

Elektronenmikroskopische Untersuchung des Sintervorganges von Magnesiumoxyd

Von F. Kahler, Radenthein.

(Untersuchung der beim Brennen von Magnesit erfolgenden Vorgänge durch elektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden hoch erhitzter Magnesitproben. Beschreibung der Arbeitsweise, Erläuterung und Deutung der Abbildungen.)

Der Begriff „Sintermagnesit“ ist bisher nur empirisch aus makroskopischen Beobachtungen, wie Farbe, Härte, Dichte des Materials bestimmt worden. Schon die öfter daneben angewandte Bezeichnung „totgebrannter Magnesit“ mit manchmal gleichem, manchmal auch verschiedenem Begriffsinhalt ließ es als interessant erscheinen, einmal den Beginn des Sintervorganges beim MgO durch direkte Beobachtungen im Elektronenmikroskop festzustellen.

Mit Absicht wurde für die Untersuchung nicht chemisch reines MgCO₃, sondern natürlicher Magnesit gewählt, da dieser in der Technik als alleiniges Ausgangsmaterial für die Herstellung von MgO dient. Die Gitterabstände Magnesium-Sauerstoff im Rohmagnesit sind von den Gitterabständen im Periklas sehr verschieden, so daß der Übergang vom Karbonatgitter in das Oxydgitter nicht nur im mikroskopischen, sondern auch im makroskopischen Maßstab eine tiefgreifende Umwandlung mit sich bringt. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, die Vorgänge, die sich bei verschiedenen hohen Temperaturen abspielen und schließlich zur völligen Rekristallisation führen, in ihren Einzelteilen zu erfassen und so den bisher rein empirisch verwendeten Begriff des Sinterns nach Möglichkeit zu klären.

Für die Untersuchungen wurde vorerst ein eisenarmer, kristalliner Rohmagnesit herangezogen, um einerseits rekristallisationsfördernde Substanzen, wie sie bekanntlich Ferrite sind, tunlichst zu vermeiden, andererseits rekristallisationshemmende Stoffe, wie sie in dichten Magnesiten durch fein verteilte Einlagerungen silikatischer Natur gebildet werden können, auszuschalten.

Es war von Anfang an beabsichtigt, die Untersuchungen mit einer Reihe von verschiedenen zusammengesetzten Rohmagnesiten weiterzuführen. Die Arbeiten konnten aber nicht im geplanten Umfang zu Ende gebracht werden, da die seit dem letzten Kriegsjahr infolge Überlastungen der Kraftnetze immer häufiger auftretenden Frequenzungenauigkeiten das Arbeiten und besonders Photographieren mit dem Übermikroskop unmöglich machten. Aus diesem Grunde beschränkt sich dieser Bericht lediglich auf einen Magnesit. Es ist aber zu hoffen, daß zu gegebener Zeit die Untersuchungen erweitert werden können. Das Ausgangsmaterial hatte die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	1,58%
Fe ₂ O ₃	1,54%

Al ₂ O ₃	0,25%
CaO	0,43%
MgO	45,87%
CO ₂	50,30%

Das feingepulverte und durch Prüfsieb 0,060 DIN 1171 abgeseibte, homogenisierte Material wurde in einem Röhrenofen, dessen Temperatur durch einen Kompensationsregler auf ± 3° geregelt war, jeweils in Stufen von 50 bzw. 100° unter Zutritt von Luft mehrere Stunden erhitzt, um den eintretenden Rekristallisationseffekten Gelegenheit zu geben, eine gewisse Art von Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Prüfung des Dissoziationszustandes durch Glühverlustbestimmung ergab:

Probe Nr.	Brenntemp.	Brennzeit in Stdn.	Glühverlust	Dissoziationsgrad %
1	—	—	50,3	0,0
2	400	12	47,2	6,2
3	450	12	32,5	35,4
4	500	12	2,4	95,2
5	550	12	2,6	94,8
6	600	12	1,6	96,8
7	700	12	0	100,0
8	800	12	0	100,0
9	900	12	0	100,0
10	1000	3	0	100,0

Wie ersichtlich, wurde bei der angewandten Brenndauer bereits bei 500° C praktisch das ganze Magnesiumkarbonat zersetzt. Die erhaltenen Proben wurden unter Vermeidung mechanischer Zerkleinerung in noch heißem Zustand in Glasröhrchen eingeschmolzen, nach der Abkühlung in Toluol aufgeschlämmt und durch zehn Minuten zur Desaggregation mit Ultraschall von 330 kHz behandelt. Nach dem Absitzen der gröberen Anteile wurden sie auf Zaponlack aufgebracht und im Siemens-Elektronenmikroskop bei einer einheitlichen Vergrößerung von 7300 : 1 aufgenommen*).

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop sind in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben und erläutert.

*) Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. Theod. Marx von der ehem. I. G. Farbenindustrie A. G., Bitterfeld, für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung der übermikroskopischen Aufnahmen.

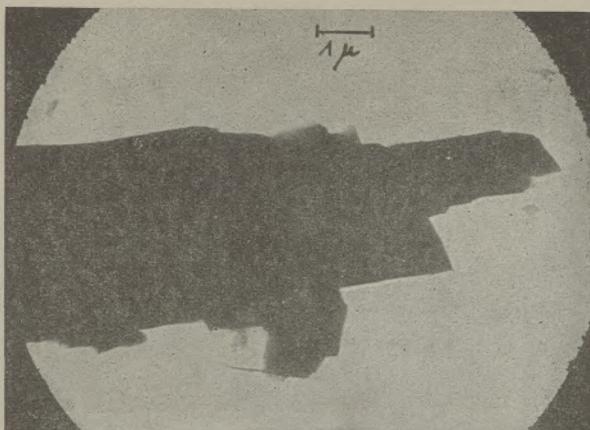


Abb. 1 Rohmagnesit

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

Die natürlichen Rhomboeder-Spaltwinkel sind teilweise erkennbar. Trotz der Beschallung findet sich kein Feinstkorn vor.

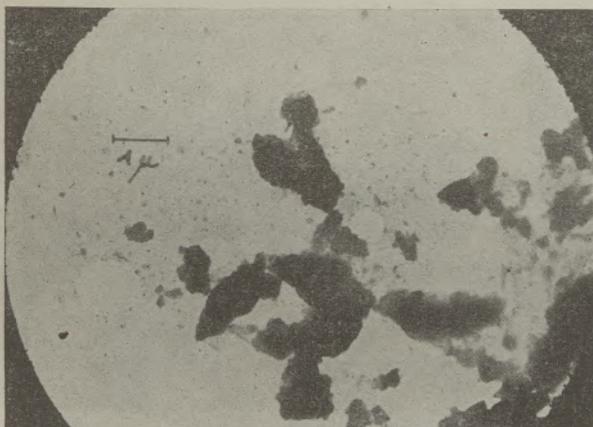


Abb. 2

Glühtemperatur: 400 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert



Abb. 3

Glühtemperatur: 400 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 2

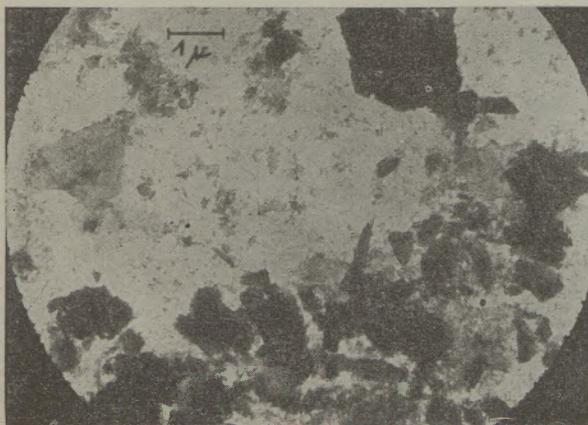


Abb. 4

Glühtemperatur: 450 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

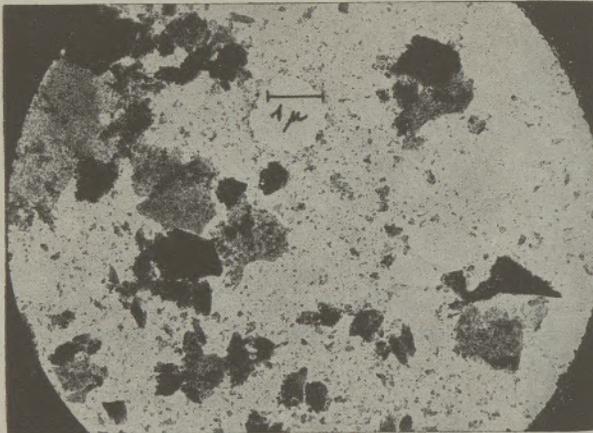


Abb. 5

Glühtemperatur: 550 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

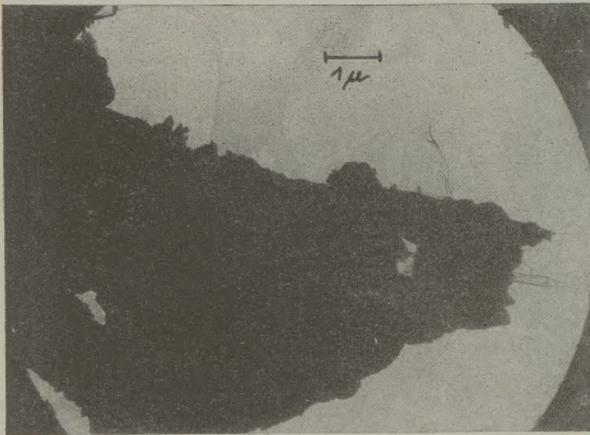


Abb. 6

Glühtemperatur: 550 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 5



Abb. 7

Glühtemperatur: 600 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert



Abb. 8

Glühtemperatur: 700 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

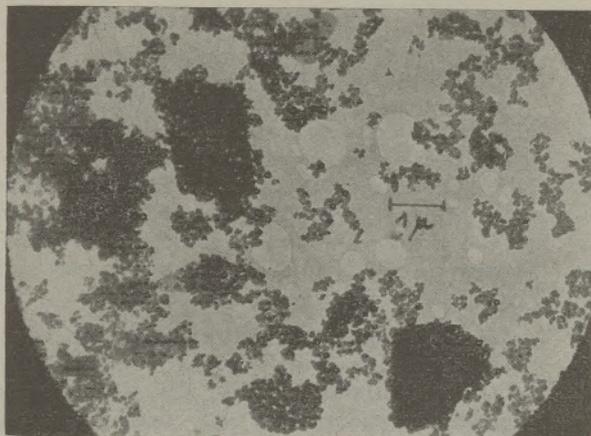


Abb. 9

Glühtemperatur: 800 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

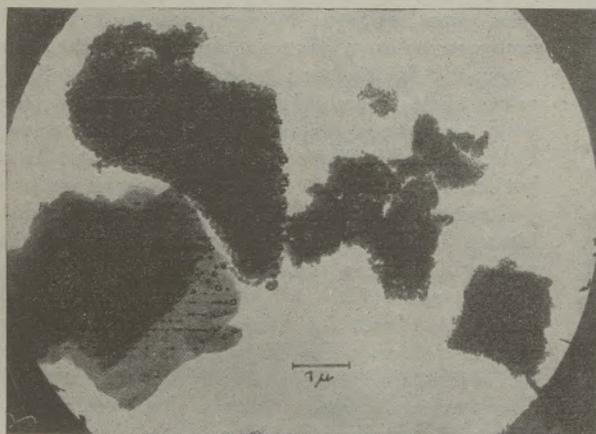


Abb. 10

Glühtemperatur: 800 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Nicht dispergiert

Präparat entspricht Nr. 9



Abb. 11

Glühtemperatur: 900 Grad

Dauer: 12 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert



Abb. 12

Glühtemperatur: 1000 Grad

Dauer: 3 Stunden

Vergr.: 7300 : 1

Dispergiert

Der Rohmagnesit (Abb. 1) besteht aus unregelmäßig geformten, scharfkantig begrenzten Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 3 μ . Schon bei 400° (Abb. 2) tritt neben diesen Teilchen ein Feinkorn von zirka 0,01 bis 0,07 μ Durchmesser auf. Dieses Feinkorn zeigt bei weiterer Steigerung der Brenntemperatur bis auf 800° zunehmende Kornvergrößerung und erreicht bei dieser Temperatur einen Durchmesser von 0,08 bis 0,15 μ . Von 900° an fehlt das Feinkorn und gleichzeitig runden sich die bisher scharfen Ecken der groben Teilchen ab, was bei 1000° (Abb. 12) noch deutlicher wird. Um zu prüfen, ob das Feinkorn der Originalprobe erst durch die Behandlung mit Ultraschall von den groben Körnern abgespalten wird, wurden Vergleichsaufnahmen ohne Beschallung gemacht. Wie die Abb. 3, 6 und 10 zeigen, fehlen bei nicht beschallten Proben die feinen Einzelteilchen, woraus sich ergibt, daß diese kolloide Strukturelemente des groben Kornes im Sinne der Smekalschen Auffassung über die Mosaikstruktur der Realkristalle sind. Wir fassen daher die morphologischen Änderungen, die sich beim Brand von $MgCO_3$ einstellen, wie folgt auf:

Durch die Abgabe des CO_2 aus dem $MgCO_3$ -Gitter geht dieses in MgO -Gitterblöcke über, aber die Schwingungsamplituden dieser Mosaikblöcke erreichen besonders bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 900°) noch keine genügende Größe, um aus dem Karbonatmosaik herauszuschwingen, das heißt, das gebildete Oxyd bildet bei diesen Temperaturen im elektronenoptischen Maßstab eine Pseudomorphose nach seiner Muttersubstanz. Selbstverständlich führt diese Umlagerung der Gitterblöcke zu einer Verminderung der Gesamtfestigkeit im Mosaikverband und zu Lockerstellen. Diese Festigkeitsverminderung ist so weitreichend, daß durch Ultraschall Bruchstücke aus der Oberfläche der Proben abgespalten werden. Diese abgespaltenen Mosaikbruchstücke stellen offenbar das Feinkorn unserer Bilder dar. Smekal berechnet in seiner Arbeit über die Größenordnung der ideal gebauten Gitterbereiche in Realkristallen eine Dimension von 0,01 μ . Es ist daher denkbar, daß die kleinsten beobachteten Teilchen (siehe Abb. 2) einzelne Gitterblöcke im Sinne von Smekal sind*).

Mit steigender Temperatur unterliegt das neu gebildete MgO zunehmender Sammelkristallisation und Hand in Hand damit erfolgt eine Vergrößerung der Poren, bis sie schließlich übermikroskopisch sichtbar werden (Abb. 9).

Das Porenwachstum erfolgt dabei ebenso gesetzmäßig wie das Kristallkornwachstum: je nach der gewählten Temperatur sind die Amplituden der Wärmeschwingungen, die von den Mosaikblöcken ausgeführt werden, verschieden groß; es ist daher einzusehen, daß diese Wärmeschwingungen nur immer zu bestimmten Kristallkorngrößen führen können und eine weitere Vereinigung zu noch größeren Blöcken höch-

stens zufällig, aber nie durchgreifend, erfolgen wird; dies zeigen die Mikroaufnahmen sehr gut. Da die Kornverteilung a priori eine zufällige ist, kann nicht erwartet werden, daß sich um einen Kern herum nach und nach immer mehr Mosaik anlagern und so ein porenfreies neues Kristallkorn liefern; durch die zufällige Bildung vieler „Kerne“ entstehen ebenso viele neue größere Kristallite und daher auch vorübergehend immer größere Poren; durch örtliche Erhitzung am Präparat durch Elektronenbeschuß konnte dieser Vorgang direkt beobachtet werden.

Die Behandlung mit Ultraschall kann daher nicht die Ursache für diese Porosität, die bei 800° C ihr sichtbares Maximum erreicht, sein, denn die nicht beschallten Teilchen zeigen die Erscheinung genau so wie die beschallten (Abb. 10). Infolge der Auflockerung wird man erwarten können, daß eine Dichtebestimmung an solchem Material dann eine scheinbare Verringerung der Dichte ergeben wird, wenn die Bestimmung nicht unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, daß auch die Erfüllung der Mikroporen mit Pyknometerflüssigkeit gewährleistet ist. Tatsächlich hat F. Hartmann (1) eine mit dieser Annahme übereinstimmende Kurve über den Dichteverlauf von erhitzten $MgCO_3$ -Präparaten veröffentlicht, wobei sogar noch ein Abstieg unter den Wert für $MgCO_3$ beobachtet wurde (Abb. 13). Führt man die Pyknometerflüssigkeit durch isotherme Kondensation vorsichtig so ein, daß auch die Mikroporen mit der Flüssigkeit (im Berichtsfall Toluol) erfüllt werden, so erhält man eine Kurve, die einen stetigen Übergang zwischen der Dichte des Rohmagnesits und der des Periklas entsprechend dem Dissoziationsgrad darstellt (Abb. 14). In Übereinstimmung mit diesem Befund steht auch der Verlauf der Röntgendiffraktion, auf die in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden wird.

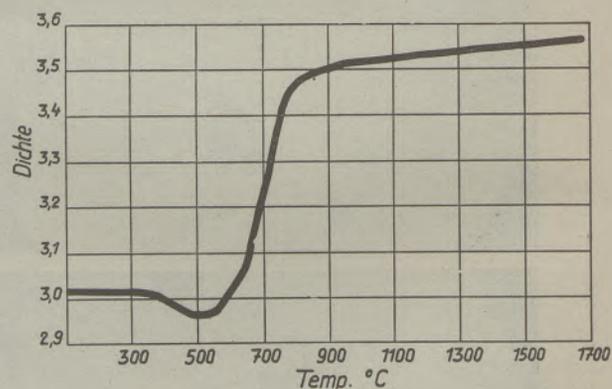


Abb. 13.

Dichteänderung von $MgCO_3$ beim Übergang in MgO in Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach F. Hartmann.

*) Wir haben mit Absicht alle unsere Aufnahmen mit einer einheitlichen Vergrößerung von 7300 : 1 gemacht, um sie untereinander besser vergleichen zu können. Diese Vergrößerung ist für die Abbildung der feinsten von uns beobachteten Teilchen kaum mehr zureichend.

Während bei 800° der Zusammenhang der rekristallisierten Teilchen noch immer so gering ist, daß sie durch Ultraschall dispergiert werden, vereinigen sie sich durch Erhitzen auf 900° bereits so weit, daß sie

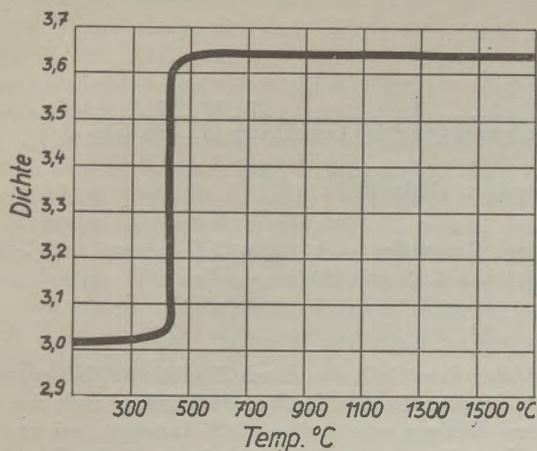


Abb. 14.
Dichteänderung von $MgCO_3$ beim Übergang in MgO
Abhängigkeit von der Brenntemperatur nach
Bestimmungen des Verfassers.

auf diese Weise nicht mehr voneinander getrennt werden können, wobei auch die Porosität sichtbar schwindet.

Auch die Umrise werden weicher, so daß man bei 900° den Beginn eines Sintervorganges feststellen kann, der bei 1000° trotz der kurzen Erhitzungszeit von nur drei Stunden bereits sehr weit fortgeschritten ist. Die Abbildung höher erhitzter Proben im gleichen Maßstab ist wegen der zunehmenden Kornvergrößerung dann nicht mehr möglich gewesen.

In diesem Zusammenhang sei zur Stütze unserer Auffassung über die strukturellen Änderungen darauf verwiesen, daß in keinem Falle die sonst bekannten Formen des Magnesiumoxyds, wie sie zum Beispiel von M. v. Ardenne und D. Beischer (2) veröffentlicht wurden, beobachtet werden konnten. Die Präparate der genannten Autoren (MgO -Rauch aus verbranntem Mg -Metall) hatten bei ihrer Entstehung ganz andere Rekristallisationsbedingungen zur Verfügung. Es ist selbstverständlich, daß das bei 1000° behandelte Präparat im makroskopischen Sinne noch keineswegs als „Sintermagnesit“ anzusprechen ist, obwohl auf Grund

der Dichtebestimmung bereits bei 700° die volle Dichte des Periklas (3,62) erreicht wurde. Selbst wenn man die Glühzeiten wesentlich über die gewählten hinaus verlängern würde, wäre ein nennenswertes Anwachsen des mittleren Korndurchmessers nicht mehr zu erwarten, da die Schwingungsamplituden zur Synthese makroskopischer Gebilde nicht ausreichen. Inwieweit hier die Ferrite auf die Ausbildung größerer Aggregate Einfluß nehmen, kann auf Grund der übermikroskopischen Untersuchungen an diesem eisenarmen Magnesit nicht entschieden werden.

Durch die außerordentliche Oberflächenvergrößerung des aus $MgCO_3$ durch Dissoziation bei tiefen Temperaturen sich bildenden MgO wird die Entstehung jenes reaktionsfähigen Übergangszustandes erklärlich, von dem die Technik seit Jahren in Form des sogenannten kautisch gebrannten Magnesits Gebrauch macht. Über den Zusammenhang zwischen der Oberflächenentwicklung und der Reaktionsfähigkeit wird in einer weiteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

Zusammenfassung:

Die übermikroskopischen Untersuchungen von Präparaten, die aus natürlichem $MgCO_3$ durch Glühbehandlung bei Temperaturen zwischen 400 und 1000° gewonnen wurden, lassen erkennen, daß durch den Austritt des Kohlendioxyds aus dem Karbonatgitter ultramikroskopisch kleine MgO -Teilchen entstehen, die pseudomorph nach ihrer Muttersubstanz auftreten und bei zunächst nur losem Zusammenhang mit steigender Temperatur zu immer größeren sekundären Aggregaten von großer Porosität zusammenwachsen. Die ersten Anzeichen eines Sintervorganges unter starker Verminderung der Porosität wurden schon bei 900° , ein deutliches Sintern bei 1000° beobachtet, wobei aber der Korndurchmesser des Sekundärkorns noch kaum über 5μ hinausgeht. Die weitere Agglomerierung bis zu makroskopischen Dimensionen tritt dann, abhängig von der Zusammensetzung, erst bei höheren Temperaturen ein.

Literaturnachweis

- 1) F. Hartmann, Ber. Deutsch. keram. Ges. 11 (1930), 52.
- 2) M. v. Ardenne u. D. Beischer, Ztschr. Elektrochem. 46, (1940), 270.