

Ein Simulationsmodell zur Identifikation von Diffusionskoeffizienten anhand charakteristischer Kenngrößen aus Sinterexperimenten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Fritz Thomsen

Kiel 2020

1. Gutachter: Prof. Dr. Regine Willumeit-Römer
 2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Adelung
- Datum der mündlichen Prüfung: 16.10.2020

Zusammenfassung

Neue Modellierungsansätze eröffnen für die Simulation der Mikrostrukturentwicklung beim Festphasensintern immer weiterreichende Möglichkeiten. Damit diese ausgeschöpft werden können, ist bei der Validierung und Verwendung von Sintermodellen die genaue Kenntnis der Materialeigenschaften, insbesondere der Diffusionskoeffizienten erforderlich. Allerdings sind für die Oberflächen- und die Korngrenzdiffusion der meisten Sintermaterialien derzeit kaum belastbare Daten verfügbar. Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit ein Sintermodell entwickelt und in einer Methode zur Parameteridentifikation eingesetzt, um die benötigten, aber schwer zugänglichen Materialeigenschaften anhand experimentell erhobener, charakteristischer Kenngrößen zu bestimmen.

Als Simulationsmodell wird ein Zwei-Partikel-Modell entwickelt, bei dem der Materialtransport mit Hilfe vorgegebener Diffusionspfade realisiert wird. Die lokalen Unterschiede im chemischen Potential entlang der Diffusionspfade werden dabei durch die Ableitungen der Grenzflächen nach den assoziierten Volumina berechnet. Durch diese neuartige Herangehensweise werden, für diese Klasse von Sintermodellen erstmals, alle Diffusionsmechanismen einheitlich behandelt.

Das Verhalten des Modells wird zunächst anhand experimenteller Daten aus der Literatur validiert. Dabei wird beobachtet, dass sich die Diffusionskoeffizienten, für die Simulationsergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten zu verzeichnen sind, hervorragend durch Arrhenius-Gleichungen approximieren lassen. Diese Beobachtung wird als wichtige Bestätigung der Plausibilität des Modellverhaltens gewertet.

Die Eignung des Modells zur Parameteridentifikation wird anhand der Bestimmung der Grenzflächendiffusionskoeffizienten von Titan dargestellt. Die Grundlage bilden die Kenngrößen Halswachstum und Schrumpfung aus anwendungsnah gestalteten Experimenten. Die Parameteridentifikation wird als skalare Optimierungsaufgabe formuliert und mit einem Partikelschwarmalgorithmus gelöst. Verbesserungspotential wird in der Versuchsplanung erkannt, da die Experimente für die α -Phase von Titan ein mehrdeutiges Ergebnis liefern. Das Sintermodell an sich wird hingegen durch sein, anhand von Vergleichsexperimenten belegtes, prädiktives Verhalten nochmals bestätigt.

Der abschließende Vergleich des eigenen Modells mit einem, in dem ein Partikelpaar mit der Phasenfeldmethode modelliert ist, lässt Unterschiede in der Modellierung und im Modellverhalten feststellen. Diese legen eher die experimentell untermauerte Validierung von Phasenfeldmodellen nahe, als das hier entwickelte Modell in Frage zu stellen. Für Sintermodelle mit Phasenfeldmethode wird insbesondere die Modellierung der Schrumpfung als nicht hinreichend wahrgenommen. Die Notwendigkeit der genauen Kenntnis der Diffusionseigenschaften für deren Validierung verdeutlicht noch einmal den Bedarf an Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, wie in dieser Arbeit entwickelt.

Abstract

New modeling approaches open up ever more possibilities for the simulation of microstructure development in solid phase sintering. In order to take advantage of these, the validation and use of sintering models requires precise knowledge of the material properties, especially the diffusion coefficients. However, hardly any reliable data are currently available for the surface and grain boundary diffusion of most sinter materials. Against this background, a sinter model is developed in the present work and, in order to determine the required but difficult to access material properties on the basis of experimentally determined characteristic parameters, it is used in a method for parameter identification.

As a simulation model, a two-particle model is developed, in which the material transport is realized using predetermined diffusion paths. The local differences in chemical potential along the diffusion paths are calculated by the derivatives of the interfaces according to the associated volumes. This novel approach allows, for the first time for this class of sinter models, to treat all diffusion mechanisms in a uniform way.

The behavior of the model is first validated using experimental data from the literature. It is observed that the diffusion coefficients, for which simulation results are in good agreement with the literature data, can be excellently approximated by an Arrhenius equation. This observation is seen as an important confirmation of the plausibility of the model behavior.

The suitability of the model for parameter identification is demonstrated by determining the interfacial diffusion coefficients of titanium. The basis is formed by the characteristic quantities neck growth and shrinkage from experiments designed close to application. The parameter identification, where it is necessary to find the combination of diffusion coefficients that leads to the best agreement of the parameters in simulation and experiment, is formulated as a scalar optimization task and solved with a particle swarm algorithm. Potential for improvement is recognized in the experimental design, since the experiments for the α -phase of titanium provide an ambiguous result. The sintering model itself, however, is again confirmed by the predictive behavior shown in comparative experiments.

The final comparison of the own model compared to a particle pair modelled with the phase field method reveals differences in the modelling and in the model behavior, which rather suggests the validation of phase field models based on experiments than to question the model developed here. For sintering models using the phase field method, the modelling of shrinkage in particular is perceived as insufficient. The need for precise knowledge of the diffusion properties for their validation once again illustrates the need for methods to determine diffusion coefficients, as developed in this thesis.

Übersetzt mit www.DeepL.com/Translator (kostenlose Version)

Forschungsbeitrag

Die Entwicklung des Simulationsmodells (Kapitel 4) und dessen Validierung (Kapitel 5) wurde in ähnlicher Form in *Materialia* 3 (2018) 338-346, mit dem Titel „An elementary simulation model for neck growth and shrinkage during solid phase sintering“, veröffentlicht (DOI: 10.1016/j.mtla.2018.08.031). Die Verwendung des Modells in einer Parameteridentifikation zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Titan (Kapitel 6 und 7), mit dem Fokus auf das mehrdeutige Ergebnis bei α -Titan, ist als Konferenzbeitrag zur Euro PM2019, unter dem Titel „A novel and easy to use sintering model for practical process optimization – introduction and first experimental results“, veröffentlicht. Ohne diese Fokussierung ist die Methode, zusammen mit der Gegenüberstellung mit dem Phasenfeldmodell (Kapitel 8), in *Scripta Materialia* 168 (2019) 108-113, unter dem Titel „Simulation of neck growth and shrinkage for realistic temperature profiles – Determination of diffusion coefficients in a practical oriented procedure“, erschienen (DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.034).

Dank

Diese Arbeit entstand größten Teils während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Flensburg und wurde dort in allen Belangen stets wohlwollend unterstützt. Eigens um mir die Arbeit an diesem interessanten und anspruchsvollen Thema zu ermöglichen, wurde eine Forschungsk Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht ins Leben gerufen. In diesem Zusammenhang gebührt mein besonderer Dank den Herren Prof. Dr. Michael Dahms und Prof. Dr. Lothar Machon von der Hochschule Flensburg, sowie Herrn Dr. Thomas Ebel und Frau Prof. Dr. Regine Willumeit-Römer vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, deren Einsatz und in mich gesetztes Vertrauen ich sehr zu schätzen weiß.

Frau Prof. Dr. Regine Willumeit-Römer danke ich zudem für Ihre Bereitschaft, die Betreuung meiner Promotion zu übernehmen.

Bevor ich mich bei meinem privaten Umfeld bedanke, bitte ich für die Vernachlässigung, die es in den letzten Jahren durch mich erfahren musste, vielmals um Verzeihung! Mein Dank für Verständnis und Zuspruch gilt Alexander und Beate, Annika, Jasse, Marco und Esther, Svenja, Miri, Steffi, Anna, Arne, Joske und Tine, Anja, Britta und Jan, Harald, Axel, Achim, Julius, Falk, Holger, Rieke, Joke und meinen Eltern.

Und dann sei mir gestattet, die Personen zu erwähnen, die durch dumme Sprüche, gute Tipps, Kaffee und richtige Entscheidungen zum Voranschreiten dieser Arbeit beigetragen haben. Zu danken habe ich Sören Stoyer, Friedrich Clausen, Jens Jungclaus, Rainer Christiansen, Prof. Dr. Axel Krapoth, Lars Uttecht, Martina Carstensen, Dr. Frank-Eberhard Aust, Ariane Krug und Prof. Dr. Steffen Kluge.

Dem Gitarristen Prof. Dr. Götz Hofmann und dem Mathematiker Dr. Mads Kyed danke ich für die Bereitschaft, sich mit einem Ingenieur über Mathematik zu unterhalten. Den Herren Dr. Johannes Hötzer und Marco Seiz vom KIT sei für die aufschlussreichen Gespräche über die Phasenfeldmethode, während meines Besuchs in Karlsruhe, gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Forschungsbeitrag	III
Dank	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	IX
Einführung	1
1.1 Forschungsfrage	1
1.2 Aufbau der Arbeit	2
2 Vorgänge beim Festphasensintern von Ein-Stoff-Systemen	4
2.1 Sintermechanismen	4
2.2 Herausforderungen und Optimierungspotential	7
3 Simulation von Sinterphänomenen	9
3.1 Modelle mit deterministischem Ansatz	9
3.1.1 Modellierung mit vorgegebenen Diffusionspfaden	10
3.1.2 Modelle mit Phasenfeldmethode	17
3.2 Monte-Carlo-Modelle	22
3.3 Modellvalidierung gitterbasierter Sintermodelle in der Literatur	25
3.4 Bewertung der Modellierungsansätze	25
3.5 Schlussfolgerung	27
4 Entwicklung eines neuen Simulationsmodells	28
4.1 Grundlagen der Modellierung	28
4.2 Geometrische Approximation des Modells	29
4.3 Die Transportgleichung	33
4.4 Berechnung des lokalen chemischen Potentials	33
4.5 Anfangswertproblem	35
4.6 Diskussion der Modellentwicklung	35
5 Untersuchung des Modellverhaltens anhand von Sinterdaten aus der Literatur	37

5.1	Materialparameter für Kupferpartikel	37
5.2	Simulationen auf Grundlage in der Literatur verfügbarer Daten	39
5.3	Exponenten-Gesetze	42
5.4	Diskussion der Untersuchung	45
6	Experimentelle Ermittlung von Halswachstum und Schrumpfung beim Sintern von Titan	47
6.1	Probenerstellung	47
6.2	Gestaltung und Durchführung der Experimente	49
6.3	Auswertung und Ergebnisse	51
6.4	Beurteilung der Übertragbarkeit auf das Modell	51
7	Modellbasierte Ermittlung von Diffusionskoeffizienten	53
7.1	Parameteridentifikation	53
7.1.1	Optimierung mit Partikelschwarm	54
7.1.2	Zielfunktion	55
7.2	Diffusionskoeffizienten von α - und β -Titan	57
7.2.1	α -Titan	58
7.2.2	β -Titan	60
7.3	Diskussion der Parameteridentifikation	62
8	Gegenüberstellung mit einem Phasenfeldmodell	66
8.1	Überführung in ein 2D-Modell	66
8.2	Verhalten der Modelle	68
8.3	Diskussion der Unterschiede in den Simulationsergebnissen	70
9	Zusammenfassende Diskussion	74
10	Perspektiven	77
	Literaturverzeichnis	78
	Anhang	85
	Abbildungen	87
	Veröffentlichungen	103

Symbolverzeichnis

A, A_i	Fläche
a, a_i	Zufallszahl
B	Exponent zur Beschreibung eines Zeitverhaltens
C	Integrationskonstante
c, c_i, c_0	Konzentration einer Teilchensorte
D, D_i	Diffusionskoeffizienten
D_{i0}	Frequenzfaktor eines Diffusionskoeffizienten
\mathbf{D}_i	Diffusionstensor
E, E_i	Wechselwirkungsenergie
e_K	Korngrenzexpansion
F, F_i	Kraft
F_H	Freie Energie
H	Zellenanzahl
h, h_i	Abhängige Variable der Modellgeometrie
J, J_i	Teilchenstromdichte
j, j_i	Teilchenstrom
K	zweifache Hauptkrümmung
k	Steifigkeitskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
l, l_i	Abhängige Variable der Modellgeometrie
M	Drehmoment
m, m_i	Mobilität
N, N_i	Teilchenanzahl
N_X	Anzahl von Werten
n, n_i	Dichte der beweglichen Teilchen
P	Wahrscheinlichkeit
P_B, P_Q	Partikelbezeichnung
Q	Ratensumme
Q_i	Aktivierungsenergie
q, q_i	Monte-Carlo-Ordnungsparameter
R	Gaskonstante
R_i	Krümmungsradien in den Hauptkrümmungsrichtungen
r	Radius
s	Bogenlänge
T	Temperatur
t	Zeit
U	Übereinstimmungsgüte / Zielfunktion
u, u_i	Zufallszahl
V, V_i	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
v_i	Geschwindigkeit

W, W_i	Wechselwirkungsenergie
w, w_i	Wichtung
X_i	Wert
x	Radius des Sinterhalses
Y	Kartesische Koordinaten
y_i	Freiheitsgrad der Modellgeometrie
Z	Kartesische Koordinaten
z	Eindringtiefe / Zentrumsannäherung
α	Winkel
β	Winkel
$\gamma, \gamma_K, \gamma_O$	Spezifische freie Grenzflächenenergie
Δ	Differenz
Δ_i	Auf Messfehler bezogene, relative Abweichungen
δ_i	Grenzschichtdicke
ε	Skalierungsfaktor der Grenzschichtdicke
ζ	Ortsvektor
Θ	Modellgeometrie
κ	Hauptkrümmung
λ	Lagrange-Multiplikator
μ, μ_i	chemisches Potential
ν	Frequenz
ξ	Positionen im Parameterraum
π	Kreiszahl
ρ	Krümmungsradius der Halskontur
σ	Normalspannung
ς	Positionen im Parameterraum
τ	Kinetischer Koeffizient
Υ	Grenzschichtenergieterm
φ	Summe der Wichtungen
ϕ, ϕ_i	Phasenfeld-Ordnungsparameter
χ	Einschnürungsfaktor
Ψ	Funktional des großkanonischen Potentials
ψ	großkanonisches Potentials
Ω	Teilchenvolumen
ω	Übergangsrate

Einführung

Sintern erlaubt die Herstellung keramischer und metallischer Gegenstände bzw. Bauteile aus pulvrigem oder körnigem Ausgangsmaterial. Auf eine Formgebung folgt das eigentliche Sintern, eine Wärmebehandlung, bei der sich die Partikel des Ausgangsmaterials zu einem zusammenhängenden Körper verbinden. Dabei können neben physikalischen Vorgängen auch chemische Vorgänge Bestandteil des Prozesses sein. Es wird zwischen Festphasensintern, bei dem das Material nicht, und Flüssigphasensintern, bei dem das Material teilweise in eine flüssige Phase übergeht, unterschieden.

Bauteileigenschaften, Materialeigenschaften und die Kosten, die mit einem Fertigungsverfahren einhergehen, bieten auch beim Sintern Optimierungspotential. Während das Verfahren seit mehreren Jahrtausenden empirisch verfeinert wurde, wird heute, wie in nahezu allen technischen Bereichen, die Unterstützung der Optimierung von Prozessen oder die Verbesserung von Material- oder Bauteileigenschaften durch Simulationen angestrebt. Die Simulation des Sinterverzugs gelingt in vielen Fällen auf Grundlage einfacher Modelle [1], Modelle zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung sind hingegen Gegenstand aktueller Forschung. Nachdem grundlegende Sinterphänomene seit den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit vergleichsweise einfachen Modellen untersucht sind, rückt heute die umfassende Modellierung eines repräsentativen Partikelverbunds, unter Berücksichtigung aller relevanten Mechanismen, in den Vordergrund.

Aus dem wachsenden Umfang berücksichtigter Mechanismen resultiert dabei ein Bedarf an immer genauerem Kenntnis immer spezifischerer Materialeigenschaften. Beim Sintern wird ein Großteil der Phänomene auf Materialtransport durch Diffusion zurückgeführt, so dass die Kenntnis der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zwingend erforderlich ist.

1.1 Forschungsfrage

Beim Festphasensintern findet neben der Volumen- oder Gitterdiffusion, die zudem häufig nur einen geringen Beitrag zur Materialumlagerung leistet, vor allem Diffusion entlang der Grenzflächen statt. Sowohl für den späteren Einsatz von Simulationen im industriellen Umfeld, als auch für die ergebnisbezogene Validierung der jüngsten Modellierungsansätze werden entsprechende Materialparameter benötigt. Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vom Reinheitsgrad des Materials und von der Prozessatmosphäre (vgl. [2] und [3]) fordert zudem deren spezifische Bestimmung. Für das Gebiet der Simulation der Mikrostrukturentwicklung ist damit nahegelegt, eine Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zu entwickeln, deren Anforderungen die Möglichkeiten großer Industriebetriebe und mittlerer Forschungseinrichtungen nicht übersteigen. Vor diesem Hintergrund werden folgende, miteinander einhergehende Forschungsfragen formuliert:

Wie können die relevanten Diffusionskoeffizienten für die Simulation der Mikrostrukturentwicklung auf Basis von Sinterexperimenten bestimmt werden? Und, wenn eine Antwort darauf eine simulationsbasierte Parameteridentifikation ist; **wie kann ein dafür zweckmäßiges Sintermodell aussehen?**

Diese Forschungsfragen werden im Folgenden mit der Entwicklung eines neuen Modells zur Beschreibung von Zentrumsannäherung und Halswachstum beantwortet. Dieses neue Modell bildet die Grundlage für eine simulationsbasierte Parameteridentifikation. Die Diffusionskoeffizienten werden dabei unter Verwendung eines Optimierungsalgorithmus bestimmt, wobei die Abweichungen der Simulationsergebnisse von experimentell ermittelten Daten minimiert werden.

Da in der Entwicklung eines geeigneten analytischen Modells in diesem Zusammenhang die größte Herausforderung liegt, wird von einer Übersicht über andere Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten abgesehen und statt dessen auf die Grundlagen des Sinterns und der Simulation der Mikrostrukturentwicklung eingegangen.

Die Bearbeitung der Forschungsfragen erfolgt mit der Einschränkung auf einkomponentiges Material, im Sinne eines Ein-Stoff-Systems, für das die Diffusionskoeffizienten als Mittelwerte zu verstehen sind. Als abzubildendes reales System wird der Partikelverbund beim Festphasensintern im ersten Sinterstadium zugrunde gelegt.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die unterschiedlichen Mechanismen, die der Mikrostrukturentwicklung beim Sintern von einkomponentigen Ausgangsmaterialien zugrunde liegen, werden im folgenden Kapitel phänomenologisch vorgestellt. Es wird auf die relevanten Diffusionsmechanismen und die für die Schrumpfung verantwortliche translatorische Partikelbewegung eingegangen. Dazu werden die Rotation von Partikeln im Pulververbund und die möglichen Entwicklungsweisen abgeschlossener Poren angeführt. Die Komplexität des Zusammenspiels der verschiedenen Sintermechanismen begründet schließlich die Entwicklung von Modellen zur numerischen Simulation.

Kapitel 3 befasst sich mit der Modellierung der wesentlichen Mechanismen. Anhand ausgewählter Sintermodelle werden die Modellierungsansätze und die jeweils zugrundeliegenden Vereinfachungen dargestellt. Neben den klassischen Zwei-Partikel-Modellen mit wenigen geometrischen Freiheitsgraden, werden auch Modelle vorgestellt, deren Zeitverhalten durch Monte-Carlo- oder Phasenfeldmethoden beschrieben wird. Die Pfade, entlang derer Material durch Diffusion umgelagert wird, sind bei diesen hochaktuellen Ansätzen ebenso wie die Geometrie des simulierten Gebiets nicht mehr durch die Modellierung festgelegt.

Die kritische Auseinandersetzung mit den unterschiedlichen Modellierungsansätzen und die Anforderungen durch die Forschungsfragen motivieren die Entwicklung eines eigenen Modells. Dafür werden geeignet erscheinende Modellierungsansätze übernommen und ungeeignet erscheinende ersetzt.

Die Entwicklung und Diskussion des neuen Modells, das wegen seines Modellierungsansatzes den klassischen Zwei-Partikel-Modellen zugeordnet werden kann, ist dann Gegenstand von Kapitel 4.

Experimentell ermittelte Daten aus der Literatur erlauben eine erste Validierung des eigenen Modells. In Kapitel 5 werden Simulationsergebnisse und experimentell erhobene Daten gegenübergestellt. Die Sinterhalsentwicklung wird dabei durch den Halsradius und die Zentrumsannäherung der zusammensinternden Partikel charakterisiert. Die Plausibilität des Modellverhaltens wird anhand guter Übereinstimmungen in eben diesen Größen bekräftigt. Dabei geschieht die Validierung des Modells anhand des Arrhenius-Verhaltens der Diffusionskoeffizienten. Dieses ergibt sich aus einem Mapping der Übereinstimmungen von Simulation und Experiment.

Der positive Ausgang der Validierung anhand von Literaturdaten begründet die Verwendung des Modells zur exemplarischen Identifikation der Diffusionskoeffizienten von Oberflächen- und Korngrenzdiffusion des Werkstoffs Titan. Die Erhebung der dafür nötigen experimentellen Daten ist Gegenstand von Kapitel 6. Neben der Erörterung der Versuchsplanung sind die Probenerstellung, die Durchführung der Sinterexperimente und die dabei erhobenen Daten Gegenstand des Kapitels. Der Nachweis der Eignung des Modells zur Verwendung in einer simulationsbasierten Parameteridentifikation wird dann in Kapitel 7 erbracht. Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wird als Lösung eines skalaren Optimierungsproblems unter Verwendung eines Partikelschwarmalgorithmus behandelt und geht mit einer weiterführenden Validierung des Modells einher. Diskutiert wird neben den Ergebnissen auch die Sinnhaftigkeit der Annahmen, die eine Übertragung der experimentellen Daten aus einem Pulverbund auf ein Zwei-Partikel-Modell rechtfertigen.

Anhand einer Gegenüberstellung von Simulationsergebnissen wird in Kapitel 8 untersucht, ob das Verhalten des entwickelten Modells mit einem aktuellen Phasenfeldmodell aus der Literatur vergleichbar ist und eine direkte Verwendung gefundener Diffusionskoeffizienten somit unmittelbar die Simulation komplexerer Mikrostrukturen ermöglichen würde. Es werden Abweichungen festgestellt, die auf die fehlende Partikelbewegung und großzügig modellierte Grenzflächendicken im Phasenfeldmodell zurückgeführt werden.

Kapitel 9 stellt eine zusammenfassende Diskussion der dargestellten Vorgehensweise bereit, gefolgt von einem abschließenden Kapitel, das auf Grundlage der gewonnen Erkenntnisse einen kurzen Ausblick mit Bezug auf die bearbeiteten Forschungsfragen gibt.

2 Vorgänge beim Festphasensintern von Ein-Stoff-Systemen

Alle Vorgänge beim Sintern resultieren aus der mit ihnen einhergehenden Verringerung der freien Energie des Systems „Pulververbund“ [4], [5], [6]. Die treibende Kraft des freiwillig verlaufenden Vorgangs ist die Differenz der freien Energie zwischen Ausgangs und Endzustand [4]. Während ein isoliertes, sphärisches Partikel energetisch kaum günstiger sein könnte, stellt sich die Situation im Kontakt mit anderen Partikeln deutlich schlechter dar. Die Ausdehnung der Grenzflächen ließe sich, bei gleichem Materialvolumen, erheblich reduzieren. Aus diesem Zustand thermodynamischen Ungleichgewichts resultiert die treibende Kraft des Sinterns in Richtung Gleichgewicht [7]; das Gleichgewichtskriterium minimaler freier Energie wäre erfüllt, wenn aus dem Pulververbund ein einziges, großes sphärisches Partikel würde. Der technische Nutzen des Sinterns als Urformverfahren stellt sich jedoch in aller Regel dann ein, wenn ein Ofenlauf lange vor Erreichen dieses theoretischen Idealzustandes beendet ist.

Während des Sintervorganges kann eine Verdichtung des Materials beobachtet werden, bei der mit der Annäherung der Pulverpartikel eine Vergrößerung der Korngrenzfläche bei gleichzeitiger Verkleinerung der freien Oberfläche einhergeht. Die Reduzierung der freien Energie des Systems beruht dabei im Wesentlichen auf der gegenüber Oberflächen geringeren spezifischen Grenzflächenenergie von Korngrenzen. Die Vergrößerung beim Sintern reduziert bei gleicher spezifischer Grenzflächenenergie die Ausdehnung der Grenzflächen und damit ebenfalls die freie Energie des Systems [5]. Warum sich die Mikrostruktur, gekennzeichnet durch die Gestalt von Partikeln, Körnern und Porenräumen, auf diese oder jene Weise entwickelt, ist damit für beide Phänomene erklärt. Es bleibt zu erläutern, wie ihre Entwicklung vonstattengeht.

2.1 Sintermechanismen

Bei Raumtemperatur verbleibt eine Anordnung von Partikeln bzw. ein Pulverhaufen in einem offenkundig energetisch ungünstigen Zustand. Erst beim Sintern erhält das System Pulververbund die Möglichkeit, seine freie Energie zu reduzieren. Bei Erhöhung der Temperatur des Systems durch das Zuführen von Wärme, nimmt dessen innere Energie und damit die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb des Systems Energiebarrieren überwunden werden, zu [8], [9]. Gemeint sind dabei zunächst einmal jene Energiebarrieren, die im Festkörper die Anordnung der einzelnen Atome organisieren. Mit wachsender Wahrscheinlichkeit für ein Atom, seine Position zu verlassen, wächst bei Vorliegen eines Potentialgradienten auch die Wahrscheinlichkeit, eine (energetisch) günstigere Position einzunehmen. Aus der geringeren Wahrscheinlichkeit für Positionsänderungen in umgekehrter Richtung resultiert auf diese Weise eine mittlere Bewegung von Atomen, die makroskopisch als Diffusionsstrom beschrieben werden kann [8], [9]. Trotz festen Aggregatzustands ist es auf diese Weise möglich, dass Material umgelagert und so die Ausdehnung von Grenzflächen verringert wird.

Materialtransport entlang unterschiedlicher Diffusionspfade

Anhand eines Partikelpaares verdeutlicht sich, wie sich die unterschiedlichen Materialströme positiv auf die Gesamtenergie des Systems auswirken. Ausgehend von einem Punktkontakt zwischen zwei Partikeln, kann Material, das um diesen Kontakt angelagert wird, die Oberfläche und damit die freie Energie des Systems reduzieren. Hieraus ergibt sich die Triebkraft, die letztlich zusammen mit den Diffusionseigenschaften zur Orientierung und Ausprägung der unterschiedenen Diffusionsströme führt. Für kristalline Werkstoffe kann, bei gleicher zugrundeliegender Physik, entsprechend der Teilchenstromdichte und -orientierung zwischen Diffusion durch das Volumen, entlang der Oberfläche und entlang der Korngrenze unterschieden werden [4], [5], [10], [11] (Abbildung 1, vgl. [5]).

Für kristalline Feststoffe wächst bei Materialanlagerung an den Partikelkontakten in der Regel eine Korngrenze, die eine geringere spezifische freie Energie als die Oberfläche aufweist. Sie begünstigt durch ihre Diffusionseigenschaften eine schnellere Schrumpfung beim Sintern [10], [11].

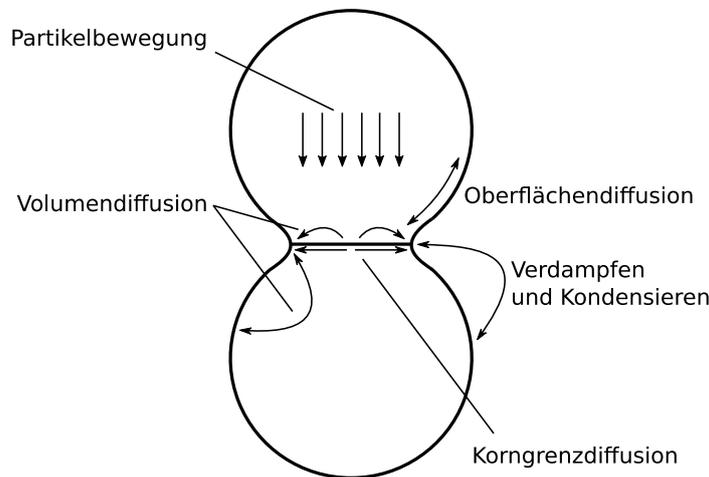


Abbildung 1: Mechanismen zur Beschreibung der Mikrostrukturentwicklung anhand von Halswachstum und Zentrumsannäherung

Verdampfen und Kondensieren

Ein weiterer Mechanismus, der ebenfalls zur Umlagerung einzelner Atome beitragen kann, ist der Materialtransport durch die Dampfphase. Dieser Mechanismus wird mit krümmungsabhängigen Dampfdrücken an der Materialoberfläche erklärt. Der nahezu unverzügliche Druckausgleich im von der Gasphase ausgefüllten Volumen führt zu lokalen Abweichungen vom Gleichgewicht mit der festen Phase, so dass Material in bestimmten Bereichen verdampft und in anderen kondensiert [10], [12] (Abbildung 1, vgl. [5]). Für viele technische Sinterwerkstoffe ist der Materialtransport durch diesen Mechanismus ohne praktische Bedeutung; Metalle, Oxyde und Hartstoffe weisen bei Sintertemperatur einen niedrigen Gleichgewichtsdampfdruck auf [4].

Materialtransport durch Partikelbewegung

Wird die Oberfläche des beispielhaften Partikelpaares durch die Anlagerung von Material am Umfang des Sinterhalses verringert, das seinen Ursprung in der Kontaktregion, also der Kontaktkorngrenze

oder deren unmittelbarer Umgebung hat, kann das entstehende Materialdefizit in der Kontaktregion durch eine Bewegung des gesamten Partikels in Richtung Kontaktkorngrenze ausgeglichen werden (Abbildung 1) [10], [11]. Diese als Zentrumsannäherung bezeichnete Partikelbewegung trägt ebenfalls zur Reduktion der Oberfläche bei und begründet die isotrope Schrumpfung beim Festphasensintern kristalliner Werkstoffe. Hieraus ergibt sich auch die klassische Einteilung der Diffusionsmechanismen in solche, die zur Schrumpfung beitragen und solche, die nicht zur Schrumpfung beitragen. Nach Swinkels und Ashby [10], [11] tragen jene Mechanismen zur Schrumpfung bei, deren Materialursprung in der Kontaktregion zu finden ist, während Mechanismen, wie insbesondere die Oberflächendiffusion, deren Materialursprung nicht in der Kontaktregion liegt, hierzu nur mittelbar in der Lage sind.

Bei der Betrachtung von nur zwei zusammensinternden Partikeln wirkt sich die Zentrumsannäherung kaum unterscheidbar von der Gestaltänderung durch Oberflächendiffusion aus. Erst im Partikelverbund wird die Bedeutung des Mechanismus offensichtlich. Unter der Annahme eines Materialtransports, ausschließlich durch Oberflächendiffusion, wäre die Entwicklung einer schwammartigen Mikrostruktur zu erwarten. Die Sinterhalse würden zunächst durch Material von den anliegenden Partikelrümpfen gespeist, da lokal nur in dieser Richtung die Reduktion der freien Energie möglich ist. Daraus folgt, dass Material der äußeren Partikel des Partikelverbundes erst dann die Porenräume im Inneren auffüllen kann, wenn alle Sinterhalse auf dem Weg dorthin soweit angefüllt sind, dass eine weitere Materialanlagerung keine energetische Verbesserung mehr bedeuten würde. Erst dann wäre eine signifikante Schrumpfung zu beobachten. Mit der Bewegung ganzer Partikel hingegen geht eine sehr viel schnellere Verdichtung bzw. Schrumpfung einher. Zudem werden die Porenräume im inneren nicht durch Material von außen aufgefüllt, womit sich nicht zuletzt die gute Formtreue des Sinterprozesses erklären lässt.

Partikelrotation

Bei Partikelverbänden mit loser Packung, vor allem zu Beginn des Sinterprozesses, wird auch die Rotation einzelner Partikel beobachtet. Die Erklärung dafür liegt ebenfalls in der Reduktion der freien Energie. Die spezifische freie Energie von Korngrenzen ist nachvollziehbar mit der Relativposition der aneinandergrenzenden Kristalle verknüpft. Die Änderung der Korngrenzkonfiguration durch die Rotation eines Partikels ist daher durchaus sinnvoll. Die Anlagerung von Material sollte dort energetisch günstiger sein, wo sie mit einer Partikelrotation in die richtige Richtung einhergeht [4], [13].

McDonald et al. [14] konnten bei der in situ Untersuchung des Sinterprozesses durch eine Kombination von Beugungskontrasttomographie und Computertomographie am Beispiel sphärischer Kupferpartikel zeigen, dass Oberflächennahe Partikel zu größeren Rotationen neigen als Partikel, die sich nicht direkt an der Oberfläche einer Sinterprobe befinden. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung von Kieback et al. [15], die die Mikrostrukturentwicklung mit Synchrotron-Computertomographie untersuchten. Die Verfolgung der Partikelbewegungen mithilfe von Markierungslöchern auf den Sinterpartikeln und einer Bildanalyse-Software ergab für dicht gepackte Partikel, dass Effekte durch den

Mechanismus der Partikelrotation vernachlässigbar klein sind. Die größere Anzahl an Kontakten, die für einen Partikel im inneren des Sinterkörpers zu erwarten ist, verringert im Mittel dessen mögliche Energiereduktion, die zudem durch erforderliche Scherbewegungen innerhalb der Kontaktkorngrenzen behindert wird.

Vergrößerung, Porenmigration und Porenelimination

Im Fortschreiten des Sinterprozesses führen die angeführten Materialumlagerungen dazu, dass das Volumen, das nicht mit festem Material ausgefüllt ist, nicht mehr über das gesamte Gebiet des Sinterkörpers verbunden ist. Je nach Relation der Materialumlagerungen durch Diffusion und Partikelbewegung werden aus den Freiräumen zwischen den Partikeln früher oder später abgeschlossene Poren.

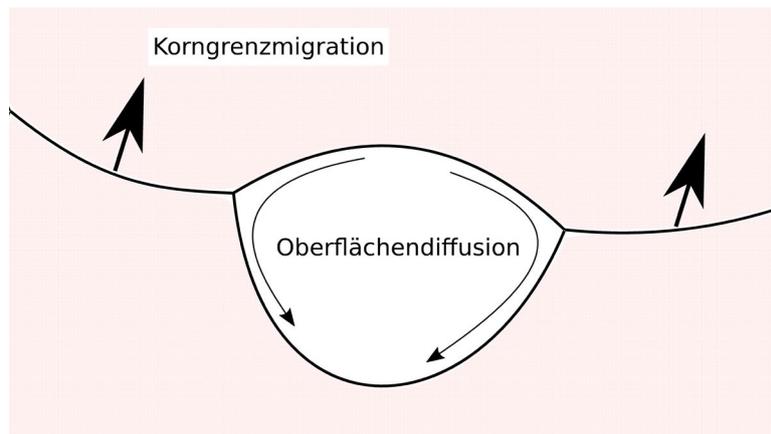


Abbildung 2: Zusammenspiel der Mechanismen bei Porenmigration

Findet Sintern nicht unter Vakuum statt, sind abgeschlossene Poren mit Gas gefüllt. Für die weitere Verdichtung bedeutet jede Verringerung des Porenvolumens eine Erhöhung des hydrostatischen Drucks im Inneren der Poren. Die Verringerung der freien Energie fällt bei gleicher Verdichtung geringer aus; die vollständige Vernichtung einer Pore bedarf eines Abtransports des Gases durch Diffusion. Gleichzeitig ist in der späten Phase des Festphasensinterns Kornwachstum zu beobachten. Das Zusammenspiel von Poren und Korngrenzen legt in diesem Stadium letztlich die finale Mikrostruktur fest. Poren können sich durch Oberflächendiffusion mit den Korngrenzen bewegen (Abbildung 2), oder, wenn der Materialtransport durch Oberflächendiffusion nicht ausreichend stark ausgeprägt ist, sich von diesen ablösen. Letzteres führt in der Praxis dazu, dass die Pore im Sinterkörper erhalten bleibt [4]. Bei Kontakt zu Korngrenzen ermöglicht Korngrenzdiffusion den Abtransport der Gasfüllung und somit in vielen Fällen ein vollständiges Verschwinden der Pore.

2.2 Herausforderungen und Optimierungspotential

Vor allem an den Vorgängen der späten Phase des Sinterns zeigt sich die Komplexität des Sinterverfahrens mit seinen konkurrierenden, und doch aus der gleichen treibenden Kraft gespeisten Mechanismen. Die Zufallsbewegung der Atome sorgt lokal, und in Summe global, für eine stetige Verringerung der freien Energie des Systems. Wie am Beispiel des Ablöses von Poren von Korngrenzen zu

erkennen ist, ist bei weitem nicht sichergestellt, dass damit auch in jedem Fall die schnellste Verringerung der freien Energie des gesamten Systems einhergeht. Genauso offen ist, ob ein angestrebter Zustand überhaupt mit vertretbarem Aufwand erreicht werden kann.

Für viele Werkstoffe ist Sintern ein mögliches Verfahren zum Herstellen von Bauteilen; für Titan und Titanlegierungen beispielsweise ist die Pulvermetallurgie allerdings von besonderer Bedeutung. Für herkömmliche Formgießverfahren sind aufgrund der Reaktivität des geschmolzenen Titans mit den meisten Gasatmosphären und den meisten Materialien, die als Tiegel dienen könnten, nicht praktikabel [16]. Zur Herstellung von Titankomponenten ist man also in hohem Maße auf die Verfahren der Pulvermetallurgie angewiesen. Durch den reinen Sinterprozess wird dabei gegenwärtig häufig nur 95% der theoretischen Dichte erreicht [17], [18]. Abhängig von den Prozessparametern sind aber auch über 98% möglich [19]. Der Positive Einfluss der Dichte auf Zugfestigkeit und Duktilität wird von Kumar und Chandra [20] dargestellt, während Yan et al. [21] zeigen, dass mit höheren Dichten ein besseres Ermüdungsverhalten des Materials einhergeht. Ohne andere Werkstoffe auszuschließen, wird das Potential einer durch Simulationen unterstützten Prozessoptimierung am Beispiel Titan besonders deutlich.

Für Werkstoffe, bei denen die Eigenschaften der unterschiedlichen Diffusionsmechanismen durch äußeres Einwirken (über die Atmosphäre und / oder die Temperatur) beeinflusst werden können, ergibt sich die Möglichkeit, den Verlauf der Mikrostrukturentwicklung im Hinblick auf einen angestrebten finalen Zustand, positiv zu beeinflussen. Wird beispielsweise das Verhältnis der Diffusionsmechanismen, die zur Zentrumsannäherung beitragen, zu den nicht verdichtenden Mechanismen geändert, folgt daraus eine andere Gestalt der Mikrostruktur, die mit dem Schließen einer Pore einhergeht. Auch eine Verschiebung des Zeitpunktes, zu dem sich eine Pore schließt, wird beeinflussbar. Die diesbezügliche empirische Prozessoptimierung ist vor allem aufgrund der nichtlinearen Zusammenhänge der Prozessparameter mit dem Prozessergebnis in aller Regel mit immensem technischem und zeitlichem Aufwand verbunden. Diesen Aufwand zu reduzieren oder vollständig überflüssig zu machen, gibt den Anstoß zur Entwicklung von Simulationsmodellen. Variationen von Prozessparametern sind in der Simulation oftmals deutlich einfacher umzusetzen als im Experiment [22].

Die im Folgenden vorgestellten Modellierungsansätze geben einen Überblick über die Anstrengungen, die bisher unternommen werden, um den Sinterprozess auf dem Rechner stattfinden zu lassen. Sie verdeutlichen dabei die Notwendigkeit der genauen Kenntnis von, für den Sinterprozess relevanten, Materialeigenschaften. Ein Umstand, der von German in seinem Grundsatzartikel [22] bereits 2002 als eine Hauptursache für die geringe Praxisrelevanz der Simulationsmodelle identifiziert wurde und die Motivation für die bearbeiteten Forschungsfragen liefert.

3 Simulation von Sinterphänomenen

Aus thermodynamischer Sicht laufen beim Sintern irreversible Prozesse ab, die einen Zustand des Ungleichgewichts in Richtung des Gleichgewichts ändern [5]. Unter der Annahme, dass das Ungleichgewicht dem Gleichgewichtszustand nah ist, kann die aus der Gleichgewichtsthermodynamik abgeleitete Physik, die sog. lineare irreversible Thermodynamik, angewandt werden. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass Flüsse proportional zu ihren korrespondierenden Kräften sind [9].

Um die Entwicklung der Mikrostruktur beim Festphasensintern von kristallinen Werkstoffen zu simulieren, haben sich in der Vergangenheit zwei Kategorien von Modellen etabliert. Es kann zwischen Modellen unterschieden werden, die die mikroskopischen Transportvorgänge und die Gestaltänderung mit deterministischen Methoden behandeln und solchen, die mit Hilfe von Zufallsbewegungen von Material, stochastisch die Entwicklung der Gestalt beschreiben. Bei Modellen mit deterministischem Ansatz kann ferner zwischen solchen mit vorgegebenen Diffusionspfaden und solchen, bei denen sich die Diffusionspfade als Strömungsfelder aus dem aktuellen Zustand ergeben, unterschieden werden. Letztere sind in der Regel mit Kontinuums-Ansätzen modelliert und erfordern Gitter-basierte Methoden zur Lösung partieller Differentialgleichungen.

Im Folgenden wird eine Auswahl bisher veröffentlichter Modelle exemplarisch vorgestellt. Im Vordergrund stehen dabei die Entwicklungsgleichungen bzw. die Annahmen und Vereinfachungen zu deren Herleitung. Auf die abgeleiteten Exponenten-Gesetze für das Zeitverhalten von Halswachstum und Schrumpfung, die in erster Linie bei älteren Modellen zu finden sind, wird nicht eingegangen. Die molekuldynamische Modellierung des Sinterprozesses ist der Übersichtlichkeit halber und die rein empirische Modellierung auf Grund der fehlenden Relevanz von der Übersicht ausgenommen.

3.1 Modelle mit deterministischem Ansatz

Die Grundlage für den Materialtransport durch Diffusion bei den Modellen mit deterministischem Ansatz, bilden die Fickschen Gesetze. In einer verallgemeinerten Form des ersten Fickschen Gesetzes ist die Teilchenstromdichte J_i einer Teilchensorte:

$$J_i = -\frac{n_i}{k_B \cdot T} \cdot \mathbf{D}_i \cdot \nabla \mu_i \quad (3.1)$$

wobei die Dichte mobiler Teilchen n_i und der Diffusionstensor \mathbf{D}_i , der Gradient im chemischen Potential μ_i und die Temperatur T prinzipiell lokal unterschiedlich sein können. Sind alle Größen bekannt, ist der Materialtransport für eine Teilchensorte über das Vektorfeld der Teilchenstromdichte beschrieben. Aus der Divergenz der Teilchenstromdichte ergibt sich die lokale Änderung der volumenspezifischen Anzahl, also der Konzentration c_i , der Teilchen dieser Teilchensorte (das zweite Ficksche Gesetz):

$$\frac{dc_i}{dt} = \nabla \cdot J_i \quad (3.2)$$

Mit diesen Grundlagen besteht die Herausforderung bei der Sintermodellierung in der Definition eines Zustandes und dessen Änderungsverhalten. Für eine Simulation sollten sich die Teilchenströme und ggf. die Bewegungen ganzer Partikel aus dem Informationsgehalt des Zustandes ergeben.

3.1.1 Modellierung mit vorgegebenen Diffusionspfaden

Als einfachstes Modellsystem findet man zwei Partikel, die durch einen Sinterhals verbunden sind. Die Partikelgeometrie ist in der Regel zu Kugeln oder Drähten idealisiert und es werden Ein-Stoff-Systeme angenommen ([7], [10], [29], [11], [12], [23]–[28], [30]–[32]). In der Kontaktebene zwischen den Partikeln wird für kristallines Material von der Bildung einer Korngrenze ausgegangen.

Eine entscheidende Rolle bei diesen Modellen spielen die unterstellten Diffusionsmechanismen und die dazugehörigen vereinfachenden Annahmen. Die Vektorgleichungen (3.1) und (3.2) reduzieren sich unter Annahme vorgegebener Diffusionspfade zu skalaren Gleichungen:

$$J = -\frac{n}{k_B \cdot T} \cdot D \cdot \frac{d\mu}{ds} \quad (3.3)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dJ}{ds} \quad (3.4)$$

Unter Annahme ortsinvarianter Diffusionskoeffizienten und ebenso einer ortsinvarianten Dichte mobiler Teilchen entlang der Diffusionspfade mit der Bogenlänge s verbleibt lediglich der Gradient des chemischen Potentials, der aus dem Zustand des Modells abgeleitet werden muss, um den Materialtransport zu quantifizieren. Hier bilden die von Herring [33], [34] entwickelten Zusammenhänge die Basis für diverse Modelle [35]; an der Oberfläche wird das chemische Potential mit deren Krümmung verknüpft [34] und in der Kontaktkorngrenze mit einem hydrostatischen Druck [33].

Für eine isotrope und ortsinvariante spezifische freie Oberflächenenergie γ entfallen die von Herring [34] in seiner allgemeinen Lösung angeführten Terme mit den zweiten Richtungsableitungen. Für eine gekrümmte Oberfläche mit den Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 ist der Unterschied des chemischen Potentials $\Delta\mu$, zu einem Bezugspotential, reduziert zur Young-Laplace-Gleichung, die mit einem Atom bzw. Teilchenvolumen Ω multipliziert wird:

$$\Delta\mu = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cdot \Omega \quad (3.5)$$

Entsprechend findet man für die Kontaktkorngrenze häufig die Multiplikation des Teilchenvolumens mit der Normalspannung σ :

$$\Delta\mu = \sigma \cdot \Omega \quad (3.6)$$

Entwicklung der Oberfläche durch Oberflächendiffusion

In einem frühen, unter Anwendung finiter Differenzen gelösten, Modell von Nichols [30] ist der Zustand eines Partikelpaares über die Mantellinie bzw. Kontur eines Rotationskörpers beschrieben (Abbildung 3). Den Ausgangszustand bilden zwei sphärische Partikel, die durch einen sehr kleinen Sinterhals verbunden sind.

Die Entwicklung der Kontur erfolgt im Modell von Nichols [30] ausschließlich durch Oberflächendiffusion. Der Nutzen des Modells ist dadurch zwar begrenzt - Nichols selbst schlägt es zur Bestimmung von Oberflächendiffusionskoeffizienten vor, wobei er Inertgas gefüllte Blasen für die experimentellen Untersuchungen vorschlägt – bietet aber, durch die isolierte Betrachtung von nur einem Transportmechanismus, einen guten Einstieg in die Modellbildung.

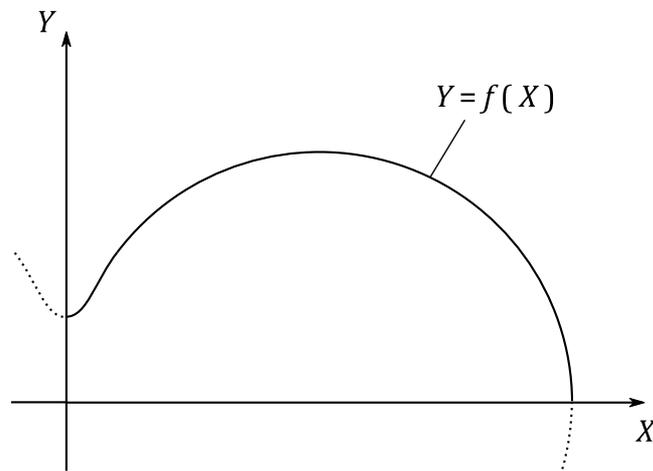


Abbildung 3: Kontur zur Beschreibung der Geometrie von Partikel und Sinterhals nach Nichols

Die Zustandsänderung, gleichbedeutend mit der Änderung der Kontur, formuliert Nichols [30] über die Normalgeschwindigkeit der Kontur, die sich aus lokalen Volumenänderungen ergibt. Fasst man die Beziehungen aus [30] zusammen, erhält man folgenden Zusammenhang für die Normalgeschwindigkeit v_n des Profils:

$$v_n = \frac{D_0 \cdot \gamma_0 \cdot \delta_0 \cdot n_0 \cdot \Omega^2}{Y \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{d}{ds} \left(Y \cdot \frac{dK}{ds} \right) \quad (3.7)$$

Darin ist Y die kartesische Koordinate, s die Bogenlänge und K beschreibt die doppelte Hauptkrümmung. Die spezifische freie Oberflächenenergie ist mit γ_0 , der Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion mit D_0 und das Teilchenvolumen mit Ω bezeichnet. Die Dichte mobiler Teilchen in der Oberfläche n_0 ist mit der Oberflächendicke δ_0 multipliziert. Analog zu Gleichung (3.3) kann eine Teilchenstromdichte J formuliert werden:

$$J = -\frac{n_0 \cdot \Omega}{k_B \cdot T} \cdot D_0 \cdot \frac{dK}{ds} \quad (3.8)$$

An Gleichung (3.7) ist die Verknüpfung der Konturänderung mit der Divergenz des Volumenstroms \dot{V} zu erkennen. Dieser setzt sich aus dem Produkt von Teilchenstromdichte und Teilchenvolumen, multipliziert mit dem durchströmten Querschnitt, dem Produkt aus Umfang und Oberflächendicke, zusammen:

$$\dot{V} = J \cdot \Omega \cdot 2 \cdot \pi \cdot Y \cdot \delta_o \quad (3.9)$$

Die Divergenz des Volumenstroms drückt nichts weiter als eine lokale, bogenlängenspezifische Volumenänderungsrate aus, die, als Änderungsrate der Querschnittsfläche interpretiert, schließlich zur Änderung der Konturlinie führt:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d\dot{V}}{ds} \quad (3.10)$$

Wird die Änderungsrate der Querschnittsfläche normal zur Oberfläche durch eine Änderung normal zur Rotationsachse angenähert, erhält man:

$$\frac{dA}{dt} = 2 \cdot \pi \cdot Y \cdot \frac{dY}{dt} \quad (3.11)$$

Umstellen nach der Radialgeschwindigkeit dY/dt und Berücksichtigen der Gleichungen (3.8) bis (3.10) führt zu Nichols Gleichung (3.7).

Die hier am Beispiel von Nichols [30] dargestellte Modellierung der Konturentwicklung durch Oberflächendiffusion wird in jeweils abgewandelter Form, gekoppelt mit Korngrenzdifffusion und Partikelbewegungen, auch von Svoboda und Riedel [29] sowie Zhang und Schneibel [36] aufgegriffen. Ein früheres Modell, das ebenfalls die Korngrenzdifffusion mit der Zentrumsannäherung der Partikel verbindet, wurde von Johnson [25] vorgestellt. An diesem Beispiel wird ein häufig verwendeter Ansatz zur Berechnung des Materialtransports aus der Kontaktregion und der damit verbundenen Zentrumsannäherung vorgestellt.

Korngrenzdifffusion als Ursache der Zentrumsannäherung

Ein Zwei-Partikel-Modell, bei dem Zentrumsannäherung, hervorgerufen durch Korngrenzdifffusion, modelliert ist, beruht auf dem Modell von Berrin und Johnson [24], welches mit der Beschränkung auf Volumen- und Korngrenzdifffusion als Transportmechanismen vorgestellt wurde. Es wurde von Johnson [25] adaptiert und verfeinert, um die Diffusionskoeffizienten für Korngrenzdifffusion, Volumen- und Oberflächendifffusion mit Hilfe von Sinterexperimenten zu bestimmen. Im Gegensatz zum Zwei-Partikel-Modell von Nichols [30] ist die geometrische Approximation deutlich einfacher. Der Zustand des Modells ist über den Zentrumsabstand und die Radien der beiden Partikel eindeutig bestimmt. Volumenerhalt wird durch Anpassen der Halskontur realisiert, welche zu zwei, tangential in die Partikelrumpfe übergehenden, Kreisbögen mit dem Radius ρ vereinfacht ist (Abbildung 4).

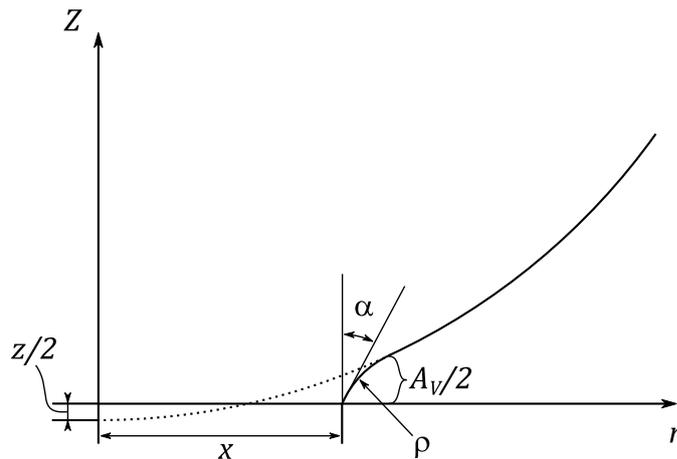


Abbildung 4: Geometrie des Sinterhalses nach Johnson

Bei diesem Modell wird insbesondere der Behandlung der Diffusionsströme entlang der Kontaktkorn-
grenze Aufmerksamkeit geschenkt. Berrin und Johnson [24] und später Johnson [25] bedienen sich
einer Kontinuitätsbedingung, um den ausschließlich radial angenommenen Materialstrom aus der
Kontaktflächenregion an die Oberfläche zu quantifizieren. Material, das aus der Kontaktregion ent-
fernt wird, wird durch die Starrkörperbewegung der Partikel in Richtung Kontaktkorn-
grenze aufgefüllt. Für eine Bewegung ohne Deformation oder Drehung des Partikels muss dabei an jedem Ort in
der Kontaktebene gleich viel Material abgetragen werden.

Aus der Forderung nach einem gleichmäßigen Materialabtrag über die gesamte Kontaktkorn-
grenze folgt für eine kreisrunde Korn-
grenze ein konstanter Gradient der Teilchenstromdichte in radialer
Richtung. Über den Zusammenhang zwischen Normalspannungsgradient und Gradient des chemi-
schen Potentials:

$$\nabla\mu = \Omega \cdot \nabla\sigma \quad (3.12)$$

(vgl. Gleichung (3.6)) stellen Berrin und Johnson eine Verbindung zu einer Spannungsverteilung in
der Kontaktkorn-
grenze her, die im Einklang mit den radialen Diffusionsströmen stehen muss.

$$\frac{dJ}{dr} = konst. \rightarrow \frac{d^2\sigma}{dr^2} = konst.$$

Zudem sollen die Spannungen in der Kontaktkorn-
grenze die Kraft aus der spezifischen freien Oberflä-
chenenergie („Oberflächenspannung“) am Umfang der Korn-
grenze, mit dem Kontaktradius x kom-
pensieren. Der Winkel α gibt dabei auf Höhe der Kontaktebene die Abweichung der Tangente der
Halskontur von der Senkrechten an.

$$2 \cdot \pi \cdot \int_0^x \sigma(r) \cdot r \, dr = 2 \cdot \pi \cdot x \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\alpha) \quad (3.13)$$

Unmittelbar vor dem Austritt der Kontaktkorngrenze an die Oberfläche (Tripelpunkt) wird der Wert der Spannung über die Young-Laplace-Gleichung, mit der doppelten Hauptkrümmung als Klammerinhalt, bestimmt:

$$\sigma_{r=x} = \gamma_0 \cdot \left(\frac{\cos(\alpha)}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (3.14)$$

Als letzte Nebenbedingung wird angeführt, dass die Spannung im Mittelpunkt der Kontaktkorngrenze einen Extremwert aufweist. Unter Berücksichtigung der genannten Randbedingungen wird der radiale Verlauf der Spannung berechenbar und somit auch der in der Kontaktregion abgetragene Teilchenstrom. Aus der geforderten Konstanz der zweiten Ableitung des Spannungsgradienten nach dem Radius r und dem Verschwinden des Spannungsgradienten im Mittelpunkt folgt ein zum Radius proportionaler Spannungsgradient.

$$\frac{d\sigma}{dr} = C \cdot r \quad (3.15a)$$

Eine weitere Integration liefert zunächst den Spannungsverlauf mit einer weiteren Unbekannten, die durch die Kenntnis des Spannungswertes in unmittelbarer Nähe der Oberfläche (Gleichung (3.14)) eliminiert wird. Einsetzen des Spannungsverlaufs in Gleichung (3.12) und Integration bestimmen die noch verbliebene Integrationskonstante C .

$$C = -\frac{4 \cdot \gamma_0}{\rho \cdot x^3} \cdot (x + \rho \cdot \cos(\alpha)) \quad (3.15b)$$

Mit den Gleichungen (3.15a) und (3.15b) erhält man den Spannungsgradienten, so dass mit Gleichung (3.3) und Gleichung (3.11) die Teilchenstromdichte bestimmt werden kann. Mit der Annahme, dass alle Teilchen mobile Teilchen sind (deren Dichte ist dann der Kehrwert des Teilchenvolumens), gibt Johnson [25] am Austritt aus der Kontaktkorngrenze folgende Teilchenstromdichte an:

$$J_i = \frac{4 \cdot \gamma_0 \cdot D_i \cdot (x + \rho \cdot \cos(\alpha))}{k_B \cdot T \cdot x^2 \cdot \rho} \quad (3.15)$$

Mit dem Diffusionsquerschnitt A_V für Volumendiffusion und A_K für Korngrenzdifffusion setzt sich der Teilchenstrom j aus der Korngrenze wie folgt zusammen:

$$j = J_V \cdot A_V + J_K \cdot A_K \quad (3.16)$$

Für die Teilchenstromdichten beider Transportmechanismen kommt dabei der gleiche Spannungsgradient zum Tragen. Die Annahme eines gleichmäßigen Materialabtrags, der ausschließlich durch eine Partikelbewegung dz/dt kompensiert wird, erlaubt Johnson [25] schließlich die Berechnung der Zentrumsannäherung. Der Volumenstrom, der sich aus der Annäherung des Partikels ergibt, wird mit dem aus der Kontaktkorngrenze austretenden Volumenstrom gleichgesetzt:

$$j \cdot \Omega = \pi \cdot x^2 \cdot \frac{dz}{dt} \quad (3.17)$$

Dabei ist z das Maß der Eindringtiefe in axialer Richtung.

Für den Materialtransport vom Partikelrumpf zum Sinterhals greift Johnson [25] zur Berechnung des chemischen Potentials auf die Young-Laplace-Gleichung zurück (vgl. Gleichung (3.5)). Der Gradient des chemischen Potentials wird durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Für Oberflächen- und Volumendiffusion werden dabei unterschiedliche Weglängen, proportional zum Krümmungsradius der Halskontur, angenommen. Durch die, im Gegensatz zum Modell von Nichols [30], gröbere Approximation der Oberflächenkontur vereinfacht sich die Berechnung der Divergenz der Materialströme zu deren Summierung. Als einzige Materialsenke steht der Sinterhals zur Verfügung. Bei der Numerischen Lösung schließt die Anpassung der Halskontur, im Einklang mit der Materialumlagerung und der Partikelbewegung, einen Zeitentwicklungsschritt ab. Volumenerhalt und die Randbedingung des tangentialen Übergangs vom Partikelrumpf in den Kreisbogen der Halskontur legen die Entwicklung implizit fest.

Später entwickelten Exner und Bross [26], [27] unter Verwendung ähnlicher Annahmen für die Korngrenzdifusion ein Modell für zylindrische Partikel ohne Vereinfachung der Geometrie. Auf eine Erläuterung wird verzichtet, da wie beim vorgestellten Modell von Johnson [25] die spezifische freie Grenzflächenenergie keinen Einfluss auf die Entwicklung der Geometrie nimmt und die einzige Verbesserung in der Möglichkeit zur Hinterschneidung entlang der Halskontur besteht.

Wechselwirkungen mit einem Partikelverbund

Das am wenigsten vereinfachte Modell von Svoboda und Riedel [29] (Abbildung 5) führt den geometrischen Ansatz von Nichols zur Beschreibung der Kontur und die Behandlung der Korngrenzdifusion nach Berrin und Johnson [24], [25] bzw. Bross und Exner [26], [27] zusammen. Wie Pan und Cocks [37], die ein späteres Sinterstadium betrachten, wenden Svoboda und Riedel [29] eine mit der spezifischen freien Korngrenzenergie verknüpfte Randbedingung zur Bestimmung des Materialstroms aus der Kontaktkorngrenze an. Sie berücksichtigen zudem eine Kopplung, die es ermöglicht, auch Wechselwirkungen im Partikelverbund zu untersuchen. Entsprechende DEM-Simulationen (Discrete Element Method) zur Partikelumlagerung in einem Partikelverbund werden z.B. in [38] vorgestellt.

Im Gegensatz zur intuitiven Beschreibung mit dem Radius als abhängige Größe, beschreiben Svoboda und Riedel [29] ihre Kontur Z als Funktion des Radius r . Die Entwicklung der Modellgeometrie setzt sich additiv aus der Entwicklung der Kontur und der Partikelbewegung zusammen.

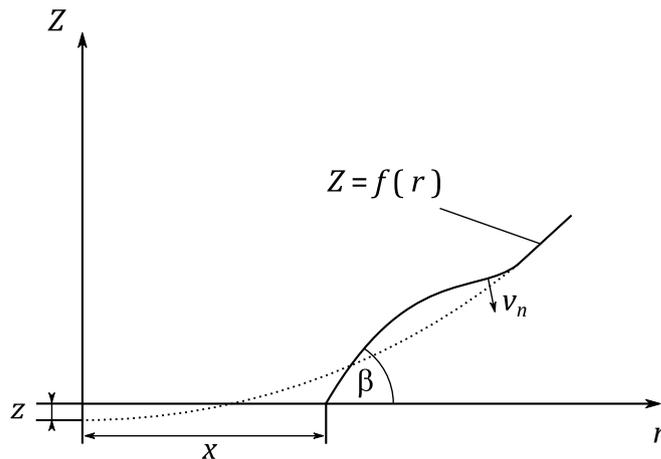


Abbildung 5: Sinterhalsapproximation nach Svoboda und Riedel

Analog zum Modell von Nichols führt die Divergenz des Volumenstroms zu einer Verschiebung der Kontur. Während Nichols den Abstand r zur Rotationsachse in seiner zeitlichen Entwicklung beobachtet, verwenden Svoboda und Riedel, bedingt durch die Wahl ihrer abhängigen Variablen, den Abstand zur Kontaktebene. Für die Änderung dZ der Konturlinie durch eine lokale Flächenänderung dA kann dabei folgender Zusammenhang angenommen werden, bei dem, im Gegensatz zu [30], die Konturlinie tatsächlich in normaler Richtung verschoben wird:

$$dA = 2\pi r \cdot \frac{dr}{ds} \cdot dZ \quad (3.18)$$

Die Geschwindigkeit der Kontur v_z in axialer Richtung, bedingt durch die Divergenz der Volumenströme durch Oberflächendiffusion, ist damit:

$$v_z = \nabla \dot{V} \cdot \left(2\pi r \cdot \frac{dr}{ds} \right)^{-1} \quad (3.19)$$

Zu dieser Profiländerung addieren Svoboda und Riedel, wie eingangs erwähnt, eine Profilverschiebung dz/dt infolge der Zentrumsannäherung, um die gesamte Änderungsrate der Konturlinie zu beschreiben:

$$\frac{dZ}{dt} = v_z + \frac{dz}{dt} \quad (3.20)$$

Als Erweiterung gegenüber Berrin und Johnson gehen Svoboda und Riedel nicht zwingend davon aus, dass die Oberflächenspannung am Umfang des Kontaktes durch die Spannungen in der Kontaktkorn-grenze kompensiert wird. In der Bilanz wird eine Normalkraft F_n als Wechselwirkung mit den benachbarten Partikeln eingeführt, so dass sich, mit der Konvention, Zugkräfte mit positivem Vorzeichen zu belegen, folgender Zusammenhang ergibt:

$$F_n = -\frac{\pi \cdot k_B \cdot T \cdot x^4}{4 \cdot \Omega \cdot \delta_K \cdot D_K} \cdot \frac{dz}{dt} + 2 \cdot \pi \cdot x \cdot \gamma_o \cdot (x \cdot \kappa + \sin(\beta)) \quad (3.21)$$

Das aus der Kontaktregion austretende Material geht zu gleichen Teilen in Diffusionsströme entlang der Oberfläche über:

$$j_K = 2 \cdot j_o \quad (3.22)$$

Die Oberflächenkontur am Austritt entwickelt sich nicht beliebig. Svoboda und Riedel [29] stellen iterativ die Wahrung des Gleichgewichts-Dihedralwinkels β sicher:

$$\beta = \cos^{-1}(\gamma_K / (2 \cdot \gamma_o)) \quad (3.23)$$

Dazu werden der Korngrenzradius, die Krümmung und der Krümmungsgradient der Oberfläche berücksichtigt, so dass gleichzeitig eine Kontinuität im chemischen Potential und den Teilchenströmen sichergestellt wird.

Die Berechnung der Diffusionsströme aus der Kontaktkorngrenze und deren Austritt an die Oberfläche unter den Randbedingungen, die von Svoboda und Riedel angenommen wurden, bildet außerdem die Grundlage für das Modell, mit dem Wakai seine Untersuchungen [39], [40], [41] zur Mikrostrukturentwicklung beim Sintern kristalliner Werkstoffe durchführt. Zur Beschreibung der Entwicklung der Modellgeometrie wird dabei der von Brakke in [42] vorgestellte „Surface Evolver“ benutzt.

3.1.2 Modelle mit Phasenfeldmethode

Während Modelle mit vorausgesetzten Diffusionspfaden schon seit Jahrzehnten zur Untersuchung der Sintermechanismen dienen, ist die Adaption der Phasenfeldmethode (PFM) auf dieses Gebiet Gegenstand aktueller Forschung. Eine verwandte Methode, die Level-Set Methode, bei der Ordnungsparameter ausschließlich zur Beschreibung von Geometrien verwendet werden, wird nicht vorgestellt. Es sei an dieser Stelle auf die Arbeit von Pino-Muñoz et al. [43] verwiesen, die in der Einleitung zur eigenen Simulationmethode einen reich bebilderten Überblick über diverse Modellierungsansätze, mit Schwerpunkt auf gitterbasierten Methoden, enthält. Gegenüber den Modellen mit festgelegten Diffusionspfaden, deren Verwendung sich i.d.R. auf das erste Sinterstadium beschränkt, sind Modelle mit PFM potentiell geeignet, durchgängig alle Sinterstadien für einen Partikelverbund abzubilden.

Die Mikrostruktur wird bei PFM über die Phasenfeldvariablen beschrieben, welche zunächst als in Raum und Zeit stetige Funktionen definiert werden [44] und einen auf die jeweilige Anforderung angepassten Informationsgehalt aufweisen. Die physikalische Grundlage bilden Potentialfunktionale, die von den Phasenfeldvariablen abhängig sind und den Energiegehalt des Systems widerspiegeln. Hierbei stellt das Zusammenspiel der Gradient-Entropiedichte und der Potentialentropiedichte in der mathematischen Formulierung des Potentialfunktionals eine diffuse Grenzschicht definierter Dicke sicher [45].

Die einfachste und namensgebende Phasenfeldvariable ist ein Ordnungsparameter, der lediglich angibt, ob eine bestimmte Phase an einem Ort vorliegt (i.d.R. Funktionswert 1) oder nicht (i.d.R. Funktionswert 0). Konzeptbedingt wird von einer diffusen Grenzfläche (Abbildung 6) ausgegangen - eine scharfe Grenzfläche entspräche einem Sprung im Funktionswert der Phasenfeldvariablen. An der Phasengrenze ist die Stetigkeit des Übergangs vom Vorliegen einer Phase zum Nicht-Vorliegen durch eine geeignete Interpolationsfunktion sichergestellt, die zudem gewährleistet, dass die Summe der Funktionswerte aller angenommenen Phasen an jedem Ort den gleichen Wert (i.d.R. 1) aufweist.

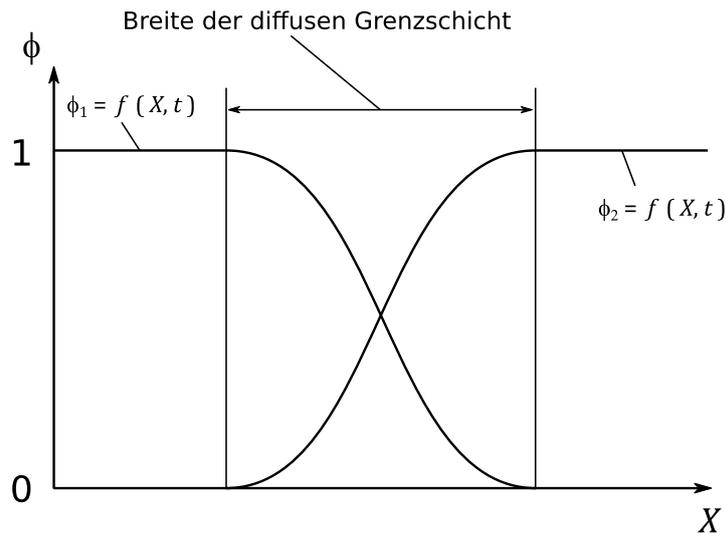


Abbildung 6: Darstellung einer diffusen Grenzschicht im Phasenfeldmodell

Um die Halsentwicklung beim Sintern zweier Partikel mit Korngrenze am Kontakt zu modellieren, bedarf es also mindestens dreier Phasen, wobei zwei Phasen das Vorliegen von Material eines jeweiligen Partikels kennzeichnen und eine Phase die Umgebende Gasphase bzw. das Vakuum repräsentiert.

Zusätzlich zur Kennzeichnung einer bestimmten Phase im System können weitere Variablen von Interesse sein, um einen Zustand zu beschreiben. Bei der PFM wird die zeitliche Entwicklung konservativer Phasenfeldvariablen durch Cahn-Hilliard-Gleichungen beschrieben. Analog zum zweiten Fickschen Gesetz sind in Gleichungen vom Cahn-Hilliard-Typ lokale Änderungen der Variablen in der Zeit proportional zu den Divergenzen der Ströme der Variablen. Die zeitliche Entwicklung nicht-konservativer Phasenfeldvariablen wird hingegen durch Gleichungen vom Allen-Cahn Typ bestimmt, bei denen die zeitliche Änderung einer Variablen proportional zur Variationsableitung eines geeigneten Potentialfunktionales ist. Bei den, im Folgenden vorgestellten, Modellen zur Simulation der Mikrostrukturentwicklung beim Festphasensintern, ist das jeweilige Potentialfunktional, von den Phasenfeldvariablen, also der Topologie der Grenzflächen, und von der Komponentenkonzentration abhängig. Die Entwicklung der Modellgeometrie, die mit Gleichungen vom Allen-Cahn Typ beschrieben ist, ist mit Gleichungen vom Cahn-Hilliard Typ gekoppelt. Die Entwicklung der Konzentrationen ist somit

maßgeblich von der Modellgeometrie abhängig, deren Entwicklung umgekehrt auch von den Konzentrationen abhängig ist.

Ein klassisches Phasenfeldmodell

Das Funktional Ψ mit großkanonischem Potentialansatz bildet die Basis des Modells von Hötzer et al. [46]. Das Funktional, das die Gesamtenergie des Systems modellieren soll, ist abhängig von der Phasenfeldvariablen ϕ , dem chemischen Potential und der Temperatur:

$$\Psi = \int_V \Upsilon(\phi, \nabla\phi) + \psi(\phi, \mu, T) dV \quad (3.24)$$

Dabei beschreibt der Term Υ den, mit Hilfe mathematischer Physik hergeleiteten, energetischen Beitrag der diffusen Grenzschichten, also jener Bereiche, in denen mehrere Phasen anteilig vorhanden sind. Der Term ψ wird als treibende Kraft bezeichnet, und gibt das großkanonische Potential an. Dieses erhält seine Abhängigkeit von der Phasenfeldvariablen aufgrund einer von ihr abhängigen Interpolationsfunktion.

Für isotherme Vorgänge ist der Zustand des Modells über die Skalarfelder der Phasenfeldvariablen und der chemischen Potentiale beschrieben. Entsprechend [44] werden die Entwicklungsgleichungen für die einzelnen Phasen nach dem Allen-Cahn Ansatz, mit der durch δ gekennzeichneten Funktionalableitung, aufgestellt:

$$\tau\varepsilon \frac{d\phi_i}{dt} = -\frac{\delta\Psi}{\delta\phi_i} + \lambda \quad (3.25)$$

Dabei ist τ der als kinetischer Koeffizient bezeichnete Kehrwert der Grenzflächenmobilität und ε der Skalierungsfaktor der Grenzflächendicke. Mit dem Lagrange Multiplikator λ wird die Nebenbedingung, dass die Summe aller Phasenfeldvariablen konstant bleibt, sichergestellt:

$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\delta\Psi}{\delta\phi_i} \quad (3.26)$$

Die Entwicklung der Phasenfeldvariablen ist lediglich vom aktuellen Zustand des Modells Abhängig:

$$\frac{d\phi}{dt} = f(\mu, \phi) \quad (3.27)$$

Die in [45] angegebenen Funktionalableitungen des großkanonischen Potentials nehmen nur in der näheren Umgebung der Phasengrenze Werte verschieden von 0 an. Die Entwicklung des Phasenfeldes äußert sich daher ausschließlich in der Änderung der Phasengrenzen.

Anstatt die Entwicklung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten (im Sinne von Elementen) und damit den Materialtransport simultan mit den Phasenfeldern, in Form einer klassischen Cahn-Hilliard-Gleichung, zu betrachten, verwenden Hötzer et al. [46] die Entwicklung der lokalen chemischen Potentiale. Dies wird damit begründet, dass das chemische Potential sowohl für die Entwicklung

des Phasenfeldes als auch für die Entwicklung der Konzentrationen der Komponenten benötigt wird, aber zu jeder Zeit erst anhand der aktuellen Konzentration und der Werte der Phasenfeldvariablen berechnet werden müsste. Hierfür wäre das Lösen von Gleichungssystemen nötig, was durch den stattdessen verfolgten Ansatz nach Choudhury und Nestler [47] vermieden werden kann.

Für das Skalarfeld des chemischen Potentials wird die Entwicklungsgleichung, unter Verwendung des totalen Differentials, aus dem zweiten Fickschen Gesetz hergeleitet:

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right) \cdot \frac{d\mu}{dt} + \left(\frac{\partial c}{\partial \phi} \right) \cdot \frac{d\phi}{dt} + \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right) \cdot \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (m(\phi, \mu, T) \cdot \nabla \mu) \quad (3.28)$$

Nach der Zeitableitung des chemischen Potentials umgestellt, ergibt sich für den isothermen Fall folgende Entwicklungsgleichung:

$$\frac{d\mu}{dt} = \left[\frac{dc}{dt} - \left(\frac{\partial c}{\partial \phi} \right) \cdot \frac{d\phi}{dt} \right] \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right)^{-1} = \left[\nabla \cdot (m(\phi, \mu) \cdot \nabla \mu) - \left(\frac{\partial c}{\partial \phi} \right) \cdot \frac{d\phi}{dt} \right] \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \mu} \right)^{-1} \quad (3.29)$$

In [45] wird die Berechnung der partiellen Ableitung der Konzentration c nach dem chemischen Potential mit Hilfe parabolisch approximierter Gibbs-Energien dargestellt. Die partielle Ableitung nach der Phasenfeldvariablen wird über die Abhängigkeit der treibenden Kraft von der Phasenfeldvariablen hergestellt. Im Gegensatz zur Entwicklung der Phasenfeldvariablen ist die Entwicklung der chemischen Potentiale vom aktuellen Zustand des Phasenfeldes und von der Änderungsrate der Phasenfeldvariablen abhängig:

$$\frac{d\mu}{dt} = f\left(\mu, \phi, \frac{d\phi}{dt}\right) \quad (3.30)$$

Hier unterscheidet sich das Modell von Hötzer mathematisch grundlegend von der allgemeinen Herangehensweise, ohne jedoch den Informationsgehalt des Modells zu beeinflussen. Eine Gleichung zur Berechnung der Konzentrationen liegt, wie beispielsweise [45] zu entnehmen ist, explizit vor. Grundlage bildet die Überführung der Approximation der Gibbs-Energie bzw. der freien Energie in eine Summe aus Skalarprodukten und einem Skalar, so dass einmalig die Inverse einer Matrix zu bilden ist.

Dass die Mobilität m_i aus dem Divergenzterm als Funktion der Phasenfeldvariablen ausgedrückt ist, ist bedingt durch eine, von der Phasenfeldvariablen abhängige, Interpolationsfunktion. Die Mobilität einer Komponente ohne Berücksichtigung der vorliegenden Phase berechnet sich wie folgt:

$$m_i = D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial \mu_i} \quad (3.31)$$

Wobei die Ableitung der Konzentration nach dem chemischen Potential für eine Komponente in einer idealen Mischung dem Verhältnis der Konzentration zur thermischen Energie entspricht.

Ein Phasenfeldmodell mit ergänzter Starrkörperbewegung

Auch das Modell von Biswas [48], [49], [50] verwendet einen Allen-Cahn Ansatz, um mit Hilfe der Phasenfeldvariablen die aktuelle Geometrie und deren Änderungsverhalten zu beschreiben. Basis bildet das Funktional der freien Energie. Wie bei Hötzer et al. [46] wird die Phasenfeldentwicklung mit einer Cahn-Hilliard-Gleichungen gekoppelt. Biswas wählt wie beim Energiefunktional die klassische Variante, nämlich die Zeitentwicklung von Konzentrationsfeldern. Die Entwicklung ist somit nur vom aktuellen Zustand und nicht zusätzlich von dessen Änderungsrate abhängig.

Eine wesentliche Erweiterung gegenüber dem Modell von Hötzer stellt die Modellierung der Starrkörperbewegung der Partikel dar. Dabei wird der Ansatz von Wang [51] aufgegriffen, bei dem den Zuständen in den Kontaktkorngrenzen Kräfte zugeordnet werden, die in Partikelgeschwindigkeiten resultieren. Im Gegensatz zum Verständnis von Svoboda und Riedel ist die Ursache der Starrkörperbewegung zunächst separat von mechanischen Wechselwirkungen durch äußere Kräfte betrachtet. Die verursachende Kraft F , die aus einer jeweiligen Kontaktkorngrenze auf einen Partikel wirkt, wird nach Wang [51] von den Konzentrationsabweichungen innerhalb der Korngrenze und den dort vorzufindenden Gradienten der Phasenfeldvariablen abhängig gemacht:

$$F = \int_V k \sum_{j \neq i} (c - c_0) \cdot \langle \phi_i, \phi_j \rangle \cdot [\nabla \phi_i - \nabla \phi_j] dV \quad (3.32)$$

Dass nur die Kontaktkorngrenzen zu dieser Kraft einen Beitrag leisten, wird durch das „Skalarprodukt“ der beiden Ordnungsparameter sichergestellt, das so definiert ist, dass es abhängig von einem Grenzwert entweder 0 (im Partikel) oder 1 liefert. Analog wird auch ein resultierendes Drehmoment M berechnet. Der Hebelarm ergibt sich dabei aus dem Ortsvektor ζ einer jeweiligen Zelle und dem Ortsvektor ζ_c des Massenmittelpunkts des entsprechenden Partikels:

$$M = \int_V k \sum_{j \neq i} [\bar{\zeta} - \bar{\zeta}_c] \times (c - c_0) \cdot \langle \phi_i, \phi_j \rangle \cdot [\nabla \phi_i - \nabla \phi_j] dV \quad (3.33)$$

Der Koeffizient k wird nach [51] als Steifigkeitskoeffizient eingeführt, so dass einer gegenüber einem Normwert c_0 überhöhten Materialkonzentration c eine Druckkraft und einer verringerten Materialkonzentration eine Zugkraft zugeordnet werden. Die Translations- und Rotationsgeschwindigkeiten sind proportional zu den Mobilitätskoeffizienten m_t und m_r und dem Kehrwert der Partikelgröße. Dies begründet Wang [51] damit, dass die Partikelbewegung in der Pulverschüttung ein hochgradig dissipativer Prozess ist, der Korngrenzgleiten beinhaltet. Die von Wang [51] vorgeschlagene Partikelbewegung wird bei [48], [49], [50] nicht direkt im Phasenfeldmodell behandelt, sondern mit Hilfe eines sog. „GrainTrackers“ in ein Starrkörpermodul exportiert. Die Momentangeschwindigkeit \bar{v} eines beliebigen Punktes bzw. einer beliebigen Zelle ergibt sich aus der Partikelbewegung, mit translatorischem Anteil und einer Umfangsgeschwindigkeit:

$$\bar{v} = \frac{1}{V} \left(m_t \cdot \bar{F} + m_r \cdot \bar{M} \times [\bar{\zeta} - \bar{\zeta}_c] \right) \quad (3.34)$$

Über die Berücksichtigung dieser Geschwindigkeit in den Entwicklungsgleichungen wird die Konzentrations- und Phasenfeldentwicklung mit der Starrkörperbewegung eines Partikels überlagert.

3.2 Monte-Carlo-Modelle

Neben den weitestgehend analytisch begründeten Modellen werden auch Monte-Carlo-Methoden zur Simulation der Mikrostrukturentwicklung beim Sintern herangezogen. In Anbetracht dessen, dass der Materialtransport via Diffusion die makroskopische Folge mikroskopischer Zufallsbewegungen ist, ist dieser Ansatz durchaus begründet. Analog zur zufälligen Atombewegung wird in Monte-Carlo-Modellen, Material zellenweise zufällig umgelagert. Änderungen des Zustandes, also der aktuellen Materialverteilung, finden abhängig von ihrer Wahrscheinlichkeit statt. Um die zeitliche Entwicklung des betrachteten Systems zu erfassen, muss zu einer möglichen Änderung des Zustandes eine sogenannte Übergangsrate bekannt sein. Bei solchen kinetischen Monte-Carlo-Methoden (KMC) wird zwischen rückweisungsfreien und Methoden mit Rückweisung unterschieden.

Beim rückweisungsfreien KMC-Algorithmus findet während eines Monte-Carlo Schritts jene Änderung statt, die mit Hilfe einer Zufallszahl aus allen möglichen Änderungen gefunden wird. Die Zufallszahl a wird mit der Summe Q aller Änderungsraten v multipliziert und dann die Änderung ausgeführt, deren Änderungsrate die letzte in der Partialsumme der Änderungsraten ist, die gerade größer oder gleich dem Produkt aus Zufallszahl und der Summe der Änderungsraten ist (siehe Abbildung 7).

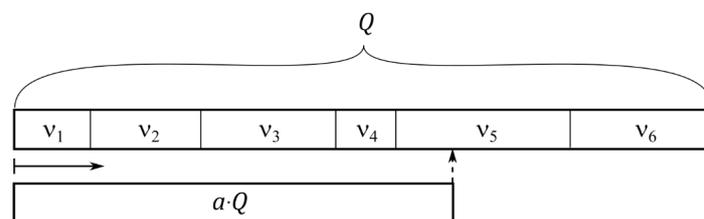


Abbildung 7: Entscheidung für eine Änderung (in diesem Falle Änderung 5) anhand einer Zufallszahl und der Partialsumme der Änderungsraten

Als verstrichene Zeit wird i.d.R. entweder der Kehrwert der Summe der Änderungsraten verwendet, oder sie wird mit Hilfe einer weiteren Zufallszahl u wie folgt bestimmt:

$$\Delta t = Q^{-1} \cdot \ln(u^{-1}) \quad (3.35)$$

Bei KMC mit Rückweisung wird eine passende Obergrenze für die Änderungsraten bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit einer zufällig gewählten Zustandsänderung ist das Verhältnis der zugehörigen Änderungsrate zur Obergrenze. Ist die Wahrscheinlichkeit für die Änderung größer als eine Zufallszahl, findet die Änderung statt („Metropolis“). Die verstrichene Zeit wird ähnlich wie bei rückweisungsfreier KMC berechnet, nur dass an die Stelle der Summe aller Änderungsraten das Produkt aus Anzahl möglicher Änderungen mit der Obergrenze der Änderungsraten tritt. Je nachdem, wie groß der Aufwand ist, die Änderungsraten zu bestimmen, bietet sich der eine oder andere Algorithmus zur Simulation an.

Da die Änderungsraten sich im Allgemeinen nur auf atomarer Skala hinreichend genau bestimmen lassen, sind KMC-Sintermodelle mit Fokus auf praxisrelevante Partikelgrößen, genau wie Phasenfeldmodelle, Gegenstand aktueller Forschung. Es darf vermutet werden, dass letztlich die Partikelgröße die Relevanz der jeweiligen Methode bestimmen wird.

Ein einfaches Monte-Carlo Modell

Der Zustand des Sinternden Pulververbunds ist im Monte-Carlo-Modell von Tikare et al. [52] durch die Belegung eines H Zellen großen 3D-Voxelgitters beschrieben, wobei zusätzlich zur Unterscheidung zwischen Material und Pore, den Zellen ein als „Spin“ bezeichneter Skalar q zugeordnet ist, der im Sinne einer Gitterorientierung die Unterscheidung einzelner Partikel und damit die Identifikation von Kontaktkorngrenzen ermöglicht. Der Zellbelegung des gesamten Systems wird von Tikare et al. folgende Energie E zugeordnet:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^H \sum_{j=1}^{26} W_{ij} (1 - \delta(q_i, q_j)) \quad (3.36)$$

Mit W_{ij} ist dabei der Betrag der Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Zellen bezeichnet. Die zweite Summe addiert für eine jeweilige Zelle die Wechselwirkungsenergien mit allen nächsten Nachbarn (Zellen mit mindestens einem Gemeinsamen Eckpunkt). Das Kronecker-Delta δ stellt dabei sicher, dass nur Nachbarn unterschiedlichen Spins und damit nur Grenzflächen zur Gesamtenergie des Systems beitragen. Der Betrag der Wechselwirkungsenergie ist im Modell von Tikare et al. [52] immer gleich, kann aber auch, wie bei Hara et al. [53] genutzt werden, um Korngrenzen energetisch gegenüber Oberflächen zu bevorzugen.

Um die Entwicklung des Systems zu beobachten, werden drei Mechanismen zur Abbildung von fünf Vorgängen eingeführt; Kornwachstum, Platzwechsel mit leeren Zellen und Leerstellen-Annihilation in Korngrenzen. Der Platzwechsel mit Leeren Zellen bildet dabei Oberflächendiffusion, Porenmigration und Leerstellenbildung ab.

Ob sich die Belegung einer bzw. mehrerer Zellen ändert, wird auf Basis von Wahrscheinlichkeiten entschieden. Für Kornwachstum und Platzwechsel mit leeren Zellen berechnet sich die Wahrscheinlichkeit wie folgt:

$$P = \begin{cases} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (3.37)$$

Ist die Wahrscheinlichkeit P größer als eine Zufallszahl, findet der Mechanismus statt. Mechanismen, die die Gesamtenergie verringern finden immer statt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Leerstellenannihilation ist als Verhältnis von Ursprünglicher Korngrenzfläche zu aktueller Korngrenzfläche angenommen.

Die Kinetik einzelner Mechanismen beeinflussen Tikare et al. [52], indem sie in Gleichung (3.37) unterschiedliche Temperaturen zugrunde legen. Zur Berechnung der energetischen Veränderung und damit der Wahrscheinlichkeiten durchlaufen während eines Monte-Carlo Schritts zunächst alle Korn-grenzzellen einen Kornwachstumsschritt und alle Porenzellen einen Platzwechselschritt bei niedriger Temperatur. Dazu durchlaufen alle leeren Zellen (Poren und Leerstellen) einen Platzwechselschritt bei höherer Temperatur, um Leerstellenbildung und Gitterdiffusion abzubilden. Alle Leerstellen in den Korngrenzen durchlaufen einen Leerstellenannihilationsschritt. Zur Annihilation wird die Belegung aller Zellen eines Partikels auf einer Geraden durch den Partikelschwerpunkt und die Leerstelle, wie bei Tikare et al. [52], bzw. auf einer zufällig gewählten Geraden, wie bei Bjørk et al. [54], um eine Zelle verschoben. Dieser Mechanismus führt zu Schrumpfung bzw. Verdichtung.

Die zunächst befremdlich wirkende Verwendung unterschiedlicher Temperaturen dient lediglich der Abbildung unterschiedlicher Transportmechanismen mit demselben Modell-Mechanismus. Dabei handelt es sich um einen pragmatischen Ansatz zum Bereitstellen der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten. Das Zeitverhalten ist von Tikare zunächst nicht modelliert, sondern wird im Nachgang, auf Basis der Annahme eines proportionalen Verhaltens von real vergangener Zeit zur Zahl der Monte-Carlo Schritte angepasst. Reiterer und Ewsuk [55] bescheinigen dem Modell von Tikare et al. [52] zwar eine hervorragende Wiedergabe realer Mikrostrukturen, bemängeln in ihrem Vergleich mit den Modellierungsansätzen aus [56]–[59], [60], [61] und [62] gleichzeitig die eingeschränkte Verwendbarkeit, aufgrund des zunächst wenig physikalischen Modellierungsansatzes.

Ein Modell mit kinetischer Monte-Carlo-Methode

Während Tikare et al. [52] und Hara et al. [53] unterschiedliche Temperaturen zur Abbildung unterschiedlicher Transportmechanismen bemühen und das Zeitverhalten von vorneherein als unbekannt angenommen wird, hat das Modell von Zhang et al. [63] mehr Bezug zur Physik. Die Übergangsrates ω von einem Zustand zum nächsten wird wie folgt definiert:

$$\omega = \begin{cases} v \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, & \Delta E > 0 \\ v, & \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (3.38)$$

Für Ereignisse zur Abbildung von Diffusionsvorgängen ist ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Auftrittsfrequenz v und dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten angenommen. Ob ein Ereignis stattfindet, wird wie bei Tikare et al. [52] auf Basis der Energieänderung des Gesamtsystems entschieden. Die Berechnung des Energiebeitrags durch eine Zelle unterscheidet sich zum einen durch die Wahl der berücksichtigten Zellen und zum anderen durch deren Wichtung w . Die Beschränkung auf Grenzflächenenergien ist beibehalten:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{18} W_{ij} \cdot w_{ij} \cdot [1 - \delta(q_i, q_j)] \quad (3.39)$$

Die nächsten Nachbarn, also im Modell von Zhang et al. [63] jene Zellen, die eine gemeinsame Fläche mit der auszuwertenden Zelle besitzen, werden mit 1 gewichtet, die nächst nächsten Nachbarn, also jene, die nur eine gemeinsame Kante mit der auszuwertenden Zelle aufweisen, mit $2^{-1/2}$. Die Werte der Energiebeiträge korrespondieren laut Zhang et al. [63] mit den entsprechenden spezifischen freien Grenzflächenenergien.

Berücksichtigte Mechanismen sind Oberflächendiffusion, Korngrenzmigration und Leerstellenbildung und –annihilation, wobei die beiden letztgenannten Mechanismen wie bei [52], [53] in der Lage sind, Schrumpfung zu verursachen. Realisiert wird dieses, begründet durch experimentelle Messungen, allerdings in nur einer festgelegten Raumrichtung. Platzwechselmechanismen finden hingegen mit der gesamten Nachbarschaft statt.

3.3 Modellvalidierung gitterbasierter Sintermodelle in der Literatur

Die vorgestellten Modelle, deren Grundlage die Phasenfeldmethode oder die kinetische Monte-Carlo-Methode bildet, sind in der Literatur unterschiedlich validiert.

Für die KMC-Modelle aus [52], [53], [63] und [64] wird anhand von experimentellen Daten nachträglich die Zeitschrittweite der Monte-Carlo-Schritte bestimmt. Die dadurch erreichbaren Übereinstimmungen mit der experimentell ermittelten Entwicklung der Mikrostruktur werden dann zur Bestätigung des Modellverhaltens angeführt. Hara et al. [53] stellen dabei auch die Auswirkungen von Kombinationen unterschiedlicher Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Porenmigration und Leerstellenbildung dar, ohne dabei die Wahl der Auftretswahrscheinlichkeiten der übrigen Mechanismen näher zu begründen. Bei Tikare et al. [52], Zhang et al. [63] und Yan et al. [64] wird ebenfalls keine differenzierte Betrachtung der einzelnen Mechanismen vorgenommen.

Die Validierung der Phasenfeldmodelle von Wang et al. [51] und Hötzer et al. [46] wird anhand der zeitlichen Entwicklung des relativen Halsradius x / r durchgeführt. Dabei wird für isothermes Sintern erwartet, dass sich der relative Halsradius als Potenzfunktion der Zeit beschreiben lässt:

$$x / r \sim t^B \quad (3.40)$$

Mit einfachen Modellen (z.B. [10], [23], [31], [65]–[68]) wurden jeweils dominierenden Transportmechanismen entsprechende Exponenten B zugeordnet. Bei den zu validierenden Modellen werden diese Exponenten den Exponenten gegenübergestellt, die mit isoliert simulierten und somit dominanten Mechanismen beobachtet werden. Übereinstimmungen bzw. geringe Abweichungen werden folglich als Beleg plausiblen Modellverhaltens angeführt.

3.4 Bewertung der Modellierungsansätze

Wie sich anhand der ausführlich behandelten Modelle aus der Literatur erkennen lässt, lassen sich selbst für Ein-Stoff-Systeme und das erste Sinterstadium noch nicht alle relevanten Prozesse zufriedenstellend in einem Modell vereinen. Einzig die Behandlung des Materialtransports durch Oberflächendiffusion erscheint unproblematisch. Die Potentialgradienten bzw. –Differenzenquotienten sind bei

allen Modellen gut zugänglich, so dass der Diffusionsstrom, deterministisch oder per Zufallsbewegung, nachvollziehbar und plausibel erscheint.

Im Gegensatz dazu stellt sich die Modellierung des Materialtransports aus der Kontaktkorngrenze als bisher nicht hinreichend gelöstes Problem dar. Die Modelle mit vorgegebenen Diffusionspfaden, bei denen Partikelbewegung umgesetzt wird, koppeln diese an den Materialstrom aus der Kontaktregion. Dessen Berechnung geschieht auf Basis eines angenommenen Spannungsverlaufs in der Kontaktkorngrenze, der nur mit Hilfe von Annahmen bezüglich der Verhältnisse am Austritt der Korngrenze an die Sinterhalsoberfläche spezifiziert werden kann. Während in den Modellen von Johnson [25] oder Bross und Exner [26], [27] lediglich die Krümmung der Halskontur bei der Berechnung des Materialtransports aus der Kontaktregion herangezogen wird und die spezifische freie Korngrenzenergie keinerlei Berücksichtigung findet, kommt diese in den Modellen von Zhang und Schneibel [36], Svoboda und Riedel [29] oder Wakei und Brakke [39] lediglich durch die Wahrung des Dihedralwinkels am Austritt der Kontaktkorngrenze an die Oberfläche zum Tragen.

Ohne Berücksichtigung der spezifischen freien Korngrenzenergie kann für das System mit Korngrenze und Oberfläche kein sinnvolles thermodynamisches Gleichgewicht formuliert werden. Die Modellierung des Ungleichgewichts-Zustands kann folglich erst recht als nicht hinreichend bewertet werden. Die Triebkraft, eine energetisch ungünstige Korngrenze zugunsten einer Verkleinerung der Oberfläche zu vergrößern, muss unter ansonsten gleichen Bedingungen geringer ausfallen, als bei der Vergrößerung einer energetisch günstigen Korngrenze. Zumindest dieses Verhalten wird qualitativ durch die Wahrung des Dihedralwinkels sichergestellt. Die strenge Einhaltung ist mit der Interpretation der Verhältnisse am Tripelpunkt als Kräftegleichgewicht verbunden. Für Grenzflächen von Fluiden ist diese Annahme durch das Gleichbedeuten der spezifischen freien Grenzflächenenergien mit Grenzflächenspannungen sinnvoll, eine Übertragbarkeit auf kristalline Festkörper, auf Grund der sehr viel geringeren Beweglichkeit der Atome jedoch nicht uneingeschränkt möglich [69]. Aus demselben Grund erscheint auch die Kräftebilanz, als Nebenbedingung für die Berechnung des Spannungsverlaufs, nur begrenzt plausibel.

Nicht weniger Schwierigkeiten ergeben sich für die gitterbasierten Modelle, bei denen die Phasenfeldmethode oder die kinetische Monte-Carlo-Methode angewandt wird. Die Bewegung ganzer Partikel ist nach allgemein anerkannter Vorstellung untrennbar mit der Schrumpfung des Sinterkörpers verknüpft, wird aber noch nicht zufriedenstellend modelliert. Die Herausforderung ergibt sich aus den Modellierungsansätzen, die eine quasi unverzügliche Fernwirkung aufgrund fehlender mechanischer Kopplung nicht abbilden. Während die KMC-Modelle aus [63] und [53] Schrumpfung durch das Verschieben von Zellbelegungen entlang einer Reihe, aber eben nicht durch die Bewegung ganzer Partikel realisieren, und die Modelle aus [46] oder [70] ausschließlich Material über Diffusion transportieren, wirkt die kraftproportionale Partikelgeschwindigkeit bei [49], [50], [51] oder [71] rein intuitiv. Der

heuristische Ansatz wird mit der Annahme begründet, dass die Bewegung eines Partikels im Pulververbund ein hochdissipativer Prozess ist, der auch Korngrenzgleiten beinhaltet. Zum einen ergeben sich für derartige Scherbewegungen die gleichen Energiebarrieren, die von Kieback et al. [15] für das seltene Auftreten von Partikelrotationen verantwortlich gemacht sind, zum anderen können, in Anbetracht der beim Sintern erreichten Formtreue, derartige Relativbewegungen innerhalb eines Partikelverbundes nicht der Regelfall sein.

3.5 Schlussfolgerung

Anhand der dargestellten Modelle mit vorgegebenen Diffusionspfaden wird deutlich, dass auch für diese klassische Art der Sintermodellierung noch Möglichkeiten zur Verbesserung bestehen. Folglich erscheint die Entwicklung eines neuen Modells dieser Klasse, in Hinblick auf die modellbasierte Parameteridentifikation, durchaus sinnvoll. Die Entwicklung eines Modells mit vorgegebenen Diffusionspfaden wird in diesem Zusammenhang wegen der Überschaubarkeit der Mechanismen und ihrer Wechselwirkungen als besonders erfolgversprechend erachtet.

Die Wichtigkeit der Identifikation der Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzdifffusion wird anhand der Unzulänglichkeiten der Modellierungsansätze bei gitterbasierten Sintermodellen nochmals deutlich. Nur verlässliche Werte der o.g. Materialeigenschaften ermöglichen eine Validierung und Verifizierung der komplexen Modelle durch eine quantifizierende Gegenüberstellung von Simulation und Experiment. Auf diese Weise ließe sich am ehesten untersuchen, ob das Zusammenspiel der modellierten Mechanismen dem realen Verhalten nahekommt und ob insbesondere jene Modellkomponenten, welche die Partikelbewegung realisieren, geeignet sind.

4 Entwicklung eines neuen Simulationsmodells

Die Verwendung in einem Optimierungsalgorithmus geht in der Regel mit einer großen Zahl von Simulationsläufen einher. Daher wird ein Modell angestrebt, dessen Bedarf an Rechenleistung gering ist. Da die Auswirkungen der Materialumlagerungen durch die Diffusionsmechanismen anhand von Schrumpfung und Halswachstum verhältnismäßig gut zu beobachten sind, wird angenommen, dass zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten die Sinterhalsentwicklung im ersten Sinterstadium besonders geeignet ist. Die Grundlage der Modellentwicklung bildet vor diesem Hintergrund ein Ansatz nach Art der vorgestellten Zwei-Partikel-Modelle mit festgelegten Diffusionspfaden. Die Entwicklung der Modellgeometrie folgt aus Materialumlagerungen, wobei die allgemein anerkannten Transportmechanismen berücksichtigt werden. Neben dem Materialtransport durch Diffusion realisiert eine Starrkörperbewegung Zentrumsannäherung bzw. Schrumpfung. Auf eine Vielzahl von Annahmen über die Zustände am Austritt der Kontaktkorngrenze an die Oberfläche, die in früheren Modellen nötig waren, um den Materialtransport aus der Kontaktregion und die Zentrumsannäherung zu quantifizieren, kann dabei verzichtet werden.

4.1 Grundlagen der Modellierung

Betrachtet wird ein Sinterhals zwischen zwei sphärischen Partikeln aus einem kristallinen Werkstoff, wobei vorausgesetzt wird, dass sich im Sinterhals zwingend eine Korngrenze bildet. Da viskoses Fließen als Transportmechanismus ausgeschlossen wird und der Einfluss von Verdampfen und Kondensieren für die meisten gebräuchlichen Materialien als vernachlässigbar klein angenommen werden kann [4], sind die Entwicklung des Sinterhalses und die Zentrumsannäherung der Partikel ausschließlich Folgen von Materialtransport durch Selbstdiffusion. Im Modell werden Volumen- bzw. Gitterdiffusion, Oberflächendiffusion und Korngrenzdifffusion berücksichtigt. Dabei werden Platzwechsel mit Leerstellen als zugrundeliegendem Diffusionsmechanismus angenommen.

Mechanische Wechselwirkungen mit der Umgebung werden ausgeschlossen und die Materialeigenschaften sind als isotrop und über die Ausdehnung der Gebiete, in denen sie zum Tragen kommen, als ortsinvariant angenommen. Partikelrotationen durch energetisch ungünstige Korngrenzkonstellationen sind damit ausgeschlossen und werden nicht modelliert. Für sämtliche Vorgänge folgt daraus eine Symmetrie bzgl. der die beiden Partikelmittelpunkte verbindenden Achse.

Die Korngrenze, die sich am Kontakt bildet, ist als eben und ortsfest angenommen. Sie wird als Bezugsebene herangezogen. Wie in [24]–[27], [29], [39] wird der Materialstrom aus der Kontaktregion durch Partikelbewegung ausgeglichen. Auf diese Weise wird die Zentrumsannäherung der Partikel dargestellt. Unter Partikelzentrum ist in diesem Zusammenhang ein fixer Punkt im Kristallgitter des jeweiligen Partikels zu verstehen und nicht etwa der jeweilige Massenmittelpunkt. Diese Anschauung wird gewählt, um die Zentrumsannäherung auch als Schrumpfung eines größeren Partikelverbundes zu interpretieren.

4.2 Geometrische Approximation des Modells

Die an das Modell gestellten Anforderungen entsprechen den Anforderungen, denen sich u.a. die Modelle von Svoboda und Riedel [29] und von Johnson [25] ausgesetzt sehen. Mit der Annahme, dass die genaue Beschreibung der Oberfläche, wie sie in [26], [27], [29] oder auch [30], [36] vorgenommen wird, einen hohen Rechenaufwand mit sich bringt, wird die Geometrie sehr viel gröber approximiert. Dabei wird, anders als bei Johnson [25], vermieden, die Richtung der Diffusionsströme durch Nebenbedingungen wie den tangentialen Übergang vom Partikel in den Sinterhals festzulegen.

Zur Beschreibung der Gestalt werden die Partikel und der Sinterhals zu einfachen Grundkörpern idealisiert. Die Partikel P_P und P_Q werden durch Kugelkappen repräsentiert und der Sinterhals setzt sich entsprechend aus zwei Kegelstümpfen zusammen. Als Nebenbedingung wird eingeführt, dass die Flächen, an denen die Grundkörper zusammengesetzt sind, für die jeweils beteiligten Grundkörper gleich sind und sich auch gleich entwickeln.

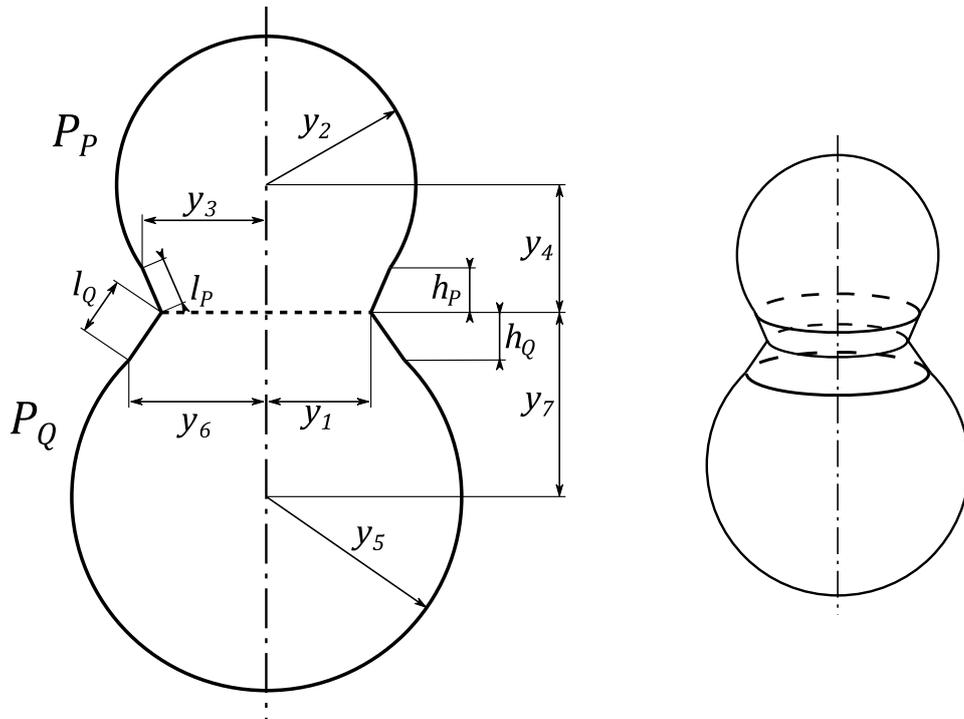


Abbildung 8: Modellgeometrie mit 7 Freiheitsgraden

Die Geometrie des Modells wird, wie in Abbildung 8 dargestellt, unter Ausnutzung der Symmetrie und der o.g. Nebenbedingung mit 7 unabhängigen Variablen y_1, \dots, y_7 vollständig beschrieben. Diese unabhängigen Variablen werden zu einem Vektor Θ zusammengefasst, der für eine Temperatur und das vorausgesetzte Ein-Stoff-System den aktuellen Zustand des Modells vollständig beschreibt. Die Halskontur ist dabei durch drei Punkte festgelegt; die beiden Punkte, an denen der Sinterhals in die jeweiligen Partikel übergeht, und den Punkt, an dem die Kontaktkorngrenze an die Oberfläche tritt.

Diese Punkte sind mit unabhängigen Variablen verknüpft, so dass sich die Halskontur frei entwickeln kann. Die abhängigen Variablen h_p , h_q , l_p und l_q (Abbildung 8) berechnen sich wie folgt:

$$h_p = y_4 - \sqrt{y_2^2 - y_3^2} \quad (4.1a)$$

$$h_q = y_7 - \sqrt{y_5^2 - y_6^2} \quad (4.1b)$$

$$l_p = \sqrt{h_p^2 + (y_3 - y_1)^2} \quad (4.2a)$$

$$l_q = \sqrt{h_q^2 + (y_6 - y_1)^2} \quad (4.2b)$$

Das Volumen, die Oberfläche und die Korngrenzfläche des Modells ergeben sich aus den Volumina und Teiloberflächen der Grundkörper, aus denen es zusammengesetzt ist. Das Volumen V zweier sphärischer Partikel mit Sinterhals ist demnach:

$$V = \pi \cdot \left[\left(y_2 - \frac{y_2 + y_4 - h_p}{3} \right) \cdot (y_2 + y_4 - h_p)^2 + h_p \cdot \frac{(y_3^2 + y_3 \cdot y_1 + y_1^2)}{3} + h_q \cdot \frac{(y_6^2 + y_6 \cdot y_1 + y_1^2)}{3} + \left(y_5 - \frac{y_5 + y_7 - h_q}{3} \right) \cdot (y_5 + y_7 - h_q)^2 \right] \quad (4.3)$$

Die Oberfläche A_o entspricht der Oberfläche der beiden Kugelkappen und der Mantelfläche der beiden Kegelstümpfe:

$$A_o = \pi \cdot \left[2 \cdot y_2 \cdot (y_2 + y_4 - h_p) + (y_3 + y_1) \cdot l_p + (y_6 + y_1) \cdot l_q + 2 \cdot y_5 \cdot (y_5 + y_7 - h_q) \right] \quad (4.4)$$

Die Korngrenzfläche A_K ist:

$$A_K = \pi \cdot y_1^2 \quad (4.5)$$

Der Zustand wird durch die Materialeigenschaften und die augenblickliche Gestalt bzw. deren geometrische Näherung beschrieben. Die Änderung der Gestalt erfolgt durch inneren Diffusionsströme. Im Modell werden 12 Diffusionspfade, dargestellt in Abbildung 9, festgelegt, die einen Materialtransfer zwischen jeweils zwei benachbarten Regionen des Modells erlauben. Die Partikelrumpfe, die Halsansätze, die Kontaktregion und der Austritt der Kontaktkorngrenze an die Oberfläche sind die Regionen, zwischen denen Material transferiert wird. Die Übergänge zwischen den Regionen sind fließend, da die Regionen zwar an jeweils einen Freiheitsgrad gekoppelt sind, die Volumina und Oberflächen des Modells aber immer von mehreren Freiheitsgraden abhängig sind.

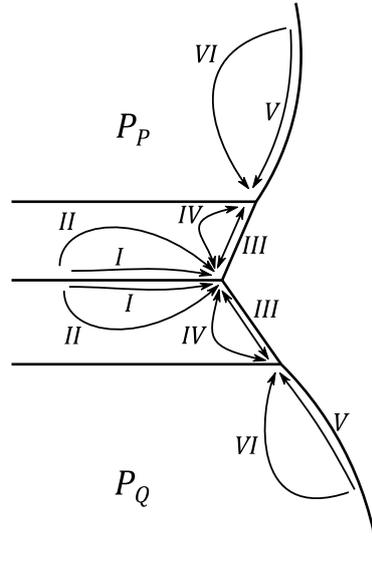


Abbildung 9: Angenommene Diffusionspfade

Die Längen und Querschnitte der Diffusionspfade sind in Anlehnung an [11] gewählt, dort wurden für die Pfadlängen ΔS die Bogenlänge der „konstruierten“ Halskontur und der Radius des Sinterhalses zugrunde gelegt. Um diese Größenordnung wiederzugeben, entspricht die Länge der Pfade *III*, *IV*, *V* und *VI* am Partikel P_P der Länge l_P und am Partikel P_Q der Länge l_Q . Die Länge der Pfade *I* und *II* ist für beide Partikel gleich und ist der mittlere minimale Abstand der Flächenelemente der Korngrenzfläche A_K zum Austritt an die Oberfläche:

$$\Delta S = \frac{\int_{A_K} \Delta r \cdot dA}{A_K} \quad (4.6a)$$

Man erhält:

$$\Delta S_{I,II} = \frac{\int_0^{y_1} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (y_1 - r) dr}{\pi \cdot y_1^2} = \frac{y_1}{3} \quad (4.6)$$

Als Diffusionsquerschnitt dient das Produkt aus der Breite des Diffusionspfades und einer angenommenen Höhe. Für sphärische Partikel ist die Breite über einen zum jeweiligen Pfad passenden Umfang definiert. Die Höhe der Pfade ist für Korngrenzdiffusion und Oberflächendiffusion (Pfade *I*, *III* und *V*) die jeweilige Grenzschichtdicke δ , für Volumendiffusion (Pfade *II*, *IV* und *VI*) wird die Höhe des Diffusionspfades durch seine Länge angenähert. Die Diffusionsquerschnitte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für Pfad *III* sind in Abbildung 10 die Pfadlänge und der Diffusionsquerschnitt beispielhaft dargestellt.

Tabelle 1: Angenommene Diffusionsquerschnitte

Pfad	Beschreibung des Pfads	Diffusionsquerschnitt für sphärische Partikel
I_P, I_Q	Korngrenzdifffusion durch die Kontaktkorngrenze	$2 \cdot \pi \cdot y_1 \cdot \delta_K$
II_P, II_Q	Volumen- bzw. Gitterdiffusion parallel zur Kontaktkorngrenze	$2/3 \cdot \pi \cdot y_1^2$
III_P, III_Q	Oberflächendifffusion zwischen Korngrenzaustritt und Sinterhalsansatz	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot \delta_o$ $\pi \cdot (y_1 + y_6) \cdot \delta_o$
IV_P, IV_Q	Volumen- bzw. Gitterdiffusion zwischen Korngrenzaustritt und Sinterhalsansatz	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot l_P$ $\pi \cdot (y_1 + y_6) \cdot l_Q$
V_P, V_Q	Oberflächendifffusion zwischen Sinterhalsansatz und Partikel	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot \delta_o$ $2 \cdot \pi \cdot y_6 \cdot \delta_o$
VI_P, VI_Q	Volumen- bzw. Gitterdiffusion zwischen Sinterhalsansatz und Partikel	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot l_P$ $2 \cdot \pi \cdot y_6 \cdot l_Q$

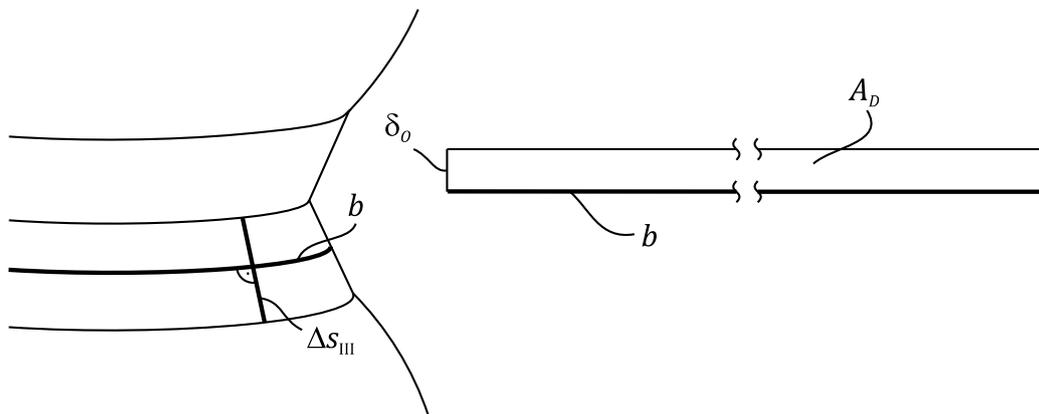


Abbildung 10: Angenommener Diffusionsquerschnitt für Oberflächen diffusion entlang der Halskontur

Materialschwund oder -zuwachs und damit eine Änderung des Volumens in den einzelnen Regionen des Partikelpaares ergeben sich aus der Bilanz der Zu- und Abströme durch die entsprechenden Diffusionspfade. Jede Region ist mit einer unabhängigen Variablen der geometrischen Approximation verknüpft, so dass im Umkehrschluss jede Variable von Volumenänderungen in der ihr zugeordneten Region abhängig ist. Da diese Abhängigkeit von ausschließlicher Natur ist, kann unter Anwendung der Kettenregel die Zeitableitung des geometrischen Zustandsvektors spezifiziert werden. Für die einzelnen Variablen ergibt sich:

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{dy_i}{dV_i} \cdot \frac{dV_i}{dt} \quad (4.7)$$

Die Zeitableitung des Volumens in einer Region entspricht dabei der o.g. Bilanz der Zu- und Abströme. Die Ableitung der Variablen nach dem zugeordneten Volumen ist als Reziprok der partiellen Ableitung

des gesamten Volumens des Modells nach der jeweiligen Variablen leichter zugänglich, so dass der Zustand und seine Zeitableitung wie folgt definiert sind:

$$\Theta = (y_1 \ y_2 \ y_3 \ y_4 \ y_5 \ y_6 \ y_7)^T \quad (4.8)$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = \begin{pmatrix} dy_1/dt \\ dy_2/dt \\ dy_3/dt \\ dy_4/dt \\ dy_5/dt \\ dy_6/dt \\ dy_7/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\dot{V}_{IP} + \dot{V}_{IIP} + \dot{V}_{IIIIP} + \dot{V}_{IVP} + \dot{V}_{IQ} + \dot{V}_{IIQ} + \dot{V}_{IIIQ} + \dot{V}_{IVQ}) / (\partial V / \partial y_1) \\ (-\dot{V}_{VIP} - \dot{V}_{VP}) / (\partial V / \partial y_2) \\ (-\dot{V}_{IIIIP} - \dot{V}_{IVP} + \dot{V}_{VIP} + \dot{V}_{VP}) / (\partial V / \partial y_3) \\ (-\dot{V}_{IP} - \dot{V}_{IIP}) / (\partial V / \partial y_4) \\ (-\dot{V}_{VIQ} - \dot{V}_{VQ}) / (\partial V / \partial y_5) \\ (-\dot{V}_{IIIQ} - \dot{V}_{IVQ} + \dot{V}_{VIQ} + \dot{V}_{VQ}) / (\partial V / \partial y_6) \\ (-\dot{V}_{IQ} - \dot{V}_{IIQ}) / (\partial V / \partial y_7) \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

4.3 Die Transportgleichung

Für den Materialtransport durch Diffusion entlang der vorgegebenen Pfade wird Gleichung (3.3) zugrunde gelegt. Unter Voraussetzung einer über einen Diffusionsquerschnitt A_D homogenen Teilchenstromdichte ergibt sich, multipliziert mit dem Teilchenvolumen Ω , der gesuchte Volumenstrom:

$$\dot{V} = -n \cdot A_D \cdot \Omega \cdot \frac{D}{k_B \cdot T} \cdot \nabla \mu \quad (4.10a)$$

Die eindimensionale Betrachtung ist für das Modell hinreichend, da die Pfade abhängig von der Geometrie festgelegt sind und sich nicht erst in Folge lokaler Unterschiede im chemischen Potential einstellen. Der Gradient im chemischen Potential wird durch einen Differenzenquotient ersetzt, so dass die Unterschiede in den chemischen Potentialen der jeweiligen Regionen, die durch einen Diffusionspfad verbunden sind, auf dessen Pfadlänge Δs bezogen werden.

$$\dot{V} = -n \cdot A_D \cdot \Omega \cdot \frac{D}{k_B \cdot T} \cdot \frac{\Delta \mu}{\Delta s} \quad (4.10)$$

4.4 Berechnung des lokalen chemischen Potentials

In der im Folgenden vorgestellten Berechnung des lokalen chemischen Potentials liegt der größte Unterschied zu den übrigen Modellen dieser Klasse. Erstmals wird eine Bestimmung der Diffusionsströme anhand der lokalen Unterschiede im chemischen Potential durchgeführt, ohne dafür Krümmungen oder Spannungen bzw. deren Gradienten heranzuziehen. Insbesondere in der Kontaktkorn-grenze müssen nunmehr keine Annahmen für Randbedingungen, die für eine Quantifizierung innerer Spannungsverläufe erforderlich sind, gemacht werden.

Das chemische Potential einer Komponente kann als partielle Ableitung der freien Energie F_H des Gesamtsystems nach der Stoffmenge bzw. Teilchenzahl N dieser Komponente definiert werden. Für ein Ein-Stoff-System folgt:

$$\mu = \frac{\partial F_H}{\partial N} \quad (4.11)$$

Die freie Grenzflächenenergie wird als Maß der freien Energie des betrachteten Systems identifiziert. Es wird über alle Grenzflächenelemente mit der jeweiligen spezifischen freien Energie integriert. Die Grenzflächen des Modells sind die Kontaktkorngrenze und die Oberfläche, entsprechend dem Ansatz von Pan et al. [72], kann über beide Grenzflächen separat integriert werden:

$$F_H = \int_{A_K} \gamma_K \, dA_K + \int_{A_O} \gamma_O \, dA_O \quad (4.12a)$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Atomare Struktur der Grenzflächen unveränderlich ist, und damit auch die spezifischen Grenzflächenenergien. Aufgrund der vereinfachenden Annahme homogener Materialeigenschaften, und damit ortsinvarianter spezifischer Korngrenzenergie γ_K und spezifischer Oberflächenenergie γ_O , erhält man wie Kellet et al. [35]:

$$F_H = \gamma_K \cdot A_K + \gamma_O \cdot A_O \quad (4.12)$$

Die Teilchenströme im Modell führen zu einer Änderung der Geometrie und somit zu einer Änderung der Flächeninhalte der Grenzflächen. Diese sind also von der Teilchenzahl abhängig. Das chemische Potential berechnet sich damit, wie folgt:

$$\mu = \gamma_K \cdot \frac{\partial A_K}{\partial N} + \gamma_O \cdot \frac{\partial A_O}{\partial N} \quad (4.13a)$$

Lokal ist das chemische Potential abhängig von lokalen Änderungen der Teilchenzahl:

$$\mu_i = \gamma_K \cdot \frac{\partial A_K}{\partial N_i} + \gamma_O \cdot \frac{\partial A_O}{\partial N_i} \quad (4.13)$$

Für Feststoffe lässt sich einer Teilchenzahl ein Volumen zuordnen. Werden die Einflüsse von Druck und Temperatur als vernachlässigbar angesehen, gilt:

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \Omega \quad (4.14)$$

Damit lassen sich die Ableitungen nach der Teilchenzahl in Gleichung (4.13) in Ableitungen nach dem Volumen überführen. Das lokale chemische Potential erscheint dann als:

$$\mu_i = \left(\gamma_K \cdot \frac{\partial A_K}{\partial V_i} + \gamma_O \cdot \frac{\partial A_O}{\partial V_i} \right) \cdot \Omega \quad (4.15a)$$

Es zeigt sich eine ausschließlich von der Geometrie abhängige Formulierung, die unter Anwendung der Kettenregel die Berechnung der partiellen Ableitungen über die Modellparameter ermöglicht:

$$\mu_i = \left(\gamma_K \cdot \frac{\partial A_K}{\partial y_i} + \gamma_o \cdot \frac{\partial A_o}{\partial y_i} \right) \cdot \frac{\Omega}{\partial V / \partial y_i} \quad (4.15)$$

4.5 Anfangswertproblem

Unter der Voraussetzung, dass die Temperatur eine ausschließlich von der Zeit abhängige Funktion ist und mit der Vereinfachung, dass innerhalb des Modells kein Temperaturgradient auftritt, sind alle von der Temperatur abhängigen Parameter des Modells ebenfalls Funktionen der Zeit. Mit der Festlegung einer Anfangsgeometrie ist somit ein vektorwertiges Anfangswertproblem erster Ordnung formuliert:

$$\Theta(t_0) = \Theta_0, \quad \frac{d\Theta}{dt} = f(t, \Theta(t)) \quad (4.16)$$

Wird im Folgenden von einer Simulation mit diesem Modell gesprochen, ist damit gemeint, dass das Anfangswertproblem mit dem klassischen Runge-Kutta-Verfahren, unter Verwendung einer Schrittweitensteuerung gelöst wird. Alle Ableitungen, die während der Simulation berechnet werden müssen, werden durch entsprechende Differenzenquotienten approximiert.

4.6 Diskussion der Modellentwicklung

Entwickelt wurde ein thermodynamisch fundiertes und dennoch einfaches Modell, das alle wesentlichen Funktionalitäten der vorhandenen Zwei-Partikel-Modelle vereint und dabei bisherige Schwierigkeiten umgeht.

Fortgeschrittene Zwei-Partikel-Modelle mit vorgegebenen Diffusionspfaden (siehe z.B. [29], [39]) bemühen zur Berechnung des Volumenstroms aus der Kontaktregion einen Spannungsverlauf, während der Materialtransport durch Oberflächendiffusion mit Hilfe von Krümmungsgradienten bestimmt wird. Zur Bestimmung des Materialstroms aus der Kontaktregion sind dabei schwer prüfbare Annahmen unumgänglich und bei der Bestimmung der Konturänderung eine hinreichende Approximation der Oberflächengeometrie erforderlich. Beide Erfordernisse entfallen im neuen Modell. Die Triebkraft aller Diffusionsmechanismen ist aus thermodynamischer Sicht der Unterschied im chemischen Potential benachbarter Gebiete. Die hier vorgestellte Formulierung zur Berechnung des lokalen chemischen Potentials kommt ohne die explizite Berechnung von Spannungen oder Krümmungen aus und stellt zugleich sicher, dass Materialströme bei Erreichen eines Gleichgewichts zum Erliegen kommen.

Die geometrische Modellierung erlaubt die Simulation der Sinterhalsentwicklung auch zwischen unterschiedlich großen Partikeln. Die einfache Approximation reduziert den Sinterhals dabei auf wenige geometrische Freiheiten; neben der Kontaktkorngrenze mit ihrem Austritt an die Oberfläche kann sich, am Übergang vom Sinterhals in den Partikel, eine Unterschneidung frei entwickeln. Hierdurch wird, als Fortschritt gegenüber dem Modell von Johnson [25], eine Umkehr der Transportrichtung

entlang der Halskontur möglich. Das Modell ist dadurch in der Lage, auch den von Swinkels und Ashby [11] vorgeschlagenen Umverteilungsmechanismus abzubilden.

Die Partikelbewegung zur Modellierung der Schrumpfung beruht im entwickelten Modell auf derselben Annahme wie bei [25]–[27], [29], [36], [39]. Es wird davon ausgegangen, dass Material, das von entsprechenden Transportmechanismen aus der Kontaktregion entfernt wird, unverzüglich durch eine Partikelbewegung in Richtung Kontaktkorngrenze ausgeglichen wird. Solange Volumendiffusion in Relation zu den Grenzflächendifusionsvorgängen sehr langsam abläuft, ist diese vereinfachende Annahme gerechtfertigt. Unter bestimmten Umständen ist es allerdings denkbar, dass Leerstellen, die entstehen, wenn Atome sich in Richtung Kontaktfläche bewegen, auch durch Platzwechsel mit Atomen aus dem unmittelbar angrenzenden Partikelvolumen gefüllt werden. Ein derartiger Diffusionsstrom wird bei PFM-Modellen beobachtet, bei denen auf die Modellierung einer Starrkörperbewegung der Partikel verzichtet wird.

Des Weiteren ist anzumerken, dass durch die stark vereinfachte Approximation der Halskontur, für den theoretischen Fall des ausschließlichen Auftretens von Korngrenzdifusion als Transportmechanismus, widersprüchliches Verhalten erwartet werden muss; Materialstrom aus der Kontaktregion ändert den Halsradius und damit immer auch den Verlauf der Mantellinien der beiden Kegelstümpfe, die den Sinterhals repräsentieren. Als Folge der Modellierung wirkt sich die Korngrenzdifusion, zumindest im Bereich der Mantelflächen, immer auch auf die Oberfläche aus. Bis zum Verschwinden des Gradienten im chemischen Potential ist die Bildung einer Wulst möglich. Bei Ausgangszuständen mit nur kleinen Unterschieden zwischen den Radien der Kegelstümpfe und sinnvollen Werten für die spezifischen Grenzflächenenergien ist deren Volumen aber, in Relation zum Modellvolumen, klein. Daher werden die Auswirkungen des Effekts, bis zum von Pino-Munoz et al. [43] als Grenze der Gültigkeit analytischer Modelle abgeschätztem relativen Halsradius von ca. 0,3, als vernachlässigbar angenommen.

Ebenso als unproblematisch werden die Annahmen über Pfadlängen oder Diffusionsquerschnitte eingeschätzt. Sie sind bei allen Modellen mit vorgegebenen Diffusionspfaden nötig; Abweichungen von den realen Verhältnissen werden höchstens in der Größe der angenommenen Längen und Flächen erwartet.

Eine Validierung anhand experimentell ermittelter Daten aus der Literatur wird im Folgenden herangezogen, um diese positive Einschätzung der Eignung des Modells zur Simulation der Mikrostrukturentwicklung durch beobachtetes Verhalten zu bestätigen.

5 Untersuchung des Modellverhaltens anhand von Sinterdaten aus der Literatur

Die Eignung des entwickelten Modells zur Simulation der Sinterhalsentwicklung, charakterisiert durch Schrumpfung $\Delta L / L_0$ und relativen Halsradius x / r , also das Verhältnis vom Radius des Sinterhalses zum Radius des Partikels [7], ist anhand geeigneter Experimente zu überprüfen. Als geeignet erscheinen Experimente, die zunächst eine gute Übereinstimmung mit der geometrischen und stofflichen Approximation aufweisen und des Weiteren einen sehr geringen Einfluss durch Effekte, die im Modell vernachlässigt werden, erwarten lassen. Für eine erste Validierung des Modells werden Sinterdaten herangezogen, die von Kingery und Berg [12] und Wilson und Shewmon [73] veröffentlicht wurden.

Die Selbstdiffusion an Oberflächen und in Korngrenzen ist nur bedingt zugänglich; die Diffusionskoeffizienten beider Mechanismen unterliegen großen Schwankungen durch äußere Einflüsse. Surholt und Herzig [2] konnten durch Verunreinigungen hervorgerufene Unterschiede bei der Korngrenz-Selbstdiffusion feststellen, der nicht zu vernachlässigende Einfluss der Atmosphäre auf die Oberflächendiffusion wurde von Rhead [3] am Beispiel von Silber gezeigt.

Ohne Kenntnis der wahren Diffusionskoeffizienten des von Kingery und Berg [12] bzw. von Wilson und Shewmon [73] verwendeten Materials ist eine direkte Validierung des Modells nicht möglich. Aufgrund dieser Voraussetzungen wird ein indirekter Eignungsnachweis geführt. Mit variierenden Diffusionskoeffizienten werden die Experimente simuliert. Für die unterschiedlichen Sintertemperaturen werden, auf einem Raster von möglichen Koeffizienten, Parameter kombiniert und die Übereinstimmung des simulierten Sinterverhaltens mit dem Experiment ausgewertet. Anhand der besten gefundenen Koeffizienten wird dann eine Bewertung der Modellplausibilität vorgenommen.

5.1 Materialparameter für Kupferpartikel

In Tabelle 2 sind, abgesehen von den Selbst-Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzdiffusion, die Materialparameter von Kupfer aufgeführt, die in den Simulationen zur Modellvalidierung Anwendung finden. Als Atomvolumen ist vereinfachend der Quotient aus Atommasse und der Dichte des Materials angenommen. Für die Dicke der Grenzflächen sind eine Atomlage für die Oberfläche und drei Atomlagen für die Kontaktkorngrenze angenommen. Die Höhe einer Lage von Atomen entspricht der Kantenlänge eines Würfels mit dem Volumen eines Atoms.

Die Werte für die Dichte mobiler Teilchen in den Grenzflächen wurden auf Basis folgender Überlegungen abgeschätzt: In Korngrenzen entsteht durch die vom regulären Kristallgitter abweichende Teilchenanordnung ein Überschussvolumen, das zur Abschätzung der Dichte mobiler Teilchen als Leerstellenvolumen interpretiert werden kann. Hierfür wird angenommen, dass analog zur Gitter-Selbstdiffusion Platzwechsel mit Leerstellen für den Transport der Teilchen verantwortlich sind und daher die Dichte der Leerstellen äquivalent zur Dichte mobiler Teilchen ist. Für die Oberfläche wurde angenommen, dass der Wert signifikant größer als in einer Korngrenze sein muss, sich der Materialstrom

bei einem volumetrischen Anteil mobiler Teilchen von 50% jedoch kaum mehr von viskosem Fließen unterscheiden lässt.

Tabelle 2: Für die Simulationen verwendete Materialeigenschaften von Kupfer

Symbol	Bedeutung	Wert
Ω	Atomvolumen aus Dichte und Atommasse	$1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
γ_K	Spezifische Korngrenzenergie	0.55 J/m^2 [74]
γ_O	Spezifische Oberflächenenergie	1.78 J/m^2 [74]
δ_K	Dicke der Korngrenze	0.69 nm
δ_O	Dicke der Oberfläche	0.23 nm
n_K	Dichte mobiler Teilchen in der Korngrenze	$4.24 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
n_O	Dichte mobile Teilchen in der Oberfläche	$16.95 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
H_L	Bildungsenthalpie von Leerstellen	1.0 eV [75]
D_{V0}	Frequenzfaktor der Volumendiffusion	$6.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [10]
Q_V	Aktivierungsenergie der Volumendiffusion	207 kJ/Mol [10]

Das Überschussvolumen von Korngrenzen ergibt sich aus der Korngrenzexpansion. Steyskal et al. [76] haben ca. 0,034 nm als Wert der Korngrenzexpansion e_K von Großwinkel-Korngrenzen in Nickel experimentell bestimmt. Die Korngrenzexpansion ist definiert als partielle Ableitung des Volumens nach der Korngrenzfläche:

$$e_K = \frac{\partial V}{\partial A_K} \quad (5.1)$$

Für Nickel im festen Zustand beträgt die Atommasse ca. $9,75 \times 10^{-26} \text{ kg}$. Bei einer Dichte von 8908 kg/m^3 lässt sich daraus ein Volumen von ca. $1,1 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ je Atom ableiten. Unter der Annahme von drei Atomlagen als Korngrenzdicke ergibt sich ein volumetrischer Anteil der Leerstellen an der Korngrenze von 5%, errechnet als Quotient von Korngrenzexpansion zur Korngrenzdicke, mit dem Leerstellenvolumen V_L in der Korngrenze, bezogen auf das Korngrenzvolumen V_K :

$$\frac{V_L}{V_K} = \frac{\partial V}{\partial A_K} \cdot \frac{A_K}{\delta_K \cdot A_K} = \frac{\partial V}{\partial A_K} \cdot \delta_K^{-1} = \frac{e_K}{3 \cdot \sqrt[3]{\Omega}} \quad (5.2)$$

Der für Nickel berechnete Wert wird auf Kupfer übertragen, und es wird angenommen, dass der Größenunterschied von Leerstellen und Atomen vernachlässigbar klein ist. Die Dichte mobiler Teilchen in der Korngrenze n_K ist dann das Produkt des volumetrischen Anteils der Leerstellen mit der theoretischen Teilchendichte:

$$n_K = \frac{V_L}{V_K} \cdot \frac{1}{\Omega} \quad (5.3)$$

Anhand des volumetrischen Anteils von 5% in der Korngrenze, wurde für die Oberfläche ein volumetrischer Leerstellen-Anteil von 20% geschätzt ($5\% < 20\% < 50\%$).

5.2 Simulationen auf Grundlage in der Literatur verfügbarer Daten

Die durchzuführenden Simulationen ergeben sich nun aus den zur Verfügung stehenden Daten. Sowohl Kingery und Berg [12] als auch Wilson und Shewmon [73] untersuchten das Halswachstum und die Schrumpfung von aneinandergereihten, sphärischen Kupferpartikeln. Die verwendeten Partikel weisen eine einheitliche Größe auf und wurden bei verschiedenen Temperaturen isotherm gesintert. Kingery und Berg [12] werteten die Schrumpfung und das Halswachstum in einem umgebauten Mikroskop in situ aus, während Wilson und Shewmon [73] den Sinterprozess unterbrachen, um die jeweiligen Messungen durchzuführen.

Kingery und Berg [12] untersuchten Kupferpartikel mit einem Durchmesser von etwa 100 μm bei Temperaturen von 1223 K, 1273 K und 1323 K und veröffentlichten kombinierte Halswachstums- und Schrumpfungdaten für die beiden niedrigeren Sintertemperaturen. Für die Sintertemperatur von 1323 K finden sich in [12] lediglich Halswachstumsdaten.

Wilson und Shewmon [73] geben die Schrumpfung für sphärische Partikel mit einem Durchmesser von etwa 145 μm an, die bei Temperaturen von 923 K, 1023 K, 1123 K und 1223 K gesintert wurden. Das Halswachstum wird für Sintertemperaturen von 1223 K und 1293 K angegeben, wobei hier, zur Bestätigung von Herrings scaling law, zusätzlich Daten für unterschiedliche Partikeldurchmesser zwischen 100 μm bis 300 μm erhoben wurden. Daten, die sowohl Schrumpfung als auch Halswachstum erfassen, werden in [73] für Partikel mit einem Durchmesser von 145 μm und Sintertemperaturen von 1023 K und 1223 K angegeben.

Die Werte und die Fehler für die Schrumpfung und den relativen Halsradius wurden in den logarithmisch skalierten Diagrammen aus [12] und [73] von Hand gemessen. Zu den einzelnen Temperaturen liegen so unterschiedlich viele Messpunkte vor, die den realen Sinterverlauf beschreiben.

Unter der Annahme, dass die Daten keine weiteren Verfälschungen als die angegebenen Fehler aufweisen und dass das Simulationsmodell eine gute Approximation der Wirklichkeit darstellt, wird eine Simulation mit den wahren Werten der beiden unbekannt Diffusionskoeffizienten einen Sinterverlauf ergeben, der mit den Messpunkten gut übereinstimmt. Für jeden experimentellen Sinterverlauf bzw. jede Sintertemperatur spannen die beiden Diffusionskoeffizienten einen zweidimensionalen Raum auf, in dem deren wahre Werte durch einen Punkt repräsentiert sind.

Für die Modellvalidierung wird nun ein Maß U für die Übereinstimmung von simuliertem und experimentell ermitteltem Sinterverlauf eingeführt, um beliebigen Punkten dieses Raumes einen Wert zuzuweisen. Kleine Werte von U weisen dabei auf geringe Abweichungen also eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment hin.

$$U = \sqrt{\frac{\sum_{N_x} \left(\frac{X_{Exp} - X_{Sim}}{X_{Exp\ Ende}} \right)^2}{N_x}} \quad (5.4)$$

Gleichung (5.4) ist intuitiv aus dem euklidischen Abstand zwischen Simulation und Experiment entwickelt. Mit N_X ist die Anzahl der Messpunkte des jeweiligen Sinterexperiments bezeichnet. Im Unterschied zum euklidischen Abstand wird die Abweichung des simulierten Wertes X_{Sim} vom gemessenen Wert X_{Exp} auf den letzten gemessenen Wert $X_{Exp\ Ende}$ der jeweils betrachteten Größe, also entweder Schrumpfung oder relativer Halsradius normiert. Mit diesem relativen Abstand soll der gleichmäßigen Gewichtung beider Größen Rechnung getragen werden. Zudem wird ein Divergieren von Simulation und Experiment stärker bestraft als eine gleichbleibende Abweichung. Sowohl Schrumpfung als auch Relativer Halsradius der vorliegenden experimentellen Daten beginnen zwangsläufig bei Werten nahe 0 und sind in aller Regel durch eine monoton steigende Funktion beschrieben. Der Bezug auf die Anzahl der Messwerte kann eine Vergleichbarkeit von Experimenten mit unterschiedlich vielen Messpunkten herstellen.

Für ein beliebiges Experiment kann die Simulation mit allen Parametern als Funktion verstanden werden, so dass das Simulationsergebnis nur noch von den beiden angewandten Diffusionskoeffizienten abhängig ist:

$$X_{Sim} = f(D_O, D_K) \rightarrow U_1 = f(D_O, D_K) \quad (5.5)$$

Für ein Experiment bzw. eine Sintertemperatur wird im Bereich plausibler Diffusionskoeffizienten ein Raster mit logarithmischer Teilung untersucht, so dass der Graph von U als Konturplot dargestellt werden kann. Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Form des Graphen von U bezüglich der verfügbaren Daten. In den untersuchten Bereichen lassen sich ausgeprägte Minima nur erkennen, wenn sowohl die Schrumpfung als auch der relative Halsradius für die Übereinstimmung herangezogen werden können (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 12 und zur umfassenderen Betrachtung Abbildung 31 bis Abbildung 37 im Anhang).

Die Validierung des Modells ergibt sich nun aus dem Bild der Übereinstimmungen in einer 3D-Arrheniusdarstellung mit den natürlichen Logarithmen der Diffusionskoeffizienten als X- und Y-Achse und dem Kehrwert der Temperatur in Z-Richtung (Abbildung 11 und Abbildung 12). Für beide Datenquellen zeigt sich, dass sich die Bereiche mit guter Übereinstimmung durch eine Gerade verbinden lassen. In der gewählten Darstellung wird das von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern erwartete Arrhenius-Verhalten (Gleichung (5.6)) mit einem Frequenzfaktor D_{i0} und einer Aktivierungsenergie Q_i deutlich. Mit R ist, wie üblich, die universelle Gaskonstante bezeichnet:

$$D_i = D_{i0} \cdot e^{-\frac{Q_i}{R \cdot T}} \quad (5.6)$$

Die Gerade in der 3D-Arrheniusdarstellung aus Abbildung 11 entspricht folgenden Diffusionskoeffizienten für Korngrenz- und Oberflächen-Selbstdiffusion:

$$D_O \approx 7,0 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{370 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}, \quad D_K \approx 2,7 \times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{500 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}$$

Zu den Experimenten von Wilson und Shewmon wurden folgende Werte gefunden:

$$D_o \approx 5,9 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{290 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}, \quad D_K \approx 1,2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{260 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}$$

Sie entsprechen der Geraden in der 3D-Arrheniusdarstellung in Abbildung 12. Obwohl Wilson und Shewmon genau wie Kingery und Berg für ihre Untersuchungen Kupfer verwendeten, ergeben sich aus den veröffentlichten Daten unterschiedliche Materialeigenschaften. Johnson [25] führt dies auf die unterschiedliche Handhabung der Proben während der Experimente zurück. Diese mögliche Ursache wird in der vorliegenden Arbeit außer Acht gelassen. Es wird hingegen angenommen, dass unterschiedliche Reinheitsgrade des verwendeten Materials und die individuelle Atmosphäre der Sinteröfen ausreichen, um die Abweichungen zu erklären.

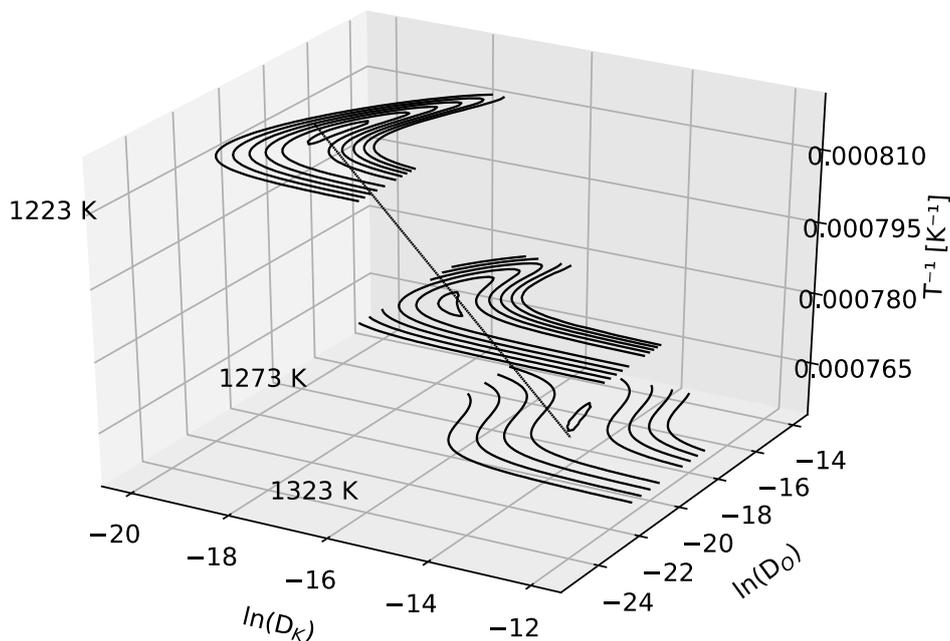


Abbildung 11: 3D-Arrheniusdarstellung der Übereinstimmung U für die Experimente von Kingery und Berg. Die Gerade repräsentiert die Diffusionskoeffizienten von Korngrenz- und Oberflächendiffusion

Um jeweils die Gerade der besten Übereinstimmungen und damit die oben angeführten Diffusionskoeffizienten zu finden, werden die Rasterpunkte der jeweils beiden Ebenen, für die die Funktionswerte von U aus Schrumpfung und relativem Halsradius ermittelt wurden, verwendet. Alle Punkte einer Ebene, die für U einen Wert unterhalb eines Schwellenwertes (abhängig von der jeweiligen Ebene zwischen 0,05 und 0,08) aufweisen, werden mit allen Punkten der anderen Ebene, für die das gleiche gilt, durch eine Gerade verbunden. Für alle Schnittpunkte der Geraden mit den übrigen Ebenen werden die Werte für die Übereinstimmungen durch lineare Interpolation ermittelt. Die Diffusionskoeffizienten entsprechen nun jener Geraden, welche die kleinste Summe der quadrierten Übereinstimmungswerte aufweisen kann. Eine weitere Optimierung, mit noch geringeren Abweichungen als Ziel, wurde aufgrund der erkennbar guten Ergebnisse nicht in Betracht gezogen.

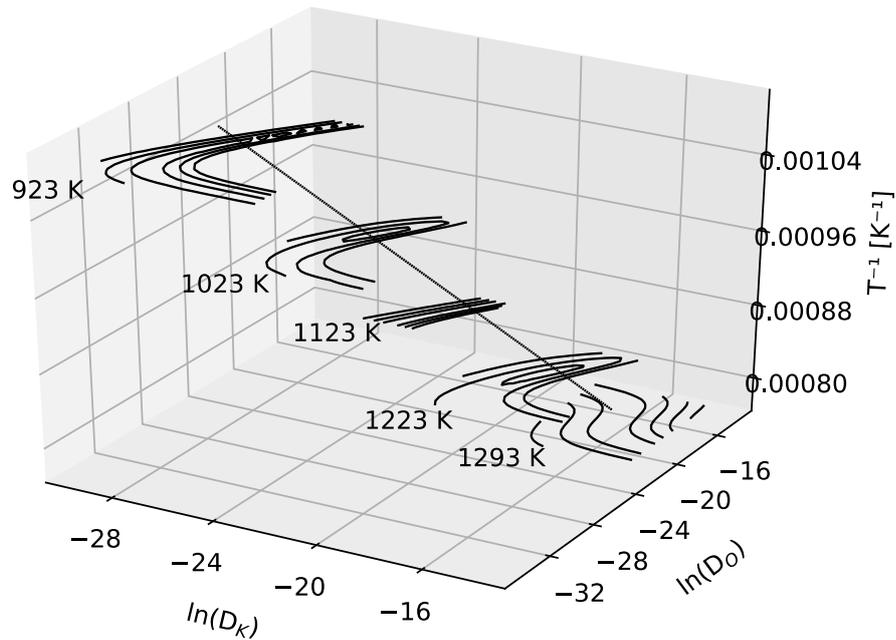


Abbildung 12: 3D-Arrheniusdarstellung der Übereinstimmung U für die Experimente von Wilson und Shewmon. Die Gerade repräsentiert die Diffusionskoeffizienten von Korngrenz- und Oberflächendiffusion

Zur Verdeutlichung der Eignung von U als Maß der Übereinstimmung, finden sich die mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten berechneten Sinterverläufe und die Messwerte von Kingery und Berg [12] in Abbildung 39 bis Abbildung 41 im Anhang. Abbildung 42 bis Abbildung 46 im Anhang zeigen entsprechende Verläufe für die Diffusionskoeffizienten, die mit den Daten aus [73] bestimmt wurden.

5.3 Exponenten-Gesetze

Wie der Vergleich von Simulationen mit Experimenten, die von Wilson und Shewmon [73] mit unterschiedlichen Partikelgrößen durchgeführten wurden, zeigt, liefern die gefundenen Werte der Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Partikelgröße gute Übereinstimmungen (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14). Die Steigung des relativen Halsradius in der doppelt logarithmischen Darstellung entspricht einem Exponenten von ca. $1/7$ (vgl. Gleichung (3.40)). In den aktuellen Arbeiten [77] und [46] wird aus den Exponenten des für isothermes Sintern durch eine Potenzfunktion angenäherten Zeitverhaltens, unter Berufung auf beispielsweise [65], [68] oder [23] und [10], auf den dominierenden Transportmechanismus rückgeschlossen. Der hier gefundene Wert entspräche bei dieser Vorgehensweise einem von Oberflächendiffusion dominierten Wachstum des Durchmessers des Sinterhalses.

Eine Vergleichende Simulation zeigt allerdings, dass der Zusammenhang zwischen Exponent und dominierendem Transportmechanismus nicht eineindeutig ist: Isothermes Sintern von $60 \mu\text{m}$ großen Kupferpartikeln wird für eine Temperatur von 1248 K und eine Sinterdauer von 10 Stunden simuliert. Dabei werden einmal die Diffusionskoeffizienten verwendet, die sich aus den Daten von Kingery und Berg [12] ergeben und einmal die Diffusionskoeffizienten aus den Daten von Wilson und Shewmon [73].

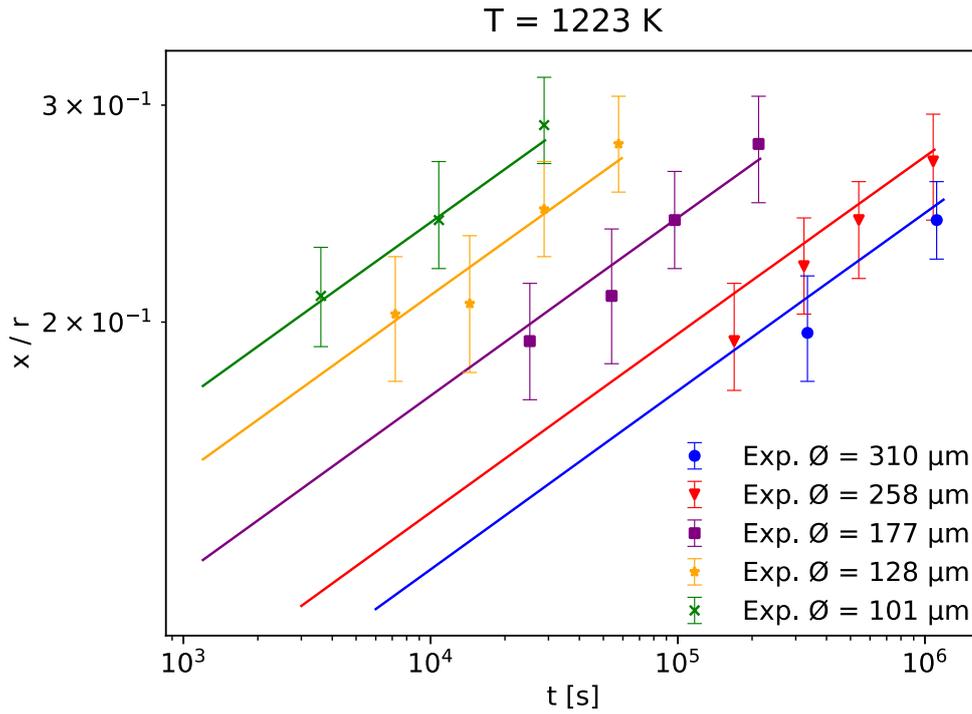


Abbildung 13: Entwicklung des relativen Halsradius für unterschiedliche Partikeldurchmesser bei einer Sinter-temperatur von 1223 K

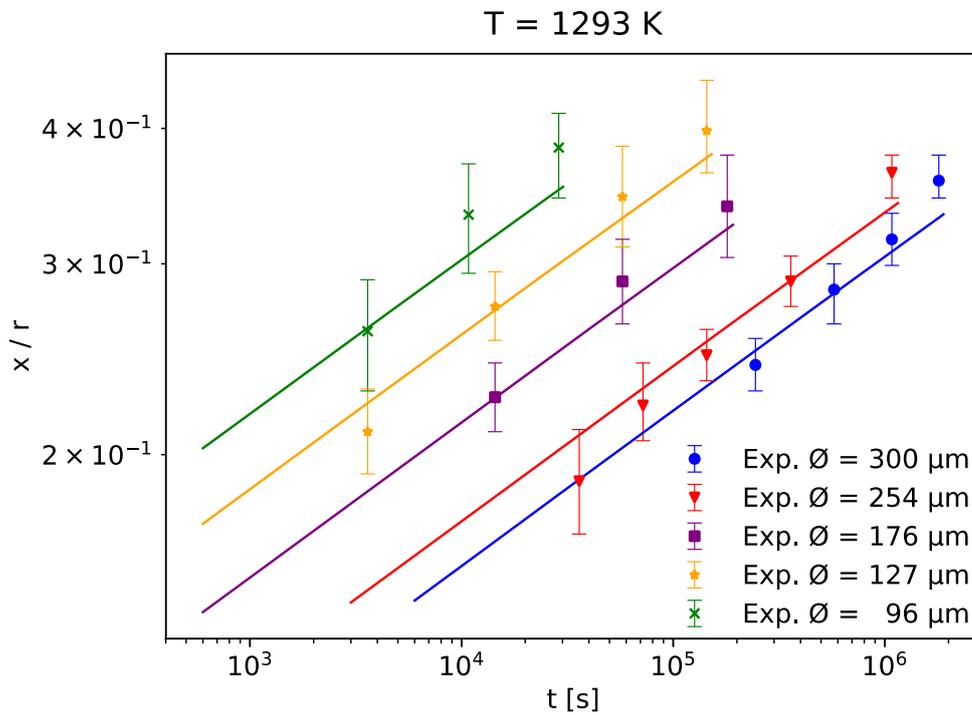


Abbildung 14: Entwicklung des relativen Halsradius für unterschiedliche Partikeldurchmesser bei einer Sinter-temperatur von 1293 K

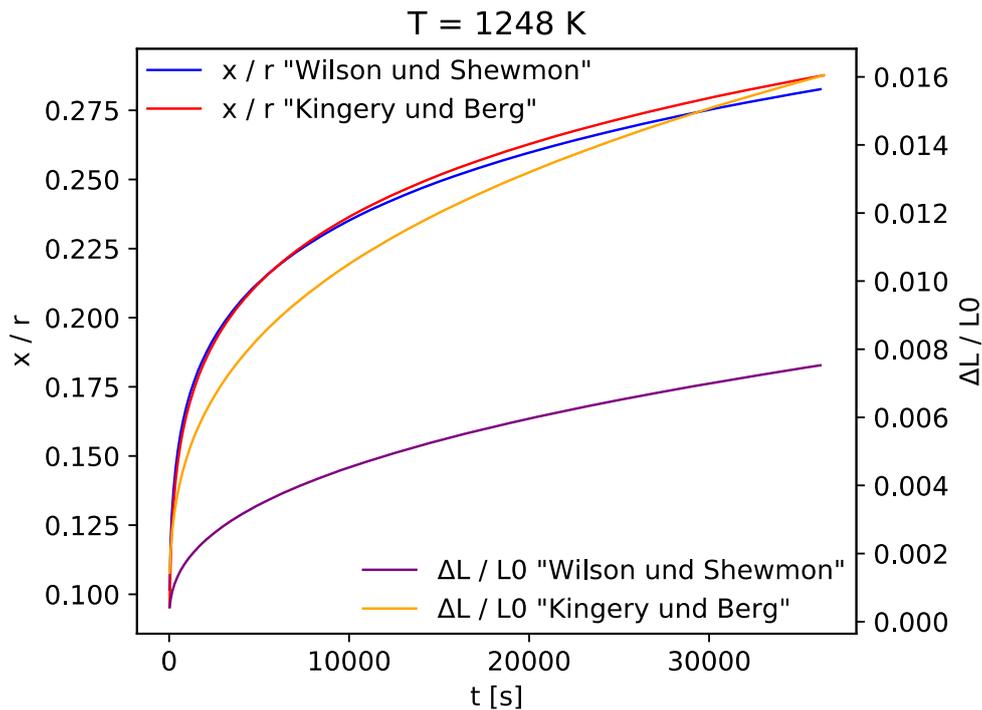


Abbildung 15: Entwicklung der Schrumpfung und des relativen Halsradius mit den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in einer Vergleichenden Simulation

Wie in Abbildung 15 zu erkennen, unterscheiden sich die Verläufe des relativen Halsradius kaum, was für beide Parametersätze zu einem nahezu gleichen Exponenten führt. Die Schrumpfung weist demgegenüber signifikante Unterschiede auf. Während aufgrund der geringen Schrumpfung bei Anwendung der „Wilson und Shewmon“-Koeffizienten die Dominanz der Oberflächendiffusion bestätigt wird, zeigt die doppelt so große Schrumpfung unter Anwendung der anderen beiden Diffusionskoeffizienten, dass das Halswachstum merklich bzw. ausschließlich durch Korngrenzdifusion gespeist wird. Die Diffusionskoeffizienten, die anhand der Daten von Kingery und Berg [12] ermittelt wurden, bewirken eine Umkehr des Volumenstroms entlang des Diffusionspfades *III* (Abbildung 16) und somit einen Materialtransport weg von der Kontaktkorngrenze. Es trägt also kein Material mit Ursprung an der Oberfläche zum an der Kontaktkorngrenze gemessenen Halsradius bei. Diese, hier zu beobachtende Stromrichtung entspricht dem von Swinkels und Ashby [11] spezifizierten Umverteilungsmechanismus. Der große Materialstrom, der aus der Kontaktfläche strömen muss, um einen für diesen Mechanismus notwendigen negativen Gradienten des chemischen Potentials in Richtung des Halsansatzes zu verursachen, wird durch ein relativ schnelles Anwachsen des Sinterhalsdurchmessers durch Korngrenzdifusion erklärt. Der Umverteilungsmechanismus fördert das aus der Kontaktfläche austretende Material in Richtung Halsansatz, womit die Vergrößerung des chemischen Potentials durch

Materialanlagerung am Kontaktflächenumfang verlangsamt wird. Hierdurch wird wiederum der Materialtransport aus der Kontaktfläche und damit die Zentrumsannäherung bzw. Schrumpfung begünstigt.

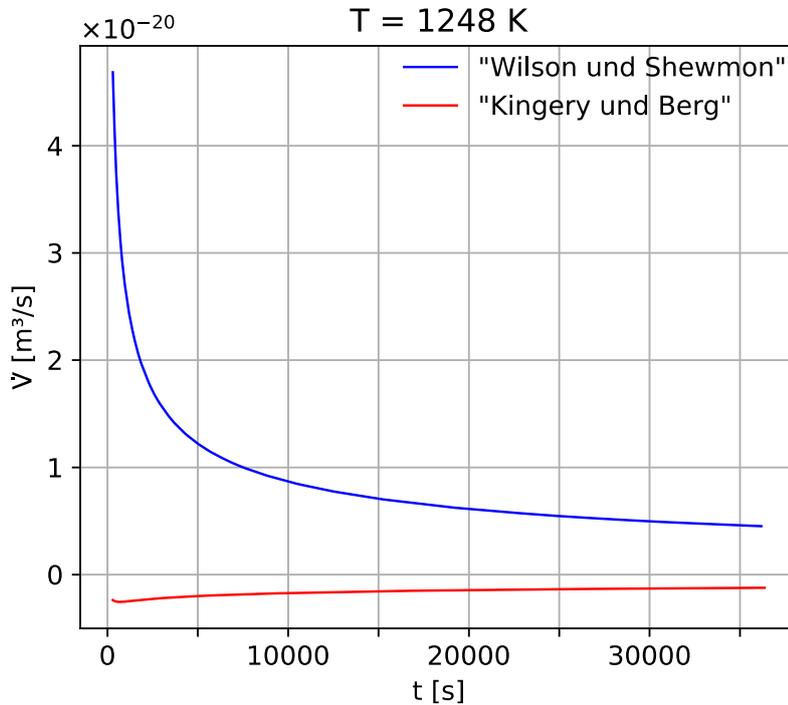


Abbildung 16: Diffusionsstrom entlang der Halskontur

5.4 Diskussion der Untersuchung

Anhand von experimentellen Daten aus der Literatur wurde eine Validierung des Modellverhaltens vorgenommen. Die guten Übereinstimmungen der simulierten Entwicklung des Partikelpaares, bezogen auf die experimentell ermittelten Daten zum Halswachstum und zur Zentrumsannäherung für beide Datenquellen, belegen, dass die modellierten Mechanismen geeignet sind, reales Verhalten wiederzugeben. Die simulierten Verläufe liegen mit wenigen Ausnahmen innerhalb der in den Datenquellen angegebenen Fehlerbalken. Die Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzdiffusion sind für das von Wilson und Shewmon [73] verwendete Material anhand der Sinterdaten von $145 \mu\text{m}$ großen Partikeln bestimmt worden. Die guten Übereinstimmungen, die sich auch für die Entwicklung des relativen Halsradius bei anderen Partikeldurchmessern darstellen, belegen, dass zumindest für die untersuchten Partikelgrößen keine Skaleneffekte aufgrund der gewählten Approximation der Geometrie zu erwarten sind.

Besonders bemerkenswert ist, dass diese guten Übereinstimmungen für die untersuchten Sintertemperaturen mit Diffusionskoeffizienten erreicht werden, die sich mit einer Arrhenius-Gleichung beschreiben lassen. Dieses Verhalten wird für Festkörper erwartet, aber wird nicht vom Modell erzun-

gen. Somit ist das beobachtete Verhalten ein starkes Indiz für die Plausibilität des Modells. Das Modellverhalten wird auf diese Weise indirekt, über das Temperaturverhalten von Materialeigenschaften validiert.

Die direkte Validierung anhand der Literaturdaten ist hingegen nicht möglich, da belastbare Werte der Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzdifffusion, weder für die Experimente von Kingery und Berg [12] noch für die Experimente von Wilson und Shewmon [73] verfügbar sind. Es kann daher nicht zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass die Werte der Diffusionskoeffizienten, die zu den guten Übereinstimmungen führen, auch modellunabhängige Materialeigenschaften sind. Während die Werte der Aktivierungsenergien nur durch wenige, temperaturabhängige Modellparameter verfälscht werden könnten, ergibt sich für die Frequenzfaktoren eine größere Unsicherheit. Sie treten in den Transportgleichungen immer als Produkt aus Diffusionsquerschnitten, Dichten beweglicher Teilchen und dem Kehrwert der jeweiligen Pfadlänge auf (Gleichung (4.10)). Da die angenommenen Werte dieser Größen gewissen Unsicherheiten unterliegen, sind die Frequenzfaktoren zunächst als modellspezifische Parameter aufzufassen. Eine Verwendung des Modells zur Parameteridentifikation stellt sich dennoch als absolut sinnvoll dar, weil die Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten in anderen Sintermodellen ggf. anhand von Vergleichssimulationen kalibriert werden können.

Die Notwendigkeit einer praktikablen Möglichkeit, die Diffusionskoeffizienten von Sintermaterialien zu bestimmen, wird anhand des simulierten Vergleichsexperiments ein weiteres Mal deutlich. Dessen Ergebnis zeigt die geringe Eignung der häufig zur Validierung von Sintermodellen herangezogenen Exponenten-Gesetze. Bei vergleichbarem Wachstum des Halsradius, aber signifikant unterschiedlicher Schrumpfung ist gezeigt, dass nur anhand des Halswachstums kein eindeutiger Rückschluss auf einen dominierenden Sintermechanismus möglich ist, so dass der Bestätigung von Simulationsmodellen durch Experimente ein weit höheres Gewicht zuzusprechen ist. Ein vielversprechender Ansatz, mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells, auf verhältnismäßig einfache Weise, Werte für die dafür benötigten Diffusionskoeffizienten von Oberflächen- und Korngrenzdifffusion zu bestimmen, wird in den folgenden Kapiteln am Beispiel des Werkstoffs Titan vorgestellt.

6 Experimentelle Ermittlung von Halswachstum und Schrumpfung beim Sintern von Titan

Vor dem Hintergrund, die Diffusionskoeffizienten eines Werkstoffes anhand der Übereinstimmung von Simulation und Experiment zu bestimmen, sollen wie im vorangegangenen Kapitel der relative Halsradius und die Zentrumsannäherung als charakteristische Größen fungieren. Die Daten, die für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Oberflächendiffusion und Korngrenzdifusion von Titan ausgewertet werden, sind im Rahmen zweier Abschlussarbeiten [78], [79] am Helmholtz-Zentrum Geesthacht erhoben worden. Während Rabethge [78] sich mit der Entwicklung geeigneter Verfahren zur Charakterisierung der Mikrostruktur von Sinterkörpern befasst, wird von Springhorn [79] untersucht, wie die Entwicklung der Mikrostruktur beobachtet werden kann. Für beide Arbeiten wurden in Abstimmung mit dem Autor Experimente für das erste Sinterstadium konzipiert und durchgeführt, von denen erwartet wurde, dass ihre Ergebnisse für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten besonders geeignet sind.

Die direkte Beobachtung von Partikelpaaren oder -Reihen, wie von Nkou et al. [77] oder Kingery und Berg [12] gezeigt, wurde aus Gründen der Praxisorientierung verworfen. Anstelle dessen wurden auf Basis sphärischen Pulvers makroskopische Sinterproben erstellt, die bzgl. ihrer Schrumpfung und der Durchmesser der Sinterhalse am Ende eines Sinterlaufes ausgewertet wurden. Bei dieser Vorgehensweise wird einem Temperaturprofil nicht die gesamte Entwicklung, sondern nur der finale Zustand zugeordnet. Im Bestreben, den damit einhergehenden Informationsverlust für die Parameteridentifikation zu kompensieren, wurde eine größere Anzahl von Sinterexperimenten mit unterschiedlichen Temperaturprofilen durchgeführt. Da reines Titan bei 1155 K einen Phasenübergang aufweist (die Kristallstruktur der sog. α -Phase, unterhalb dieser Transustemperatur, ist hexagonal, das Kristallgitter der β -Phase, bei Temperaturen darüber, kubisch raumzentriert), wurden die Experimente so gestaltet, dass die Möglichkeit besteht, die Diffusionskoeffizienten für beide Phasen seriell zu bestimmen.

6.1 Probenerstellung

Die Proben, die für die Identifikation der Diffusionskoeffizienten benutzt wurden, sind aus Titanpulver (Ti Gr 2, TLS Technik GmbH, Deutschland) hergestellt. Um eine enge Partikelgrößenverteilung in den Proben zu realisieren, wurde das verwendete Pulver unter Argon Atmosphäre gesiebt. Die Partikeldurchmesser sollten durch die Maschenweiten der verwendeten Siebe zwischen 63 μm und 75 μm liegen, wobei in Ausnahmen geringe Abweichungen in beide Richtungen festgestellt werden konnten.

Die Proben sind ca. 4 mm hoch und haben einen Durchmesser von ca. 5 mm (Abbildung 17, unten). Die Geometrie der Proben ergibt sich zum einen aus der Anforderung, den Ofen eines Differenzkalorimeters für die Sinterexperimente benutzen zu können, und zum anderen aus der Möglichkeit die Proben mittels Metallpulverspritzguss (MIM, Metal Injection Molding) herzustellen.

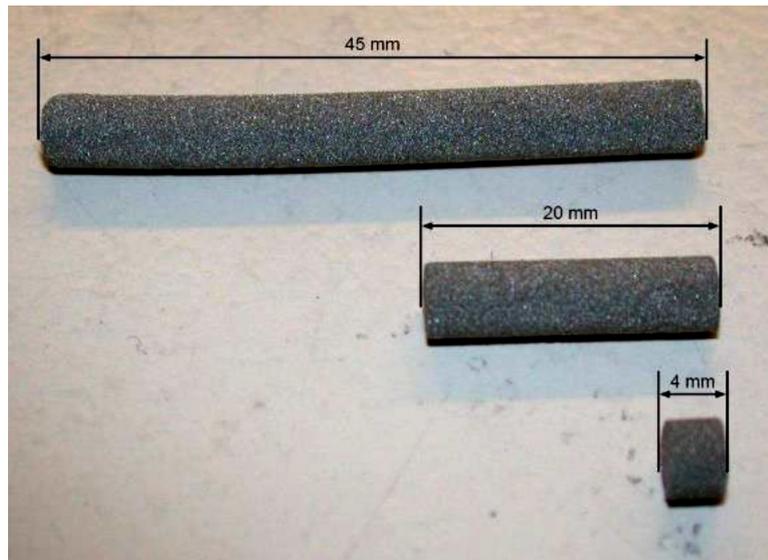


Abbildung 17: Sinterproben aus dem Hals einer Zugprobe nach DIN EN ISO 2740 Form B [79]

Bei diesem Herstellungsverfahren für Sinterbauteile, das die Fertigungsvorteile des Spritzgießens mit den Werkstoffeigenschaften von Metallen verbindet [80], wird ein Gemisch aus Metallpulver und organischem Binder, dem sog. Feedstock, zunächst mittels Spritzgießen in Form gebracht. Der organische Binder, der in der Regel aus Wachsen und / oder Polymeren besteht, sorgt zum einen für die Spritzgießfähigkeit und verleiht zum anderen dem so entstandenen Grünteil die nötige Stabilität für die weitere Handhabung, zu der schon die Entnahme aus der Spritzgussmaschine gezählt werden kann. In den nächsten Prozessschritten wird der Binder nach und nach wieder aus dem Bauteil entfernt. Dies geschieht thermisch und ggf. chemisch. Dabei bilden sich erste Materialbrücken zwischen den Metallpartikeln, die den Pulververbund stabilisieren. Der Letzte Verfahrensschritt ist dann das Sintern des Bauteils, wobei der Übergang vom thermischen Entbindern zum eigentlichen Sintern in der Praxis durchaus fließend sein kann. Die Qualität der mit MIM hergestellten Bauteile liegt häufig über der mit klassischem Pressen und Sintern erreichbaren [81].

Die Zusammensetzung des für die Sinterproben verwendeten Feedstocks ergab sich aus der Stampfdichte des verwendeten Pulvers, die mit einem Stampfvolumeter (Stav 2003, Engelsmann AG, Deutschland) bestimmt wurde. Aus einem Wert von $2,73 \text{ g/cm}^3$ und der theoretischen Dichte von Titan mit $4,51 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich ca. 39,5% freies Volumen im Ti-Pulver. Dieses freie Volumen wurde mit Binder aufgefüllt. Der dabei verwendete Binder bestand zu 50 Gew.-% aus Paraffinwachs 58, zu 10 Gew.-% aus Paraffinwachs 57, zu 5 Gew.-% aus Stearinsäure 1.00671 und zu 35 Gew.-% aus Lupolen V 2920 K. Aus der Dichte von $0,913 \text{ g/cm}^3$ der Binderzusammensetzung folgt schließlich ein Anteil von ca. 12 Gew.-% Binder am verwendeten Feedstock [79].

Aus diesem Feedstock wurden mit einer Spritzgussmaschine (Allrounder 320, Arburg GmbH, Deutschland) zunächst Zugproben-Grünteile (nach DIN EN ISO 2740 Form B) hergestellt. Aus den Schäften dieser Grünteile wurden dann die Proben für die Sinterexperimente geschnitten und an den Stirnseiten manuell geschliffen. Vor den eigentlichen Sinterexperimenten durchliefen die Proben noch

die zum MIM-Prozess gehörenden Schritte des chemischen und des thermischen Entbinderns. Das chemische Entbindern, bei dem die Proben 15 Stunden bei 313 K (40 °C) in Hexan gewaschen und anschließend 45 min getrocknet wurden, geschah in einer automatischen Lösemittel-Entbinderungsanlage (LÖMI GmbH, Deutschland). Nachdem die Paraffine und die Stearinsäure chemisch aus der Probe entfernt wurden, wurde das Lupolen in einem Kaltwandofen (XVAC, Xerion Berlin Laboratories GmbH, Deutschland) nach kurzer Argon-Spülung 1 h bei 723 K (450 °C) thermisch zersetzt [79].

Den Ausgangszustand für die Experimente bildeten dann angesinterte Braunteile. Sie weisen eine gewisse Stabilität auf, da im Anschluss an das thermischen Entbindern auch ein kurzes Ansintern, mit einer 5 min gehaltenen Maximaltemperatur von 1023 K verbunden wurde. Beim Ansintern bilden sich erste Materialbrücken bzw. sehr kleine Sinterhalse zwischen den Ti-Partikeln [79], [82].

Stichproben wurden zerbrochen, um den mittleren Durchmesser der Sinterhalse im Ausgangszustand zu bestimmen. Hierzu wurden die Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) vermessen. Als Wert wurde $0,09 \pm 0,005$ für den initialen relativen Halsradius ermittelt [78]. Bei allen verbliebenen Proben wurde die Ausgangslänge mit einer Mikrometerschraube gemessen. Eine initiale Zentrumsannäherung wird ausgeschlossen.

6.2 Gestaltung und Durchführung der Experimente

Für eine Vergleichbarkeit von Experiment und Simulation ist eine gute Übereinstimmung von wirklichem und simuliertem Temperaturprofil zu realisieren. Aus diesem Grund wurden die Experimente im Ofen eines Differenzkalorimeters (TGA/DSC 2, Mettler Toledo, Deutschland), unter identischen Rahmenbedingungen durchgeführt; die Proben befanden sich während des Sinterns in abgedeckten Keramiktieglern und wurden mit Argon gespült.

Da die Diffusionskoeffizienten für den relevanten Temperaturbereich zunächst nicht bekannt waren, wurden die Temperaturverläufe mit einer gewissen Willkür gewählt. Die Temperaturprofile sind dabei dreieckig oder trapezförmig. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von β -Titan wurden mit zwei unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlraten sowie drei verschiedene Maximaltemperaturen gesintert. Diese Maximaltemperaturen wurden jeweils über unterschiedliche Haltezeiten gehalten. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von α -Titan wurden Dreiecksprofile mit flachen Aufheiz- und Abkühlraten und immer gleicher Maximaltemperatur unterhalb der Transustemperatur von 1155 K gewählt.

Mit den trapezförmigen Temperaturprofilen wurde das Ziel verfolgt, temperaturbedingte Unterschiede möglichst gut zu erfassen und gleichzeitig eine unterschiedliche Gewichtung bestimmter Temperaturbereiche zu vermeiden. Vor demselben Hintergrund wurden für die niedrigen Sintertemperaturen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von α -Titan Dreiecksprofile mit flachen Aufheiz- und Abkühlraten gewählt. Bei immer gleicher Maximaltemperatur sollten sie sicherstellen, dass sich unterschiedliches Verhalten, bedingt durch unterschiedliche Temperaturen, signifikant auswirkt.

Tabelle 3: Parameter zu den durchgeführten Sinterexperimenten

Exp. ID	Mittlerer Partikel-Ø [µm]	T _{max} [K]	Heizrate [K/min]	Abkühlrate [K/min]	Haltezeit [min]	x / r	$\Delta(x / r)$	$\Delta L / L_0$
E1A	68,0	1123	10	-10	0	0,114	0,006	0
E2A	67,1	1123	5	-5	0	0,134	0,005	0,0011
E3A	68,0	1123	2	-2	0	0,129	0,005	0,0016
E4A	67,5	1123	1	-1	0	0,144	0,004	0,0033
E5A	64,1	1123	5	-10	0	0,134	0,007	0,0011
E6A	66,0	1123	2	-10	0	0,157	0,004	0,0019
E7A	66,9	1123	1	-10	0	0,138	0,004	0,003
E1B	67,5	1203	20	-20	0	0,144	0,005	0,0047
E2B	66,2	1203	20	-20	30	0,171	0,004	0,0063
E3B	63,6	1203	20	-20	90	0,270	0,004	0,0126
E4B	66,0	1203	20	-20	120	0,263	0,005	0,0175
E5B	66,3	1203	20	-20	180	0,266	0,006	0,0144
E6B	67,2	1203	50	-50	0	0,115	0,004	0,002
E7B	65,3	1203	50	-50	30	0,191	0,005	0,0078
E8B	66,3	1203	50	-50	60	0,217	0,005	0,0083
E9B	64,1	1203	50	-50	90	0,209	0,005	0,0079
E10B	64,7	1203	50	-50	120	0,226	0,005	0,0119
E11B	65,4	1373	20	-20	0	0,211	0,005	0,0154
E12B	66,5	1373	20	-20	30	0,259	0,005	0,0185
E13B	66,5	1373	20	-20	60	0,3	0,004	0,0214
E14B	66,6	1373	20	-20	90	0,313	0,007	0,0251
E15B	67,6	1373	20	-20	120	0,315	0,007	0,0256
E16B	65,8	1373	50	-50	0	0,197	0,004	0,0073
E17B	66,4	1373	50	-50	30	0,268	0,007	0,0168
E18B	66,0	1373	50	-50	60	0,313	0,005	0,021
E19B	65,3	1373	50	-50	90	0,343	0,005	0,0277
E20B	65,0	1373	50	-50	120	0,346	0,007	0,0260
E21B	64,1	1573	20	-20	0	0,280	0,008	0,0214
E22B	66,2	1573	20	-20	30	0,342	0,006	0,042
E23B	66,2	1573	20	-20	60	0,388	0,009	0,0499
E24B	64,8	1573	20	-20	90	0,439	0,006	0,0598
E25B	73,4	1573	20	-20	120	0,432	0,01	0,0632
E26B	68,9	1573	50	-50	0	0,251	0,005	0,015
E27B	67,1	1573	50	-50	30	0,358	0,009	0,0354
E28B	66,5	1573	50	-50	60	0,413	0,009	0,0434

6.3 Auswertung und Ergebnisse

Nach dem Sintern wurde die Länge jeder Probe erneut mit der Mikrometerschraube gemessen. Anschließend wurden die Proben gebrochen und die Bruchflächen unter dem REM bezüglich der Sinterhalsdurchmesser ausgewertet. Eine beispielhafte Bruchfläche ist in Abbildung 18 gezeigt.

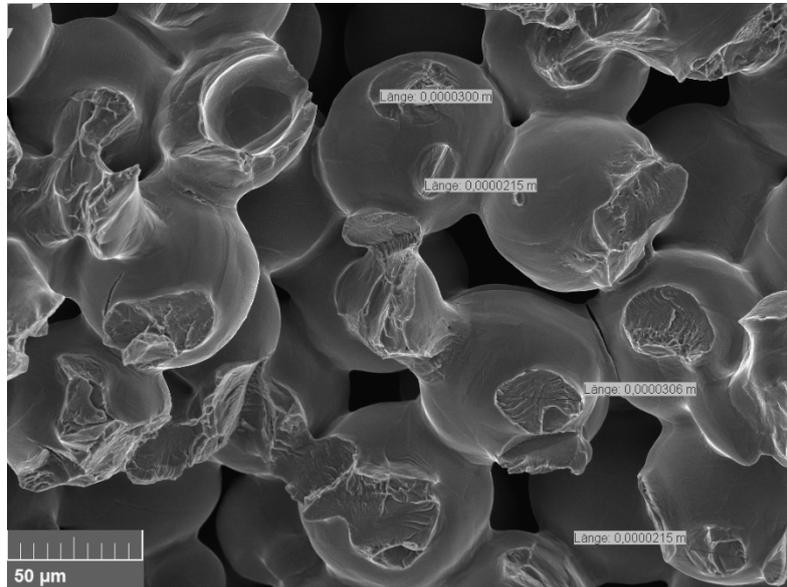


Abbildung 18: Bruchfläche zur Auswertung der Sinterhalsdurchmesser unter dem Rasterelektronenmikroskop

Die Temperaturprofile der Experimente und die zugehörigen Messergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Verhältnis von Halsradius zu Partikelradius wurde aus den jeweiligen Mittelwerten (20 bis 90 Einzelmessungen) berechnet. Beim relativen Halsradius wurde die Messunsicherheit durch den Standardfehler des Mittelwertes des Halsradius bestimmt.

Es wird davon ausgegangen, dass die Schrumpfung durch Zentrumsannäherung im Zweiteilchenmodell der, mit einer Mikrometerschraube gemessenen, Schrumpfung der gesamten Probe entspricht. Die angegebene Messunsicherheit ergibt sich aus der Messgenauigkeit des Messgerätes ($\pm 0,001$ mm) und der Gaußschen Fehlerfortpflanzung. Da der Messfehler bei der Messung der Ausgangslänge genau so groß ist wie bei der Messung der finalen Länge und sich diese beiden Längen zudem kaum unterscheiden, wird die Messunsicherheit für die Schrumpfung für alle Experimente mit $\pm 0,0004$ angenommen.

6.4 Beurteilung der Übertragbarkeit auf das Modell

Halswachstum und Zentrumsannäherung durch die im Modell aufgegriffenen Transportmechanismen erklären zumindest phänomenologisch große Bereiche der Mikrostrukturentwicklung beim Festphasensintern. Dennoch sind die beiden Partikel im Modell im Gegensatz zu Partikeln in einer Sinterprobe frei von äußeren Einflüssen durch den umgebenden Partikelverbund. Für die Experimente, die für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten herangezogen werden, wird angenommen, dass eine dichte Packung möglichst gleich großer Partikel dennoch ein Verhalten aufweist, dass weitestgehend mit dem Modellverhalten übereinstimmt. Die Verwendung des Mittelwertes der Halsdurchmesser in

der Sinterprobe zur Bestimmung des relativen Halsradius wird als zielführend erachtet. Die Schrumpfung der Sinterprobe mit der Zentrumsannäherung der Partikel im Modell gleichzusetzen, bedarf hingegen einer Erklärung. Diese wird durch die gewählte, schmale Partikelverteilung und die Verwendung des MIM-Verfahrens zur Probenerstellung geliefert; aus der nahezu einheitlichen Partikelgröße und der zu erwartenden dichten Packung resultieren folgende Annahmen:

- Von einer dichten Packung wird erwartet, dass die Möglichkeiten für Partikelrotationen und Partikelumlagerungen stark begrenzt sind. Mit der Anzahl der Kontakte sollten die Barrieren zu energetisch günstigeren Lagen tendenziell zunehmen, während die erreichbare energetische Verbesserung im Mittel geringer ausfällt.
- Durch eine schmale Partikelgrößenverteilung darf von einer weitestgehend isotropen, homogenen Schrumpfung ausgegangen werden. Es wird erwartet, dass lediglich die Gitterorientierungen der Partikel zu unterschiedlichen Verhältnissen an den einzelnen Kontaktkorngrenzen führen. Diese sollten sich über innere Spannungen ausgleichen, so dass ein repräsentativer Mittelwert für die Zentrumsannäherung erwartet wird.

Diese Annahmen begründen die Eignung der erhobenen Daten für die im Folgenden durchgeführte Parameteridentifikation. Mit einem Optimierungsalgorithmus werden dabei die Diffusionskoeffizienten gefunden, die bei der Simulation der unterschiedlichen Experimente die geringsten Abweichungen von der ermittelten Zentrumsannäherung bzw. Schrumpfung und dem zugehörigen relativen Halsradius aufweisen.

7 Modellbasierte Ermittlung von Diffusionskoeffizienten

Um die Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzdifusion von Titan zu bestimmen, sollen die Werte dieser Materialeigenschaften im Sintermodell solange angepasst werden, bis das simulierte und das im Experiment beobachtete Verhalten bestmöglich übereinstimmen. Mit dieser Vorgehensweise soll ein Identifikationsproblem gelöst werden, wie es in Naturwissenschaft und Technik häufig mit der Interpretation indirekter Messungen (nicht die Diffusionskoeffizienten selbst, sondern die Schrumpfung und relativer Halsradius werden gemessen) einhergeht [83], [84].

Die Simulation einschließlich Temperaturverlauf und Partikelgröße kann im Kontext einer solchen Parameteridentifikation als Vorwärtsmodell bezeichnet werden, in dem die Materialeigenschaften als Ursache und die Entwicklung des Sinterhalses als Wirkung aufzufassen sind. Das Vorwärtsmodell bildet dabei aus der Menge möglicher Diffusionskoeffizienten auf die Menge möglicher Sinterhalsentwicklungen ab.

Anstatt die Inverse dieser Abbildung zu suchen, wird das Problem mit einer Methode der numerischen Optimierung behandelt. Der direkte Rückschluss aus einer beobachteten Wirkung auf deren Ursache wird durch die iterative Anpassung der Ursache im Vorwärtsmodell ersetzt. Dies geschieht, bis die beobachtete Wirkung und die mit dem Vorwärtsmodell berechnete Wirkung hinreichend genau übereinstimmen. Dabei versteht sich von selbst, dass das Modell das reale Verhalten so gut nachbilden muss, dass die wahren Werte der Diffusionskoeffizienten zu einer sehr guten Übereinstimmung von Simulation und Experiment führen. An dieser Stelle sei auf die Arbeit von Rieger [85] verwiesen, die einen guten Einstieg in die allgemeine Vorgehensweise bei einer Parameteridentifikation liefert.

Im Folgenden wird dargestellt, wie mit Hilfe eines Optimierungsverfahrens und der im vorigen Kapitel für den Werkstoff Titan erhobenen Daten die Diffusionskoeffizienten für Oberflächen-Selbstdiffusion und Korngrenz-Selbstdiffusion bestimmt werden.

7.1 Parameteridentifikation

Bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten ist die Abbildung aus der Menge der möglichen Diffusionskoeffizienten auf die Menge möglicher Entwicklungen des Sinterhalses durch das Sintermodell und ein Temperaturprofil definiert. Dabei muss, wie erwähnt, selbstverständlich vorausgesetzt werden, dass das reale Verhalten durch das Modell so gut approximiert wird, dass in der Menge möglicher Sinterhalsentwicklungen solche existieren, die mit beobachtbarem Verhalten gut übereinstimmen.

Der naheliegende Ansatz, die Diffusionskoeffizienten solange zu variieren, bis die Unterschiede zwischen Simulation und Experiment minimal sind, folgt aus der Unbekanntheit der inversen Abbildung. Eine strukturierte Suche bedarf dabei i.d.R. weniger Rechenaufwandes als ein Mapping der quasi kompletten Menge der möglichen Sinterverläufe bzw. finaler Zustände mit einer anschließenden Suche innerhalb dieser Menge (ähnlich wie in Kapitel 5 durchgeführt).

Für die strukturierte Suche unter der Annahme von Mess- und Modellierungsfehlern muss ein Maß für die Übereinstimmung von Simulation und realem Verhalten definiert werden. Wenn die Übereinstimmung von Simulation und Experiment als skalare Größe gemessen werden kann und kleinere Werte bessere Übereinstimmungen anzeigen, sind jene Diffusionskoeffizienten zu suchen, deren Wert der Übereinstimmungsfunktion U minimal ist. Die Suche nach den Diffusionskoeffizienten wird auf diese Weise zu einem skalaren, multivariablen Optimierungsproblem.

Die Übereinstimmung von Simulation und Experiment ist von vier Parametern abhängig, da die beiden gesuchten Diffusionskoeffizienten einer Phase ihrerseits jeweils durch die beiden Größen Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor bestimmt sind:

$$D_i = D_{i0} \cdot e^{-\frac{Q_i}{k_B \cdot T}} \quad \rightarrow \quad U = f(D_{O0}, Q_O, D_{K0}, Q_K) \quad f: \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R} \quad (7.1)$$

7.1.1 Optimierung mit Partikelschwarm

Ohne dass die Zielfunktion an dieser Stelle spezifiziert ist, besteht mindestens theoretisch die Möglichkeit, dass sie nicht global konvex ist, so dass Methoden der lokalen Optimierung ungeeignet sind, die richtigen Parameter zu identifizieren. Um bei der Parameteridentifikation „global“ zu suchen und zumindest in der Umgebung gefundener Minima ein „Gefühl“ für die Topologie der Zielfunktion zu entwickeln, stellt sich Partikelschwarmoptimierung (PSO) als geeignetes Verfahren dar.

Die Grundlagen der PSO wurde von Kennedy und Eberhard [86] zur numerischen Lösung nichtlinearer, multivariabler Optimierungsprobleme entwickelt. Die wesentliche Inspiration lieferte das Verhalten von Vogel- und Fischeschwärmen. Bei der PSO setzt sich ein Schwarm aus s.g. Schwarmpartikeln zusammen, die quasi gleichzeitig den Parameterraum nach einem optimalen Parametersatz absuchen. Die Trajektorien der einzelnen Schwarmpartikel sollen dabei ein Schwarmverhalten nachbilden. Dabei ist ein wesentliches Merkmal der PSO die Beeinflussung der Bewegung eines jeden Schwarmpartikels im Parameterraum durch eine kognitive und eine soziale Komponente. In der Ursprünglichen Variante ist die nächste Position eines Schwarmpartikels abhängig von der vorherigen Bewegung $\Delta \xi_i$, der besten Position ξ_{best} , an der der Schwarmpartikel selbst je gewesen ist (kognitive Komponente) und der global besten Position ζ_{best} , an der je ein Schwarmpartikel gewesen ist (soziale Komponente) [86]–[88]:

$$\Delta \xi_{i+1} = \Delta \xi_i + w_1 \cdot a_1 \cdot (\xi_{best} - \xi_i) + w_2 \cdot a_2 \cdot (\zeta_{best} - \xi_i) \quad (7.2)$$

Die Positionsänderung $\Delta \xi_{i+1}$ des Partikels ist dabei abhängig von konstanten Gewichtungsfaktoren w_1 für die kognitive Komponente und w_2 für die soziale Komponente. Beide werden zusätzlich bei jedem Schritt mit den Zufallszahlen a_1 und a_2 , die immer neu generiert werden, multipliziert. Aufgrund der Richtungskomponenten durch die beiden Bestwerte kommt das Verfahren ohne die Bestimmung von Gradienten aus. Die neue Position des Partikels im Parameterraum ist dann:

$$\xi_{i+1} = \xi_i + \Delta \xi_{i+1} \quad (7.3)$$

In der vorliegenden Arbeit fließen in den Algorithmus zwei in der Literatur vorgeschlagene Erweiterungen ein; zum einen wird der globale Bestwert durch den Bestwert ζ_{NN} einer festgelegten Anzahl nächster Nachbarn nach Hu und Eberhart [89] ersetzt, was zu einer tendenziell gründlicheren („globaleren“) Suche führen soll, zum anderen wird der von Clerc [90] vorgeschlagene Einschnürungsfaktor χ eingeführt, der die Konvergenz des Verfahrens beschleunigen soll:

$$\chi = \frac{2}{\left| 2 - \varphi - \sqrt{\varphi^2 - 4\varphi} \right|}, \quad \varphi = w_1 + w_2 \quad (7.4)$$

Die modifizierte Positionsänderung lautet dann wie folgt:

$$\Delta \xi_{i+1} = \chi \cdot \left(\Delta \xi_i + w_1 \cdot a_1 \cdot (\xi_{best} - \xi_i) + w_2 \cdot a_2 \cdot (\zeta_{NN} - \xi_i) \right) \quad (7.5)$$

Die Gewichtungsfaktoren sind entsprechend dem Vorschlag von Bratton und Kennedy [91] gewählt ($w_1 = w_2 = 2,05$). Zudem werden in der praktischen Umsetzung der PSO zur Beschreibung der Diffusionskoeffizienten nicht die Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien herangezogen, sondern vier Parameter mit äquivalentem Informationsgehalt. Sie entsprechen zwei Punkten in unterschiedlichen Temperaturebenen der 3D-Arrhenius Darstellung mit der reziproken Temperatur in Z-Richtung und den natürlichen Logarithmen der beiden Grenzflächen-Diffusionskoeffizienten in X- bzw. Y-Richtung:

$$\xi = \left(\ln \left(D_{00} \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT_1}} \right) \quad \ln \left(D_{0K} \cdot e^{-\frac{Q_K}{RT_1}} \right) \quad \ln \left(D_{00} \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT_2}} \right) \quad \ln \left(D_{0K} \cdot e^{-\frac{Q_K}{RT_2}} \right) \right) \quad (7.6)$$

Diese Transformation wird vorgenommen, um bei der Bestimmung der nächsten Nachbarschaft durch die Euklidische Norm die zwischen den Aktivierungsenergien und den Frequenzfaktoren zu erwartenden Skalenunterschiede zu umgehen.

7.1.2 Zielfunktion

Um die Qualität der Übereinstimmung von Simulation und Experiment eines Punktes im Parameterraum mit einer skalaren Größe auszudrücken, bedarf es einer sinnvollen Zielfunktion. Für die durchzuführenden Parameteridentifikationen sollen die beiden Messgrößen Schrumpfung und relativer Halsradius aus einer Vielzahl von Einzelexperimenten herangezogen werden, womit formal ein multikriterielles Optimierungsproblem vorliegt. Es ist zu bedenken, dass nicht nur beide Messgrößen fehlerbehaftet sind, sondern auch ein Modellierungsfehler nicht ausgeschlossen werden kann. Hieraus folgt, dass eine absolute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Daten kaum erwartet werden kann. Bei der Skalarisierung, also der Rückführung des multikriteriellen Optimierungsproblems auf ein eindimensionales Optimierungsproblem, ist daher eine sinnvolle Gewichtung sowohl der jeweiligen Experimente als auch der dabei ermittelten Messgrößen erforderlich [92].

Die beiden Messgrößen Schrumpfung $\Delta L / L0$ und relativer Halsradius x / r unterscheiden sich im Allgemeinen um mehrere Größenordnungen, so dass es allein schon einer sinnvollen Gewichtung bedarf, um am Ende eine zufriedenstellende Übereinstimmung in beiden Dimensionen zu gewährleisten. In einem ersten Schritt hat sich die Wahl der jeweiligen Messunsicherheit als Bezugsgröße als zielführend erwiesen. Die auf den Messfehler $\Delta(x / r)$ normierte Abweichung des relativen Halsradius Δ_x ist dann:

$$\Delta_x = \frac{x / r_{Sim} - x / r_{Exp}}{\Delta(x / r)} \quad (7.7)$$

Entsprechend ist die, auf den Messfehler $\Delta(\Delta L / L0)$ bezogene, Abweichung der Schrumpfung bzw. Zentrumsannäherung Δ_y :

$$\Delta_y = \frac{\Delta L / L0_{Sim} - \Delta L / L0_{Exp}}{\Delta(\Delta L / L0)} \quad (7.8)$$

Damit wird folgende Zielfunktion aufgestellt:

$$U = \sqrt{w_x^2 \cdot \sum (w_{x/a}^{-1} \cdot \Delta_x)^2 + w_y^2 \cdot \sum (w_{y/a}^{-1} \cdot \Delta_y)^2} \quad (7.9)$$

Eine zusätzliche Möglichkeit, der Zentrumsannäherung und dem relativen Halsradius eine unterschiedliche Bedeutung zukommen zu lassen, ist durch die Gewichtungsfaktoren w_x und w_y eingerichtet. Bei der Identifikation der Diffusionskoeffizienten von α -Titan sind Schrumpfung und relativer Halsradius gleich gewichtet ($w_x = w_y = 1$). Bei β -Titan erweist sich eine vierfache Gewichtung der auf den Messfehler bezogenen Schrumpfung gegenüber dem auf den Messfehler bezogenen relativen Halsradius als besser geeignet ($w_x = 1, w_y = 4$), um in beiden Dimensionen gute Übereinstimmungen zu erzielen (siehe Abbildung 23 bis Abbildung 25).

Der Gewichtungsfaktor $w_{i/a}$ wird eingeführt, um Abweichungen Δ_i überproportional zu bestrafen, die größer als der jeweilige Messfehler sind bzw. jene Simulationsergebnisse zu belohnen, die innerhalb der Fehlerbalken der experimentell ermittelten Werte zu verorten sind:

$$w_{i/a} = \begin{cases} 5 & \Delta_i \leq 1 \\ 1 & \Delta_i > 1 \end{cases} \quad (7.10)$$

Dadurch wird erreicht, dass Parametersätze, bei denen die Simulationsergebnisse der unterschiedlichen Experimente innerhalb der Fehlerbalken der Messungen liegen, bevorzugt werden; Parameter, die in Summe zwar eine kleinere Abweichung aufweisen, in einzelnen Messungen aber außerhalb der Fehlerbalken liegen, werden bestraft.

7.2 Diffusionskoeffizienten von α - und β -Titan

Unter Verwendung der Materialeigenschaften aus Tabelle 4 werden für die Diffusionskoeffizienten für Oberflächen- und Korngrenzelbstdiffusion Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien bestimmt. Die Werte für die Grenzflächendicken und die jeweiligen Dichten mobiler Teilchen ergeben sich aus denselben Annahmen wie in den vorangegangenen Kapiteln.

Tabelle 4: Bei den Simulationen verwendete Materialeigenschaften von Titan

Symbol	Materialeigenschaft	α -Phase	β -Phase
Ω	Atomvolumen	$1.76 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$	$1.81 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$
γ_K	Spezifische Korngrenzenergie	0.3 J/m^2	0.184 J/m^2
γ_O	Spezifische Oberflächenenergie	2.05 J/m^2	2.05 J/m^2
δ_K	Dicke der Korngrenze (drei Atomlagen)	0.78 nm	0.79 nm
δ_O	Dicke der Oberfläche (eine Atomlage)	0.26 nm	0.26 nm
n_K	Dichte mobiler Teilchen der Korngrenze	$2.89 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$	$2.76 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$
n_O	Dichte mobiler Teilchen der Oberfläche	$1.14 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
H_L	Bildungsenthalpie von Leerstellen	$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
D_{V0}	Frequenzfaktor der Volumendiffusion	$17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [93]	$19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [94]
Q_V	Volumendiffusions-Aktivierungsenergie	192.8 kJ/mol [93]	152.8 kJ/mol [94]

Die Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse, beobachtet an einem Partikelverbund und dem simulierten Verhalten eines Partikelpaares, wird unter anderem wegen der Verwendung von Partikeln einheitlicher Größe erwartet. Hieraus ergibt sich ein zusätzlicher Nutzen für die Parameteridentifikation: Bedingt durch gleich große Partikel, kann im Simulationsmodell die Anzahl der Freiheitsgrade aufgrund der Symmetrie zur Kontaktkorngrenze auf vier reduziert werden. Damit geht eine deutliche Verringerung der für einen Simulationslauf erforderlichen Rechenzeit einher. Die Beschreibung der Geometrie ergibt sich wie folgt:

$$\Theta = f(t) = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{pmatrix} \quad (7.11)$$

Die zugehörige Zeitableitung ist dann:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \begin{pmatrix} dy_1/dt \\ dy_2/dt \\ dy_3/dt \\ dy_4/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\dot{V}_I + \dot{V}_{II} + \dot{V}_{III} + \dot{V}_{IV}) / (\partial V / \partial y_1) \\ (-\dot{V}_{VI} - \dot{V}_V) / (\partial V / \partial y_2) \\ (-\dot{V}_{III} - \dot{V}_{IV} + \dot{V}_{VI} + \dot{V}_V) / (\partial V / \partial y_3) \\ (-\dot{V}_I - \dot{V}_{II}) / (\partial V / \partial y_4) \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

Eine passivierende Oxydschicht an der Oberfläche ist im praktischen Umgang mit Titanpulver kaum zu vermeiden, daher wird im Modell der Materialtransport durch Oberflächendiffusion bei Temperaturen unterhalb von 673 K ausgeschlossen. Das oberhalb dieser Temperatur beobachtete Einsetzen der Sinteraktivität wird als Einsetzen der Oberflächendiffusion interpretiert und geht einher mit dem signifikanten Anstieg der Löslichkeit von Sauerstoff im Titangitter [95].

Die Parameteridentifikation wird zunächst für die α -Phase durchgeführt, um bei der anschließenden Identifikation der Diffusionskoeffizienten der β -Phase plausibles Modellverhalten während des Aufheizens und Abkühlens sicherstellen zu können. Mit jeweils 80 Partikeln in der PSO, deren Startpunkte und Geschwindigkeiten im Parameterraum zufällig gewählt sind, werden die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Bereiche, in denen die zufälligen Startpositionen liegen, wurden anhand der in Kapitel 5 für Kupfer gefundenen Werte gewählt und sind für die jeweils relevanten Temperaturebenen (siehe Gleichung (7.6)) in Abbildung 19 dargestellt. Ein Verlassen dieser Bereiche im Verlauf der Optimierungsprozedur wird bewusst zugelassen.

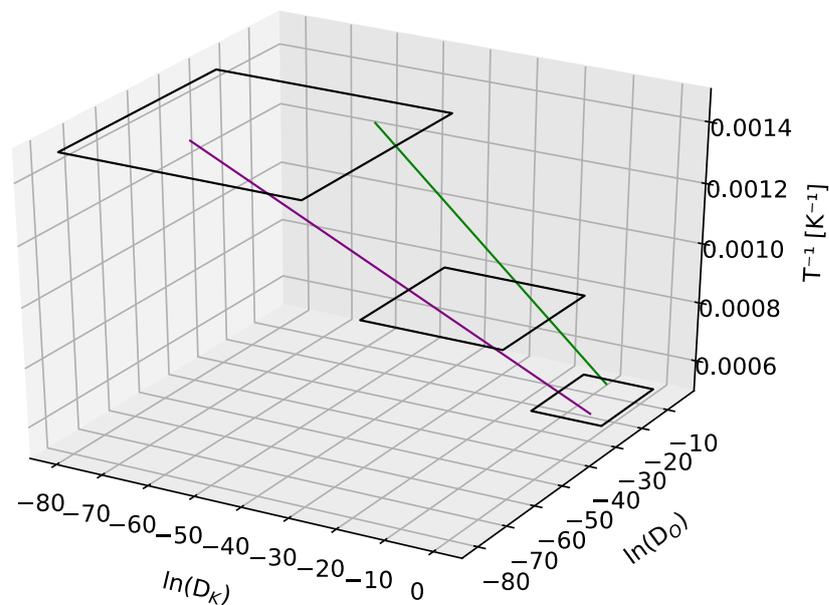


Abbildung 19: Bereiche, in denen die Startpositionen der Schwarmpartikel zufällig gewählt wurden. Als Geraden sind die für Kupfer anhand von Literaturdaten aus [12] (lila) und [73] (grün) ermittelten Diffusionskoeffizienten eingezeichnet

7.2.1 α -Titan

Als Ergebnis der PSO unter Verwendung der Experimente E1A, E2A, E3A und E4A werden für α -Titan zwei zunächst gleichwertige Kombinationen von Diffusionskoeffizienten gefunden:

$$a) \quad D_0 \approx 318,8 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{279,3 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}, \quad D_K \approx 2,5 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{38,7 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}$$

$$b) \quad D_0 \approx 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{161,2 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}, \quad D_K \approx 0,212 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{20,5 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}$$

Die angegebenen Werte unterscheiden sich von den zuvor in [96] veröffentlichten aufgrund der fünf-fachen Wichtung in der Zielfunktion bei Lage des Simulationsergebnisses außerhalb der Fehlerbalken der Messung. Das gefundene Minimum der Zielfunktion hat für beide Parametersätze fast den gleichen Wert von ca. 4,4. Dieser Wert weist auf eine merkliche Streuung der Messwerte um die Simulationsergebnisse hin (siehe Abbildung 21). Dabei ist auffällig, dass die Zustände am Ende der simulierten Temperaturprofile sich zwar von den Messwerten unterscheiden, dies aber für beide gefundenen Parametersätze nahezu identisch.

Aufgrund dessen wird davon ausgegangen, dass der minimale Unterschied im Funktionswert der Zielfunktion nicht als Entscheidungskriterium zur Identifikation der Materialeigenschaften herangezogen werden kann. Dass auch ein Einbeziehen der Experimente E5A, E6A und E7A keine Verbesserung erwarten ließe, wird aus den auch für diese Experimente beobachteten, fast deckungsgleichen Simulationsergebnissen gefolgert.

Im Gegensatz zur Übereinstimmung in den für die Parameteridentifikation herangezogenen finalen Zuständen, weisen die zeitlichen Entwicklungen von Zentrumsannäherung und relativem Halsradius signifikante Unterschiede auf (siehe Abbildung 20 und ergänzend Abbildung 47 bis Abbildung 49 im Anhang). Der Informationsverlust durch die Auswertung der charakteristischen Größen ausschließlich am Ende eines jeweiligen Ofenlaufs offenbart sich somit als mögliche Schwachstelle der angewandten Vorgehensweise.

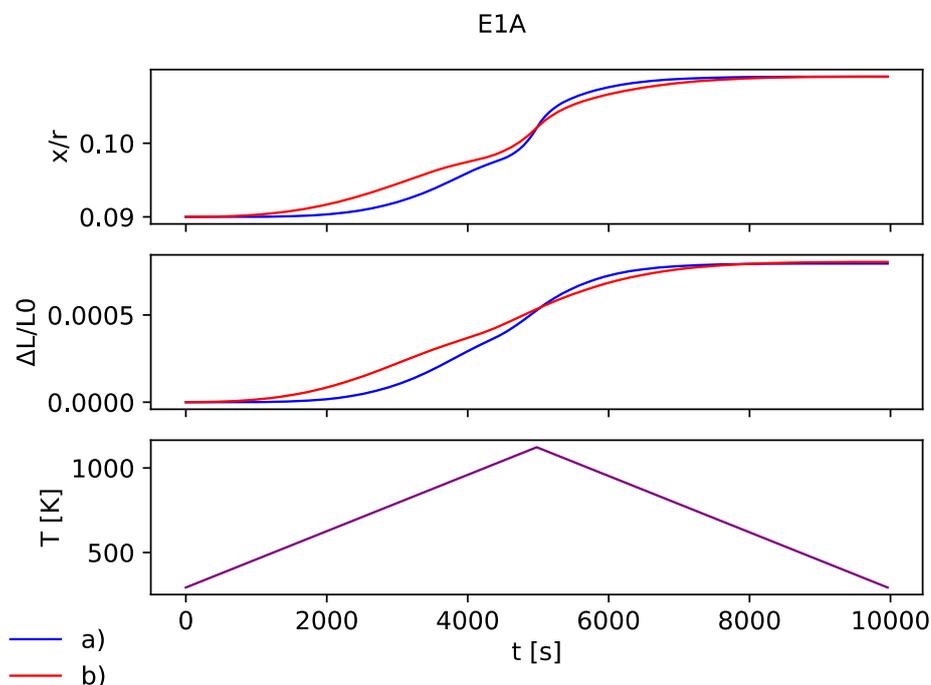


Abbildung 20: Vergleich von relativem Halsradius und Schrumpfung für beide gefundenen Parametersätze für das Temperaturprofil von Experiment E1A

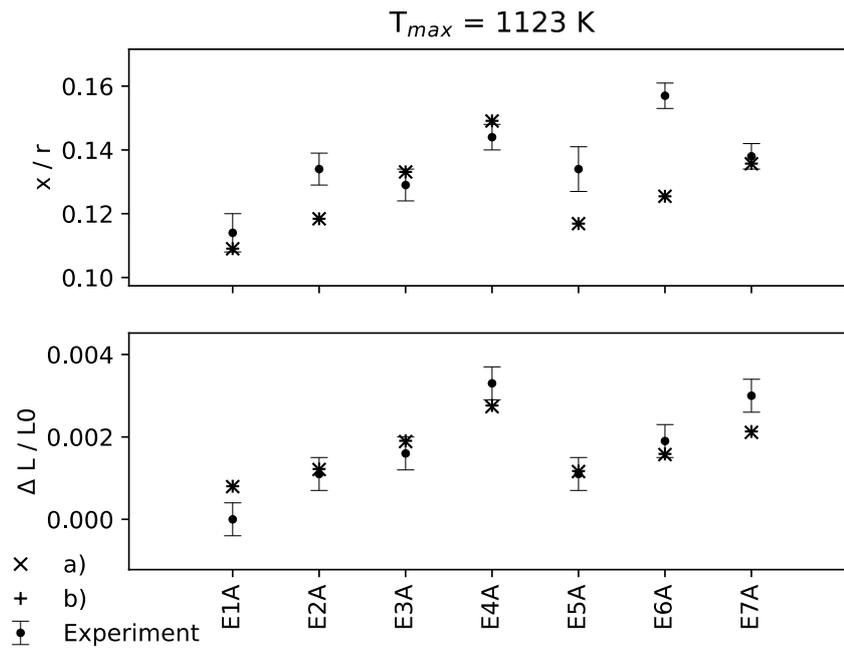


Abbildung 21: Darstellung der mit den gefundenen Werten der Diffusionskoeffizienten erreichten Übereinstimmungen von Simulation und Experiment für Temperaturprofile mit 1123 K Maximaltemperatur

7.2.2 β-Titan

Um das Verhalten bis zum Erreichen der Transustemperatur zu simulieren, müssen die Materialeigenschaften von α-Titan bekannt sein. Da in der Aufheizphase mit den größten Auswirkungen gerechnet wird, wurden Simulationen von Ofenläufen bis zum Erreichen der Transustemperatur durchgeführt. Es wurden beide in den Experimenten zur Identifikation der Diffusionskoeffizienten der β-Phase verwendeten Aufheizraten untersucht. Die gefundenen Parametersätze a) und b) führen bei unterschiedlichen Entwicklungen zu nahezu identischen Zuständen bei Erreichen der Transustemperatur (vgl. Abbildung 22), so dass große Effekte durch die Wahl des einen oder anderen Parametersatzes ausgeschlossen werden können. Mehr oder weniger willkürlich wurden daher, bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von β-Titan, der α-Phase die gefundenen Diffusionseigenschaften nach a) zugeordnet.

Bei der PSO wurden die Experimente aus Kapitel 6 mit der, vom Betrag her, kleineren Temperaturänderungsrate berücksichtigt. Für 1203 K Maximaltemperatur waren das die Experimente E1B bis E6B, für 1373 K die Experimente E11B bis E15B und aus den Experimenten mit 1573 K entsprechend E21B bis E25B. Mit der vierfachen Gewichtung der Schrumpfung in der Zielfunktion werden für die Grenzflächenselbstdiffusion folgende Koeffizienten gefunden:

$$D_0 \approx 0,039 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{205,2 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}, \quad D_K \approx 50,98 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{221 \text{ kJ}/\text{Mol}}{R \cdot T}}$$

Zur Identifikation der Parameter werden bei der PSO im untersuchten Bereich keine weiteren vergleichbar guten Minima der Zielfunktion verortet. Die Qualität der für β-Titan gefundenen Diffusi-

onskoeffizienten ist an den guten Übereinstimmungen in der Schrumpfung und im relativen Halsradius erkennbar. Sie werden sowohl für die Experimente, die bei der PSO berücksichtigt wurden, als auch für die Vergleichsexperimente erreicht und sind in Abbildung 23 bis Abbildung 25 dargestellt.

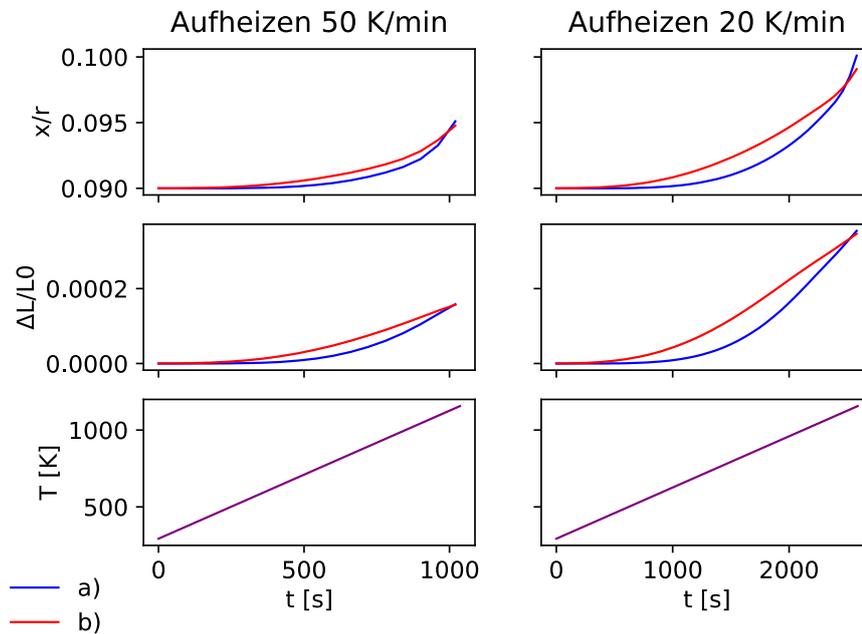


Abbildung 22: Gegenüberstellung der Auswirkungen der beiden für α -Titan gefundenen Parametersätze während der Aufheizphase. Bei Erreichen des Phasenübergangs unterscheiden sich die Werte von Schrumpfung und relativem Halsradius kaum

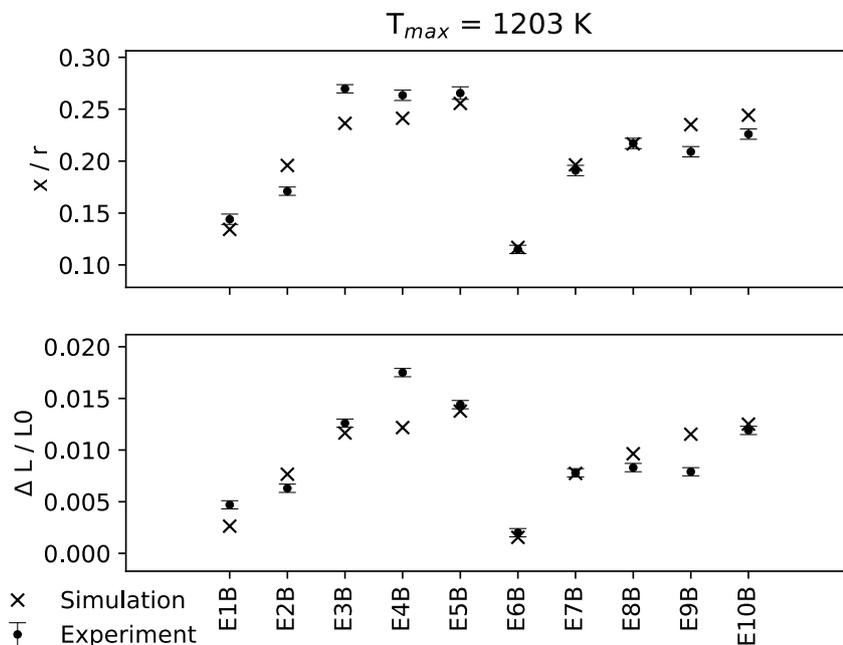


Abbildung 23: Darstellung der mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten erreichten Übereinstimmungen von Simulation und Experiment für Temperaturprofile mit 1203 K Maximaltemperatur

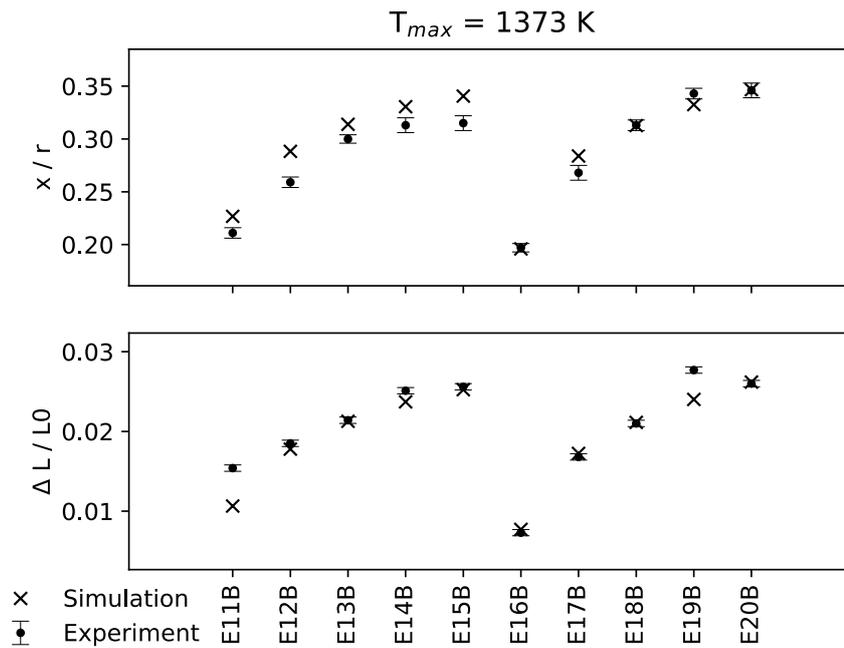


Abbildung 24: Darstellung der mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten erreichten Übereinstimmungen von Simulation und Experiment für Temperaturprofile mit 1373 K Maximaltemperatur

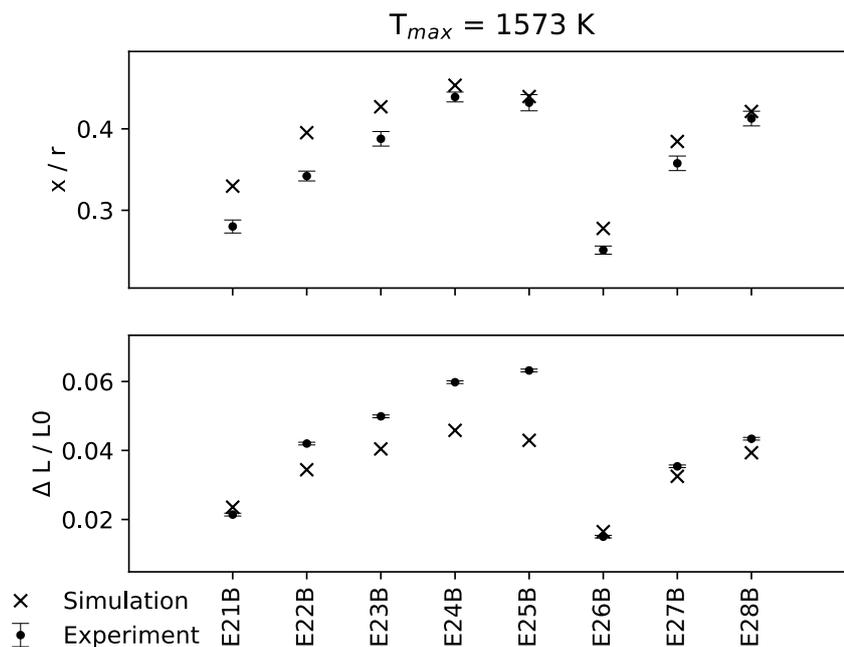


Abbildung 25: Darstellung der mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten erreichten Übereinstimmungen für Temperaturprofile mit 1573 K Maximaltemperatur

7.3 Diskussion der Parameteridentifikation

Eine modellbasierte Bestimmung der Diffusionskoeffizienten anhand von Sinterexperimenten ist eine naheliegende und nicht unbedingt neue Forderung (siehe z.B. Johnson [25]). Formell gilt es, das inverse Problem einer Parameteridentifikation zu lösen. Da es sich bei der Entwicklung des Sinterhalses in diesem Zusammenhang nicht um einen gewünschten, sondern um einen beobachteten Effekt handelt, und die Diffusionskoeffizienten als Materialeigenschaften keine reinen Modellparameter sind,

wird eine eindeutige Lösung gefordert. Aufgrund der guten Übereinstimmungen von Simulation und Experiment, die mit den gefundenen Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Temperaturprofile erreicht werden, werden sowohl der verwendete Optimierungsalgorithmus, als auch die Formulierung der Zielfunktion nicht weiter in Frage gestellt. Gleiches gilt für die verwendete Kombination aus dem Einschnürungsfaktor nach Clerc [90] und der Beschränkung auf die nächste Nachbarschaft eines jeweiligen Schwarmpartikels bei der Bestimmung der besten fremden Bestposition nach Hu und Eberhart [89]. Wichtig ist hingegen, die Sinnhaftigkeit des experimentellen Vorgehens, aber auch dessen Schwächen darzustellen.

Übertragbarkeit auf das Modellverhalten

Während die guten Übereinstimmungen und das prädiktive Verhalten des Modells zumindest die Übertragbarkeit der Daten aus einem geeigneten Pulververbund auf das Zwei-Partikel-Modell bestätigen (siehe Abbildung 21 bis Abbildung 25), ist die Auswertung ausschließlich des finalen Zustands eines jeweiligen Experiments nicht vollkommen zufriedenstellend.

Unter Verwendung trapezförmiger Temperaturprofile gelingt für die β -Phase von Titan die eindeutige Identifikation eines Parametersatzes. Zudem werden mit den gefundenen Werten für die entsprechenden, nicht in der Parameteridentifikation berücksichtigten Temperaturprofile gute Übereinstimmungen von Simulation und Experiment erzielt. Die Aufheiz- und Abkühlraten der Temperaturprofile sorgen für eine relativ kurze Zeit, in der die Sinterhalsentwicklung von den Materialeigenschaften der α -Phase bestimmt wird. Es wird daher zunächst davon ausgegangen, dass der Einfluss auf das Ergebnis der Parameteridentifikation für die β -Phase von Titan, durch möglicherweise fehlerhafte Diffusionskoeffizienten der α -Phase, gering ist. Des Weiteren konnte durch Simulation gezeigt werden, dass beide gefundenen Parametersätze für die relevanten Aufheizraten zu vergleichbaren Ausgangssituationen bei Erreichen der Transustemperatur führen. Größeren Verfälschungen der gefundenen Werte der Diffusionskoeffizienten von β -Titan, durch die willkürliche Auswahl eines der beiden für α -Titan gefundenen Parametersätze, werden daher nicht erwartet.

Mehrdeutiges Ergebnis bei α -Titan

Die Eindeutigkeit bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von β -Titan wird vor allem auf eine geschickte Wahl der Temperaturprofile zurückgeführt. Für α -Titan werden mit den durchgeführten Experimenten zwei Parametersätze ermittelt und damit das Ziel der eindeutigen Identifikation nicht erreicht. Zwar lassen sich für die beiden gefundenen Parametersätze während des simulierten Sinterprozesses Unterschiede in der Entwicklung des Halspartikelverhältnisses und der Schrumpfung erkennen, am Ende des Experiments sind die Werte jedoch nahezu identisch (siehe Abbildung 20 und ergänzend Abbildung 47 bis Abbildung 49 im Anhang). Hier offenbart sich ein wesentlicher Nachteil der Auswertung des relativen Halsradius und der Schrumpfung ausschließlich am Ende eines jeweiligen Ofenlaufs. Ohne die Berücksichtigung der Verläufe während eines Ofenlaufs sind ganze Kurvenbündel möglicher Verläufe zwischen Ausgangszustand und finalem Zustand denkbar.

Es ist anzunehmen, dass sich die Bandbreite der möglichen Verläufe und damit die Streuung der möglichen Werte der Diffusionskoeffizienten mit steigender Anzahl unterschiedlicher Temperaturprofile verringert. Die Unterschiede dieser Temperaturprofile müssen dabei eine Unabhängigkeit, vergleichbar der linearen Unabhängigkeit von Zeilen eines Gleichungssystems, bewirken. Für α -Titan ist dies anhand der sieben ausgewerteten Temperaturprofile nicht erreicht. Im Hinblick auf die Behandlung des Optimierungsproblems rechtfertigt das mehrdeutige Ergebnis für α -Titan umso mehr die Verwendung eines global suchenden Algorithmus bei der Parameteridentifikation. Wäre von vornherein eine global konvexe Zielfunktion unterstellt worden, wären die Schwächen in der Versuchsplanung mit großer Wahrscheinlichkeit unentdeckt geblieben.

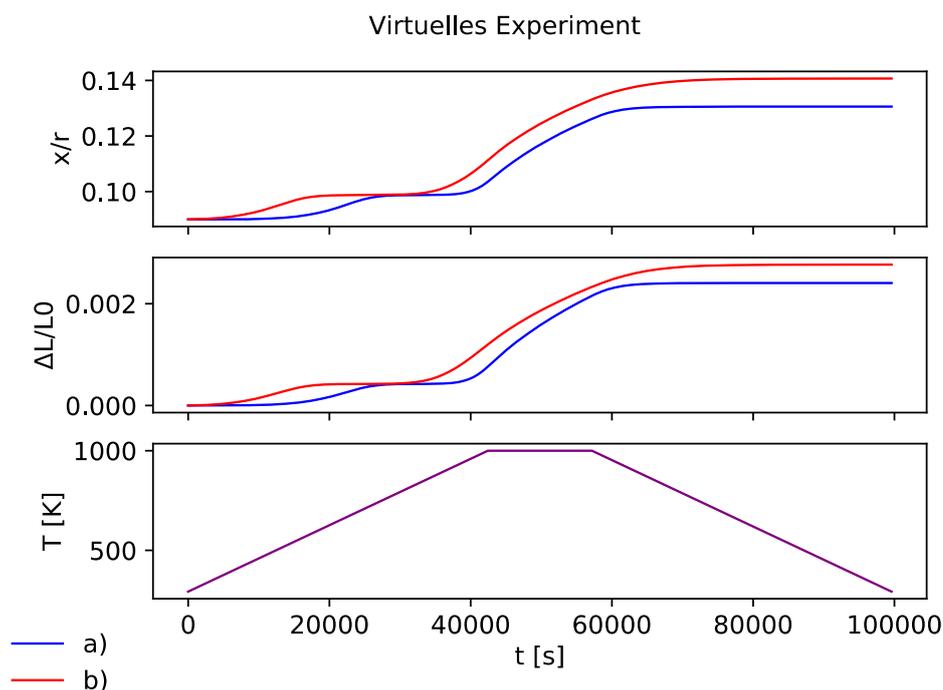


Abbildung 26: Signifikante Unterschiede in den finalen Werten als Effekt des "Abschneidens" des Temperaturprofils von Experiment E4A bei 1000 K Sintertemperatur

Die Simulationsergebnisse mit den gefundenen Werten der Diffusionskoeffizienten für α -Titan zeigen zudem einen auch qualitativ von den experimentell ermittelten Daten abweichenden Verlauf (Abbildung 21). Aufgrund des in den übrigen Validierungen festgestellten realistischen Modellverhaltens, werden die Abweichungen auf Unsicherheiten in der Probenauswertung zurückgeführt. Die ohnehin schon relativ großen Fehlerbalken geben nur die Messunsicherheit wieder; andere Effekte, die Unterschiede zwischen Modell und Experiment verursachen können, wie z.B. Partikelumlagerungen, -Rotationen oder Einschnürungen beim Bruch der Proben, werden nicht berücksichtigt. Ihr Einfluss ist aufgrund des geringen Sinterfortschritts, der bei den Experimenten E1A bis E7A erzielt wird, möglicherweise sehr viel grösser als im Vorwege angenommen. Bedingt durch den relevanten Temperaturbereich wird erwartet, dass eine Verbesserung der Qualität des Ergebnisses nur unter deutlich größerem Zeitaufwand erreicht werden kann. Die guten Übereinstimmungen mit den Experimenten E1B

bis E29B weisen zudem darauf hin, dass der willkürlich gewählte Parametersatz entweder zutreffend oder dessen Fehlerhaftigkeit, zumindest für die gewählten Aufheizraten, von geringem Einfluss ist. Es wird daher von der Durchführung eines Experiments, das theoretisch die eindeutige Identifikation eines Parametersatzes für die α -Phase ermöglichen würde (siehe Abbildung 26), abgesehen.

Prädiktiver Charakter des Modells

Die guten Übereinstimmungen der Simulationsergebnisse mit den Daten aus den Experimenten, die nicht zur Parameteridentifikation herangezogen wurden, stützen die Plausibilität des Modells und können gleichzeitig als ergebnisbezogene Validierung betrachtet werden. Das Modell zeigt, dass es bei passenden Parametern die Ergebnisse von Experimenten vorhersagt.

Es ist anzunehmen, dass die gefundenen Diffusionskoeffizienten bei Modellen, die auf denselben Grundlagen basieren, ebenfalls gute Ergebnisse liefern. Schwierigkeiten bei der ergebnisbezogenen Validierung anderer Modelle ergeben sich damit nicht mehr aus der fehlenden Verfügbarkeit der benötigten Materialparameter. Wie die aktuellen Veröffentlichungen von Biswas et al. [49] oder Hötzer et al. [46] nahelegen, kann das Potential der in Kapitel 3 vorgestellten Phasenfeldmodelle gegenwärtig noch nicht voll ausgeschöpft bzw. unter Beweis gestellt werden. Statt belastbare Vergleiche mit experimentellen Daten anzuführen, wird die Plausibilität des Modellverhaltens anhand von Schrumpfung- und Halswachstumsraten [46] belegt oder beschränkt sich auf reine Phänomenologie [49].

Am Beispiel des Phasenfeldmodells von Hötzer et al. [46] wird im folgenden Kapitel untersucht, ob von vergleichbaren Modellierungsgrundlagen ausgegangen werden kann und mit Hilfe des vorgestellten Modells bestimmte Diffusionskoeffizienten für eine ergebnisbezogene Validierung bereitgestellt werden können.

8 Gegenüberstellung mit einem Phasenfeldmodell

Der Zweck des in dieser Arbeit entwickelten Modells ist in erster Linie die simulationsbasierte Bestimmung von Materialeigenschaften. Diffusionskoeffizienten, die mit Hilfe des Modells bestimmt werden, sollten in Phasenfeldmodellen, deren Grundlage ebenfalls die Verringerung der freien Energie ist und bei denen der Materialtransport durch Diffusion realisiert wird, für eine entsprechende Geometrie zu einem ähnlichen Ergebnis führen. Im Umkehrschluss sollte es möglich sein, die Ergebnisse der Parameterstudien von Phasenfeldmodellen mit dem vorgestellten Zwei-Partikel-Modell nachzubilden.

Eine Vergleichsmöglichkeit wird durch die kürzlich von Hötzer et al. [46] veröffentlichte Arbeit geboten. Die Modellierungsgrundlagen für das dort verwendete Phasenfeldmodell wurden bereits in Kapitel 3 vorgestellt. In der Veröffentlichung wird zum verwendeten Modell u.a. die Simulation der Mikrostrukturentwicklung eines knapp 25.000 Partikel umfassenden Pulverwürfels vorgestellt. Daneben beinhaltet die Arbeit die Untersuchung der Sinterhalsentwicklung zweier Partikel, abhängig von den beteiligten Transportmechanismen. Die Ergebnisse dienen in [46] vorrangig dem Abgleich mit den Exponenten-Gesetzen zur Modellvalidierung. Für isothermes Sintern bei 1708.15 K sind Simulationsdaten zum relativen Halsradius für Sphärische Partikel aus einem 3D-Phasenfeldmodell und für Drähte aus einem 2D-Phasenfeldmodell veröffentlicht. Für das 2D-Phasenfeldmodell sind zudem Daten zur simulierten Schrumpfung angegeben. Sie ist anhand der Positionen der aus der jeweiligen Kontur der Partikel ermittelten Massenmittelpunkte berechnet.

Sowohl die Ausgangsgeometrie als auch die unterstellten Diffusionsmechanismen (Volumen-, Korngrenz-, und Oberflächendiffusion) stimmen mit den Grundlagen des eigenen Modells überein. Zudem wird das keramische Material als nur eine Komponente behandelt. Für die von Hötzer et al. [46] explizit genannten, angenommenen Materialeigenschaften wird der Versuch unternommen, die Simulationsergebnisse mit dem eigenen Modell zu reproduzieren (die Ergebnisse des Phasenfeldmodells wurden dazu den Diagrammen aus [46] entnommen).

8.1 Überführung in ein 2D-Modell

Um die Ergebnisse der 2D-Studien in den Vergleich einzubeziehen, wird das eigene Modell entsprechend angepasst. Vor dem Hintergrund, ausschließlich Modifikationen an der Geometrie des Modells vorzunehmen, treten an die Stelle der Kugelkappen und Kegelstümpfe Zylindersegmente und Prismen (siehe Abbildung 27). Die Grundflächen werden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt und die Dicke d des Modells ist nicht veränderlich, so dass das erreichte Verhalten dem Verhalten von 2D-Modellen entspricht.

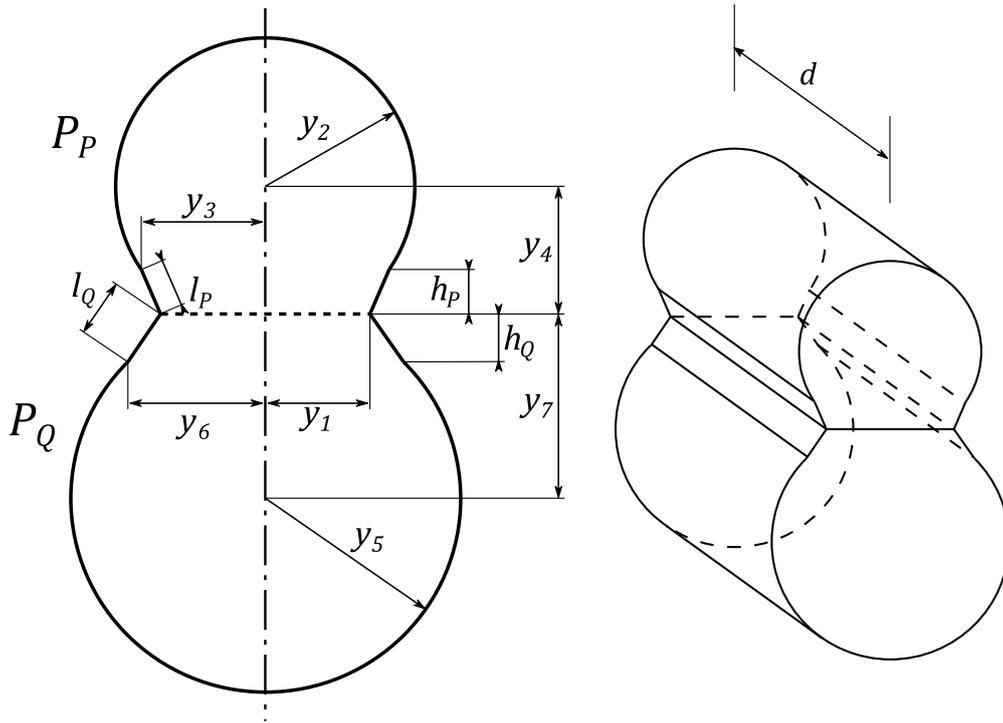


Abbildung 27: Modellgeometrie zur Simulation des Zusammensinterns zweier Drähte

Das Volumen und die Grenzflächen, die für die Bestimmung der partiellen Ableitungen bzw. Differenzenquotienten benötigt werden, berechnen sich wie folgt; das Volumen des Modells V_{2D} ist:

$$\begin{aligned}
 V_{2D} = d \cdot & \left[\frac{y_2^2}{2} \cdot \left(2 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_3}{y_4 - h_P} \right) \right) - \sin \left(2 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_3}{y_4 - h_P} \right) \right) \right) \right) \right. \\
 & + (y_1 + y_3) \cdot h_P + (y_1 + y_6) \cdot h_Q \\
 & \left. + \frac{y_5^2}{2} \cdot \left(2 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_6}{y_7 - h_Q} \right) \right) - \sin \left(2 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_6}{y_7 - h_Q} \right) \right) \right) \right) \right] \quad (8.1)
 \end{aligned}$$

und als Oberfläche A_{02D} wird nur die Mantelfläche berücksichtigt:

$$A_{02D} = 2 \cdot d \cdot \left[y_2 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_3}{y_4 - h_P} \right) \right) + l_P + l_Q + y_5 \cdot \left(\pi - \arctan \left(\frac{y_6}{y_7 - h_Q} \right) \right) \right] \quad (8.2)$$

Die Korngrenzfläche A_{K2D} berechnet sich für das Modell zweier Drähte entsprechend:

$$A_{K2D} = 2 \cdot y_1 \cdot d \quad (8.3)$$

Die Länge der Pfade III, IV, V und VI bleibt gegenüber dem Modell mit sphärischen Partikeln unverändert, die Länge der Pfade I und II ist als mittlerer minimaler Abstand der Flächenelemente der Korngrenzfläche zum Austritt an die Oberfläche anzupassen:

$$\Delta S_{I,II} = \frac{\int_0^{y_1} d \cdot (y_1 - r) dr}{d \cdot y_1} = \frac{y_1}{2} \quad (8.4)$$

Die für die 2D-Simulationen modifizierten Diffusionsquerschnitte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: *Annahmen über die Diffusionsquerschnitte für lange Drähte*

Pfad	Querschnittsfläche
I_P, I_Q	$2 \cdot d \cdot \delta_K$
II_P, II_Q	$d \cdot y_1$
III_P, III_Q	$2 \cdot d \cdot \delta_O$
IV_P, IV_Q	$2 \cdot d \cdot l_P, 2 \cdot d \cdot l_Q$
V_P, V_Q	$2 \cdot d \cdot \delta_O$
VI_P, VI_Q	$2 \cdot d \cdot l_P, 2 \cdot d \cdot l_Q$

8.2 Verhalten der Modelle

Simulationen mit den Materialdaten aus [46] werden unter Verwendung des jeweils relevanten Modells (2D / 3D) durchgeführt. Tabelle 6 fasst die Materialeigenschaften, die im Phasenfeldmodell verwendet wurden, zusammen.

Tabelle 6: *Materialeigenschaften des Modells von Hötzer [46]*

Symbol	Materialeigenschaft	Wert
Ω	Molekülvolumen	$4.3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
γ_K	Spezifische Korngrenzenergie	0.66 J/m^2
γ_O	Spezifische Oberflächenenergie	0.8 J/m^2
δ_K	Dicke der Korngrenze	0.61 nm
δ_O	Dicke der Oberfläche	0.2 nm
n_K	Dichte mobiler Teilchen in der Korngrenze	$5.81 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
n_O	Dichte mobiler Teilchen in der Oberfläche	$23.26 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
H_L	Bildungsenthalpie von Leerstellen	1.0 eV
D_V	Volumendiffusionskoeffizient	$1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
D_O	Oberflächendiffusionskoeffizient	$1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
D_K	Korngrenzdifusionskoeffizient	$1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Die Simulationsergebnisse für den Fall, dass als Transportmechanismus ausschließlich Volumen- bzw. Gitterdiffusion auftritt, sind besonders hervorzuheben. Da bei diesen Simulationen jeweils nur ein Mechanismus die Entwicklung des Sinterhalses vorantreibt, treten keine Wechselwirkungen der Mechanismen untereinander auf, so dass grundlegend unterschiedliches Modellverhalten vergleichsweise einfach zu erkennen sein sollte. Bei der Auswertung der entsprechenden Simulationsergebnisse ist festzustellen, dass die Schrumpfung der beiden 2D-Modelle keinen signifikanten Unterschied aufweist.

Auch die relativen Abweichungen bezüglich der Halsdurchmesser bzw. des relativen Halsradius, sowohl für den 2D als auch für den 3D Fall, weisen zunächst nicht auf gravierende Unterschiede im Modellverhalten hin. Sie unterscheiden sich gegen Ende des simulierten Zeitraums um 15% bezogen auf die mit dem Phasenfeldmodell ermittelten Werte (zur Veranschaulichung sei auf Abbildung 50 und Abbildung 51 im Anhang verwiesen).

Ein etwas anderes Bild zeigt sich, wenn alle angenommenen Diffusionsmechanismen aktiv sind. Mit den in Tabelle 6 angegebenen Diffusionskoeffizienten treten sowohl bei der 2D-Simulation als auch bei der 3D-Simulation vor allem beim relativen Halsradius größere Abweichungen (ca. 25%) auf. Da im eigenen Modell der Diffusionsquerschnitt, die Dichte der mobilen Teilchen und der Diffusionskoeffizient in der Transportgleichung multiplikativ miteinander verknüpft sind und teilweise auf zwar plausiblen aber kaum zu überprüfenden Annahmen beruhen, sind die Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten modellspezifisch. Sie werden für weitere Simulationen variiert; sollten die Unterschiede in den Simulationsergebnissen nur auf Abweichungen in den Annahmen bzgl. der oben genannten Parameter beruhen, sollte eine deutlich bessere Übereinstimmung durch eine geeignete Anpassung der Frequenzfaktoren möglich sein. Tatsächlich zeigt sich eine Verbesserung, wenn der 6-fache Volumenstrom durch Korngrenzdifusion und der 30-fache Volumenstrom durch Oberflächendifusion eingestellt ist (siehe Abbildung 28 und Abbildung 29).

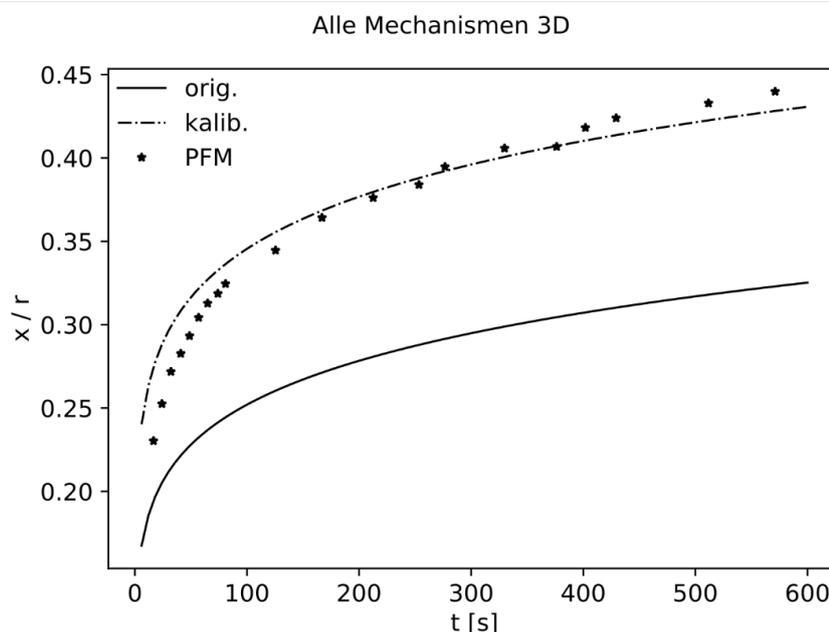


Abbildung 28: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei sphärischen Partikeln bzgl. des relativen Halsradius mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Alle Diffusionsmechanismen aktiv. Trotz der vorgenommenen Anpassung treten bei den Szenarien, in denen zusätzlich zur Volumendiffusion entweder nur Korngrenzdifusion oder nur Oberflächendifusion aktiv ist, gravierende Unterschiede im Verhalten der beiden Modelle auf (siehe hierzu auch Abbildung 52 bis Abbildung 55 im

Anhang), so dass das zunächst angestrebte Ziel der guten Übereinstimmung des Modellverhaltens mit allen von Hötzer et al. [46] veröffentlichten Simulationsdaten, nicht erreicht wird. Während der relative Halsradius für die 2D-Simulationen ohne Materialtransport durch Oberflächendiffusion noch gute Übereinstimmung aufweist, gibt es größere Abweichungen bei der Schrumpfung und beim relativen Halsradius der 3D-Simulation. Sie werden als Hinweis auf Modellierungsunterschiede zwischen den Sintermodellen verstanden. Ein ähnliches Abweichen im Modellverhalten zeigt sich auch ohne Korngrenzdiffusion (siehe Anhang, Abbildung 54 und Abbildung 55) mit dem Unterschied, dass in diesem Fall die Schrumpfung im Phasenfeldmodell um mehrere Größenordnungen von der mit dem eigenen Modell ermittelten Schrumpfung abweicht.

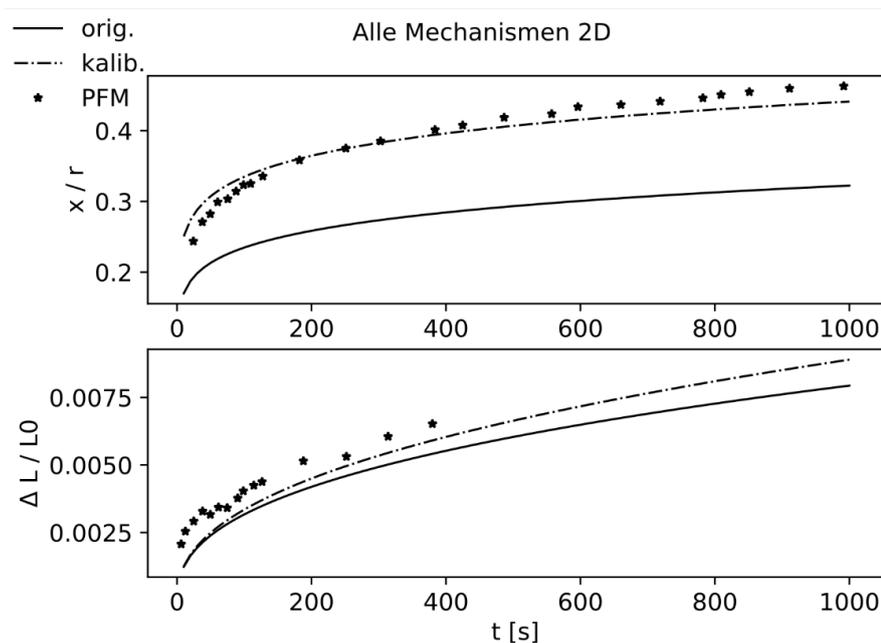


Abbildung 29: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei Drähten bzgl. des relativen Halsradius und der Schrumpfung mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Alle Diffusionsmechanismen aktiv

8.3 Diskussion der Unterschiede in den Simulationsergebnissen

Die Diffusionskoeffizienten, die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Zwei-Partikel-Modell identifiziert wurden, sollen nicht zuletzt zur Validierung anderer Sintermodelle beitragen. Um zu untersuchen, ob die Verwendung gefundener Werte bei der Validierung eines Phasenfeldmodells anhand experimenteller Daten aussichtsreich ist, wurden die Simulationsergebnisse der unterschiedlichen Modellierungen gegenübergestellt. Dazu werden mit dem eigenen Modell Experimente aus der Literatur nachempfunden, die mit einem Phasenfeldmodell simuliert wurden. Die Datengrundlage bilden die Ergebnisse von Simulationsexperimenten zur Validierung des Phasenfeldmodells mit unterschiedlichen Konfigurationen aktiver Transportmechanismen.

Sind bei der Simulation alle Diffusionsmechanismen aktiv, ermöglicht eine Kalibrierung der Diffusionskoeffizienten im eigenen Modell eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten des Phasenfeldmodells. Auch für den Fall, dass ausschließlich Volumendiffusion den Materialtransport gewährleistet, zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Simulationsergebnissen. Die Abweichungen in der Entwicklung von Halsradien und Schrumpfung, die sich hingegen für die übrigen Szenarien ergeben, weisen auf wesentliche Unterschiede in der Modellierung hin; es wird keine gemeinsame Kalibrierung für gute Übereinstimmung in allen Konfigurationen gefunden.

Folgende Modellierungsunterschiede wurden als mögliche Ursache für die Abweichungen in den Simulationsergebnissen identifiziert:

- Auf eine Modellierung der Starrkörperbewegung ganzer Partikel wurde im Phasenfeldmodell verzichtet.
- Die Ermittlung der Schrumpfung wird im Phasenfeldmodell anhand der Partikelkontur, im eigenen Modell anhand des Partikelzentrums durchgeführt.
- Die Schichtdicken von Oberfläche und Kontaktkorngrenze sind bei den Modellen stark unterschiedlich. Beim Phasenfeldmodell resultieren aus den relativ dicken Grenzschichten große Bereiche im Partikelinneren, denen isotrop die Diffusionseigenschaften von Oberflächen bzw. Korngrenzen zugeordnet sind.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell steht im Einklang mit der allgemein anerkannten Einteilung der Transportmechanismen in zur Schrumpfung beitragende Mechanismen und nicht zur Schrumpfung beitragende Mechanismen. Die Zentrumsannäherung wird dabei durch die Bewegung der ganzen Partikel in Richtung Kontaktkorngrenze abgebildet. Ein entsprechender Mechanismus fehlt im Modell von Hötzer et al. [46]. Die Formulierung der Entwicklungsgleichungen im Phasenfeldmodell enthält keine mechanische Kopplung, so dass Veränderungen nur von der näheren Umgebung abhängig sind. Starrkörperbewegungen der Partikel sind damit ausgeschlossen. Eine zusätzliche Überlagerung der Diffusionsströme durch ein Strömungsfeld wie bei Wang [51] und Biswas et al. [49], das die Momentangeschwindigkeiten der jeweiligen Starrkörperbewegung wiedergibt, wird in [46] nicht vorgenommen.

Die für die Starrkörperbewegung grundlegende Annahme bei Modellen mit vorgegebenen Diffusionspfaden, nämlich der Ausgleich des Materialstroms aus der Korngrenzregion durch Zentrumsannäherung, ist für das Phasenfeldmodell somit nicht zutreffend. Hier findet der Ausgleich ausschließlich über Diffusion statt. Damit sind auch die Abweichungen der Diffusionsströme von den angenommenen Diffusionspfaden zu erklären (siehe Abbildung 30 im Vergleich zu Abbildung 9). Es ist naheliegend, dass der Ausgleich durch Diffusion und die fehlende mechanische Kopplung den Gradienten im chemischen Potential entlang der Kontaktkorngrenze auf andere Weise beeinflussen, als dies bei einer zusätzlichen Starrkörperbewegung bzw. einer mechanischen Kopplung der Fall wäre. Im Phasenfeldmodell von Hötzer et al. [46] ist auch bei aktiver Korngrenzdifffusion ein signifikanter und dabei über

die Sinterhalsbreite nicht einheitlicher Materialstrom in Richtung Kontaktkorngrenze, mit größter Ausprägung in Richtung der Tripelpunkte, zu erkennen. Nach klassischer Vorstellung würde hingegen ein stark ausgeprägter Materialstrom entlang der Korngrenze in Richtung Tripelpunkt erwartet, während ein nahezu gradient- und divergenzfreies Geschwindigkeitsfeld aus der Partikelbewegung in Richtung Korngrenze folgen würde.

Die Schrumpfung, die für das Phasenfeldmodell angegeben wird, ist auf einer anderen Grundlage ermittelt, als im eigenen Modell. Die Massenmittelpunkte der Partikel werden anhand des Phasenfeldes ermittelt und ergeben sich letztlich aus den Konturen der beiden Sinterpartikel. Für diese Vorgehensweise wird sowohl von Hötzer et al. [46] als auch von Wakai et al. [41], die in ihrem „Surface Evolver“-Modell ähnlich vorgehen, erkannt, dass ihre Ergebnisse im Widerspruch zur klassischen Einteilung in zur Schrumpfung beitragende und nicht zur Schrumpfung beitragende Transportmechanismen (vgl. [10], [11]) stehen. Mechanismen, die sich auf die Partikelkontur auswirken, führen zu Änderungen, die als Schrumpfung interpretiert werden, so dass auch Materialumlagerungen ausschließlich durch Oberflächendiffusion in den auf zwei oder drei Partikel reduzierten Modellen eine Annäherung der Partikelschwerpunkte zur Folge haben, welche als Schrumpfung gemessen wird [41], [46]. Dass die so ermittelte Schrumpfung sich nicht auf einen größeren Partikelverbund übertragen lässt, die Ergebnisse also nicht repräsentativ sind, kann anhand eines einfachen Gedankenexperiments nachvollzogen werden:

Sei Oberflächendiffusion der einzig aktive Mechanismus zum Zusammensintern mehrerer aneinandergereihten, gleich großer Partikel. Die Krümmung der Oberfläche würde die Diffusionsrichtung vorgeben, so dass bei den inneren Partikeln der Reihe je zwei Kontaktkorngrenzen mit Material, auf Kosten der Partikelrümpfe, aufgefüllt würden, bei den äußeren nur jeweils eine Kontaktkorngrenze. Die Bewegung des Massenmittelpunktes eines jeweiligen Partikels wäre offensichtlich stark von seiner Position in der Partikelreihe abhängig. Die Auswahl der Partikel in der Partikelreihe, die zur Bestimmung der Schrumpfung herangezogen werden, hat folglich Einfluss auf den gemessenen Wert. Und würden konsequent die Massenmittelpunkte der äußeren Partikel ausgewertet, hätte die Länge der Partikelreihe noch immer einen maßgeblichen Einfluss auf das Ergebnis.

Im eigenen Modell wird der Abstand der Partikelzentren zur Kontaktkorngrenze ausgewertet. Die Partikelzentren sind im Gegensatz zu den Massenmittelpunkten als feste Koordinate im Kristallgitter eines jeweiligen Partikels zu verstehen, so dass sie von Materialumlagerungen durch Oberflächendiffusion nicht beeinflusst werden. Vice versa kann eine Bewegung des Partikelzentrums bzw. die Starrkörperbewegung des Partikels als Bewegung des Kristallgitters interpretiert werden. Diese Interpretation steht im Einklang mit der beim Festphasensintern kristalliner Werkstoffe beobachteten Isotropie der Schrumpfung bzw. mit der Formtreue, die nicht zuletzt den Erfolg des Sinterns als Urformverfahren mitbegründet.

Gegenüberstellung mit einem Phasenfeldmodell

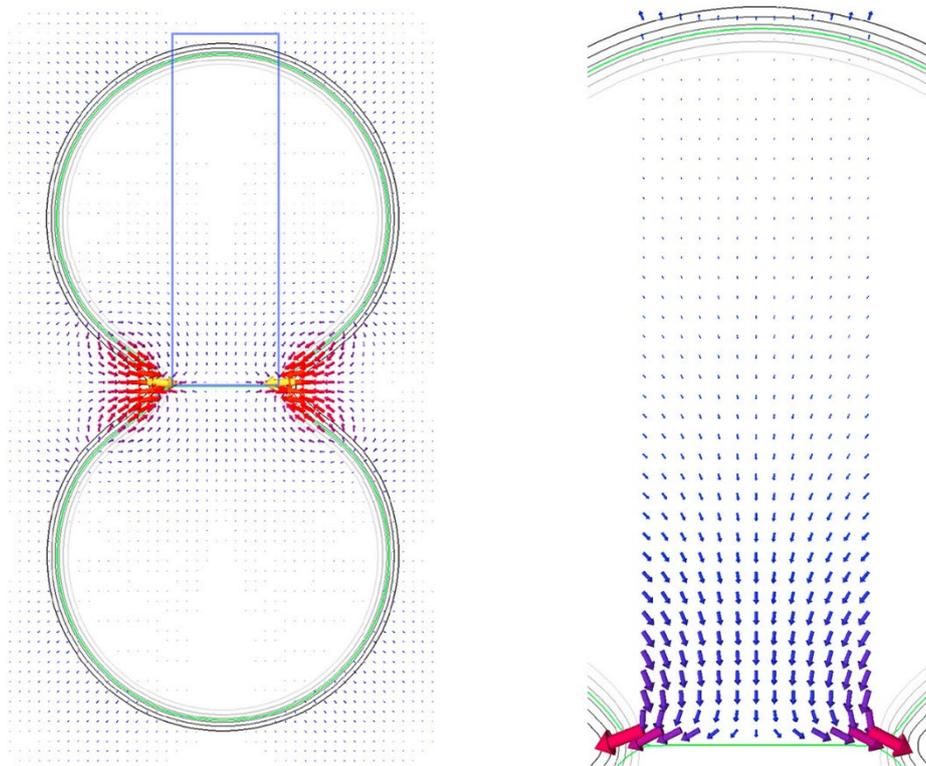


Abbildung 30: Vektorfeld der Diffusionsströme im Phasenfeldmodell aus [46], mit Genehmigung durch Elsevier

Weitere Ursachen für unterschiedliches Modellverhalten werden in den modellierten Eigenschaften der diffusen Grenzschichten des Phasenfeldmodells erkannt. Zum einen ist eine Korngrenz- bzw. Oberflächendicke von 125 nm gewählt, was in Relation zur Partikelgröße (\varnothing 2,5 μm) nicht mehr vernachlässigbar klein scheint. Zum anderen wird auf eine Richtungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verzichtet. Für den ersten Kontakt und kleine Halsradien zu Beginn des Sintervorgangs sind dem Kontaktbereich aufgrund der Größenverhältnisse auch die Diffusionseigenschaften der Oberfläche zugesprochen. Bis zu einem relativen Halsradius von 0,1 betrifft dies den gesamten Kontaktbereich, und selbst bei einem relativen Halsradius von 0,33 weist noch 1/3 der Kontaktfläche bei 2D-Simulationen diese Eigenschaften auf. Entsprechend tut dies über die Hälfte der Kontaktfläche bei der 3D-Simulation sphärischer Partikel. Es wird angenommen, dass sich in den genannten Bereichen große Volumenströme ausbilden können, deren Richtung eine merkliche Komponente auch senkrecht zur Oberfläche aufweist. Die Diffusionspfade können daher stark von der klassischen Vorstellung für Oberflächen- bzw. Grenzflächendiffusion abweichen.

Das Ergebnis der vorgenommenen Gegenüberstellung schließt eine Synergie der beiden Modelle gegenwärtig aus. Aufgrund der Unterschiede, die vor allem das Verhalten bzw. die Modellierung des Phasenfeldmodells in Frage stellen, wird die Wichtigkeit ergebnisbezogener Validierungen derartiger Modelle umso deutlicher, bildet sie doch einen wichtigen Abschnitt auf dem Weg, zukünftig deren volles Potential auszuschöpfen.

9 Zusammenfassende Diskussion

Als relevante Diffusionskoeffizienten sind beim Festphasensintern in erster Linie die von Oberflächen- und Korngrenzdifusion zu verstehen. Durch die im Allgemeinen gegenüber der Volumen- bzw. Gitterdifusion sehr viel größeren Materialströme beeinflussen die Diffusionsströme entlang der Grenzflächen maßgeblich die Entwicklung der Mikrostruktur im ersten Sinterstadium. Trotz der daraus resultierenden Bedeutung der Oberflächen- und Korngrenzdifusionskoeffizienten für den Sinterprozess sind für die meisten Materialien kaum belastbare Werte verfügbar. Da die beiden Diffusionskoeffizienten zudem sowohl durch die Ofenatmosphäre als auch durch Materialverunreinigungen beeinflusst werden, ist es sinnvoll und erforderlich, eine Methode zur Bestimmung ihrer Werte, passend zu den individuellen Prozessbedingungen, zu entwickeln.

Die aus dieser Anforderung abgeleitete Forschungsfrage, **wie können die relevanten Diffusionskoeffizienten für die Simulation der Mikrostrukturentwicklung auf Basis von Sinterexperimenten bestimmt werden**, ist in der vorliegenden Arbeit mit einer simulationsbasierten Parameteridentifikation beantwortet. Die große Herausforderung durch die damit einhergehende Aufgabe, **wie kann ein dafür zweckmäßiges Sintermodell aussehen**, wurde mit der Entwicklung eines neuartigen Zwei-Partikel-Modells gelöst.

Unter vergleichsweise geringem Aufwand beobachtbar sind die charakterisierenden Größen des ersten Sinterstadiums, nämlich die Größe der Kontaktkorngrenzen und die Schrumpfung des Sinterkörpers, bedingt durch die Annäherung der Partikelzentren. Die Verläufe ihrer Entwicklung lassen sich direkt auf die unterschiedlichen Materialströme zurückführen, so dass der Sinterhalsradius und die Zentrumsannäherung als geeignete Messgrößen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des Sintermaterials erkannt sind.

Als geeignetes Modellsystem wird dementsprechend ein zusammensinterndes Partikelpaar aus sphärischen Partikeln vorgeschlagen. Die Entwicklung eines neuen, eigenen Sintermodells war erforderlich, weil die in der Literatur für dieses System vorgeschlagenen Modelle entweder aufgrund ihrer Modellierungsansätze oder aufgrund ihrer Anforderungen an Rechenkapazität als ungeeignet bewertet werden. Letztere Entscheidungsgrundlage folgt aus der vorgesehenen Verwendung zur Parameteridentifikation. Damit einhergehende Optimierungsalgorithmen bedürfen i.d.R. bei jedem Optimierungsschritt einer Vielzahl von Simulationsläufen mit variierten Parametern.

Im hier entwickelten Modell werden die Transportmechanismen, ihre Auswirkung auf die Entwicklung des Sinterhalses und ihre gegenseitige Beeinflussung durch die Entwicklung des Sinterhalses modelliert. Die Modellierung geschieht dabei auf Grundlage etablierter Theorien zu den Mechanismen beim Sintern. Die Unterscheidung in zur Schrumpfung beitragende und nicht zur Schrumpfung beitragende Diffusionsströme wird dabei durch das vollständige Ausgleichen der Materialströme aus der Kontaktregion durch Partikelbewegung umgesetzt. Es wird eine einfache Approximation der Geometrie

rie eines Partikelpaares vorgenommen, die mit einer für diese Klasse von Modellen neuartigen Formulierung zur Berechnung der örtlichen Unterschiede im chemischen Potential einhergeht. Erstmals kann dabei in einem Zwei-Partikel-Modell mit vorgegebenen Diffusionspfaden und -querschnitten auf die explizite Modellierung der Oberflächenkrümmung und die Berechnung der Spannungsverläufe in der Kontaktkorngrenze verzichtet werden. Die ausschließlich thermodynamisch hergeleitete Formulierung zur Berechnung der „treibenden Kräfte“ wiegt dabei die geometrische Einfachheit des Modells auf bzw. geht mit ihr einher; erst die Verknüpfung der Freiheitsgrade mit den unterschiedlichen, über Diffusionspfade verbundenen Regionen ermöglicht die vergleichsweise einfache Berechnung der partiellen Ableitungen der Grenzflächen nach den jeweiligen Volumina und damit die Berechnung der lokalen Unterschiede im chemischen Potential.

Eine Parameteridentifikation, bei der im Experiment beobachtetes Verhalten dem Verhalten eines Modells gegenübergestellt wird, ist nur zielführend, wenn gut zutreffende Werte der Materialeigenschaften mit einer guten Übereinstimmung einhergehen und schlechtere Werte größere Abweichungen bedingen. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell ist es gelungen, Daten aus der Literatur, die bei isothermen Sinterexperimenten mit sphärischen Kupferpartikeln erhoben wurden, nachzuempfinden. Die Werte der Diffusionskoeffizienten, die für unterschiedliche, isotherme Sinterexperimente die besten Übereinstimmungen liefern, lassen sich sehr gut durch Arrhenius-Gleichungen ausdrücken. Das realistische Modellverhalten ist dabei zunächst anhand der erzielten guten Übereinstimmungen der Simulationsergebnisse mit den Literaturdaten ersichtlich, aber vor allem anhand des dabei beobachteten Temperaturverhaltens der Diffusionskoeffizienten von Oberflächen- und Korngrenzdifusion zu beurteilen; ohne es durch das Modell zu erzwingen, wird ein Verhalten beobachtet, das für Feststoffe erwartet wird.

Sowohl eine Validierung anhand von Literaturdaten als auch die erzielten Übereinstimmungen mit experimentell ermittelten Daten zu Halswachstum und Schrumpfung, die bei der Identifikation der Diffusionskoeffizienten von Titan erzielt wurden, belegen eindrucksvoll, dass das Modellverhalten plausibel und prädiktiv ist. Für die Parameteridentifikation wurden Proben aus sphärischem Titanpulver mit unterschiedlichen Temperaturprofilen gesintert und im Anschluss die Durchmesser der Sinterhalse und die Schrumpfung der Proben erfasst. Unter Verwendung einer Partikelschwarmoptimierung ist es gelungen, geeignete Werte für die Diffusionskoeffizienten zu finden, mit denen gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten erzielt werden.

Neben der so demonstrierten Eignung des entwickelten Modells zur Verwendung in Optimierungsalgorithmen deutet die durchgeführte Parameteridentifikation aber auch auf Grenzen der Vorgehensweise hin. Die verbleibenden Abweichungen der Simulationsergebnisse vom Experiment werden mit dem geringen Sinterfortschritt erklärt, der in den Experimenten zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der α -Phase von Titan erreicht wurde. Es wird ein merklicher Einfluss von Sintermechanismen insbesondere der Partikelumlagerung vermutet, die durch das Modell nicht abgebildet werden.

Hierdurch ist die Übertragbarkeit des Verhaltens des Zwei-Partikel-Modells auf den Partikelverbund einschränkt. Dass für die α -Phase von Titan zudem keine eindeutigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden konnten, wird auf das Verbesserungspotential bzgl. der Auswahl geeigneter Temperaturprofile zurückgeführt. Gleichzeitig verdeutlicht das mehrdeutige Ergebnis den Nutzen der vorsorglichen Verwendung eines Algorithmus zur globalen Optimierung. Ohne diesen wären die Unzulänglichkeiten bei der Versuchsplanung mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht erkannt und gefundene Diffusionskoeffizienten als zweifelsfrei angenommen worden.

Das eindeutige Ergebnis der Parameteridentifikation für die β -Phase von Titan verdeutlicht dennoch die prinzipielle Eignung der Methode. Es wird erkennbar, dass die Gestalt der Zielfunktion durch eine geschickte Wahl der Temperaturprofile, im Sinne der Parameteridentifikation, positiv beeinflusst werden kann. Eben diese Gestaltungsmöglichkeit sollte folglich Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell ermittelten Diffusionskoeffizienten sollten in anderen Simulationsmodellen verwendbar sein. Bei einem Transfer in ein anderes Modell kann ggf. eine Kalibrierung für ein realistischeres Verhalten vorgenommen werden. Ein zweifelsfreier Nachweis, dass es sich bei den gefundenen Diffusionskoeffizienten tatsächlich um Materialeigenschaften und nicht um bloße Modellparameter handelt, konnte indes nicht geführt werden. Aus der Modellbildung ergibt sich, dass Abweichungen von den wirklichen Materialeigenschaften durch ungünstige Annahmen über die Dichte mobiler Teilchen, die geometrischen Abmessungen der Diffusionspfade und bisher nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeiten anderer Materialeigenschaften, wie z.B. der freien spezifischen Energien der unterschiedlichen Grenzflächen, möglich sind. Nennenswerte Verfälschungen der ermittelten Diffusionskoeffizienten durch die Übertragung der charakterisierenden Größen relativer Halsradius und Schrumpfung eines Partikelverbunds im Sinterexperiment auf ein Zwei-Partikel-Modell bei der Simulation, werden hingegen aufgrund der dichten Packung der Partikel und der schmalen Partikelgrößenverteilung, zumindest für das weiter fortgeschrittene erste Sinterstadium, ausgeschlossen.

Es wird davon ausgegangen, dass als Folge des Nachempfindens von Messdaten aus einem Partikelverbund mit einem Zwei-Partikel-Modell repräsentative Durchschnittswerte der Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Im Vergleich dazu stellt sich der Aufwand, Durchschnittswerte anhand isoliert beobachteter Partikelpaare zu ermitteln, als deutlich höher und die Durchführung zudem als nicht praktikabel dar. Demgegenüber konnten die Probenherstellung, die Ofenläufe und die Auswertung der Ergebnisse bei der vorgestellten Methode ausschließlich mit am Markt verfügbarer Technik durchgeführt werden. Forschungseinrichtungen und Industriebetriebe sind somit schnell in der Lage, die nötigen Experimente für ihre jeweilige Kombination aus Prozessumgebung und Material durchzuführen.

10 Perspektiven

Eine wesentliche Herausforderung beim Einsatz der vorgeschlagenen Methode besteht vor allem in der Festlegung geeigneter Temperaturprofile, um der beobachteten Entwicklung die Werte der Diffusionskoeffizienten zweifelsfrei zuordnen zu können. Gegenwärtig könnten die Temperaturprofile ggf. noch iterativ angepasst werden, um einen Parametersatz von Diffusionskoeffizienten eindeutig zu identifizieren. Hieraus und aus der allgemeinen Verbesserung des Optimierungsverfahrens ließe sich eine durchaus anspruchsvolle Forschungsfrage entwickeln.

Auch für die Weiterentwicklung der Sintermodellierung eröffnen sich durch die dargestellten Ergebnisse neue Möglichkeiten. Der Vorteil beim erforderlichen Rechenaufwand, der sich aus der Einfachheit des in dieser Arbeit entwickelten Modells für die Parameteridentifikation ergibt, geht mit dem Nachteil einher, dass die Übertragbarkeit von Simulationsergebnissen auf die Vorgänge im Partikelverbund stark eingeschränkt ist. Die geometrische Approximation und die Modellierung nur eines Sinterhalses verbieten die Verwendung des Modells in späteren Sinterstadien. Es wird allerdings erwartet, dass vor allem die Entwicklung der Modelle, die mit der Phasenfeldmethode formuliert sind, von der vorgeschlagenen Methode profitieren kann. Das Verhalten der Modelle sollte wegen der nun verfügbaren Diffusionskoeffizienten anhand von Experimenten überprüfbar werden.

Mit der Weiterentwicklung der Phasenfeldmodelle sollte gleichzeitig eine positive Rückwirkung auf das in dieser Arbeit entwickelte Modell verbunden sein. Wenn erst die Starrkörperbewegung der Partikel im Phasenfeldmodell zufriedenstellend modelliert ist und verfälschende Effekte durch die Dimensionierung der Grenzschichtdicken keinen nennenswerten Einfluss mehr haben, sollten die Annahmen über Pfadlängen und Diffusionsquerschnitte im eigenen Modell überprüft und ggf. verbessert werden können. Ebenso eröffnete sich aus dem erwarteten positiven Einfluss auf die Weiterentwicklung der gitterbasierten Modelle auch die Möglichkeit, das Verhalten des eigenen Modells für ein Partikelpaar mit unterschiedlich großen Partikelradien zu validieren. Hier bieten sich Vergleichssimulationen besonders an, da die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten, schon bei nur zwei Partikelgrößen in einem Pulververbund, eine direkte Übertragung von im Experiment ermittelten, charakteristischen Größen auf das Zwei-Partikel-Modell unmöglich machen.

Abschließend ist anzunehmen, dass das Potential der gitterbasierten Modelle sowohl für die Prozessoptimierung als auch für das Materialdesign aufgrund ihrer Anforderungen an die Rechenleistung frühestens mittelfristig ausgeschöpft werden kann. Daher ist zumindest in der Prozessoptimierung eine zusätzliche, wenn auch eingeschränkte Verwendungsmöglichkeit für das in dieser Arbeit entwickelte Modell denkbar und eine Erweiterung des Modells um eine Wechselwirkungsmöglichkeit, ähnlich der Kraft im Modell von Svoboda und Riedel [29], sinnvoll. Der zusätzliche Aufwand, bei jedem Iterationsschritt ein Gleichungssystem zu lösen, welches sich dabei aus der Kopplung ergeben würde, müsste zwar in Kauf genommen werden, sollte aber vertretbar sein.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Riedel, C. Bierwisch, and T. Kraft, "Simulation der Herstellungsprozesse für Hartstoffe," in *Pulvermetallurgie: Neue Anforderungen - Neue Produkte - Neue Verfahren*, 2008, Vol. 24., pp. 3–18.
- [2] T. Surholt and C. Herzig, "Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity," *Acta Mater.*, vol. 45, no. 9, pp. 3817–3823, 1997.
- [3] G. E. Rhead, "Surface self-diffusion of silver in various atmospheres," *Acta Metall.*, vol. 13, no. 3, pp. 223–226, 1965.
- [4] W. Schatt, *Sintervorgänge*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992.
- [5] S. J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier, 2005.
- [6] W. E. Kingston and G. F. Huettig, "Fundamental problems of sintering process," in *The physics of powder metallurgy*, 1951, pp. 1–26.
- [7] T. Staab, "Positronenlebensdauerspektroskopieuntersuchungen zum Sinterprozess in Metallpulverpresslingen - Der Einfluss von Gefüge und Mikrostruktur auf den Materialtransport," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997.
- [8] C. Gerthsen and H. Vogel, *Physik*, 17th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [9] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1st ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990.
- [10] M. F. Ashby, "A first report on sintering diagrams," *Acta Metall.*, vol. 22, no. 3, pp. 275–289, 1974.
- [11] F. B. Swinkels and M. F. Ashby, "A second report on sintering diagrams," *Acta Metall.*, vol. 29, no. 2, pp. 259–281, 1981.
- [12] W. D. Kingery and M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1212, 1955.
- [13] K. -P Wieters, I. J. Boiko, and W. Schatt, "The mechanism of the rotation of single-crystal spheres during sintering," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 19, no. 9, pp. 1195–1200, 1984.
- [14] S. A. McDonald, C. Holzner, E. M. Lauridsen, P. Reischig, A. P. Merkle, and P. J. Withers, "Microstructural evolution during sintering of copper particles studied by laboratory diffraction contrast tomography (LabDCT)," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [15] B. Kieback, M. Nöthe, J. Banhart, and R. Grupp, "Investigation of sintering processes by tomography," *Mater. Sci. Forum*, vol. 638–642, pp. 2511–2516, 2010.
- [16] M. Qian, G. B. Schaffer, and C. J. Bettles, "Sintering of titanium and its alloys," in *Sintering of Advanced Materials*, Z. Z. Fang, Ed. Elsevier, 2010, pp. 324–355.
- [17] H. Wang, "A critical review of mechanical properties of MECHANICAL PROPERTIES OF POWDER," vol. 46, no. September, pp. 45–57, 2010.

- [18] F. H. Froes and D. Eylon, "Powder metallurgy of titanium alloys," *Int. Mater. Rev.*, vol. 35, no. 1, pp. 162–184, Jan. 1990.
- [19] O. M. Ferri, T. Ebel, and R. Bormann, "The influence of a small boron addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by metal injection moulding," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 436–447, 2011.
- [20] P. Kumar and K. S. R. Chandran, "Strength–Ductility Property Maps of Powder Metallurgy (PM) Ti-6Al-4V Alloy: A Critical Review of Processing-Structure-Property Relationships," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 2301–2319, 2017.
- [21] Y. Yan, G. L. Nash, and P. Nash, "Effect of density and pore morphology on fatigue properties of sintered Ti-6Al-4V," *Int. J. Fatigue*, vol. 55, pp. 81–91, 2013.
- [22] R. M. German, "Computer modeling of sintering processes," *Int. J. Powder Metall. (Princeton, New Jersey)*, vol. 38, no. 2, pp. 48–66, 2002.
- [23] R. L. Coble, "Initial sintering of alumina and hematite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 55–62, 1958.
- [24] L. Berrin, D. L. Johnson, G. C. Kuczynski, N. A. Hooton, and C. F. Gibbon, "Precise Diffusion Sintering Models for Initial Shrinkage and Neck Growth," in *Sintering and related phenomena*, G. C. Kuczynski, Ed. Gordon-Breec, 1967, pp. 369–392.
- [25] D. L. Johnson, "New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 1, pp. 192–200, 1969.
- [26] P. Bross and E. Exner, "Computer simulation of sintering process," *Acta Metall.*, vol. 27, pp. 1013–1020, 1979.
- [27] E. Exner and P. Bross, "Material Transport Rate and Stress Distribution During Grain Boundary Diffusion Driven By Surface Tension," *Acta Metall.*, vol. 27, pp. 1007–1012, 1979.
- [28] R. M. German and J. F. Lathrop, "Simulation of spherical powder sintering by surface diffusion," *J. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 921–929, 1978.
- [29] J. Svoboda and H. Riedel, "New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–10, 1995.
- [30] F. A. Nichols, "Coalescence of two spheres by surface diffusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 7, pp. 2805–2808, 1966.
- [31] J. G. R. Rockland, "The determination of the mechanism of sintering," *Acta Metall.*, vol. 15, no. 2, pp. 277–286, 1967.
- [32] J. G. R. Rockland, "Die Rolle der Oberflächen-, Volumen- und Korngrenzdifusion im Sinterprozess der Metalle," *Zeitschrift für Met.*, vol. 58, no. H.7, pp. 476–481, 1967.
- [33] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 437–445, 1950.
- [34] C. Herring, "Surface tension as a motivation for sintering," in *The physics of powder metallurgy*, 1951, pp. 143–179.

- [35] B. J. Kellett and F. F. Lange, “Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 5, pp. 725–734, 1989.
- [36] W. Zhang and J. H. Schneibel, “The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion—a two-dimensional numerical study,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 12, pp. 4377–4386, 1995.
- [37] J. Pan and A. C. F. Cocks, “A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 4, pp. 1395–1406, 1995.
- [38] B. Henrich, A. Wonisch, T. Kraft, M. Moseler, and H. Riedel, “Simulations of the influence of rearrangement during sintering,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 2, pp. 753–762, 2007.
- [39] F. Wakai and K. A. Brakke, “Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 14, pp. 5379–5387, 2011.
- [40] F. Wakai, G. Okuma, N. Nishiyama, and O. Guillon, “Micromechanics of formation and shrinkage of a closed pore in sintering by coupled grain boundary/surface diffusion,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 2952–2959, 2019.
- [41] F. Wakai, O. Guillon, G. Okuma, and N. Nishiyama, “Sintering forces acting among particles during sintering by grain-boundary/surface diffusion,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 2, pp. 38–43, 2018.
- [42] K. A. Brakke, “The Surface Evolver,” *Exp. Mathematics*, vol. 1, no. 2, pp. 141–165, 1992.
- [43] D. Pino-Muñoz, J. Bruchon, S. Drapier, and F. Valdivieso, “Sintering at Particle Scale: An Eulerian Computing Framework to Deal with Strong Topological and Material Discontinuities,” *Arch. Comput. Methods Eng.*, vol. 21, no. 2, pp. 141–187, 2014.
- [44] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, “An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, no. 2, pp. 268–294, 2008.
- [45] J. Hötzer, *Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung*. 2017.
- [46] J. Hötzer, M. Seiz, M. Kellner, W. Rheinheimer, and B. Nestler, “Phase-field simulation of solid state sintering,” *Acta Mater.*, vol. 164, pp. 184–195, 2019.
- [47] A. Choudhury and B. Nestler, “Grand-potential formulation for multicomponent phase transformations combined with thin-interface asymptotics of the double obstacle potential,” *Phys. Rev. E*, vol. 85, no. 2, p. 021602, 2012.
- [48] S. Biswas, D. Schwen, J. Singh, and V. Tomar, “A study of the evolution of microstructure and consolidation kinetics during sintering using a phase field modeling based approach,” *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 7, pp. 78–89, 2016.
- [49] S. Biswas, D. Schwen, and V. Tomar, “Implementation of a phase field model for simulating evolution of two powder particles representing microstructural changes during sintering,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 8, pp. 5799–5825, 2018.

- [50] S. Biswas, D. Schwen, H. Wang, M. Okuniewski, and V. Tomar, "Phase field modeling of sintering: Role of grain orientation and anisotropic properties," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 148, no. February, pp. 307–319, 2018.
- [51] Y. U. Wang, "Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 4, pp. 953–961, 2006.
- [52] V. Tikare, M. Braginsky, D. Bouvard, and A. Vagnon, "Numerical simulation of microstructural evolution during sintering at the mesoscale in a 3D powder compact," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 317–325, 2010.
- [53] S. Hara, A. Ohi, and N. Shikazono, "Sintering analysis of sub-micron-sized nickel powders: Kinetic Monte Carlo simulation verified by FIB-SEM reconstruction," *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 105–112, 2015.
- [54] R. Bjørk, H. L. Frandsen, V. Tikare, E. Olevsky, and N. Pryds, "Strain in the mesoscale kinetic Monte Carlo model for sintering," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 82, pp. 293–297, 2014.
- [55] M. W. Reiterer and K. G. Ewsuk, "An analysis of four different approaches to predict and control sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 7, pp. 1419–1427, 2009.
- [56] H. Riedel and J. Svoboda, "A theoretical study of grain growth in porous solids during sintering," *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, no. 6, pp. 1929–1936, Jun. 1993.
- [57] H. Riedel, H. Zipse, and J. Svoboda, "Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering—II," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 2, pp. 445–452, 1994.
- [58] J. Svoboda, H. Riedel, and H. Zipse, "Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering—I. computation of equilibrium surfaces," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 2, pp. 435–443, Feb. 1994.
- [59] H. Riedel, V. Kozák, and J. Svoboda, "Densification and creep in the final stage of sintering," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 9, pp. 3093–3103, Sep. 1994.
- [60] E. A. Olevsky, "Theory of sintering: From discrete to continuum," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 23, no. 2, pp. 41–100, 1998.
- [61] V. V. Skorohod, *Rheological basis of the theory of sintering*. Kiev: Naukova Dumka, 1972.
- [62] H. Su and D. L. Johnson, "Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 12, pp. 3211–3217, Dec. 1996.
- [63] Y. Zhang, C. Xia, and M. Ni, "Simulation of sintering kinetics and microstructure evolution of composite solid oxide fuel cells electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3392–3402, 2012.
- [64] Z. Yan, S. Hara, and N. Shikazono, "Towards a realistic prediction of sintering of solid oxide fuel cell electrodes: From tomography to discrete element and kinetic Monte Carlo simulations," *Scr. Mater.*, vol. 146, pp. 31–35, 2018.

- [65] G. C. Kuczynski, "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 85, pp. 169–178, 1949.
- [66] B. J. Pines, "Sintering, creep, recovery, recrystallization and other phenomena caused by self-diffusion in crystal bodies," *Uspechi Fis. Nauk*, vol. 52, pp. 501–559, 1954.
- [67] F. A. Nichols and W. W. Mullins, "Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 6, pp. 1826–1835, 1965.
- [68] D. Uskoković and E. Exner, "The Kinetics of Contact Formation During Sintering by Diffusion Mechanisms," *Sci. Sinter.*, vol. 9, no. 3, pp. 265–303, 1977.
- [69] R. Shuttleworth, "The Surface Tension of Solids," in *Proceedings of the Physical Society*, 1950, vol. A, pp. 444–457.
- [70] F. Abdeljawad *et al.*, "Sintering processes in direct ink write additive manufacturing: A mesoscopic modeling approach," *Acta Mater.*, vol. 169, pp. 60–75, 2019.
- [71] B. Dzepina, D. Balint, and D. Dini, "A phase field model of pressure-assisted sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 173–182, 2019.
- [72] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, and J. A. Yeomans, "A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 13, pp. 4671–4690, 1998.
- [73] T. L. Wilson and P. G. Shewmon, "The Role of Interfacial Diffusion in the Sintering of Copper," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 236, pp. 48–58, 1966.
- [74] Tyson WR MillerW.A., "adsorbing species from the surrounding gaseous atmosphere Nevertheless," *Surf. Sci.*, vol. 62, pp. 267–276, 1977.
- [75] J. D. McGervey and W. Triftshäuser, "Vacancy-formation energies in copper and silver from positron annihilation," *Phys. Lett. A*, vol. 44, no. 1, pp. 53–54, 1973.
- [76] E. M. Steyskal, B. Oberdorfer, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan, and R. Würschum, "Direct experimental determination of grain boundary excess volume in metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 5, pp. 1–5, 2012.
- [77] G. I. Nkou Bouala *et al.*, "From in Situ HT-ESEM Observations to Simulation: How Does Polycrystallinity Affects the Sintering of CeO₂ Microspheres?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 386–395, 2016.
- [78] N. Rabethge, "Porositätscharakterisierung an Sinterstrukturen," Hochschule Flensburg, 2019.
- [79] V. Springhorn, "Strukturentwicklung von sphärischem Titanpulver beim Sintern," Hochschule Flensburg, 2018.
- [80] J. G. Schaper, "Magnesium Polyolefin Interactions during Thermal Debinding in the MIM Process of Magnesium," Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2019.
- [81] D. F. Heaney, *Handbook of metal injection molding*. Woodhead Publishing, 2018.
- [82] P. Kanzow, "Sintern von Titan - Modell und Experiment," Fachhochschule Flensburg, 2013.
- [83] B. Hofmann, *Mathematik inverser Probleme*. Stuttgart: Teubner, 1999.

- [84] A. K. Louis, *Inverse und schlecht gestellte Probleme*. Stuttgart: Teubner, 1989.
- [85] A. Rieger, *Zur Parameteridentifikation komplexer Materialmodelle auf der Basis realer und virtueller Testdaten*, vol. 14. 2005.
- [86] R. Eberhart and J. Kennedy, "New optimizer using particle swarm theory," *Proc. Int. Symp. Micro Mach. Hum. Sci.*, pp. 39–43, 1995.
- [87] J. Kennedy and R. Eberhart, "47-Particle Swarm Optimization Proceedings., IEEE International Conference," *Proc. ICNN'95 - Int. Conf. Neural Networks*, vol. 11, no. 1, pp. 111–117, 1995.
- [88] J. Kennedy, "Particle swarm: Social adaptation of knowledge," *Proc. IEEE Conf. Evol. Comput. ICEC*, pp. 303–308, 1997.
- [89] H. Xiaohui and R. Eberhart, "Multiobjective optimization using dynamic neighborhood particle swarm optimization," *Proc. 2002 Congr. Evol. Comput. CEC 2002*, vol. 2, pp. 1677–1681, 2002.
- [90] M. Clerc, "The swarm and the queen: Towards a deterministic and adaptive particle swarm optimization," *Proc. 1999 Congr. Evol. Comput. CEC 1999*, vol. 3, pp. 1951–1957, 1999.
- [91] D. Bratton and J. Kennedy, "Defining a standard for particle swarm optimization," *Proc. 2007 IEEE Swarm Intell. Symp. SIS 2007*, no. Sis, pp. 120–127, 2007.
- [92] D. Scholz, *Optimierung interaktiv*. Springer-Verlag, 2018.
- [93] C. Herzig, R. Willecke, and K. Vieregge, "Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 63, no. 5, pp. 949–958, 1991.
- [94] H. Mehrer, H. Bakker, and H. P. Bonzel, *Landolt-Boernstein - Neue - Serie - Gruppe 3: Kristall- und Festkörperphysik - Bd. 26: Diffusion in festen Metallen und Legierungen*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [95] E. Baril, L. P. Lefebvre, and Y. Thomas, "Interstitials Sources and Control in Titanium P/M Processes," in *World PM2010 Proceedings: PM Lightweight and Porous Materials*, 2010.
- [96] F. Thomsen, T. Ebel, and R. Willumeit-Römer, "Simulation of neck growth and shrinkage for realistic temperature profiles – Determination of diffusion coefficients in a practical oriented procedure," *Scr. Mater.*, vol. 168, pp. 108–113, 2019.

Anhang

Abbildungen

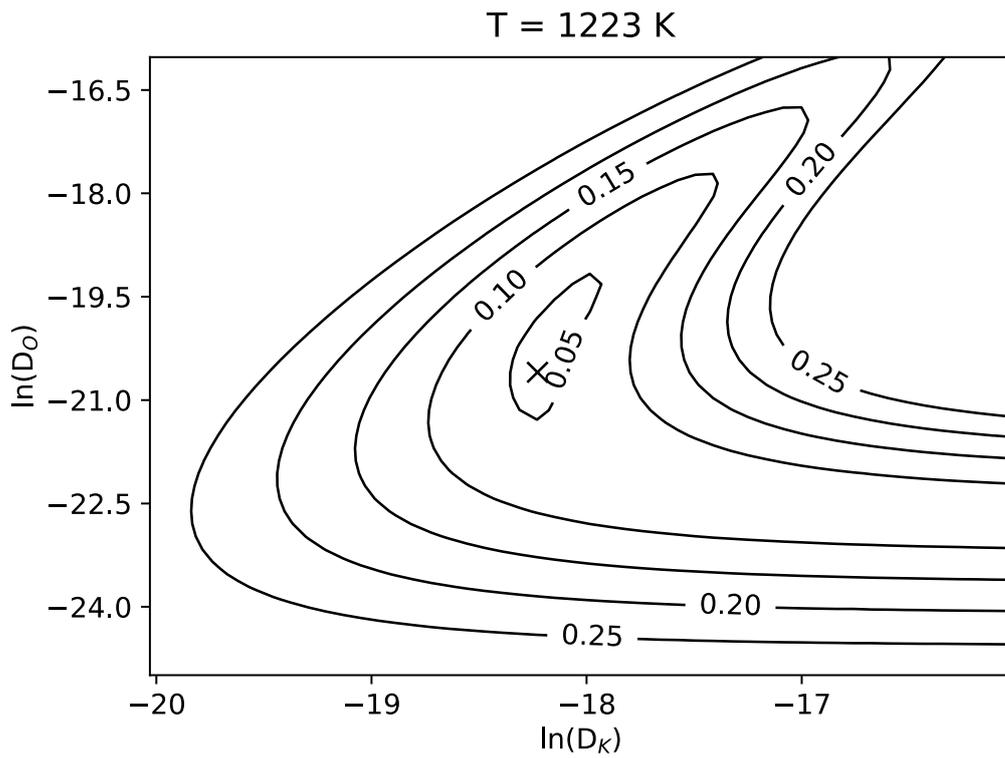


Abbildung 31: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1223 K Sintertemperatur für die Experimente von Kingery und Berg

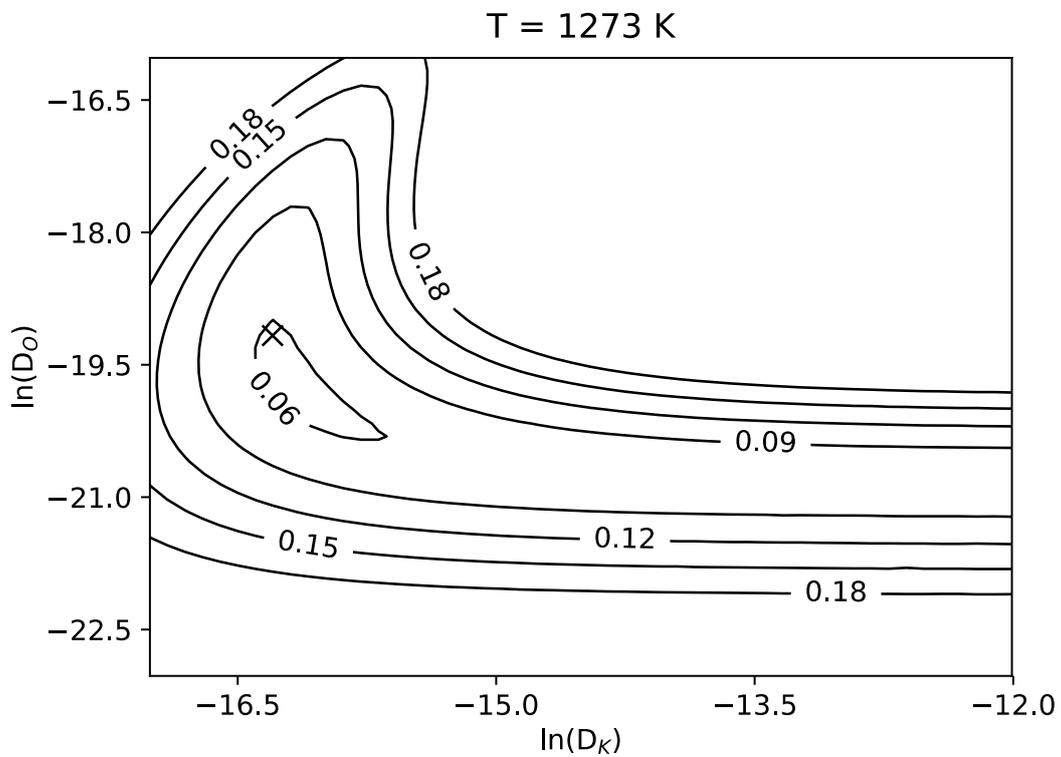


Abbildung 32: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1273 K Sintertemperatur für die Experimente von Kingery und Berg

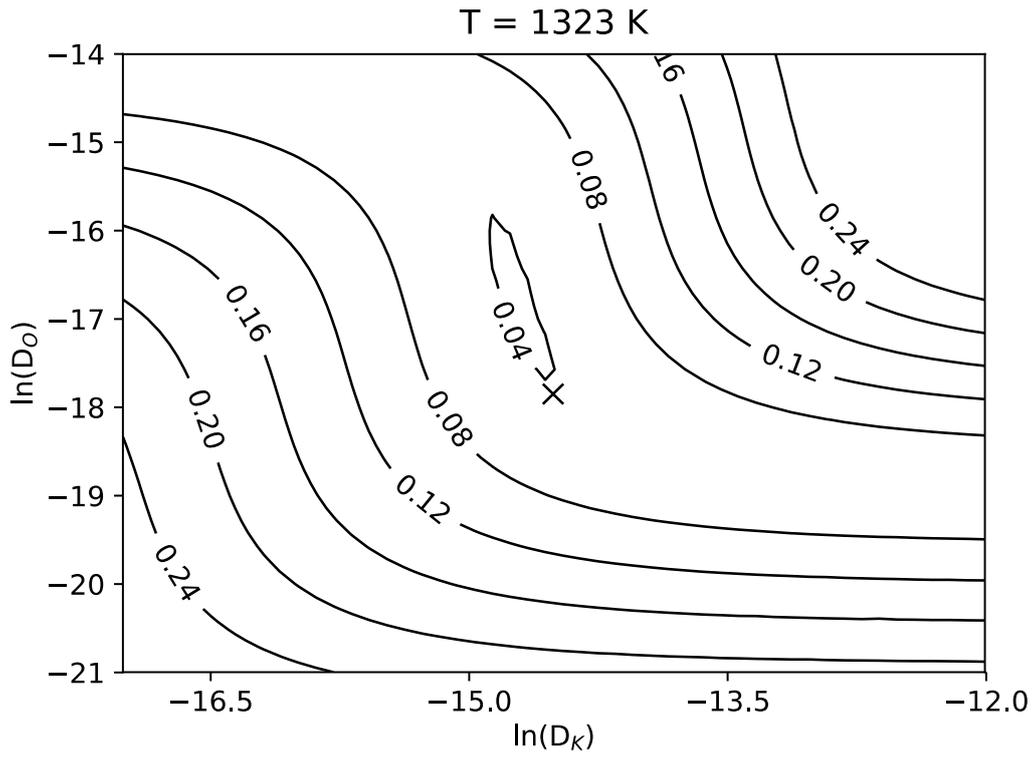


Abbildung 33: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1323 K Sintertemperatur für die Experimente von Kingery und Berg

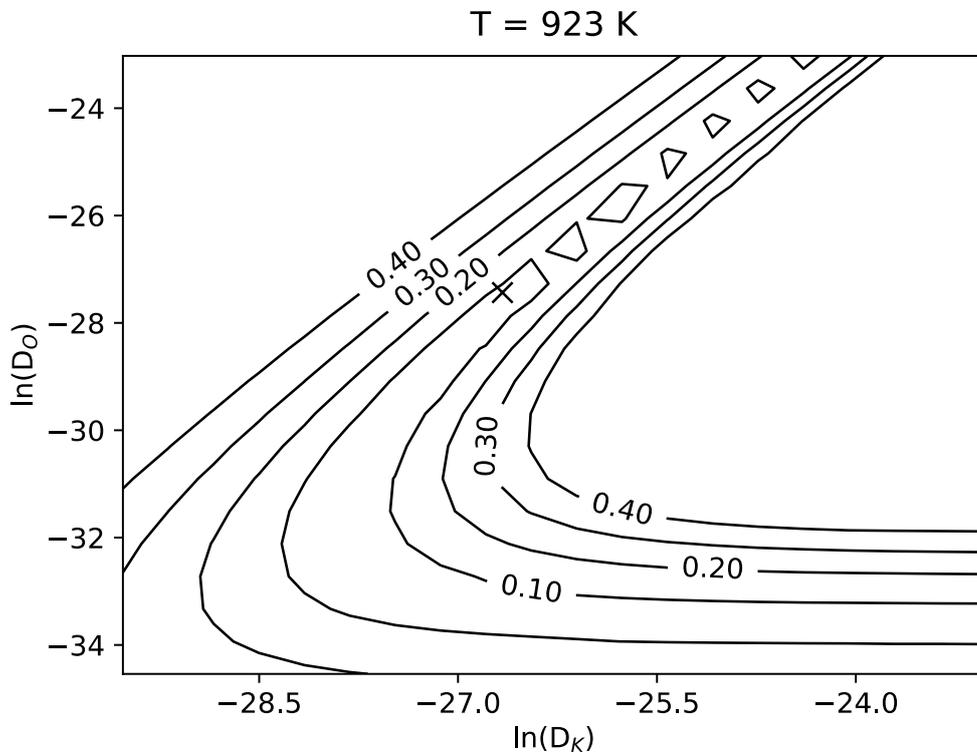


Abbildung 34: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 923 K Sintertemperatur für die Experimente von Wilson und Shewmon

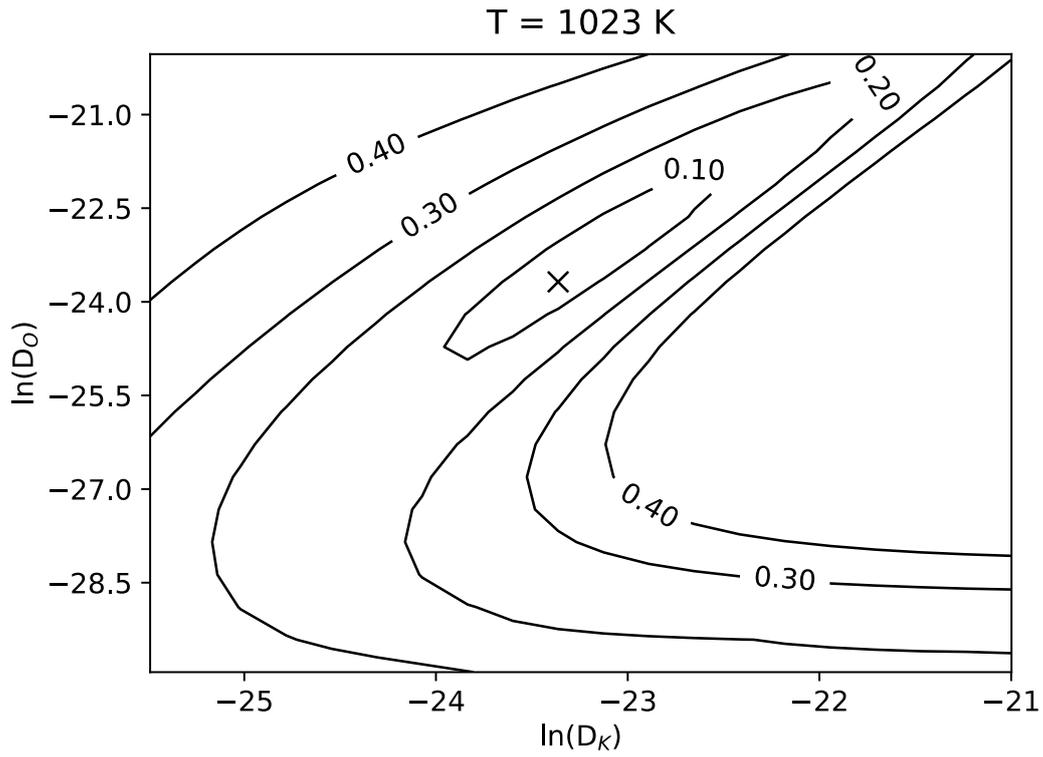


Abbildung 35: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1023 K Sintertemperatur für die Experimente von Wilson und Shewmon

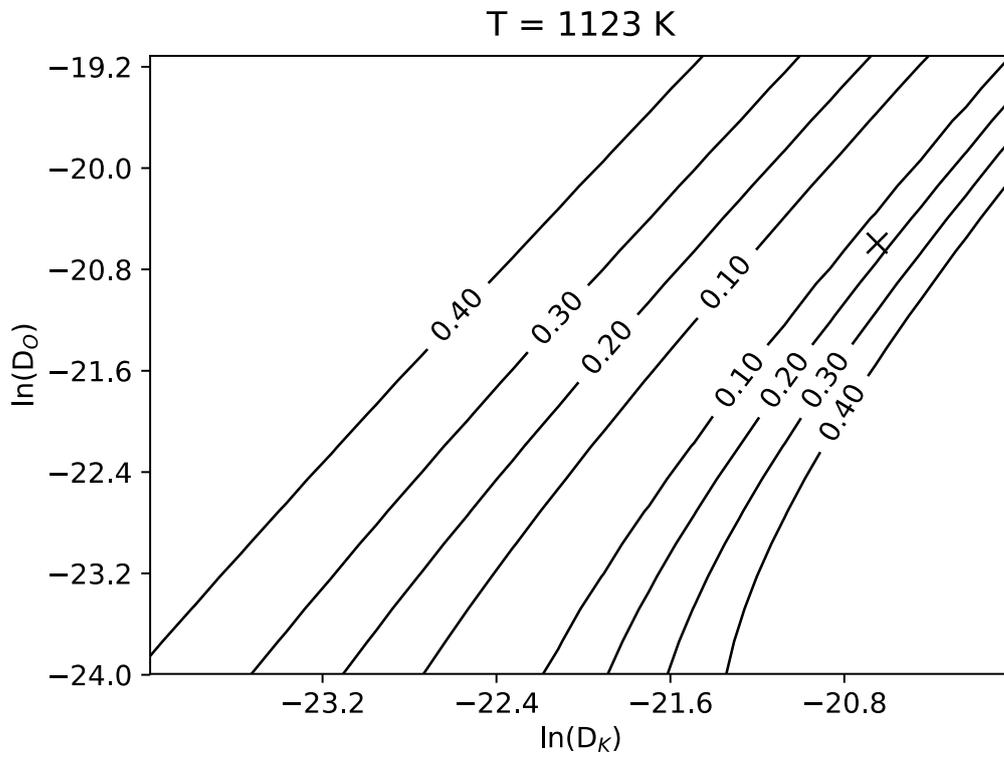


Abbildung 36: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1123 K Sintertemperatur für die Experimente von Wilson und Shewmon

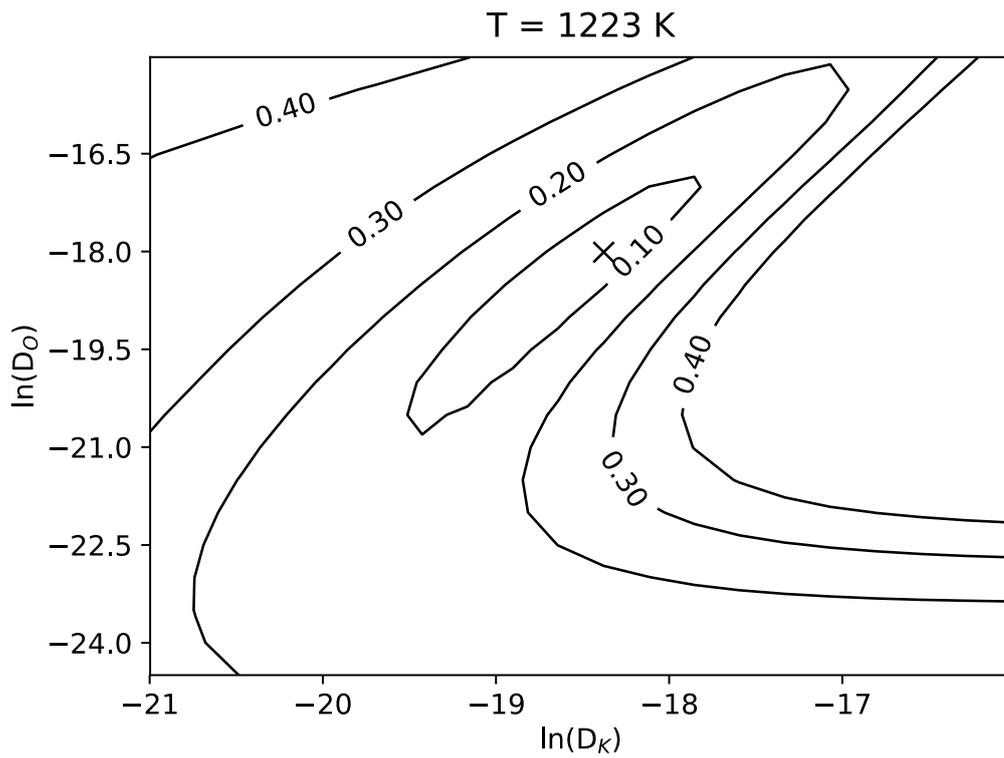


Abbildung 37: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1223 K Sintertemperatur für die Experimente von Wilson und Shewmon

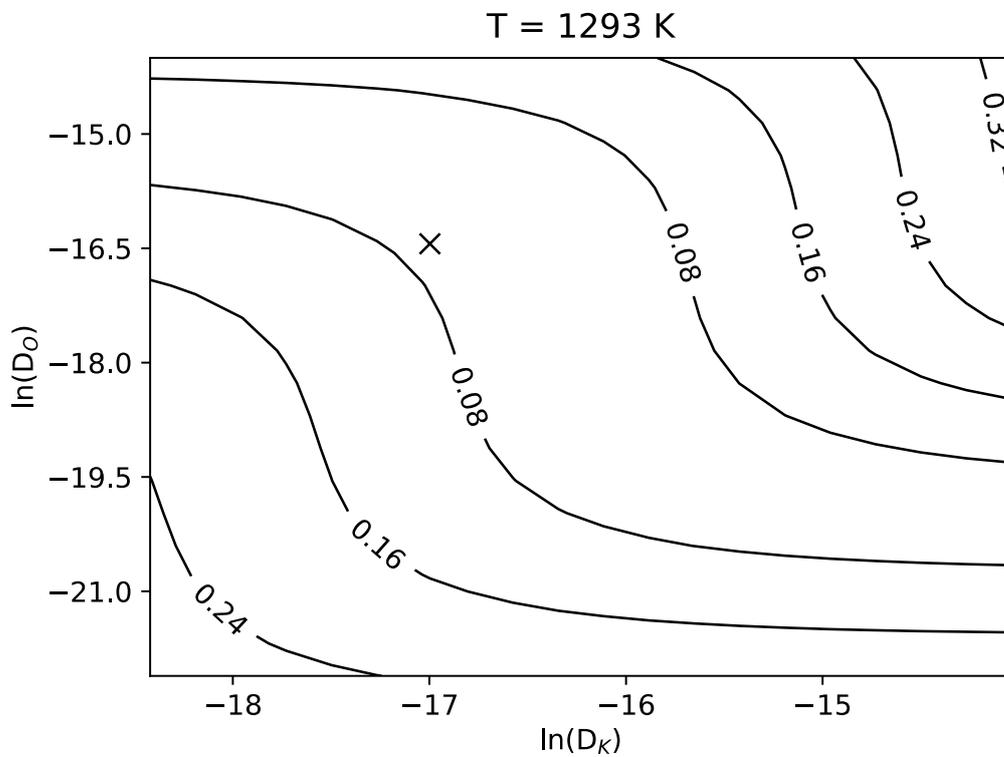


Abbildung 38: Darstellung der Übereinstimmungsfunktion bei 1293 K Sintertemperatur für die Experimente von Wilson und Shewmon

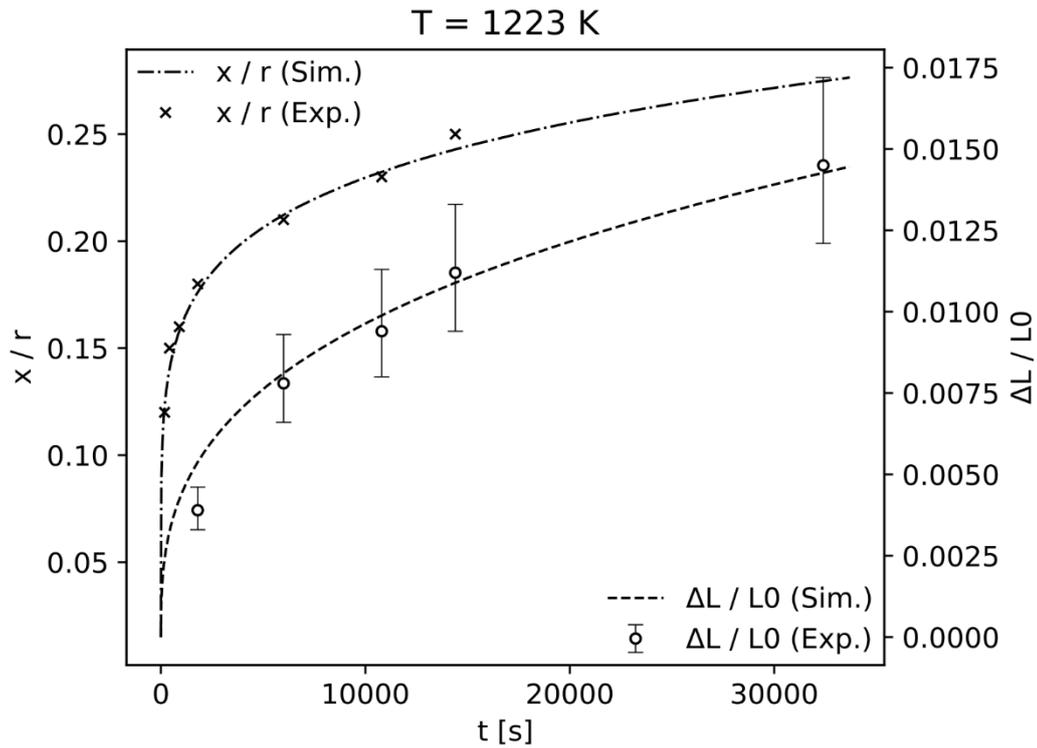


Abbildung 39: Gegenüberstellung der Simulierten zeitlichen Entwicklung von relativem Halsradius und Schrumpfung mit den Messwerten aus [12] bei 1223 K Sintertemperatur

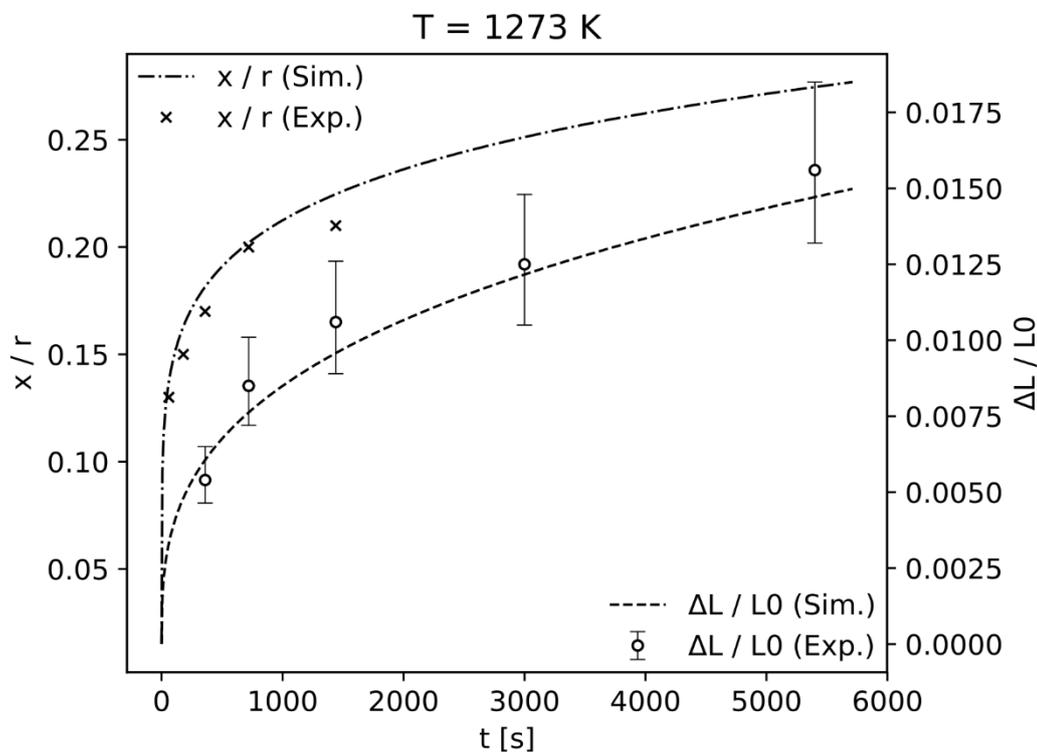


Abbildung 40: Gegenüberstellung der Simulierten Verläufe von relativem Halsradius und Schrumpfung mit den Messwerten von Kingery und Berg [12] bei 1273 K Sintertemperatur

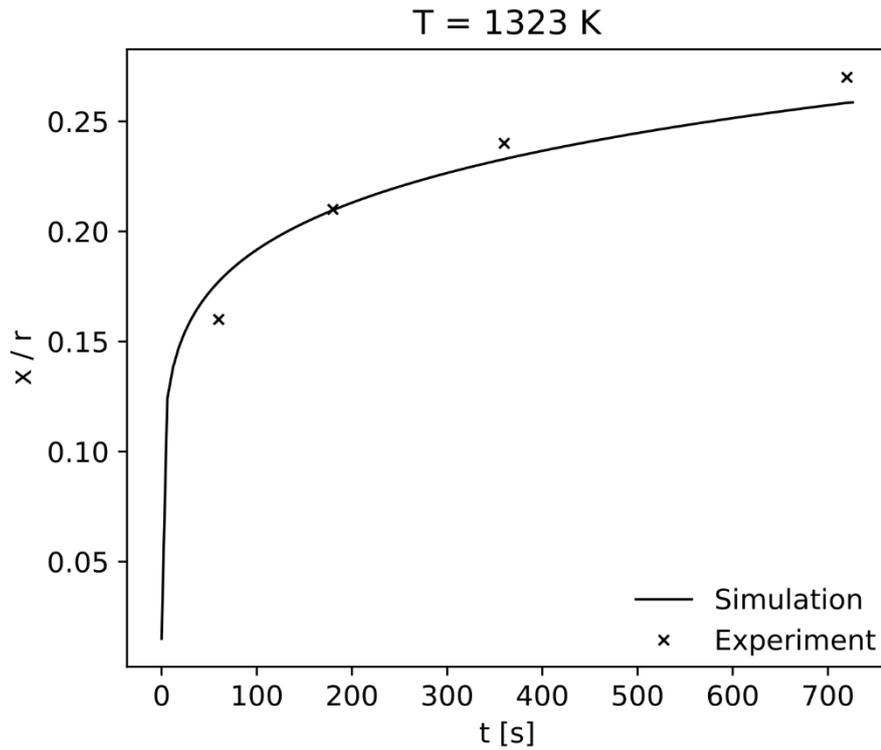


Abbildung 41: Gegenüberstellung des Simulierten Verlaufs des relativen Halsradius mit den Messwerten von Kingery und Berg [12] bei 1323 K Sintertemperatur

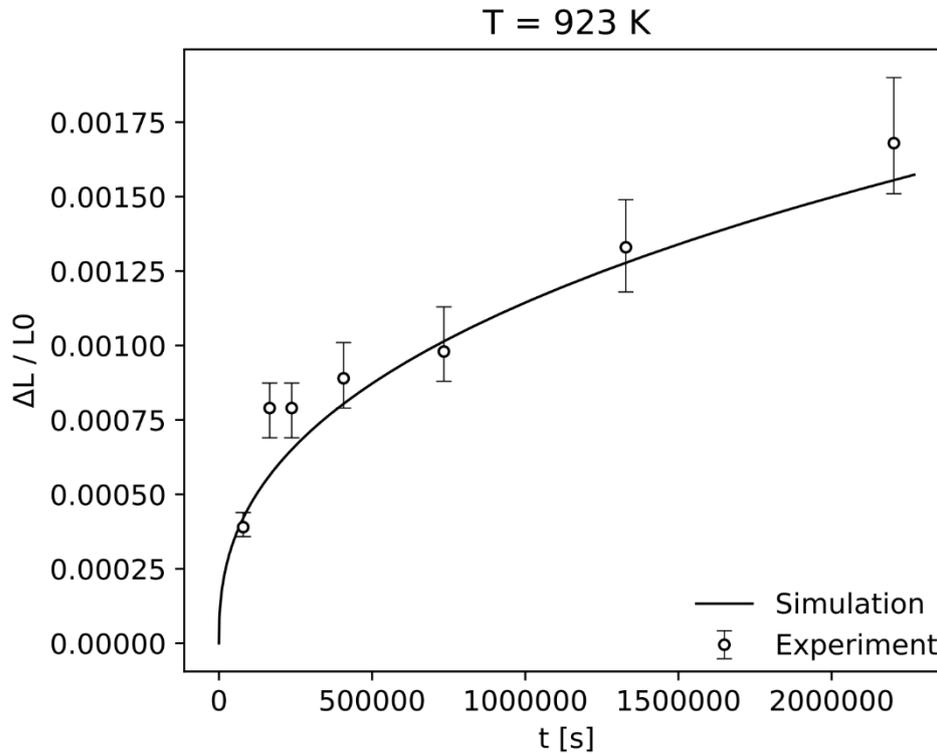


Abbildung 42: Gegenüberstellung der Simulierten zeitlichen Entwicklung der Schrumpfung mit den Messwerten von Wilson und Shewmon [73] bei 923 K Sintertemperatur

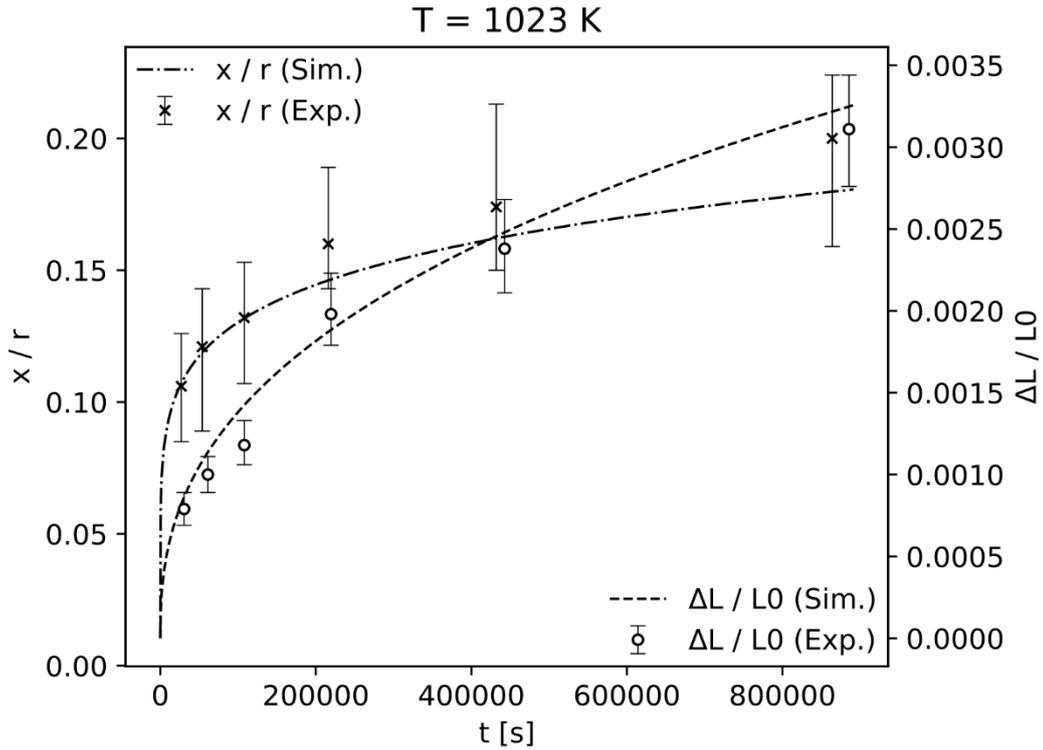


Abbildung 43: Gegenüberstellung der Simulierten Verläufe von relativem Halsradius und Schrumpfung mit den Messwerten aus [73] bei 1023 K Sintertemperatur

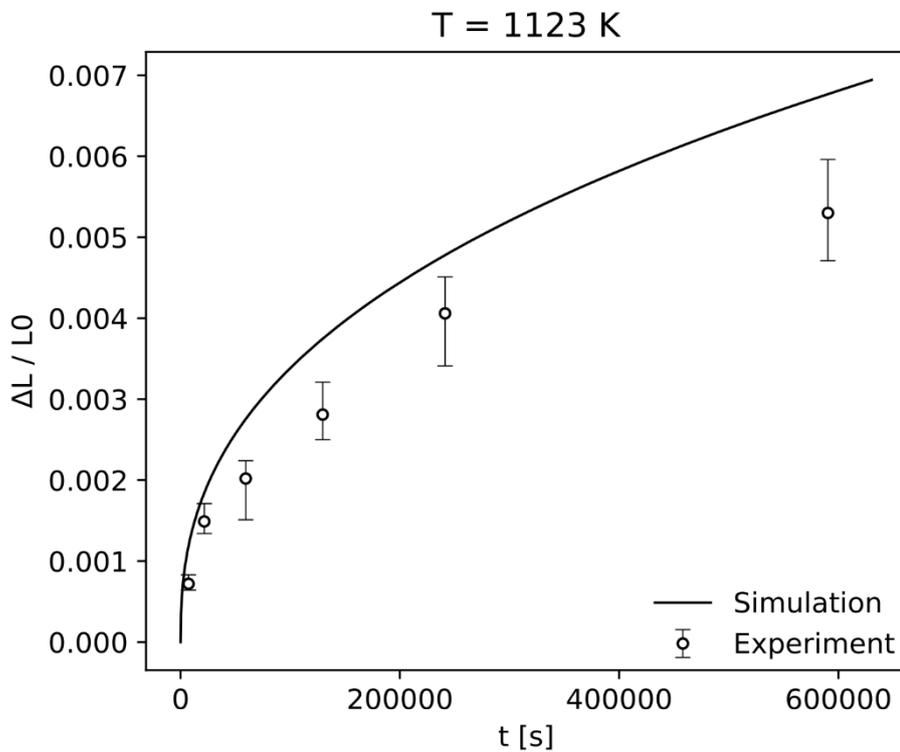


Abbildung 44: Gegenüberstellung des Simulierten Verlaufs der Schrumpfung mit den Messwerten von Wilson und Shewmon [73] bei 1123 K Sintertemperatur

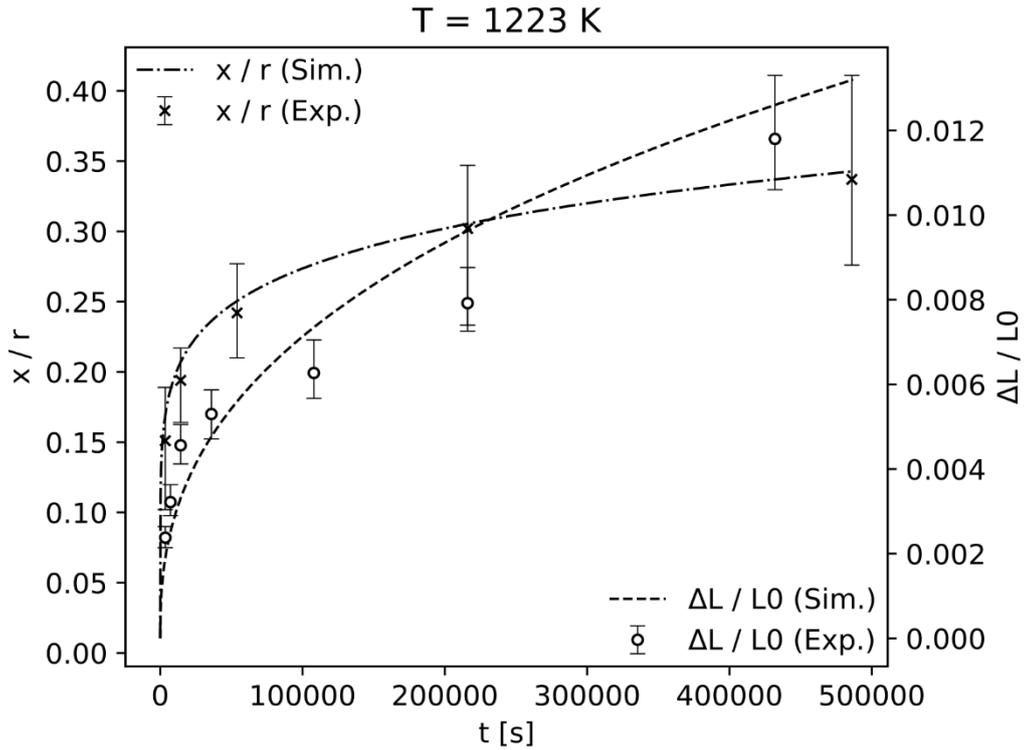


Abbildung 45: Gegenüberstellung der Simulierten zeitlichen Entwicklungen des relativen Halsradius und der Schrumpfung mit den Messwerten aus [73] bei 1223 K Sintertemperatur

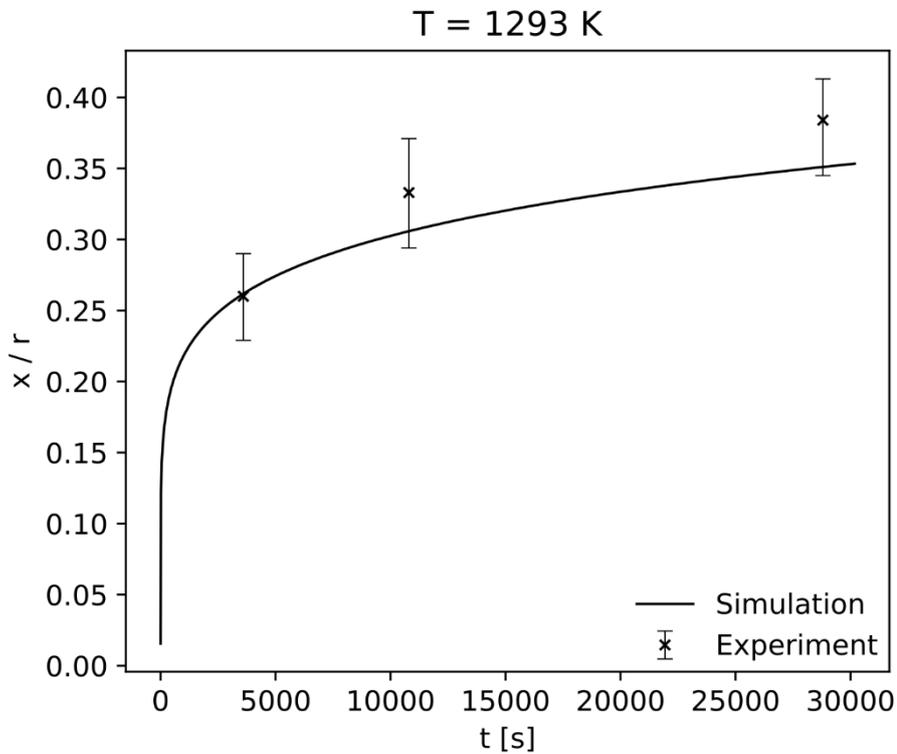


Abbildung 46: Gegenüberstellung des Simulierten Verlaufs des relativen Halsradius mit den Messwerten von Wilson und Shewmon [73] bei 1293 K Sintertemperatur

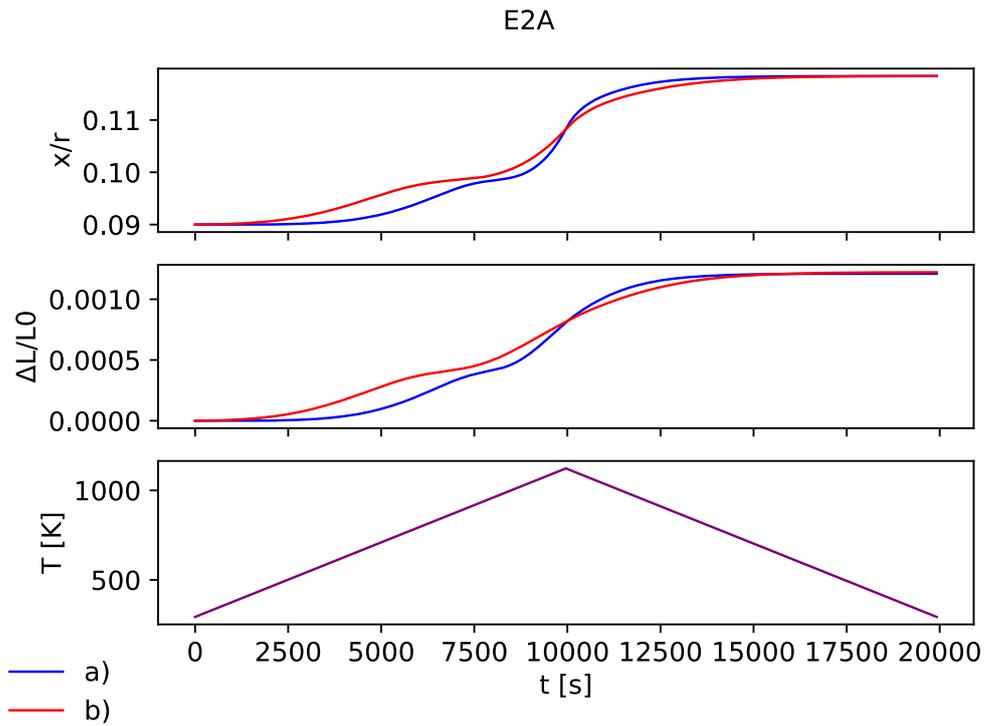


Abbildung 47: Vergleich von relativen Halsradius und Schrumpfung für beide gefundenen Parametersätze für das Temperaturprofil von Experiment E2A

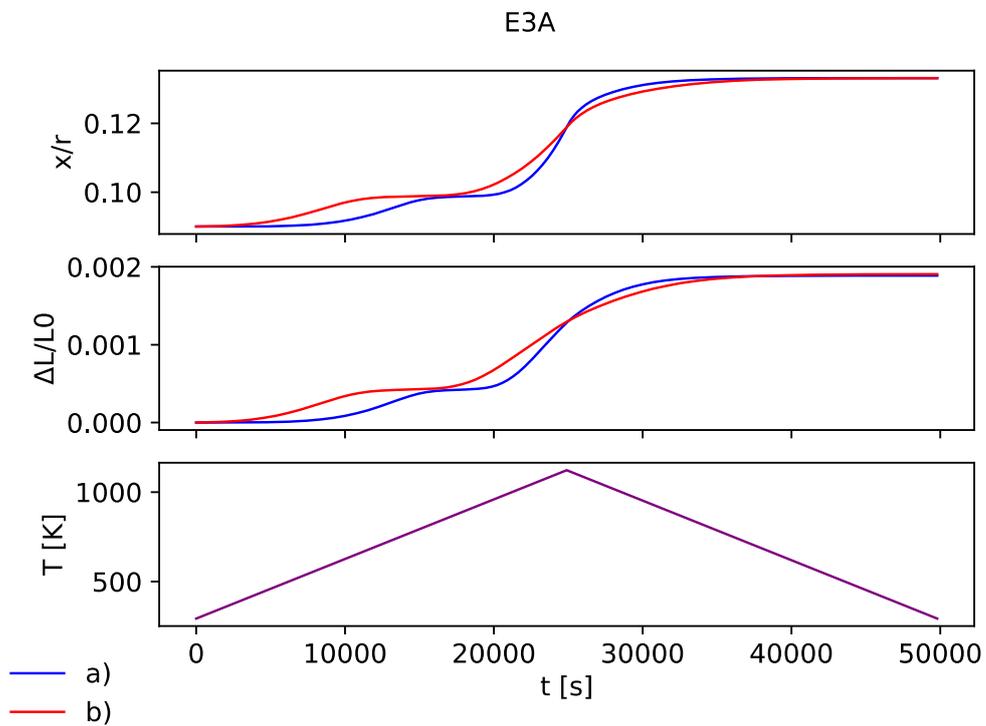


Abbildung 48: Vergleich von relativem Halsradius und Schrumpfung für beide gefundenen Parametersätze für das Temperaturprofil von Experiment E3A

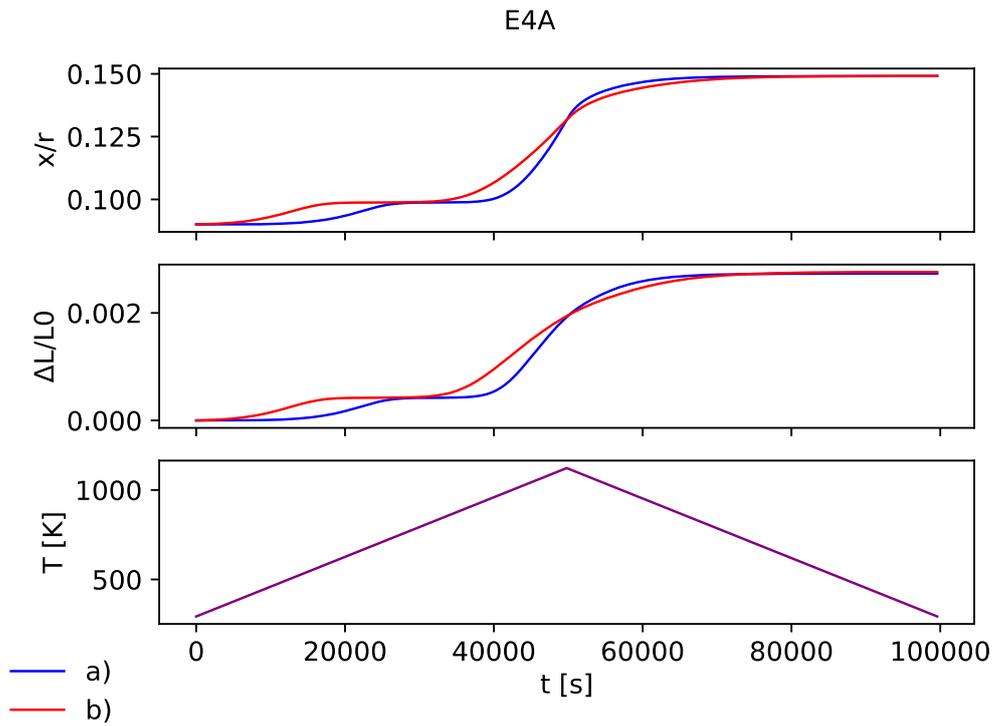


Abbildung 49: Vergleich von relativem Halsradius und Schrumpfung für beide gefundenen Parametersätze für das Temperaturprofil von Experiment E4A

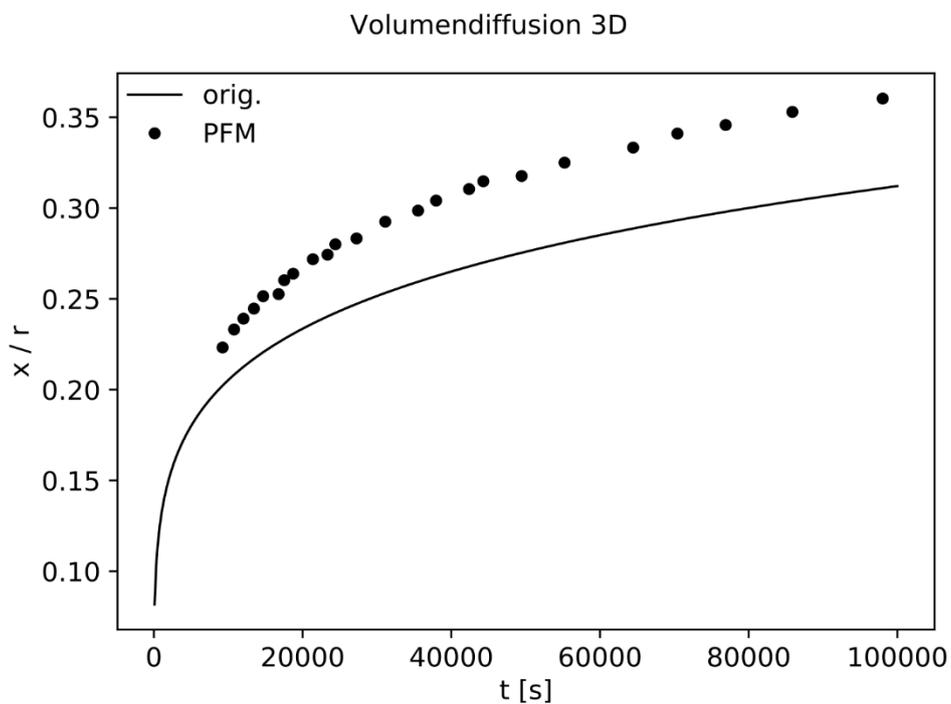


Abbildung 50: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei sphärischen Partikeln bzgl. des relativen Halsradius mit ausschließlich Volumendiffusion als Diffusionsmechanismus

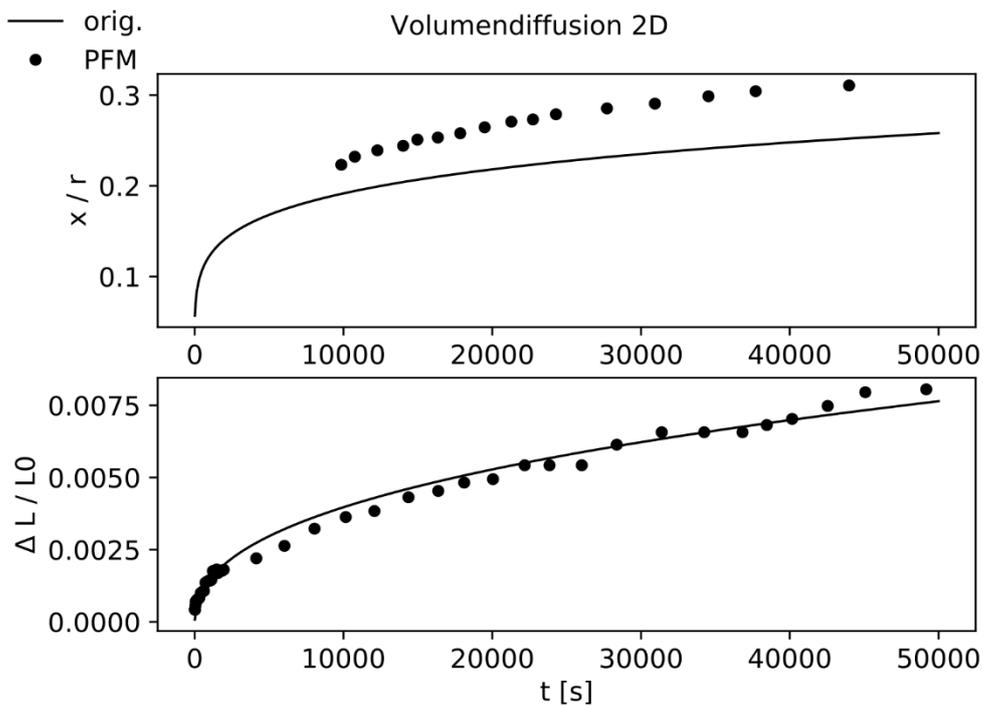


Abbildung 51: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei Drähten bzgl. des relativen Halsradius und der Schrumpfung mit ausschließlich Volumendiffusion als Diffusionsmechanismus

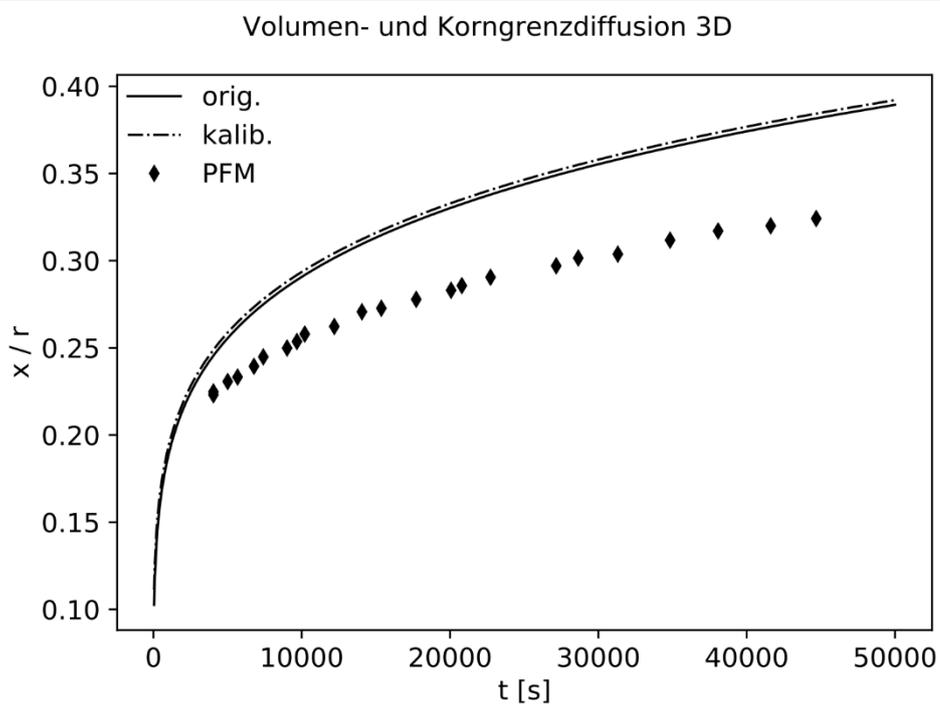


Abbildung 52: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei sphärischen Partikeln bzgl. des relativen Halsradius mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Volumen- und Korngrenzdifffusion als aktive Diffusionsmechanismen

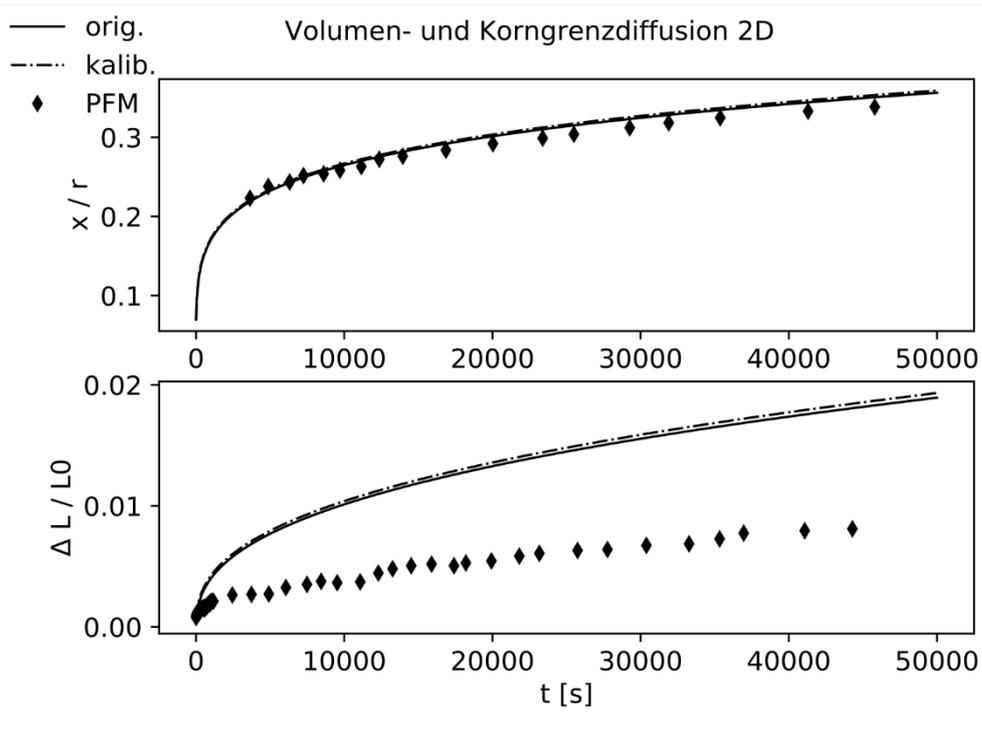


Abbildung 53: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei Drähten bzgl. des relativen Halsradius und der Schrumpfung mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Volumen- und Korngrenzdifffusion als aktive Diffusionsmechanismen

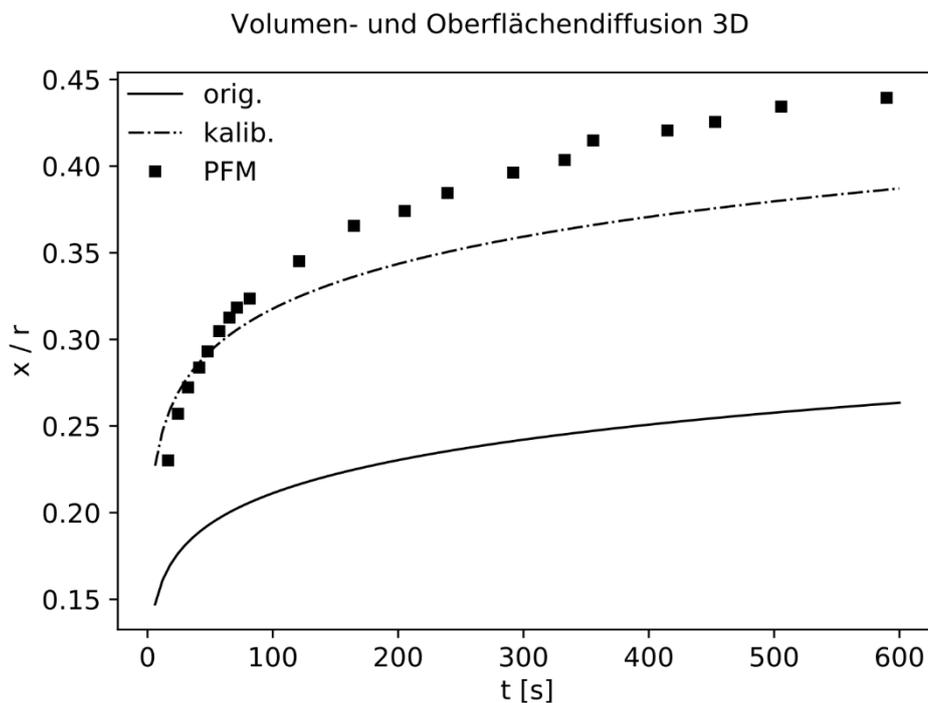


Abbildung 54: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei sphärischen Partikeln bzgl. des relativen Halsradius mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Volumen- und Oberflächendifffusion als aktive Diffusionsmechanismen

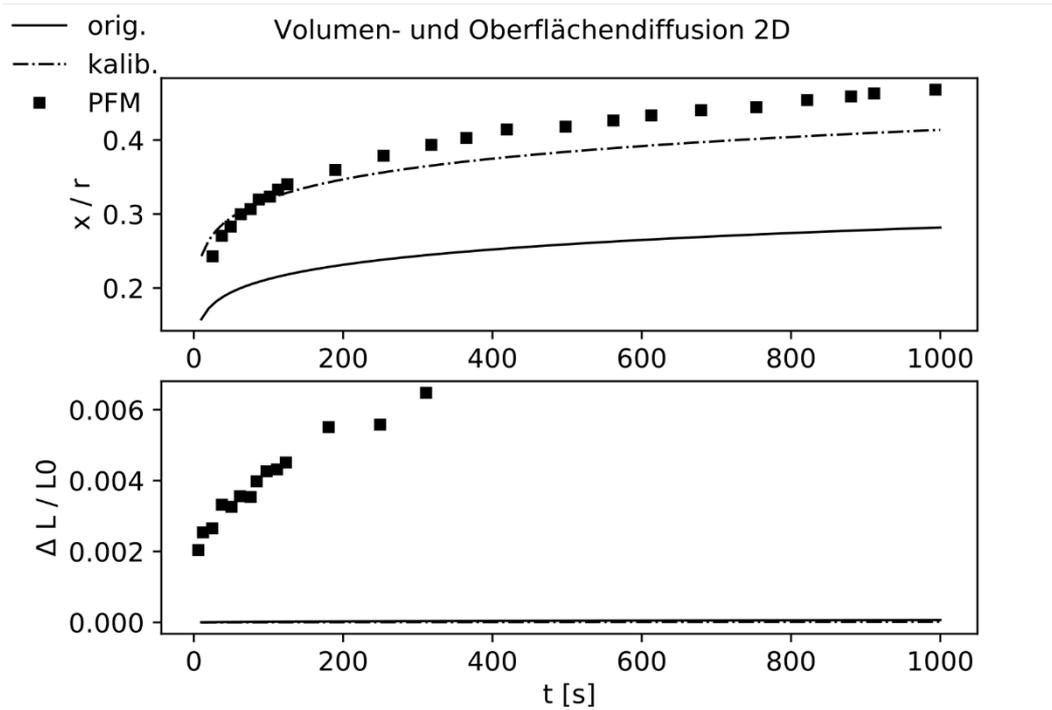


Abbildung 55: Gegenüberstellung des Modellverhaltens bei Drähten bzgl. des relativen Halsradius und der Schrumpfung mit und ohne Kalibrierung der Frequenzfaktoren der Diffusionskoeffizienten. Volumen- und Oberflächendiffusion als aktive Diffusionsmechanismen

Veröffentlichungen



Full Length Article

An elementary simulation model for neck growth and shrinkage during solid phase sintering



Fritz Thomsen^{a,*}, Götz Hofmann^a, Thomas Ebel^b, Regine Willumeit-Römer^b

^a Flensburg University of Applied Sciences, Kanzleistraße 91-93, 24943 Flensburg, Germany

^b Helmholtz-Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Sintering
Simulation
Chemical potential
Diffusion
Driving force

ABSTRACT

In the first sinter stage, the two basic mechanisms neck growth and centre approach influence the microstructural evolution in a sinter body. To quantify them, in this work an improved two particle model based on simple geometry and fundamentals of thermodynamics is introduced. The geometrical model allows particles of different size and is totally described by seven degrees of freedom. The occurring volume fluxes are driven by the gradients of chemical potential. To determine the local chemical potential, a novel and unifying formulation for surface and grain boundary regions is introduced, which uses only material properties and the current geometry of the model. The model's plausibility is substantiated by the results of the determination of surface and grain boundary diffusion coefficients.

1. Introduction

Sintering is the central consolidation process applied in a variety of powder metallurgy production technologies like pressing and sintering or metal injection moulding. It is a rather tolerant process with regard to variation in geometry and particle size distribution of the metal powder as well as to its possible chemical inhomogeneity.

Today, in spite of significant progress in computer simulations, the common way to determine appropriate sintering parameters is to run a series of experiments under variation of the sintering profile and choose the best cycle on ground of final residual porosity and microstructure and mechanical properties. Heating and cooling rates can influence the result significantly and even steps with holding times at given temperatures and changes of the heating rate within the cycle might be beneficial or detrimental depending on the very material and conditions. The complexity of the process shows that a simple variation of sintering parameters on the one hand can be extremely elaborate and on the other hand might not lead to the optimal set of processing conditions. Thus, modeling of the sintering process to calculate final porosity and grain sizes and phases in dependence on sintering profile and powder type and particle size distribution would be very helpful for all applicants of sintering technologies. However, according to the knowledge of the authors there is no software existing today, allowing a common practical user to perform this task.

While the latest simulations using kinetic Monte Carlo methods (KMC) have proven their power and suitability on sintering, their application even in scientific environment is sophisticated, yet. Tikare et al. [1] and Hara et al. [2] compared their simulation results to 3D images from synchrotron and FIB-SEM tomography, respectively. For both the evolution of shape fits impressively well, but only Tikare et al. were able to publish the related real time. The KMCs which randomly, but considering probabilities, change the matter content of cells of a grid, do have natural limitations. For the treating of objects of a non-atomic scale, the rules and rates of the dynamic behaviour often are very complicated [3] and therefore time scale is hard to determine. Furthermore, the description of the centre approach by rigid body movement is difficult to realize.

Parallel to the KMC, the use of the phase field method for sintering simulation is the subject of current research. The order parameters of the phase fields describe the spatial extent of the corresponding phases, while the local, thermodynamic properties which constitute the dynamics are mostly functions of these order parameters. Mainly used for model solidification processes, the functionality for describing the dynamics of interfaces is transferred to sintering and, as by Wang [4], extended to the rigid body motion of the individual sintered particles. The freely movable phase boundaries and the dynamics described mostly by partial differential equations require, for the numerical solution, a discretization of the observed area. A good geometric approximation requires a fine grid resulting in a corresponding amount of computational effort. Finite differences and the finite element method (FEM) and

* Corresponding author.

E-mail addresses: fritz.thomsen@hs-flensburg.de (F. Thomsen), goetz.hofmann@hs-flensburg.de (G. Hofmann), thomas.ebel@hzg.de (T. Ebel), regine.willumeit@hzg.de (R. Willumeit-Römer).

<https://doi.org/10.1016/j.mta.2018.08.031>

Received 9 April 2018; Received in revised form 27 August 2018; Accepted 28 August 2018

Available online 30 August 2018

2589-1529/© 2018 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

spectral methods are used as solution methods [5]. Most recently, Biswas et al. [6] used a phase field model in a Multiphysics sintering simulation, in which, in addition to the neck growth and the centre approximation (depicted by rigid body movement) of two tungsten particles, also the thermal conduction and the elastic deformation under gravity are considered. On the one hand the presented results reveal the possibilities, on the other hand the restriction of the model to only two particles reveals the current limits due to the computational effort of such simulation approaches.

For both approaches a concrete initial shape of a sufficiently large local area is required to obtain global results for densification and the characterization of porosity, while at the same time a fine meshing is necessary. This complicates the use in a more industrial and less scientific environment.

As Reiterer and Ewsuk mentioned: ‘The question of which model is the most appropriate depends on multiple factors, including the input data available, the information desired, and the ability of the user.’ [7].

In powder practice the data, describing the initial properties of a sinter body, like the initial density or the size distribution of the powder particles, if available at all is of statistical kind. Thus, creating a simulation tool which uses statistical methods to derive the properties of the microstructure of a sinter body would be the consistent alternative.

The model presented in this work shall be one basic component of such an alternative sintering simulation tool. It is representing the geometrical approximation to estimate the average neck growth and centre approach for specific couples of particles in the first sinter stage. The two particle model applied in the first sinter simulations is taken up again and implemented with a very simple geometrical approach.

In 1950 Herring [8] calculated the chemical potential of different regions of the sinter neck and particles, in the knowledge that the gradient of the chemical potential determines the diffusion fluxes. Since he pointed to the ‘Surface tension as a motivation for sintering’, his chemical potential on surfaces, determined by curvature was taken up in the implementation of various models; Ashby [9] approximated the contour of the particles and the neck by circles and quantified the rates of neck growth by using exponentiations of their curvatures. Later for example Svoboda and Riedel [10] used gradients in curvature for the calculation of mass transport along the surface. They assumed a gradient in normal stress in the contact area for the determination of volume fluxes there. Pan et al. [11] did in a similar way, when introducing a model for particles of different sizes, as well as Wakai and Brakke [12] who demonstrated how to implement this approach to Brakke’s surface evolver program or Bruchon et al. [13] who applied the FEM to solve the sintering of pairs of particles and of a granular packing by surface and volume diffusion.

The new model is based directly on the same principles from which Herring [8] derived the driving forces, but because of its unifying formulation for the local chemical potential no explicit determination of curvature and stress is needed, just as a formal separation between surface and grain boundary mechanisms.

In this paper, the structure of the model is introduced and first validation tests on the basis of experimental data from literature are performed and discussed.

2. The two sphere model

Hereinafter, the simulation model is described by first introducing the geometrical approach of a couple of two spheres, from which the differential equation to be solved, is derived. The time derivative of the geometry gets concretized by assuming only internal redistribution of material causes changes in shape. Therefore, secondly, the occurring transport mechanisms are explained. Concluding the description of the model, the driving force of the matter transport is derived from thermodynamics and finally related to the geometry.

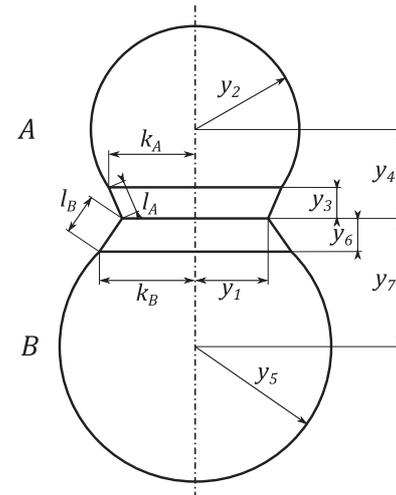


Fig. 1. Geometrical approach of the two particle model.

Table 1
Dependence between DOFs and interfacial regions.

DOF	Associated region	Dependent interfaces
y_1	Contact A, B	Contact area and lateral surfaces of both cones
y_2	Particle cap A	Lateral surface of cap and cone
y_3	Neck A	Lateral surface of cap and cone
y_4	Contact A	Lateral surface of cone
y_5	Particle cap B	Lateral surface of cap and cone
y_6	Neck B	Lateral surface of cap and cone
y_7	Contact B	Lateral surface of cone

2.1. Geometrical approach

Keeping the model simple leads to a geometrical approach of a couple of spherical particles A and B by two caps, connected by two cones representing the neck (Fig. 1). This allows particles of different size and provides a rough approximation of the neck contour. A rotational symmetry around the axis connecting the particles centres is assumed. Further boundary conditions are keeping the cones attached to each other and attached to the caps.

According to this model a seven dimensional vector \vec{Y} represents the current geometry by seven degrees of freedom (DOF). As listed in Table 1, each DOF y_i where $i \in \{1, \dots, 7\}$ is associated with a particular region of the model and affects the size of certain interfaces.

The shape change of the geometry is described by the time derivative of the representing vector, i.e. the time derivatives of its elements.

$$\vec{Y} = f(t) = (y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7)^T$$

$$\frac{d\vec{Y}}{dt} = \dot{\vec{Y}}$$

Assuming only internal volume fluxes (cf. Section 3.2) cause changes in the volume of specific regions, the time derivatives of the vectors elements are simply calculated by applying the chain rule. The volume V_i of the region which is associated to the DOF is used as intermediate variable.

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{dy_i}{dV_i} \cdot \frac{dV_i}{dt} = \left(\frac{\partial V}{\partial y_i}\right)^{-1} \cdot \frac{dV_i}{dt} \quad (1)$$

The reciprocal of the partial derivative of the volume V of the whole geometrical model according to the respective degree of freedom is introduced to simplify computations. Provided that the local volume changes are depending only on the geometry and the temperature T at

Table 2

Volume fluxes applied in the simulation model (direction is determined according to the usual idea). Index s indicates surface associated dimensions, index gb indicates grain boundary associated dimensions.

Symbol	Description of mechanism	Approximations of cross-sectional areas
$\dot{V}_{IA}, \dot{V}_{IB}$	Grain boundary diffusion from contact grain boundary to contact surface	$C_{IA} = C_{IB} = 2 \cdot \pi \cdot y_1 \cdot \delta_{gb}$
$\dot{V}_{IIA}, \dot{V}_{IIB}$	Lattice diffusion from contact grain boundary to contact surface.	$C_{IIA} = C_{IIB} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot y_1^2$
$\dot{V}_{IIIA}, \dot{V}_{IIIB}$	Surface diffusion from neck to contact surface	$C_{IIIA} = \pi \cdot (y_1 + k_A) \cdot \delta_s$ $C_{IIIB} = \pi \cdot (y_1 + k_B) \cdot \delta_s$
$\dot{V}_{IVA}, \dot{V}_{IVB}$	Lattice diffusion from neck to contact surface	$C_{IVA} = \pi \cdot (y_1 + k_A) \cdot l_A$ $C_{IVB} = \pi \cdot (y_1 + k_B) \cdot l_B$
$\dot{V}_{VA}, \dot{V}_{VB}$	Surface diffusion from particle to neck surface	$C_{VA} = 2 \cdot \pi \cdot k_A \cdot \delta_s$ $C_{VB} = 2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot \delta_s$
$\dot{V}_{VIA}, \dot{V}_{VIB}$	Lattice diffusion from particle to neck surface	$C_{VIA} = 2 \cdot \pi \cdot k_A \cdot l_A$ $C_{VIB} = 2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot l_B$

a specific moment, a vectorial initial value problem is formulated.

$$\dot{\vec{Y}}(t) = f\left(T(t), \vec{Y}(t)\right) \quad \text{or} \quad \dot{\vec{Y}}(t) = f\left(t, \vec{Y}(t)\right) \quad (2)$$

The simulation results presented in this work were calculated by using the classical fourth-order Runge-Kutta method with time step control. The classical Runge-Kutta is a simple and robust standard method for the numerical solving of systems of ordinary differential equations in explicit form. Presumably, the accuracy of the results and the computational effort can be optimized by using more advanced methods, which wasn't in the authors focus yet.

2.2. Transport mechanisms

Neglecting evaporation and condensation, since this mechanism has little practical significance [14], the transport of matter which causes neck growth and/or centre approach (i.e. volume change) is identified as self-diffusion through three different paths. Firstly, assuming different crystal orientations of the particles a grain boundary is created in the contact area, where grain boundary diffusion occurs. Additionally, the model considers mass transfer by surface diffusion along the solid-vapour interface and lattice diffusion through the volume.

Sources and sinks are located on different regions of the surface and the grain boundary, whereby there is no sharp boundary between the interfacial material and that close beneath (for example close below the surface).

The volume changes of the specific regions of the model are composed of the volume fluxes \dot{V} along the different diffusion paths as follows.

$$\begin{aligned} \frac{dV_1}{dt} &= \dot{V}_{IA} + \dot{V}_{IB} + \dot{V}_{IIA} + \dot{V}_{IIB} + \dot{V}_{IIIA} + \dot{V}_{IIIB} + \dot{V}_{IVA} + \dot{V}_{IVB} \\ \frac{dV_2}{dt} &= -(\dot{V}_{VA} + \dot{V}_{VB}) \\ \frac{dV_3}{dt} &= \dot{V}_{VA} + \dot{V}_{VB} - (\dot{V}_{IIIA} + \dot{V}_{IVB}) \\ \frac{dV_4}{dt} &= -(\dot{V}_{IA} + \dot{V}_{IIA}) \\ \frac{dV_5}{dt} &= -(\dot{V}_{VB} + \dot{V}_{VIB}) \\ \frac{dV_6}{dt} &= \dot{V}_{VB} + \dot{V}_{VIB} - (\dot{V}_{IIIB} + \dot{V}_{IVB}) \\ \frac{dV_7}{dt} &= -(\dot{V}_{IB} + \dot{V}_{IIB}) \end{aligned}$$

Indices consisting of Roman numerals and capital letters indicate the diffusion path from Fig. 2 of the respective volume flux.

2.3. Formulation of the volume fluxes

All fluxes are formulated corresponding to the average motion of randomly moving particles under influence of a force. From a thermodynamic point of view, Fick's first law, determining the particle flux

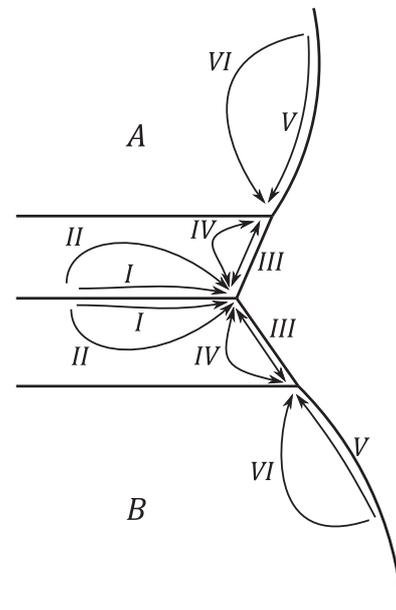


Fig. 2. Considered paths of volume fluxes by lattice and interfacial diffusion. Grain boundary diffusion takes place along path I and surface diffusion along the paths III and V. The paths II and IV and VI are those for lattice diffusion.

density J can be written as

$$J = -\frac{D \cdot n}{k_B \cdot T} \cdot \nabla \mu$$

(e.g. [15]). Wherein D is the diffusion coefficient and n the density of mobile particles, k_B is the Boltzmann constant and T the temperature. The gradient of the chemical potential μ becomes the driving force instead of a gradient in concentration from the familiar formulation. In this more general formulation Fick's first law isn't limited on mixtures or ideal solutions which allows to estimate the volume fluxes in the simulation model in the following way, wherein C is the cross-sectional area and Ω the atomic volume:

$$\dot{V} = -C \cdot \Omega \cdot \frac{D \cdot n}{k_B \cdot T} \cdot \nabla \mu \quad (3)$$

Cross-sectional areas for interfacial volume fluxes are roughly approximated by the intermediate circumference normal to the path, multiplied by the interfacial thickness δ . For lattice diffusion the effective depth of the respective cross-sectional area takes the role of the interfacial thickness and is estimated in the order of the paths lengths, i.e. the distance between source and sink.

For the volume fluxes from the contact grain boundary to the surface, the path length is a third of the neck radius x ($x = y_1$). This is the average radial distance from each place in the contact area to the surface at the circumference of the contact area. For all other volume fluxes the path

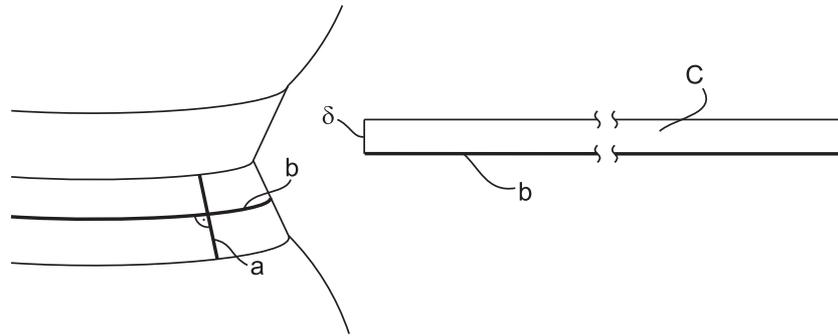


Fig. 3. Illustration of the diffusion cross-sectional area using surface diffusion from neck to contact surface as an example. The direction of the diffusion path is indicated by an arbitrary generatrix a of the neck cone. The mean circumference b thus forms the width of the cross-sectional area, while the surface thickness is the height of the cross-sectional area.

length is the length l of the generatrix of the corresponding cone. This dimensions are roughly in the order of magnitudes applied by [16].

2.4. Driving force

The chemical potential can be expressed as the partial derivative of the Gibbs free energy G with respect to the number of atoms N.

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \tag{4}$$

Since the respective gradients of the chemical potential are required to calculate the diffusion currents, the formulation of Eq. (4) is transferred to the local chemical potential μ_i . The local number of atoms N_i depends on the volume of the related region, so that the application of the chain rule provides the following:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial G}{\partial V_i} \cdot \frac{\partial V_i}{\partial N_i} = \frac{\partial G}{\partial V_i} \cdot \Omega$$

Wherein, due to negligible external mechanical stresses and therefore incompressibility in the solid state of matter, the derivative of the volume with respect to the number of atoms simply becomes the volume per atom.

Assuming solid state sintering with homogeneous material of a single component, the changes in Gibbs free energy mainly occur due to changes in interfacial areas F. Corresponding to the total free energy used in the two particle model by Pan and Le [11], and neglecting local variations of the specific free energy γ of the interfaces, the free enthalpy considered in this simulation model is $G = \gamma_s \cdot F_s + \gamma_{gb} \cdot F_{gb}$. The local chemical potential finally becomes:

$$\mu_i = \left(\gamma_s \cdot \frac{\partial F_s}{\partial V_i} + \gamma_{gb} \cdot \frac{\partial F_{gb}}{\partial V_i} \right) \cdot \Omega \tag{5}$$

This formulation unifies curvature driven surface mechanisms with the transport mechanisms in the contact grain boundary and is novel according to the knowledge of the authors. A separation as applied in many sintering models (for example [10,12,17,18]), which use elaborate internal stress distribution in the contact area, is no longer necessary.

In practice the gradient of the chemical potential is approximated by a difference quotient of the difference in chemical potential divided by the path length between the involved regions.

Since every DOF of the geometry is associated to an explicit region of the model (see Table 1), the derivatives of the areas with respect to the volume are calculated in the following way:

$$\frac{\partial F}{\partial V_i} = \frac{\partial F}{\partial y_i} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial y_i} \right)^{-1} \tag{6}$$

3. Results and discussion

In order to perform a first validation of the simulation model the experimental data of Kingery and Berg [19] and Wilson and Shewmon

[20] were consulted, the data points as well as the related error bars were measured manually out of the published diagrams. In the following for both data sets the diffusion coefficients of grain boundary and surface diffusion are determined by simulation applying the model introduced in this paper. Furthermore, the agreement of simulation results and experiment for each data set is shown, as well as the simulation of a fictional and comparative experiment.

3.1. Data sources and material properties

Both Kingery and Berg [19] and Wilson and Shewmon [20] evaluated neck growth and shrinkage of rows of closely-sized spherical copper particles which were sintered isothermally at different temperatures. Kingery and Berg [19] used copper spheres with a diameter of about 100 μm for all temperatures and published combined neck growth and shrinkage data for 1223 K and 1273 K and neck growth data only for 1323 K. In comparison, Wilson and Shewmon [20] published shrinkage data for spheres with a diameter of about 145 μm for sintering at 923 K and 1023 K and 1123 K and 1223 K and published neck growth data for sintering at 1223 K and 1293 K, whereby several particle diameters from about 100 μm to 300 μm were used. Furthermore, they published combined data for shrinkage and neck growth of 145 μm spheres, sintered at 1023 K and at 1223 K.

The data of shrinkage and neck growth for copper were determined in situ by Kingery and Berg [19], while Wilson and Shewmon [20] interrupted the sintering process iteratively to do the measurements. Johnson [21] mentioned that the different handling of the specimens during the experiments could cause discrepancies when determining coefficients of diffusion from their data. Differences in the degree of purity could also have contributed to different results – the influence of impurities on the coefficients of grain boundary self-diffusion was shown by Surholt and Herzig [22], the influence of various atmospheres on surface diffusion in silver by Rhead [23].

The material properties of copper which were used in the simulation model are listed in Table 3. The thickness of the surface and the thickness of the grain boundary were assumed to be one and three atomic layers, respectively. The densities of mobile atoms (or vacancies) were assumed to be about 5% of the theoretic density of atoms in the grain boundary, calculated from the excess volume measurement by Steyskal et al. [24]. The densities of mobile atoms in the surface is about 20% of the theoretic density of atoms. This value was estimated by the authors considering the restriction to have noticeable more mobile atoms in the surface than in the grain boundary and to have much less than a viscous surface would have.

3.2. Determination of diffusion coefficients

The temperature dependence of the diffusion coefficients is considered by using the Arrhenius equation, wherein D_0 is the pre-exponential

Table 3
Material properties for copper.

Symbol	Meaning	Value
Ω	Atom volume	$1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
γ_{gb}	Specific grain boundary free energy	0.55 J/m^2 [29]
γ_s	Specific surface free energy	1.78 J/m^2 [29]
δ_{gb}	Grain boundary thickness	0.69 nm
δ_s	Surface thickness	0.23 nm
n_{gb}	Grain boundary density of mobile atoms	$4.24 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
n_s	Surface density of mobile atoms	$16.95 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$
H_v	Vacation creation enthalpy	1.0 eV
D_{i0}	Lattice diffusion coefficient, pre-exponential factor	$6.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [9]
Q_i	Lattice diffusion coefficient, activation energy	207 kJ/mole [9]

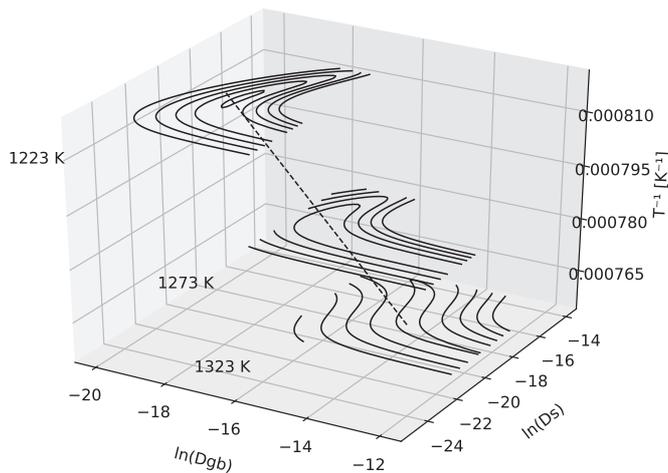


Fig. 4. Determination of the diffusion coefficients from Kingery and Berg [19] data. The shape of the contour plot of the lowest level differs from the others caused by the lack of shrinkage data.

factor and Q is the activation energy and R the gas constant.

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (7)$$

Diffusion coefficients for surface and grain boundary diffusion were determined from the experimental data. The method is described in the following.

For each temperature with experimental data from isothermal sintering available, simulations were run iteratively over a field of combinations of diffusion coefficients. The result of each simulation is compared to the experimental data. The deviations during neck growth and / or shrinkage then are used to map the coincidence of simulation and experiment as a function of the used surface and grain boundary diffusion coefficients. These two dimensional scalar fields, in which small values indicate a good match, then are arranged as layers in a 3D Arrhenius plot with the logarithms of the diffusion coefficients on x and y axis and the reciprocal temperature in z direction. The pre-exponential factors and the activation energies of the diffusion coefficients are determined from the gradients and intersect of a straight line interpolated through the areas with best matches of simulation and experiment.

Fig. 4 illustrates the method described above applied on the data of Kingery and Berg [19] for copper. The resulting line represents the diffusion coefficients for surface and grain boundary diffusion. Figs 5–7 show corresponding comparisons of simulation and experiment. Neck growth is represented by the ratio of the neck radius to the radius of the particle hull x/r and shrinkage is represented as ratio of the centre approach of the particles to the initial centre distance $\Delta L/L_0$.

The same procedure applied on the data from the experiments with 145 μm and 96 μm spheres of Wilson and Shewmon [20] is illustrated in Fig. 8 which also contains the result from Kingery and Berg [19] data for

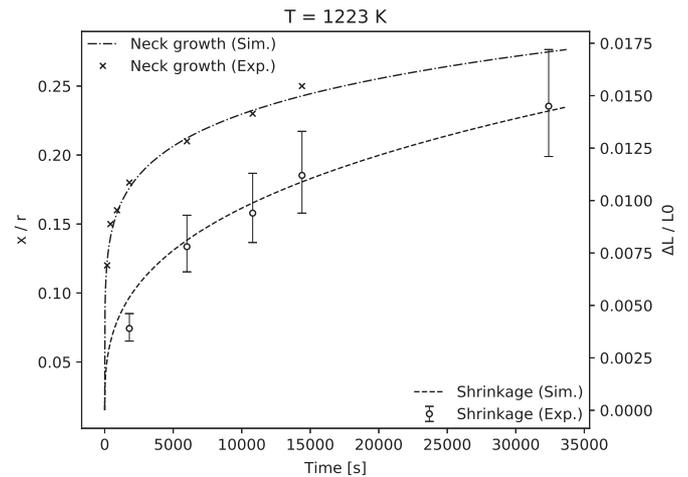


Fig. 5. Neck growth and shrinkage, simulation results and experimental data from sintering 100 μm copper spheres at 1223 K.

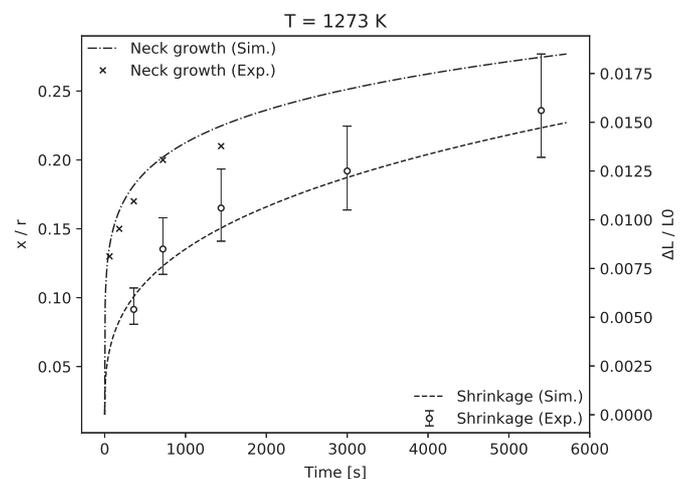


Fig. 6. Sintering of 100 μm copper spheres at 1273 K.

comparison. The comparisons of simulation and experiment for the corresponding coefficients resulting from Wilson and Shewmon [20] data are shown in Figs. 9–13.

The temperature dependence of the diffusion coefficients in solids is known as well approximated by an Arrhenius equation (Eq. (7)). Without presupposing this behaviour, the regions of smallest deviations between experimental and simulation data in the two dimensional field of diffusion coefficients can be connected quite well by a straight line in an Arrhenius plot as shown in Figs. 4 and 8. Therefore the determination method of diffusion coefficients is simultaneously a validation of the plausibility of the simulation model, since an Arrhenius behaviour of

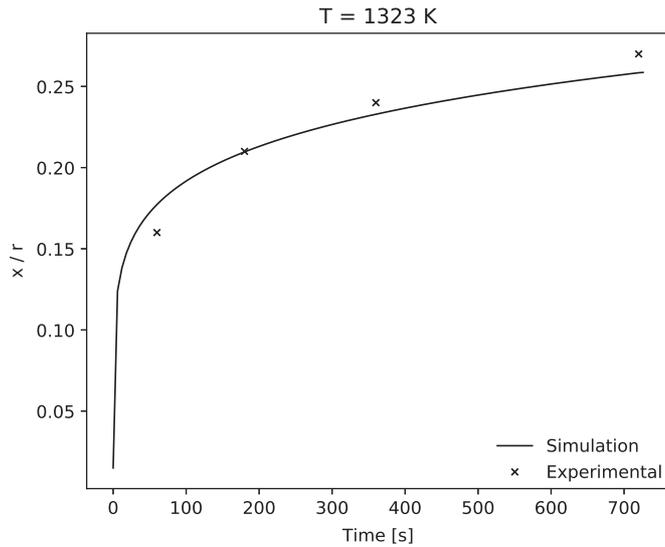


Fig. 7. Neck growth data only, from sintering 100 μm copper spheres at 1323 K.

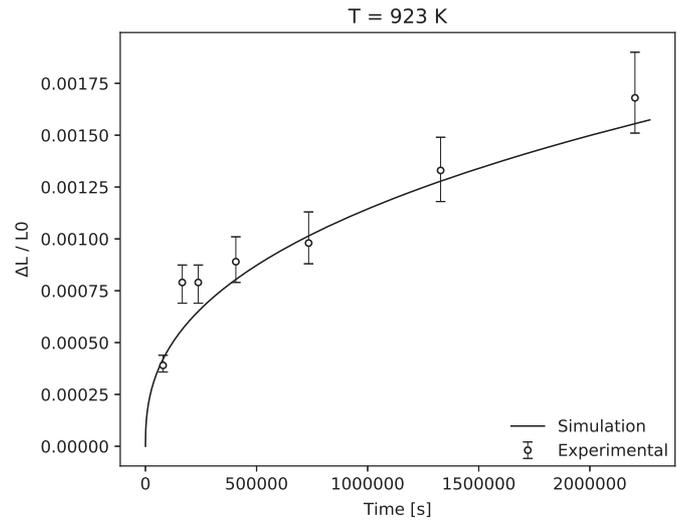


Fig. 9. Shrinkage data from sintering 145 μm copper spheres at 923 K.

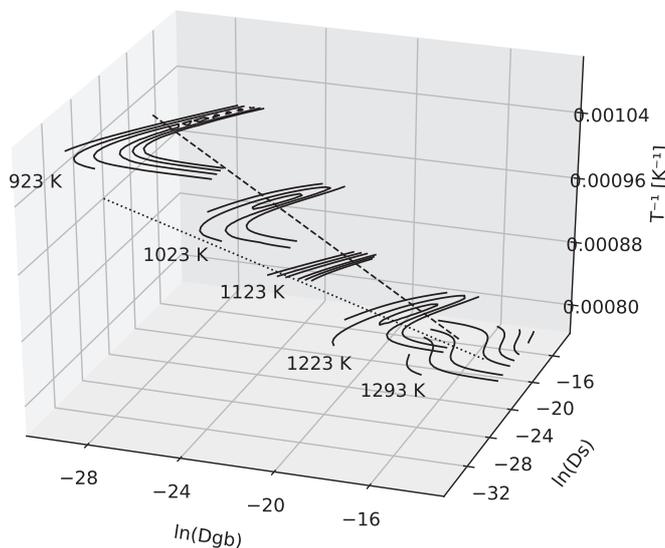


Fig. 8. Diffusion coefficients for Wilson and Shewmon [20] data as dashed line. Contour plots differ in shape because of lack of neck growth information for 923 K and 1123 K and lack of shrinkage information at 1293 K. Straight line from Kingery and Berg [19] data as dotted line for comparison.

Table 4
pre-exponential factors and activation energies of the diffusion coefficients of surface and grain boundary diffusion.

	Kingery and Berg [19] data	Wilson and Shewmon [20] data
D_{s0}	$7.0 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$	$5.9 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$
Q_s	370 kJ/mole	290 kJ/mole
D_{gb0}	$2.7 \times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{s}$
Q_{gb}	500 kJ/mole	260 kJ/mole

the diffusion coefficients is not assumed by the model, but nevertheless results from the simulation.

The pre-exponential factors and the activation energies determined from the data of both data sources by the shown procedure are summarized in Table 4.

In the featured model the pre-exponential factors of the diffusion coefficients always occur multiplied with the thickness and the density of mobile atoms or the vacancy density of the corresponding in-

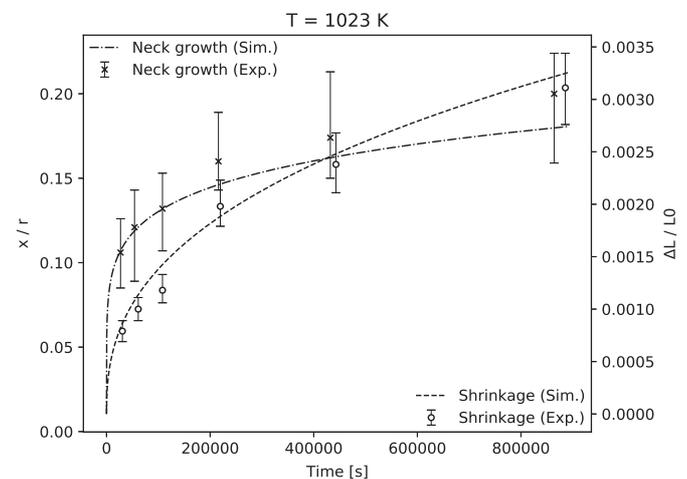


Fig. 10. Simulation results and experimental data from sintering 145 μm copper spheres at 1023 K.

terface. Therefore they are specific for this model, depending on the choice of the values of the other aforementioned factors in the product, for which hardly reliable data is available. However, the activation energies should be independent of the model. Compared to data published in a review article by Butrimowicz et al. [25], the value for surface diffusion activation energy, determined from the data of Wilson and Shewmon [20] is in a plausible order. With a value of 290 kJ/mole it is near the upper end of the range from about 70 kJ/mole to 265 kJ/mole. For grain boundary diffusion the activation energy of 260 kJ/mole is twice the size of the published 130 kJ/mole. However, a direct comparison to judge the quality of the model hardly makes sense. According to current knowledge, one would need much more precise information about the experimental conditions in order to compare the coefficients determined in this work with those of other origin.

3.3. Simulation and experimental data for different particle sizes

As mentioned before, Wilson and Shewmon [20] published data for different particle sizes during isothermal sintering at 1223 K and at 1293 K. They wanted to show the effect of initial sphere size on neck growth. In this paper, this data is compared to simulations in order to investigate the response of the model on different particle sizes. Using the diffusion coefficients from Table 4, the good match of simulation

results and experimental data is shown in Figs. 14 and 15. At the same time this indicates that the different measurement results of Kingery and Berg [19] and Wilson and Shewmon [20] are not due to the different particle sizes used in the experiments, and underpins the suitability of the simulation model.

The slopes of the simulation results obtained using linear regression in the log-log plots are all approximately 1/7. This matches $x/r \sim t^{1/7}$ published by Kuczynski [26] or Uskokovic and Exner [27] for surface diffusion dominated neck growth during isothermal sintering. FEM simulations by Pino-Munoz et al. [28] confirmed this recently by simulation runs considering only surface diffusion. However, a comparative experiment presented in the following reveals that nearly identical neck growth can even occur accompanied by noticeable shrinkage. This finding contradicts the fixed assignment of certain exponents to certain transport mechanisms in the way Kuczynski [26] and Uskokovic and Exner [27] did.

3.4. Simulated comparative experiment

Wilson and Shewmon [20] did not publish any data allowing the direct comparison with the experimental data of Kingery and Berg [19]; from the experiments made with particles of a comparable size only neck growth data are available. To visualize the differences of the studies, in this study isothermal sintering at 1248 K of spheres with a diameter of 60 μm was simulated for both sets of diffusion coefficients, determined for both data sources. The results show good agreement in neck growth for both data sets, but a big discrepancy in shrinkage, which indicates the different degrees of material transport along the grain boundary.

It is remarkable that in the simulation results a mechanism which was suggested by Swinkels and Ashby [16] can be found for the coefficients derived from the work of Kingery and Berg [19]. The mechanism describes the redistribution of material coming out of the contact grain boundary. In some conditions referring to the current geometry and the material properties, the exit of the grain boundary material to the surface dominates the increase of the chemical potential at the exit zone. That can lead to a change in sign of the gradient in chemical potential along the neck surface. The matter diffusing from the grain boundary to the surface then flows towards the particle hull and therefore contributes to the shape of the whole neck and not exclusively to the neck contour near the contact grain boundary. Swinkels and Ashby [16] recognized, that the surface diffusion mechanism which mainly redistributes the matter along the neck thereby enables further shrinkage and also influences and limits their rate, respectively. Thus, a limitation of shrinkage takes place both at a large ratio of surface to grain boundary diffusion, namely when surface diffusion along path III and V (see Fig. 2) dominates the filling of the sinter neck, as well as at a small ratio when the redistribution mechanism occurs.

As shown in Fig. 17 the transport of matter is directed towards the contact area for Wilson and Shewmon coefficients, but corresponding to the redistribution mechanism, directed away from it for Kingery and Berg coefficients. Though the redistributed material covers only a small proportion between 10 and 20% of the matter coming from the contact grain boundary, it contributes to the ratio between neck growth and shrinkage.

3.5. Deviations from the experimentally determined data

The curves in Figs. 11 and 13 show larger deviations from the experimental data. There are two possible reasons for this. The temperature levels for which only shrinkage or only neck growth data was available received a weaker weighting in the determination of the diffusion coefficients. Furthermore it must be mentioned, that the straight line, which represents the diffusion coefficients (see Figs. 4 and 8), was not chosen from the infinite number of all possible straight connections of areas with small deviations between experimental and simulation data.

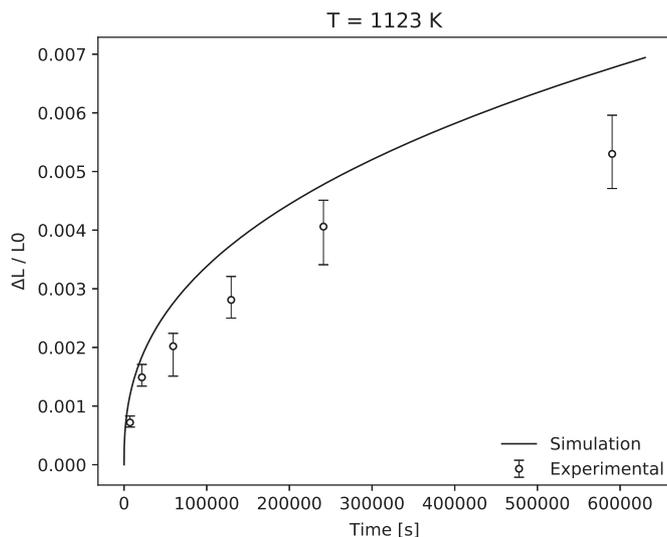


Fig. 11. Shrinkage data from sintering 145 μm copper spheres at 1123 K.

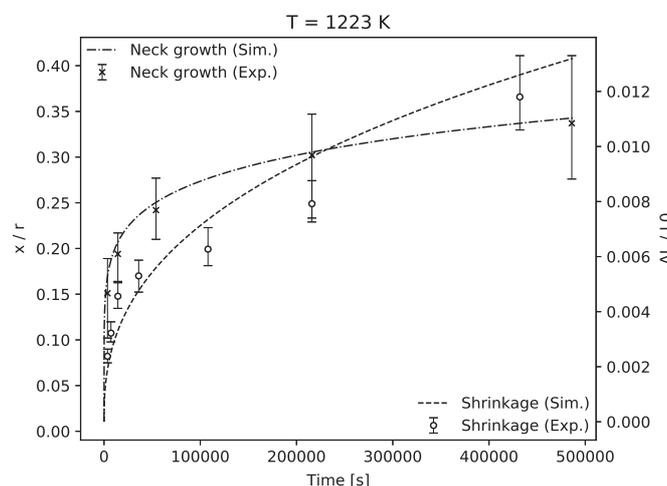


Fig. 12. Simulation result and experimental data of sintering 145 μm copper spheres at 1223 K.

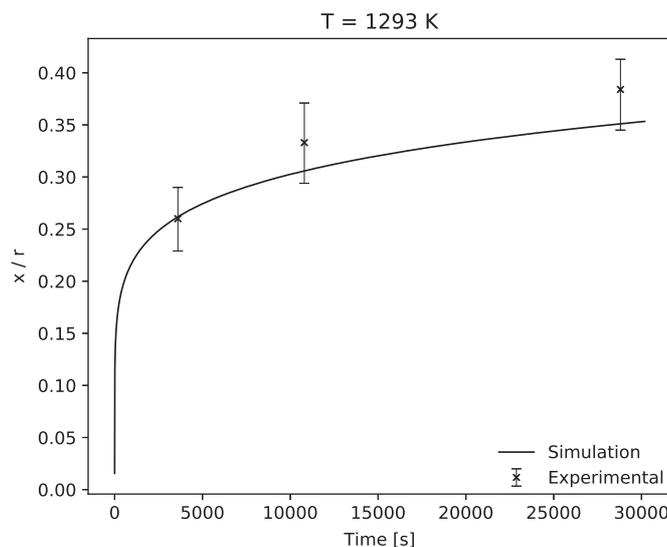


Fig. 13. Neck growth data from sintering 96 μm copper spheres, isothermal at 1293 K.

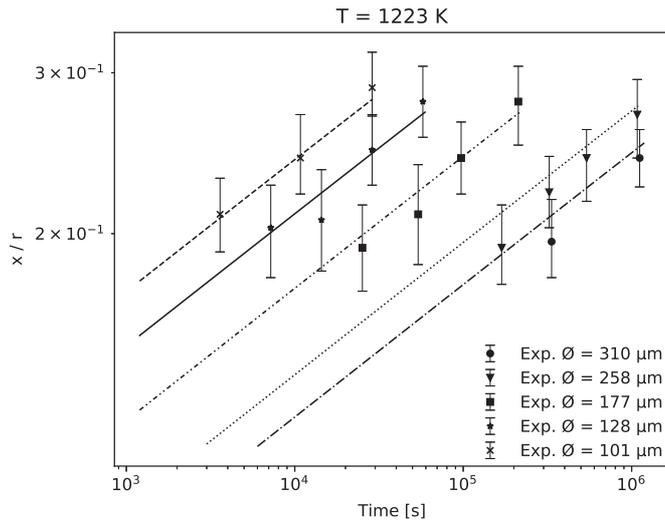


Fig. 14. Experimental data and simulation results for neck growth of different particle sizes, sintered at 1223 K.

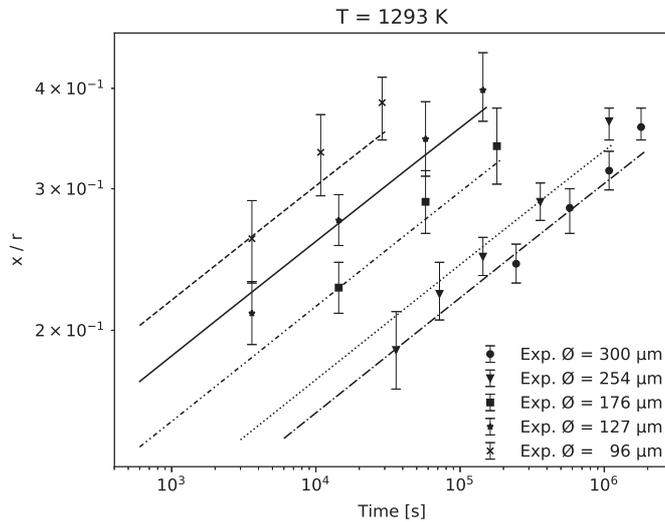


Fig. 15. Experimental data and simulation results for neck growth of different particle sizes, sintered at 1293 K.

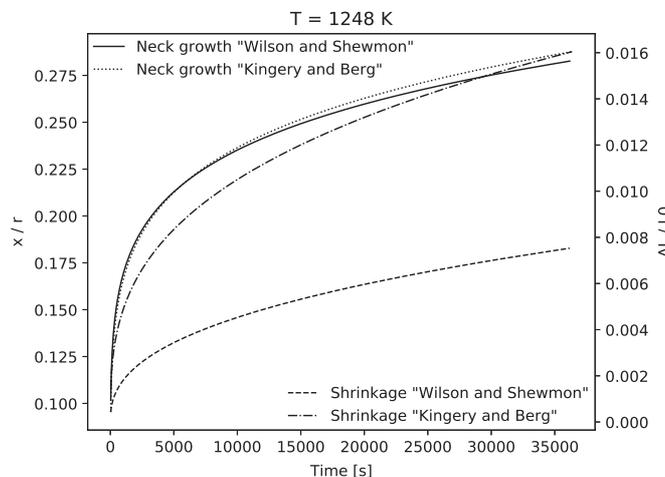


Fig. 16. Comparison of the different diffusion coefficients. Shrinkage and neck growth simulated for 60 μm particles at 1248 K.

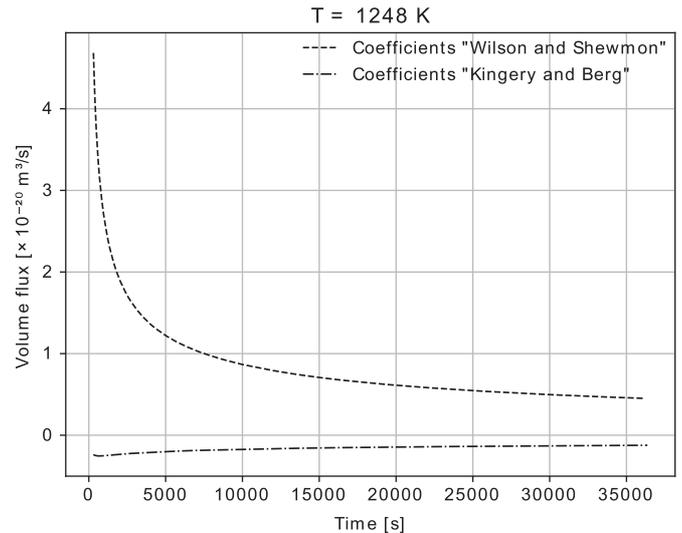


Fig. 17. Flow rate of material transport along diffusion path III. Positive sign, when directed to the contact region.

Instead, it was selected from the manageable amount of lines connecting the reference points in this regions. An optimization, whether by simply increasing the number of reference points or by a mathematical optimization process should lead to even better results.

4. Conclusion and outlook

It could be shown that the novel model, as an improved two particle model, not only delivers good simulation results, but also contributes to an extended understanding of the sintering mechanisms.

The first validation tests whose results are shown in this paper give clear indications of the suitability of the model for the prediction of neck growth and centre approach in the area of the first sintering stage treated in this work. The physical plausibility of the model is proven by the good agreement of simulation and experiment and, less obvious, by the behaviour in determining the diffusion coefficients.

The importance of simultaneous consideration of the different transport mechanisms in sinter modeling is illustrated by the redistribution mechanism that appears in the comparative experiment. It also becomes clear once again that influencing the interplay of the respective diffusion mechanisms is the key to optimizing sintering processes. For optimization relating to neck growth and centre approach the model should already be suitable in the present state.

Concerning the further development, the suitability of the model for particles of different sizes must be confirmed experimentally. If the coverage of the required task, as one basic component of the suggested simulation tool, is given, the simplicity of the current model allows the calculation of multiple particle size combinations with low computational effort. Even if the authors are aiming for other goals, the formulation of the local chemical potential could of course be transferred to other models.

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Declarations of interest

None.

References

[1] V. Tikare, M. Braginsky, D. Bouvard, A. Vagnon, Numerical simulation of microstructural evolution during sintering at the mesoscale in a 3D powder compact, *Comput. Mater. Sci.* 48.2 (2010) 317–325.

- [2] S. Hara, A. Ohi, N. Shikazono, Sintering analysis of sub-micron-sized nickel powders: kinetic Monte Carlo simulation verified by FIB–SEM reconstruction, *J. Power Sources* 276 (2015) 105–112.
- [3] A.F. Voter, Introduction to the kinetic Monte Carlo method, in: K.E. Sickafus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga (Eds.), *Radiation Effects in Solids*, Springer, Dordrecht, 2007, pp. 1–23.
- [4] Yu U. Wang, Computer modeling and simulation of solid-state sintering: a phase field approach, *Acta Mater.* 54.4 (2006) 953–961.
- [5] P. Gera, D. Salac, Cahn–Hilliard on surfaces: a numerical study, *Appl. Math. Lett.* 73 (2017) 56–61.
- [6] S. Biswas, D. Schwen, V. Tomar, Implementation of a phase field model for simulating evolution of two powder particles representing microstructural changes during sintering, *J. Mater. Sci.* 53.8 (2018) 5799–5825.
- [7] M.W. Reiterer, K.G. Ewsuk, An analysis of four different approaches to predict and control sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 92.7 (2009) 1419–1427.
- [8] C. Herring, Surface tension as a motivation for sintering, in: WE Kingston (Ed.), *The Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, New York, 1951, pp. 143–179.
- [9] M.F. Ashby, A first report on sintering diagrams, *Acta Metall.* 22.3 (1974) 275–289.
- [10] J. Svoboda, H. Riedel, New solutions describing the formation of interparticle necks in solid-state sintering, *Acta Metall. Mater.* 43.1 (1995) 1–10.
- [11] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko, J.A. Yeomans, A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion, *Acta Mater.* 46.13 (1998) 4671–4690.
- [12] F. Wakai, K.A. Brakke, Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion, *Acta Mater.* 59.14 (2011) 5379–5387.
- [13] J. Bruchon, et al., Finite element simulation of mass transport during sintering of a granular packing. part I. surface and lattice diffusions, *J. Am. Ceram. Soc.* 95.8 (2012) 2398–2405.
- [14] W. Schatt, *Sintervorgänge*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [15] J.R. Welty, C.E. Wicks, G. Rorrer, R.E. Wilson, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, 2001.
- [16] F.B. Swinkels, M.F. Ashby, A second report on sintering diagrams, *Acta Metall.* 29.2 (1981) 259–281.
- [17] T. Rasp, T. Kraft, H. Riedel, Discrete element study on the influence of initial coordination numbers on sintering behaviour, *Scr. Mater.* 69.11–12 (2013) 805–808.
- [18] W. Zhang, J.H. Schneibel, The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion—a two-dimensional numerical study, *Acta Metall. Mater.* 43.12 (1995) 4377–4386.
- [19] W.D. Kingery, M. Berg, Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self-diffusion, *J. Appl. Phys.* 26.10 (1955) 1205–1212.
- [20] T.L. Wilson, P.G. Shewmon, The role of interfacial diffusion in the sintering of copper, *AIME MET SOC TRANS* 236.1 (1966) 48–58.
- [21] D.L. Johnson, New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data, *J. Appl. Phys.* 40.1 (1969) 192–200 1969.
- [22] T. Surholt, C. Herzig, Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity, *Acta Mater.* 45.9 (1997) 3817–3823.
- [23] G.E. Rhead, Surface self-diffusion of silver in various atmospheres, *Acta Metall.* 13.3 (1965) 223–226.
- [24] E.M. Steyskal, B. Oberdorfer, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Würschum, Direct experimental determination of grain boundary excess volume in metals, *Phys. Rev. Lett.* 108.5 (2012).
- [25] D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read, Diffusion in copper and copper alloys. Part I. volume and surface self-diffusion in copper, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2.3 (1973) 643–656.
- [26] George C. Kuczynski, Self-diffusion in sintering of metallic particles, *JOM* 1.2 (1949) 169–178.
- [27] D.P. Uskokovic, H.E. Exner, Kinetics of contact formation during sintering by diffusion mechanisms, *Sci. Sintering* 9.3 (1977) 265–303.
- [28] D. Pino-Munoz, et al., Sintering at particle scale: an Eulerian computing framework to deal with strong topological and material discontinuities, *Arch. Comput. Meth. Eng.* 21.2 (2014) 141–187.
- [29] W.R. Tyson, W.A. Miller, Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements, *Surf. Sci.* 62.1 (1977) 267–276.



Simulation of neck growth and shrinkage for realistic temperature profiles – Determination of diffusion coefficients in a practical oriented procedure

Fritz Thomsen^{a,*}, Thomas Ebel^b, Regine Willumeit-Römer^b

^a Flensburg University of Applied Sciences, Kanzleistraße 91-93, 24943 Flensburg, Germany

^b Helmholtz-Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2018

Received in revised form 20 December 2018

Accepted 6 January 2019

Available online 3 May 2019

Keywords:

Sintering

Microstructure

Simulation

Determining diffusion coefficients

ABSTRACT

Interfacial self-diffusion coefficients of pure Titanium are determined using sinter simulation. Depicting surface and grain boundary and volume diffusion the evolution of sinter necks in the first sinter stage is simulated. In an optimization procedure, the deviations from experimentally determined data are minimized. Since the model used is not limited to isothermal sintering, experimental effort is low. Spherical powder is sintered using different temperature profiles and the respective final state is evaluated. Since the coefficients found could also be useful for more versatile model approaches, a comparative calculation with the results of a recently published phase field model is discussed.

© 2019 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

The simulation of microstructure development during sintering is still a challenge in science and at the same time in great demand from practical users. In the medium term, less computationally intensive approaches, such as the model used in this paper, have in some cases an advantage over the more versatile and more detailed approaches, which work with finely discretized geometry and in which the method of the finite elements (FEM) or of finite differences are used. Level-Set or Phase-field augmented FEM studies by Pino-Munoz et al. [1] and Biswas et al. [2,3] or the latest phase-field studies on solid state sintering by Hötzer et al. [4] take into account various physical effects and due to the use of Eulerian grids probably allow the simulation of sintering through all sinter stages. The plausibility of these promising approaches is largely illustrated by good agreement with analytically derived power laws on neck growth, originally developed by Kuczynski [5] or on shrinkage by Johnson and Cutler [6]. It is demonstrated that different dimensions of the simultaneous acting transport mechanisms affect the model according to the range of theoretical values of exponents of those power laws (see [1] for example). Computational effort for large discretized models and the poor data situation with regard to diffusion coefficients for surfaces and grain boundary diffusion in particular seem to limit the applicability to industry oriented problems [7].

This opens the door for much simpler models. In the following it is shown by the example of spherical titanium particles that it is possible

to simulate the first sintering stage at real temperature profiles. The low computational effort, due to the simplicity of the model, enables its use in an optimization procedure, and thus determining the above-mentioned material parameters from sintering experiments.

The model that is used to compare simulation results to experimental data and therefore to determine diffusivities is a model of two spherical particles connected by two cones representing the sinter neck. It is based on the model introduced by Thomsen et al. [8] (see for more detailed information). The number of degrees of freedom (DOF) was reduced to four, exploiting the symmetry to the contact interface caused by particles of the same size. Furthermore, to compare the behaviour of the model to the 2D simulation results published by Hötzer et al. [4], the model was modified to simulate the sintering of wires. Fig. 1 shows the geometrical approach resulting in the state vector \bar{Y} and its time derivative.

$$\bar{Y} = f(t) = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{pmatrix} \quad \frac{d\bar{Y}}{dt} = \begin{pmatrix} (\partial V / \partial y_1)^{-1} \cdot dV_1 / dt \\ (\partial V / \partial y_2)^{-1} \cdot dV_2 / dt \\ (\partial V / \partial y_3)^{-1} \cdot dV_3 / dt \\ (\partial V / \partial y_4)^{-1} \cdot dV_4 / dt \end{pmatrix}$$

It is presupposed that each DOF $y_1 \dots y_4$ changes only by the volume $V_1 \dots V_4$ associated with it. The time derivatives of the DOFs result by means of the chain rule as follows. It is exploited that the derivatives of the DOFs according to the respective volume are replaced by the

* Corresponding author.

E-mail addresses: fritz.thomsen@hs-flensburg.de (F. Thomsen), thomas.ebel@hzg.de (T. Ebel), regine.willumeit@hzg.de (R. Willumeit-Römer).

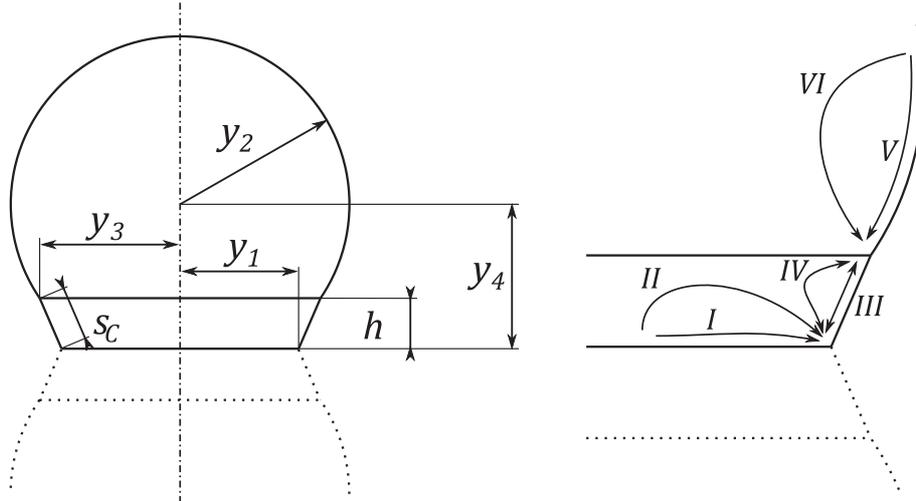


Fig. 1. Geometrical approach and assumed diffusion paths.

reciprocal of the partial derivative of the total volume V according to the respective DOFs.

All local volume changes dV_i/dt are assumed to result exclusively from material transport via diffusion. The diffusion paths taken into account are presented in Fig. 1. Corresponding balancing of the volume fluxes results in the local change in volume. Three self-diffusion mechanisms are taken into account: surface diffusion (paths III and V), grain boundary diffusion (path I) and lattice or volume diffusion (paths II and IV and VI).

The volume flux \dot{V} along each path is determined by a general transport equation corresponding to Fick's first law.

$$\dot{V} = -D \cdot \frac{A_C \cdot \Omega \cdot n}{k_B \cdot T} \cdot \nabla \mu$$

Wherein D is the diffusion coefficient at a certain temperature T , approximated by an Arrhenius equation having D_0 as pre-exponential factor and Q as activation energy.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

The effective cross-sectional area of the material flux is named A_C and is assumed to be normal to the flow direction. The volume of an atom is called Ω and n is the density of mobile atoms or the vacancy density respectively. The Boltzmann constant is k_B as usually and $\nabla \mu$ declares the gradient in chemical potential along the assumed diffusion path.

In practice the gradient is replaced by a difference quotient with the difference of the local chemical potentials μ_i of source and sink as numerator and the path length from source to sink in the denominator. The model assumptions for the dimensions with respect to the diffusion paths are shown in Table 1. For single component material the

calculation of the local chemical potential is reduced to the following:

$$\mu_i = \left(\gamma_S \cdot \frac{\partial A_S}{\partial y_i} + \gamma_{GB} \cdot \frac{\partial A_{GB}}{\partial y_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial y_i} \right)^{-1} \cdot \Omega$$

Depending on average material properties, namely the specific surface free energy γ_S and specific grain boundary free energy γ_{GB} and the volume of an atom the local chemical potential is mainly a function of geometry. Local differences are determined by the partial derivative of the surface A_S and the grain boundary region A_{GB} with respect to a certain DOF and the reciprocal of the partial derivative of the total volume according to this DOF.

Simulating solid phase sintering of pure titanium, the phase transition from alpha-titanium to beta-titanium at 1156 K, which causes a discontinuous change in the diffusion behaviour must be taken into account. During the simulation it is switched between the sets of material/model parameters from Table 2. The surface thickness δ_S and the grain boundary thickness δ_{GB} are one and three layers of atoms, respectively, and the density of mobile atoms at the surface is about 20% of the theoretic density of atoms as assumed in [8] for copper. Likewise the density of mobile atoms or vacancies in the grain boundary is assumed to be 5% of the theoretical atom density, derived from the excess volume experimentally determined by Steyskal et al. [9].

It must be noted that a passivating oxide layer usually forms on the surface of titanium. Above approx. 673 K, an onset of sintering activity is observed at the same time this oxide layer disappears because of the significant solution of the oxygen in the titanium lattice [10]. Hence the volume flows by surface diffusion, in the simulation are set to zero if temperature is below 673 K.

Since the model only describes the neck development in the first sintering stage, the experiments include only simple and relatively short temperature profiles, which were run under always the same ambient conditions. The furnace of a DSC (TGA/DSC 2, Mettler Toledo, Germany) was used to realize precise triangular or trapezoid

Table 1
Model approaches for diffusion paths and cross-sectional areas, respectively. The thickness of the wire model for computations is d .

Path	Path description	Path length	Cross sectional area, sphere model	Cross sectional area, wire model
I	Grain boundary diffusion from contact grain boundary to contact surface	$y_1/3$	$2 \cdot \pi \cdot y_1 \cdot \delta_{GB}$	$2 \cdot d \cdot \delta_{GB}$
II	Lattice diffusion from contact grain boundary to contact surface	s_C	$2/3 \cdot \pi \cdot y_1^2$	$1/3 \cdot d \cdot y_1$
III	Surface diffusion from neck to contact surface	s_C	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot \delta_S$	$2 \cdot d \cdot \delta_S$
IV	Lattice diffusion from neck to contact surface	s_C	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot s_C$	$2 \cdot d \cdot s_C$
V	Surface diffusion from particle to neck surface	s_C	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot \delta_S$	$2 \cdot d \cdot \delta_S$
VI	Lattice diffusion from particle to neck surface	s_C	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot s_C$	$2 \cdot d \cdot s_C$

Table 2
Material properties of titanium.

Symbol	Meaning	Alpha-phase	Beta-phase
Ω	Atom volume	$1.76 \cdot 10^{-29}$ m^3	$1.81 \cdot 10^{-29}$ m^3
γ_{GB}	Specific grain boundary free energy	0.3 J/m^2	0.184 J/m^2
γ_s	Specific surface free energy	2.05 J/m^2	2.05 J/m^2
δ_{GB}	Grain boundary thickness	0.78 nm	0.79 nm
δ_s	Surface thickness	0.26 nm	0.26 nm
$n_{(GB)}$	Grain boundary density of mobile atoms	$2.89 \cdot 10^{27}$ m^{-3}	$2.76 \cdot 10^{27}$ m^{-3}
$n_{(S)}$	Surface density of mobile atoms	$1.14 \cdot 10^{28}$ m^{-3}	$1.10 \cdot 10^{28}$ m^{-3}
H_{VC}	Vacation creation enthalpy	$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
D_{Lo}	Lattice diffusion coefficient, pre-exponential factor	$17 \cdot 10^{-9}$ m^2/s	$19 \cdot 10^{-8}$ m^2/s
Q_L	Lattice diffusion coefficient, activation energy	192.8 kJ/mol	152.8 kJ/mol

temperature profiles with constant heating rates dT/dt_{heat} and constant cooling rates dT/dt_{cool} . For practical reasons only final states were evaluated.

The initial samples are cylinders of about 4 mm height and 5 mm in diameter with grinded bases which were cut manually of the shafts of tensile specimen (DIN EN ISO 2740 Form B) produced via Metal Injection Moulding (MIM). Spherical atomised Ti Gr 2 powder (TLS Technik GmbH, Germany) was used, sieved into different size fractions. The MIM process comprised injection moulding, solvent debinding and thermal debinding prior to a pre-sintering at 1023 K for 5 min. This process leads to already existing sinter necks between the particles in the initial stage. Initial shrinkage is assumed to be zero, the initial diameter ratio of neck to particle x/r was determined as 0.09 ± 0.005 .

Table 3
Temperature profiles and the average particle diameters of the experiments.

Exp. ID	Average particle diameter [μm]	Tmax [K]	dT/dt_{heat} [K/min]	dT/dt_{cool} [K/min]	$t_{T_{\text{max}}}$ [min]
E1A	68.0	1123	10	-10	0
E2A	67.1	1123	5	-5	0
E3A	68.0	1123	2	-2	0
E4A	67.5	1123	1	-1	0
E5A	64.1	1123	5	-10	0
E6A	66.0	1123	2	-10	0
E7A	66.9	1123	1	-10	0
E1B	67.5	1203	20	-20	0
E2B	66.2	1203	20	-20	30
E3B	63.6	1203	20	-20	90
E4B	66.0	1203	20	-20	120
E5B	66.3	1203	20	-20	180
E6B	67.2	1203	50	-50	0
E7B	65.3	1203	50	-50	30
E8B	66.3	1203	50	-50	60
E9B	64.1	1203	50	-50	90
E10B	64.7	1203	50	-50	120
E11B	65.4	1373	20	-20	0
E12B	66.5	1373	20	-20	30
E13B	66.5	1373	20	-20	60
E14B	66.6	1373	20	-20	90
E15B	67.6	1373	20	-20	120
E16B	65.8	1373	50	-50	0
E17B	66.4	1373	50	-50	30
E18B	66.0	1373	50	-50	60
E19B	65.3	1373	50	-50	90
E20B	65.0	1373	50	-50	120
E21B	64.1	1573	20	-20	0
E22B	66.2	1573	20	-20	30
E23B	66.2	1573	20	-20	60
E24B	64.8	1573	20	-20	90
E25B	73.4	1573	20	-20	120
E26B	68.9	1573	50	-50	0
E27B	67.1	1573	50	-50	30
E28B	66.5	1573	50	-50	60

Particle radius and neck radius were measured under a scanning electron microscope (SEM). The specimens were broken and the particles on the surface of the fracture surface as well as the fracture surfaces of the sintered necks were evaluated (see Fig. 2). The ratio of neck radius to particle radius was calculated from the respective mean values (20 to 90 individual measurements). With the radius ratio the measurement uncertainty is determined by the neck radius' standard error of the mean. Constrictions that may have been caused by breaking the sample are assumed to be negligibly small.

It is assumed that the shrinkage by centre approximation in the two particle model corresponds to the shrinkage of the entire sample determined with a micrometre screw. Shrinkage error results from the measuring accuracy of the measuring instrument ($\pm 0.001 \text{ mm}$) and from Gaussian error propagation. Since the measurement error for the measurement of the output length is as large as for the measurement of the final length and these two lengths hardly differ, the measurement uncertainty for shrinkage for all experiments is assumed to be ± 0.0004 . The fact that other effects, such as particle rotations and rearrangements, may also lead to shrinkage in addition to centre approximation is not taken into account.

In an optimization process using a simple particle swarm optimization (PSO) algorithm followed by gradient method the diffusion coefficients for surface diffusion and grain boundary diffusion were adjusted simultaneously, but stepwise for each material phase. At first coefficients for alpha-titanium were determined. The experiments in which the heating rate and the cooling rate were equal were evaluated. They were chosen with the intention of giving as much weight as possible to the influence of temperature dependence. Following, the coefficients for beta-titanium were determined, evaluating the experiments with 20 K/min rates for the same reason. The parameters found result in a good agreement of simulation and experiment including the experiments which were not taken into account during the optimization process, see Fig. 3. It remains to be seen how the temperature profiles can be optimized and the number of experiments reduced in order to minimize the overall effort.

For the surface diffusion of the alpha phase, a pre-exponential factor of $213.14 \text{ m}^2/\text{s}$ and an activation energy of $278,357.76 \text{ J/mol}$ were determined. For grain boundary diffusion the pre-exponential factor is $5.89e-9 \text{ m}^2/\text{s}$ and the activation energy is $40,634.02 \text{ J/mol}$. Surface diffusion for beta-Titanium has a pre-exponential factor of $0.039 \text{ m}^2/\text{s}$ and an activation energy $205,191.57 \text{ J/mol}$. The grain boundary coefficients pre-exponential factor is determined to be $50.98 \text{ m}^2/\text{s}$ with an activation energy of $220,975.54 \text{ J/mol}$. The values are mostly in a magnitude comparable to those proposed by German [11].

The powder for the samples was sieved from a wide size distribution, so that, contrary to the ideal conception, noticeable size differences between the particles can be observed (see Fig. 2). It is assumed that effects on neck growth and shrinkage caused by the remaining particle size distribution and by different grain boundary orientations in the contact areas have no or hardly any falsifying influence on the determination of the diffusion coefficients. The diffusion coefficients are to be average values in which the compensating interactions within the particle compound are represented. How far this is valid can only be investigated with models that are able to represent a realistic particle arrangement and corresponding interactions.

If the assumptions and simplifications apart from the geometric simplifications of the model are similar to those made in the more elaborated and powerful models mentioned at the beginning of this article, then the use of the diffusion coefficients found, in this study with the authors model, should lead to comparable results. Vice versa the results of the simple model, which will be referred to below as 4DOF-Model, should fit to results published for couples of spheres or wires calculated with the grid based models.

The material properties and the initial sphere or wire size, respectively, published by Hötzer et al. [4] were adopted and results were compared for a neck ratio up to approx. 0.3, corresponding to the valid

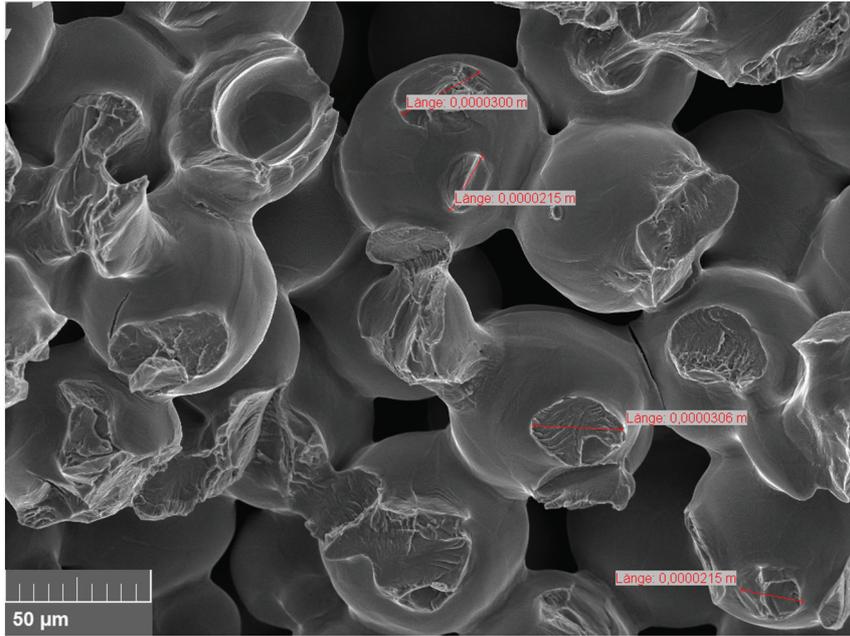


Fig. 2. SEM evaluation of the sinter necks of a broken sample. Experiment ID: E25B (see Table 3).

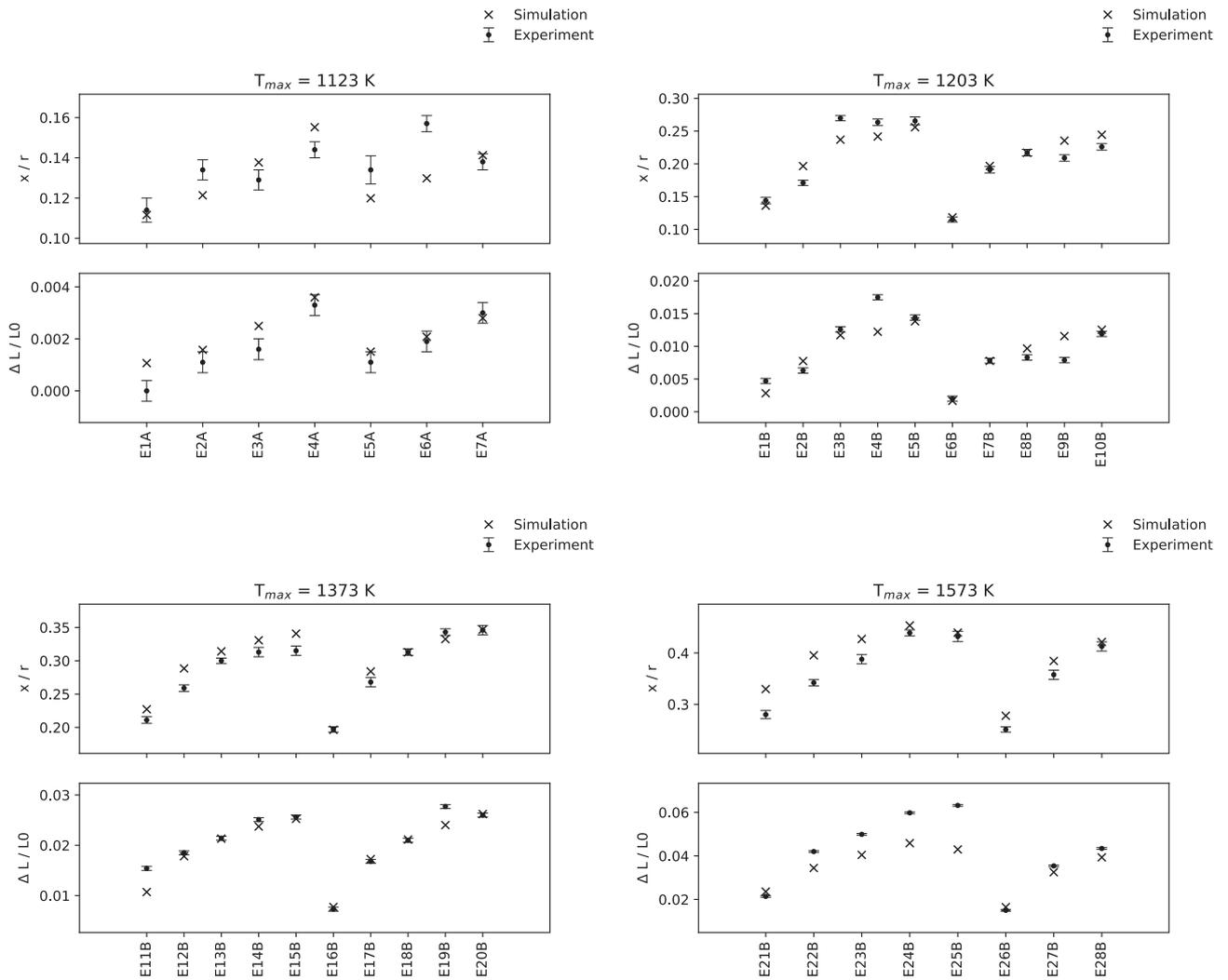


Fig. 3. Neck growth and shrinkage, simulation results and experimental data. The error bars exclusively represent the respective measurement uncertainties during the evaluation of the samples.

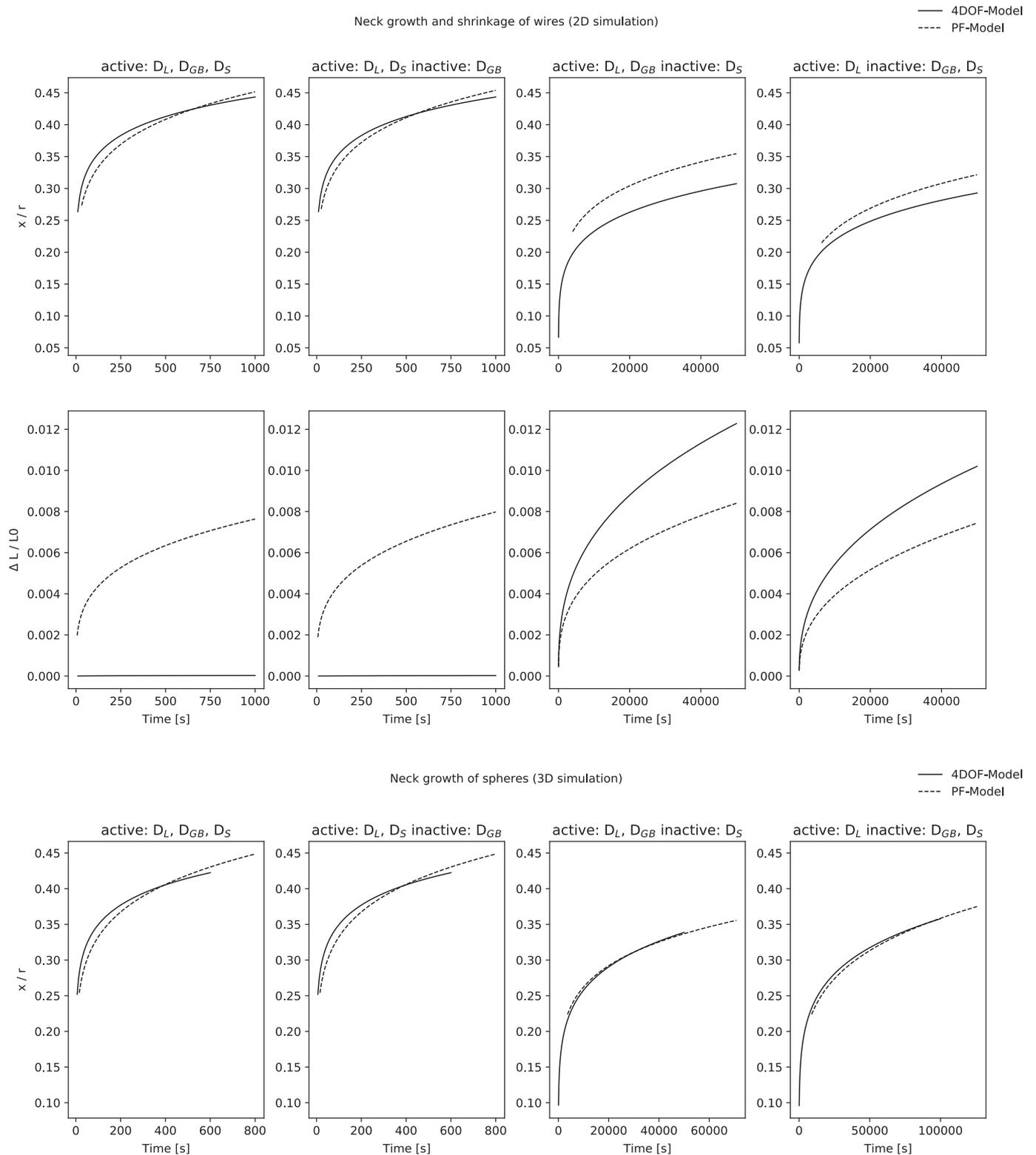


Fig. 4. Comparison of simulation results for wires and spheres with initial radius of 2.5 μm . PF-Model data: Regression lines measured from [4] diagrams.

range of analytical models [1]. Simulation results compared to the results Hötzer et al. [4] generated with an advanced phase field based FEM model (PF-Model in the following) are shown in Fig. 4 for wires and for spheres. The coincidences were reached due to multiplying the diffusion coefficients used in [4] with correction factors. In a plausible range this would compensate different assumptions about the thickness of the interfaces and the density and size of mobile atoms in them.

For surface diffusion [4] implemented $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ which was multiplied by 500 (600 for spheres) in the 4DOF-Model, for grain boundary diffusion of the same value the factor was 0.05 and for volume diffusion which was $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ the factor was 10 (11 for spheres).

The good agreement in neck growth cannot hide the differences in shrinkage in some scenarios. While neck growth as well as shrinkage indicate a similar behaviour of both models for the case of

volume diffusion only, the shrinkage predicted by the PF-Model for the other cases is not reproducible with the 4DOF-Model. Especially when grain boundary diffusion is disabled, the magnitude of volume diffusion cannot fit the shrinkage in the case of active surface diffusion and in the case of inactive surface diffusion at the same time. However, it is necessary to clarify the origins of the differences in order to assess whether the 4DOF-Model presented provides material parameters that can also be used by other models and thus also for more complex powder geometries and through all sintering stages.

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Declarations of interest

None.

References

- [1] D. Pino-Munoz, J. Bruchon, S. Drapier, F. Valdivieso, *Archives of Computational Methods in Engineering* 21 (2) (2014) 141–187.
- [2] S. Biswas, D. Schwen, H. Wang, M. Okuniewski, V. Tomar, *Comput. Mater. Sci.* 148 (2018) 307–319.
- [3] S. Biswas, D. Schwen, V. Tomar, *J. Mater. Sci.* 53.8 (2018) 5799–5825.
- [4] J. Hötzer, M. Seiz, M. Kellner, W. Rheinheimer, B. Nestler, *Acta Mater.* 164 (2019) 184–195.
- [5] George C. Kuczynski, *Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles*, Sintering Key Papers Springer, Dordrecht, 1990 509–527.
- [6] D. Lynn Johnson, Ivan B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* 46.11 (1963) 541–545.
- [7] Randall German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Butterworth-Heinemann, 2014.
- [8] F. Thomsen, G. Hofmann, T. Ebel, R. Willumeit-Römer, *Materialia* 3 (2018) 338–346.
- [9] E.M. Steyskal, B. Oberdorfer, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Würschum, *Phys. Rev. Lett.* 108 (5) (2012), 055504.
- [10] Baril, E., L. P. Lefebvre, and Y. Thomas. "Ti alloys & Ti based composites: interstitial sources and control in titanium P/M processes." *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy*. European PM Conference Proceedings. The European Powder Metallurgy Association, 2010.
- [11] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley, USA, 1996.

Manuscript refereed by Dr Christian Gierl-Mayer (TU Wien, Austria)

A Novel and Easy to Use Sintering Model for Practical Process Optimization – Introduction and First Experimental Results

Fritz Thomsen (Flensburg University of Applied Science, Kanzleistr. 91-93, 24941 Flensburg, Germany) fritzthomsen@gmx.de; Thomas Ebel (Helmholtz-Center Geesthacht, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht, Germany) thomas.ebel@hzg.de; Regine Willumeit-Römer (Helmholtz-Center Geesthacht, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht, Germany) regine.willumeit@hzg.de

Abstract

As commonly known, parameters like powder type and size, sintering profile and atmosphere determine the sintering process. Thus, they define the properties of the sintered part, which has to match given requirements including manufacturing costs. In order to reduce experimental efforts in time-consuming process optimization, suitable and easy to handle simulation models are required in practice, which are still missing. In this study, a simulation model of 4 degrees of freedom, at present limited to spherical powder of one-component materials, is introduced. Despite the comparatively simple approach, it shows good agreement with experimental data. The analytical model is based on the known self-diffusion mechanisms, therefore, corresponding material parameters must be known. Among other details it is shown how these model parameters can be determined for a specific application with rather low practice-oriented efforts.

Introduction

In current research, the development of microstructures in sintering is mainly investigated with the kinetic Monte-Carlo method (KMC) and grid-based models supplemented with phase field, such as the finite element method (FEM) or the finite difference method. Both approaches are very promising due to their suitability for a continuous simulation of all sintering stages. With the KMC, Tikare et al. [1] and Hara et al. [2] achieved good agreement with real sintering behaviour. However, one can infer from Voter [3] that, on the scales relevant to practice, a reliable estimation of the time step size is hardly possible. Most recently, Biswas et al. [4, 5] or Hötzer et al. [6] used phase field models in a multiphysics sintering simulation. On the one hand their presented results reveal the possibilities, on the other hand the phase field models are limited due to the computational effort and the need for precise knowledge of difficult to access material parameters. Especially the diffusion coefficients of the interfaces, which depend not only on the material but also on the process environment, are of great importance for analytical sintering models, but are difficult to access.

The idea of using simple sintering models to determine the required material parameters, is by no means new. But, the prerequisites today are completely different from those of for example Johnson et al. [7]. The simplifications that had to be made in order to find an analytical solution resulted in a strictly defined neck contour. It can be assumed that the accuracy of the parameters is strongly affected by this. Furthermore the determination of the parameters was made more difficult by the fact that one had to observe under isothermal conditions, done at different temperatures to determine activation energies.

In the following, it is shown by the example of alpha-titanium, how the diffusion coefficients for surface diffusion and grain boundary diffusion can be determined using optimization algorithms. The model used still is simple for low computational effort, but has a geometric approximation of the neck contour which is not depending directly on particle size and particle distance. The experimental effort is deliberately practice-oriented. The determined diffusion coefficients can then, if the basic assumptions agree, be used both in the more powerful models and, with the model presented here, for process optimization.

Simulation model

The model is introduced by Thomsen et al. [8, 9]. Exploiting the symmetry to the contact interface caused by particles of the same size, there are four degrees of freedom (DOF) named $y_1 \dots y_4$. The state vector \vec{Y} and thus, its time derivative result from the geometrical approach shown in Figure 1.

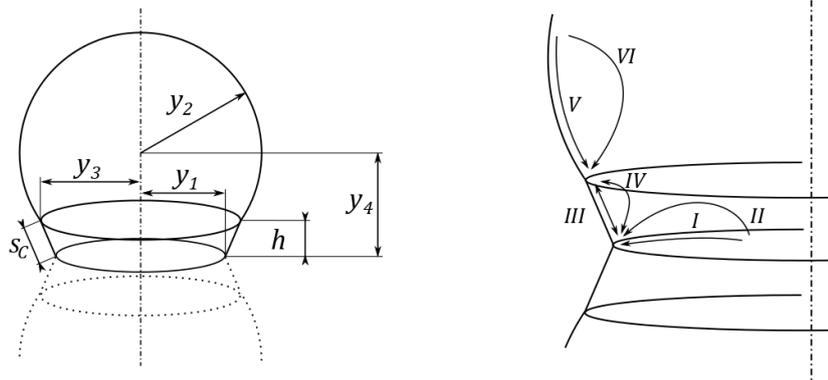


Figure 1: Geometrical approach and assumed diffusion paths

Changes of the state vector result exclusively from material transported via diffusion. Surface self-diffusion (paths III and V), grain boundary self-diffusion (path I) and lattice or volume self-diffusion (paths II and IV and VI) are taken into account and are presented in Figure 1. The paths connect the volumes $V_1 \dots V_4$ allocated to the different regions of the model. Corresponding balancing of the volume fluxes \dot{V} results in the local change of volume dV/dt .

$$\bar{Y} = f(t) = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{pmatrix} \quad \frac{d\bar{Y}}{dt} = \begin{pmatrix} dy_1/dt \\ dy_2/dt \\ dy_3/dt \\ dy_4/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\partial V/\partial y_1)^{-1} \cdot (\dot{V}_I + \dot{V}_{II} + \dot{V}_{III} + \dot{V}_{IV}) \\ (\partial V/\partial y_2)^{-1} \cdot (-\dot{V}_{VI} - \dot{V}_V) \\ (\partial V/\partial y_3)^{-1} \cdot (-\dot{V}_{III} - \dot{V}_{IV} + \dot{V}_{VI} + \dot{V}_V) \\ (\partial V/\partial y_4)^{-1} \cdot (-\dot{V}_I - \dot{V}_{II}) \end{pmatrix}$$

Path properties of the model are specified in Table 1. A general transport equation corresponding to Fick's first law determines the volume flux along each path.

$$\dot{V} = -D \cdot \frac{A_c \cdot \Omega \cdot n}{k_B \cdot T} \cdot \nabla \mu$$

Wherein T is the temperature and A_c is the effective cross-sectional area of the material flux, normal to the flow direction. The volume of an atom is called Ω and n is the density of mobile atoms or the vacancy density respectively. The Boltzmann constant is k_B as usually and $\nabla \mu$ declares the gradient in chemical potential along the assumed diffusion path. D is the diffusion coefficient, approximated by an Arrhenius equation having D_0 as pre-exponential factor and Q as activation energy.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Table 1: Diffusion paths and cross-sectional areas.

Diffusion path	Path index	Assumed path length	Assumed cross sectional area
Grain boundary diffusion from contact grain boundary to contact surface	I	$y_1/3$	$2 \cdot \pi \cdot y_1 \cdot \delta_{GB}$
Lattice diffusion from contact grain boundary to contact surface	II	$y_1/3$	$2/3 \cdot \pi \cdot y_1^2$
Surface diffusion from neck to contact surface	III	s_c	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot \delta_s$
Lattice diffusion from neck to contact surface	IV	s_c	$\pi \cdot (y_1 + y_3) \cdot s_c$
Surface diffusion from particle to neck surface	V	s_c	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot \delta_s$
Lattice diffusion from particle to neck surface	VI	s_c	$2 \cdot \pi \cdot y_3 \cdot s_c$

A difference quotient with the difference of the local chemical potentials μ_i of source and sink as numerator and the path length from source to sink in the denominator, in practice replaces the gradient of the chemical potential. For single component material the calculation of the local chemical potential depends on average material properties, namely the specific surface free energy γ_s and specific grain boundary free energy γ_{GB} and the volume of an atom.

$$\mu_i = \left(\gamma_s \cdot \frac{\partial A_s}{\partial y_i} + \gamma_{GB} \cdot \frac{\partial A_{GB}}{\partial y_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial y_i} \right)^{-1} \cdot \Omega$$

Wherein the partial derivatives of the surface A_s and the grain boundary region A_{GB} with respect to a certain DOF and the reciprocal of the partial derivative of the total volume according to this DOF, cause the local differences.

Experimental procedure

To determine the activation energies and the pre-exponential factors for surface self-diffusion and grain boundary self-diffusion of titanium, various temperature profiles were evaluated in an experimental procedure. A set of experimental results then was used to fit the diffusion coefficients as model parameters in a multivariate optimization using a simple particle swarm optimization (PSO) algorithm. The remaining data were used to show the predictivity of the model.

The experiments were run with cylindrical specimen of approx. 4 mm height and 5 mm diameter, produced via metal injection moulding (MIM), using sieved spherical atomized Ti Gr 2 powder (TLS Technik GmbH, Germany) of approx. 70 μm diameter. In the initial stage small sinter necks already exist because of thermal debinding prior to a pre-sintering at 1023 K for 5 min, consisting to the MIM process. The resulting ratio of neck to particle x/r in the initial stage was determined as 0.09 and initial shrinkage $\Delta L/L_0$ is assumed to be zero.

To realize precise temperature profiles, the furnace of a DSC (TGA/DSC 2, Mettler Toledo, Germany) was used for sintering. After sintering, the samples were evaluated for shrinkage with a micrometer screw. To measure the neck particle ratio, specimen were broken and the fracture surface was evaluated in a scanning electron microscope.

For the determination of the parameters for alpha-titanium, triangular temperature profiles were chosen without holding time and a maximum temperature of 1123 K. Details are shown in Table 2.

Table 2: Details of experiments for determining alpha titanium coefficients

Experiment	Heating rate [K/min]	Cooling rate [K/min]	Average particle diameter [μm]
AlphaTi 1	10	-10	68.0
AlphaTi 2	5	-5	67.1
AlphaTi 3	2	-2	68.0
AlphaTi 4	1	-1	67.5
AlphaTi 5	5	-10	64.1
AlphaTi 6	2	-10	66.0
AlphaTi 7	1	-10	66.9

During each optimization step and each swarm particle in the PSO, the experiments (AlphaTi 1, AlphaTi 2, AlphaTi 3, AlphaTi 4) were simulated with a set of parameters (P_1, P_2, P_3, P_4), representing the activation energies and pre-exponential factors of the diffusion coefficients. The target was to minimize the deviations between the experimental results and the simulation results. To have a similar weighting of neck growth and shrinkage and of all experiments which were taken into account, it was chosen to relate the deviations to the respective measurement errors. The target function, which is to minimize is then specified as follows:

$$f(P_1, \dots, P_4) = \sqrt{\sum_{i=1}^4 \frac{x/r_{SimAlphaTi} - x/r_{ExpAlphaTi}}{Err_{x/r_i}} + \sum_{i=1}^4 \frac{\Delta L/L_0_{SimAlphaTi} - \Delta L/L_0_{ExpAlphaTi}}{Err_{\Delta L/L_0i}}}$$

The measurement error of ± 0.0004 for shrinkage results from Gaussian error propagation and the accuracy of the measurement device (± 0.001 mm). The error for the ratio of neck to particle is determined by the neck radius' standard error of the mean.

Under practice oriented conditions a passivating oxide layer usually forms on the surface of titanium. An onset of sintering activity is observed above approx. 673 K, at the same time this oxide layer disappears because of the significant solution of the oxygen in the titanium lattice [10]. To take that into account in the simulation, the volume flows by surface diffusion are set to zero if temperature is below 673 K. Material properties applied during simulation are listed in Table 3.

Table 3: Material properties of alpha-titanium

Symbol	Meaning	Alpha-Phase
Ω	Atom volume	$1.76 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$
γ_{GB}	Specific grain boundary free energy	0.3 J/m ²
γ_S	Specific surface free energy	2.05 J/m ²
$\bar{\delta}_{GB}$	Grain boundary thickness	0.78 nm
$\bar{\delta}_S$	Surface thickness	0.26 nm
$n_{(GB)}$	Grain boundary density of mobile atoms	$2.89 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$
$n_{(S)}$	Surface density of mobile atoms	$1.14 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
H_{VC}	Vacation creation enthalpy	$1.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
D_{L0}	Lattice diffusion coefficient, pre-exponential factor	$17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Q_L	Lattice diffusion coefficient, activation energy	192.8 kJ/mole

Results and Discussion

With the evaluated experiments two sets of parameters were found, minimizing the target function. If searching model parameters this wouldn't matter, but for parameters which represent material properties, an unambiguous result was expected. The following diffusion coefficients are one set, found:

$$\text{Set 1: } D_S \approx 318.8 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{279.3 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}}, \quad D_{GB} \approx 2.5 \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{38.7 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}}$$

The second set of coefficients which lead to equal good agreements between simulation and experiment is:

$$\text{Set 2: } D_S \approx 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{161.2 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}}, \quad D_{GB} \approx 0.212 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \cdot e^{-\frac{20.5 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}}$$

In Figure 2 the final deviations between the simulation and the experiments are shown for both sets of parameters and no significant differences between the simulated results can be pointed out.

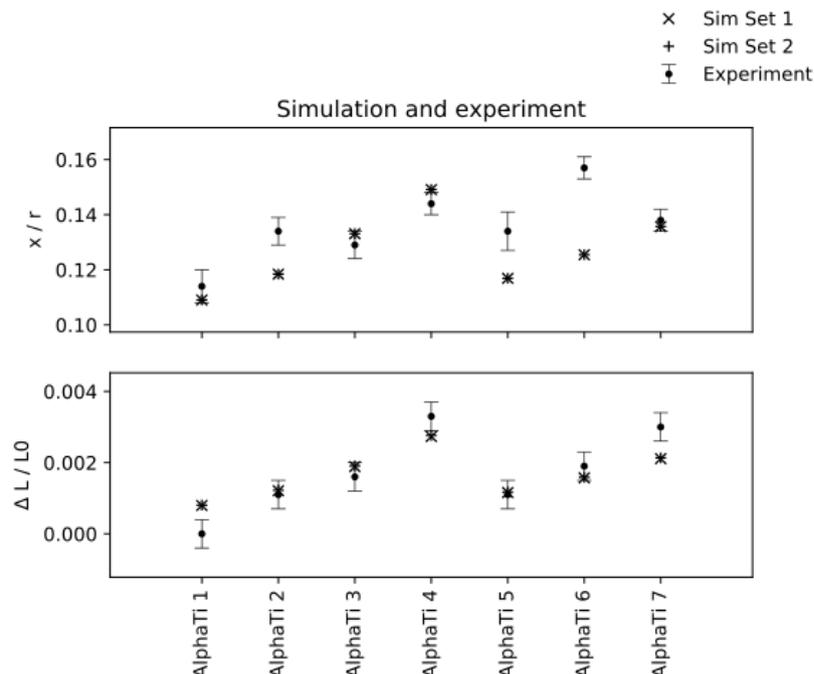


Figure 2: Simulation vs. experiment for both parameter sets

Differences can be seen when looking at the evolution of the neck particle ratio and shrinkage during the simulated sintering process, shown in Figure 3 and Figure 4. It turns out that the experiments selected for the parameter determination, with the restriction to evaluate only the final states, are not sufficient for an unambiguous determination of the parameters. And that obviously it is not allowed to choose freely.

The quality of the existing measurement data is certainly not the best. The already relatively large error bars only reflect the measurement uncertainty of the measurements; other effects that can cause differences between the model and the experiment, such as particle rearrangements or rotations and constrictions when breaking the samples, are not taken into account. However, as shown in [8] and [9], the model still provides good results. One can therefore discuss that one of the two data sets found does describe the material properties of alpha-titanium. Identifying this set should be possible with an additional experiment. Figure 5 shows the effect of “cutting off” the top of the temperature profile of experiment AlphaTi 4 at 1000 K, as well in shrinkage as in neck particle ratio a significant difference would help to decide which set of parameters to take.

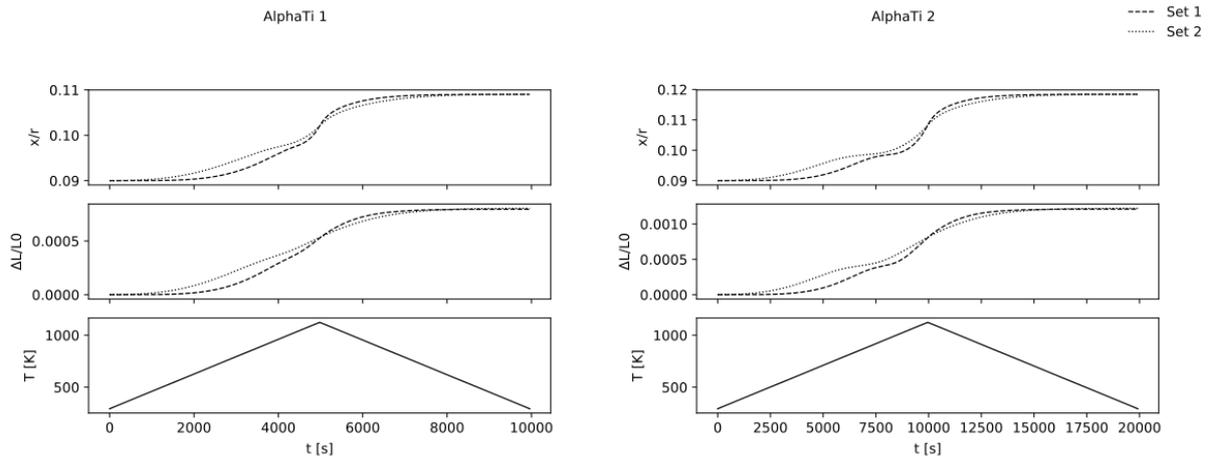


Figure 3: Comparison of neck growth and shrinkage for both parameter sets for experiments AlphaTi 3 and AlphaTi 4

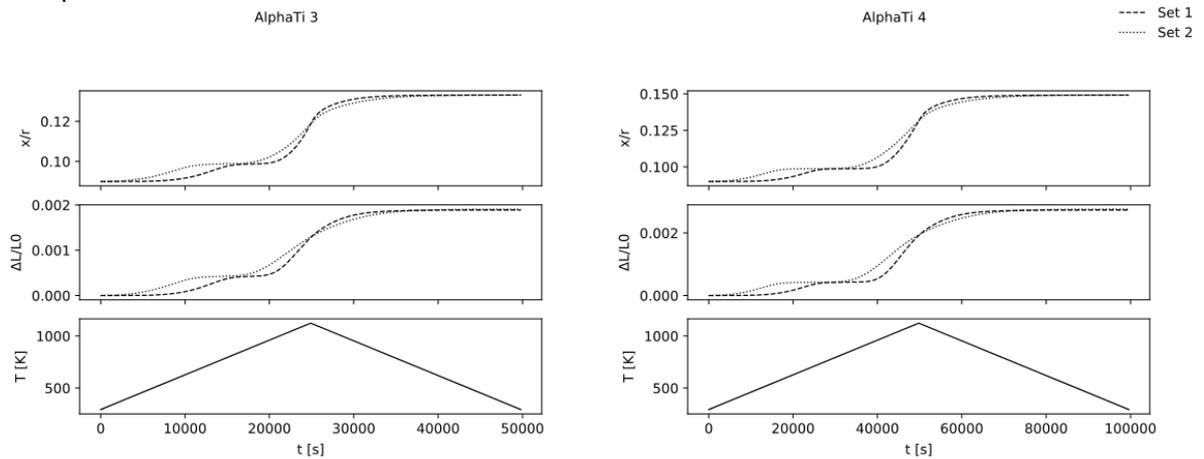


Figure 4: Comparison of neck growth and shrinkage for both parameter sets for experiments AlphaTi 3 and AlphaTi 4

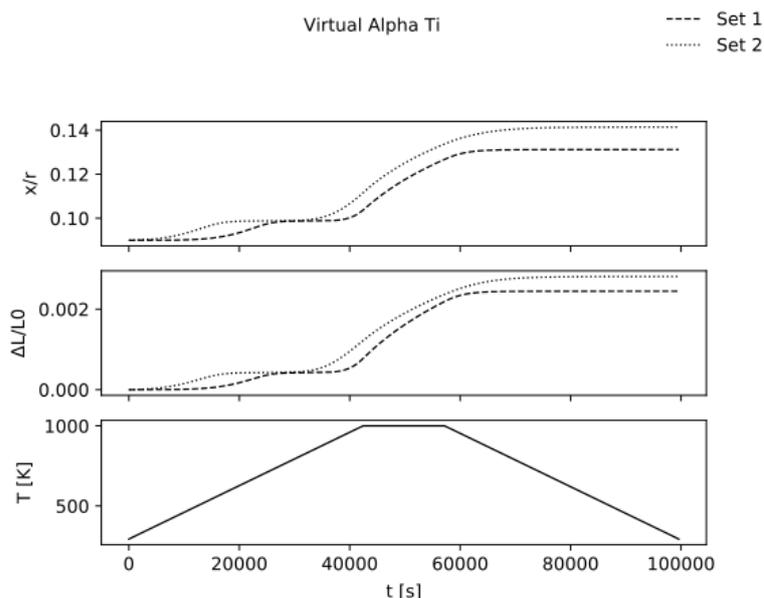


Figure 5: Virtual experiment with particle size and duration of AlphaTi 4

Conclusions

The determination of diffusion coefficients with a simulation model, applied in an optimization procedure is one way to get model parameters if no reliable data is available. The parameters found with the simple model should be transferable to more complex models if the assumptions and simplifications of the models do not differ too much. However, it turns out that the selection of the experiments has an influence on the result set. In the presented example, the function from a set of Experimental results to a set of parameters is not bijective. The decision for one set of parameters would only be possible due to additional experimental effort. Whether it is possible to develop a method without such iteration steps still has to be researched. Furthermore, it still has to be investigated whether the diffusion coefficients found are to be understood as real material properties or only represent good model parameters.

References

- [1] V. Tikare, M. Braginsky, D. Bouvard, A. Vagnon, *Comput. Mater. Sci.* 48.2 (2010) 317–325.
- [2] S. Hara, A. Ohi, N. Shikazono, *J. Power Sources* 276 (2015) 105–112.
- [3] A.F. Voter, Introduction to the kinetic Monte Carlo method, in: K.E. Sickafus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga (Eds.), *Radiation Effects in Solids*, Springer, Dordrecht, 2007, pp. 1–23.
- [4] S. Biswas, D. Schwen & V. Tomar, *V. J Mater Sci* (2018) 53: 5799.
- [5] S. Biswas, D. Schwen, H. Wang, M. Okuniewski, V. Tomar, *Comput. Mater. Sci.* 148 (2018) 307–319.
- [6] J. Hötzer, M. Seiz, M. Kellner, W. Rheinheimer, B. Nestler, *Acta Mater.* 164 (2019) 184–195.
- [7] D.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 40.1 (1969) 192–200.
- [8] F. Thomsen, G. Hofmann, T. Ebel, R. Willumeit-Römer, *Materialia* 3 (2018) 338–346.
- [9] F. Thomsen, T. Ebel, R. Willumeit-Römer, *Scr. Mater.* 168 (2019) 108–113.
- [10] E. Baril, L. P. Lefebvre, and Y. Thomas. "Ti alloys & Ti based composites: interstitials sources and control in titanium P/M processes." *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. The European Powder Metallurgy Association, 2010.*