



AUTORIN

Dr. Tanja Hanke



Produktmanagerin

Retsch[®]
Solutions in Milling & Sieving

Retsch GmbH
Retsch-Allee 1-5
42781 Haan

Telefon: 02104/2333-178
E-Mail: t.hanke@retsch.com

www.retsch.de

Schnelles und effizientes mechanisches Legieren mit der Hochleistungs-Kugelmühle E_{max}

Legierungen wie zum Beispiel Amalgam in der Zahnmedizin oder rostfreier Stahl kennt und nutzt jeder. Bei der Herstellung von Legierungen auf klassischem Weg werden die Legierungspartner bei sehr hohen Temperaturen miteinander verschmolzen. Sind nur kleine Mengen erforderlich oder können die Legierungen nicht durch Einschmelzen erzeugt werden, bietet sich das mechanische Legieren als Alternative an. Hierfür werden Kugelmühlen eingesetzt, welche durch Prall- und Reibungseffekte hohe Energieeinträge liefern.

In den späten 60er Jahren wurden erstmals Nickel-Eisen-Legierungen für extrem temperaturbeständige Werkstoffe durch mechanisches Legieren erzeugt. Bei dieser Art des Legierens werden die Komponenten als pulverförmige Feststoffe durch intensive, kinetische Mahlprozesse miteinander verbunden. Hochleistungskugelmühlen und Planeten-Kugelmühlen liefern die dafür nötigen kinetischen Energieeinträge durch starken Prall. Bei der Vermahlung werden die feinen Partikel zwischen den Kugeln plastisch verformt und miteinander verschweißt. So lassen sich auch Legierungen erzeugen, die aus verschiedenen Gründen über den klassischen schmelzmetallurgischen Weg nicht möglich sind. Zudem ist es möglich, andere Mischverhältnisse der Ausgangsstoffe einzusetzen als im schmelzmetallurgischen Verfahren.

Thermoelektrische Materialien

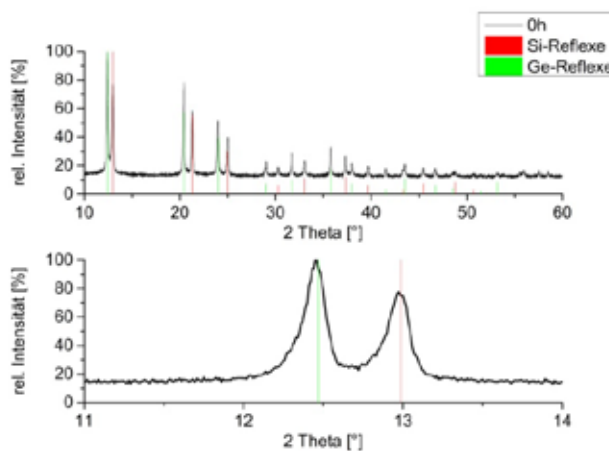
Thermoelektrika sind Materialien, die über den Seebeck-Effekt (auch thermoelektrischer Effekt) aus einer Temperaturdifferenz an zwei elektrischen Halbleitern elektrische Energie gewinnen. Seebeck-Effekt, Peltier-Effekt und Thomson-Effekt beschreiben jeweils eine umkehrbare Wechselwirkung zwischen Temperatur und elektrischer Spannung. Eine Spezialanwendung in der Thermoelektrik sind dabei Legierungen aus Silizium-Germanium, die während diverser Raumfahrtmissionen in den sogenannten Radioisotopenthermogeneratoren (RTGs) genutzt wurden, um die Stromversorgung der Sonden und ihrer Bord- sowie Messgeräte zu gewährleisten. Umgekehrt ist es mit Peltier-Elementen aus Bismuttellurid (Bi_2Te_3) unter Anwendung des Peltier-Effektes möglich, durch das Anlegen eines elektrischen Stromes zu kühlen, z. B. in elektrischen Kühlboxen.

Mechanisches Legieren von Silizium und Germanium

Silizium und Germanium sind die wichtigsten elementaren Halbleitermaterialien und haben zusammen mit diversen Verbindungshalbleitern durch ihre einzigartigen Eigenschaften den Zugang zu vielen elektronischen Bauteilen, wie zum Beispiel Solarzellen, Transistoren und optischen Instrumenten, geebnet. Durch die Kombination beider Elemente können die Eigenschaften über die Bandlücke, Atomgrößen sowie Massenunterschiede gesteuert werden.

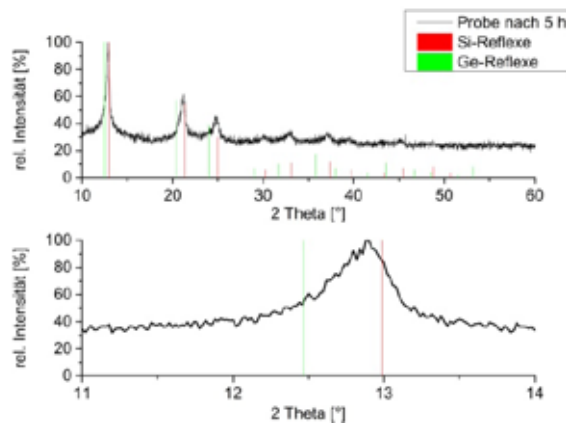
In der Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} von RETSCH erzeugte die Promotionsstudentin Amalia Wagner am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg ein Silizium-Germanium Legierungsgemisch. Dazu wurden zunächst 3,63 g Si mit 2,36 g Ge sowie ca. 0,02 g eines phosphorhaltigen Dotierstoffs im 50 ml Mahlbecher aus Wolframcarbid mit Hilfe von 10 x 10 mm Wolframcarbidkugeln vermahlen. Die Ausgangsgröße von Si lag bei 0,1-2,5 μm , die anfängliche Partikelgröße von Ge bei 4 μm . Nach bereits 20 min Vermahlung bei 1000 min^{-1} lagen die Ausgangssubstanzen als lockeres Pulver vor, so dass nun 2 Mahlkugeln entfernt wurden. Das Verhältnis Pulver zu Kugel betrug 1:10. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) können kristalline und amorphe Phasen oder deren Mischungen qualitativ und quantitativ auf ihre Zusammensetzungen hin untersucht werden. Jede Substanz liefert dabei im Diffraktogramm ein sowohl in der Intensität als auch in der Lage bei bestimmten Winkeln charakteristisches Linienmuster. Im Pulverdiffraktogramm, welches vor dem Beginn des mechanischen Legierens aufgenommen wurde (Abbildung 1), ist das charakteristische Linienmuster der zu legierenden Elemente Silizium (rot) und Germanium (grün) zu sehen. Im oberen Teil der Abbildung ist der komplette Messbereich von $10^\circ - 60^\circ$ in 2θ dargestellt. Die untere Abbildung dient der Verdeutlichung des Fortschritts im Laufe des mechanischen Legierens. Hier sind jeweils die Reflexe der Netzebenen 111 von Silizium und Germanium zu sehen. In dieser Ausgangsprobe konnten bei der Röntgendiffraktometrie-Messung keine Reflexe von Wolframcarbid erkannt werden, die Ausgangssubstanzen lagen nahezu rein vor.

Abbildung 1:
Pulverdiffraktogramm von Ge und Si bei Beginn des mechanischen Legierens



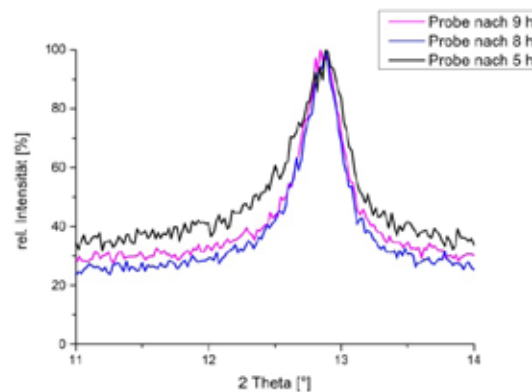
Nach 5 Stunden mechanischen Legierens bei 1200 min^{-1} , mit 1-minütiger Pause mit Drehrichtungswechsel zur Vermeidung von Anbackungen nach jeweils 1 Stunde effektiver Mahldauer, zeigte das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 2) ein vollständiges Zusammenfallen von Si- und Ge-Reflexen und die Verschiebung des 111-Reflexes der gebildeten Legierung in Richtung des Einbaus von Germanium. Der obere Bereich der Abbildung 2 stellt dabei wieder den gesamten Messbereich dar. Als Referenzen sind die theoretischen Linienmuster von Silizium (rot) und Germanium (grün) eingefügt.

Abbildung 2:
Pulverdiffraktogramm nach 5 h
mechanischen Legierens im E_{max}



Nach 8 oder 9 h Legierungszeit unter denselben Bedingungen zeigt das Diffraktogramm kaum noch Veränderungen auf. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm nach 5 h kommt es nach 8 h oder 9 h lediglich zu einer weiteren geringen Verschiebung des Maximums. Die Breite des 111-Reflexes hat sowohl nach 8 h als auch nach 9 h etwas abgenommen. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 3 zu erkennen. Dabei sind die 111-Reflexe der Proben nach 5 h (schwarz), 8 h (blau) und 9 h (magenta) gekennzeichnet.

Abbildung 3:
Detailausschnitt des
Pulverdiffraktogramms
nach 5, 8 und 9 h



Das auf diese Weise nach 9 h hergestellte Material wurde - wie auf dem Gebiet der Thermoelektrik üblich - zu kompakten Sinterkörpern weiterverarbeitet, an welchen thermoelektrische Parameter untersucht werden können. Dabei wurde ein gutes Ergebnis bezüglich der Homogenität des Sinterkörpers erzielt. Im nachfolgenden Schritt lässt sich mittels Oberflächenscan die Zusammensetzung des erzeugten Materials bestimmen.

Während der gesamten Zeit lagen die Materialien als lockeres Pulver vor, es gab keine Anbackung im Mahlbecher. Die Temperatur im E_{max} blieb unter 30°C , es kam also zu keiner nennenswerten Wärmeentwicklung. Das Pulver lag, wie in den Pulverdiffraktogrammen zu sehen, kristallin vor und zeigte auch nach längerem Legieren keine starke Amorphisierung.

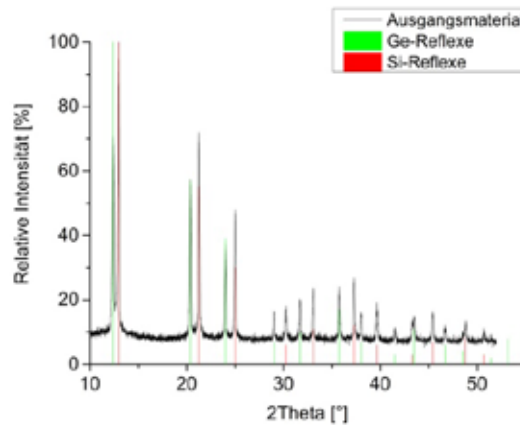


Planeten-Kugelmühlen von RETSCH

Abbildung 4: Ausgangsmaterial Ge und Si

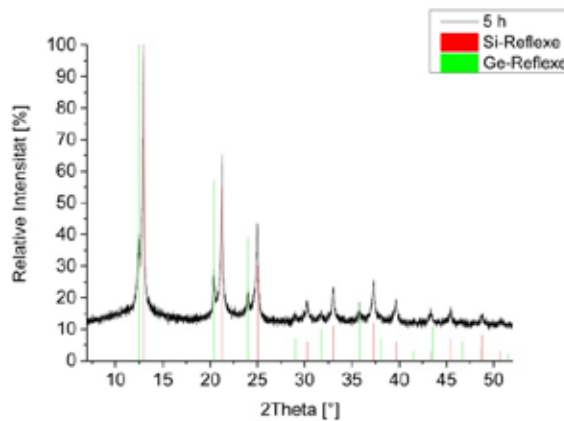
Vergleich zur Planeten-Kugelmühle PM 100

Zuvor wurde das mechanische Legieren im Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik IPM in Freiburg in der RETSCH Planeten-Kugelmühle PM 100 im 250 ml Wolframcarbid Mahlbecher mit 22,63 g Si + 7,21 g Ge durchgeführt. In der PM 100 wurden die Ausgangsstoffe innerhalb einer Gesamtmahldauer von 80 min mit 4-7 Mahlkugeln á 20 mm Wolframcarbid bei 550 min⁻¹ zu einem homogenen Pulver vermahlen, was wesentlich länger dauerte als mit dem E_{max}. Das Diffraktogramm dieser Ausgangsmischung zeigt wiederum das Vorliegen von Silizium und Germanium (Abbildung 4).



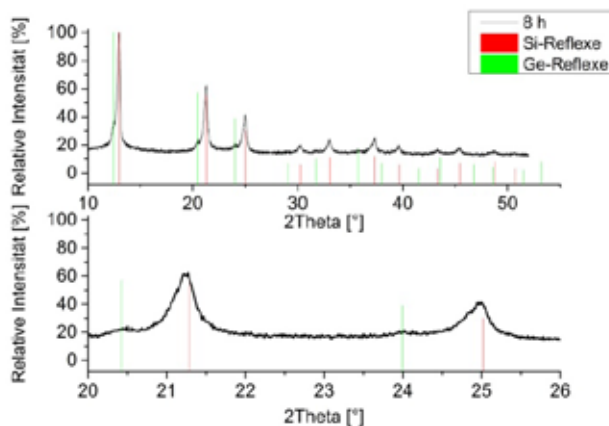
Frau Wagner führte das mechanische Legieren dann unter Zugabe von 2 weiteren Kugeln bei 400 min⁻¹ aus, da es selbst bei dieser niedrigeren Drehzahl immer wieder zu starken Anbackungen kam. Nach fast 5 h mechanischen Legierens mit Mahldauern von 20 - 30 min und jeweils 7 min Pause zur Abkühlung sowie Drehrichtungswechsel zeigte sich im Pulverdiffraktogramm, dass Silizium und Germanium noch teilweise vorliegen (Abbildung 5).

Abbildung 5: Pulverdiffraktogramm nach 5 h Legieren von Ge und Si in der PM 100



Selbst nach 8 Stunden mechanischen Legierens werden im XRD-Diagramm immer noch Reflexe von Ge deutlich (Abbildung 6).

Abbildung 6:
Pulverdiffraktogramm nach 8 h
mechanischen Legierens in der
PM 100, Detailabbildung unten,
deutliche Reflexe von Ge noch
sichtbar



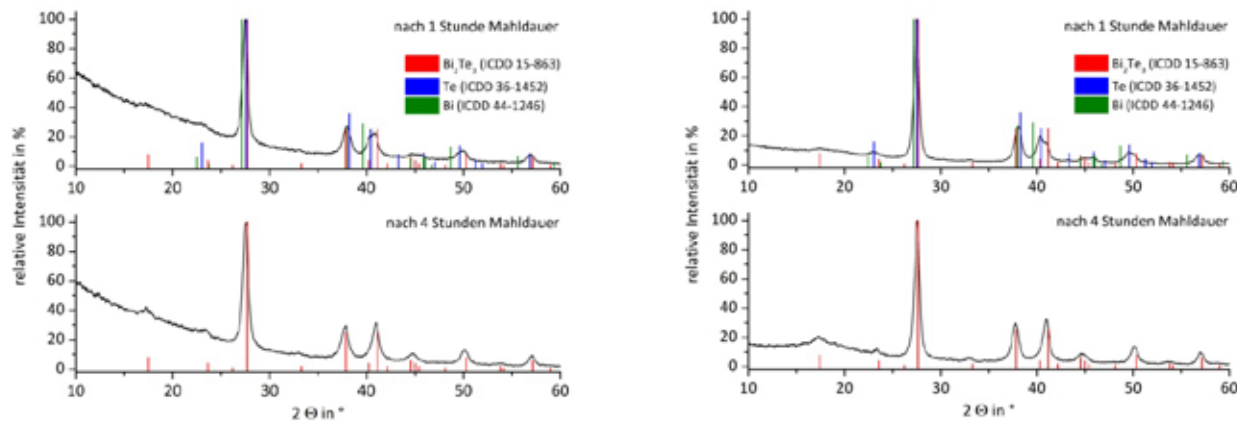
In der Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} beginnt die Entstehung von Mischkristallen bereits nach 4 - 5 h, und ist nach 8 - 9 h weitestgehend abgeschlossen. In der Planeten-Kugelmühle dagegen startet ein Einbau der Substanzen unter diesen Bedingungen erst nach etwa 8 h. Außerdem kommen insgesamt ca. 1 h und 30 min Pausenzeiten hinzu, die beim E_{max} durch effizientes Abführen der entstehenden Prozesswärme wegfallen.

Zitat Frau Wagner: „Im Hinblick auf das Legieren von Silizium und Germanium konnte mit der Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} eine erhebliche Prozesszeitreduktion festgestellt werden, desweiteren zeigten die Materialien im Mahlbecher eine gute Konsistenz.“

Mechanisches Legieren von Bismut und Tellur

Für kommerzielle Anwendungen im Bereich Thermoelektrik sind vor allem Materialien auf Basis von Bismutellurid Bi_2Te_3 und dessen Legierungen mit Antimon und Selen relevant, da diese die höchste Umwandlungseffizienz aller thermoelektrischen Materialien besitzen. **Dr. Uwe Pelz am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg nutzte die Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} zum mechanischen Legieren von Bismut und Tellur zu Bi_2Te_3 .** Dabei sollte auch die Frage beantwortet werden, ob ein Pulver-zu-Kugel Verhältnis von 1:10 oder 1:5 vorteilhafter ist. Um dies herauszufinden wurden unterschiedliche Pulvermengen in einem 50 ml Mahlbecher aus Stahl mit jeweils 10 Stahl Mahlkugeln mit 10 mm Durchmesser (ca. 40 g) zum mechanischen Legieren verwendet. Für ein Verhältnis von 1:10 wurden 2,09 g Bi und 1,91 g Te eingesetzt, für ein Verhältnis von 1:5 waren es 4,18 g Bi und 3,83 g Te. Nach 1 h und 10 min Gesamtlaufzeit bei 800 min^{-1} (Zyklen von 10 min bei 800 min^{-1} gefolgt von 1 min Pause, um eine Drehrichtungsumkehr zu programmieren) wurden erste Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD) untersucht (Abbildung 7).

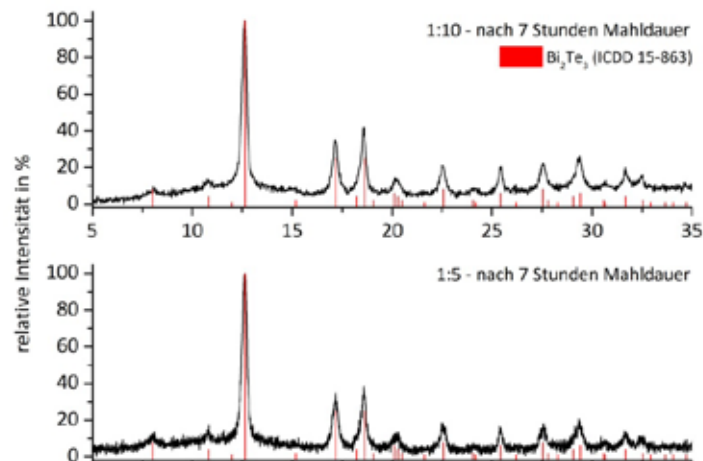
Abbildung 7:
Pulverdiffraktogramme nach
1 h mechanischen Legierens
im E_{max} .
Links:
Pulver zu Kugelverhältnis 1:10.
Rechts:
Pulver zu Kugelverhältnis 1:5



Es lässt sich erkennen, dass bereits nach einer Stunde (P-XRD, jeweils obere Grafik) ein Teil beider Proben aus Bi_2Te_3 besteht (Reflexverschiebung Bi, Te zu Bi_2Te_3 , gut zu erkennen am Reflex bei ca. $40^\circ 2\theta$). Dabei scheint ein Verhältnis von 1:10 (links) schneller zum gewünschten Ergebnis zu führen (ergibt sich aus dem Vergleich der Reflexintensitäten der roten und blauen Reflexe bei ca. $40^\circ 2\theta$). Im Versuch mit einem Verhältnis von 1:5 ist der Reflex des Edukts Tellur deutlich stärker ausgeprägt und damit dessen Anteil vermeintlich höher. Einschränkend muss erwähnt werden, dass die Bildung des Bi_2Te_3 aller Voraussicht nach über verschiedene Bismutreiche Zwischenstufen verläuft, die, obwohl im P-XRD oben nicht dargestellt, sehr wohl zur Reflexintensität beitragen. Eine eindeutige Unterscheidung unterschiedlicher bismuthaltiger Phasen ist mit dieser Methode jedoch sehr schwierig, daher wurden lediglich die Randphasen – Bi, Te, Bi_2Te_3 – betrachtet.

Da das Pulver bei 800 min^{-1} nicht festgebacken war, konnte die Drehzahl im folgenden Schritt erhöht werden. Nach weiteren 3 h und 30 min (in den oben genannten Intervallen von 10 min Laufzeit bei 1200 min^{-1} und 1 min Pause für Drehrichtungsumkehr) wurden weitere Proben entnommen, in denen nur noch Bi_2Te_3 gefunden wurde. Ein Unterschied zwischen den Verhältnissen 1:10 oder 1:5 ist nicht mehr eindeutig erkennbar. Auch nach insgesamt 7 h Mahldauer veränderten sich die Diffraktogramme der Proben kaum (Abbildung 8).

Abbildung 8:
P-XRDs Detailansichten nach 7 h
mechanischen Legierens von Bi
und Te im E_{max}



Als Folgerung kann gesagt werden, dass ein Verhältnis Probe-zu-Kugel von 1:10 das Legieren beschleunigt. Allerdings ist auch bei einem Verhältnis von 1:5 der Prozess schon nach 1-2 h Laufzeit nahezu abgeschlossen. **In der Literatur ist die Erzeugung von Bismuttelluriden z.B. in einer Schwingmühle für 6,5 h bei 1200 min^{-1} beschrieben [1]. Das mechanische Legieren in der Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} ermöglicht im Vergleich dazu eine deutliche Zeitersparnis und Effizienzsteigerung in der Materialforschung.**

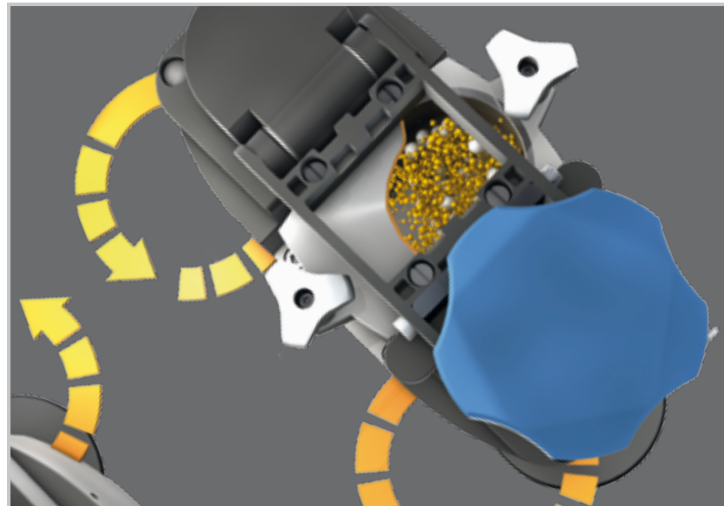


Die Hochleistungs-Kugelmühle E_{max}

Der E_{max} ist eine völlig neue Kugelmühle, die speziell für die **Hochleistungs-Vermahlung** entwickelt wurde. Die in einer Kugelmühle bislang unerreichte Drehzahl von 2.000 min^{-1} in Verbindung mit der speziellen Form der Mahlbecher erzeugt eine extrem hohe Zerkleinerungsenergie. Die einzigartige Kombination aus Prall, Reibung und kreisenden Mahlbecherbewegungen resultiert in ultrafeinen Partikelgrößen, die schon nach kürzester Zeit erreicht werden. Dank der neuartigen Wasserkühlung wird überschüssige Wärmeenergie abgeführt, so dass die Probe auch bei längerer Mahldauer nicht überhitzt.

Funktionsprinzip

Der neuartige Zerkleinerungsmechanismus des E_{max} basiert auf einer Kombination von hochfrequentem Prall und intensiver Reibung, die für eine beispiellose Zerkleinerungsleistung sorgen, außerdem sehr viel Energie in das System einbringen, die zum mechanischen Legieren notwendig ist. Diese einzigartige Kombination wird durch die ovale Form und die kontrollierte, kreisende Bewegung der Mahlbecher erzeugt, wobei die Mahlbecher nicht wie bei einer Planeten-Kugelmühle um die eigene Achse rotieren. Durch das Zusammenspiel von Bechergeometrie und Bewegungsmechanik entsteht eine starke Reibung zwischen Kugeln, Probe und Becherwänden sowie eine hohe Beschleunigung, die die Kugeln an den Becherrundungen mit starkem Prall auf die Probe treffen lässt. Daraus resultiert auch eine deutlich bessere Durchmischung der Partikel.



Hocheffizientes Kühlsystem

Die Mahlbecher werden im E_{max} durch ein internes Wasserkühlsystem gekühlt. Zur weiteren Temperaturreduktion kann die Mühle an einen Umlaufkühler (Chiller) oder an die Wasserleitung angeschlossen werden. Die Kühlung der Mahlbecher erfolgt über die Becherhalterung. Da mit Wasser die Wärme besser abgeführt werden kann als mit Luft, ist diese Kühlung sehr effektiv. Bei den beschriebenen Legierungsversuchen wurde mit einem externen Chiller gearbeitet, die gemessene Temperatur blieb dabei trotz kontinuierlicher Vermahlung ohne längere Kühlpausen bei unter 30 °C. Die Software des E_{max} erlaubt es dem Anwender außerdem, die Vermahlung in einem bestimmten Temperaturbereich durchzuführen, d. h. er kann eine Minimal- und eine Maximaltemperatur definieren. Bei Überschreitung der maximalen Temperatur unterbricht die Mühle automatisch den Mahlvorgang und setzt diesen erst bei Erreichen der Minimaltemperatur fort. Gerade für temperaturempfindliche Proben oder für sehr lange Vermahlungen, wo üblicherweise in Planeten-Kugelmühlen zur Abkühlung Mahlpausen eingelegt werden müssen, kann die Kühlung des E_{max} von entscheidendem Vorteil sein.

Literatur

[1] Lee et al. 2014; Effect of Heat Treatment on the Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony-Telluride Prepared by Mechanical Deformation and Mechanical Alloying; Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 43, No. 6, 2014; DOI: 10.1007/s11664-014-3037-1

Fazit

Auf mechanischem Wege lassen sich mit Kugelmühlen Legierungen erzeugen, die aus verschiedenen Gründen über den klassischen schmelzmetallurgischen Weg nicht möglich sind. Die Planeten-Kugelmühlen und die Hochleistungs-Kugelmühle E_{max} von RETSCH verfügen über den nötigen Energieeintrag für das mechanische Legieren. Entsprechendes Zubehör wie Sicherheitsverschlüsse oder Begasungsdeckel für die Mahlbecher erlauben auch den Einsatz unter Schutzatmosphäre und inerten Bedingungen. Der E_{max} bietet zudem den Vorteil, die Prozesszeiten für das mechanische Legieren deutlich zu verkürzen.