DEC A 43 / A 5253 — A 5254
DK 546.621 : 54 — 31 : 666.345
Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), H. 9

Sintereigenschaften von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von seiner thermischen und mechanischen Vorbehandlung

Von R. Feige*)

Mitteilung aus dem Leichtmetall-Forschungsinstitut der Vereinigte Aluminium-Werke AG, Bonn

Vortrag anl. der Jahrestagung der DKG am 21. 10. 1970 in Salzburg

Zusammenfassung:
Nach dem Bayer-Verfahren gewonnenes Aluminiumhydroxid wurde im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1800 °C (100°-Stufen) calciniert. Die einzelnen Calcinierprodukte wurden anschließend zerkleinert, wobei die Mahldauer variiert wurde. Danach wurden Pulverpreßlinge hergestellt und bei 1600 °C gesintert. Dichte und Porosität der Sinterkörper waren weitgehend unabhängig von der Calciniertemperatur des Aluminiumoxids und wurden deutlich von der durch die Mahlung erzielten Teilchengröße bestimmt. Die Brennschwindung war dagegen bei gleicher Teilchengröße mit zunehmender thermischer Vorbehandlung des Oxids geringer.

Sintering properties of alumina as a function of its thermal and mechanical pre-treatment

Summary:
Aluminium hydroxide obtained by the Bayer method was calcined within the temperature range from 1000 to 1800 °C, the temperature being raised by increments of 100°. The calcined material was then ground for different lengths of time. Then the powdered material was shaped, by pressing, into test-pieces and sintered at 1600 °C. While the density and the porosity of the sintered bodies was almost independent of the calcination temperature of alumina, they were clearly influenced by the particle size resulting from the grinding. Firing shrinkage, on the other hand, decreased with increasing calcination temperature (for the same particle size).

Propriétés de frittage de l'alumine en fonction de son prétraitement thermique et mécanique

Résumé:
De l'hydroxyde d'aluminium produit suivant le procédé Bayer est calciné dans l'intervalle de température compris entre 1000 et 1800 °C (élévation de la température de 100 °C en 100 °C). Les divers produits résultant de la calcination sont ensuite broyés pendant des durées variables et des éprouvettes sont pressées à partir de la poudre pour être frittées à 1600 °C. La densité et la porosité des éprouvettes frittées sont largement indépendantes de la température de calcination de l'alumine et sont nettement déterminées par la grosseur des particules obtenues par broyage. Pour une grosseur identique des grains, le retrait de cuisson devient par contre plus faible à mesure que la température de prétraitement de l'oxyde s'élève.

1. Einleitung

Aluminiumoxid, die „Tonerde", ist neben Siliciumoxid der chemische Hauptbestandteil der Erdkruste. Viele Rohstoffe enthalten Al_2O_3, aber als reines Mineral kommt es nur relativ selten vor. Daher wird es nahezu ausschließlich synthetisch hergestellt.

Bei der technischen Gewinnung von Aluminiumoxid wird meist Bauxit als Ausgangsstoff verwendet, der nach dem Bayer-Verfahren mit Natronlauge aufgeschlossen wird. Aus der entstandenen Natriumaluminatlauge wird dann Aluminiumhydroxid ausgerührt. Das Hydroxid wird anschließend gewaschen, filtriert und schließlich calciniert, d. h. durch Erhitzen entwässert. In Abhängigkeit von der Entstehungsgeschichte des Hydroxids, vom Grad seiner thermischen Behandlung und durch zusätzliche mechanische Behandlung, d. h. Feinmahlen, kann dabei Aluminiumoxid mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden.

Beim Erhitzen an Luft beginnt die Wasserabspaltung aus dem Aluminiumhydroxidgitter zwischen 100 und 200 °C. Bis schließlich ab etwa 1100 °C α-Al_2O_3 (Korund), die stabile Hochtemperaturform gebildet wird, treten mehrere strukturelle Übergangsformen auf, die meist schlecht kristallisiert sind und nur diffuse Röntgenbeugungsdiagramme ergeben. Über den thermischen Abbau von Aluminiumhydroxid und die dabei entstehenden Al_2O_3-Formen sind bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Die neueste und umfassendste Literaturübersicht enthält das Buch von Gitzen[1]).

Ginsberg und Mitarb.[2]) und Wefers[3]) beobachteten, daß beim Zerfall des Hydrargillitgitters und der folgenden Neuordnung die äußere Form der ursprünglichen Teilchen erhalten bleiben kann.

Auch Gliemeroth[4]) machte diese Beobachtung und stellte außerdem fest, daß die Vermahlbarkeit mit der Calciniertemperatur ansteigt, ihr Maximum bei 1200 bis 1300 °C hat und danach steil abfällt.

Nach Hlavac und Bartuska[5]) besteht Tonerde nach der Umwandlung in Korund aus Aggregaten submikroskopischer Kristalle, die bei 1400 °C nur locker zusammenhalten, ab 1500 °C aber miteinander versintern und durch Sammelkristallisation wachsen.

Pawluschkin[6]) weist ebenfalls auf ein Optimum der Mahlbarkeit hin, das bei einer Calciniertemperatur von 1450 °C festgestellt wurde, allerdings nur bei Anwendung eines weniger kräftigen Mahlverfahrens. Unter intensiven Mahlbedingungen nimmt dagegen die Mahlbarkeit der Tonerde mit zunehmender Behandlungstemperatur ohne Maximum ab. Nach 100 h Mahldauer in einer Stahlkugelmühle (Tonerde : Wasser : Mahlkugeln = 1 : 1 : 8) wurden für bei 1100, 1450, 1650 °C calcinierte Tonerde und Schmelzkorund 88, 70, 18 bzw. 10 % Anteil unter 0,5 μm erhalten.

Einer Arbeit von Bruch[7]) über die Probleme beim Trockenpressen von Aluminiumoxidpulver ist zu entnehmen, daß Aluminiumoxid bei gleichen Preßbedingungen mit steigender thermischer Vorbehandlung höhere Gründichten ergibt. Er verwendete einen Böhmit (Korngröße 0,1 bis 0,01 μm), eine γ-Tonerde (0,05 μm) und zwei α-Tonerden (0,3 bzw. 2,5 μm) und erreichte bei 700 kp/cm² Preßdruck entsprechende Gründichten von 23, 30, 39 und 51 % theoretischer Dichte. Mit höherer Gründichte wird die Brennschwindung von Sinterkörpern geringer. Gleichzeitig sind Einsparungen bei Sintertemperatur und Sinterzeit möglich.

---

*) Dipl.-Ing. R. Feige, Leichtmetall-Forschungsinstitut der Vereinigte Aluminium-Werke AG, D 53 Bonn, Gerichtsweg 48

[1]) W. H. Gitzen: *Alumina as a ceramic material.* Amer. Ceram. Soc., Columbus USA 1970

[2]) H. Ginsberg, W. Hüttig und G. Strunk-Lichtenberg: Z. anorg. allg. Chemie **293** (1957), 33—46, 204—213

[3]) K. Wefers: Erzmetall **17** (1964), 583—591

[4]) G. Gliemeroth: Tonind.-Ztg. **87** (1963), 505—514, 529—537

[5]) J. Hlavac und M. Bartuska: Sbornik Vysoke Skoly chem. technol. Praze, anorg. Technol. **1964**, 305—324. Ref.: Chem. Zbl. **138** (1967) 13, S. 276, Nr. 2436

[6]) N. M. Pawluschkin: *Der Einfluß der Dispersität und der Form der Ausgangssubstanz auf die Eigenschaften von Sinterkorund.* Freib. Forsch.-H. **78** (1963), 23—42

[7]) C. A. Bruch: Ceramic Age **83** (1967), Nr. 10, 44—53

Nach Pawluschkin[6]) können gleiche Sinterdichten unter gleichen Sinterbedingungen unabhängig von der Vorbehandlungstemperatur des Oxids erzielt werden, wenn gleich hohe Mahlfeinheit vorliegt. Er weist allerdings auch darauf hin, daß mit höherer thermischer Vorbehandlung der Mahlaufwand größer ist, um gleiche Teilchengröße zu erreichen.

2. Experimentelles

Ausgangsstoff für unsere Untersuchungen war ein Aluminiumhydroxid aus der technischen Großproduktion (Tabelle I). Jeweils 50 g dieses Aluminiumhydroxids wurden in einem Korundtiegel in einem Tammann-Ofen unter Stickstoffspülung ($\approx$ 50 l/h) zwischen 1000 und 1800 °C calciniert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 grd/min, die Haltezeit 15 min und die Abkühlgeschwindigkeit 45 grd/min. Die gewonnenen Aluminiumoxidproben wurden mit der Hand in einer Reibschale zerkleinert bzw. in einer Labor-Scheibenschwingmühle gemahlen. Danach wurden die Pulver unter Zugabe einer 1 %igen Lösung von Methylcellulose in Wasser preßfähig granuliert und bei 600 kp/cm² zu Tabletten von 10 g Gewicht und 30 mm Durchmesser gepreßt. Die Probekörper wurden im Tammann-Ofen bei 1600 °C mit einer Haltezeit von 1 h gesintert.

Tabelle I
Verwendetes Aluminiumhydroxid

Herkunft	VAW Lippewerk, Lünen
Röntgenanalyse	Hydrargillit, γ-$Al(OH)_3$
Chemische Analyse	[Gew.%]
Glühverlust	34,6
Na_2O	0,25
Fe_2O_3	0,006
SiO_2	0,010
Reindichte [g/cm³]	2,42
Spez. Oberfläche BET [m²/g]	<0,1
Mittlere Teilchengröße [μm]	57

Bei den mikroskopischen Pulveruntersuchungen im Durchlicht wurde Piperinharz (Brechungsindex n = 1,68) als festes Einbettungsmedium verwendet. Die spez. Oberfläche wurde nach der BET-Methode ermittelt. Bei der röntgenographischen Untersuchung (CoKα-Strahlung) wurde die Höhe des (113)-Peaks von Korund (d = 2,085 Å) gemessen und mit einem 100-%-Standard verglichen. Die Korngrößenverteilung der calcinierten und gemahlenen Oxidproben wurde mittels Sedimentation bestimmt. Die Bestimmung von Brennschwindung, Dichte und Porosität der Sinterkörper erfolgte nach den in der Keramik üblichen Methoden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bild 1 zeigt, wie sich das Aluminiumoxid mit steigender Calciniertemperatur in Korund umwandelt. Die stärkste Zunahme des Korundgehaltes liegt zwischen 1200 und 1300 °C. Die spez. Oberfläche des Oxids nimmt dagegen mit zunehmender Calciniertemperatur ab, da die durch die Abspaltung des Wassers aus dem Hydroxid entstandene poröse Struktur der Übergangsoxide verschwindet.

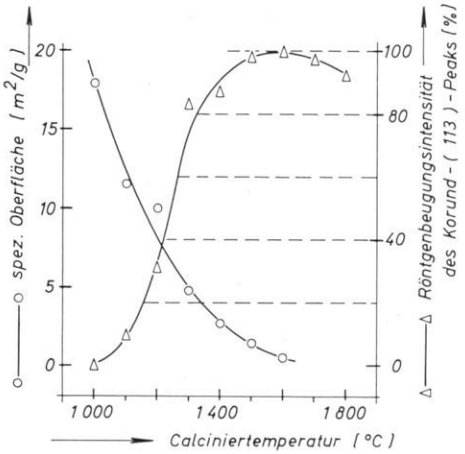

Bild 1. Spez. Oberfläche und Korundgehalt von Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Calciniertemperatur

Die Bilder 2 bis 9 zeigen mikroskopische Aufnahmen des Hydroxids und einiger charakteristischer Calcinierstufen des Oxids.

Die Hydroxidteilchen (Bild 2 und 3) bestehen aus unregelmäßig miteinander verwachsenen hexagonalen Einzelkristallen. Da der Brechungsindex von etwa 1,57 unterhalb dem des Einbettungsmediums (n = 1,68) liegt, treten die äußeren Konturen deutlich hervor.

Bei der 1000°-Probe (Bild 4 und 5) ist das poröse Innere des Oxids gut zu sehen, da hierbei die Brechungsindizes von Probe und Einbettungsmedium etwa gleich sind. Bei Beobachtung unter gekreuzten Nicols zeigen die noch nicht in Korund umgewandelten Teilchen optisch gleichartige Bezirke, deren Größe meist den miteinander verwachsenen Einzelkristallen entspricht.

Nach der Umwandlung in Korund löschen dagegen beim Drehen des Objekttisches nur noch kleine Teilbereiche der Kristalle aus, wie die Bilder der 1400°-Probe (Bild 6 und 7) zeigen. Es liegen nun winzige regellos orientierte Korundkristallite vor. Vielleicht sind auch noch Spannungen in den Teilchen vorhanden, da trotz der Gitterumordnung in Korund die äußere Form der Kristalle und ihre gegenseitige Verwachsung erhalten bleibt. Der Brechungsindex liegt jetzt bei etwa 1,76, und daher ist wieder das äußere Relief zu sehen. Die zunächst entstandenen winzigen Korundbausteine wachsen dann mit weiterer Temperatursteigerung durch Sinterung und Sammelkristallisation.

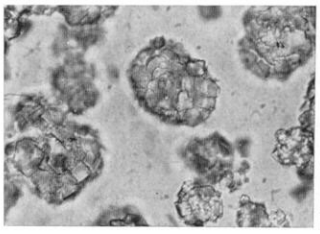

Bild 2. Aluminiumhydroxid

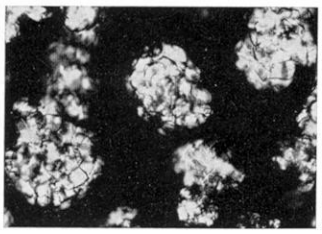

Bild 3. Aluminiumhydroxid, +Nicols

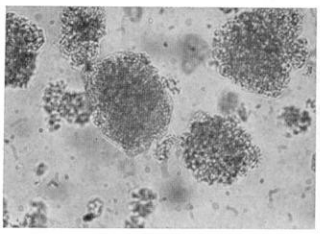

Bild 4. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1000 °C

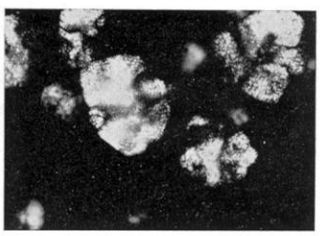

Bild 5. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1000 °C, +Nicols

Bild 2—5. Lichtmikroskop, Durchlicht, V = 150×

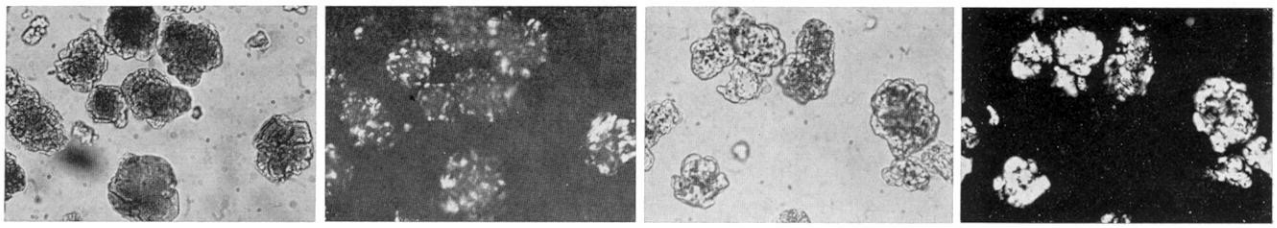

Bild 6. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1400 °C — *Bild 7. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1400 °C, +Nicols* — *Bild 8. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1800 °C* — *Bild 9. Al_2O_3, Calciniertemperatur 1800 °C, +Nicols*

Bild 6–9. Lichtmikroskop, Durchlicht, V = 150×

Bei der 1800°-Probe (Bild 8 und 9) sind große, neugebildete Kristalle zu erkennen. Die äußere Form der Teilchen ist abgerundet und die Kristalle enthalten geschlossene, kugelförmige Poren.

Durch die Sinterung der Teilchen tritt eine Schwindung ein. Dies ist an der Abnahme des mittleren Korndurchmessers erkennbar (Bild 10).

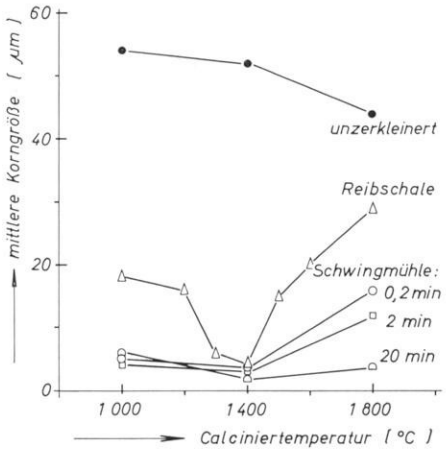

Bild 10. Zerkleinerungsverhalten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Calciniertemperatur

Bei schonender Zerkleinerung in einer Reibschale zeigt sich nun, daß das Oxid gerade dann am zerbrechlichsten ist, wenn es im Bereich der maximalen Korundneubildung calciniert wurde. Auch dies weist darauf hin, daß sich die winzigen Korundkristalle noch in einem lockeren Verband befinden, und daß die Teilchen eventuell auch unter Spannungen stehen, da sie noch die dem Hydroxid ähnliche Form besitzen.

Bei höherer Calciniertemperatur heilen die Spannungen wieder aus, die Teilchen sintern dichter zusammen und die Kristallgröße wächst. Dann wird auch die Zerkleinerung schwieriger, da nun nicht mehr nur locker gebundene Kristallite zerteilt, sondern große neugewachsene Kristalle zerbrochen werden müssen.

Bei längerer Mahldauer und bei Feinheiten $< 5\ \mu m$ ist der Mahlfortschritt nur noch sehr gering. Die Mahlkorngröße kann sogar durch Bildung von Sekundäragglomeraten wieder ansteigen, wie bei der 1000°-Probe zu sehen ist. Hier hätte dann entweder mit Zusatz von Mahlhilfsmitteln gearbeitet oder auf Naßmahlung übergegangen werden müssen, um die Agglomeratbildung zu verhindern.

Bei der Zerkleinerung in der Schwingmühle wurden die Oxidpulver mit wachsender Mahldauer stärker durch Abrieb verunreinigt. Die Mühlenauskleidung bestand aus einem Stahl mit 85 % Eisen. Aus dem chemisch ermittelten Eisengehalt der Oxide wurde der Abrieb errechnet (Tabelle II).

Tabelle II
Stahlabrieb im Oxid nach der Schwingmahlung

Calciniertemperatur [°C]	Mahldauer [min]	Abrieb im Oxid [Gew.%]
1000	0,2	0,05
1000	2	0,09
1000	20	2,90
1400	0,2	0,15
1400	2	0,19
1400	20	4,04
1800	0,2	0,15
1800	2	1,24
1800	20	2,60

Für die folgenden Versuche zur Bestimmung des Sinterverhaltens wurden sowohl diese durch Abrieb verunreinigten Oxidproben als auch Proben gesintert, bei denen das Abriebeisen mittels Salzsäure entfernt worden war. Es zeigte sich jedoch, daß bei Gründichte, Sinterdichte, Porosität und Brennschwindung kein Einfluß der Abriebverunreinigung sichtbar war. Es ist aber durchaus möglich, daß Unterschiede im Kristallwachstum auftreten. Das Kristallwachstum wurde jedoch nicht untersucht, da der überwiegende Teil der Proben für die Herstellung von Anschliffen zu porös war.

Die Gründichte der gepreßten Probekörper (Bild 11) hängt deutlich von der Calciniertemperatur des Oxids ab. Bei gleicher Teilchengröße und Packungsdichte wird die Gründichte durch die Teilchendichte bestimmt, also durch die Reindichte und die Porosität der Teilchen.

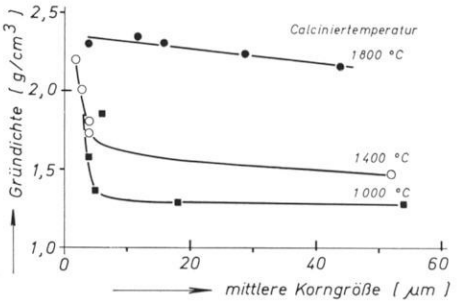

Bild 11. Gründichte von Al_2O_3-Körpern (Preßdruck 600 kp/cm²) in Abhängigkeit von Calciniertemperatur und Mahlkorngröße des Oxids

Das bei 1800 °C calcinierte Oxid ist nahezu dichtgesintert und enthält nur wenige Poren, so daß mit weiterer Zerkleinerung die Gründichte nur schwach ansteigt. Die bei 1000 und 1400 °C calcinierten Oxide haben dagegen noch einen merklichen Porenanteil, der beim Zerkleinern auf $< 5\ \mu m$ zunehmend entfernt wird.

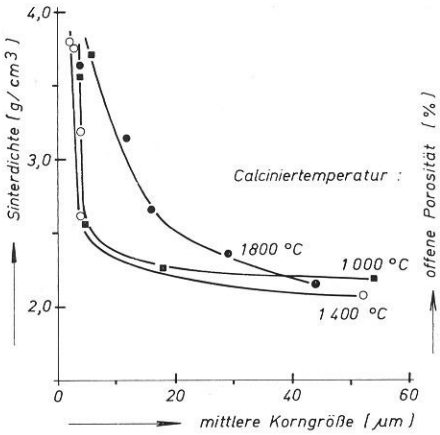

Bild 12. Dichte von Al_2O_3-Körpern nach Sinterung bei 1600 °C/1 h in Abhängigkeit von Calciniertemperatur und Mahlkorngröße des Oxids

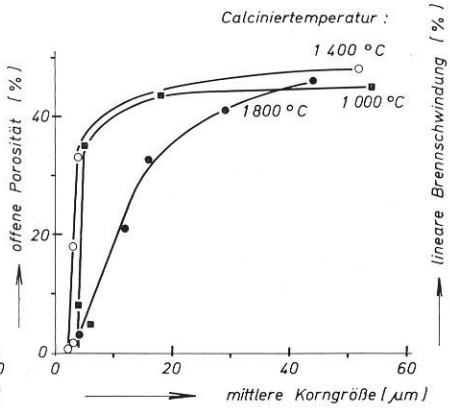

Bild 13. Porosität von Al_2O_3-Körpern nach Sinterung bei 1600 °C/1 h in Abhängigkeit von Calciniertemperatur und Mahlkorngröße des Oxids

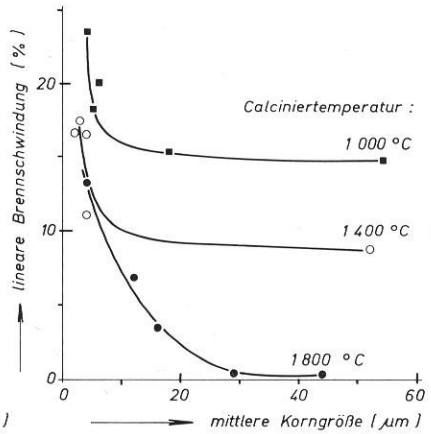

Bild 14. Brennschwindung von Al_2O_3-Körpern nach Sinterung bei 1600 °C/1 h in Abhängigkeit von Calciniertemperatur und Mahlkorngröße des Oxids

Das 1400-°C-Oxid, das bereits vollständig in Korund umgewandelt ist, hat die gleiche Reindichte (3,98 g/cm³) wie das bei 1800 °C calcinierte Oxid. Es hat zwar noch mehr Poren, kommt aber doch bei genügender Feinmahlung der Gründichte des 1800-°C-Oxids sehr nahe.

Das 1000-°C-Oxid, das noch aus Übergangsmodifikationen besteht, hat nur eine Reindichte von 3,30 g/cm³. Obwohl auch hier eine Feinmahlung durch Beseitigung von Poren die Gründichte erhöht, kann trotzdem die Gründichte der in Form von Korund vorliegenden Oxide nicht erreicht werden.

Die Rohdichte der gesinterten Proben (Bild 12) ist kaum von der Calciniertemperatur abhängig. Sie wird vorwiegend von der durch die Mahlung erzielten Korngröße bestimmt, und steigt deutlich an bei einer Kornfeinheit $< 5\ \mu$m. Die Porosität (Bild 13) verläuft entsprechend reziprok zur Dichte.

Die Brennschwindung (Bild 14) wird sowohl von der thermischen als auch von der mechanischen Vorbehandlung des Oxids beeinflußt. Mit steigender Calciniertemperatur nimmt sie deutlich ab. Mit zunehmender Mahlfeinheit steigt sie dagegen, besonders im Bereich $< 5\ \mu$m.

4. Folgerungen

Die Untersuchungen zeigten, welch unterschiedliche Eigenschaften Aluminiumoxid bei unterschiedlicher thermischer und mechanischer Vorbehandlung haben kann. Es ist daher naheliegend, diese Eigenschaften bei seiner Verwendung zu berücksichtigen.

Für keramische und feuerfeste Zwecke werden im allgemeinen Rohstoffe gewünscht, die eine möglichst hohe Sinterdichte bei möglichst niedriger Sintertemperatur ergeben sollen. Die Erzielung hoher Sinterdichte bei niedrigen Brenntemperaturen kann nahezu unabhängig vom Grad der thermischen Vorbehandlung des Oxids erfolgen. Dafür ist nur eine ausreichend starke Feinmahlung erforderlich.

Gleichzeitig wird von keramischen Rohstoffen aber auch verlangt, daß sie eine möglichst geringe Brennschwindung zur Folge haben sollen, da diese genauere Maßtoleranzen der Sinterkörper erlaubt, und auch das Verziehen und Reißen beim Brand verringert. Für Sinterteile, die eine hohe Maßgenauigkeit haben sollen, ist daher eine höhere Vorbehandlungstemperatur des Oxids von Vorteil.

Eingegangen am 8. 1. 1971