

Protokoll: Sinterversuch/Dilatometrie

Datum: 19.05.2009

Verfasser: Dimitrij Fiz

Gruppe: 12

Betreuer: Stefanie Rehm

1. Einleitung

Das Sinterverhalten einer Probe, die zu einer Glaskeramik verdichtet wird, soll mittels optischer Dilatometrie bestimmt werden. Dabei werden mit den gewonnenen Messdaten ein Volumenschwindungs-Temperatur- und ein Schwingungsraten-Temperatur-Diagramm erstellt. Außerdem soll die Aktivierungsenergie des Sintervorgangs ermittelt und die Abhängigkeit der Schwindungsrate von Korngröße, Zeit und Temperatur erläutert werden.

2. Grundlagen

2.1. Sintern

Unter Sintern versteht man im wissenschaftlichen Sinn einen thermisch aktivierten Materietransport, welcher zur Abnahme der spezifischen freien Oberfläche und des Porenvolumens führt. Die treibende Kraft ist dabei die Abnahme der freien Energie. Der Sintervorgang wird in drei Abschnitte unterteilt.

- Anfangsstadium: Umordnung der Teilchen zu höheren Packungsdichten, Bildung von Sinterhälsen (Kontakte zwischen den Pulverteilchen).
- Zwischenstadium: Verdichtung der einzelnen Teilchen zu einem Festkörper mit Poren, dessen Volumen weiter reduziert wird. Beginn des Kornwachstums.
- Endstadium: Weiteres Kornwachstum, Austreiben der Restporosität, Erreichen der Sinterrohddichte.

2.1.1. Energiebetrachtung

Die totale freie Energie des Systems ΔG_T setzt sich zusammen aus der freien Energie des Volumens ΔG_V , der Korngrenzen ΔG_B und der Oberfläche ΔG_S . Es gilt:

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_B + \Delta G_S \quad (Gl. 1)$$

Den größten und damit wichtigsten Anteil an der Gesamtenergie hat dabei der Term der freien Oberflächenenergie. Dieser setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta G_S = \gamma_S \cdot \Delta A_S \quad (Gl. 2)$$

ΔA_S : Oberflächenänderung

γ_S : spezifische freie Oberflächenenergie

Die spezifische Oberflächenenergie hängt im Wesentlichen von der Größe der Pulverteilchen ab. Je feiner ein Pulver ist, desto höher ist die spezifische Oberflächenenergie und damit auch die freie Oberflächenenergie. Diese nimmt beim Sintern ab und dient damit als die treibende Kraft für den Prozess.

2.1.2. Materietransport

Der Materietransport beruht auf Diffusionsmechanismen, welche ihrerseits durch die Beweglichkeit der Atome beschrieben werden können. Eine wichtige Größe ist dabei die Leerstellenkonzentration N , die sich durch eine Arrhenius-Beziehung ausdrücken lässt.

$$N = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 3})$$

N_0 : Gesamtzahl der Gitterplätze
 R : Gaskonstante
 Q : Aktivierungsenergie
 T : absolute Temperatur

Im folgenden Versuch soll aus einer Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Außerdem soll die Abhängigkeit der Schwindungsrate von Zeit, Korngröße und Temperatur erklärt werden. Dazu wird folgender Zusammenhang angenommen:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{\frac{5}{2}} = \frac{B_0 \cdot t}{2^n \cdot d^m} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 4})$$

Δl : Längenänderung
 l_0 : Ausgangslänge
 B_0 : Konstante
 t : Sinterzeit
 d : anfänglicher Korndurchmesser
 n, m : positive Exponenten, die durch den Diffusionsmechanismus bestimmt werden
 Q, R, T : siehe (Gl.3)

2.1.3. Schwindung

Schwindung hängt mit der Verdichtung des Materials während des Sintervorgangs zusammen. Es wird dabei zwischen folgenden Schwindungsarten unterschieden:

- Längsschwindung S_L wird durch die lineare Änderung der Probe ($l_G - l_S$) im Verhältnis zur Ausgangslänge l_G angegeben. Es gilt also:

$$S_L = \frac{l_G - l_S}{l_G} \quad (\text{Gl. 5})$$

- Flächenschwindung (analog):

$$S_A = \frac{A_G - A_S}{A_G} \quad (\text{Gl. 6})$$

- Volumenschwindung:

$$S_V = \frac{V_G - V_S}{V_G} \quad (\text{Gl. 7})$$

Für den folgenden Versuch wird isotrope Schwindung angenommen. Es gilt:

$$S_V = 1 - (1 - S_A)^{\frac{3}{2}} = 1 - (1 - S_L)^3 \quad (\text{Gl. 8})$$

2.2. Dilatometrie

Um den Schwindungsprozess qualitativ und quantitativ festzuhalten und zu analysieren, wird das Dilatometrierfahren eingesetzt. Im folgenden Sinterversuch wird ein optisches Dilatometer benutzt. Dabei wird die Probe von einer Seite mit Licht bestrahlt und die Schattenbilder von einer Kamera festgehalten. Anhand der gewonnenen Daten wird mithilfe eines Computers die Längen- und Flächenänderung der Probe errechnet.

3. Versuchsdurchführung

Ein Pulvergemisch aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Calciumoxid und Boroxid wird mithilfe uniaxialen Pressens zu einem Grünlingzylinder mit Durchmesser und Höhe von je ca. 5 mm geformt. Dieser wird im Ofen platziert und mit einer konstanten Heizrate von etwa 7 K/min gesintert, bis eine Temperatur von 1000 °C erreicht wird. Außerdem wird während des Sintervorgangs mit einem optischen Dilatometer in Intervallen von 10 s die Größe der Probe errechnet.

4. Ergebnisse

4.1. Sinterverhalten

Die folgenden Diagramme wurden aus den gewonnenen Daten des Dilatometers mithilfe von Microsoft Excel erstellt. Es wurde dabei eine Glättung über 10 Messwerte vorgenommen.

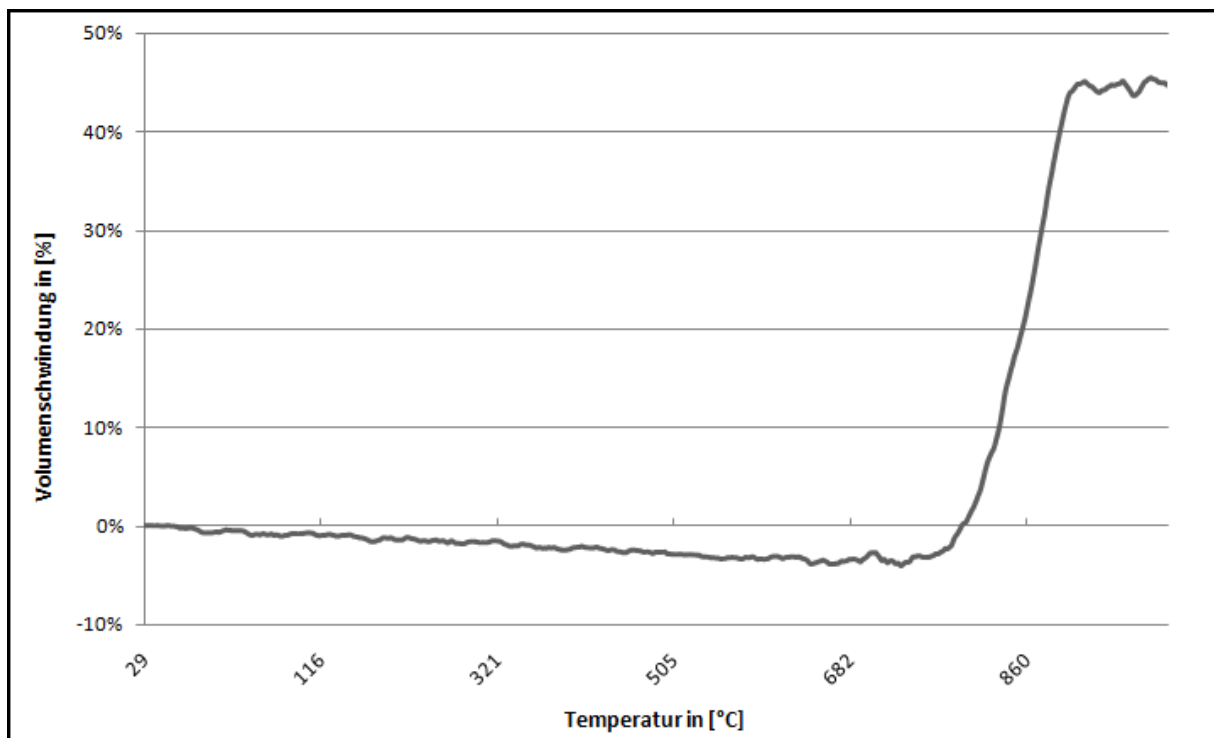


Abb. 1: Volumenschwindungs-Temperatur-Diagramm

Beobachtung 1:

- Es sind deutliche Schwankungen im Kurvenverlauf zu erkennen.
- Das Volumen der Probe nimmt bis etwa 780 °C zu, bevor es dann rapide bis etwa 910 °C abnimmt und sich auf 55% des Ausgangsvolumens einstellt.

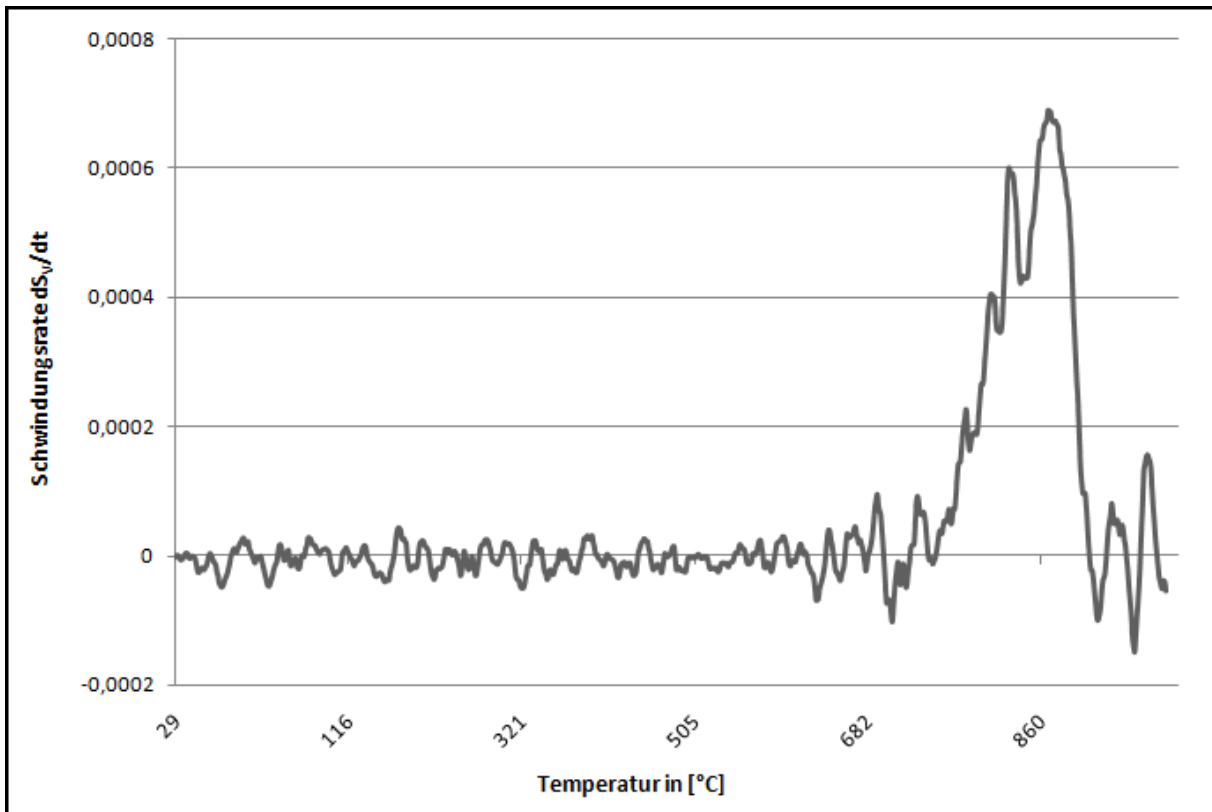


Abb. 2: Schwindungsraten-Temperatur-Diagramm

Beobachtung 2:

- Hier sind die Schwankungen sehr stark.
- Die Schwindungsrate liegt bis etwa 780 °C bei null. Danach nimmt sie rasch zu und wieder ab, bevor sie ab etwa 910 °C wieder zu Null wird.

4.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen wird zunächst (Gl.4) durch Logarithmieren auf eine Form $y = mx + c$ gebracht:

$$\ln\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = \underbrace{\ln(S_L)}_y = \underbrace{\frac{2}{5} \cdot \ln\left(\frac{B_0 \cdot t}{2^n \cdot d^m}\right)}_c - \underbrace{\frac{2}{5} \cdot \frac{Q}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x \quad (\text{Gl. 9})$$

Mit dieser kann nun eine Arrhenius-Auftragung erfolgen (siehe Abb.3) und aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Aktivierungsenergie berechnet werden:

$$m = -\frac{2}{5} \cdot \frac{Q}{R} = -30465 \text{ K}$$

$$Q = -\frac{5}{2} m \cdot R = -\frac{5}{2} \cdot (-30465 \text{ K}) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \approx 633 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

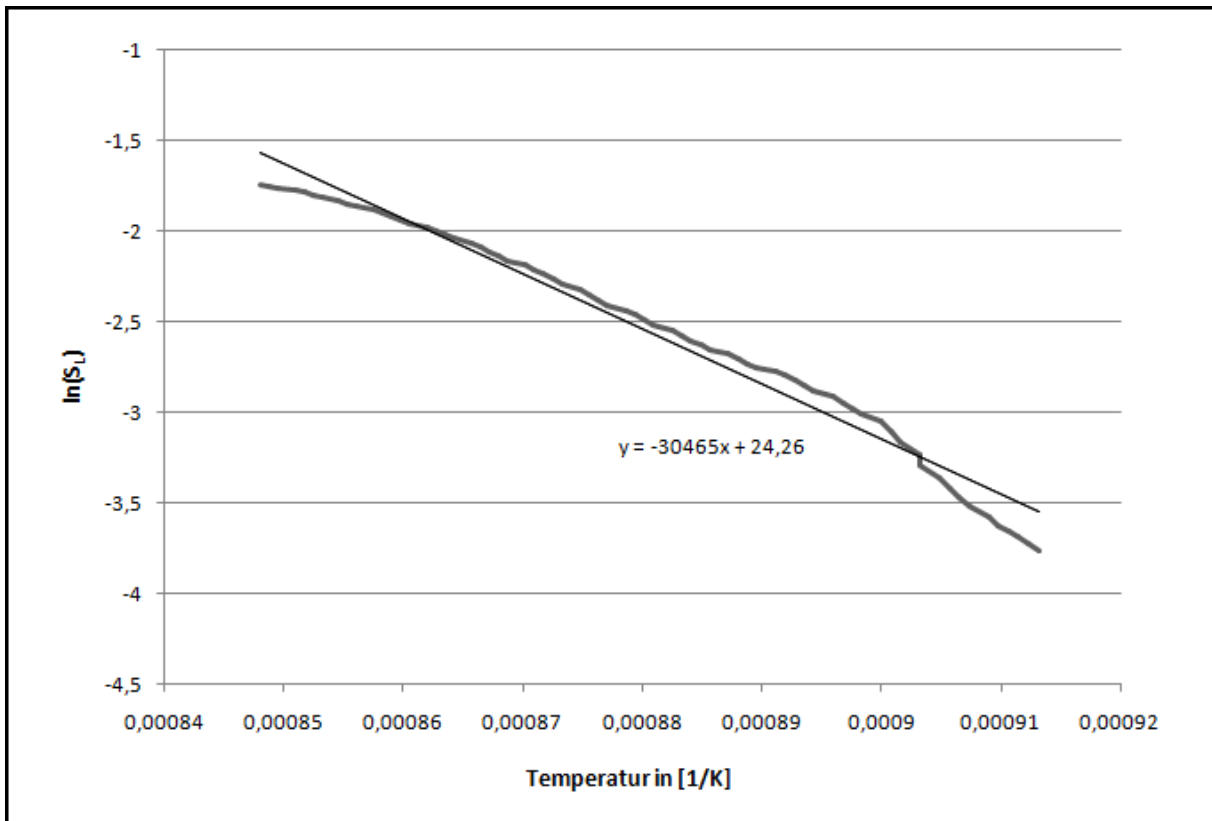


Abb. 3: Arrhenius-Auftragung (Logarithmus der Längsschwindung gegen reziproke Temperatur)

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Sinterverlauf

Anhand von (Abb.1) lassen sich die drei Sinterstadien gut erkennen. Die beobachtete Volumenzunahme im ersten Stadium lässt sich damit erklären, dass die Probe zunächst eine thermische Ausdehnung erfährt.

Ab etwa 780 °C setzt dann die Verdichtung der Probe ein, was in (Abb.1 und 2) sich jeweils in den starken Anstiegen der Kurven widerspiegelt. Hier finden Volumen- und Korngrenzendiffusionsprozesse statt, weswegen auch die Schwindungsrate zunimmt. Dieses Stadium geht bei etwa 910 °C in das Endstadium über, die Sinterrohddichte wird erreicht, die Probe erfährt keine nennenswerte Schwindung.

5.2. Aussagekraft der Ergebnisse

5.2.1. Diagramme

Trotz der Glättung über 10 Messwerte sind in (Abb.1 und 2) starke Schwankungen zu beobachten. Dies liegt am "Flimmern" der heißen Luft vor der Kamera, was zu Verzerrungen der aufgenommenen Bilder führt. Außerdem ist die Wärmeverteilung in der Apparatur nicht gleichmäßig, da diese offen ist. Diese Schwankungen haben zur Folge, dass die Diagramme für eine qualitative, jedoch nicht für eine quantitative Aussage gebraucht werden können.

5.2.2. Aktivierungsenergie

Die bestimmte Aktivierungsenergie von etwa $633 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ kann weder der Oberflächen- noch der Korngrenzen- oder der Volumendiffusion zugeschrieben werden, da die Übergänge zwischen diesen fließend sind. Der errechnete Wert stellt also eine Art "Mischung" der verschiedenen Aktivierungsenergien dar. Außerdem kann durch die Wahl eines anderen Wertebereichs die

Steigung der Ausgleichsgeraden stark variieren, was als weitere Fehlerquelle anzunehmen ist.

5.3. Abhängigkeit der Schwindungsrate von Zeit, Korngröße und Temperatur

Die Schwindungsrate kann durch die zeitliche Änderung der Längsschwindung ausgedrückt werden. Dazu kann (Gl.4) nach $\frac{\Delta l}{l_0}$ aufgelöst und dann nach der Zeit t abgeleitet werden:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)}{\partial t} = \frac{\partial (S_L)}{\partial t} = \frac{2}{5} \left[\frac{B_0}{2^n \cdot d^m} \cdot \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \right]^{\frac{2}{5}} \cdot t^{-\frac{3}{5}}$$

Aus diesem Zusammenhang geht hervor, dass die Schwindungsrate mit zunehmender Temperatur und abnehmender Sinterzeit steigt. Außerdem wird ersichtlich, dass die Schwindungsrate erhöht wird, wenn ein feineres Pulver für den Grünling verwendet wird.

6. Literatur

- [1] Skript zum Werkstoffwissenschaftlichen Grundpraktikum, 2009
- [2] Skript zur Vorlesung "Einführung in die Keramik", 2008