) = (U/h) \cdot (a/d)$ . Nimmt man eine Oxidschichtdicke von 10 nm an, so führt dies bei Teilchengrößen von 10 µm bereits zu einer Überhöhung der Spannung um den Faktor 1000. Bei den üblichen Betriebsspannungen von SPS-Anlagen im Bereich einiger Volt und Presskörperhöhen im Zentimeterbereich liegen diese Feldstärken aber immer noch unterhalb der Durchschlagsfestigkeit von Oxiden. Inhomogene Verteilung der Kontaktwiderstände kann zur Spannungskonzentration an weniger Kontakten und ggf. zum Durchschlag führen. Im Grenzfall (z.B. an der Kontaktierung des Pulverkörpers) ist eine einzelne Isolationsschicht gleicher Dicke einer mit Sicherheit durchschlagenden Feldstärke von bis zu  $10^7$  V/mm ausgesetzt.

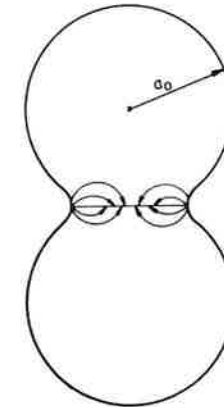
Der Gesamtwiderstand des Pulversystems vor dem Beginn des Stromflusses wird neben der Teilchenform nach [18] beeinflusst

- vom Pulverzustand (oxidiert, reduziert) - Faktor  $10^5 - 10^6$
- vom Pressdruck (1 - 100 MPa) - Faktor  $10^2 - 10^5$ , je nach Oberflächenzustand
- von der Teilchengröße (Kupfer 4 - 180 µm) - Faktor  $10^1 - 10^2$ .

Der elektrische Widerstand des Sinterkörpers liegt demzufolge in der Regel vor dem Spark Plasma Sintern um Größenordnungen höher als der des herzustellenden Sintermaterials. Dem Pressdruck kommt hier eine besondere Bedeutung zu, da er bereits vor dem eigentlichen Sintern durch plastische Verformungen an den Kontaktstellen zwischen den Pulverteilchen zum Aufbrechen von Oxidschichten und gleichzeitig zur Erweiterung der entstehenden metallischen Kontakte führt. Auf spezielle Effekte, die durch die lokale Erwärmung im Kontaktbereich eintreten können, wird weiter unten eingegangen.

### 3. Sintern des Pulversystems unter Druckeinwirkung

Um den Einfluss der Prozessparameter des Spark Plasma Sinterns im Vergleich mit dem freien, druck- und stromlosen Sintern herauszuarbeiten, soll zunächst auf die Wirkungen eines äußeren Druckes eingegangen werden. Der Vergleichszustand des freien Sinterns ist im Anfangsstadium durch gut erkennbare Teilchenkontakte gekennzeichnet, deren Wachstum beschrieben werden kann und an denen sich Diffusionsprozesse abspielen, die zu einer Annäherung der Teilchenzentren als elementarem Schwindungsbeitrag führen [19, 20]. **Bild 4** zeigt die Modellgeometrie für zwei benachbarte Teilchen.



**Bild 4:** Diffusionsvorgänge im Zweiteilchenmodell, die zu Kontaktbildung und gleichzeitig Schwindung beim freien Sintern führen.

Der Materialtransport, der eine Schwindung bewirken kann, geschieht über Volumen- und Korngrenzendiffusion von Leerstellen, die an der Kontaktkorngrenze vernichtet werden. Weitere Diffusionsmöglichkeiten der Oberflächendiffusion oder Volumendiffusion zwischen Kontakthals und Teilchenoberfläche sind zwar relevant für das Kontaktwachstum, verlangsamen aber eigentlich die Schwindungskinetik. Verursacht werden die Leerstellenströme durch einen Gradienten der Leerstellenkonzentration, der wiederum seine Ursache in der thermodynamisch begründeten Änderung der Leerstellenkonzentration durch die Krümmung der Kristalloberfläche hat. Beim freien Sintern liegt die charakteristische, den Prozess antreibende thermodynamische Störung also im Wesentlichen in der stark gekrümmten Halsoberfläche zwischen den Teilchen. Die Änderung der Leerstellenkonzentration infolge der Halskrümmung lässt sich nach [20] beschreiben durch

$$\Delta\xi \cong \xi_0 \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{x} \right) \quad (1)$$

$\xi_0$  - Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen bei gegebener Temperatur,  $\gamma$  - spezifische freie Oberflächenenergie des Metalls,  $\Omega$  - Atomvolumen,  $k$  - Boltzmannkonstante,  $T$  - absolute Temperatur,  $\rho$  - konkaver Krümmungsradius der Halsoberfläche,  $x$  - Halsradius.

Die Änderung der Leerstellenkonzentration liegt bei Teilchengrößen im µm-Bereich üblicherweise im Sinteranfangsstadium bei wenigen Prozent. Da die

Leerstellen den Weg bis zum Inneren des Sinterhalses zurücklegen müssen, kann der die Diffusion treibende Leerstellengradient grob abgeschätzt werden mit

$$\nabla \xi \approx \frac{\Delta \xi}{x} \quad (2)$$

Da  $\Delta \xi$  bereits von der Teilchengröße abhängt, verstärkt der mit abnehmender Teilchengröße für gleiches Sinterstadium kleiner werdende Halsradius  $x$  nochmals den Gradienten als Triebkraft der Materialtransportprozesse nach der Fick'schen Gleichung  $\vec{j} = -D \nabla \xi$ ,  $\vec{j}$  - Intensität des Diffusionsstromes der Leerstellen.

Um den Vergleich zum druckunterstützten Sintern zu ermöglichen, sei betont, dass die Änderung der Leerstellenkonzentration nach (1) einer Änderung äquivalent ist, die ein Druck der Größe

$$P_L = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (3)$$

bewirken würde ( $P_L$  - Laplace-Druck). Nimmt man eine Teilchengröße von 100  $\mu\text{m}$  an und betrachtet ein frühes Sinterstadium ( $x/a \approx 0,1$ ), so ergibt sich mit  $\gamma \approx 1\text{N/m}^2$  ein effektiver Druck von ca. 1 MPa. Diese Größenordnung erreichen auch die Normalspannungen, die sich entlang der Kontaktkorngrenze infolge der Leerstellenvernichtung aufbauen und in der Korngrenzenmitte als Druckspannungen, am Halsrand dagegen als Zugspannungen wirken [21, 22]. Der Spannungsverlauf gibt die selbstregulierende Leerstellenvernichtung wieder und entspricht den in der Nähe der Korngrenze vorliegenden realen Leerstellengradienten. Die Sinterintensität wird demzufolge primär von der Teilchengröße des Pulvers beeinflusst durch mit abnehmender Teilchengröße zunehmende Leerstellenkonzentrationen, abnehmende Diffusionswege und daher intensiveren Stofftransport. Darüber hinaus nimmt die Sinterintensität mit fortschreitender Verdichtung ab und wird auch durch vorheriges Pressen rascher abklingen. Die Schwindungsgeschwindigkeit kann in einer Formel zusammengefasst werden, die die geometrischen Änderungen berücksichtigt [22]:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right) = \frac{4\gamma \cdot \Omega}{kT} \frac{1}{\rho \cdot x^2 \sqrt{1 - \alpha^2}} \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} D_{\text{eff}}(t, z) dz \quad (4)$$

$\frac{\Delta l}{l_0}$  - relative Schwindung,  $\alpha$  - beschreibt die Anfangsabplattung durch Pressen ( $0 < \alpha < 0,7$ ),  $D_{\text{eff}}(t, z)$  - den effektiven Diffusionskoeffizienten, der durch Gitterdefekte erhöht ist und sich über die Halshöhe  $h$  und mit der Zeit ändert.

Um den Einfluss des Druckes auf das Modellsystem zu charakterisieren, müssen die Gleichgewichtsbedingungen der Leerstellenkonzentration neu definiert werden. Da im Inneren des Pulverkörpers die Oberflächen der Teilchen stets druckfrei sind, ändert sich die Bedingung (1) nicht. Allerdings müssen die Korngrenzen den von außen wirkenden Druck von Teilchen zu Teilchen übertragen. Bei einer Packungsdichte von  $\theta = \rho_p / \rho_m$ ,  $\rho_p$  - Dichte des Pulverkörpers,  $\rho_m$  - theoretische Dichte des Materials, ergibt sich bereits eine Überhöhung der mittleren Spannung  $P_m$  im Sinterkörper von

$$P_m = P / \theta \quad (5)$$

$P$  - von außen aufgebracht Druck der SPS-Anlage (im Bereich von 10 - 100 MPa). Diese Erhöhung ist gering im Vergleich mit derjenigen durch die Querschnittsreduktion im Kontaktbereich, der die gesamte Last zum nächsten Teilchen übertragen muss. Im Anfangsstadium (Bild 4) berechnen sich die Kontaktfläche nach  $\pi x^2$  und die mittlere im Kontakt wirkende Spannung daher nach

$$P_m^k = P \cdot \frac{1}{\theta} \left( \frac{a}{x} \right)^2 \quad (6)$$

Während die geringe Dichte  $\theta$  also nur von geringer Wirkung ist, werden die Spannungen durch die Querschnittsreduktion im Halsbereich dagegen drastisch verstärkt, nach dem bereits verwendeten Beispiel ( $x/a \approx 0,1$ ) um den Faktor 100, was zu Werten von 1.000 bis 10.000 MPa mittlerer Spannung im Teilchenkontakt führen würde. Ohne Zweifel wird auch bei niedrigem Pressdruck die Fließgrenze des Materials dabei überschritten und plastische Verformung, wie sie beim Pulverpressen typisch ist, tritt an die Stelle von Sinterprozessen. Dabei nimmt der Halsradius zu, die Spannungskonzentration verringert sich, während gleichzeitig die entstehenden Versetzungen das Material kaltverfestigen, d.h. die Fließgrenze erhöhen. Beim Kaltpressen würde dies zu einer für das Pulver typischen Gründichte bei gegebenem Pressdruck führen. Beim SPS nimmt die Fließgrenze aber mit der ansteigenden Temperatur ab, bei höheren Temperaturen heilen auch die Versetzungen rasch aus, was eine weitere Verformung zulässt. Die Senkung der Fließgrenze wirkt sich auf die weitere Verdichtung ohne Zeitverzug aus, das Ausheilen der Versetzungen geschieht thermisch aktiviert, also zeitabhängig, bewirkt aber eine erheblich raschere Verdichtung als der „reine“ diffusi-



ongesteuerte Sintervorgang. Ohne überhaupt von Sinterprozessen zu sprechen, können demzufolge erhebliche Verdichtungen des Pulversystems durch die plastische Verformung, zum Teil in Kombination mit Erholung und Rekristallisation, beim SPS erreicht werden, was aufgrund der üblichen, relativ hohen Drücke für manche Systeme bereits zum vollkommen dichten Material führen kann. Statt Spark Plasma Sintern wäre dann der Begriff Spark Plasma Pulverschmieden angebracht.

Auch wenn dies offensichtlich nicht ganz realistisch ist, soll der Druckeinfluss (6) auf das Sintern diskutiert werden. Tatsächlich kann ja das Material schwer deformierbar sein und sich auch bei höheren Temperaturen noch nicht plastisch verformen. In diesem Fall muss der Spannungszustand an der Kontaktkorngränze zwischen den Teilchen noch einmal, aber im Detail, betrachtet werden. Die auf die Korngränze normal wirkenden Spannungen verändern die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen analog der Formel (1), jedoch tritt an die Stelle der krümmungsbedingten Laplace-Spannung nun direkt die Normalspannung  $\sigma_n$ :

$$\Delta \xi \cong \xi_0 \frac{2\sigma_n \Omega}{kT} \quad (7)$$

Da die Normalspannungen hier Druckspannungen sind, erzeugen sie im Gegensatz zur Halskrümmung eine Absenkung der Leerstellenkonzentration. Bei genauer Analyse ergibt sich aufgrund des Diffusionsgeschehens für die Druckspannungen an der Korngränze eine quadratische Abhängigkeit der Spannung  $\sigma_n$  vom Abstand  $r$  vom Halszentrum mit einer im Zentrum um den Faktor 2 höheren Druckspannung als die mittlere Spannung im Hals, wobei die Gleichgewichtsbedingung

$$\int_0^x \sigma_n(r) 2\pi r dr = 2\pi x \cdot \gamma + \pi x^2 P_m^K \quad (8)$$

erfüllt sein muss. Interessant ist, dass die Normalspannung  $\sigma_n$  an der Sinterhalsoberfläche ihren Wert nicht verändert und der durch die Krümmung gegebenen Laplace-Spannung nach Formel (3) entspricht. Für den Leerstellengradienten gilt wegen (7) wiederum, dass er dem Normalspannungsverlauf folgt [11]. Daraus folgt, dass sich das Verhältnis der Intensitäten der Diffusionsströme beim Drucksintern und beim freien Sintern aus den maximalen Leerstellenkonzentrationen berechnen lässt:

$$\frac{\vec{j}_p}{\vec{j}_s} \cong \frac{\sigma_n^{\max}}{\gamma \cdot \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x}\right)} = \frac{P_m^K}{\gamma \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x}\right)} = \frac{P \cdot \frac{1}{\theta} \cdot \left(\frac{a}{x}\right)^2}{\gamma \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x}\right)} \quad (9)$$

Mit den bereits verwendeten Beispielen ergibt sich für  $x/a = 0,1$  und Teilchengrößen von  $100 \mu\text{m}$  im Nenner ein Wert von  $1 \text{ MPa}$ . Bei  $10 - 100 \text{ MPa}$  für den Druck beim SPS steht im Zähler dagegen ein Wert von über  $1.000 - 10.000 \text{ MPa}$ . Der Sinterprozess würde deshalb unter den gegebenen Bedingungen um den Faktor  $10^3 - 10^4$  schneller ablaufen als beim freien Sintern.

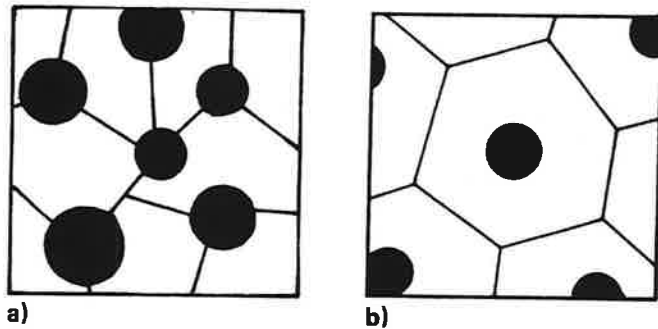
Einfach ist auch die Diskussion, welchen Einfluss die Teilchengröße und ein größerer Sinterhals haben. Bei gleichem Sinterstadium wirkt sich die Teilchengröße nur auf den Nenner aus, dessen Parameter sich mit der Teilchengröße ändern. Teilchengrößen von  $1 \mu\text{m}$  bewirken eine Verringerung der druckbedingten „Sinterbeschleunigung“ auf den Faktor  $10 - 10^2$ . Erst bei Teilchengrößen im Nanometerbereich würde der Druckeinfluss vergleichbar mit den Sintertriebskräften oder sogar geringer werden. Mit fortschreitendem Sinterstadium, also größeren Werten für  $x/a$ , ändern sich die Verhältnisse dagegen kaum, da zwar im Zähler die Spannungsüberhöhung quadratisch abnimmt, aber gleichzeitig im Nenner das  $\rho$  sich ebenfalls quadratisch mit  $x$  ändert und sich diesem rasch nähert.

Für das frühe Sinterstadium kann somit festgestellt werden, dass für Teilchengrößen von  $1 - 100 \mu\text{m}$  die üblichen Drücke des Spark Plasma Sinterns zu einer um den Faktor  $10 - 10^4$  schnelleren Verdichtung führen. Dies gilt unabhängig von der jeweiligen Temperatur, da für beide Vorgänge identische Diffusionsmechanismen, d.h. gleiche Diffusionskoeffizienten anzunehmen sind. Vergleicht man nun die Verdichtung ohne Druckeinwirkung und mit Druckeinwirkung und nimmt als Vergleichsmaßstab die gleiche Verdichtungsgeschwindigkeit, so sind für das Drucksintern um den Faktor  $10 - 10^4$  geringere Diffusionskoeffizienten erforderlich, was bei geringeren Temperaturen gegeben ist. Bei typischen Werten für die Aktivierungsenergie ergibt sich beispielsweise für Kupfer eine mögliche Temperaturabsenkung um  $100 - 300 \text{ K}$ .

### Sinterspätstadium

Die morphologischen Änderungen im Sinterkörper mit fortschreitender Verdichtung bestehen nach dem Sinteranfangsstadium zunächst in der Umwandlung der typischen Kontaktgeometrie in noch mit der Oberfläche verbundene zylindrische Porenkanäle, die sich langsam abschnüren und bei ca.  $90 - 95\%$  der theoretischen Dichte voneinander und von der Oberfläche isolierte Poren bilden. Aus ihrer Entstehungsgeschichte heraus sind diese Poren zunächst mit den Kontaktkorngränzen verbunden. Im weiteren Sinterfortschritt kann das Kornwachstum jedoch

auch Korngrenzen von den Poren ablösen, die sich dann im Inneren eines größeren Korns befinden (Bild 5).



**Bild 5:** Isolierte Poren im Sinterspätstadium. a) Poren verbunden mit Korngrenzen; b) Poren im Inneren der Körner nach [20].

Die Analyse dieses Zustandes ist deshalb von Interesse, weil viele Argumente, die das SPS interessant erscheinen lassen, in diesem Stadium unbedeutend werden oder aber ganz wegfallen. Zunächst sei wiederum die Ausheilung der Poren beim normalen Sintern betrachtet. Dabei soll der praktisch häufigere Fall in Bild 5a im Vordergrund stehen, da die überwiegende Mehrheit der Poren zu dieser Kategorie gehört. Erstaunlicherweise meidet die Literatur diesen Fall und behandelt lieber die isolierte Pore im Korninneren. Abschätzungen sind aber trotzdem einfach möglich und führen zum Vergleich zwischen drucklosem und druckunterstütztem Sintern.

Wie auch schon für den Kontakthals wird die Leerstellenkonzentration unmittelbar in der Nähe der Porenoberfläche erhöht. Da beide Hauptkrümmungsradien der Pore die gleiche konkave Krümmung beschreiben, vereinfacht sich Formel (1) zu

$$\Delta\xi \cong \xi_0 \frac{\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{2}{R} \right) \quad (10)$$

$R$  - aktueller Radius der Pore. An der Korngrenze ohne Pore herrscht die Gleichgewichtskonzentration  $\xi_0$  der Leerstellen. Die Eindiffusion und Vernichtung von Leerstellen führt zum Aufbau von Normalspannungen in der Korngrenze, die nach Gleichung (7) die Leerstellenkonzentration verändern, bis sich eine die gesamte Korngrenze erfassende Leerstellenverteilung eingestellt hat. Sie muss die gleichmäßige Leerstellenvernichtung gewährleisten und damit dafür sorgen, dass die beiden, die Pore umschließenden Körner sich aufeinanderzubewegen (Schwindung). Als Diffusionswege kommt hier die Diffusion von Leerstellen

von der Porenoberfläche zur Korngrenze, aber auch von der Porenoberfläche direkt in der Korngrenze über Korngrenzendiffusion an den entsprechenden Ort der Vernichtung in Frage. Im letztgenannten Fall führt die Oberflächendiffusion in der Pore zur Wiedereinrundung der Porengeometrie. Der die Diffusion treibende Gradient der Leerstellenkonzentration kann abgeschätzt werden.

$$\nabla\xi = \frac{\Delta\xi}{\alpha \cdot a} = \frac{\xi_0 \cdot \frac{\gamma\Omega}{kT} \frac{2}{R}}{\alpha \cdot a} \quad (11)$$

Hier beschreibt  $\alpha \cdot a$  mit  $\alpha < 1$  die lineare Ausdehnung der Korngrenze, die mit der Ausgangsteilchengröße  $a$  verbunden ist. Die Porenausheilung kann nun über den Diffusionsstrom entlang der Korngrenze und über das Volumen berechnet werden. Da wiederum dieselben Transportwege auch bei Druckeinwirkung aktiv sind, kann darauf verzichtet werden, da uns hier nur das Verhältnis beider Situationen zueinander interessiert.

Wirkt ein äußerer Druck (Pressdruck) ein, so entstehen an der Korngrenze Normalspannungen  $\sigma_n$ . Sie verändern die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen analog Formel (7). Da in diesem Stadium das Material fast vollständig verdichtet ist, spielt die Reduzierung der Querschnittsfläche kaum eine Rolle und die mittlere Spannung an der Korngrenze entspricht dem aufgetragenen Pressdruck  $P$ . Wie in Formel (9) sind die Diffusionsströme nun vergleichbar:

$$\frac{\vec{j}_p}{\vec{j}_s} \cong \frac{P}{2\gamma \frac{1}{R}} = \frac{P \cdot R}{2\gamma} \quad (12)$$

Weil der Diffusionsstrom den Massentransport je Zeiteinheit beschreibt, verhalten sich auch die Ausheilzeiten der Poren wie das Verhältnis der Ströme. Für Porengrößen von 1 bzw. 10  $\mu\text{m}$  wird durch den Druckeinfluss (10 - 100 MPa) eine Beschleunigung um den Faktor 10 - 10<sup>2</sup> bzw. 10<sup>2</sup> - 10<sup>3</sup> erreicht. Auch diese Verkürzung der Ausheilung lässt sich wieder in die mögliche Absenkung der Prozess Temperatur umrechnen. Interessant ist jedoch, dass für große Poren ein stärkerer Effekt auftritt. Dies scheint zunächst der allgemein verbreiteten Ansicht zu widersprechen, dass Spark Plasma Sintern besonders für nanokristalline Werkstoffe geeignet sei. Auf diesen Aspekt wird weiter unten noch eingegangen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass sowohl im Anfangsstadium der Verdichtung als auch im Spätstadium die durch den Druck erzeugten Verdichtungstriebkräfte diejenigen des „normalen“ Sinterns um Größenordnungen übertreffen. Damit kann entweder eine erhebliche Verkürzung der Prozesszeit oder aber eine Absenkung der Temperatur erreicht werden. Beide Wege, vor allem aber die geringere Temperatur, bieten den Vorteil, dass das parallel ablaufende

Kornwachstum, dessen Triebkräfte nicht vom Druck verändert werden, in geringerem Umfang stattfindet.

#### 4. Diffusionskriechen

In [19] wurde bereits auf die mögliche Rolle von Versetzungen beim freien Sintern hingewiesen. Wegen der beim Aufheizen auf Sinter Temperatur - zumindest teilweise - stattfindenden Ausheilung der Defekte ist dies von bestimmten Parametern, z.B. einer schnellen Aufheizung, abhängig. Anders verhält es sich beim Einwirken größerer Drücke. Für Metallpulver kann man sicher davon ausgehen, dass im sehr frühen Stadium des SPS beim Aufbringen des Druckes plastische Verformungen an den Teilchenkontakten auftreten. Die so eingebrachten Versetzungen im Verein mit „alten“ Defekten können als Versetzungsquellen aktiviert werden, wenn eine kritische Schubspannung überschritten wird. Nach [22] führen die sich in der Kontaktkorngrenze aufbauenden Spannungen auf diesem Wege zu maximalen Versetzungsdichten  $\vartheta_D$  von

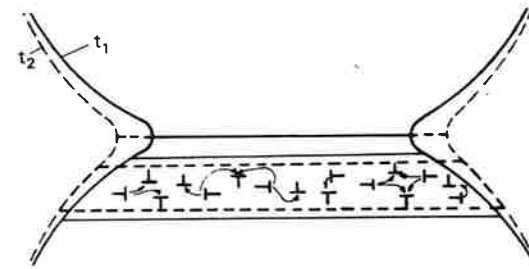
$$\vartheta_D \approx \left( \frac{P}{G \cdot b} \right)^2 \quad (13)$$

G - Schubmodul (für Cu bei 900 °C:  $G \approx 10^{10} Pa$ ), b - Burgersvektor (Cu:  $b \approx 2,56 \cdot 10^{-10} m$ ).

Der eigentliche Effekt für die Verdichtung liegt nun nicht in der plastischen Deformation, sondern in der Ausbildung eines „quasiviskosen“ Verhaltens des metallischen Festkörpers unter Druckeinwirkung. Nach [19] lässt sich die Viskosität des defektreichen Kristalls nach

$$\eta \approx \frac{kT}{D_v \Omega} \bar{L}_D^2 \approx \frac{kT}{D_v \Omega} \frac{1}{\vartheta_D} \quad (14)$$

berechnen, wobei  $D_v$  der Volumenselbstdiffusionskoeffizient,  $\bar{L}_D$  der mittlere Abstand zwischen den Versetzungen sind. Für Kupfer bei 900°C ergeben sich bei den für 10 und 100 MPa nach (13) berechneten Versetzungsdichten von  $N = 10^9 cm^{-2}$  bzw.  $N = 10^{11} cm^{-2}$  Viskositäten von  $\eta = 10^9 Pas$  bzw.  $10^7 Pas$ . Dies entspricht dem Verhalten von zähflüssigen Polymerschmelzen [19]. Es ist leicht vorstellbar, dass die Deformation des Kontaktgebietes unter Wirkung der hohen Spannungen des SPS zu einer sehr raschen Deformation des Kontaktgebietes führt, wobei die Viskosität unabhängig von der Teilchengröße wäre. Eine theoretische Ausarbeitung dieses Falles steht noch aus und würde interessanterweise dazu führen, dass hier die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion den Prozess beeinflusst.



**Bild 6:** Wirkung hoher Versetzungsdichten im Sinterkontaktbereich. Das Material verhält sich wie ein niedrigviskoser Stoff und verformt sich durch Diffusionskriechen nach [19].

Die Ausheilung der Poren im Spätstadium kann ebenfalls vom Mechanismus des diffusionsviskosen Fließens gefördert werden, da durch den scharfen Leerstellengradienten entlang der Korngrenze infolge des äußeren Druckes langreichweitige Spannungen entstehen. Auch hierfür liegt noch keine ausgearbeitete Theorie vor. Dies ist insofern nicht von wesentlicher Bedeutung, da die vorgeschlagenen Mechanismen in jedem Fall zu noch rascheren Sinterprozessen, verglichen mit den auf direkter Leerstellendiffusion beruhenden, führen würden. Nicht zuletzt kann bei sehr hohen Temperaturen sogar eine direkte Ausheilung der Poren durch Versetzungsgleiten stattfinden [23].

#### 5. Ausheilung großer Poren unter Druckeinwirkung

Die Schwierigkeit der Herstellung völlig porenfreier Sinterkörper besteht häufig nicht in der fehlenden Sintertriebkräft des Systems, sondern in der strukturellen Inhomogenität des Ausgangskörpers. Durch ungünstige Packungsverhältnisse der Pulverteilchen im Ausgangszustand, deren Ursachen in der Teilchenform und der Reibung zwischen den Partikeln liegen, geschieht der Übergang vom Sinterfrüh- zum Sinterspätstadium nicht modellhaft, indem sich zwischen den Pulverteilchen mit ihrer Größe korrelierende Poren bilden. Vielmehr kommt es zur lokalen vollständigen Verdichtung, während an anderen Stellen große Poren verbleiben oder sogar neu entstehen [24] (**Bild 7**).



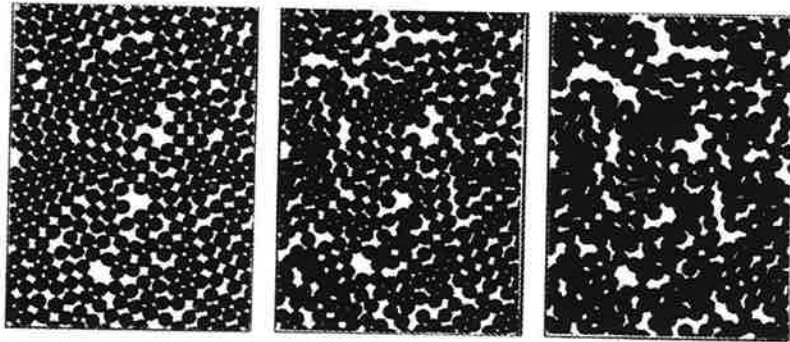


Bild 7: Entstehung großer Poren während des Sinterns nach [25].

Nach den Modellvorstellungen über Sintervorgänge [19] folgt auf das intensive Anfangsstadium, das vom Kontaktwachstum geprägt ist, eine Umwandlung der Morphologie des Porenraumes, indem sich zunächst zylindrische Porenkanäle ausbilden, aus denen im Weiteren durch lokale Abschnürung geschlossene Poren entstehen. Beide Arten von Porosität weisen Krümmungsradien auf, die mit der Teilchengröße des Pulvers korrelieren und grob abgeschätzt etwa eine Größenordnung kleiner sind als die Teilchenradien. Damit ist zwar die Sintertriebkräft bereits um den Faktor 10 geringer als im Stadium der Kontaktbildung, durch Verringerung der Teilchengröße oder höhere Sintertemperaturen bestehen aber Einflussmöglichkeiten, die z.B. beim MIM für die Herstellung praktisch dichter Werkstoffe genutzt werden [24].

Aus der Inhomogenität folgende große Poren haben dagegen Abmessungen, die in der Größenordnung der Partikelgröße oder sogar noch darüber liegen. In Formel (10) wird für Erhöhung der Leerstellenkonzentration, d.h. die Sintertriebkräft, somit ein Radius  $R \geq a$  wirksam, was sehr lange Sinterdauern für die vollständige Ausheilung der Poren erfordert und gleichzeitig zu starkem Kornwachstum führt:

**Ablauf der Sintervorgänge bei inhomogener Packung der Pulverteilchen („zweistufiges Sintern“):**

Prozesse:

**Kontaktbildung** → lokale Verdichtung → langsame Porenausheilung  
Sinteraktivität (Faktor):

<b>100</b>	<b>10</b>	<b>1</b>
<b>Kornwachstum:</b>		
<b>kaum</b>	<b>wenig</b>	<b>stark</b>

Insbesondere für sehr feine Pulver (Nanopulver) verhindert die oben beschriebene Abfolge der Verdichtungs- und Kornwachstumsprozesse die Übertragung der Teilchengrößen auf die Korngröße im Gefüge.

Die Einwirkung eines äußeren Druckes beim Sintern führt auch in der Umgebung der großen Poren zu einem Spannungsfeld, das nach [20, 26] durch

$$\sigma_r = -P \left( \frac{R}{r} \right)^3 \quad (15)$$

beschrieben werden kann. Da die Porenumgebung durch die Ausgangsteilchen von einer Vielzahl von Körnern umgeben ist, kann der im Vergleich zur leerstellenkontrollierten Ausheilung schnellere Mechanismus der Verformung durch Korngrenzgleiten [27] angenommen werden. Die Porenumgebung verhält sich in diesem Fall wie ein viskoses Medium, das unter Wirkung der Spannung (15) den Porenraum durch Kriechen auffüllt.

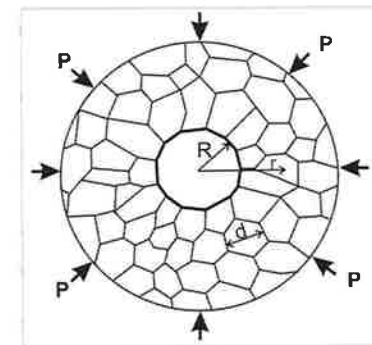


Bild 8: Ausheilung großer Poren durch Kriechvorgänge unter Wirkung eines äußeren Druckes.

Nach [20] verringert sich in diesem Fall der Porenradius nach dem Gesetz

$$R = R_0 \left( 1 - \frac{P \cdot t}{2\eta} \right) \quad (16)$$

wobei  $\eta$  die effektive Viskosität des polykristallinen Festkörpers beschreibt. Nach [27] gilt für  $\eta$

$$\eta = \frac{1}{132} \frac{d^3 kT}{\delta \cdot D_b \cdot \Omega} \quad (17)$$

$\delta$  - Korngrenzdicke,  $D_B$  - Korngrenzdiffusionskoeffizient,  $d$  - effektive Korngröße in der Porenumgebung. Da die Korngröße vor Beginn eines starken Kornwachstums mit der Pulverteilchengröße korreliert, kann in (16)  $d \approx a$  gesetzt werden. Aus (16) und (17) folgt für die druckgestützte Ausheilung großer Poren

$$R = R_0 \left( 1 - \frac{66 \cdot P \cdot \delta \cdot D_B \cdot \Omega}{kT \cdot a^3} \right) \quad (18)$$

Wegen der relativ großen Drücke beim SPS übertrifft die Ausheilgeschwindigkeit der Pore nach diesem Mechanismus die durch den Krümmungsradius bewirkte um Größenordnungen. Hervorzuheben ist weiterhin, dass für die Ausheilgeschwindigkeit  $\sim 1/a^3$  gilt, die Porenausheilung also bei feinen Pulvern rascher abläuft. In der durch Kriechvorgänge sehr effektiven Ausheilung von großen, aus der Packungsinhomogenität herrührenden Poren, während das Kornwachstum den üblichen Gesetzmäßigkeiten folgt, liegen sicher die größten Potenziale des Spark Plasma Sinterns für die Herstellung dichter fein- bis nanokristalliner Werkstoffe. Mit steigendem Druck können zusätzliche, die Ausheilung großer Poren weiter beschleunigende Mechanismen hinzukommen. Dazu gehört die Ausbildung von versetzungsreichen Zonen an den Korngrenzen mit der Folge, dass die niedrigviskose Schicht nach Formel (14) das Abgleiten der Körner erleichtert. Unter sehr hohem Druck kann auch für große Poren ein plastischer Porenkollaps eintreten. In ähnlicher Weise, wie oben diskutiert, laufen die Porenausheilprozesse beim Flüssigphasendruckintern von Hartmetallen ab [26] und führen zu Werkstoffen ohne Makroporen. Die dargestellten Verdichtungsmechanismen werden unterstützt von der hohen Aufheizgeschwindigkeit beim SPS, die Kornwachstum vermindert und so in (18) für eine höhere Deformationsrate sorgt.

## 6. Spezifische, durch den gepulsten Strom erzeugte Effekte beim SPS

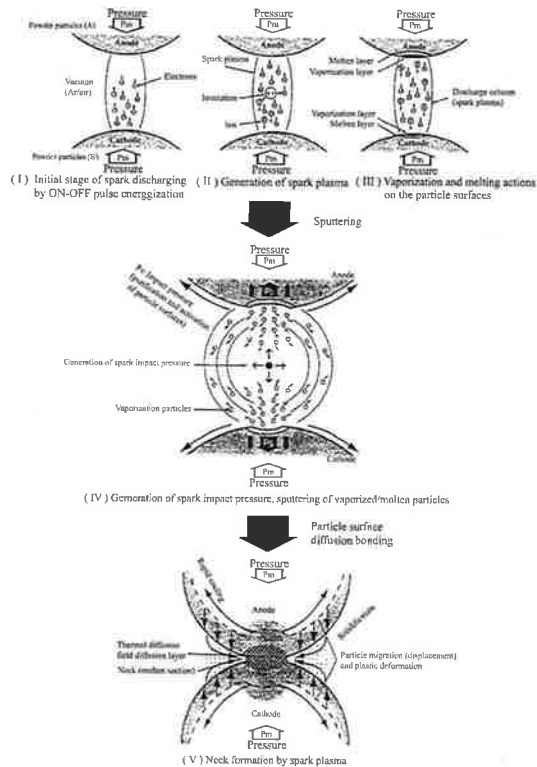
Neben rascher Aufheizung und Druck werden weitere, das Sintern (die Verdichtung) fördernde Einflüsse beim Spark Plasma Sintern diskutiert:

- lokale Erwärmung der Teilchenkontakte bei Stromdurchgang: Schmelzen, Verdampfen [10, 28, 29]
- elektrischer Durchschlag (Funken) von Oxidhäuten mit Reinigung der Partikeloberflächen [10, 28 - 30]
- Plasmabildung an Kontaktbereichen [28 - 30]
- Thermodiffusion infolge von Temperaturgradienten [12, 28, 31, 32]
- Elektromigration [5, 6, 9, 28, 29]
- Einflüsse eines Elektronenwindes [6, 28]
- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in Pulvermischungen durch den elektrischen Stromfluss [4]

Die Vielfalt der möglichen Einflüsse (Bild 9) erschwert eine detaillierte Analyse ihrer tatsächlichen Wirkung auf das Sintern. Die Aussagen in der Literatur sind deshalb uneinheitlich und vielfach entsteht der Eindruck, dass möglichst viele Effekte aufgelistet werden sollen, um den „Spark Plasma Effekt“, d.h. das tatsächlich eingetretene positive Ergebnis der Werkstoffherstellung irgendwie zu begründen. Oft sind unbestritten existierende Effekte, wie die Elektromigration [33, 34] oder Thermodiffusion [28, 31], unkritisch in die Diskussion des Spark Plasma Sinterns übernommen worden oder es werden die prinzipiell verschiedenen Techniken des Elektroentladungssinterns und des Sinterns mit gepulstem Gleichstrom willkürlich gemischt. Eine präzise Analyse würde Modelltheorien und die sie bestätigenden Modellexperimente erfordern, wie die Entwicklung der Theorie des Sinterns es in der Vergangenheit vorgemacht hat. Erstaunlicherweise liegen solche Arbeiten trotz des großen Interesses am SPS bisher praktisch nicht vor. Dies mag darin begründet sein, dass es methodisch nicht ganz einfach ist, die experimentellen Daten (z.B. Sintertemperatur, Schwindung) beim SPS mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Zum anderen erfordert eine derartige Betrachtung aber auch einen tiefen Kenntnisstand zu thermodynamischen, physikalischen und sintertheoretischen Problemen.

### Grundlegende Betrachtungen

Um Effekte hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf das Sintern einschätzen zu können, muss ein mikroskopisches Bild der Situation im Pulverkörper der Ausgangspunkt sein. Insbesondere die Wirkung von Temperaturgradienten und elektrischen Feldern erfordert darüber hinaus eine mikroskopische Analyse, die die konkreten Bedingungen des sinternden Systems auf diesem Niveau berücksichtigt. Während makroskopische Probleme der Temperaturverteilung ausführlich untersucht werden [3, 35-44] wird nur in [30] auf Fragen der Temperaturerhöhung im Kontaktbereich eingegangen.



**Bild 9:** Nach [29] vorgeschlagene Mechanismen der Kontaktbildung beim Spark Plasma Sintern.

Wärmetechnisch lässt sich die Wirkung des elektrischen Stromes folgendermaßen beschreiben: Mit Anlegen einer Spannung an den Sinterkörper fließt ein elektrischer Strom, der lokal entsprechend der Stromstärke und des spezifischen Widerstandes zu Joulescher Erwärmung im Material führt. Durch die anfängliche Kontaktgeometrie des Pulverkörpers liegen in den Kontaktbereichen erhöhte Stromstärken vor, sodass hier größere Wärmemengen je Volumeneinheit freigesetzt werden. Hinzu kommt ggf. die Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Oxidhäute. Die inhomogene Wärmefreisetzung führt zur lokalen Temperaturerhöhung der Teilchenkontakte im Vergleich zum Teilcheninneren. Der entstehende Temperaturgradient bewirkt nun seinerseits den Wärmetransport vom Kontakt zum Teilcheninneren, was zum Temperaturengleich führt. Sieht man vom Wärmetransport in das Werkzeug ab, der oft diskutiert wird, so wird die gesamte elektrische Energie verwendet, um den Pulverkörper

auf Sintertemperatur  $T_S$  zu erwärmen. Die dafür benötigte Energie ergibt sich aus der Wärmekapazität  $c_p$  des Pulversystems, der Masse des Sinterkörpers  $m$  und der Temperaturdifferenz zu Raumtemperatur ( $T_R$ )  $\Delta T = T_S - T_R$  zu

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (19)$$

Da die Wärmefreisetzung in ihrer Geschwindigkeit durch die Stromstärke im SPS-System gesteuert wird, die Wärmediffusion aber davon unabhängig durch die Wärmeleitfähigkeit und den Temperaturgradienten bestimmt ist, können je nach Stromregime und Sinterstadium beträchtliche Temperaturgradienten entstehen.

Betrachtet man die Grenzfälle einer sehr langsamen Erwärmung und einer plötzlichen Aufheizung, z.B. durch Kondensatorentladung, so wird deutlich, dass im ersten Fall zwar auch lokale Wärmefreisetzung erfolgt, die Wärmediffusion aber ausreichend Zeit hat, für einen Temperaturengleich zu sorgen. Im zweiten Fall wird plötzlich die gesamte Energie im Kontakt freigesetzt und führt zur starken lokalen Aufheizung. Einflussfaktoren sind also sintertechnisch vor allem die Aufheizgeschwindigkeit (Stromstärke) und darüber hinaus die Teilchengröße, da sie den Diffusionsweg der lokal freigesetzten Wärme definiert. Bereits in [45] wurde die Kontaktwärmerung zwischen Leitern aus Gold (ohne Oxidschicht) bei kurzen Strompulsen (1 – 5 ms) systematisch untersucht und festgestellt, dass die lokale Erwärmung bis zum Schmelzen ab einer kritischen Stromstärke führen kann. Nachdem die Kontakte durch Schmelzen kollabiert waren, trat jedoch bei Folgeimpulsen keine Veränderung mehr auf. Ähnliche Vorgänge wie an Pulverteilchenkontakten beim SPS treten an Kontaktwerkstoffen elektrischer Schalter auf [46, 47], wobei dort die Situation dramatischer ist durch das Auffedern des Kontaktpaares.

#### Erwärmung der Teilchenkontakte im Anfangsstadium des SPS

Auch wenn bislang keine detaillierten mikroskopischen Modelle vorliegen, lassen sich einige Betrachtungen zu möglichen Temperatureffekten im Teilchenkontakt anstellen.  $i$  sei die Stromdichte in  $A/m^2$ , die den Presskörper passiert. Unter Vernachlässigung der höheren Koordination mit Nachbarpartikeln ergibt sich für die Stromdichte  $i$  im Teilchenkontakt mit dem Radius  $x$  [30]

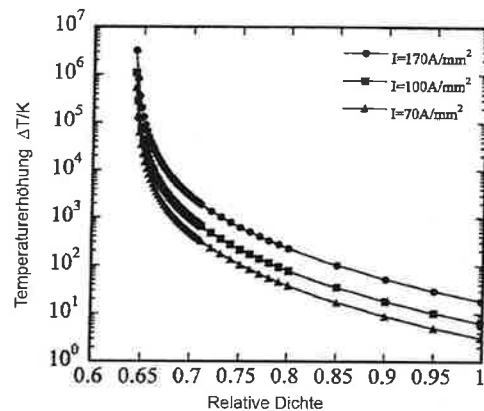
$$i = I \frac{1}{\theta} \left( \frac{x}{a} \right)^2 \quad (20)$$

Für die maximal erreichbare Temperaturerhöhung  $\Delta T$  durch einen Strom der Dauer  $t_p$  ergibt sich dann

$$\Delta T = \frac{i^2 \rho \cdot t_p}{c_p} = \frac{I^2}{\theta^2} \left(\frac{a}{x}\right)^4 \frac{\rho}{c_p} t_p \quad (21)$$

$\rho$  - spezifischer elektrischer Widerstand des Metalls.

Aus (21) wird deutlich, dass die entscheidende Größe das Verhältnis  $x/a$ , also das erreichte Sinterstadium ist. Sie ist der Grund, dass in [30] für kugelige Cu-Teilchen mit 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser, Pressdrücke von 7 - 16 MPa, Stromdichten von 17 - 170 A/mm<sup>2</sup> und Pulsdauern von ca. 500 ms extrem hohe Temperaturanstiege im sehr frühen Stadium berechnet wurden.



**Bild 10:** Berechnete Temperaturerhöhungen im Kontaktbereich zwischen Kupferteilchen (500  $\mu\text{m}$ ) durch einen Strompuls nach [30].

Die Werte in **Bild 10** deuten klar auf die Möglichkeit der Schmelzebildung im Kontaktbereich hin. Sie sind allerdings insofern nur von theoretischem Interesse, da beim praktischen SPS Verlauf nach dem ersten Auftreten einer Schmelze das  $x/a$  - Verhältnis dramatisch zunehmen dürfte und, wie in [45] betont, im Folgenden Schmelzprozess keine weitere Rolle spielen. Für zunehmende Halsdurchmesser nimmt die lokale Erwärmung rasch ab und würde bei üblichen Pulsdauern von ca. 1 ms sehr rasch auf Werte von wenigen Grad zurückgehen. Aus (21) wird deutlich, dass die für die Erwärmung auf Sintertemperatur benötigte Wärmemenge zweckmäßigerweise über möglichst wenige und möglichst kurze Strompulse mit entsprechend hoher Stromstärke in den Sinterkörper eingebracht werden müsste, wenn eine lokale Überhitzung der Kontaktbereiche angestrebt würde. Für die Dauer der Überhitzung wäre dann der Sinterkontakt in einem höheren Temperaturbereich als das Teilcheninnere, d.h. die Sinterprozesse

würden rascher ablaufen als die mittlere Temperatur des Pulverkörpers es erwarten ließe.

Der in (21) vernachlässigte Wärmetransport vom Kontaktbereich ins Teilcheninnere, der einsetzt, sobald sich eine Temperaturdifferenz ausgebildet, muss aber ebenfalls berücksichtigt werden. Für jede Teilchengröße lässt sich mit

$$\tau = \frac{2s^2}{\alpha} \quad (22)$$

$s$  - die charakteristische Weglänge des Wärmetransports zum Teilcheninneren (im Weiteren soll  $s \approx a$  angenommen werden),  $\alpha$  - Temperaturleitfähigkeit des Materials, eine kritische Pulsdauer  $\tau$  abschätzen. Sind die Strompulse länger als  $\tau$ , so ist keine Überhitzung zu erwarten, da die Wärme bereits während des Strompulses bis zum Teilchenzentrum weitergeleitet wird. Für Kupfer ergibt sich mit einer Temperaturleitfähigkeit von  $117 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  bei Teilchenradien von 100, 10 und 1  $\mu\text{m}$ , dass die kritische Pulsdauer bei 0,2 ms, 2  $\mu\text{s}$  bzw. 0,02  $\mu\text{s}$  liegt. Für Cr-Ni-Stahl mit einer Temperaturleitfähigkeit von  $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  liegen die Werte bei 5 ms, 50  $\mu\text{s}$  und 0,5  $\mu\text{s}$ . Auch wenn dies keine präzisen Berechnungen sind, wird doch deutlich, dass nur bei schlecht wärmeleitendem Material bei üblichen Pulsdauern von  $\sim 1$  ms Überhitzungseffekte signifikant werden. Darüber hinaus ist klar ersichtlich, dass für Nanopulver, für die das SPS besondere Vorteile verspricht, überhaupt keine Effekte mehr zu erwarten sind.

Unter diesen Randbedingungen erscheinen die Überlegungen zur Thermodiffusion infolge von Temperaturgradienten [12, 28, 31, 32] in einem sehr kritischen Licht, zumal sich während des Kontaktwachstums die dafür benötigten Randbedingungen rasch verschlechtern.

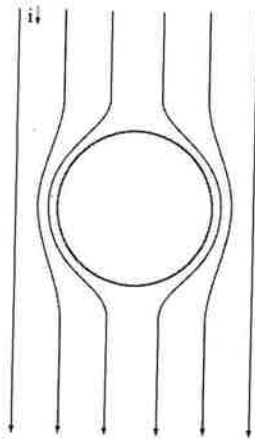
Eine besondere Rolle scheinen dagegen Oxidhäute zu spielen. Sie erhöhen drastisch den elektrischen Widerstand des Pulverkörpers [17, 18], da metallische Kontakte nur an winzigen Rissen in den Oxidhäuten entstehen. Im Sinne der obigen Betrachtungen können diese Stellen als Mikrokontakte verstanden werden, an denen extreme Stromdichten auftreten. Erwärmung und Schmelzen, eventuell sogar Verdampfung von Material scheint deshalb möglich und würde so einen ersten durchgängigen metallischen Kontakt erzeugen. Beim Heißpressen blieben dagegen die Oxidschichten zwischen den Pulverteilchen und würden ggf. die Eigenschaften des dichten Werkstoffes nachhaltig schädigen.

### Funken und Plasmabildung

Immer wieder werden Funken-, Lichtbogen- und Plasmabildung [10, 28-30] als förderliche Effekte des SPS aufgeführt, obwohl bisher nicht einmal eine grundlegende Vorstellung von einer möglichen Plasmaaktivierung des Sinterns existiert. Andere Arbeiten bezweifeln [5] oder negieren [14, 48] die Entstehung eines Plasmas. Wenn überhaupt derartige Vorgänge eine Rolle spielen sollten, so ist dies nur in den allerfrühesten Stadien der Kontaktbildung zwischen Partikeln zu erwarten. Nach Ausbildung gut leitfähiger Netzwerke (Kontakte) zwischen den Pulverteilchen und im weiteren Verdichtungsgeschehen, also im Hauptteil der Werkstoffentstehung, spielen sie mit hoher Sicherheit keine Rolle.

### Thermodiffusion, Elektromigration und Elektronenwind

Die in der Teilüberschrift genannten Prozesse sind zweifellos feste Bestandteile des festkörperphysikalischen Verständnisses. Ein Bezug zum Sintern erfordert jedoch eine quantitative und in jedem Fall mikroskopische Betrachtung, um zu verstehen, ob und wie sie die auf Kontaktwachstum und Schwindung gerichteten Vorgänge unterstützen. So ergaben quantitative Abschätzungen [49] der Arbeiten von Kornysushin [z.B. 32], dass im fortgeschrittenen Verdichtungsstadium die Konzentration des Stromflusses um Poren (**Bild 11**) in keinem Fall um mehr als 1% den nach konventionellen Berechnungen ermittelten Materialtransport verändert.



**Bild 11:** Konzentration der Stromlinien um eine Pore beim Sintern mit elektrischem Stromdurchgang.

Auch für Reaktionen zwischen Phasen während des Sinterns wurde kein Einfluss des elektrischen Stromflusses gefunden [13].

### **7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

Mit dem Spark Plasma Sintern steht seit einigen Jahren eine neue und sehr effektive Sintertechnik für die Herstellung von Werkstoffen und Bauteilen zur Verfügung. Die Vielzahl von Forschungsarbeiten belegt das große Interesse am Prozess und an den Möglichkeiten der Einstellung oft unkonventioneller Werkstoffzustände. Vor allem die hohe Aufheizgeschwindigkeit in Kombination mit Druckunterstützung der Verdichtung führt zu vielen Vorteilen hinsichtlich rascher Prozessführung, aber auch in Bezug auf das Kornwachstum. Um die positiven Effekte zu erklären, werden in der Literatur zum Teil sehr unkritisch zahlreiche Einflüsse diskutiert. Möglicherweise liegt ein Teil der Motive für die Suche nach besonderen „Spark-Plasma-Effekten“ in der Schwierigkeit der exakten Temperaturmessung. Bislang fehlen für das SPS auch mikroskopische Modellvorstellungen mit relevanten Parametern, die eine detaillierte Analyse gestatten würden. In **Tabelle 1** soll versucht werden, eine aus der Literatur und aus dem allgemeinen Verständnis der Sintervorgänge abgeleitete vorläufige Bewertung der Einflussfaktoren zu geben:

Einflussgröße	Frühes Sinterstadium	Spätes Sinterstadium
Druck	+++	+++
Hohe Aufheizgeschwindigkeit	+++	+++
Plastische Verformung	++	0
Diffusionskriechen	+++	+
Porenausheilung durch Korngrenzgleiten (Kriechen)	0	++
Verhinderung von Kornwachstum	+	+++
Lokale Erwärmung der Kontakte/Schmelzen	+	0
Aufbrechen von Oxidhäuten durch elektrische Effekte	+	0
Plasmaeffekte	0	0
Thermodiffusion durch Temperaturgradienten	+?	0
Elektromigration	0	0
Elektronenwind	+?	0

**Tabelle 1:** Einflussgrößen auf die Sinterprozesse beim Spark Plasma Sintern.

**Einfluss:** 0 kein , + gering, ++ stärker, +++ sehr stark

Die Bewertung in **Tabelle 1** steht zum Teil im Gegensatz zu vielfach vertretenen Ansichten der Aktivierung durch Plasma, Thermodiffusion und Elektromigration. Allerdings halten die es betreffenden Literaturstellen einer vertieften wissenschaftlichen Bewertung meist nicht stand und bleiben sehr spekulativ. Auch sind Vergleiche des SPS mit dem freien Sintern hinsichtlich der Verdichtungstriebkraft nicht sinnvoll, werden aber in Publikationen gern angestellt. Zum Vergleich heranzuziehen sind lediglich druckunterstützte Verdichtungsverfahren, wie das Heißpressen oder das Heißisostatische Pressen. In [13] wird bei vergleichbaren Regimen kein Unterschied zwischen Heißpressen und SPS gefunden. Ohne Zweifel bietet das SPS den Vorteil der sehr raschen Aufheizung, was - wie diskutiert - verdichtungsfördernde Mechanismen zusätzlich zu der ohnehin gesteigerten Prozesseffektivität wirksam machen kann.

Gegenwärtig können viele Fragen zum Spark Plasma Sintern noch nicht beantwortet werden. Um die offensichtlichen Vorteile der raschen Aufheizung gezielt und sicher auch bei größeren SPS-Anlagen nutzen zu können, hat technisch sicher das Problem der homogenen Temperaturverteilung die höchste Priorität in der Forschung und in der anlagentechnischen Weiterentwicklung. Lösungen können möglicherweise durch Simulation und zusätzliche Heizsysteme der Werkzeuge, die stets im Werkzeug die gleiche Temperatur wie im Pulverkörper einstellen, erreicht werden. Für das Verständnis der einzelnen, während des Sinterns (SPS) wirksamen Triebkräfte und Verdichtungsmechanismen sind dagegen dringend mikroskopische Modellvorstellungen zu entwickeln. Aus den Ergebnissen wird dann sichtbar sein, ob der - eigentlich sehr eingängige - Name „Spark Plasma Sintern“ überhaupt Bestand hat oder ob nicht „FAST“ - dann im Sinne von „schnell“ - die passendere Prozessbezeichnung wäre.

## Literatur

- [1] Kessel H.U., Hennecke J., Schmidt J., Weißgärber T., Kieback, B., Herrmann M. und Räthel J.: Feldaktiviertes Sintern (FAST) – ein neues Verfahren zur Herstellung metallischer und keramischer Sinterwerkstoffe. In: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 22, Kolaska, H. (Hrsg.), ISL-Verlag Hagen, 2006, 201-237.
- [2] Chen, W., Anselmi-Tamburini, U., Garay, J. E., Groza, J. R., Munir, Z. A.: Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 394, 2005, 132-38.
- [3] Anselmi-Tamburini, U., Gennari S., Garay, J. E., Munir, Z. A.: Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 394, 2005, 139-48.

- [4] Anselmi-Tamburini, U., Garay, J. E., Munir, Z. A.: Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. III. Current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 402, 2005, 24-30.
- [5] Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanag, M.: The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, 2006, 763-77.
- [6] Munir, Z. A., Quach, D. V., Oyanagi, M.: Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 94, 2011, 1-19.
- [7] Orru, R., Lichera, R., Locci, A. M., Cincotti, A., Cao, G.: Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. Engineering R*, Vol. 63, 2009, 127-287.
- [8] Zhang, J.: Numerical Simulation of Thermoelectric Phenomena in Field Activated Sintering. Drexel University, Philadelphia 2004.
- [9] Olevski, E., Froyen, L.: Constitutive modelling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Materialia*, Vol. 55, 2006, 1175-78.
- [10] Song, X., Liu, X., Zhang, J.: Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, 2006, 494-500.
- [11] Olevski, E., Kandukuri, S., Froyen, L.: Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, 2007, 114913 1-12.
- [12] Olevski, E., Froyen, L.: Impact of thermal diffusion on densification during SPS. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 92, 2009, S122-S132.
- [13] Langer, J., Hoffmann, M. J., Guillon, O.: Electric field-assisted Sintering in comparison with the hot pressing of Ytria-stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 94, 2011, 24-31.
- [14] Hulbert D. M., Anders, A., Dudina, D. V., Andersson, J., Jiang, D., Unuvar, C., Anselmi-Tamburini, U., Lavernia, E. J., Mukherjee, A. K.: The absence of plasma in “spark plasma sintering”. *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, 2008, 033305 1-7.
- [15] Bowden, F. P., Williamson, J. B. P.: Electrical conduction in solids. I. Influence of the passage of current on the contact between solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 246, 1958, 1-12.
- [16] Greenwood, J. A., Williamson, J. B. P.: Electrical conduction in solids. II. Theory of temperature-dependent conductors. *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 246, 1958, 13-31.
- [17] Braun, H.: Elektrischer Leitungsmechanismus in dispersen Festkörpern. Gesamthochschule Kassel, Kassel 1975.
- [18] Herger, P.: Die elektrische Leitfähigkeit von grobdispersen Werkstoffen unter Druck. Gesamthochschule Kassel, Kassel 1978.
- [19] Schatt, W.: Sintervorgänge. VDI Verlag, Düsseldorf, 1992.



- [20] *Geguzin, Ja. E.*: Physik des Sinterns. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- [21] *Kieback, B., Hermel, W.*: Mechanical stresses and dislocation density in the contact zone between sintering particles. Tagungsband PM-Group meeting, 29.-31.10.1984, Harrogate
- [22] *Hermel, W., Kieback, B.*: Einfluss der Geometrie und der Struktur der Kontaktzone auf die Massentransportvorgänge beim Sintern. In: Massentransport beim Sintern, Naukova Dumka, Kiew, 1987.
- [23] *Kononenko, V. G., Kieback, B.*: The influence of pore shape on the character of its coalescence by means of dislocation mechanism. Sci. Sintering, Vol. 9, 1977, 167-174.
- [24] *Hartwig, T., Veltl, G., Petzoldt, F., Kunze, H., Scholl, R., Kieback, B.*: Powders for Metal Injection Molding. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, 1998, 1211-1216.
- [25] *Exner, H. E.*: Grundlagen von Sintervorgängen. Gebr. Bornträger, Berlin/Stuttgart, 1978
- [26] *Kieback, B., Kaysser, W. A., Frisch, A., Kubsch, H.*: Mechanismen der Porenausheilung beim Flüssigphasendruckintern von Hartmetallen. Tagungsband IX. Int. Pulvermetall. Tagung in der DDR, Band 2, Dresden, 85-100.
- [27] *Raj, R., Ashby, M. F.*: On grain boundary sliding and diffusional creep. Metall. Trans., Vol 2, 1971, 1113-27.
- [28] *Raichenko, A. I.*: Osnovy prozessa spekanija poroshkov propuskaniem elektriceskovo toka (russ.). Grundlagen der Sinterprozesse in Pulvern bei elektrischem Stromdurchgang. Metallurgija, Moskau, 1987.
- [29] *Tokita, M.*: Mechanism of Spark Plasma Sintering (SPS), Sumitomo Coal Mining Company, Ltd., Japan, 1-13.
- [30] *Yanagisawa, O., Kuramoto, H., Matsugi, K., Komatsu, M.*: Observation of particle behavior in copper powder compact during sintering pulsed electric discharge. Mater. Sci. Engineering A, Vol. 350, 2003, 184-189.
- [31] *Young R. M., McPherson R.*: Temperature-gradient-driven diffusion in rapid-rate sintering. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, 1989, 1080-1081.
- [32] *Kornyushin, Y. V.*: Influence of external magnetic and electric fields on sintering, structure and properties. J. Mater. Sci., Vol. 15, 1980, 799-801.
- [33] *Roth, W., Eden, K.*: Elektromigration – Ein Schadensmechanismus in mikroelektronischen Schaltungen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 44, 1993, 130-36.
- [34] *Orchard, H. T., Greer, A. L.*: Electromigration effects on compound growth at interfaces. Appl. Phys. Letters, Vol. 86, 2005, 231906 1-3.
- [35] *Wang, X., Casolco, S. R., Xu, G., Garay J. E.*: Finite element modelling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress. Acta Materialia, Vol. 55, 2007, 3611-3622.
- [36] *Vanmeensel, K., Laptev, A., Hennicke, J., Vleugels, J., Van der Biest, O.*: Modelling of temperature distribution during field assisted sintering. Acta Materialia, Vol. 53, 2005, 4379-4388.
- [37] *Wang, Y., Fu, Z., Zhang, Q.*: SPS temperature distribution of different conductivity materials. Key Engineering Materials, Vols. 224-226, 2002, 717-720.
- [38] *Chang, F.-C., Fessler, R. R., Merkle B. D., Borton, J. M., Goldberger, W. M.*: Computer modelling of temperature prediction for electroconsolidation. Proc. of the TMS Fall Meeting, St. Louis, MO, 2000, 145-64.
- [39] *Wang, Y., Fu, Z.*: Study of temperature field in spark plasma sintering. Mater. Sci. Engineering B, Vol. 90, 2002, 34-37.
- [40] *Wang, Y. C., Fu, Z.Y., Wang, W. M.*: Numerical simulation of the temperature field in sintering of BN by SPS. Key Engineering Materials, Vol. 249, 2003, 471-76.
- [41] *Chang, F.-C., Fessler, R. R., Merkle B. D., Borton, J. M., Goldberger, W. M.*: Modeling temperature in coupled electric and thermal simulations of the electroconsolidation process. Particulate Science and Technology, Vol. 22, 2004, 35-50.
- [42] *Zavaliangos, A., Zhang, J., Krammer, M., Groza J. R.*: Temperature evolution during field activated sintering. Mater. Sci. Engineering A, Vol. 379, 2004, 218-228.
- [43] *McWilliams, B., Zavaliangos, A., Cho, K. C., Dowding, R. J.*: The modelling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 58, 2006, 67-71.
- [44] *Vanmeensel, K., Laptev, A., Van der Biest, O., Vleugels, J.*: Field assisted sintering of electro-conductive ZrO<sub>2</sub>-based composites. J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 27, 2007, 979-85.
- [45] *Bowden, F. P., Williamson J. B. P.*: Electrical conduction in solids. I. Influence of the passage of current on the contact between solids A, Vol. 246, 1958, 1-12.
- [46] *Slade, P. G. (Ed.)*: Electrical contacts. Marcel Dekker Inc., New York – Basel, 1999.
- [47] *Holm, R.*: Electrical contacts. Theory and application. Springer. Berlin-Heidelberg-New York, 1967.
- [48] *Omori, M.*: Sintering, consolidation and crystal growth by the spark plasma system (SPS). Mater. Sci. Engineering A, Vol. 287, 2000, 183-188.
- [49] *Hermel, W., Kieback, B.*: Abschlussbericht zum Forschungsthema G4 „Erarbeitung von sintertheoretischen Grundlagen und von Hartmetall-Heterogefügen“. ZFW Dresden, 1985.