

# Sinterversuch / Dilatometrie

**Name:** Matthias Jasch  
**Matrikelnummer:** 2402774  
**Mitarbeiter:** Mirjam und Rahel Eisele  
**Gruppennummer:** 7  
**Versuchsdatum:** 12. Mai 2009  
**Betreuer:** Stefanie Rehm

## 1 Aufgabenstellung

Es sollte eine Probe eines uniaxial zu einem kleinen Zylinder gepressten Keramikpulvers aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Calciumoxid und Boroxid gesintert und dabei das Sinterverhalten mittels eines optischen Dilatometers bestimmt werden.

Aus den erhaltenen Werten soll ein Schwindungs-Temperatur- und ein Schwindigkeitsraten-Temperatur-Diagramm erstellt und in die drei typischen Sinterstadien eingeteilt werden.

Weiter soll die Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion mit Hilfe der Arrheniusgleichung errechnet und die Abhängigkeit der Schwindungsrate von Zeit, Korngröße und Temperatur erläutert werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Sintern

Als „Sintern“ bezeichnet man einen thermisch aktivierten Materietransport, der die Abnahme der freien Energie als treibende Kraft hat.

Die gesamte freie Energie des Systems  $\Delta G_{S_{ys}}$  setzt sich aus der freien Energie, der Oberfläche  $\Delta G_S$ , der Korngrenzen  $\Delta G_V$  und der Volumenenergie  $\Delta G_V$  zusammen.

$$\Delta G_{S_{ys}} = \Delta G_S + \Delta G_B + \Delta G_V$$

Die Volumenenergie beinhaltet den Abbau von Defekten und Ungleichgewichtszuständen, wie zum Beispiel Gitterverzerrungen und hat nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtenergie des Systems. Die freie Oberflächenenergie setzt sich aus der spezifischen freien Oberfläche  $\gamma_S$  und der Änderung der Oberfläche  $\Delta A_S$  zusammen.

$$\Delta G_S = \gamma_S \cdot A_S$$

Sie wird maßgeblich durch die Feinheit des Pulvers bestimmt und hat den größten Anteil an der Gesamtenergie. Je feiner ein Pulver ist, desto größer ist seine spezifische Oberfläche und desto größer ist auch die freie Oberflächenenergie.

Die Korngrenzenenergie wirkt den anderen beiden Energiebeiträgen entgegen, da die Länge der Korngrenzen in der Probe beim Sintern zunimmt.

Der Materietransport wird durch drei verschiedene Arten von Diffusion bewirkt.

1. **Die Oberflächendiffusion** trägt nicht zur Schwindung, jedoch zum Kornwachstum bei. Sie spielt vor allem im Anfangsstadium des Sintervorgangs eine Rolle. Wegen ihrer niedrigen Aktivierungsenergie findet Oberflächendiffusion auch schon bei tieferen Temperaturen statt.
2. **Die Korngrenzendiffusion** trägt zur Schwindung bei. Sie ist wichtig für das Schließen der Poren und für die damit verbundene Erhöhung der Dichte des Materials.
3. **Die Volumendiffusion** hat eine recht hohe Aktivierungsenergie und findet somit erst bei der Sintertemperatur statt. Sie hängt stark von der Leerstellenkonzentration und -beweglichkeit ab.

Der Zusammenhang von Leerstellenkonzentration und Temperatur lässt sich durch eine Arrheniusgleichung beschreiben:

$$N = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$N$ : Anzahl der Leerstellen  
 $N_0$ : Gesamtzahl der Gitterplätze  
 $Q$ : Aktivierungsenergie  
 $R$ : allgemeine Gaskonstante  
 $T$ : absolute Temperatur

Im Folgenden soll die Aktivierungsenergie aus einem Arrheniusplot bestimmt werden. Hierzu wird  $\ln\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)$  gegen  $T^{-1}$  aufgetragen und über die Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie mit folgender Formel bestimmt:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{5/2} = \frac{B_0 \cdot t}{2^n \cdot d^m} \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \ln\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = \frac{2}{5} \cdot \ln\left(\frac{B_0 \cdot t}{2^n \cdot d^m}\right) - \frac{2}{5} \cdot \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$\Delta l$ : Längenänderung  
 $l_0$ : Gesamtlänge  
 $B_0$ : Konstante  
 $t$ : Sinterzeit  
 $d$ : anfänglicher Korndurchmesser  
 $n, m$ : positive Exponenten, die durch den Diffusionsmechanismus bestimmt werden  
 $Q$ : Aktivierungsenergie  
 $R$ : allgemeine Gaskonstante  
 $T$ : absolute Temperatur

Leitet man die obige Gleichung nach der Zeit ab, kann man Zeit-, Korngrößen- und Temperaturabhängigkeit der Schwindungsrate sehen.

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

Für die verschiedenen Schwindungen sind folgende Formeln gegeben:

Längsschwindung:

$$S_L = \frac{l_G - l_S}{l_G}$$

Flächenschwindung:

$$S_A = \frac{A_G - A_S}{A_G}$$

Volumenschwindung:

$$S_V = \frac{V_G - V_S}{V_G}$$

Nimmt man eine isotrope Schwindung an, lassen sich die drei Formeln zusammenfassen:

$$S_V = 1 - (1 - S_L)^3 = 1 - (1 - S_A)^{3/2}$$

Der Sintervorgang lässt sich in drei Stadien einteilen.

- **Anfangsstadium.** Hier ordnen sich die Teilchen zu einer höheren Packungsdichte um und es bilden sich Sinterhälse.
- **Zwischenstadium.** Hier verdichtet sich das Material, Poren werden reduziert und das Kornwachstum beginnt.
- **Endstadium.** Hier wachsen die Körner weiter, die Sinterrohndichte wird erreicht und die restlichen Poren geschlossen.

## 2.2 Dilatometrie

Bei der Dilatometrie wird die Größenänderung einer Probe während des gesamten Sintervorgangs beobachtet. Hierdurch kann man Rückschlüsse auf das Sinterverhalten des Materials ziehen.

### 2.2.1 Optisches Dilatometer

Bei einem optischen Dilatometer wird die Probe von einer Seite mit Licht bestrahlt und mit einer Kamera der Schattenwurf in bestimmten Zeitabständen fotografiert. Ein Computer errechnet aus den Bildern dann Längen- Höhen- und Flächenveränderungen der Probe.

Ein großer Vorteil dieses Dilatometers ist, dass es sich komplett außerhalb des Sinterofens befindet und die Probe vollkommen berührungslos vermisst.

## 3 Versuchsbeschreibung

Aus dem oben genannten Pulver wurde durch uniaxiales Pressen ein Zylinder mit etwa 5 mm Durchmesser und ebenfalls etwa 5 mm Höhe hergestellt. Dieser wurde mit einer konstanten Heizrate von sieben Kelvin pro Minute bis zu einer Temperatur von etwa 1000°C gesintert.

Während dem Sintern wurde mit einem optischen Dilatometer die Größenänderung der Probe aufgenommen. Dazu wurde mit einer Kamera alle zehn Sekunden ein digitales Bild erstellt und vom Computer gleich ausgewertet.

## 4 Messwerte und Auswertung

### 4.1 Diagramme

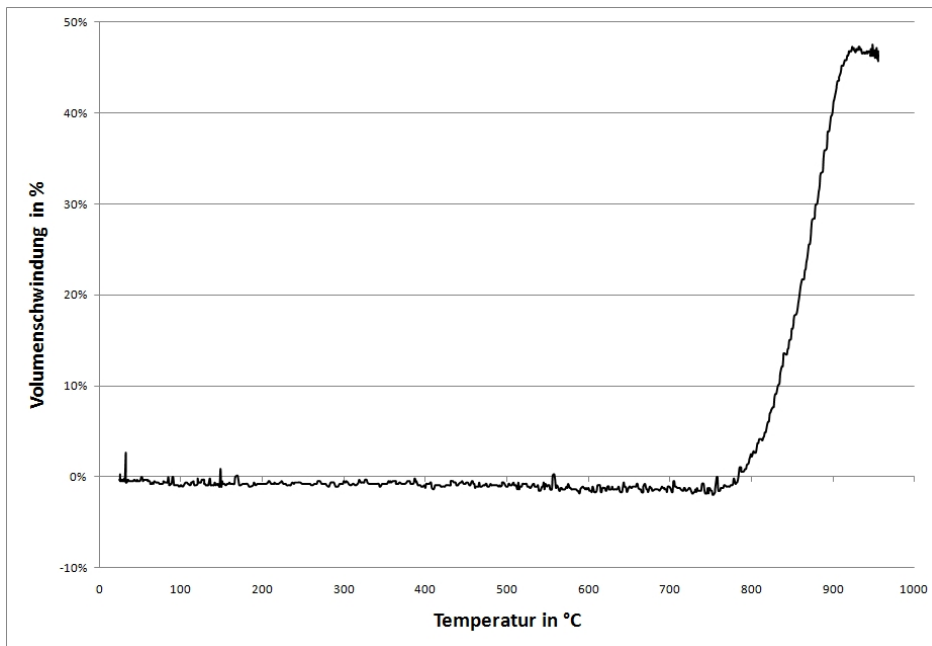


Abbildung 1: Volumenschwindung-Temperatur-Diagramm

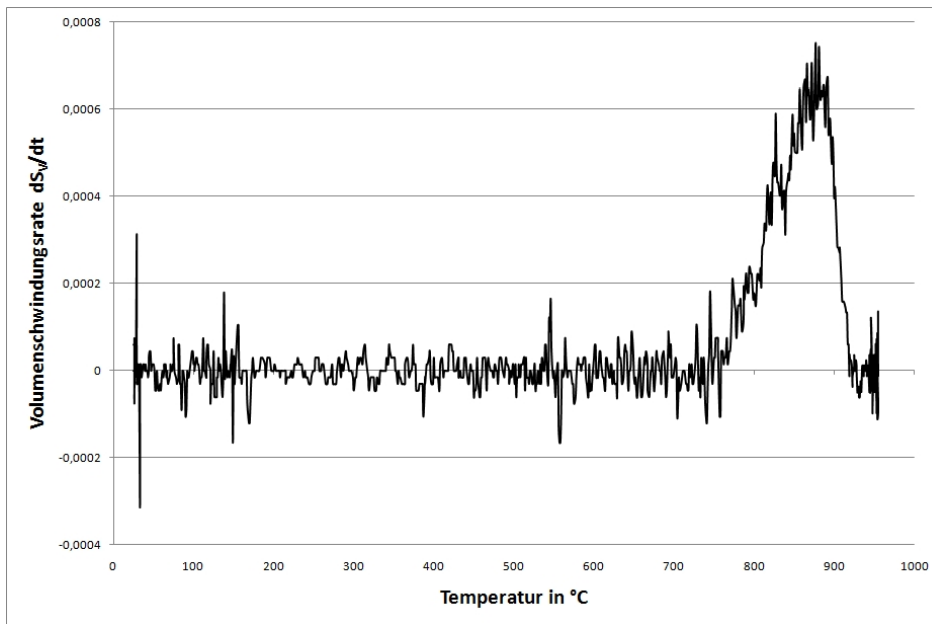


Abbildung 2: Schwindungsrate-Temperatur-Diagramm

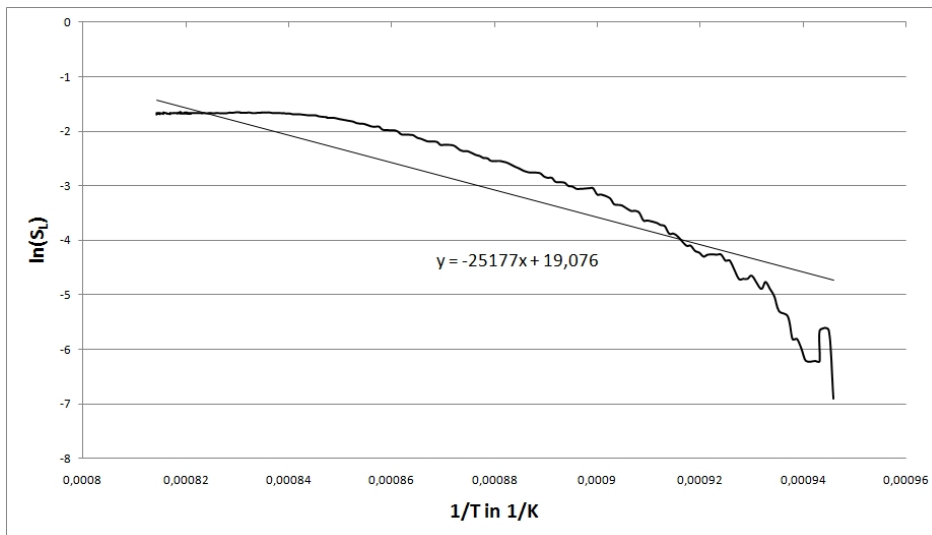


Abbildung 3: Arrheniusplot mit Ausgleichsgerade

## 4.2 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Ausgleichsgerade aus Abbildung 3 ist von der Form  $y = mx + c$ .

Außerdem gilt

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

Somit ist die Steigung der Ausgleichsgeraden

$$m = -\frac{2}{5} \cdot \frac{Q}{R} = -25177$$

Nach der Aktivierungsenergie  $Q$  umgestellt ergibt sich

$$Q = \frac{5}{2} \cdot R \cdot (-m) = \frac{5}{2} \cdot 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 25177 \text{K} = 523.329,7514 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx \underline{\underline{523,33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Diagramme

Das Volumenschwindungs-Temperatur-Diagramm (Abbildung 1) zeigt den erwarteten Verlauf und lässt sich gut in die drei Sinterstadien einteilen.

Das Anfangsstadium geht bis etwa 780°C. Bis hier findet keine nennenswerte Volumenschwindung statt. Die Kurve verläuft knapp im negativen Bereich, da sich die Probe beim Erhitzen noch leicht ausdehnt.

Bei 780°C beginnt dann die eigentliche Volumenschwindung. Die Kurve verläuft hier steil nach oben. Das Zwischenstadium geht bis etwa 920°C. Ab dann flacht die Kurve wieder stark ab und das Endstadium beginnt.

Die Werte, die den Diagrammen in Abbildung 1 und 2 zugrunde liegen, wurden 10fach geglättet. Trotzdem sind noch starke Schwankungen zu erkennen. Dies liegt daran, dass die heiße Luft im Ofen flimmert und die Kamera so nicht immer exakt das gleiche Bild aufnehmen kann. Dieser Effekt wird durch die sehr geringe Probengröße - etwa 5mm Durchmesser und Höhe - noch verstärkt.

### 5.2 Aktivierungsenergie

Die berechnete Aktivierungsenergie von  $523,33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  liegt zwar im Rahmen des erwarteten, ist aber dennoch nicht besonders aussagekräftig, da sie aus einer sehr fehlerbehafteten Ausgleichsgerade berechnet wurde. Hinzu kommt noch, dass die verschiedenen Diffusionen verschiedene Aktivierungsenergien besitzen und die Übergänge zwischen Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion fließend sind. Die berechnete Aktivierungsenergie stellt also einen Mischwert aus den Aktivierungsenergien der verschiedenen Diffusionen dar.

Aus Gleichung (\*) erkennt man, dass sich die Schwindungsrate bei Zunahme der Temperatur und Abnahme der Sinterzeit und des anfänglichen Korndurchmessers vergrößert.