

Untersuchungen zum Sinterverhalten von Porzellan

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Christian Alexander Dannert
aus Aachen

Düsseldorf 2006

Eingereicht am: 11. September 2006
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Müller
2. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerd Müller
2. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
3. Prüfer: Prof. Dr. Reinhard Neder
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 1. Februar 2008

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*Denn auf Versuche ist mehr Gewicht zu legen
als auf das Urteil der Dummheit,
welche immer Vorurteile gegen die Natur zu spinnen pflegt.*

Otto von Guericke (1602–1686)

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	4
2	Einleitung	6
3	Stand der Kenntnisse	8
3.1	Wärmetransport in keramischen Werkstoffen	8
3.2	Untersuchung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeit	10
3.3	Simulation der Wärmeleitfähigkeit von keramischen Gefügen .	14
3.4	Kinetic Field	16
3.5	Die Gefügeausbildung beim Porzellanbrand	17
3.6	Hochtemperaturplastizität und Standfestigkeit	21
3.6.1	Hochtemperaturplastizität	21
3.6.2	Standfestigkeit von Porzellan	22
3.7	Wärmeleitfähigkeit von Schmelzen	23
4	Aufbauten und Auswertungen	25
4.1	Freies Sintern mit Messung der Temperaturleitfähigkeit	25
4.2	Auflastsintern	26
4.2.1	Experimenteller Aufbau	26
4.2.2	Bilderkennung	29
4.2.3	Auswertung der Meßdaten	31
4.3	Wärmetransport in glasbildenden Schmelzen	32
4.3.1	Experimenteller Aufbau	32
4.3.2	Auswertung der Meßdaten	33
4.4	Gasmischtechnik	35
5	Experimentelle Durchführung	37
5.1	Probenherstellung	37
5.2	Freies Sintern mit Messung der Temperaturleitfähigkeit	38
5.3	Auflastsintern	39
5.4	Wärmetransport in glasbildenden Schmelzen	40

5.5	Gasmischtechnik	41
5.6	Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan .	42
6	Ergebnisse	46
6.1	Freies Sintern	46
6.2	Standfestigkeit von Porzellan beim Auflastsintern	55
6.3	Einfluß der Brennatmosphäre	59
6.4	Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan .	64
7	Diskussion	70
7.1	Sinterverhalten von Porzellan	70
7.1.1	Verdichtungsgeschwindigkeit	70
7.1.2	Standfestigkeit	72
7.1.3	Einfluß der Brennatmosphäre	74
7.1.4	Kinetische Analyse der Sinterphänomene	74
7.1.5	Temperaturleitfähigkeit	76
7.2	Vergleich zwischen Messungen und Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan	77
7.3	Vorschläge zur Verbesserung des Sinterprozesses von Porzellan	78
8	Zusammenfassung	79

Kapitel 1

Vorwort

Porzellan ist ein Material, das in vieler Hinsicht fasziniert. Es wurde zweimal erfunden - einmal in China und einmal in Deutschland. Es ist ein viele hundert Jahre alter Werkstoff und hat in den letzten Jahrzehnten eindrucksvoll bewiesen, welches Potential noch in ihm steckt. Es wird aus ganz unterschiedlichen Rohstoffen der Erde hergestellt und ergibt ein Produkt von reiner Weiße und Transparenz.

Die Porzellanindustrie, die dieses Produkt herstellt, ist heute eine Branche zwischen Tradition und Fortschritt. Tradition, weil bis in die siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts Porzellan in altbewährter und nach heutiger Sicht überaus ineffektiver Art und Weise hergestellt wurde. Aus dieser Zeit stammt aber auch ein Grundstock an bedeutender verfahrenstechnischer Erfahrung. Fortschritt, weil unter dem Druck der Rationalisierung gegen Ende des letzten Jahrhunderts eine rasante Entwicklung der Herstellungstechnik einsetzte. Die moderne Werkstoffwissenschaft nahm sich des Porzellans an und versucht seitdem, die jahrhundertlang aufgebaute Erfahrung mit wissenschaftlichen Mitteln nachzuvollziehen. Dabei sind große Fortschritte gemacht worden. Doch ist es noch nicht gelungen, den Werkstoff Porzellan komplett zu enträtseln.

Die traditionellen Erfahrungen mit der Fertigung von Porzellan bilden den Grundstock, auf den heute modernes werkstoff- und verfahrenstechnisches Wissen aufgebaut. In der international konkurrierenden Porzellanindustrie sind Kosten, Zeit und Umweltbelastung die entscheidenden Faktoren. Durch Optimierung des Brandes bei der Porzellanherstellung können die Brennstoffkosten gesenkt, die Prozessdauer für die Herstellung verkürzt und die Umwelt durch geringere Emissionen geschont werden. Für diese Optimierung ist ein

wissenschaftlicher Blick in den Werkstoff notwendig, der ohne langwierige Versuche oder gar „Trial and Error“ den optimalen Brand bestimmen kann. Von diesem Blick in das Porzellan hinein handelt die vorliegende Dissertation.

Dabei gilt mein Dank für das Probenmaterial und die technische Unterstützung der Porzellanfabrik Christian Seltmann aus Weiden in der Oberpfalz. Für die finanzielle Förderung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Nicht zuletzt danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Geschäftsfelds „Glas und Keramik - Bauteile und Prozesse“ des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC in Würzburg für den fachlichen Austausch und ihre tatkräftige Unterstützung.

Kapitel 2

Einleitung

Um das Jahr 7000 vor Christus entstanden in Ägypten und Mesopotamien die ältesten bekannten keramischen Gefäße aus Ton. Im Vergleich dazu ist Porzellan, ein keramischer Werkstoff mit Ursprung in der Tang-Periode des alten chinesischen Reiches etwa um das Jahr 600 nach Christus, geradezu jung. In Europa begannen gegen Ende des siebzehnten Jahrhunderts die Bestrebungen, das chinesische Porzellan nachzuempfinden. Im Jahre 1709 erschuf J. F. Böttger schließlich das europäische Porzellan.

Der Herstellungsprozeß von Porzellan („Sintern“ genannt, sofern die Gefügeentwicklung beobachtet wird und „Brennen“, soweit die Verfahrenstechnik im Vordergrund steht) hat sich in den letzten dreißig Jahren des 20. Jahrhunderts dramatisch entwickelt. Dabei wurde vor Allem die Brennzeit erheblich verkürzt. War es noch vor wenigen Jahrzehnten notwendig, den Porzellanbrand über Tage zu führen, um die besonderen Eigenschaften wie Weiße, Transparenz und Festigkeit zu erlangen, genügen dafür beim Schnellbrand heute wenige Stunden. Noch wird Porzellan üblicherweise in zwei Durchgängen gebrannt, zwischen denen die Stücke abkühlen müssen und glasiert werden. Der Trend aber geht hin zum Einmalbrand mit einer Brenndauer von wenig mehr als einer Stunde. Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte sind durch Entwicklungen in der Ofentechnik erst möglich geworden. Statt ölbefeuerter Kammeröfen kommen heute modernste, gasbefeuerte Durchlauföfen wie Brenntischöfen oder, ganz ohne Brennhilfsmittel, Rollenöfen zum Einsatz. Neben der erhöhten Produktivität ist die Verringerung der Energiekosten der wesentliche Antrieb für die Verkürzung des Brandes. Die Energie für den Brand ist mit etwa 14 % an den Gesamtkosten des Porzellans beteiligt [Bartusch 2003].

Unabhängig von den verfahrenstechnischen Fortschritten bei der Porzellanherstellung ist die Ausbildung des Gefüges beim Brand noch nicht vollständig verstanden. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie legte Schüller vor vierzig Jahren den Grundstein für die Forschung über die Gefügeausbildung des Porzellans. Die Komplexität und die ungleichmäßige Zusammensetzung seiner natürlichen Rohstoffe erschweren das Verständnis dieses Werkstoffes. In der Keramikindustrie wird der Brennprozeß daher wie jeher nach der „Trial and Error“-Methode optimiert. Dazu werden in kosten- und zeitaufwändigen Versuchsreihen Proben mit verschiedenen Brennprogrammen hergestellt und im abgekühlten Zustand untersucht. Auf so aufwändig definierten Brennprogrammen wird auch bei weiteren Optimierungsmöglichkeiten beharrt. So werden Zeit- und Kosteneinsparpotentiale vernachlässigt, die Umwelt stärker als nötig belastet und optimale Produkteigenschaften nicht erreicht.

Wenn es gelingt, Sintervorgänge in-situ mit nur geringem Aufwand im Labormaßstab zu analysieren und zu interpretieren, kann das Sinterverhalten von Porzellan ohne die aufwändigen und zeitraubenden Versuchsreihen im Industriemaßstab optimiert werden. Mit steigendem Kostendruck in der Porzellanindustrie setzt sich die Auffassung durch, daß für eine sinnvolle Optimierung zu besseren Produkten mit günstigerer Herstellung dieser Weg beschritten werden muß.

Das Ziel dieser Dissertation war es, Methoden zu etablieren und zu bewerten, die zur in-situ Messung und Interpretation von Sinterphänomenen im Porzellan beitragen. Mit diesem Wissen kann der Brennprozeß von Porzellan kostengünstig und schnell optimiert werden. Zur Interpretation der Sinterphänomene wurde ein Kinetic Field erstellt und die Temperaturleitfähigkeit zur Bestimmung von Temperatur- und Dichtegradienten im Porzellan einbezogen. Außerdem wurde eine Methode zur Untersuchung der Verformung von Porzellan beim Brand eingeführt und bewertet. Die Schlußfolgerungen aus den Untersuchungen weisen auf Einsparpotentiale beim Porzellanbrand vor dem Hintergrund neu konstruierter Brennöfen mit stark erhöhten Aufheizraten hin.

Kapitel 3

Stand der Kenntnisse

3.1 Wärmetransport in keramischen Werkstoffen

Transport von Wärmeenergie erfolgt durch die drei Mechanismen Wärmeleitung, Wärmeströmung (Konvektion) oder Wärmestrahlung. Unter *Wärmeleitung* versteht man den stoffgebundenen Transport von Energie zwischen benachbarten Atomen oder Molekülen, der in einem Temperaturgradienten begründet liegt. Der Mechanismus der Wärmeleitung ist in Gasen und Flüssigkeiten und in Festkörpern verschieden. In Gasen und Flüssigkeiten findet Wärmeleitung durch Stöße zwischen Atomen oder Molekülen statt, wobei kinetische Energie übertragen wird. In kristallinen Festkörpern sitzen die Teilchen auf Gitterplätzen und schwingen um ihre Gleichgewichtspositionen. Der Wärmeleitungsprozeß ist ein Transport dieser Schwingungsenergie über das Gitter hinweg. Diesen Transport stellt man sich durch Fortpflanzung von Gitterwellen im Festkörper, den Phononen, vor. Für die Phononen-Wärmeleitfähigkeit gilt in Analogie zur Wärmeleitung in Gasen:

$$\lambda = \frac{1}{3}cvl \quad (3.1)$$

mit λ = Wärmeleitfähigkeit, c = spezifische Wärme pro Volumeneinheit, v = Geschwindigkeit der Phononen und l = mittlere freie Weglänge der Phononen.

Bei den für diese Arbeit relevanten Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wird die Wärmeleitung in kristallinen Festkörpern von der mittleren

freien Weglänge der Phononen l bestimmt. Da die Dichte der Phononen mit steigender Temperatur zunimmt, finden mehr Stöße zwischen ihnen statt und ihre mittlere freie Weglänge l verringert sich. Die freie Weglänge und dadurch auch die Wärmeleitfähigkeit λ verhalten sich folglich proportional zu $1/T$. Die Wärmeleitfähigkeit λ erreicht bei etwa 1200 °C ihren Minimalwert und bleibt bei weiter steigenden Temperaturen dann konstant auf diesem Wert, da die mittlere freie Weglänge l der Phononen nicht geringer als die Dimensionen des Kristallgitters werden kann. In nichtkristallinen Festkörpern, d.h. Gläsern, ist wegen der fehlenden Fernordnung die mittlere freie Weglänge l gering und temperaturunabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit λ von Gläsern hängt daher oberhalb der Raumtemperatur nur von der spezifischen Wärme pro Volumeneinheit c ab, die mit der Temperatur langsam ansteigt [Lee und Kingery 1960] [Salmang und Scholze 1982].

Beim *konvektiven Wärmetransport* wird Energie nicht nur durch Wärmeleitung, sondern auch durch die Bewegung eines strömenden Fluids transportiert. Dieser Mechanismus kann bei der Betrachtung des Wärmetransports in Festkörpern vernachlässigt werden [Salmang und Scholze 1982].

Die *Wärmestrahlung* ist Energietransport durch elektromagnetische Strahlung. Er ist nicht stoffgebunden und kann daher auch im Vakuum erfolgen. Der Wärmetransport in Festkörpern erfolgt durch Transmission der Strahlung durch den Körper oder durch Absorption der Strahlung mit anschließender Wiederabstrahlung. In Analogie zum Wärmetransport in Gasen betrachtet man die Wärmestrahlung als Energietransport über Photonen:

$$\lambda_{st} = \frac{16}{3} \sigma n^3 T^3 l \quad (3.2)$$

mit λ_{st} = Wärmestrahlung, σ = Stefan-Boltzmann-Konstante, n = Brechzahl und l = mittlere freie Weglänge der Photonen [Lee und Kingery 1960].

Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Wärmestrahlung am Gesamtwärmetransport stark zu. Da die mittlere freie Weglänge der Photonen l aber durch Streuung an Poren stark erniedrigt wird, trägt in porenhaltigen Festkörpern die Wärmestrahlung erst bei höheren Temperaturen (oberhalb etwa 1200 °C) zum Wärmetransport bei [Salmang und Scholze 1982].

Wärmeleitfähigkeit ist nach dem Gesetz von BIOT und FOURIER der Proportionalitätsfaktor zwischen einer Wärmestromdichte \dot{q} (Wärmemenge Q pro Zeiteinheit t und Fläche F) als Wirkung und einem Temperaturgradient ϑ als Ursache eines Wärmetransports. Sie erhält ein negatives Vorzeichen, da der Wärmetransport entgegen dem Temperaturgradienten erfolgt:

$$\dot{q} = -\lambda \operatorname{grad} \vartheta \quad (3.3)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ (SI-Einheit W/mK) ist eine druck- und temperaturabhängige Stoffeigenschaft. Bei der Betrachtung von Festkörpern kann ihre Druckabhängigkeit jedoch vernachlässigt werden. Der Quotient aus Wärmeleitfähigkeit und den Stoffeigenschaften Dichte ρ und Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p heißt Temperaturleitfähigkeit α (SI-Einheit m²/s):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (3.4)$$

Aus der partiellen Differentialgleichung für eindimensionale nichtstationäre Wärmeleitung ohne Wärmequellen (linearer Wärmefluß)

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

folgt, daß die zeitliche Temperaturänderung $\partial \vartheta / \partial t$ an einer Stelle im wärmeleitenden Körper der Temperaturleitfähigkeit α und der Krümmung des Temperaturverlaufs in der Umgebung dieser Stelle proportional ist. Die Temperaturleitfähigkeit α ist also das Maß für die Geschwindigkeit eines Temperatureausgleichs.

3.2 Untersuchung von Wärme- und Temperaturleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern wird zwischen stationären und dynamischen Verfahren unterschieden, je nachdem ob ein zeitlich gleichbleibender oder veränderlicher Wärmestrom gemessen wird. Die wichtigsten stationären Verfahren sind das Platten- oder Zylinderverfahren, das Vergleichsverfahren oder die kalorimetrische Methode. Die dynamische Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kann mit der Methode des dynamischen radialen Wärmeflusses, mit dem Heißdrahtverfahren oder mit dem Laser-Flash-Verfahren erfolgen [Schulle 1994] [Sheffield und Schorr 1991].

Beim Laser-Flash-Verfahren wird eine homogene, scheibenförmige Probe geringer Dicke auf einer Seite durch einen Lichtblitz [Parker u. a. 1961] oder

Laserpuls erwärmt. Dabei wird der Lichtstrahl so fokussiert, daß die Oberfläche der Probe gleichmäßig bestrichen wird [Schriempf 1972a]. Die so aufgebene pulsformige Energie wird von einer dafür aufgetragenen Beschichtung oder in einer dünnen Oberflächenschicht der Probe absorbiert und in Wärme umgewandelt. Von dieser Oberfläche aus verteilt sich die Wärme dann in der Probe und erreicht schließlich ihre Rückseite. Mit aufgeklebten Thermoelementen oder mit berührungsloser Messung durch Pyrometer wird der Verlauf der Erwärmung in der Mitte der Probenrückseite gemessen. Dieser Temperaturverlauf hängt nicht von der Menge der eingekoppelten Energie ab [Schriempf 1972a]. Eine typische Meßkurve zeigt Abbildung 3.1. Kurze Zeit nach dem Auftreffen des Lichtstrahls auf die Probe erreicht die an der Vorderseite eingekoppelte Energie die Rückseite der Probe und erwärmt diese. Gleichzeitig gibt die Probe aber über ihre gesamte Oberfläche einen Teil der eingekoppelten Wärme auch wieder ab. Folglich ergibt sich an der Probenrückseite ein Temperaturverlauf aus Überlagerung von plötzlicher Erwärmung und kontinuierlicher Abkühlung.

Dieser Temperaturverlauf an der Probenrückseite $T(t)$ kann durch eine Funktion beschrieben werden, in der die Temperaturleitfähigkeit α einen der Parameter darstellt:

$$T(t) = 2\Delta T d \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \exp(-\alpha \beta_k^2 t) \frac{\beta_k \cos(\beta_k d) + l \sin(\beta_k d)}{(\beta_k^2 + l^2)d + 2l} \quad (3.6)$$

mit $\beta_k =$ positive Ergebnisse der Wurzeln des Ausdrucks $\tan(\beta_k d) = 2l/(\beta_k^2 - l^2)$, $d =$ Probendicke, $\Delta T =$ Temperaturerhöhung an der Probenrückseite und $l =$ Verlustfaktor für den Wärmeverlust an der Probenvorderseite und Probenrückseite [Raether u. a. 1998].

Zur Vereinfachung wird dabei eindimensionale Wärmeleitung in der Probe angenommen. Experimentell wird dies durch einen sehr kleinen Pyrometermeßfleck von ca. $1/20$ des Probendurchmessers auf der Mitte der Probenrückseite erreicht. Während im Randbereich der Probe Wärme durch Abstrahlung an die Umgebung verloren geht, breitet sich in dem vom Meßfleck erfaßten Kern der Probe die Wärme eindimensional von der Vorderseite zur Rückseite aus. Durch Verwendung von Proben mit großem Durchmesser und geringer Dicke können die Wärmeverluste durch Abstrahlung vom Rand zusätzlich gesenkt werden [Schriempf 1972a].

Bei der Auswertung eines Meßsignals wird die Funktion 3.6 mittels eines Least-Square-Fits an den gemessenen Temperaturverlauf gefittet und die Temperaturleitfähigkeit α für den besten Fit bestimmt. Maßgeblich für den

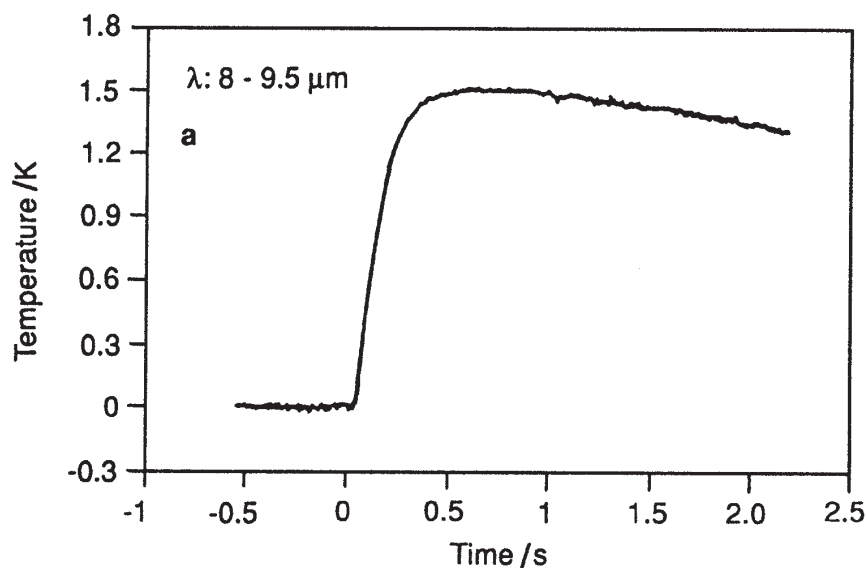


Abbildung 3.1: Temperaturmeßkurve an der Probenrückseite beim Laser-Flash-Verfahren [Raether u. a. 1998].

Fit ist der Bereich der ansteigenden Rückseitentemperatur nach dem Laserpuls. Aus dem Temperaturverlauf bei der anschließenden Abkühlung der Probe erhält man zusätzliche Informationen über den Wärmeübergang von der Probe zur Umgebung.

Mit der Verwendung von Pyrometern zur Temperaturerfassung stellt sich das Laser-Flash-Verfahren als berührungslose und zerstörungsfreie Meßmethode dar. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß über einen großen Temperaturbereich schnell viele Messungen durchgeführt werden können [Hofmann 1997]. Da die Probenvorderseite von dem Lichtstrahl jedoch gleichmäßig erwärmt werden soll, begrenzt der maximale Durchmesser des Lichtstrahls die Probengröße.

Am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC wurde zur Messung der Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur eine Thermo-Optische Meßanlage (TOM) entwickelt [Raether u. a. 1998] [Hofmann u. a. 1996]. Sie ermöglicht es, die Wärmeleitfähigkeit während eines Temperaturbehandlungsprozesses („in-situ“) mit dem Laser-Flash-Verfahren zu bestimmen.

Ein Laserpuls von etwa 20 μ s Dauer wird über verfahrbare Spiegel auf einen von drei Meßplätzen (Abbildung 3.2) geleitet. Für Hochtemperaturmessungen unter inerter und reduzierender Atmosphäre steht ein graphitbeheizter Ofen, für Messungen unter oxidierender Atmosphäre ein MoSi₂-beheizter

Ofen (Superkanthalofen) zur Verfügung. Über mit pneumatischen Schiebern verschließbare Fenster aus NaCl oder ZnSe trifft der Laserpuls auf die Vorderseite der etwa 1 mm dicken, scheibenförmigen Probe von etwa 10 mm Durchmesser, die sich im Inneren eines Ofens befindet. Unter einem Winkel von 15° betrachten stickstoffgekühlte Pyrometer durch weitere Fenster den Temperaturverlauf an der Probenrückseite. Die von den Pyrometern erfaßten Daten werden analog verstärkt, von Meßdatenerfassungskarten digitalisiert und zur Auswertung aufbereitet. Für die Messung von Proben bei Raumtemperatur ist ein weiterer Meßplatz ohne Ofen aufgebaut.

Ein generelles Problem des Laser-Flash-Verfahrens ist, die gute Einkopplung der aufgebrachten Lichtenergie in die Probe zu gewährleisten. Keramische Werkstoffe weisen in dem bei einfachen Laser-Flash-Anlagen oft verwendeten Wellenlängenbereich um $1 \mu\text{m}$ nur ein geringes Absorptionsvermögen auf. Um dennoch gute Absorption zu gewährleisten, müssen die Proben auf der Vorderseite mit einer absorbierenden Schicht (z. B. Graphit) versehen werden. Eine weitere Beschichtung der Rückseite dient dazu, Wärmestrahlung mit für die detektierenden Pyrometer geeigneter Wellenlänge auszusenden. Zwischen den beiden beschichteten Stirnflächen der Probe wird jedoch direkt Strahlung ausgetauscht, was die Messungen verfälscht und bei der Auswertung berücksichtigt werden muß [Hofmann 1997].

Für die Erwärmung der Probenvorderseite wird in der TOM ein CO_2 -Laser mit einer Wellenlänge von $10,6 \mu\text{m}$ verwendet. Die verwendeten Pyrometer arbeiten mit vorgeschalteten Filtern im Wellenlängenbereich von 9 bis $11 \mu\text{m}$. Keramische Werkstoffe weisen für Strahlung dieser Wellenlänge ein hohes Absorptions- und Emissionsvermögen auf [Hahn u. a. 1996]. Deshalb kann auf eine Beschichtung der Probenoberflächen verzichtet werden. Neben der vereinfachten Probenvorbereitung bringt dies den Vorteil gegenüber anderen Laser-Flash-Anlagen, daß kein Strahlungstransport durch die Probe stattfindet und direkt die reine Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden kann.

Da für die Auswertung der Meßergebnisse nach Gleichung 3.6 die zum Meßzeitpunkt aktuelle Probendicke benötigt wird, ist an der TOM ein optisches Dilatometer mit einer CCD-Kamera installiert. Die Proben werden dabei beleuchtet und ihr Schattenwurf aufgezeichnet (siehe Abbildung 3.3). Die Digitalisierung der Bilder erfolgt mit einem Framegrabber in der Anlagensteuerung der TOM. Der Framegrabber wird von einer Dilatometer-Software gesteuert. Diese kann die digitalisierten Bilder von 768×574 Punkten mit 256 Graustufen abspeichern oder sofort „on-line“ analysieren. Dabei wird aus den Bildern der Probe zunächst die Probenbreite bestimmt. Da die Proben etwa ein Verhältnis von Probenbreite zu Probendicke von etwa 10:1 aufwei-

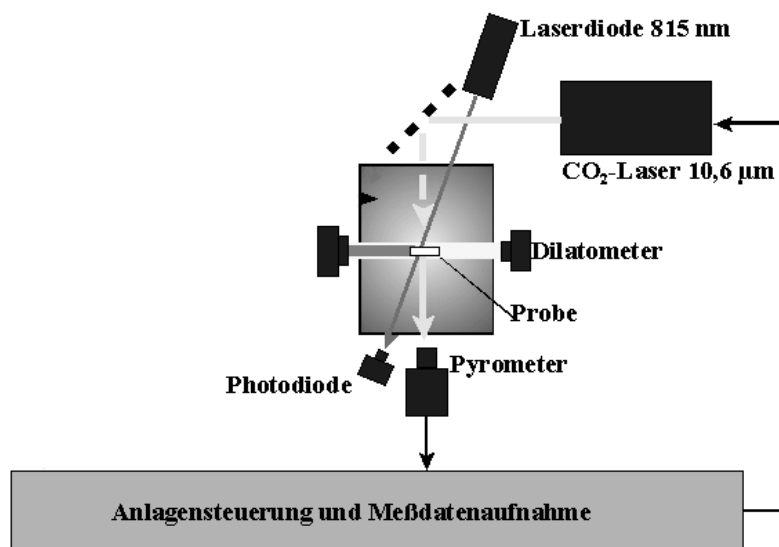


Abbildung 3.2: Aufbau eines Meßplatzes der Thermo-Optischen Meßanlage (TOM).

sen, fallen die Meßfehler so geringer als bei der direkten Bestimmung der Probendicke aus. Die gesuchte Probendicke wird aus der Probenbreite und den Probendimensionen zu Beginn des Versuchs mittels Dreisatz berechnet [Raether u. a. 2001].

3.3 Simulation der Wärmeleitfähigkeit von keramischen Gefügen

Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von mehrphasigen, keramischen Gefügen haben zum Ziel, aus Wärmeleitfähigkeitsdaten der einzelnen Gefügebestandteile und Informationen über den Aufbau des Gesamtgefüges die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtgefüges zu berechnen.

Die „Effektive Medien-Modelle“ beschäftigen sich mit einfachen Gefügen wie eingelagerte Zweitphase in einer kontinuierlichen Hauptphase oder die parallele Schichtung von Haupt- und Zweitphase [Kingery 1959]. Erhebliche Verfeinerung erhielten diese Modelle durch Ondracek [Ondracek 1974]. Er erweiterte sie um Durchdringungsgefüge und führte Stereometriefaktoren für die Form und Orientierung der Gefügebestandteile ein. Weiterentwicklungen dieser Modelle mit der Finite-Elemente-Methode zielen immer darauf, den Aufbau realer Gefüge besser abzubilden [Schulz und Schulle 2000].

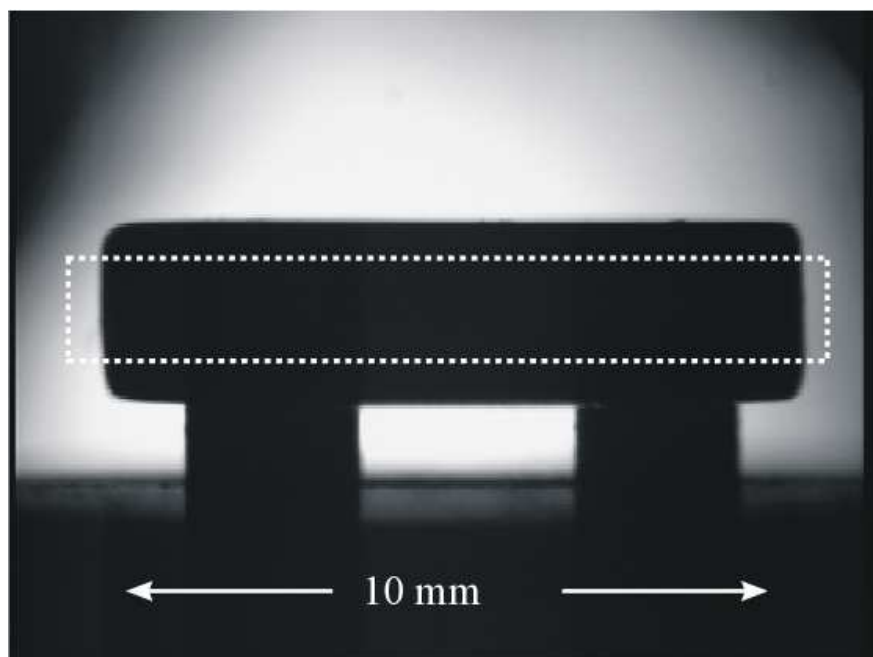


Abbildung 3.3: Dilatometerbild vom Superkanthalofen der TOM.

Das Modell von Ondracek [Ondracek 1974] unterscheidet grundsätzlich zwischen den Gefügetypen Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge. Bei dem Einlagerungsgefüge ist eine Phase (Dispergentenphase) in eine kontinuierliche zweite Phase (Matrixphase) eingelagert. Beim Durchdringungsgefüge sind beide Phasen kontinuierlich im Gefüge verteilt. Bei beiden Typen werden die Stereometriefaktoren Konzentration, Form und Orientierung der Phasen berücksichtigt. Das Modell ist auch zur Berechnung von porösen Gefügen geeignet, wobei geschlossene Porosität als Einlagerungsgefüge von Poren in einer Matrix und offene Porosität als Durchdringungsgefüge von Poren und Matrix interpretiert wird.

Um keramische Gefüge genauer abzubilden sind exaktere Kenntnisse des Gefügebauaufbaus notwendig. Der Übergang zu verfeinerten Modellen erfolgte beispielsweise durch die Aufklärung der räumlichen Lage und Form der Phasen und Berechnung der Gesamtwärmeleitfähigkeit durch Zerlegen in parallele und in Reihe geschaltete Schichten [Buhr und Müller 1993]. Durch immer feinere Beschreibung der räumlichen Anordnung der Gefügebestandteile konnte die Wärmeleitfähigkeit während der Fest- und Flüssigphasensinterung von Keramik für maximal drei gleichzeitig vorhandene Phasen berechnet werden [Kuhnke 2000]. Die dort verwendete Homogenisierungsmethode ermöglicht es, beliebige periodische Gefüge mit kubischer Elementarzelle zu berechnen.

Mit der Random-Walk-Methode ist die Berechnung solcher Gefüge ebenfalls möglich [Raether und Müller 1998].

3.4 Kinetic Field

Das Kinetic Field wurde im Zusammenhang mit dem ratekontrollierten Sintern (english „Rate Controlled Sintering“, RCS) entwickelt [Palmour 1989]. RCS basiert auf der Idee, den Temperaturverlauf beim Sintern an die Verdichtungsgeschwindigkeit des Werkstoffs anzupassen. Ziele sind ein einstellbares optimiertes Werkstoffgefüge, höhere Enddichte des Werkstoffs und gleichzeitig niedrigere Sintertemperaturen [Zimmer u. a. 1998]. Die zunächst notwendigen experimentellen Untersuchungen zum ratekontrollierten Sintern bestehen aus genauen Messungen der Schwindung des Werkstoffs beim Sintern mit konstanten Aufheizraten („Constant Rate Heating“, CRH). Für diese Messungen werden meistens Schubstangendilatometer verwendet. Die Aufheizraten liegen typischerweise im Bereich von 0.5 K/Min bis 40 K/Min.

Die vom Dilatometer aufgenommenen Längenänderungen der untersuchten Werkstoffprobe Δl werden mit der Länge zu Beginn des Versuchs l_0 in die relative Schwindung $\Delta l/l_0$ umgerechnet. Dabei wird die Wärmeausdehnung des Werkstoffs und des Aufbaus berücksichtigt. Durch Differenzieren erhält man die differenzierte relative Schwindung $d(\Delta l/l_0)/dt$. Mit der Gründichte ρ_0 lassen sich die Dichte ρ und die Verdichtungsrate $d\rho/dt$ zu jedem Zeitpunkt und somit zu jeder Temperatur berechnen [Oberacker u. a. 1989]. Dabei werden isotrope Schwindung und konstante Reindichte der Probe angenommen:

$$\rho = \frac{\rho_0}{[1 - (\Delta l/l_0)]^3} \quad (3.7)$$

$$d\rho/dt = \frac{3\rho_0}{[1 - (\Delta l/l_0)]^4} \frac{d(\Delta l/l_0)}{dt} \quad (3.8)$$

Die aus den Schwindungsmessungen gewonnene Daten können dann in Form eines Kinetic Field dargestellt werden (beispielhaft für Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 Y-TZP in Abbildung 3.4). Dabei wird für jede konstante Aufheizrate die zu jeder Temperatur bestimmte Verdichtungsrate $d\rho/dt$ (in %/Min) aufgetragen und eine Kurve durch diese Punkte gezeichnet. Die Auftragung erfolgt nach Arrhenius ($\ln(d\rho/dt)$ gegen $1/T$). Zu jeder Temperatur ist für jede Aufheizrate außerdem die relative Dichte ρ bekannt. In gleichmäßigen Schritten von typischerweise 5 % relativer Dichte werden Punkte gleicher Dichte

auf den Kurven verschiedener Aufheizraten mit sogenannten „Isodensity“-Geraden verbunden.

Aus den Steigungen der Isodensity-Geraden können die Aktivierungsenergien der Schwindungsmechanismen berechnet werden, die bei den jeweiligen Dichten bzw. Temperaturen gerade ablaufen [Faieta-Boada und McColm 1993] [Wand und Raj 1990] [Young und Cutler 1970]. Die Steigungen entsprechen nach einem Ansatz nach Arrhenius dann $-Q/R$ mit Q = Aktivierungsenergie und R = allgemeine Gaskonstante. Diese Vorgehensweise führt zu falschen Ergebnissen, wenn mehrere Schwindungsmechanismen gleichzeitig wirksam sind. Durch Hinzunahme einer weiteren Methode zur Bestimmung des Sinterverhaltens (z. B. Messung der spezifischen Oberfläche) können dann auch Sinterprozesse mit mehreren parallel ablaufenden Mechanismen im Hinblick auf ihre Aktivierungsenergien analysiert werden [Hillman und German 1992].

Das Kinetic Field erlaubt außerdem, zu einem gewünschten Verdichtungsverhalten das dafür notwendige Temperatur-Zeit-Profil (also die Brennkurve) der Sinterung zu berechnen. Der gewünschte Verdichtungsverlauf wird zunächst über die entsprechenden Verdichtungsraten $d\rho/dt$ bei bestimmten relativen Dichten ρ festgelegt. Das Kinetic Field liefert für jeden Punkt dieses Verdichtungsverlaufes dann eine inverse Temperatur $1/T$. Mit diesen Daten kann die Temperatur T über der relativen Dichte ρ aufgetragen werden. Durch Integration der zugehörigen Verdichtungsraten $d\rho/dt$ wird die Zeit t bestimmt, so daß ein Temperatur-Zeit-Profil entsteht [Oberacker u. a. 1989]. Palmour hat für keramische Werkstoffe einen typischen Verdichtungsverlauf entwickelt, der zu günstigen Sinterergebnissen führt. Die Verdichtungsrate liegt dabei zu Beginn der Sinterung nicht über 1 %/Min [Palmour 1989] und ab einer relativen Dichte von etwa 0,75 noch deutlich darunter.

3.5 Die Gefügeausbildung beim Porzellanbrand

Die Rohstoffe zur Herstellung von Porzellan sind Kaolin („Ton“), Feldspat und Quarz, gemischt im typischen Verhältnis von etwa 50:25:25 Gew.-%. Als Feldspat kommt Kaliumfeldspat mit geringen Anteilen von Natriumfeldspat zum Einsatz. Beim Brennvorgang finden unterhalb etwa 950 °C Reaktionen der einzelnen Rohstoffe statt, oberhalb dieser Temperatur reagieren die Komponenten miteinander.

Die Einzelreaktionen des Quarzes und des Kaliumfeldspats sind jeweils ein Modifikationswechsel. Der Kaolin besteht vorwiegend aus dem Mineral Kao-

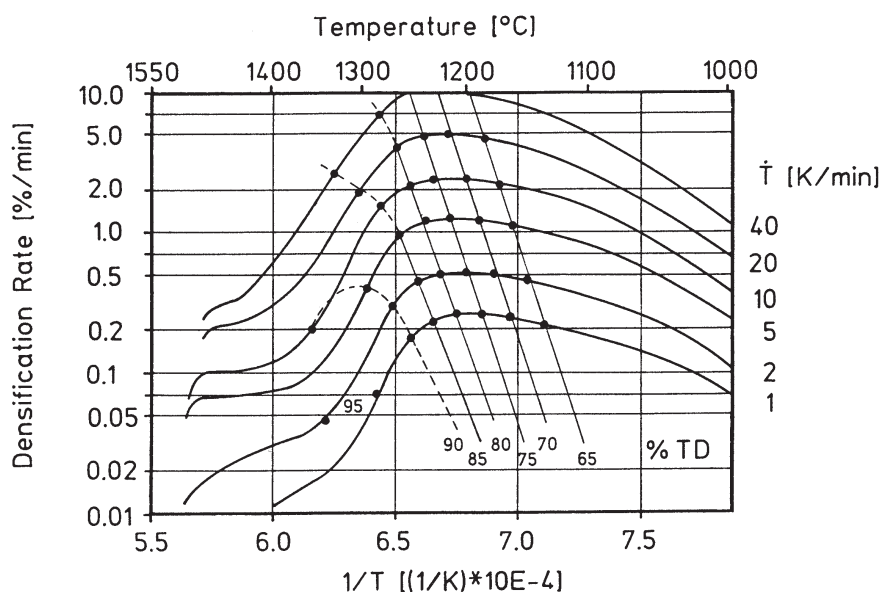


Abbildung 3.4: Kinetic Field von Y-TZP [Oberacker u. a. 1989]. Aufgetragen sind die „Densification Rate“ (Verdichtungsrate) gegen die inverse Temperatur und zusätzlich Punkte gleicher „% TD“ (relativer Dichte).

linit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das zwischen 500 °C und 600 °C chemisch gebundenes Wasser abgibt. Dabei entsteht der amorphe und reaktionsfreudige Metakaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$. Dieser zersetzt sich ab etwa 950 °C zu Spinell und Mullit. Dabei wird überschüssiges SiO_2 in amorpher Form frei. Oberhalb 1100 °C geht der aus dem Metakaolinit gebildete Spinell unter Ausscheidung von Cristobalit in einer Festphasenreaktion in 3-2-Mullit $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (Primärmullit oder Schuppenmullit) über. Dieser Mullit hat ein schuppiges Erscheinungsbild und eine Korngröße im nm-Bereich [Okada u. a. 1986] [Sonuparlak u. a. 1987] [McConville u. a. 1998] [Lee u. a. 1999]. Bei den beschriebenen Reaktionen wird eine geringe Volumenabnahme beobachtet.

Ab etwa 950 °C beginnen die Reaktionen zwischen den Versatzkomponenten. Die Sinterung von Porzellan erfolgt mit permanentem Auftreten einer Schmelzphase. Zunächst bildet sich eine eutektische Schmelzphase im System Feldspat- SiO_2 mit dem bei der Kaolinitzeretzung gebildeten amorphen SiO_2 . Bei etwa 1150 °C schmilzt der Feldspat komplett auf.

Mit steigender Temperatur ist diese Schmelzphase nicht mehr an SiO_2 und Al_2O_3 gesättigt und greift ab ca. 1200 °C den Quarz an [Iqbal und Lee 2000]. Durch den steigenden Gehalt an SiO_2 steigt die Viskosität der Schmelzphase an. Die Auflösung des Quarzes findet aus kinetischen Gründen in der

Zeit, die beim Porzellanbrand zur Verfügung steht, nicht komplett statt. Es bleibt nicht aufgelöster Quarz im Gefüge zurück [Monshi 1998]. In der direkten Umgebung von Quarzkristalliten enthält die Schmelze mehr SiO_2 als an homogenen Bereichen [Iqbal und Lee 1999].

Gleichzeitig mit dem Quarz wird auch der schuppenförmige Primärmullit aufgelöst. Dabei verarmt die Schmelzphase insgesamt an Alkalien und ihre Zusammensetzung im Phasendiagramm wird in das Auscheidungsfeld von Mullit verschoben. In Folge kristallisiert aus der alkaliarmen Schmelzphase gleichzeitig sekundärer Nadelmullit wieder aus. Die Kristalle erscheinen nadelförmig mit großer Grenzfläche zur Schmelzphase. Sie wachsen oberhalb von 1200 °C schnell an [Iqbal und Lee 2000].

Steigt die Brenntemperatur weiter, wird neben weiterem SiO_2 auch der aus der Schmelzphase auskristallisierte sekundäre Nadelmullit wieder aufgelöst. Dabei verändert sich die Zusammensetzung der Schmelzphase. Um ihr Gleichgewicht wieder herzustellen, löst sich Al_2O_3 als Mullit in der Schmelzphase. Der Sekundärmullit wird dabei wegen seiner großen Grenzfläche zur Schmelzphase gegenüber dem Primärmullit bevorzugt aufgelöst. Gleichzeitig wird der Primärmullit, initiiert durch aus der Schmelze eindringende Alkaliionen, in Sekundärmullit umgewandelt. Im gebrannten abgekühlten Scherben finden sich also die glasig erstarrte Schmelzphase, in der Schmelzphase verteilter Sekundärmullit und Quarz. Dabei macht die glasig erstarrte Schmelzphase 40 bis 80 Vol-% des gebrannten Porzellans aus [Schorr und Fronk 1995] [Salmang und Scholze 1982].

Eine typische Schwindungskurve von Porzellan ab 700 °C zeigt Abbildung 3.5. Bei etwa 950 °C tritt eine erste geringe Schwindung auf, da sich Metakaolinit zu Spinell und Mullit zersetzt [Faieta-Boada und McCollm 1993]. Sie ist durch die zusätzliche Darstellung der ersten Ableitung der Schwindungskurve in Abbildung 3.5 gut zu erkennen. Oberhalb 1050 °C beginnt die starke Schwindung und Verdichtung durch die Sinterung mit Schmelzphase. Bei hohen Temperaturen treten die Oberflächenspannung der Schmelzphase und der Gasdruck der Poren innerhalb dieser Schmelzphasen in Konkurrenz zueinander. Dadurch wird die Verdichtung verlangsamt [Schorr und Fronk 1995], was die erste Ableitung der Schwindungskurve deutlich zeigt. Wird die Temperatur weiter erhöht, dehnt sich das Porzellan wegen des hohen Gasdruckes in den Poren wieder aus [Schorr und Fronk 1995]. Die erste Ableitung der Schwindungskurve nimmt dann positive Werte an.

Die Verdichtung von Porzellan beim Sintern erfolgt durch drei wesentliche Prozesse [Schorr und Fronk 1995]. Unmittelbar nach ihrer Bildung ermöglicht die Schmelzphase eine rasche Verdichtung durch Teilchenumordnung im

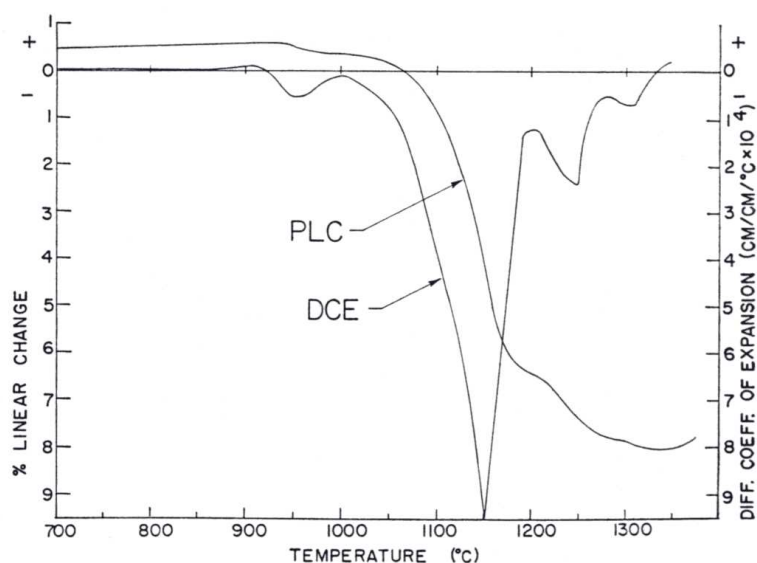


Abbildung 3.5: Eine typische Schwindungskurve von Porzellan („PLC“=Schwindung, „DCE“=Erste Ableitung der Schwindung) [Schorr und Russell 1970].

Gefüge. Die Schmelzphase wird dabei durch Kapillarkräfte in die Hohlräume zwischen den Teilchen des sinternden Körpers gezogen. Da die Teilchen dann aneinander abgleiten können, ordnen sie sich schnell in einer dichteren Form an. Eine weitere Rolle bei der Verdichtung spielt das viskose Fließen des gesamten Körpers. Die Parameter der Verdichtungsgeschwindigkeit bei diesem Prozeß sind die Korngröße, die Sinterzeit und die Viskosität der Schmelzphase. Zusätzlich findet Verdichtung durch Lösen und Wiederausscheiden von kristallinen Phasen in der flüssigen Phase [Schatt 1992] statt.

Neben Zeit und Temperatur hat die Brennatmosfera großen Einfluß auf die Ausbildung des Gefüges beim Porzellanbrand [Schorr und Fronk 1995]. Unter wasserdampfhaltigen Atmosphären wurde eine schnellere und früher einsetzende Sinterung gemessen. Die Brennatmosfera wirkt sich auf Farbe, Verdichtung, Porosität, Festigkeit und Mikrostruktur des Porzellans aus. Sie beeinflußt auch den Wärmeaustausch im Brennofen, das Ausbrennen von Kohlenstoff und Schwefel aus dem Porzellanrohstoff, die Viskosität und die Oberflächenspannung der Schmelzphase, den Redoxzustand einiger Porzellanbestandteile und die Reaktivität kristalliner Phasen. Der industrielle Brand von Porzellan findet zeitweise unter reduzierender Atmosphäre statt. Dabei werden bei Temperaturen oberhalb etwa 1150 °C grau und braun fär-

bende Eisenoxide in farbloses FeO reduziert. Nur so läßt sich die gewünschte Weiße des Porzellans erzeugen. Für Untersuchungen in Laboröfen stellt die Übertragung dieser industriellen Parameter eine wichtige Herausforderung dar.

3.6 Hochtemperaturplastizität und Standfestigkeit

3.6.1 Hochtemperaturplastizität

Hochtemperaturplastizität beschreibt das Verhalten von Werkstoffen unter mechanischer Beanspruchung bei hohen Temperaturen. Bei ihrer Untersuchung wird entweder die Beanspruchung durch eine vorgegebene Spannung σ konstant gehalten und die Dehnung der Probe zeitabhängig aufgezeichnet, oder es wird eine bestimmte Verformungsgeschwindigkeit bzw. Verformungsrate $d\epsilon/dt = \dot{\epsilon}$ durch eine zeitabhängige Spannung σ eingestellt. Diese Parameter bei Versuchen zur Hochtemperaturplastizität zeigt Tabelle 3.1.

Beim Druckerweichungsversuch nach DIN 51 053 handelt es sich um die Prüfung der Druckerweichung bei linear steigender Temperatur und konstantem Druck. Dabei geht in einem sehr engen Temperaturintervall eine plastische Verkürzung in einen raschen Fließprozeß über. Als Meßwert wird die Dehnung oder Schwindung l aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit wird dieser Wert mit der Ausgangslänge l_0 zur relativen Dehnung oder Schwindung $\epsilon_0(t)$ umgerechnet:

$$\epsilon_0(t) = l/l_0 \quad (3.9)$$

Die Dehnungs- oder Schwindungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_0$, die auch als Verformungsgeschwindigkeit oder Verformungsrate bezeichnet wird, berechnet sich

Vorgegebener Parameter	Gemessene Werte	Versuchsbezeichnung
$\sigma, T=\text{const}$	$\epsilon=f(t)$	Kriechversuch
$\dot{\epsilon}, T=\text{const}$	$\sigma=f(\epsilon)$	Warmzugversuch
$\epsilon, T=\text{const}$	$\sigma=f(t)$	Spannungsrelaxationsvers.
$dT/dt, \sigma=\text{const}$	$\epsilon=f(T)$	Druckerweichungsversuch

Tabelle 3.1: Versuche zur Hochtemperaturplastizität [Ilschner 1973].

dann nach:

$$d\epsilon_0/dt = \dot{\epsilon}_0 = (1/l_0)(dl/dt) \quad (3.10)$$

Sinnvoller ist es, die Normierung statt auf die Ausgangslänge l_0 auf die jeweilige Länge l zu beziehen. Dabei wird die wahre Dehnung ϵ_w verwendet und man erhält die wahre Verformungsrate $\dot{\epsilon}_w(t)$:

$$d\epsilon_w/dt = \dot{\epsilon}_w = (1/l)(dl/dt) \quad (3.11)$$

Zur Auswertung eines Druckerweichungsversuchs wird die relative Dehnung oder Schwindung (Verformung) über die Temperatur aufgetragen, die linear mit der Meßzeit ansteigt. In dieser Darstellung überlagert sich dann die thermische Ausdehnung des Werkstoffs mit der bei höheren Temperaturen einsetzenden plastischen Verformung. Aus dem Diagramm werden die Temperaturen $T_{0,5}$, T_1 und T_5 bestimmt, die 0,5%, 1% und 5% Verkürzung der Probe (vom Maximum der Kurve aus gemessen) entsprechen.

3.6.2 Standfestigkeit von Porzellan

Die Standfestigkeit ist das Vermögen eines sinternden Bauteils aus Porzellan, Widerstand gegen äußere Krafteinwirkung zu leisten. Porzellan verformt sich während des Brandes unter äußerer Einwirkung der Schwerkraft. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der (beispielsweise durch die Schwerkraft) aufgegebenen Spannung und der Scher-Verformungsrate des Bauteils ist die Viskosität des sinternden Gesamtkörpers η_{ges} . Die Viskosität des Gesamtkörpers ist von der Viskosität der glasbildenden Schmelze im Porzellan und von der Struktur des Porzellans (Menge, Art und Verteilung der kristallinen und flüssigen Phasen) abhängig. Die Viskosität der glasbildenden Schmelze wiederum hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung und der Temperatur ab. Wegen der während der Sinterung stattfindenden Gefügeveränderungen zeigt Porzellan ein „quasi-viskoses“ Verhalten, bei dem die Proportionalität zwischen Spannung und Verformungsrate nicht durchgehend gegeben ist.

Die Phänomene, die für die Sinterung und Schwindung von Porzellan verantwortlich sind, bestimmen auch die Standfestigkeit (siehe Kapitel 3.5). Bei tiefen Temperaturen ist die Standfestigkeit hoch, da ausschließlich kristalline Phasen vorliegen. Mit steigender Temperatur bildet sich die glasbildende Schmelze aus Kaliumfeldspat und SiO_2 mit zunächst sehr hoher Viskosität.

Mit Anwesenheit der glasbildenden Schmelze beginnen die Sinterprozesse, aber unter Krafteinwirkung auch die Verformungsvorgänge. Die Verformungsrate ist wegen der hohen Viskosität der glasbildenden Schmelze vorerst gering und die Standfestigkeit hoch. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Menge der glasbildenden Schmelze bis auf 80 Vol-% zu und ihre Viskosität gleichzeitig ab. Dadurch erhöht sich die Verformungsrate und erniedrigt sich die Standfestigkeit. Im weiteren Verlauf der Sinterung wachsen Mullitnadeln in die glasbildende Schmelze hinein, was die Standfestigkeit wiederum erhöht. Gleichzeitig wird Quarz in der glasbildenden Schmelze aufgelöst. Dadurch erhöht sich die Viskosität der glasbildenden Schmelze, wodurch ebenfalls die Standfestigkeit verbessert wird [Salmang und Scholze 1982]. Gleichzeitig nimmt bei der Quarzauflösung die Menge der stabilisierenden kristallinen Phase ab, was die Standfestigkeit erniedrigt.

Zahlreiche Untersuchungen beschreiben den Einfluß von Gründichte, Korngröße der Rohstoffe und Rohstoffzusammensetzung auf die Standfestigkeit von Porzellan [Schüller 1965] [Miura u. a. 1999] [Becker u. a. 2000]. In Ergänzung zu diesen Untersuchungen wurde die Auswirkung des Brennprogramms auf die Standfestigkeit untersucht und der Verformungsverlauf von Porzellan in drei Phasen eingeteilt [Airey und Birtles 1995]. Bei niedrigen Temperaturen bilden die kristallinen Stoffe ein Gerüst, das keine Verformung erlaubt. In der zweiten Phase findet die hauptsächliche Deformation statt, die mit der Schwindung des Porzellans beim Sintern einhergeht. In der dritten Phase dann bilden die verbleibenden, eng gepackten Quarzkörner mit der viskosen Schmelzphase einen Verbund, der die Verformung behindert und die Standfestigkeit erhöht.

Die bisher zur Untersuchung der Standfestigkeit beschriebenen Meßmethoden haben meist den Nachteil, daß sie die Verformung einer Probe über den gesamten Brennprozeß integrieren [Airey und Birtles 1995]. Definierte Proben werden einem Brand unterworfen und nach dem Abkühlen vermessen. Erst durch die Betrachtung der Verformung „in-situ“ erhält man jedoch Informationen über die temperaturabhängigen Verformungsmechanismen.

3.7 Wärmeleitfähigkeit von Schmelzen

Auch die Wärmeleitfähigkeit von Schmelzen kann mit dem Laser-Flash-Verfahren bestimmt werden, was wesentliche Vorteile gegenüber der sonst verwendeten Hot-Wire-Methode mit sich bringt [Ohtha u. a. 1983]. Die Schmelze befindet sich dabei in einem Tiegel aus keramischem Material, dessen Wär-

meleitfähigkeit bekannt ist. Der Tiegel kann mit oder ohne Abdeckung versehen sein. Die Messung der Temperaturantwort erfolgt an der Unterseite des Tiegels [Taylor u. a. 1993] [Maeda u. a. 1996]. Dabei werden sowohl Thermolemente als auch Pyrometer eingesetzt. Auch möglich ist die Messung an der Oberseite der Schmelze, auf die der Laserstrahl auftrifft. Solche Messungen können per Thermolement oder Pyrometer an einer Schmelzenabdeckung aus Metall [Ohtha u. a. 1983] oder auch direkt an der Schmelzenoberfläche mittels Thermographie [Friedrichs u. a. 1996] erfolgen. Dabei wird die Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Eintreffen des Laserpulses aufgezeichnet. Aus dem Temperaturprofil an verschiedenen Meßpunkten kann die Temperaturleitfähigkeit iterativ berechnet werden.

Im Vergleich zu den Aufbauten für die Messung fester Proben gestaltet sich die Halterung der Schmelzen problematisch. Die Schmelze wird in Aufbauten aus Platin [Maeda u. a. 1996] [Ohtha u. a. 1983], Quarz [Taylor u. a. 1993] oder Bornitrid [Schriempf 1972b] festgehalten und abgedeckt. Dabei werden konstruktive Vorkehrungen getroffen, um die Dicke der Schmelzschicht bestimmen oder vorgeben zu können. Eine Abdeckung verhindert, daß Schmelze beim Auftreffen des Laserpulses aus der Halterung herausspritzt.

Weitere Schwierigkeiten bei der Messung entstehen durch Reaktionen zwischen Tiegel und Schmelze [Friedrichs u. a. 1996] und Konvektion innerhalb der Schmelze und Wärmeverlusten im Aufbau [Schriempf 1972b]. Bei der Auswertung der Meßdaten muß der Strahlungstransfer innerhalb der Schmelze [Schriempf 1972b] [Friedrichs u. a. 1996] [Snyder u. a. 1994] berücksichtigt werden. Die Auswertung erfolgt meist durch den Vergleich des gemessenen Temperaturverlaufs mit theoretisch berechneten Verläufen unter zahlreichen Vereinfachungen [Ohtha u. a. 1983].

Kapitel 4

Aufbauten und Auswertungen

4.1 Freies Sintern mit Messung der Temperaturleitfähigkeit

Der Aufbau zur simultanen Messung von Temperaturleitfähigkeit und Proben dimensionen in dem Superkanthalofen der TOM wurde in Kapitel 3.2 beschrieben. Die genannten Meßverfahren wurden in folgenden Punkten optimiert:

- Ein für den Superkanthalofen zusätzlich entwickelter Gasmischer ermöglicht Sinterungen unter Atmosphären im System $N_2-O_2-CO_2-H_2O$. Der Gasmischer wird in Kapitel 4.4 beschrieben.
- Die Bildauswertung des optischen Dilatometers beim freien Sintern wurde so erweitert, daß zusätzlich zu der Probenbreite auch die Proben dicke aus den digitalisierten Bildern bestimmt werden kann. Damit ist es möglich, das Schwindungsverhalten von Proben mit nicht-isotroper Schwindung zu messen.
- Die Auswertung der Meßdaten zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit nach dem Laser-Flash-Verfahren erfolgte bisher „on-line“ während des Meßzyklus. Diese sehr rechenintensiven Auswertungen (siehe Kapitel 3.2) verzögerten jedoch die Messungen. Um die Meßrate auf 2 Messungen/Minute zu beschleunigen, wurde die Auswertung der gewonnenen Daten in ein externes Programm verlagert.
- An den Pyrometern zur Aufzeichnung der Proben temperaturen waren Verstärker angeschlossen, die über einen Meßzeitraum von mehreren

Sekunden kein stabiles Verhalten zeigten. Sie wurden durch neu entwickelte Verstärker ersetzt, deren Ausgangssignale bei abgeschlossenem Eingang in einem Zeitraum von 30 Sekunden nicht drifteten.

- Die Temperaturleitfähigkeit wurde bisher bei konstanter Temperatur („statische“ Methode nach [Parker u. a. 1961]) bestimmt. Dafür müssen Aufheizvorgänge immer wieder von Phasen konstanter Temperatur unterbrochen werden, die der Temperaturvergleichmäßigung vor der Messung dienen. Solche Aufheizvorgänge entsprechen nicht den Bedingungen beim Keramikbrand. An der TOM wurden daher Temperaturleitfähigkeiten von identischen Proben bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne solche vorhergehenden Phasen konstanter Temperatur vermessen. Dabei zeigten sich übereinstimmende Werte für die Temperaturleitfähigkeiten. Aus diesem Grund wurde an der TOM auf die, den Messungen vorhergehenden, Phasen konstanter Temperatur verzichtet („dynamische“ Messungen). Erst dadurch wurden Meßzyklen möglich, deren Temperaturprogramme den kurzen industriellen Brennverläufen vergleichbar sind. Bei dynamischen Messungen, die während der Aufheizphasen stattfinden, ändert sich während der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit jedoch die Ofentemperatur und damit die gemessene Temperatur an der Rückseite der Probe linear. Die Software zur Auswertung der Laser-Flash-Messungen wurde daran angepaßt, diesen Temperaturanstieg zu unterdrücken.

4.2 Auflastsintern

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Beim Auflastsintern wird die Verformung eines Werkstoffs während seiner Sinterung unter konstanter Belastung gemessen. Dafür wurde der Superkanthalofen der TOM mit dem vorhandenen Dilatometer verwendet, die Probenhalterung, die Bildauswertung und die Auswertung der Meßdaten aber angepaßt.

Anstelle des durchbohrten Probenträgers beim freien Sintern [Hofmann 1997] wurde beim Auflastsintern ein massiver Probenträger verwendet. Auf diesem Träger befand sich ein Aufbau bestehend aus zwei identischen Probenhaltern und der Probe. Die Probenhalter aus Al_2O_3 wiesen eine Breite von 10 mm sowie eine Länge von 20 mm (Abbildung 4.1) auf.

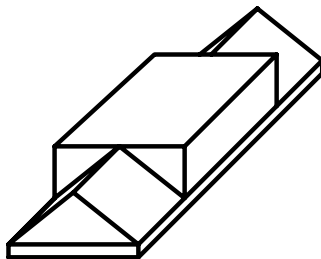


Abbildung 4.1: Probenhalter beim Auflastsintern.

In ihrem Mittelteil von $10 \times 10 \text{ mm}^2$, der zur Auflage der Probe dient, sind die Probenhalter eben. In den beiden äußeren Bereichen von je $10 \times 5 \text{ mm}^2$ sind die Halter von der Mitte aus zu ihren Längsseiten hin abgeschrägt. So ergibt sich in Längsrichtung ein mittiger Steg, der die gleiche Höhe wie das massive Mittelteil aufweist. Die beiden die Probe einrahmenden Probenhalter wurden so angeordnet, daß die Seiten mit den Stegen zur Probe hin zeigen. Genau mittig auf dem oberen Probenträger wurde ein Gewicht von 363 g aus gesintertem Al_2O_3 aufgebracht. Bei einem Probendurchmesser von 10 mm ergab sich eine auf die Probe wirkende Kraft von 45,34 kN. Eine Messung der Temperaturleitfähigkeit war mit diesem Aufbau nicht mehr möglich, da ein von oben in den Ofen eintreffender Laserstrahl die Probe nicht erreichen kann.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 ist der Aufbau zum Auflastsintern dargestellt. Die Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau, wie er vom Dilatometer abgebildet wird. Die Messung der Probendimensionen in horizontaler Richtung (Messung der Probenbreite) erfolgt an den vertikalen Kanten der Probe, die zwischen den Probenhaltern sichtbar sind. Die Messung in vertikaler Richtung (Messung der Probendicke) erfolgt an den Probenhaltern im Bereich ihrer außen liegenden Stege. Dadurch sind auch weiterhin Messungen möglich, wenn der obere Probenhalter mit dem Gewicht etwas nach vorne oder hinten verkippt. Wären die Probenhalter im Bereich der Stege eben, käme bei einer Verkipfung die Vorder- oder Hinterkante der Halter ins Bild des Schattenwurfdilatometers. Dadurch würden die Meßergebnisse verfälscht.

Im Superkanthalofen der TOM nimmt der Aufbau zum Auflastsintern mit dem Gewicht aus Al_2O_3 nahezu das gesamte Ofenvolumen ein. Dadurch

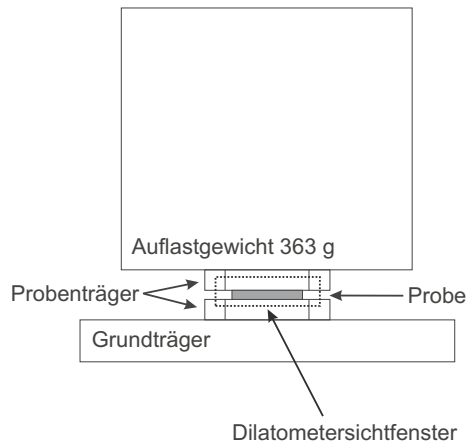


Abbildung 4.2: Aufbau zum Auflastsintern in der TOM.



Abbildung 4.3: Aufbau zum Auflastsintern in der TOM.

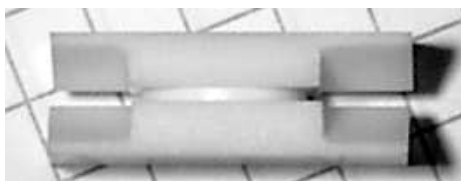


Abbildung 4.4: Probenhalter für das Auflastsintern.

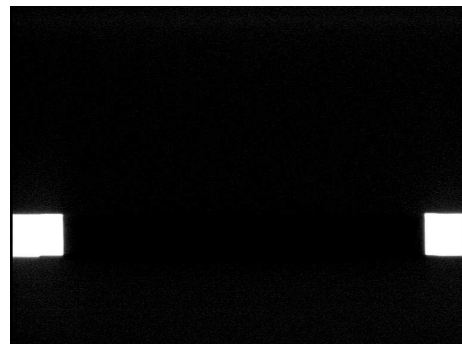


Abbildung 4.5: Sichtfenster des Dilatometers beim Auflastsintern.

ist beim Aufheizen die Temperaturverteilung in dem Aufbau ungleichmäßig. Während das Auflastgewicht von den Heizelementen stark aufgeheizt wird, erreicht die Wärmestrahlung der Heizelemente kaum den Spalt zwischen dem Auflastgewicht und dem Probenträger und damit die Probe. Zugleich verlangsamt das schwere Auflastgewicht durch seine Wärmekapazität den Temperatureausgleich zwischen dem Versuchsaufbau und Ofen. Auch hat die Konvektion des Ofengases einen Einfluß auf die außenliegenden Bauteile wie das Auflastgewicht oder den Probenträger, während sie die Probe und die Probenhalter nur wenig erreicht. Die ungleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Aufbaus wirkt sich auf die Abbildung im Dilatometer aus, da unterschiedlich heiße und damit auch unterschiedlich dichte Luftschichten entlang der Sichtachse des Dilatometers als optische Linse wirken. Diese thermischen und optischen Effekte wurden mit Hilfe von Kalibriermessungen bestimmt und bei der nachträglichen Auswertung der Dilatometerbilder berücksichtigt.

Die ungleichmäßige Temperaturverteilung in dem Superkanthalofen erforderte sorgfältige Temperaturkalibrierungen. Das im Superkanthalofen eingebaute Thermoelement befindet sich etwa auf der Höhe des Spaltes zwischen Auflastgewicht und Probenträger, ist aber weit aus der Ofenmitte zurückgezogen. Die von diesem Thermoelement angezeigte Temperatur unterscheidet sich von der tatsächlichen Temperatur in der Probe, so daß eine nachträgliche Korrektur durchgeführt werden mußte.

4.2.2 Bilderkennung

Das Dilatometer an der TOM war bisher auf die Erkennung der Abmessungen von scheibenförmigen Proben optimiert (siehe Kapitel 3.2). Für die Auflastsinterungen wurde die Bilderkennung erweitert. Neben der Erkennung der veränderten Geometrie des Aufbaus beherrscht die Dilatometer-Software jetzt eine zweidimensionale Bilderkennung und bestimmt die Probenbreite und die Probendicke direkt aus den digitalisierten Bildern. Die erweiterte Bilderkennung machte auch die Messung von Proben mit nicht-isotroper Schwindung überhaupt erst möglich.

Die Bilderkennung ist in den Abbildungen 4.6 bis 4.9 dargestellt. Zur besseren Darstellung sind die Bilder invertiert. Die Erkennung der Probe und damit die Bestimmung ihrer Dimensionen findet in zwei Schritten statt:

- Im ersten Schritt werden die horizontal verlaufenden Kanten der Probe gesucht, also ihre Dicke bestimmt. Auf dem Schattenbild aus dem Dila-

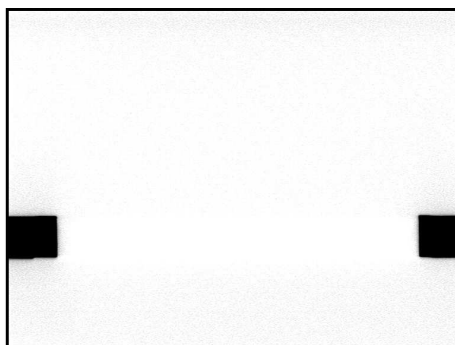


Abbildung 4.6: Invertiertes Dilatometerbild.

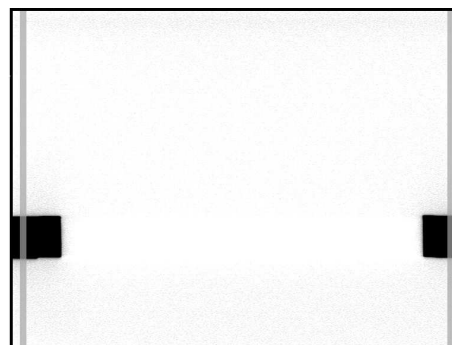


Abbildung 4.7: Detektion der horizontalen Kanten der Probe.

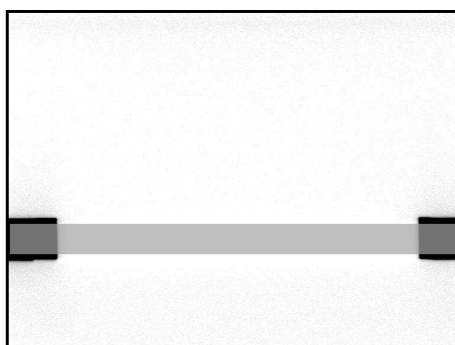


Abbildung 4.8: Detektion der vertikalen Kanten der Probe.

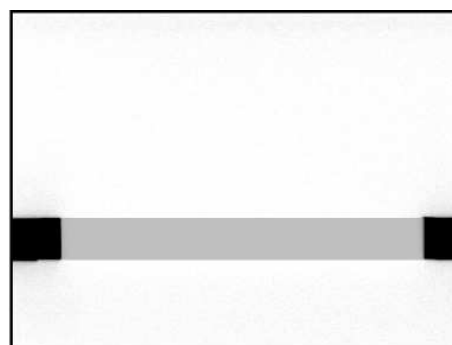


Abbildung 4.9: Erkannte Probe.

tometer sind die Kanten der Probe nicht zu erkennen, da sie direkt zwischen den Probenhaltern liegt. Statt der Kanten der Probe werden die erkennbaren horizontal verlaufenden Kanten der Probenhalter außen detektiert. Diese liegen mit den Kanten der Probe auf gleicher Höhe. Diese Kanten werden in schmalen Meßfenstern am linken und rechten Bildrand gesucht (Abbildung 4.7). Innerhalb dieses Meßfensters wird die Standardabweichung der Helligkeit aller Bildpunkte und daraus eine Schwelle für die Erkennung einer Kante bestimmt. Anschließend wird, am oberen Bildrand beginnend, in dem Meßfenster der Mittelwert der Helligkeit zeilenweise berechnet. Unterscheiden sich zwei aufeinander folgende Zeilen in ihrer gemittelten Helligkeit um mehr als die Schwelle, wird dort eine Kante identifiziert. Nachdem so die Ober- und Unterkante gefunden wurde, findet diese Detektion im rechten Bildteil in gleicher Weise statt. Die ermittelten Positionen der Kanten im linken und rechten Bildteil werden gemittelt. Auf diese Weise wird eine leichte Verkipfung der Probe ausgeglichen.

- Der zweite Schritt umfaßt die Suche nach den vertikal verlaufenden Kanten der Probe. Es wird hier also ihre Breite bestimmt. Dafür wird ein horizontal verlaufendes Meßfenster verwendet, dessen Lage von den im vorhergehenden Schritt bestimmten Ober- und Unterkanten der Probe abhängig ist (Abbildung 4.8). Innerhalb dieses Meßfensters findet die Kantendetektion wie oben beschrieben statt.

Mit den in beiden Schritten gefundenen Werten ist die Probe vermessen und ihre Anordnung im Raum bekannt (Abbildung 4.9).

4.2.3 Auswertung der Meßdaten

Zur Verarbeitung der Meßdatensätze mit Probenbreiten und -dicken wurden diese mit den Ergebnissen der Temperaturkalibrierung auf echte Temperaturen umgerechnet. Im nächsten Schritt erfolgte die eigentliche Auswertung der Daten. Dafür sind jeweils vier Meßdatensätze erforderlich:

- Auflastsinterung mit Meßprobe
- Auflastsinterung mit inerter Kalibrierprobe
- Freie Sinterung mit Meßprobe
- Freie Sinterung mit inerter Kalibrierprobe

Die Meßdaten der beiden Meßproben wurden mit den Meßdaten der inerten Proben kalibriert. Dabei wurden die optischen Effekte im Ofen und gleichzeitig auch die thermische Ausdehnung der Meßproben herausgerechnet. Aus der Differenz des Sinterverhaltens gleicher Proben bei der freien Sinterung und bei der Auflastsinterung wurde die „Lastinduzierte Verformungsrate“ berechnet. Diese ist also ein Maß für die Effekte bei der Sinterung, die alleine auf die Auflast zurückzuführen sind.

4.3 Wärmetransport in glasbildenden Schmelzen

4.3.1 Experimenteller Aufbau

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Schmelzen wurde der Aufbau für das freie Sintern in der TOM verwendet [Hofmann 1997]. Auf den Probenträger im Superkanthalofen wurde ein Tiegel aus Al_2O_3 mit einem Innendurchmesser von 30 mm, einer Bodenstärke von 1 mm und einer Wandhöhe von 30 mm gesetzt. In diesem Tiegel wurde im Superkanthalofen die glasbildende Schmelze erzeugt. Der Werkstoff Al_2O_3 weist dabei im Vergleich zu den glasbildenden Schmelzen eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit auf.

Das Pyrometer zur Messung des Temperaturverlaufs an der Probenrückseite im Superkanthalofen betrachtet durch den durchbohrten Probenträger die Unterseite des Tiegels und somit die Rückseite des aus geschmolzener Probe und Tiegel bestehenden Aufbaus. Der Innendurchmesser des Tiegels ist größer als der Durchmesser des auf die glasbildende Schmelze im Tiegel auftreffenden Laserstrahls (etwa 25 mm). Es findet folglich in der Probe auch Wärmetransport in radialer Richtung mit Abstrahlung durch die Tiegelwände statt. Wegen des sehr kleinen Meßflecks des Pyrometers an der Tiegelunterseite können diese Verluste jedoch vernachlässigt werden (siehe Kapitel 3.2). Es wird angenommen, daß in dem sehr kleinen Kernbereich der glasbildenden Schmelze über dem Meßfleck die Wärme nicht radial abfließt.

Weil der Tiegel den Blick des Dilatometers auf die glasbildende Schmelze abschirmt, ist die Messung der Schichtdicke der Probe über optische Dilatometrie nicht möglich. Die Probendicke unterhalb und oberhalb der Transformationstemperatur T_g wurde statt dessen aus der Dicke bei Raumtemperatur und den in einem Schubstangendilatometer nach DIN 52 328 bestimmten linearen Längenausdehnungskoeffizienten berechnet. Der Längenausdehnungs-

koeffizient oberhalb T_g wurde dabei über den dilatometrischen Erweichungspunkt hinaus extrapoliert. Das Dilatometer wurde auch zur Bestimmung der Transformationstemperatur nach DIN 52 324 eingesetzt [Scholze 1988].

4.3.2 Auswertung der Meßdaten

Die glasbildende Schmelze und der Tiegel bilden ein Mehrschichtsystem aus zwei hintereinandergeschalteten parallelen Schichten. Bei der Temperaturleitfähigkeitsmessung von Mehrschichtsystemen liefert die TOM den Verlauf der Temperatur an der Rückseite der untersten Schicht. Bei der Messung des Wärmetransports in glasbildenden Schmelzen wird die Wärme erst durch die Schmelze und dann durch den Tiegelboden geleitet, bis sie schließlich die Unterseite des Tiegelbodens erwärmt. Die dort erfaßten Meßdaten erlauben nur die Berechnung einer über alle Schichten gemittelte Temperaturleitfähigkeit.

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit einer der Schichten (z. B. der glasbildenden Schmelze) wird jedoch möglich, wenn die Temperaturleitfähigkeiten und andere Eigenschaften aller weiteren Schichten bekannt sind. Für diese Bestimmung wird eine Finite-Differenzen-Methode verwendet. Die einzelnen Schichten des Aufbaus werden ihrerseits mathematisch in zahlreiche dünne Schichten zerlegt. Ausgehend von der obersten Schicht wird nach Auftreffen des Laserimpulses der Transport von Wärme durch die mathematisch zerlegten Schichten simuliert. Der berechnete zeitabhängige Verlauf der Temperatur an der untersten Schicht muß bei richtiger Wahl der Berechnungsparameter dem in der TOM an der Unterseite der Probe gemessenen Temperaturverlauf entsprechen. Da alle Parameter außer der Temperaturleitfähigkeit einer Schicht bekannt sind, kann durch Optimierung dieses Parameters der berechnete Temperaturverlauf an den gemessenen Verlauf angepaßt werden. Der gemessene Verlauf wird zur Erhöhung der Genauigkeit über mehrere Messungen gemittelt.

Zur Auswertung der Meßdaten wird für jede Schicht bei jeder Meßtemperatur ihre Dicke, Dichte und Wärmekapazität benötigt. Diese Eigenschaften ändern sich mit der Temperatur und sind während der Temperaturleitfähigkeitsmessung nicht meßbar. Sie wurden daher berechnet. Bei einem Zweischichtsystem aus Al_2O_3 -Tiegel und einer glasbildenden Schmelze sind folgende Faktoren bekannt:

- Dicke des Tiegelbodens bei Raumtemperatur $d_{T,0}$
- Längenausdehnungskoeffizient des Tiegelmaterials α_T

- Dichte des Tiegelmaterials bei Raumtemperatur $\rho_{T,0}$
- Dicke der Glasprobe bei Raumtemperatur $d_{G,0}$
- Längenausdehnungskoeffizienten des Glases unterhalb und oberhalb der Transformationstemperatur α_{1G} und α_{2G}
- Dichte des Glases bei Raumtemperatur $\rho_{G,0}$
- Transformationstemperatur des Glases T_g

Aus diesen Faktoren können die gewünschten Daten berechnet werden. Die Dicke des Tiegelbodens d_T bei der Temperatur T (in Grad Celsius) ist:

$$d_T = d_{T,0} * (1 + (\alpha_T * (T - T_{RT}))) \quad (4.1)$$

mit T_{RT} = Raumtemperatur. Auf ähnliche Weise läßt sich die Dichte des Tiegelmateriail ρ_T bei der Temperatur T (in Grad Celsius) berechnen:

$$\rho_T = \rho_{T,0} * \left(\frac{1}{1 + (3 * \alpha_T * (T - T_{RT}))} \right) \quad (4.2)$$

Die Bestimmung der Wärmekapazität c_p des Tiegelmateriails in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt nach einer Gleichung des Typs:

$$c_p = a + b * T + c * T^{-2} \quad (4.3)$$

Die Werte für a , b und c für diese Berechnung können der Literatur entnommen werden [Salmang und Scholze 1982].

Mit ähnlichen Gleichungen erfolgt die Berechnung der Dicke und der Dichte der Glasschicht bzw. der glasbildenden Schmelze. Dabei muß beachtet werden, daß sich der Längenausdehnungskoeffizient von Glas oberhalb der Transformationstemperatur verändert. Da die Dicke der Glasschicht während der Messungen nicht bestimmt werden kann, wurde sie aus der Dicke bei Raumtemperatur berechnet. Die Veränderung des Volumens der glasbildenden Schmelze durch Benetzung der Tiegelwände wurde dabei vernachlässigt. Die Wärmekapazität des Glases bzw. der glasbildenden Schmelze wurde nach Sharp aus der Zusammensetzung berechnet [Scholze 1988].

4.4 Gasmischtechnik

Zur Simulation von industriellen Brennbedingungen wurde am Superkanthalofen der TOM eine Gasmischanlage installiert (siehe Abbildung 4.10 im Vergleich zu Abbildung 3.2). Sie besteht aus vier Durchflußmengenreglern für synthetische Luft, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff sowie einem im Verdampfer integrierten Durchflußmengenregler für Wasser. In dem elektrisch beheizten Verdampfer wird Wasser in das vorgemischte Trägergas dosiert eingebracht, um befeuchtete Gase herzustellen. Gesteuert werden die Durchflußregler und der Verdampfer von einem Digital-Auswertesystem. Dieses System steht über eine Schnittstelle mit einem PC in Verbindung. Alle Funktionen des Digital-Auswertesystems können über eine Kommunikationssoftware vom PC aus angesprochen werden. Dabei wird der aktuelle Status des Brennzyklus abfragt und nach einem vordefinierten Programm der Gasmischer passend einstellt.

Bei der Verwendung befeuchteter Atmosphären in der TOM bestand die Gefahr, daß an kalten Stellen an der Innenseite des Ofens Wasserdampf aus der Ofenatmosphäre kondensiert und sich so die Zusammensetzung der Atmosphäre verschiebt. Die acht nach außen führenden Flansche des Superkanthalofens (für eine Zeichnung siehe [Raether u. a. 1998]) und der gekühlte Ofenmantel stellen solche Temperatursenken dar. Der Superkanthalofen wurde deshalb in folgenden Punkten modifiziert:

- Die Kühlung des Ofenmantels erfolgte mit Kühlwasser aus dem Kreislauf des Instituts. Dieser externe Kreislauf wurde durch einen Kreislauf mit Temperierbad ersetzt, das Kühlwassertemperaturen zwischen 20 °C und 90 °C über eine elektrische Beheizung oder Kühlung ermöglicht. Die Kühlwasserschläuche des Superkanthalofens wurden gegen temperaturfeste Schläuche ersetzt. Bei Versuchen mit wasserdampfhaltiger Atmosphäre wurde die Ofenmanteltemperatur auf 80 °C eingestellt, also über die Kondensationstemperatur der eingestellten Wasserdampf-Gasmischungen.
- Zur Verringerung von Wärmeverlusten wurden die Außenwände des Superkanthalofens mit Isoliermaterial verkleidet.
- Der Superkanthalofen weist acht nach außen führende Flansche auf, die nicht vom Kühlwasser gekühlt (oder beheizt) werden können. Auch hier mußten ausreichende Temperaturen sichergestellt werden. Dafür wurden die Flansche mit elektrischen Heizschnüren umwickelt und nach außen mit Isoliermaterial thermisch isoliert.

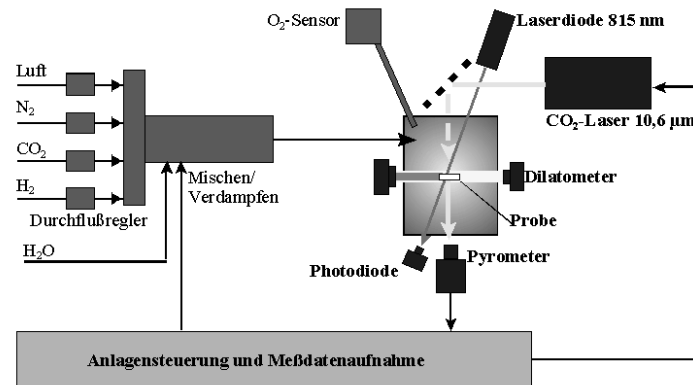


Abbildung 4.10: Gasmischtechnik an der Thermo-Optischen Meßanlage (TOM).

Die Zufuhr des gemischten Gases in den Superkanthalofen erfolgte über ein Rohr aus Al₂O₃, das durch einen Flansch von oben in den Ofenraum geführt wurde. Um eine punktuelle Abkühlung der Probe zu verhindern strömte das Gas dabei nicht direkt die Probe an. Alle Versuche wurden mit einer Gesamtgasdurchflußrate von 1 l/min durchgeführt.

Kapitel 5

Experimentelle Durchführung

5.1 Probenherstellung

Je nach verwendeter Meßmethode kamen für Versuche in der TOM zwei verschiedene Arten von Proben zum Einsatz. Für freie Sinterversuche und für das Auflastsintern wurden runde Proben von 10 mm Durchmesser und 1 mm Dicke hergestellt. Als Ausgangsmaterial lagen ungebrannte oder glühgebrannte isostatisch gepreßte Porzellanteller vor. Proben aus industriell gepreßten Tellern ermöglichen gegenüber der eigenen Herstellung von Proben aus Porzellanrohmasse eine größere Nähe zum Industrieprozeß. Bei der Formgebung der Porzellanteller entstehen jedoch bedingt durch den isostatischen Preßvorgang radiale Dichteunterschiede innerhalb der Preßlinge. Um trotzdem homogene Proben mit gleichbleibenden Eigenschaften zu erhalten, wurden diese in konstantem Abstand von der Tellermitte aus den Tellern mit Kernlochbohrern herausgebohrt. Die glühgebrannten Porzellanteller wiesen dafür eine ausreichende Festigkeit auf. Dagegen mußten die ungebrannten Teller zunächst in flüssigem Stickstoff abgekühlt („eingefroren“) werden, um beim Bohren nicht zu zerbrechen. Mit Schleifpapier wurden die Proben anschließend auf die gewünschte Dicke von etwa 1 mm heruntergeschliffen, wobei durch die Art des Halters dabei nahezu planparallele Oberflächen entstanden. Die Oberflächen der Proben wurden dann mit Schleifpapier der Körnung 600 geglättet. Bis zur Messung in der TOM wurden die Proben bei 110 °C aufbewahrt, um schon vorhandene Luftfeuchtigkeit aus den porösen Proben auszutreiben und die Aufnahme neuer Feuchtigkeit zu verhindern.

Für die Untersuchung des Wärmetransportes in Schmelzen wurden glasige Proben aus ihren Rohstoffen in Platintiegeln erschmolzen, abgegossen und

entspannt. Aus den blasenfreien Gläsern wurden mit einem Kernlochbohrer Proben mit 31 mm Durchmesser entnommen und auf eine Dicke von 1 mm geschliffen. Diese Proben paßten genau in einen in der TOM verwendeten Tiegel aus Al_2O_3 .

5.2 Freies Sintern mit Messung der Temperaturleitfähigkeit

Die aus den Versuchen zum freien Sintern mit gleichzeitiger Messung der Temperaturleitfähigkeit ermittelten Daten dienen zum Aufbau des Kinetic Field von Porzellan und der Berechnung der Temperaturgradienten im sinternenden Körper. Zu diesem Zweck wurden im Superkanthalofen der TOM ungebrannte und glühgebrannte Porzellanproben bei fünf verschiedenen konstanten Aufheizraten zwischen 1 K/Min und 20 K/Min bis etwa 1400 °C erhitzt. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit erfolgte dabei dynamisch mit etwa 2 Messungen pro Minute. Zum Aufbau eines Kinetic Field waren erforderlich:

- Jeweils eine Temperaturkalibrierung pro Aufheizrate, die durch Messungen an drei Punkten durchgeführt wurde. Als charakteristische Temperaturen dienen dabei die Schmelzpunkte von Silber, Gold und Platin. Das Aufschmelzen von kleinen Drähten aus diesen Metallen an der Probenposition wurde mit dem Dilatometer des Superkanthalofens beobachtet. Als Schmelzpunkt wurde die gemittelte Temperatur zwischen ersten Aufschmelzerscheinungen und dem Halbkugelpunkt bezeichnet.
- Jeweils eine Messung pro Aufheizrate mit den Meßproben.
- Jeweils eine Messung pro Aufheizrate mit gebrannten Kalibrierproben, bei denen keine Sinterung mehr stattfindet.

Dadurch waren pro Kinetic Field mindestens 25 Messungen im Superkanthalofen notwendig. Da keine Auswirkung unterschiedlicher Atmosphären auf die Temperaturverhältnisse im Superkanthalofen festzustellen waren, wurden die Kalibrierversuche unter Stickstoff durchgeführt. Die Messungen selbst erfolgten unter verschiedenen Atmosphären (siehe Kapitel 5.5).

5.3 Auflastsintern

Im Vorfeld von Auflastsinterversuchen im Superkanthalofen der TOM sind pro Aufheizrate zwei Kalibrierungen erforderlich (siehe Kapitel 4.2.1). Zur Temperaturkalibrierung wurden Schmelzversuche mit Metallen und Salzen durchgeführt. Dafür wurde eine durchbohrte Probe von etwa 3 mm Dicke verwendet, in deren Bohrung eine kleine Menge Golddraht oder ein Salzkristall aus Natriumchlorid oder Kaliumnitrat eingesetzt wurde. Während diese Probe mit dem kompletten Aufbau zum Auflastsintern mit konstanten Aufheizraten erwärmt wurde, konnte das Aufschmelzen des Materials mit dem Dilatometer beobachtet werden (siehe Abbildungen 5.1 und 5.2). Für jede später bei einer Messung verwendete Aufheizrate wurde eine eigene Temperaturkalibrierung durchgeführt.

Zur Kalibrierung der optischen Effekte wurde eine dichte Probe aus einem Material mit bekanntem Wärmeausdehnungskoeffizienten (SiC der Firma Haldenwanger) vermessen, die bei Erwärmung nicht erweicht. Da auch hier die Aufheizrate einen Einfluß auf die Temperaturverteilung im Aufbau hat, mußte für jede in einer Messung verwendete Aufheizrate im Vorfeld eine optische Kalibrierung durchgeführt werden. Nachdem die Wärmeausdehnung der Kalibrierprobe herausgerechnet wurde, stand dann für jede Aufheizrate und jede Temperatur ein Datensatz von Probenbreite und Probendicke zur Kalibrierung zur Verfügung.

Für die Messungen wurde die Probe mit den Probenhaltern wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben in den Ofen eingebaut. Die Auflageflächen der Probenhalter, nicht aber ihre äußeren abgeschrägten Bereiche, wurden vor dem Einbau mit einer Bornitridsuspension beschichtet. Dadurch sollte ermöglicht werden, daß die Probe sich frei auf dem Probenhalter bewegen kann und ihre Ausdehnung oder Kontraktion durch Reibung an den Probenhaltern möglichst wenig behindert wird.

Die Auswertung der Bilder vom Auflastsintern ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Neben der Auswertung während des laufenden Versuchs wurden Aufnahmen des Versuchsaufbaus in kurzen Abständen zur Archivierung und späteren Auswertung abgespeichert.

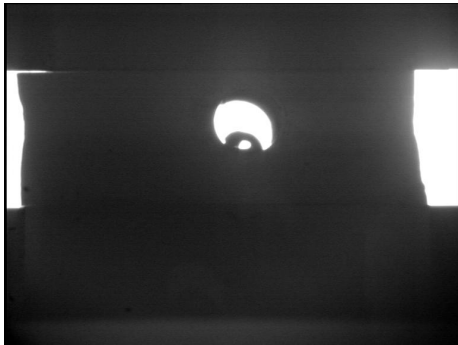


Abbildung 5.1: Golddraht im Aufbau zur Temperaturkalibrierung beim Auflastsintern.



Abbildung 5.2: Aufgeschmolzener Golddraht.

5.4 Wärmetransport in glasbildenden Schmelzen

Es wurden zwei glasbildende Schmelzen *D1* und *D3* hergestellt und untersucht (Tabelle 5.1). Die glasbildende Schmelze *D1* entspricht in ihrer chemischen Zusammensetzung der glasbildenden Schmelze im Porzellan, wenn die Hälfte des Quarzes aus dem Porzellanversatz in der glasbildenden Schmelze aufgelöst ist. Die Zusammensetzung der glasbildenden Schmelze *D1* entspricht also etwa der der Glasphase im Porzellan nach dem Brand. Der gleichzeitig in der glasbildenden Schmelze im Porzellan eingelagerte Mullit wurde dabei in die Zusammensetzung der glasbildenden Schmelze *D1* eingerechnet. In der Schmelze *D3* liegt im Vergleich dazu kein Al_2O_3 vor, so daß die Bildung und Ausscheidung von Mullit beim Aufheizen der glasbildenden Schmelze nicht möglich ist. Diese Schmelze entspricht in ihrer Zusammensetzung also der glasbildenden Schmelze im Porzellan ohne den darin eingelagerten Mullit. Die Berechnung der Zusammensetzungen erfolgte in Anlehnung an [Becker u. a. 2000].

Aus den zu untersuchenden glasbildenden Schmelzen wurden Gläser hergestellt und mit einem Schubstangendilatometer ihre Transformationstemperatur T_g , die linearen Längenausdehnungskoeffizienten unterhalb und oberhalb T_g und die dilatometrische Erweichungstemperatur bestimmt.

Die Proben der zu untersuchenden Gläser wurden wie in Kapitel 5.1 beschrieben hergestellt. Die Schmelze *D1* war bis 1400 °C so viskos, daß sie in der TOM wie eine normale, frei sinterende Probe mit gleichzeitiger Messung der Temperaturleitfähigkeit (siehe Kapitel 5.2) untersucht werden konnte.

Bezeichnung	Zusammensetzung [Massen-%]						Dichte [g/cm ³]
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	
D1	58,50	34,78	1,73	4,12	0,54	0,33	2,21
D3	74,69	0	6,51	15,51	2,03	1,24	2,42

Tabelle 5.1: Zusammensetzungen der untersuchten glasbildenden Schmelzen und ihre gemessenen Dichten bei Raumtemperatur.

Die glasbildende Schmelze *D3* war dagegen bei hohen Temperaturen niedrigviskos. Sie wurde zunächst in einem Al₂O₃-Tiegel so erschmolzen, daß sich nach der Abkühlung eine Glasschicht von etwa 1 mm Dicke auf dem Tiegelboden ergab. Von diesem Aufbau wurde in der TOM unter stehender Luftatmosphäre die Temperaturleitfähigkeit gemessen. Beim Aufheizen für die anschließende Messung erweichte mit zunehmender Temperatur das Glas wieder und es entstand eine glasbildende Schmelze. Diese benetzte jedoch die Tiegelwände, so daß sich die Schichtdicke der glasbildenden Schmelze während des Aufheizens veränderte. Es war durch den Aufbau bedingt aber nicht möglich, während der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit die Schichtdicke der glasbildenden Schmelze zu erkennen. Zur Messung wurde der Tiegel mit der glasbildenden Schmelze auf die Meßtemperatur aufgeheizt und zur Temperaturvergleichmäßigung 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde zehnmal in kurzer Folge die Temperaturleitfähigkeit gemessen. Zur Erhöhung der Qualität der Auswertung wurden später diese Temperaturmeßkurven gemittelt (siehe Kapitel 4.3.2). Direkt im Anschluß an die letzte Messung wurde der Tiegel so schnell wie möglich abgekühlt und damit die Schichtdicke der glasbildenden Schmelze zum Meßzeitpunkt eingefroren. Im abgekühlten Zustand konnte die Schichtdicke gemessen und mit den bereits bestimmten Wärmeausdehnungskoeffizienten auf die Schichtdicke bei der Meßtemperatur umgerechnet werden.

Von der glasbildenden Schmelze *D1* liegen somit Daten für die Temperaturleitfähigkeit zwischen 600 °C und 1400 °C in Schritten von 100 K vor. Von der glasbildenden Schmelze *D3* wurde die Temperaturleitfähigkeit bei Raumtemperatur und bei 1400 °C bestimmt.

5.5 Gasmischtechnik

Die Sinterversuche im Superkanthalofen der TOM wurden unter fließender synthetischer Luft (20 Vol-% Sauerstoff, Durchfluß 800 ml/min) oder unter

fließender gemischter Gasatmosphäre durchgeführt. Die gemischten Gasatmosphären trugen zu Versuchsbedingungen bei, die dem industriellen Brennprozeß möglichst ähnlich sind. Dafür mußte zunächst die Atmosphäre in einem industriellen Brennprozeß gemessen werden. Die Übertragung der gemessenen Atmosphären auf den Superkanthalofen der TOM und die Installation von Meßtechnik zur Kontrolle der Atmosphären stellten die folgenden Schritte dar.

Zur Bestimmung der Gasatmosphäre in industriellen Brennprozessen wurde die Gaszusammensetzung in einem Glattbrand-Brenntischofen zum Porzellanbrand vermessen. Dazu wurde eine ZrO_2 -Sauerstoffmeßsonde der Firma Zirox, Greifswald, auf einem der Brenntische so montiert, daß sie von unten in den Besatz ragte. Aus dem gemessenen Sauerstoffkonzentrations-Temperatur-Profil und der Zusammensetzung des Ofenbrennstoffs wurden die Konzentrationen von CO , CO_2 , H_2 und H_2O im Ofenraum in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet.

Für die Laborversuche im Superkanthalofen der TOM wurden die in Tabelle 5.2 beschriebenen Ofenatmosphären verwendet. Der gesamte Gasdurchfluß betrug dabei etwa 800 ml/min.

Zur Kontrolle der eingestellten Atmosphären dienten ein Feuchtesensor in der Abgasleitung und eine ZrO_2 -Sonde direkt im Ofenraum. Die Abgasleitung und der Feuchtesensor selber wurden elektrisch beheizt, um Kondensation von Feuchtigkeit zu verhindern. Die ZrO_2 -Sonde wurde durch einen Ofenflansch von unten in den Superkanthalofen der TOM eingebaut. Sie ermöglichte die Bestimmung der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration in unmittelbarer Nähe der Probe.

5.6 Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan

Mit dem Modell von Ondracek [Ondracek 1974] wurde die Wärmeleitfähigkeit von Porzellan im letzten Stadium der Sinterung aus den Wärmeleitfähigkeiten und Volumenanteile der Einzelkomponenten berechnet. Im letzten Stadium der Sinterung liegt im Porzellan eine glasbildende Schmelze vor, in der Mullit und Quarzkristallite eingelagert sind (siehe Kapitel 3.5). Die Quarzkristallite lösen sich bei der Sinterung nach und nach in der glasbildenden Schmelze auf. Bei den Berechnungen wurden zwei Gefügestände simuliert:

- **Simulationsrechnung A:** Zunächst wurde die glasbildende Schmelze im letzten Stadium der Sinterung von Porzellan simuliert. Diese bestehend aus einem Durchdringungsgefüge von Mullit und einlagerungsfreier glasbildender Schmelze. Die ebenfalls in der glasbildenden Schmelze im Porzellan eingelagerten Quarzkristallite blieben dabei unberücksichtigt. Die Parameter dieser Simulationsrechnung zeigt Tabelle 5.3.

Die Wärmeleitfähigkeiten der glasbildenden Schmelze im Porzellan $D1$ (Gesamtsystem) und der einlagerungsfreien glasbildenden Schmelze $D3$ wurden durch Messungen in der TOM bei 1400 °C bestimmt. Damit blieben die Wärmeleitfähigkeit des Mullits bei 1400 °C und der Volumenanteil des Mullits in dem Gesamtsystem als die bei der Simulationsrechnung zu variierenden Parameter.

Durch wiederholtes Berechnen der resultierenden Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze $D1$ (unter Verwendung von unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten und Volumenanteilen des Mullits) und Vergleich der berechneten mit der im Vorfeld gemessenen Wärmeleitfähigkeit von $D1$ wurden die Wärmeleitfähigkeit und der Volumenanteil des Mullits in der glasbildenden Schmelze $D1$ ermittelt.

- **Simulationsrechnungen B und C:** Als Gesamtsystem wurde anschließend das Porzellan im letzten Stadium der Sinterung bei 1400 °C simuliert. In diesem Stadium liegen die zwei Phasen Quarz und glasbildende Schmelze mit eingelagertem Mullit $D1$ in einem Einlagerungsgefüge vor. Bei den Simulationsrechnungen wurden die Wärmeleitfähigkeit des Quarzes und der glasbildenden Schmelze mit eingelagertem Mullit $D1$ sowie der Volumenanteil des Quarzes bei den Berechnungen verändert. Auch hier war die Wärmeleitfähigkeit des simulierten Gesamtsystems Porzellan durch Messungen bekannt, so daß die drei Parameter der Simulationsrechnungen durch rekursive Anpassung und Vergleich der berechneten Wärmeleitfähigkeiten mit dem gemessenen Wert bestimmt werden konnten (siehe Tabelle 5.4).

Die Simulationsrechnungen beruhen auf folgenden Werkstoffdaten:

- Die Temperaturleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze mit eingelagertem Mullit $D1$ bei 1400 °C, experimentell bestimmt in der TOM.
- Die Wärmeleitfähigkeit von Quarz. In der Literatur liegen Werte für die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 °C und 800 °C parallel und senkrecht zur kristallographischen c -Achse im Quarz vor [Clauser und Huenges 1995]. Entsprechend der Kristallstruktur wurde eine Wärmeleitfähigkeit für ungerichtete Wärmeleitung im Quarz aus dem einfach gewichteten Wert

Temperatur [°C]	Atmosphärenbestandteile [Vol-%]			
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
bis 200	80	20	0	0
200–1050	73	3	8	16
1050–T _{max}	73	0	9	18
Beim Abkühlen	80	20	0	0

Tabelle 5.2: Ofenatmosphären im Superkanthalofen der TOM.

Durchdringungs- gefüge	Name der Phase	Vol.-Anteil [Vol-%]	Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
Phase 1	Mullit	var. (30–40)	var. (3,0–4,0)
Phase 2	Einlagerungsfreie glas- bildende Schmelze <i>D3</i>		konst. (0,98)
Gesamtsystem	Glasbildende Schmelze im letzten Stadium der Porzellansinterung <i>D1</i>		berechnet und exper. bestimmt

Tabelle 5.3: Parameter der Simulationsrechnung A (glasbildende Schmelze im sinternden Porzellan bei 1400 °C).

Einlagerungs- gefüge	Name der Phase	Vol.-Anteil [Vol-%]	Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
Hauptphase	<i>D1</i>		B: var. (1,1–2,1) C: konst. (1,64)
Einlagerungsphase	Quarz	var. (20–40)	B: konst. (3,0) C: var. (2,5–3,4)
Gesamtsystem	Porzellan		berechnet und exper. bestimmt

Tabelle 5.4: Parameter der Simulationsrechnungen B und C (sinterndes Porzellan bei 1400 °C).

für die Wärmeleitfähigkeit parallel zur c-Achse und dem zweifach gewichteten Wert für die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur c-Achse berechnet.

Oberhalb von etwa 500 °C steigt die Wärmeleitfähigkeit von Quarz an, da ab dieser Temperatur zusätzlich zur Wärmeleitung auch noch Wärmestrahlung als Wärmetransportmechanismus im Quarz auftritt [Clauser und Huenges 1995]. Für die Berechnungen wurde der reine Beitrag der Wärmeleitung zur Wärmeleitfähigkeit bei 1400 °C benötigt, also ohne Strahlungsbeitrag. In Anlehnung an Darstellungen in [Salmang und Scholze 1982] und [Kingery u. a. 1976] wurde die Wärmeleitfähigkeit von Quarz ohne Strahlungsbeitrag bei 1400 °C gleich der Wärmeleitfähigkeit von Quarz bei 500 °C (3 W/m²*K) angenommen, da bei der niedrigen Temperatur kein Strahlungsbeitrag vorliegt und sich der Beitrag der Wärmeleitung zur Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur nur wenig ändert.

- Die Temperaturleitfähigkeit von Porzellan während der Sinterung als Funktion der Temperatur und der Haltezeit bei der Maximaltemperatur, experimentell bestimmt in der TOM.

Da Wärmeleitfähigkeiten in den Simulationsrechnungen verwendet wurden, wurden Temperaturleitfähigkeiten in Wärmeleitfähigkeiten umgerechnet (siehe Kapitel 3.1). Die dafür notwendigen Wärmekapazitäten der kristallinen Komponenten (Quarz und 3-2-Mullit) bei 1400 °C wurden der Literatur entnommen [Salmang und Scholze 1982], die der glasbildenden Schmelzen *D1* und *D3* wurden aus deren Zusammensetzungen berechnet [Scholze 1988].

Die ebenfalls zur Umrechnung von Temperatur- in Wärmeleitfähigkeit benötigten Dichten bei 1400 °C wurden aus den Dichten bei Raumtemperatur und den Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnet. Diese Daten wurden experimentell bestimmt oder der Literatur [Salmang und Scholze 1982] entnommen. Die Dichten bei Raumtemperatur wurden mit Hilfe der Wärmeausdehnungskoeffizienten auf Werte bei 1400 °C umgerechnet. Bei der glasbildenden Schmelze *D1* wurde dabei eine experimentell bestimmte Porosität von 5 % in der Probe zur Dichtebestimmung berücksichtigt.

Da Dichte und die Wärmekapazität von Porzellan bei 1400 °C nicht bekannt waren, wurden diese Eigenschaften aus den Eigenschaften der Porzellanbestandteile berechnet. Dabei wurde die Wärmekapazität auf die Massenanteile und die Dichte auf die Volumenanteile der Bestandteile normiert. Als Zusammensetzung wurde die typische Zusammensetzung gebrannten Porzellans mit 20 Gew-% Quarz, 30 Gew-% Mullit und 50 Gew-% Glasphase angenommen.

Kapitel 6

Ergebnisse

6.1 Freies Sintern

Um bei allen Schwindungsuntersuchen zunächst eine mögliche Anisotropie im Schwindungs- und damit Sinterverhalten der Porzellanmasse auszuschließen, wurde mit der erweiterten Bildauswertung des Dilatometers der TOM neben der Probenbreite auch die Probendicke beim freien, unbelasteten Sintern im Kanthalofen beobachtet. Die als normierter Quotient von Probendicke zu Probenbreite bestimmte Anisotropie bei der freien Sinterung von ungebrannten Porzellanproben unter synthetischer Luft zeigt Abbildung 6.1. Die maximale Anisotropie beträgt etwa 3 %, unterhalb 1300 °C nur etwa 1 %. Die detektierte Abweichung der Probendicke vom isotropen Verhalten beträgt somit zwischen 10 und 30 μm .

Diese gemessene Anisotropie der Schwindung bei der freien Sinterung von Porzellan liegt in der Ungenauigkeit der Dickenmessung des optischen Dilatometers begründet. Im Vergleich zur Bestimmung der Probenbreite wird die Messung der Probendicke durch leichte Verformung der Probe und durch vertikale Verschiebung des Aufbaus stark beeinflusst [Raether u. a. 2001]. Da eine Vorzugsrichtung der Sinterung von Porzellan als stark heterogenes Material nicht plausibel erscheint, wurde die gemessene Anisotropie vernachlässigt und auf zusätzliche Messung der Probendicken verzichtet.

Für das Kinetic Field von Porzellan wurde eine Serie von Messungen der Probendimensionen und der Temperaturleitfähigkeiten bei verschiedenen konstanten Aufheizraten unter synthetischer Luft durchgeführt (siehe Kapitel 5.2). In Abbildung 6.2 ist die relative Probenbreite als Funktion der Tempe-

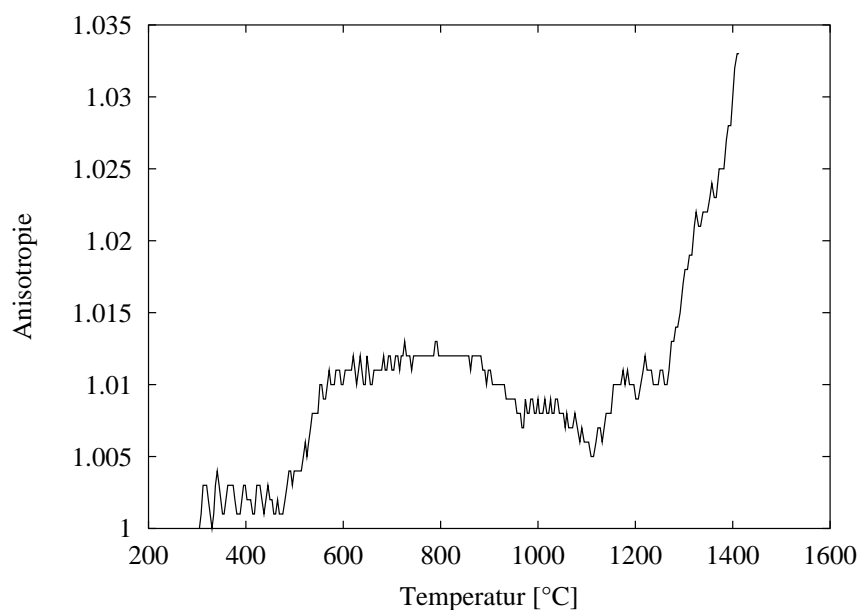


Abbildung 6.1: Anisotropie beim der Sinterung von Porzellan in der TOM (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

ratur bei den untersuchten Aufheizraten dargestellt. Die Probenbreiten wurde auf die Breiten der jeweiligen Proben bei Raumtemperatur normiert. Im Vergleich zu der Schwindungskurve von ungebranntem Porzellan ist in Abbildung 6.2 bis zu einer Temperatur von etwa 1000 °C keine Schwindung zu erkennen. Dies liegt darin begründet, daß für diese Versuche vorgebranntes („glühgebranntes“) Material verwendet wurde, bei dem die Reaktionen bis etwa 980 °C bereits vorweggenommen sind. Die Schwindung des Porzellans beginnt, abhängig von der Aufheizrate, bei Temperaturen von etwa 1050 °C, wobei die Probe mit der geringsten Aufheizrate bei der niedrigsten Temperatur zu schwinden beginnt. Alle Schwindungskurven zeigen einen Wendepunkt bei etwa 1200 °C. Im Bereich oberhalb 1400 °C geht die Schwindung in eine Ausdehnung über. Die Gesamtschwindung beträgt bei allen Proben etwa 11 %.

Aus den Schwindungsmessungen läßt sich durch Normierung an gemessenen Dichten von ungebrannten und gebrannten Proben die Entwicklung der Dichte während der Sinterung berechnen (Abbildung 6.3). Da die Dichte aus der Probenbreite berechnet wurde, ähneln sich die Effekte. Auch der Anstieg der Dichte beginnt bei zunehmender Aufheizrate erst mit höherer Temperatur. Besser als in Abbildung 6.2 ist zu erkennen, daß die Steigung der Kurven mit zunehmender Aufheizrate abnimmt.

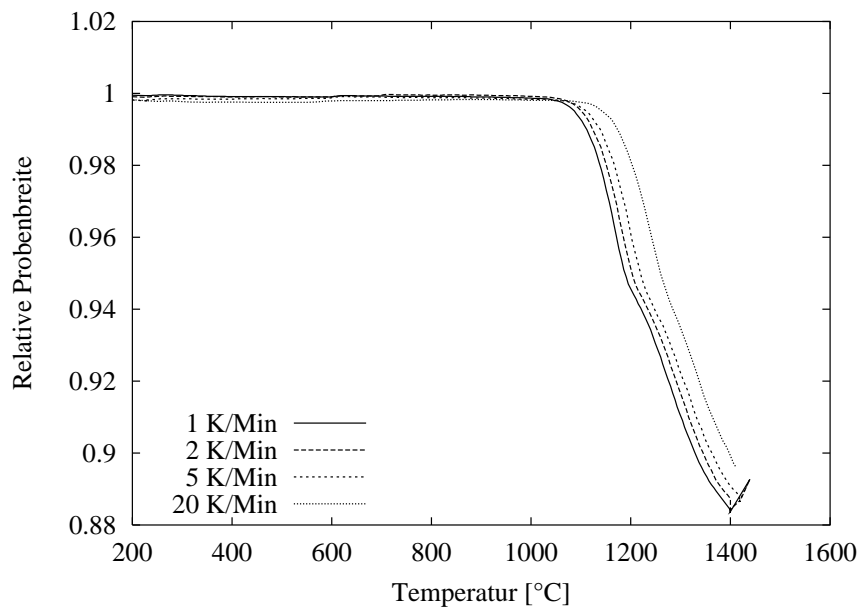


Abbildung 6.2: Relative Probenbreite bei der Sinterung von Porzellan bei verschiedenen Aufheizraten (Atmosphäre: synthetische Luft).

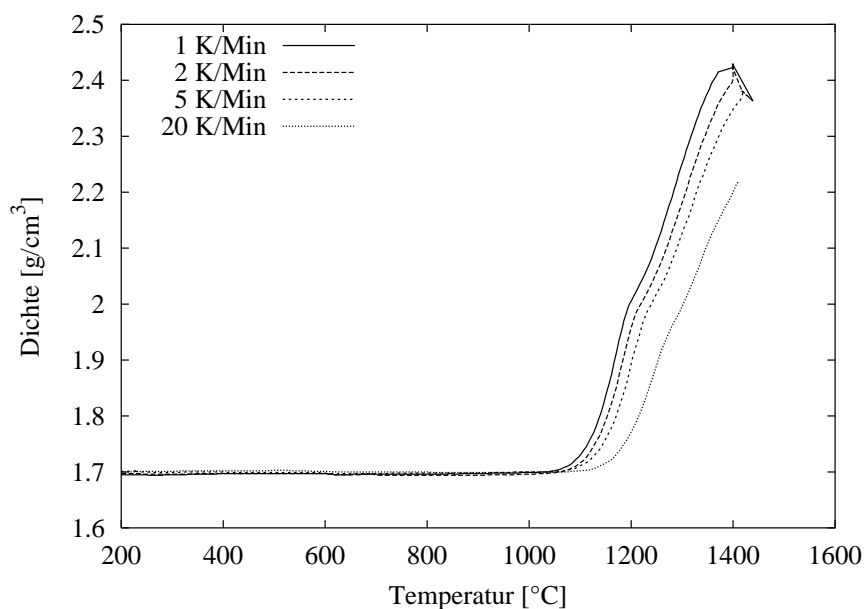


Abbildung 6.3: Berechnete Dichte bei der Sinterung von Porzellan bei verschiedenen Aufheizraten (Atmosphäre: synthetische Luft).

Das Kinetic Field von Porzellan (Abbildung 6.4) wurde aus den Daten der Abbildung 6.3 erstellt. Es enthält die Darstellung der logarithmierten Verdichtungsrate oder Verdichtungsgeschwindigkeit $\log d\rho/dt$ über der inversen Temperatur $1/T$ für verschiedene Aufheizraten. Die Verdichtungsgeschwindigkeiten nehmen mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum bei einer Dichte von etwa $1,9 \text{ g/cm}^3$ zunächst zu und zeigen dann ein Minimum entsprechend dem Wendepunkt in Abbildung 6.3. Anschließend steigen sie bis zu einem Maximum bei einer Dichte von etwa $2,2 \text{ g/cm}^3$ wieder an, um gegen Ende der Sinterung bei Temperaturen oberhalb $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ stark abzunehmen. Dabei ist die Verdichtungsgeschwindigkeit in dem Maximum bei niedrigerer Dichte höher als in dem Maximum bei höherer Dichte. Auf den Kurven sind die Punkte gleicher Dichte von $1,9 \text{ g/cm}^3$ bis $2,3 \text{ g/cm}^3$ markiert und durch angefüttete Isodensity-Geraden (siehe Kapitel 3.4) miteinander verbunden. Die Punkte gleicher Dichte liegen dabei nicht immer genau auf den Kurven der Verdichtungsgeschwindigkeit. Die Ursache dafür ist, daß die Punkte gleicher Dichte an stärker geglätteten Daten bestimmt wurden als für die Darstellung der Kurven verwendet wurden. Die Steigungen der Isodensity-Geraden sind ähnlich.

Direkt aus den Steigungen der Isodensity-Geraden können die Aktivierungsenergien der Sinterung ermittelt werden. Sie sind in Abbildung 6.5 über der Dichte aufgetragen. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus den Meßfehlern des Dilatometers der TOM und der Probandichten, der Mittelwertbildung und Differentiation zum Kinetic Field und der Ungenauigkeit des Fits der Isodensity-Geraden im Kinetic Field. Mit zunehmender Dichte, also bei höheren Sintertemperaturen, nimmt die Aktivierungsenergie der Sinterung geringfügig ab. Die etwas geringere Aktivierungsenergie bei einer Dichte von 2 g/cm^3 ist unter Berücksichtigung der Fehlerbalken nicht signifikant.

Gleichzeitig mit der Messung der Probenbreite bei verschiedenen Aufheizraten wurde die Temperaturleitfähigkeit bestimmt (Abbildung 6.6). Der Verlauf und die Staffelung der Kurven ist denen der Dichte sehr ähnlich. In Abbildung 6.7 sind zum Vergleich Temperaturleitfähigkeit und Dichte gegen die Temperatur für eine Aufheizrate von 2 K/Min aufgetragen. Die Temperaturleitfähigkeit und die Dichte steigen bei der gleichen Temperatur an und verändern sich zwischen $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Maximaltemperatur in ähnlichem Maße.

Die Ähnlichkeit, die die beiden Verläufe von Temperaturleitfähigkeit und Dichte aufweisen, wird bei der Auftragung gegeneinander deutlich (Abbildung 6.8). Diese Darstellung des gemittelten Verlaufs der Temperaturleitfä-

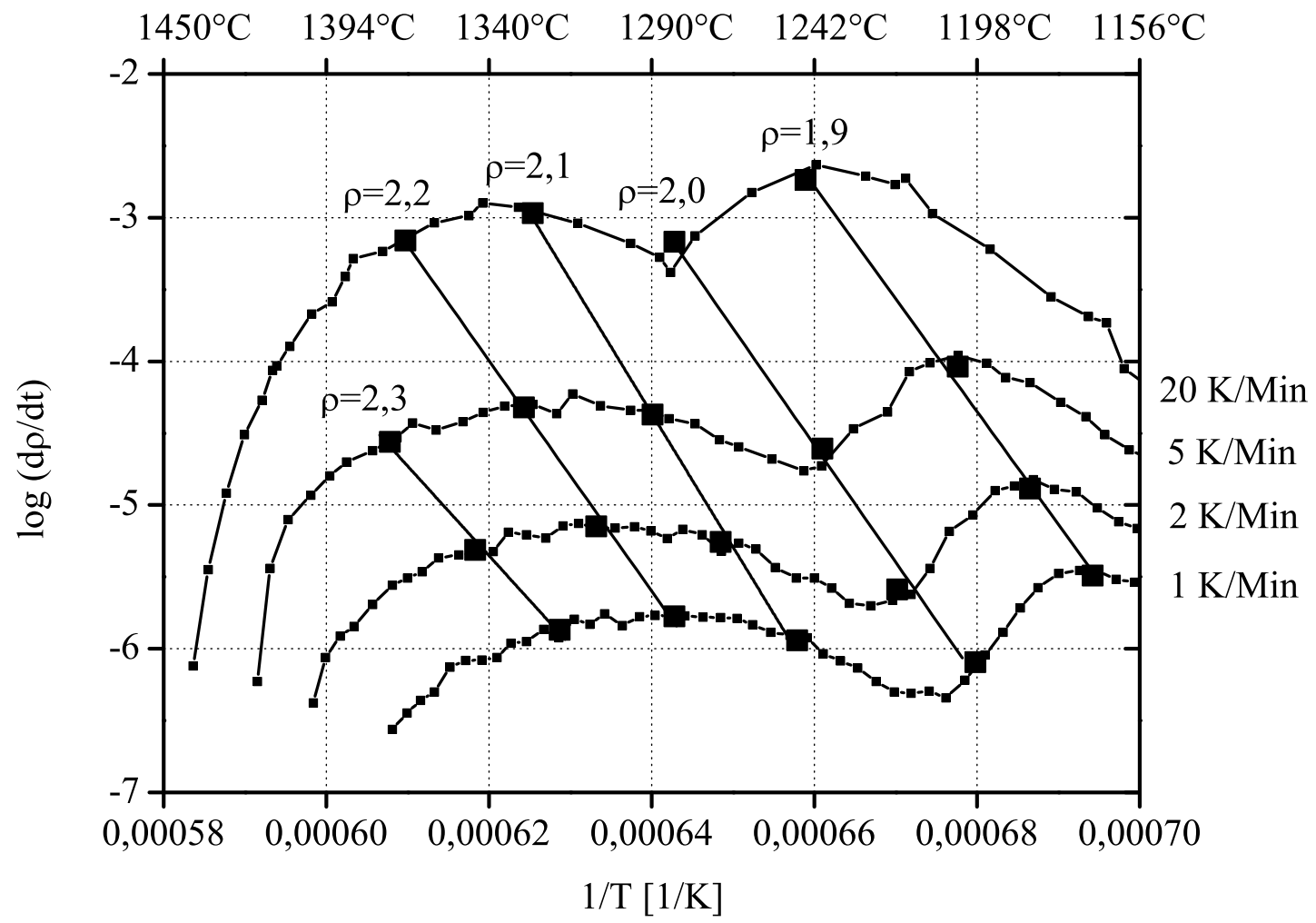


Abbildung 6.4: Kinetic Field von Porzellan (Atmosphäre: synthetische Luft).

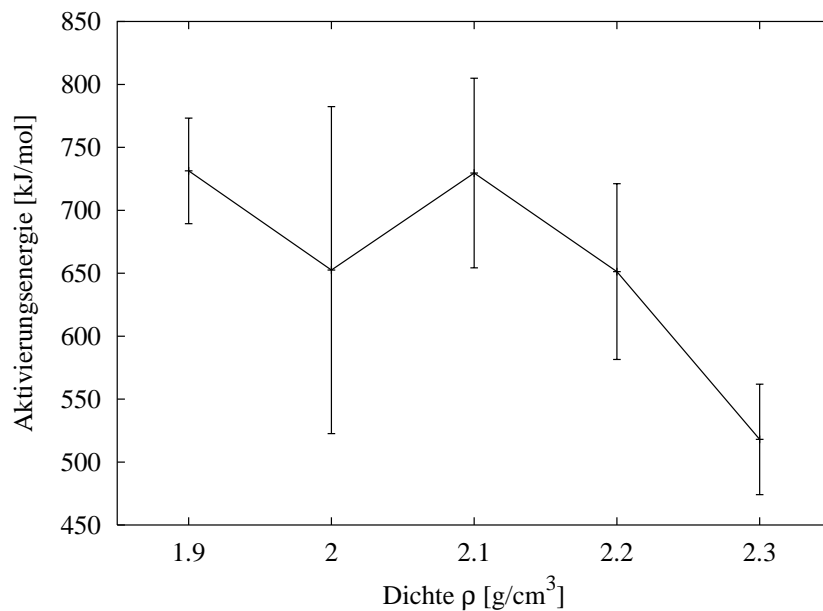


Abbildung 6.5: Aktivierungsenergie bei der Sinterung von Porzellan als Funktion der Dichte (Atmosphäre: synthetische Luft).

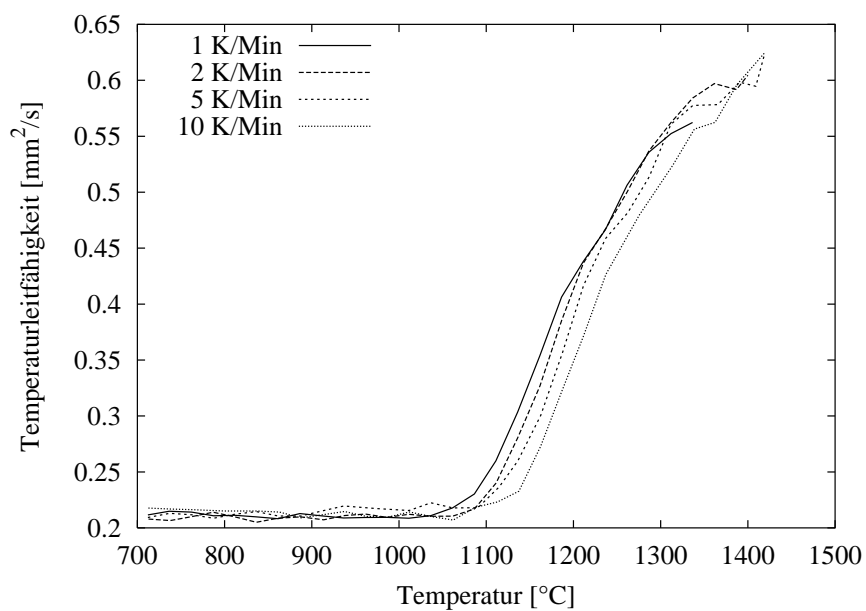


Abbildung 6.6: Temperaturleitfähigkeit bei der Sinterung von Porzellan bei verschiedenen Aufheizraten (Atmosphäre: synthetische Luft).

higkeit über der Dichte heißt „Masterkurve“. Sie stellt den Zusammenhang zwischen den Gefügeeigenschaften des Materials (ausgedrückt durch die Temperaturleitfähigkeit) und der Sinterkinetik (ausgedrückt durch die Dichte) her [Su und Johnson 1996]. Die Masterkurve enthält die Aussage, nach welchen Mechanismen und in welchen Schritten die Sinterung abläuft. Zur Berechnung der Temperaturverteilung in Bauteilen ist der Zusammenhang von Temperaturleitfähigkeit und Dichte von großer Bedeutung. Im Falle von Porzellan zeigt die Masterkurve einen monotonen Anstieg.

Aus den Daten, die die Entwicklung der Dichte mit der Temperatur und der Aufheizrate (Kinetic Field) sowie die Entwicklung der Temperaturleitfähigkeit mit der Dichte (Masterkurve) beschreiben, wurden mit der Methode der Finiten Differenzen die Dichte- und Temperaturgradienten im Inneren eines sinternden Bauteils berechnet. Dafür wurde ein Körper mit einer Breite und Höhe von $x = y = 10$ cm angenommen, der an der Stirnfläche ($z=0$) mit einer konstanten Aufheizrate beaufschlagt wird. Die Gradienten wurden in Richtung der z -Achse berechnet. Das Bauteil wurde dazu mathematisch in Schichten zerlegt und gleichzeitig die Wärmeleitung *durch* diese Schichten und die Sinterung und damit die Dichteänderung *in* diesen Schichten modelliert. Die Berechnung der Gradienten innerhalb des Bauteils erfolgte gekoppelt. Bei konstanter Temperatur und einer bei dieser Temperatur angenommenen Temperaturleitfähigkeit wird im ersten Schritt der Wärmetransport von der Randschicht in den Körper simuliert. Durch die Erhöhung der Temperatur im Inneren des Körpers setzt dann dort eine Sinterung ein, wodurch sich die Dichte und damit die Temperaturleitfähigkeit ändert. Dadurch entsteht dann ein Gradient von Temperaturleitfähigkeit und Dichte in dem Körper, der wiederum zu einem Gradienten der Temperatur führt.

Den Gradienten der Dichte zeigt Abbildung 6.9, den Gradienten der Temperatur zeigt Abbildung 6.10. Bis zu einer Temperatur von etwa 1050 °C liegt keine Dichtegradient in dem Körper vor. Der Gradient steigt dann, zunächst unabhängig von der Aufheizrate, langsam an. Erst ab etwa 1150 °C treten von der Aufheizrate abhängige Unterschiede auf. Zwischen zwei Maxima des Dichtegradienten bei Temperaturen von etwa 1200 °C und 1350 °C liegt ein lokales Minimum des Gradienten. Mit zunehmender Aufheizrate verschieben sich die Temperaturen der Maxima und des Minimums zu höheren Temperaturen hin.

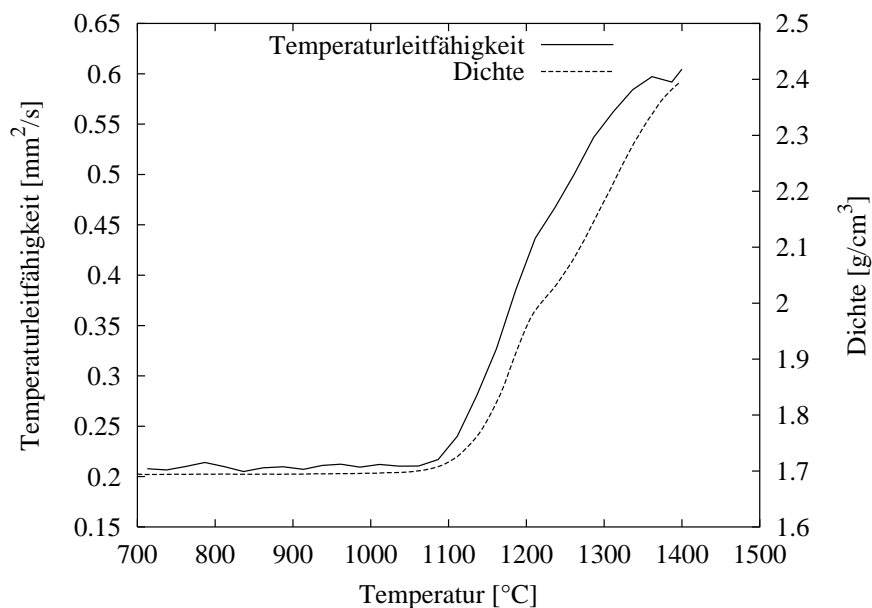


Abbildung 6.7: Temperaturleitfähigkeit und Dichte bei der Sinterung von Porzellan als Funktion der Temperatur (Aufheizrate: 2 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

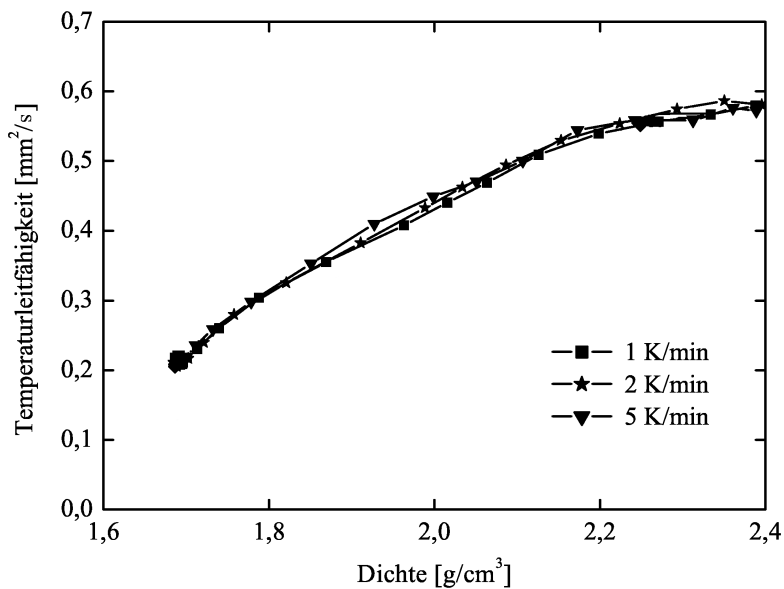


Abbildung 6.8: Temperaturleitfähigkeit bei der Sinterung von Porzellan als Funktion der Dichte („Masterkurve“; Atmosphäre: synthetische Luft).

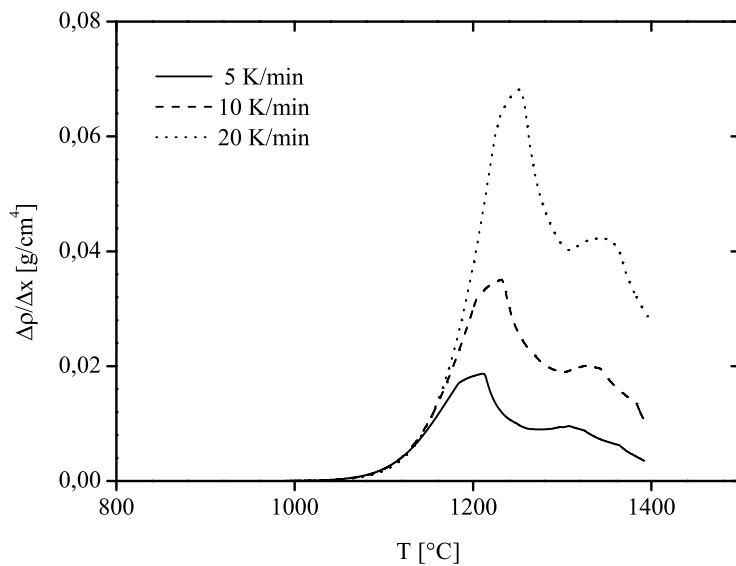


Abbildung 6.9: Berechnete Dichtegradienten als Funktion der Aufheizrate im sinternden Körper aus Porzellan.

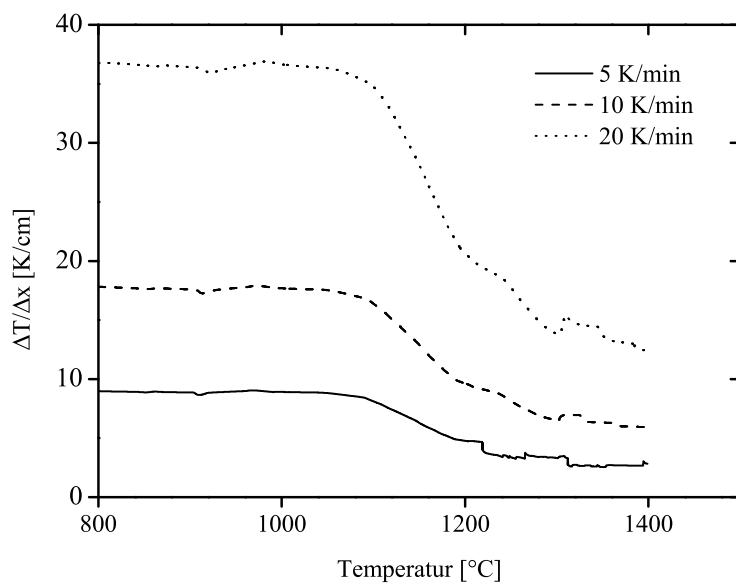


Abbildung 6.10: Berechnete Temperaturgradienten als Funktion der Aufheizrate im sinternden Körper aus Porzellan.

6.2 Standfestigkeit von Porzellan beim Auflastsintern

Vor den Versuchen zur Standfestigkeit beim Sintern von Porzellan wurden Versuche zur Kalibrierung des optischen Dilatometers durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.1). Die mit dem Aufbau zum Auflastsintern in der TOM gemessenen Dehnung einer bereits gesinterten SiC-Probe zeigen die Abbildungen 6.11 und 6.12. In beide Diagramme ist zusätzlich die theoretische thermische Ausdehnung von SiC eingezeichnet.

Bei der Probenbreite erscheint die Ausdehnung bei 1400 °C mit 1,6 % etwa doppelt so groß wie sie tatsächlich vorliegt. Bei einer typischen Probenbreite von 10 mm entsteht so bei 1400 °C ein Fehler von etwa 80 μm . Dieser Fehler ist signifikant, da er zwei bis drei Größenordnungen über der Unsicherheit des Dilatometers von 1 μm liegt [Raether u. a. 2001].

Bei der Probendicke (Abbildung 6.12) tritt ab 1200 °C ein großer Unterschied zwischen der tatsächlichen Ausdehnung der Probe und einer gemessenen scheinbaren Schwindung auf. Diese Schwindung beträgt 6 % zwischen 1200 °C und 1400 °C und wirkt sich damit als signifikanter Fehler auf die Messung aus. Die Probe macht den Eindruck zu schwinden, während sie sich tatsächlich ausdehnt.

Die beiden dargestellten Kurven könnten den Schluß zulassen, daß eine Erweichung der gesinterten SiC-Referenzprobe durch die Auflast stattgefunden hat. Dabei würde die Probendicke irreversibel ab- und die Probenbreite entsprechend irreversibel zunehmen. Der per Tiefenuhr bestimmte Unterschied zwischen der Probendicke vor und nach der Messung beträgt jedoch nur 0,4 % und liegt innerhalb der Meßunsicherheit der Tiefenuhr. Die beobachteten Abweichungen sind also auf optische Effekte zurückzuführen. Es treten in dem Spalt zwischen Auflast und Probenhalterung starke Temperaturgradienten auf, die dazu führen, daß die zur Abbildung verwendeten Lichtstrahlen abgelenkt werden. Die Meßergebnisse an SiC wurden zur Korrektur der optischen Effekte bei der Auflastsinterung von Porzellan verwendet.

Eine auf Temperatureinflüsse und optische Effekte hin korrigierte Auflastsinterung von ungebranntem Porzellan unter simulierter Glattbrandatmosphäre zeigt Abbildung 6.13. Die Auflastsinterung ist zusätzlich einer freien Sinterung gegenübergestellt. Beim freien Sintern sind die relative Probenbreite und -dicke gleich, da die Anisotropie vernachlässigt werden kann (siehe Abbildung 6.1). Die „Häkchen“ an den Kurven bei Maximaltemperatur zeigen das Verhalten während einer Haltezeit von einer Stunde.

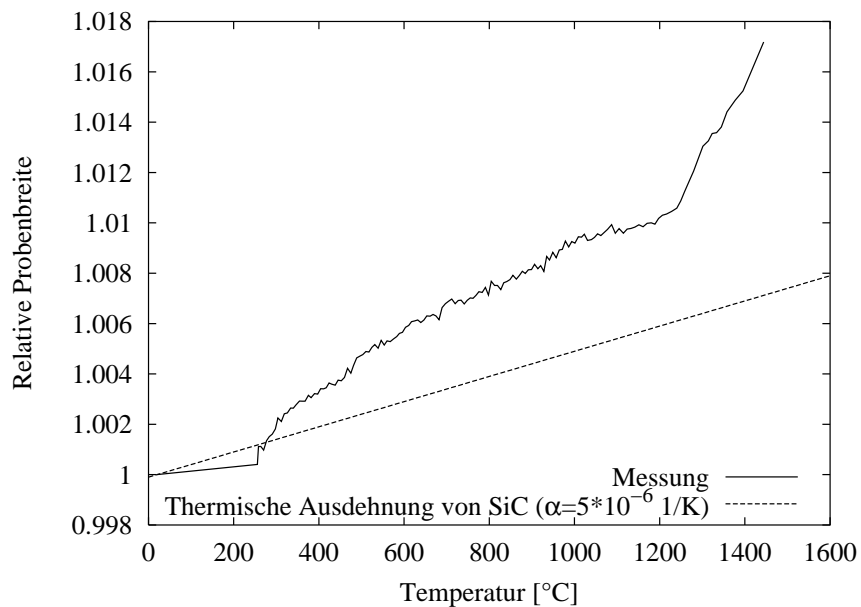


Abbildung 6.11: Kalibrierung der Probenbreite beim Auflastsintern mit einer SiC-Probe (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

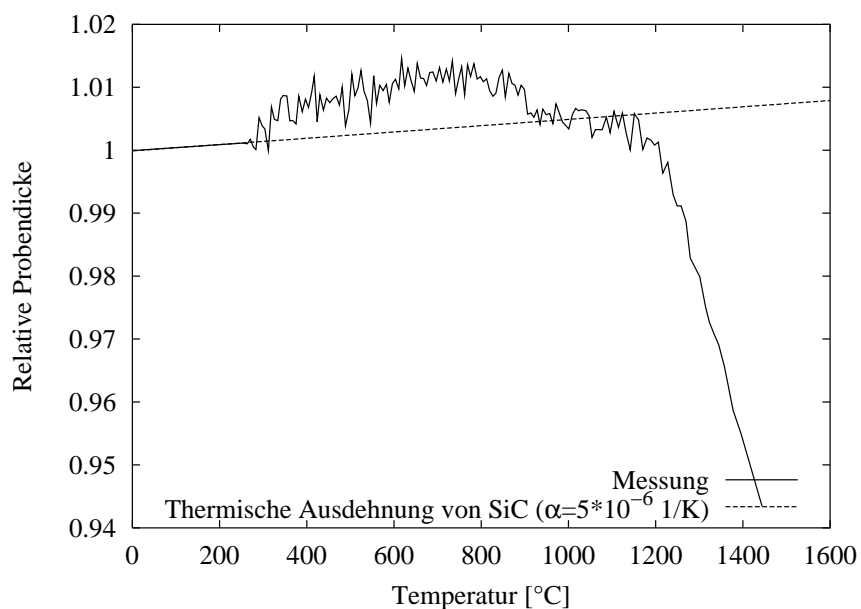


Abbildung 6.12: Kalibrierung der Probedicke beim Auflastsintern mit einer SiC-Probe (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

Die erste geringe Schwindung bei etwa 950 °C, eine Folge der Metakaolinitzer-
setzung, verläuft bei freier Sinterung und bei Auflastsinterung ähnlich. Die
bei 1100 °C einsetzende Hauptschwindung beginnt zunächst bei der gleichen
Temperatur. Bei höheren Temperaturen zeigen sich dann aber deutliche Un-
terschiede im Schwindungsverhalten. Die auflastgesinterte Probe schwindet
in Richtung ihrer Dicke viel stärker als die frei gesinterte Probe. Gleichzeitig
verringert sich die Probenbreite weniger. Während der Haltezeit bei der Ma-
ximaltemperatur setzen sich diese Effekte fort. Diese Phänomene sind darauf
zurückzuführen, daß sich dem Sinter- und damit Schwindungsvorgang ein wei-
terer Vorgang überlagert, der durch die zusätzliche, von außen aufgebraachte
Belastung ausgelöst wird.

Deutlich wird der gezeigte Effekt der unterschiedlichen Schwindungen einer
auflastgesinterten Porzellanprobe bei der Darstellung der Anisotropie der
Schwindung (Abbildung 6.14). Die Anisotropie ist definiert als der Quotient
aus Probendicke und -breite. Das „Häkchen“ bei Maximaltemperatur zeigt
wieder das Verhalten während einer Haltezeit von einer Stunde. Zu beachten
ist, daß in dieser Darstellung sowohl die Schwindungseffekte des Porzellans
durch die Sinterung als auch durch die zusätzliche Auflast enthalten sind. Die
Anisotropie bei der Auflastsinterung setzt bei etwa 1100 °C ein. Bei der Maxi-
maltemperatur von etwa 1400 °C wird der Zuwachs der Anisotropie geringer.
Das Verhalten während der folgenden Haltezeit von einer Stunde zeigt, daß
die Anisotropie bei Maximaltemperatur nicht konstant bleibt, sondern weiter
zunimmt.

In der Art eines Druckerweichungsversuchs nach [Ilchner 1973] wurde die
Schwindung bzw. Dehnung einer Porzellanprobe in vertikaler Richtung (also
ihrer Probendicke) unter Belastung gegen die Temperatur aufgetragen (Ab-
bildung 6.15). Dabei wurden hier die Schwindungseffekte durch die Sinterung
mit Hilfe einer unbelastet gesinterten Kalibrierprobe aus dem Gesamtschwin-
dungsverhalten herausgerechnet. Die Darstellung in Abbildung 6.15 zeigt also
ausschließlich die durch die Auflast bedingte Verformung während der Sinte-
rung. Effekte unterhalb etwa 1000 °C sollten dabei nicht zu erkennen sein, da
durch die Auflast keine plastische Verformung einer festen Probe zu erwarten
ist. Dennoch zeigen sich geringe Schwindungs- und Dehnungsphänomene. Sie
rühren aus den unterschiedlichen Temperaturkalibrierungen der Auflastsinte-
rung und der freien Sinterung der Kalibrierprobe her und dürfen daher
vernachlässigt werden. Von der maximalen Ausdehnung ausgehend, die be-
dingt durch die Kalibrierung von 0 % leicht abweicht, sind die Bereiche von
1 % und 5 % Schwindung eingezeichnet. Eine Schwindung von 1 % ist bei
1125 °C erreicht, die Schwindung von 5 % bei 1190 °C. Im Vergleich zu dem
durch die Kalibrierung entstehenden Fehler von etwa 1 % Schwindung ist die

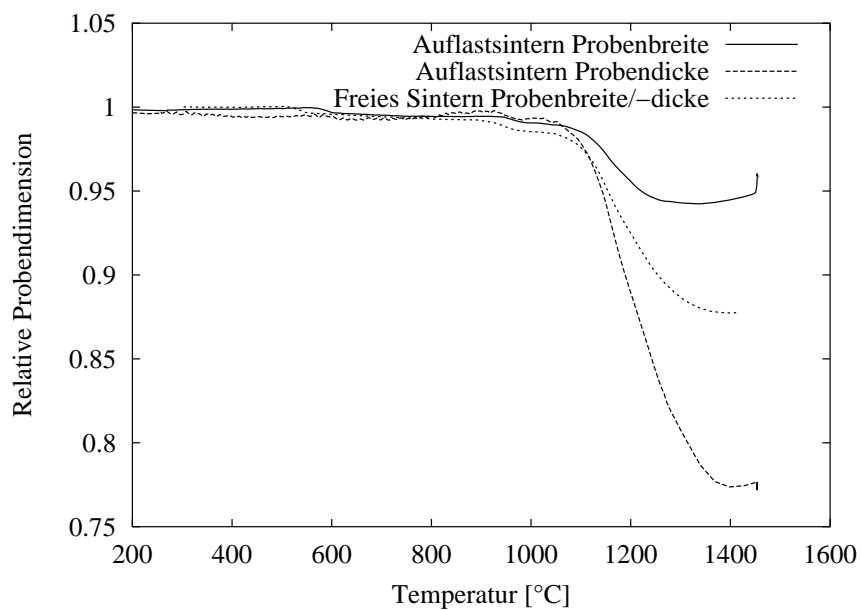


Abbildung 6.13: Relative Probedimensionen beim Auflastsintern von Porzellan (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: simulierte feuchte Glattbrandatmosphäre).

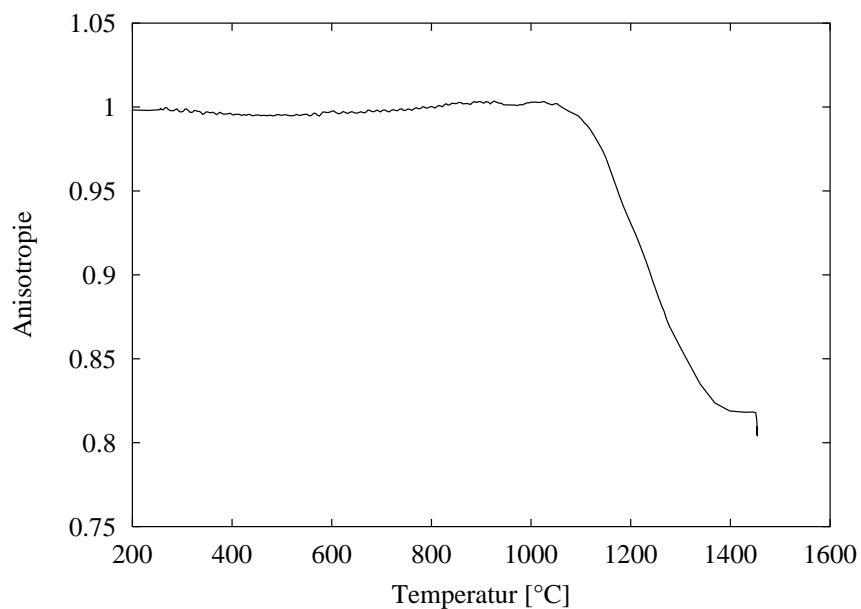


Abbildung 6.14: Anisotropie der Schwindung beim Auflastsintern von Porzellan (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: simulierte feuchte Glattbrandatmosphäre).

vertikale Schwindung beim Druckerweichungsversuch signifikant, da um eine Größenordnung größer.

Durch den Vergleich des Schwindungsverhaltens von Porzellan bei freier und Auflastsinterung wurde die wahre „lastinduzierte“ Verformungsrate berechnet (Abbildung 6.16), wie sie in Kapitel 3.6.1 beschrieben wurde. Diese ist ebenfalls auf die freie Sinterung normiert und zeigt daher nur den Einfluß der Belastung der Probe während des Sintervorgangs. Sie stellt so die Differentiation der in Abbildung 6.15 dargestellten Schwindungskurve dar. Die lastinduzierte Verformung setzt bei einer Temperatur von etwa 1100 °C ein. Die Verformungsrate steigt bei höheren Temperaturen an und zeigt zwei Maxima bei etwa 1150 °C und 1250 °C mit einem lokalen Minimum zwischen diesen Temperaturen bei etwa 1200 °C. Bei etwa 1400 °C ist die Verformungsrate wieder nahezu auf Null abgefallen. Der Kurvenverlauf ähnelt dem Verlauf der Verdichtungsgeschwindigkeit im Kinetic Field (siehe Abbildung 6.4), die Maxima der lastinduzierten Verformungsrate sind jedoch im Vergleich zu denen der Verdichtungsgeschwindigkeit im Kinetic Field um etwa 50 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

6.3 Einfluß der Brennatmosphäre

Die Schwindungsverläufe von nicht vorgebranntem Porzellan unter unterschiedlichen Atmosphären, aber mit ansonsten gleichen Sinterparametern, zeigen die Abbildungen 6.17 und 6.18. Die simulierte Brennatmosphäre enthielt 17 Vol-% Wasserdampf und 83 Vol-% synthetische Luft. Besonders bei der Auftragung der Schwindungsrate $d\rho/dt$ gegen die Temperatur sind die Unterschiede im Schwindungsverhalten zu erkennen. Die geringe Schwindung durch die Entwässerung des Kaolinit zu Metakalonit bei etwa 500 °C wird unter der feuchten Brennatmosphäre um etwa 50 K zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die Schwindung durch Umwandlung des Metakaolinit in Spinell und Mullit ab etwa 950 °C findet unter der feuchten Brennatmosphäre bei etwa 20 K niedrigeren Temperaturen statt. Die Hauptschwindung bei höheren Temperaturen setzt unter der feuchten Brennatmosphäre früher ein und ist dann bei gleicher Temperatur stärker ausgeprägt als unter synthetischer Luft. Die beiden Maxima der Schwindungsrate treten bei um etwa 50 K erniedrigten Temperaturen auf. Oberhalb 1300 °C nähern sich die Schwindungsraten unter den beiden Atmosphären wieder an.

Die Abbildungen 6.19 und 6.20 zeigen die Entwicklung der Probenbreite und der daraus bestimmten Dichte bei der Sinterung von Porzellan unter simu-

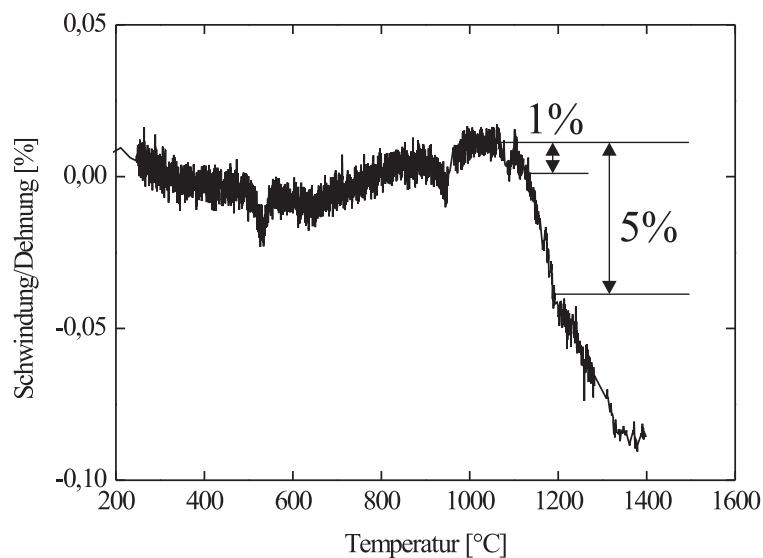


Abbildung 6.15: Schwindung und Dehnung beim Auflastsintern von Porzellan, aufgetragen wie beim Druckerweichungsversuch, mit herausgerechneten Sintereffekten (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: simulierte feuchte Glattbrandatmosphäre).

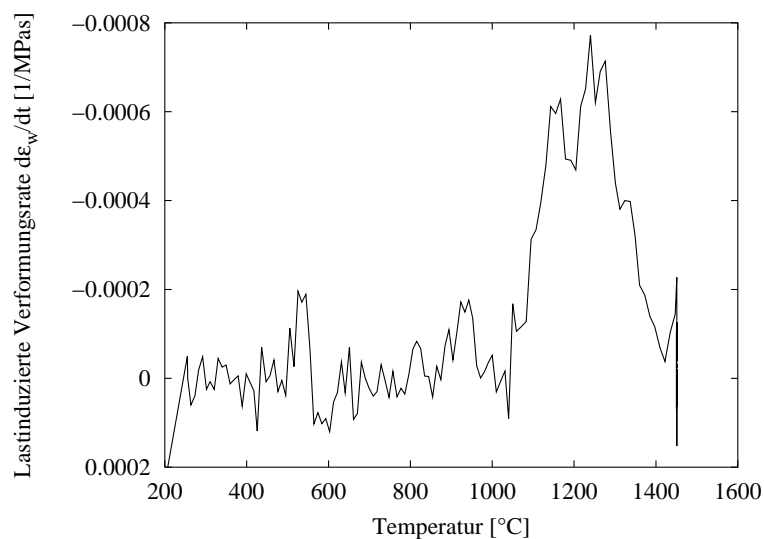


Abbildung 6.16: Wahre lastinduzierte Verformungsrate beim Auflastsintern von Porzellan (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: simulierte feuchte Glattbrandatmosphäre).

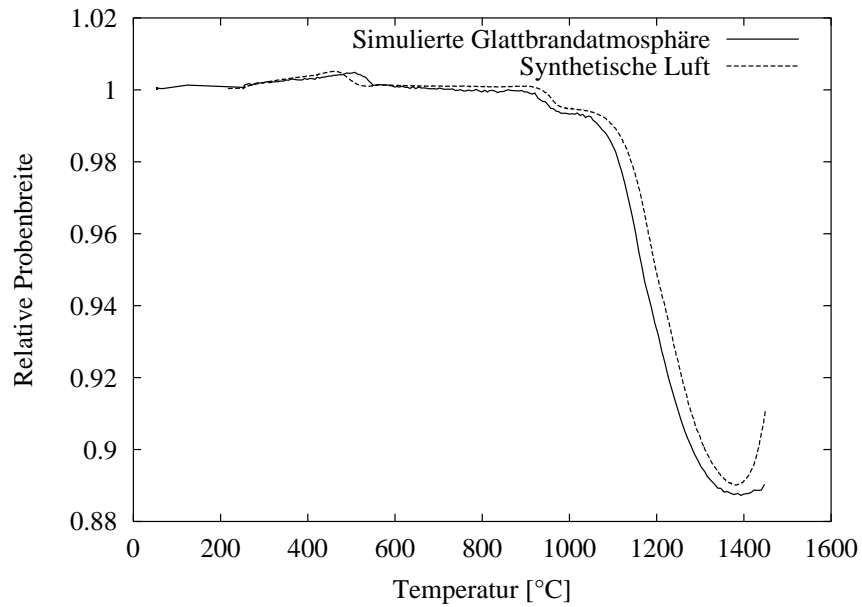


Abbildung 6.17: Relative Probenbreite bei der Sinterung von Porzellan (Aufheizrate: 5 K/Min).

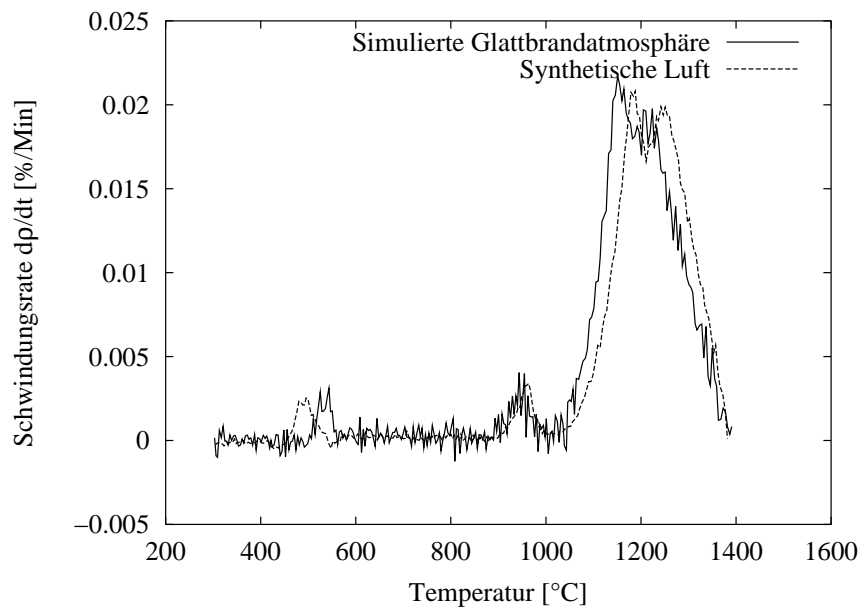


Abbildung 6.18: Schwindungsrate bei der Sinterung von Porzellan (Aufheizrate: 5 K/Min).

lierter feuchter Brennatmosphäre im Superkanthalofen der TOM. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich signifikant von den Sinterungen unter synthetischer Luft (siehe Abbildungen 6.2 und 6.3):

- Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Schwindung bzw. die Dichtezunahme bei der Sinterung unter simulierter feuchter Brennatmosphäre unabhängig von der Aufheizrate immer gleich verläuft. Die Kurven für alle Aufheizraten liegen direkt aufeinander. Dieses Verhalten ist äußerst ungewöhnlich. Im Vergleich dazu zeigt die Schwindung bzw. die Dichtezunahme unter synthetischer Luft die typische Abhängigkeit von der Aufheizrate.
- Die maximal erreichten Dichten liegen, unter Berücksichtigung des Vorbrandes bei den unter synthetischer Luft gesinterten Proben, unabhängig von der Brennatmosphäre im gleichen Bereich. Auch hier gilt, daß unter simulierter feuchter Brennatmosphäre alle Proben unabhängig von der Aufheizrate die gleiche Enddichte erreichen, während unter synthetischer Luft die Aufheizrate die Enddichte beeinflusst.
- Die unterhalb 1000 °C Schwindungseffekte von Porzellan treten bei der Sinterung unter synthetischer Luft (in den Abbildungen 6.2 und 6.3) nur deshalb nicht auf, weil dort vorgebranntes Material verwendet wurde. Dieses Verhalten spielt also für die Interpretation der Kurven keine Rolle.

Bei der Sinterung unter simulierter feuchter Brennatmosphäre verwischen also die Unterschiede im Sinterverhalten bei unterschiedlichen Aufheizraten, die bei der Sinterung unter synthetischer Luft sehr deutlich auftreten. Zur Erstellung eines Kinetic Field der Sinterung von Porzellan unter simulierter feuchter Brennatmosphäre müssten die Schwindungskurven in differenzierte relative Schwindungen und mit den Dichten in die Verdichtungsrate umgerechnet werden (siehe Kapitel 3.4). Anschließend würden die Punkte gleicher Dichte mit Isodensity-Geraden verbunden. Diese Geraden verliefen im Kinetic Field der Sinterung von Porzellan unter simulierter feuchter Brennatmosphäre parallel zur Abszisse und zueinander. Ihre Steigung betrüge unendlich und böte keine Grundlage zur Berechnung einer Aktivierungsenergie der Sinterung.

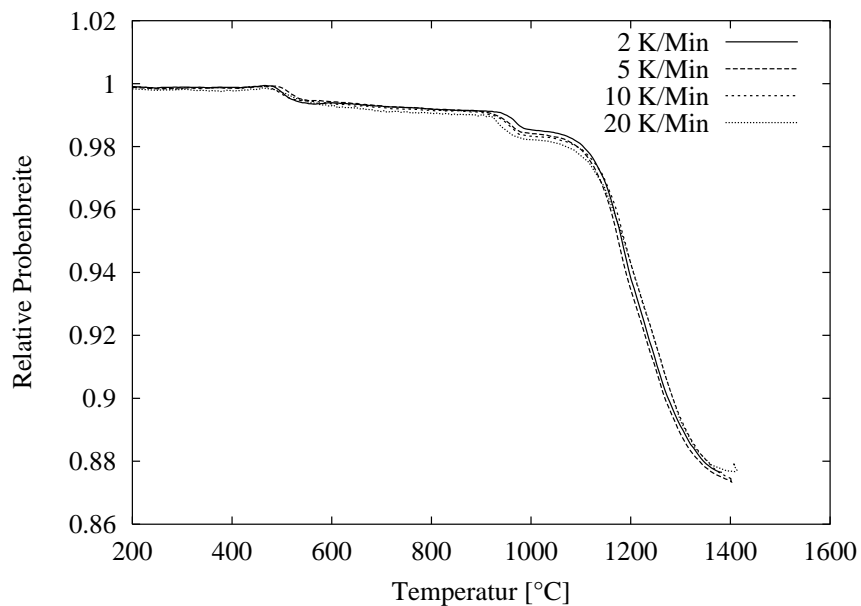


Abbildung 6.19: Relative Probenbreite bei der Sinterung von Porzellan bei verschiedenen Aufheizraten (Atmosphäre: simulierte feuchte Brennatmosphäre).

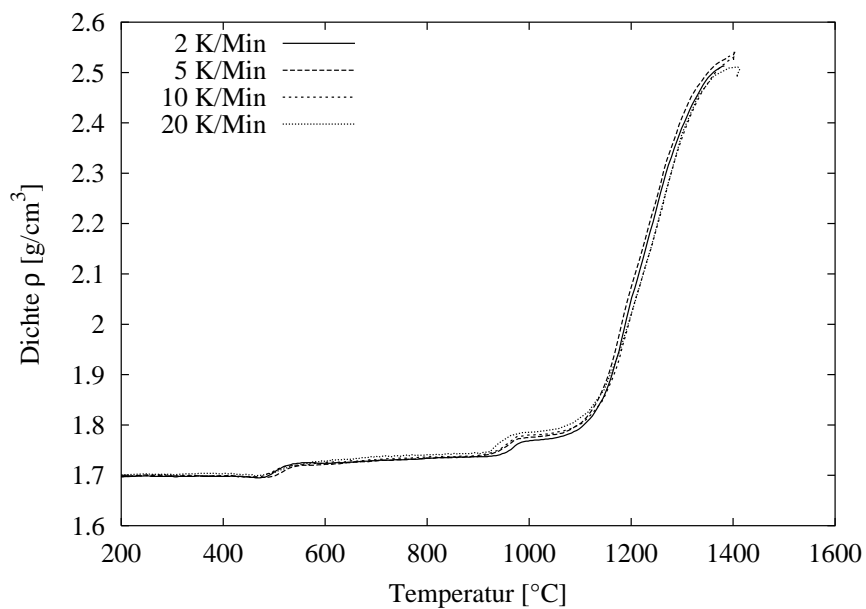


Abbildung 6.20: Berechnete Dichte bei der Sinterung von Porzellan bei verschiedenen Aufheizraten (Atmosphäre: simulierte feuchte Brennatmosphäre).

6.4 Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan

Ziel der Simulationsrechnungen war, die Wärmeleitfähigkeit von Porzellan aus der Zusammensetzung zu berechnen. Dazu ist die Kenntnis der Zusammensetzung und der Eigenschaften aller Bestandteile notwendig. Deren Temperaturleitfähigkeiten wurden gemessen und in Wärmeleitfähigkeiten umgerechnet. Außerdem wurde die Temperaturleitfähigkeit des Gesamtsystems Porzellan gemessen und in die Wärmeleitfähigkeit umgerechnet. Dies diente dazu, die berechnete Wärmeleitfähigkeit von Porzellan experimentell zu verifizieren.

Die in der TOM experimentell bestimmte Temperaturleitfähigkeit von Porzellan während der Sinterung und einer anschließenden Haltezeit bei der Maximaltemperatur der Sinterung von 1400 °C zeigt Abbildung 6.21. Die Temperaturleitfähigkeit steigt bei der Sinterung ähnlich wie die Dichte an (siehe auch Abbildung 6.7) und erreicht einen Maximalwert von 0,62 mm²/s. Während einer Haltezeit von 45 Minuten bei der Maximaltemperatur von 1400 °C sinkt die Temperaturleitfähigkeit von 0,62 mm²/s auf 0,59 mm²/s ab. Ausgehend von einer Reproduzierbarkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung der TOM von 2 % bei (wie hier) identischer Probe [Raether u. a. 1998] ist dieser Rückgang während der Haltezeit signifikant. Die aus den gemessenen Werten der Temperaturleitfähigkeit berechnete Wärmeleitfähigkeit sinkt während der Haltezeit von 2,0 W/m*K auf 1,92 W/m*K ab. Ebenfalls in der TOM wurde die Temperaturleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze *D1* experimentell bestimmt. Sie beträgt bei niedriger Temperatur etwa 0,7 mm²/s und nimmt oberhalb 800 °C mit steigender Temperatur bis auf etwa 0,55 mm²/s ab (Abbildung 6.22). Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden hier dynamisch, d.h. während der weiterlaufenden Aufheizung der glasbildenden Schmelze durchgeführt. Daher ist für jede Meßtemperatur nur ein Wärmeleitfähigkeitsmeßwert vorhanden. Die Werte der Wärmeleitfähigkeit schwanken folglich stärker als in anderen Darstellungen. In die Abbildung 6.22 wurde zusätzlich der mit Hilfe eines Bezier-Algorithmus geglättete Kurvenverlauf eingezeichnet.

Aus der Literatur wurden Werte für die gerichtete Wärmeleitfähigkeit von Quarz zwischen 300 K und 1100 K entnommen [Clauser und Huenges 1995] und auf ungerichtete Wärmeleitfähigkeit umgerechnet. Ein Anstieg dieser Wärmeleitfähigkeit oberhalb von 500 °C deutet darauf hin, daß in diesen Werten der Strahlungsanteil an der Gesamtwärmeleitfähigkeit enthalten ist. In Anlehnung an [Lee und Kingery 1960] wurde für den Wert der reinen Wär-

meleitfähigkeit bei 1400 °C der Literaturwert bei 500 °C übernommen. Eine Übersicht über alle so bestimmten oder berechneten und bei der Simulationsrechnung verwendeten Wärmeleitfähigkeiten gibt Tabelle 6.1.

Die Meßfehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten, die als Parameter in den Simulationsrechnungen verwendet wurden oder zur Bewertung ihrer Ergebnisse herangezogen wurden, werden durch die Rechenprozesse bei den Simulationsrechnungen nicht verändert. Vielmehr kann den Diagrammen mit den Rechenergebnissen direkt die Auswirkung des typischen Meßfehlers der TOM bei der Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten in der Größenordnung von $\pm 2\%$ [Raether u. a. 1998] entnommen werden. Da dieser Meßfehler auf beiden Achsen der Diagramme berücksichtigt werden muß, um aus dem Vergleich der Simulationsergebnisse mit Meßwerten der TOM auf die richtige Wahl eines Simulationsparameters zu schließen, ergeben sich in den Diagrammen statt diskreter Punkte Ergebnisflächen. Diese wurden gestrichelt in die Diagramme eingezeichnet.

Die Simulationsrechnung A (siehe Abbildung 6.23) zeigt die Einflüsse der Wärmeleitfähigkeit und des Volumenanteils von Mulliteinlagerungen auf die Wärmeleitfähigkeit einer glasbildenden Schmelze, wie sie im sinternden Porzellan bei 1400 °C vorliegt. Die Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze wurde als glasbildende Schmelze *D1* zugleich auch experimentell bestimmt.

Generell erhöht ein steigender Anteil von eingelagertem kristallinem Mullit die Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze. Je höher dabei die Wärmeleitfähigkeit von Mullit angenommen wird, desto deutlicher fällt dieser Effekt aus. Die Simulationsrechnungen bilden einen Zeitpunkt der Sinterung von Porzellan ab, bei dem die Maximaltemperatur von 1400 °C gerade erreicht wurde. Die Auflösung des Quarzes im Porzellangefüge ist also noch nicht weit fortgeschritten und beträgt in diesem Stadium der Sinterung nach Literaturangaben etwa 40 Vol-% (siehe Kapitel 3.5). Nimmt man die Wärmeleitfähigkeit von Mullit bei 1400 °C aus der Literatur zu 3,5 W/m²K an (siehe Tabelle 6.1), ergibt sich aus dem Vergleich der Ergebnisse der Simulationsrechnung mit der zu 1,64 W/m²K experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze *D1* ein Volumenanteil von Mullit in der glasbildenden Schmelze von 35 Vol-% (unter Berücksichtigung der Meßfehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 33–37 Vol-%). Dieser Wert stimmt mit Angaben in der Literatur gut überein.

Die Wärmeleitfähigkeiten des Gesamtsystems Porzellan bei 1400 °C, berechnet aus den Wärmeleitfähigkeiten der glasbildenden Schmelze mit Mulliteinlagerungen und des Quarzes als Einlagerungsphase, zeigen die Abbildungen 6.24 und 6.25 (Simulationsrechnungen B und C). In beiden Berechnungen

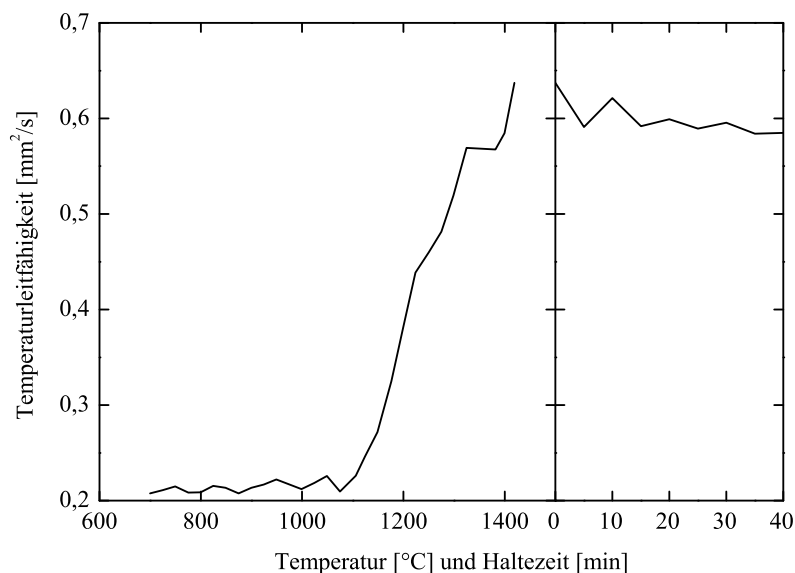


Abbildung 6.21: Experimentell bestimmte Temperaturleitfähigkeit von Porzellan während der Sinterung und während einer Haltezeit bei 1400 °C (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

Material	Bestimmte Temperaturleitfähigkeit [mm ² /s]	Dichte [g/cm ³]	Wärmekapazität [J/g*K]	Berechnete Wärmeleitfähigkeit [W/m*K]
<i>D1</i>	0,581	2,321	1,276	1,64
<i>D3</i>	0,388	2,189	1,327	0,98
Mullit		3,120	1,301	3–4 *
Quarz		2,577	1,261	3 *
Porzellan	0,616–0,591	2,486	1,306	2,00–1,92

Tabelle 6.1: Werte für die Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan bei 1400 °C während der Sinterung. Mit „*“ versehene Werte sind der Literatur entnommen (Mullit: [Salmang und Scholze 1982], Quarz: [Clauser und Huenges 1995]).

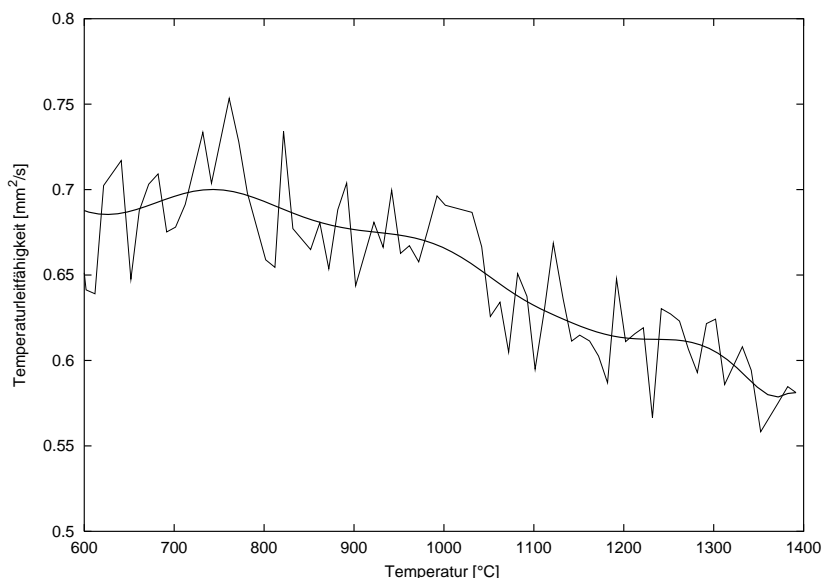


Abbildung 6.22: Experimentell bestimmte Temperaturleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze *D1* (Aufheizrate: 5 K/Min, Atmosphäre: synthetische Luft).

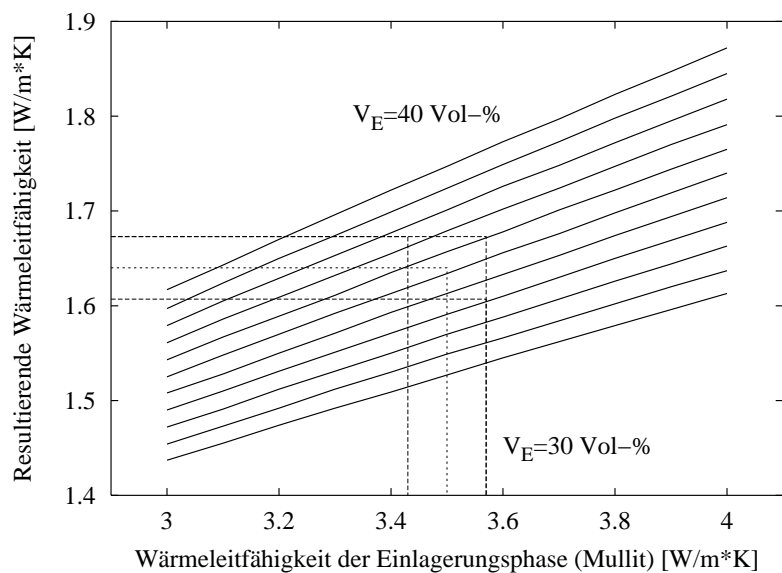


Abbildung 6.23: **Simulationsrechnung A:** Berechnete Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze im sinternden Porzellan bei 1400 °C. Einfluß der Wärmeleitfähigkeit und des Volumenanteils der Einlagerungsphase Mullit (Schritte von 1 Vol-%).

wurde der Volumenanteil des eingelagerten Quarzes zwischen 40 und 20 Vol-% verändert. Als zweiter Parameter variierte in den Berechnungen die Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Schmelze (Abbildung 6.24) oder des eingelagerten Quarzes (Abbildung 6.25). Die Werte für die dann jeweils konstant gehaltene Wärmeleitfähigkeit wurden der Tabelle 6.1 entnommen. Als Volumenanteil von Mullit wurde 35 Vol-% gewählt, was durch die vorhergehende Simulationsrechnung bestätigt worden war.

Mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit der Glasphase (Abbildung 6.24) wird der Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der Glasphase als Hauptphase und des darin eingelagerten Quarzes als Einlagerungsphase geringer. Aus diesem Grund laufen die berechneten resultierenden Wärmeleitfähigkeiten des Gesamtsystems Porzellan zu höheren Wärmeleitfähigkeiten der Glasphase hin zusammen. Die kristalline Einlagerungsphase weist eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die glasbildende Schmelze auf und erhöht daher mit steigendem Volumenanteil die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems. Nimmt man die experimentell bestimmten Werte für die Wärmeleitfähigkeit der Glasphase $D1$ mit eingelagertem Mullit ($1,64 \text{ W/m}^*\text{K}$) und des Porzellans ($2,00 \text{ W/m}^*\text{K}$) an (siehe Kapitel 5.6), beträgt der daraus ermittelte Volumenanteil des eingelagerten Quarzes etwa 32 Vol-% (unter Berücksichtigung der Meßfehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 26–38 Vol-%). Diese Werte gehen mit Werten aus der Literatur konform wenn man berücksichtigt, daß die Berechnungen einen Zeitpunkt der Sinterung von Porzellan abbilden, bei dem die Quarzauflösung zu Beginn der Haltezeit bei der Maximaltemperatur noch nicht weit fortgeschritten ist. Die berechneten Volumenanteile werden von den Simulationsrechnungen mit variierender Wärmeleitfähigkeit der Einlagerungsphase Quarz (Abbildung 6.25) bestätigt.

Die im weiteren Verlauf der Sinterung sinkende Wärmeleitfähigkeit des Porzellans weist auf die Quarzauflösung hin. Bei einer Wärmeleitfähigkeit des Porzellans von $1,92 \text{ W/m}^*\text{K}$ liegt der Volumenanteil der Einlagerungsphase Quarz nach den Simulationsrechnungen bei 25 Vol-% (unter Berücksichtigung der Meßfehler bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit 21–29 Vol-%).

Der Fehler in den getroffenen Aussagen, bedingt durch den Meßfehler bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten in der TOM, beträgt zwischen ± 6 und ± 14 %. Die Wärmeleitfähigkeiten der Porzellankomponenten sind alle gering und von gleicher Größenordnung. Dadurch liegen die berechneten Kurven eng beieinander und der Meßfehler der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten in der TOM ist bemerkbar. Mit Fehlern in der genannten Größenordnung können die Ergebnisse der Simulationsrechnung als relevant bezeichnet werden.

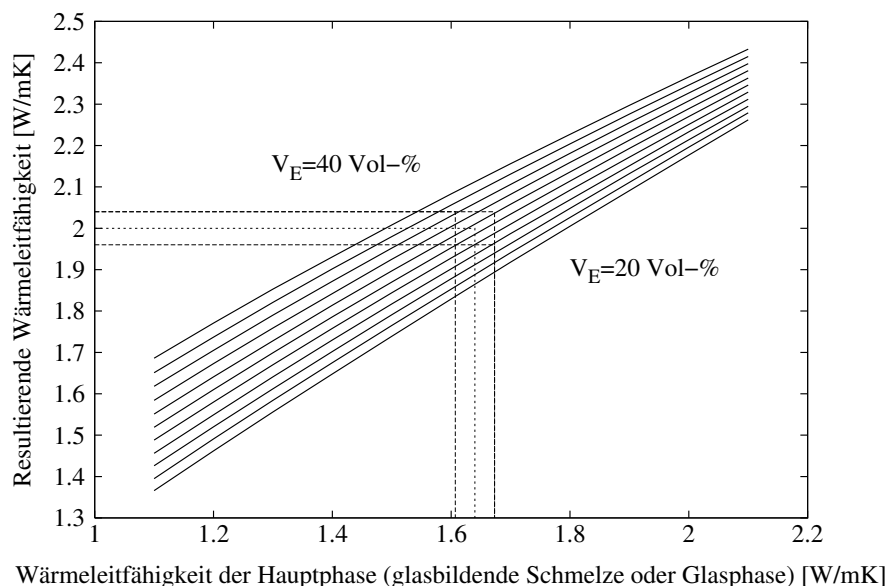


Abbildung 6.24: **Simulationsrechnung B**: Berechnete Wärmeleitfähigkeit von Porzellan bei 1400 °C. Einfluß der Wärmeleitfähigkeit der Hauptphase Glasbildende Schmelze *D1* und des Volumenanteils der Einlagerungsphase Quarz (Schritte von 2 Vol-%).

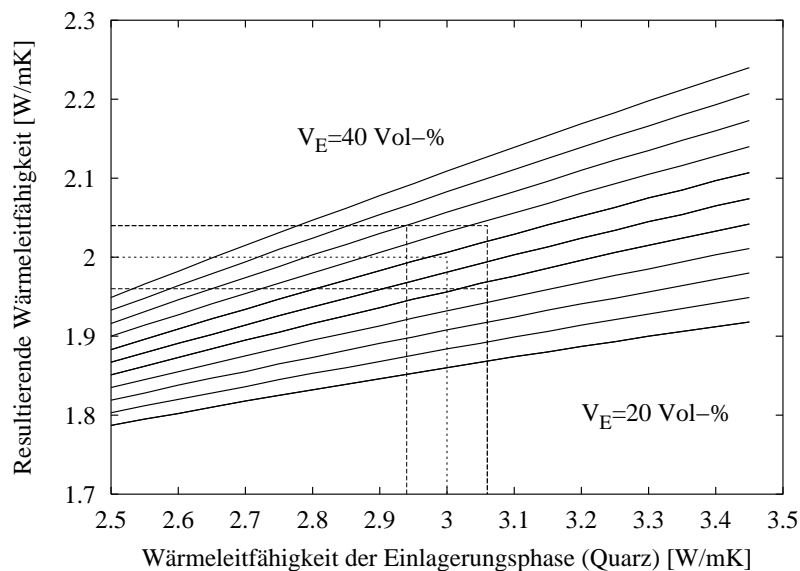


Abbildung 6.25: **Simulationsrechnung C**: Berechnete Wärmeleitfähigkeit von Porzellan bei 1400 °C. Einfluß der Wärmeleitfähigkeit und des Volumenanteils der Einlagerungsphase Quarz (Schritte von 2 Vol-%).

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Sinterverhalten von Porzellan

7.1.1 Verdichtungsgeschwindigkeit

Die Verdichtung von Porzellan beim Sintern findet im Wesentlichen durch zwei Mechanismen statt. Erstens liegt bei hohen Temperaturen im Porzellan eine glasbildende Schmelze vor, die durch Kapillarkräfte in die Porosität des Körpers gezogen wird und ihn so verdichtet. Die Viskosität der glasbildenden Schmelze und ihre Benetzungseigenschaften sind dabei die entscheidenden Parameter. Bei sehr hohen Temperaturen balancieren sich der Gasdruck in den verbliebenen Poren und die Oberflächenspannung der glasbildenden Schmelze gegeneinander aus und die Verdichtung kommt zum Stillstand. Zweitens lösen sich kristalline Phasen in der glasbildenden Schmelze und scheiden sich in anderer Form wieder aus (reaktives Sintern mit flüssiger Phase). Bei beiden Mechanismen ist die glasbildende Schmelze im Porzellan für die Sinterung und die Verdichtung verantwortlich.

Die Schwindung bei der Sinterung von Porzellan verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen, je niedriger die Aufheizrate ist. Wegen der Trägheit der Verdichtungsreaktionen im Porzellan wird bei hohen Aufheizraten eine höhere Temperatur benötigt, um vergleichbare Reaktionen ablaufen zu lassen. Bei hohen Aufheizraten bleibt zur Einstellung eines kinetischen Gleichgewichts langsamer Reaktionen nicht ausreichend Zeit. Dadurch wird bei hohen Aufheizraten die Schwindung zu höheren Temperaturen hin verschoben. Zugleich verändern sich auch die Zusammensetzung und damit die Eigenschaften der glasbildenden Schmelze im Porzellan. Ihr steht bei hohen Aufheizraten im

gleichen Temperaturintervall weniger Zeit zur Verfügung, kristalline Phasen wie Quarz und Mullit zu lösen. Dadurch kann die Viskosität der glasbildenden Schmelze im Vergleich zu Sinterungen mit geringeren Aufheizraten verringert sein [Schorr und Fronk 1995].

Bei sehr hohen Temperaturen am Ende der Sinterung geht die Schwindung von Porzellan in eine Ausdehnung über. Dies liegt einmal in der thermischen Expansion von Gasen begründet, die in den verbliebenen geschlossenen Poren vorliegen. Da aber auch bei konstanter Temperatur die Ausdehnung von Porzellan am Ende der Sinterung beobachtet wird, liegen die Gründe dafür vermutlich auch in Vergrößerung der Poren und Änderungen der Löslichkeit der Schmelzphase.

Wird die Verdichtungsgeschwindigkeit, also die Ableitung der Dichte nach der Zeit, von Porzellan im Kinetic Field dargestellt, zeigt sie bei allen Aufheizraten zwei charakteristische Maxima, die ein lokales Minimum einschließen. Dieser Verlauf bildet das Zusammenspiel der beiden wesentlichen Mechanismen der Verdichtung bei der Porzellansinterung ab, nämlich des viskose Fließens der glasbildenden Schmelze und des Lösens und Wiederausscheidens von kristallinen Phasen. Die Geschwindigkeit dieser beiden Verdichtungsmechanismen hängt von der Viskosität der glasbildenden Schmelze ab. Die Viskosität dieser glasbildenden Schmelze wird durch die Temperatur, die Zusammensetzung und den Phasenbestand der glasbildenden Schmelze bestimmt:

- Ab etwa 950 °C bildet sich eine eutektische, zunächst hochviskose glasbildende Schmelze, die die Verdichtung von Porzellan überhaupt erst ermöglicht. Bei etwa 1150 °C liegt sehr viel glasbildende Schmelze vor, da der gesamte im Rohmaterial vorhandene Feldspat aufschmilzt.
- Ab etwa 1200 °C beginnen sich Quarz und Mullit in der glasbildenden Schmelze aufzulösen. Durch die Zufuhr von SiO₂ erhöht sich die Viskosität der glasbildenden Schmelze.
- Ebenfalls ab etwa 1200 °C beschleunigt sich das Wachstum von nadelförmigem Mullit durch Wiederausscheiden aus der glasbildenden Schmelze. Durch die dabei einsetzende Verfilzung wird dem viskosen Fließen der glasbildenden Schmelze erhöhter Widerstand entgegengesetzt. Es erhöht sich die Viskosität des fließenden Gesamtkörpers, nicht die der glasbildenden Schmelze.
- Generell nimmt die Viskosität der glasbildenden Schmelze mit steigender Temperatur stark ab.

Das Zusammenspiel dieser Phänomene führt dazu, daß die zu Beginn der Sinterung hohe, auf viskoses Fließen der glasbildenden Schmelze zurückzuführende Verdichtungsgeschwindigkeit von Porzellan im Temperaturbereich oberhalb von 1200 °C wieder abnimmt. Dafür ist die zunehmende Viskosität sowohl der glasbildenden Schmelze (durch Lösen von Quarz) als auch des Gesamtkörpers (durch Ausscheiden von Mullit) verantwortlich. Das Porzellan behindert sich gleichsam selbst bei der Sinterung. Auch die Kinetik des Lösens und Wiederausscheidens der kristallinen Phasen Mullit und Quarz ist von der Viskosität der glasbildenden Schmelze abhängig, da der Transport des gelösten Mediums durch die glasbildenden Schmelze erfolgt. Beide Prozesse beschleunigen sich bei steigender Temperatur, da die Viskosität der glasbildenden Schmelze dann temperaturabhängig stark abnimmt. Dadurch zeigt der Verlauf der Verdichtungsgeschwindigkeit ein zweites Maximum. Zum Ende der Sinterung verringert sich die Verdichtungsgeschwindigkeit wieder, da die Verdichtung durch viskoses Fließen abgeschlossen und die Porosität geschlossen ist, während sich aber weiter kristalline Phasen in der glasbildenden Schmelze auflösen. Die Sinterung von Porzellan wird im üblichen Zeitrahmen eines Porzellanschmelzbrandes von 4–5 Stunden (kalt/kalt) nicht abgeschlossen, d. h. die Phasen im erkalteten gebrannten Porzellan liegen nicht im Gleichgewicht vor. Es würden sich bei erneutem Aufheizen weiter Quarz und Mullit in der glasbildenden Schmelze lösen.

7.1.2 Standfestigkeit

Als Standfestigkeit wird der Widerstand eines Porzellankörpers gegen die lastinduzierte plastische Verformung während der Sinterung bezeichnet. Sie konnte in der TOM kontinuierlich gemessen werden. Bei allen Messungen wurden zur Vergleichbarkeit mit industriellen Prozessen wasserdampfhaltige Brennatmosphären verwendet. Im Gegensatz zu vielen bisher verwendeten Meßverfahren, bei denen die Proben erst nach dem Brennzyklus vermessen werden und daher nur eine integrierte Verformung meßbar ist, erlauben die in situ-Messungen in der TOM, die Verformung während des Brennvorgangs zu beobachten und damit einzelnen Sinterstadien zuzuordnen. Dazu müssen jedoch aufwendige Kalibrierungen sowohl der Temperaturmessung als auch der Messung der Probendimensionen unternommen werden. Zudem müssen bei der Untersuchung von Porzellan die Effekte der Schwindung durch die Sinterung von denen der Verformung durch plastisches Fließen getrennt werden. Dies geschieht durch eine zusätzliche Messung von unbelastet sinterndem Porzellan.

Die Auswertung der Auflastsinterung von Porzellan als Druckerweichungsversuch zeigt, daß die lastinduzierte Verformung bei etwa 1050 °C beginnt. Auch bei vergleichbaren Versuchen zur freien Sinterung setzt die Verdichtung bzw. Schwindung, die auf die Anwesenheit von glasbildender Schmelze angewiesen ist, bei 1050 °C ein. Verdichtung und lastinduzierte Verformung beginnen also bei gleicher Aufheizrate bei der gleichen Temperatur.

Die aus der Verformung abgeleitete lastinduzierte Verformungsrate $\dot{\epsilon}_w$ zeigt, daß auch die Maxima der Geschwindigkeiten von Verdichtung und Verformung bei den gleichen Temperaturen auftreten. Zwar liegen in den Messungen die Maxima der Verdichtungsgeschwindigkeit bei etwa 50 K höheren Temperaturen als die der lastinduzierten Verformungsrate, doch muß die unterschiedliche Brenn-atmosphäre bei den beiden Messungen berücksichtigt werden. Die Anwesenheit von wasserdampfhaltiger Atmosphäre macht etwa 50 K Unterschied aus, so daß die Kurven der Verdichtungsgeschwindigkeit und der lastinduzierten Verformungsrate zur Deckung kommen.

Bei der Maximaltemperatur und der darauf folgenden Haltezeit beim Porzellanbrand gehen sowohl die Verdichtungsgeschwindigkeit beim unbelasteten Brand als auch die lastinduzierte Verformungsrate beim belasteten Brand stark zurück. Die Verdichtungsgeschwindigkeit geht zurück, da die im sinternden Porzellan vorliegende offene Porosität durch die glasbildende Schmelze gefüllt wurde und die Schwindung damit weitestgehend abgeschlossen ist. Für den Rückgang der lastinduzierten Verformungsrate gibt es zwei Gründe. Erstens spielt auch hier die abnehmende Porosität des sinternden Körpers eine Rolle, da unter Belastung ein quasiviskoser Körper wie das Porzellan die Porosität ausfüllen wird. Fehlt diese Porosität am Ende der Porzellansinterung, muß folglich die lastinduzierte Verformungsrate abnehmen. Zweitens beeinflussen die Eigenschaften der glasbildenden Schmelze als Hauptphase in dem sinternden Porzellan die lastinduzierte Verformungsrate. Diese geht zurück, da sich die Viskosität des Gesamtkörpers, zu der die Viskosität der glasbildenden Schmelze maßgeblich beiträgt, am Ende der Porzellansinterung soweit erhöht, daß kaum noch lastinduzierte Verformung erfolgen kann.

Im Prinzip können aus den gemessenen lastabhängigen Verformungsraten in axialer und radialer Richtung die quasiviskosen Bulk- und Schermodule des Porzellans bestimmt werden. Die Qualität der Messdaten erwies sich hierfür jedoch als unzureichend, so daß auf eine Darstellung verzichtet wird.

7.1.3 Einfluß der Brennatmosfera

Die Brennatmosfera hat einen deutlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gefügeausbildung im Porzellan. Ist Wasserdampf in der Brennatmosfera vorhanden, so treten die einzelnen Verdichtungsvorgänge bei der Sinterung bei um etwa 50 K niedrigerer Temperatur, verglichen mit einer Sinterung unter wasserdampffreier Atmosphäre, auf. Bei gleicher Aufheizrate ist nach der gleichen Zeit und bei der gleichen Temperatur folglich die Sinterung unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre weiter fortgeschritten. Die maximal erreichbare Schwindungsrate des Hauptverdichtungsvorgangs ist jedoch nicht größer. Die Wiederausdehnung der Probe bei Maximaltemperatur ist verringert.

Da im Porzellan die Verdichtungsreaktionen zum großen Teil über eine glasbildende Schmelze ablaufen ist es naheliegend, daß eine Änderung ihrer Viskosität die zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Sintereffekte bewirkt. Dies ist auch plausibel, da eine wasserdampfhaltige Atmosphäre die Viskosität von glasbildenden Schmelzen erniedrigt.

Sehr auffallend ist, daß die Schwindungskurven der Sinterungen von Porzellan unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei allen Aufheizraten zusammenfallen. Das bedeutet, daß die Maxima der Schwindungsraten, d. h. der Verdichtungsgeschwindigkeiten, bei allen Aufheizraten bei der gleichen Temperatur liegen. Zur Untersuchung der Sinterphänomene beim Brand von Porzellan unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre genügt also ein Versuch mit einer Aufheizrate. Bei der Herstellung von Porzellan ist die maximale verwendbare Aufheizgeschwindigkeit beim Brand von Porzellan durch andere Parameter, z. B. die Ofenleistung, nach oben begrenzt. Zur Sicherstellung der gewünschten Sinterkinetik im Porzellan muß die Aufheizgeschwindigkeit aber beim Brand unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre nicht beschränkt werden.

Temperaturleitfähigkeiten unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre konnten in der TOM nicht gemessen werden, da der Signalweg des Pyrometers durch kondensierenden Wasserdampf gestört wurde. Versuche mit wasserdampfhaltiger Atmosphäre beanspruchten den Meßaufbau stark.

7.1.4 Kinetische Analyse der Sinterphänomene

Das Kinetic Field von Porzellan bei der Sinterung unter synthetischer Luft erscheint in sich geschlossen. Der Verlauf der einzelnen Kurven spiegelt die beschriebenen Phänomene der Verdichtungsgeschwindigkeit wieder. Auch die

Verschiebung der Kurven gegeneinander ist plausibel. Die Geraden gleicher Dichte konnten mit geringem Fehler an die Kurven der Verdichtungsgeschwindigkeit gefittet werden. Aus ihnen wurden dann die Aktivierungsenergien der Sinterung berechnet. Die recht hohen Fehler der Aktivierungsenergien entstehen dadurch, daß:

- bei den Messungen die Probenbreiten bestimmt und mit Anfangs- und Enddichten der Sinterung in Dichten umgerechnet wurden,
- die Dichten bei der Berechnung der Verdichtungsgeschwindigkeit abgeleitet wurden,
- die Schwindungen in Schwindungsraten umgerechnet wurden,
- die Aktivierungsenergien jeweils aus Differenzen zweier der Schwindungskurven berechnet wurden (doppelte Differenzenbildung).

Unter der Aktivierungsenergie der Sinterung von Porzellan muß hier die Aktivierungsenergie der Gesamtsinterung und nicht eines einzelnen Prozesses verstanden werden. Sie sagt für eine bestimmte erreichte Dichte voraus, wie sich die weitere Sinterung, d. h. die Schwindung, verhalten wird. Da sie dichtabhängig aus dem Kinetic Field abgeleitet werden, spielt die Vorgeschichte der Sinterung für die dargestellten Aktivierungsenergien jeweils eine große Rolle.

Die Interpretation der Aktivierungsenergie darf nur sehr vorsichtig geschehen, da die experimentelle Meßunsicherheit groß ist. So kann der Abfall der Aktivierungsenergie bei hohen Dichten nicht als signifikant betrachtet werden, da die Lage der zugrundeliegenden Isodensity-Linie nur noch von drei Punkten aus dem Kinetic Field bestimmt wird.

Bei der Untersuchung der Sinterung von Porzellan unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre zeigt sich, daß im Kinetic Field die Kurven der Verdichtungsgeschwindigkeit nur in Richtung der maximalen Verdichtungsgeschwindigkeit, nicht aber in Richtung der inversen Temperatur gegeneinander verschoben sind. Es werden, unabhängig von der Aufheizrate, die gleichen Dichten bei der gleichen Temperatur erreicht. Deshalb müssen die Isodensity-Linien, die die Punkte gleicher Dichte auf den Kurven im Kinetic Field verbinden, parallel zur Achse der Verdichtungsgeschwindigkeit verlaufen. Sie weisen somit alle eine unendliche Steigung auf. Daraus läßt sich nur eine unendliche Aktivierungsenergie berechnen. Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich und entspricht nicht der Sintertheorie. Es zeigt, daß die Geschwindigkeit und daraus folgend die Zeit bei der Sinterung von Porzellan unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre keine Rolle spielt und der Sinterzustand nur von der Tempe-

ratur abhängt. Folglich verschwindet die Abhängigkeit der Verdichtung von der Aufheizrate. Das bedeutet, daß der Verdichtungszustand nicht mehr abhängig von der Vorgeschichte der Sinterung ist. Hier liegt ein wesentlicher Unterschied zur Sinterung unter wasserdampffreier Atmosphäre vor.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Verdichtungskinetik mit und ohne Wasserdampf ist, daß die Schwindung in wasserdampffreier Atmosphäre durch die Viskosität der glasbildenden Schmelzphase bestimmt wird. Diese Viskosität wird jedoch in wasserdampfhaltiger Atmosphäre so weit erniedrigt, daß Gleichgewichtsphänomene geschwindigkeitsbestimmend werden. Diese müssen stark von der Temperatur abhängig sein, um die experimentellen Befunde zu erklären. In Frage kommen die Löslichkeiten der verschiedenen für die Sinterung relevanten Species in der glasbildenden Schmelzphase, die wie üblich mit der Temperatur ansteigen. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß diese Löslichkeiten und die Menge an glasbildender Schmelzphase, nicht jedoch ein Mechanismus des Lösens und Wiederausscheidens, für die Verdichtung von Porzellan unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre verantwortlich ist.

7.1.5 Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit von Porzellan entwickelt sich bei der Sinterung unter synthetischer Luft analog zur Dichte. Daraus ergibt sich, daß die Masterkurve der Sinterung von Porzellan unabhängig von der Aufheizrate einen monotonen Anstieg zeigt. Die Masterkurve stellt den Zusammenhang zwischen Gefügeeigenschaften (ausgedrückt durch die Temperaturleitfähigkeit) und der Dichte her [Su und Johnson 1996]. Die Unabhängigkeit der dargestellten Kurven von der Aufheizrate ergibt sich durch die Auftragung gegen die Dichte. Eine Normierung der aufgetragenen Temperaturleitfähigkeiten in der Masterkurve mit Werten von gebranntem Porzellan ist, anders als bei der Untersuchung anderer Werkstoffe [Raether u. a. 2000], hier nicht sinnvoll, da sich die Gefüge von sinterndem und gebranntem Porzellan stark unterscheiden.

Die Masterkurve steigt monoton an. Es kann also keinem Zeitpunkt der Sinterung ein Sintermechanismus zugeordnet werden, der entweder nur zur Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit, d. h. zur Gefügeentwicklung oder nur zur Erhöhung der Dichte führt. Vielmehr finden Gefügeentwicklung und Dichteentwicklung stets gleichzeitig statt. Beide hängen beim Porzellan eng mit der Existenz einer glasbildenden Schmelze im sinternden Körper zusammen. Die Masterkurve entspricht dem Verlauf einer Flüssigphasensinterung.

Mit der Masterkurve können Berechnungen der Wärmeverteilung im Inneren eines sinternden Porzellankörpers vorgenommen werden. Bei solchen Berechnungen muß berücksichtigt werden, daß sich Dichte und Temperaturleitfähigkeit des Porzellans während der Sinterung gegenseitig beeinflussen. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, daß bei der Porzellansinterung zwei Temperaturbereiche mit besonders ausgeprägten Dichtegradienten im Sinterkörper durchlaufen werden, die bei etwa 1200 °C und etwa 1350 °C liegen. Diese Dichtegradienten können bei zu hohen Aufheizraten zur Ausbildung von Rissen im Sinterkörper führen [Mörtel u. a. 2000]. Die Temperatur des maximalen Dichtegradienten steigt mit der Aufheizrate an. Um die Bildung von Rissen zu vermeiden, sollten beim Porzellanbrand die Temperaturbereiche der maximalen Dichtegradienten langsam durchfahren werden. Der starke Dichtegradient bei etwa 1200 °C stellt dabei die größte Gefahr für Risse dar, da die Sinterung noch nicht weit fortgeschritten ist, die Wärmeleitfähigkeit noch gering ist und die Temperaturgradienten im Sinterkörper noch groß sind.

7.2 Vergleich zwischen Messungen und Simulationsrechnungen der Wärmeleitfähigkeit von Porzellan

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen, daß in einfachem Maße die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit auch von einem komplexen, sich nicht im Gleichgewicht befindlichen System wie Porzellan möglich ist, wenn die Vorgänge der Gefügeausbildung bekannt sind. Der Vergleich der Rechenergebnisse mit den gemessenen Eigenschaften des Porzellans zeigt, daß die dabei gemachten Annahmen über die Volumenanteile der Porzellanbestandteile wie Quarz und Mullit im Rahmen der in der Literatur beschriebenen Werte liegt.

Dabei ist das Gefüge von Porzellan im letzten Stadium der Sinterung relativ leicht zu beschreiben. Das verwendete Modell von Ondracek [Ondracek 1974] erlaubt die Berechnung solcher einfacher Gefüge, da es sich um ein „makrostrukturelles“ Modell handelt, das nur einfache Annahmen über das Gefüge des Porzellans benötigt (Art, Menge und Form der Phasen). Komplexere, „mikrostrukturelle“ Berechnungsmethoden wie die Homogenisierungsmethode [Kuhnke 2000], die auf genau definierte und periodische Mikrostrukturen angewiesen ist, sind zur Simulation des Gefüges von Porzellan im letzten Sinterstadium nicht geeignet.

Die durchgeführten Berechnungen zum Gefüge bei der Haltezeit beim Porzellanbrand können noch in der Genauigkeit verbessert werden. Während dieser Haltezeit ändern sich nicht nur die Volumenanteile der beteiligten Phasen, sondern auch ihre Zusammensetzungen. Da die Zusammensetzung wiederum die Wärmeleitfähigkeit dieser Phasen beeinflusst, müßte dieser Effekt berücksichtigt und die Berechnungen dafür zu einem umfassenderen Modell verbunden werden.

7.3 Vorschläge zur Verbesserung des Sinterprozesses von Porzellan

Da in wasserdampfhaltiger Atmosphäre der Sinterfortschritt ausschließlich von der Temperatur abhängt, sollte die Aufheizung möglichst schnell erfolgen. Auf diese Weise werden die Bereiche niedriger Standfestigkeit schnell durchlaufen und die Verformung der Scherben bleibt gering. Eine obere Grenze für die Aufheizrate bildet lediglich der Temperaturgradient, der sich im Scherben ausbildet. Die dadurch hervorgerufenen mechanischen Spannungen können zu einer Schädigung des Scherbens führen.

Durch die schnellere Aufheizung des Porzellans bietet sich ökonomisches und ökologisches Optimierungspotential. Aktuelle Entwicklungen in der Brenner- und Ofentechnologie machen eine Umsetzung dieses Potentials möglich.

Durch Veränderungen der Rohstoffe und ihrer Zusammensetzung im Porzellan sollte es möglich sein, die Gefügeentwicklung und damit die Standfestigkeit beim Brand zu optimieren. Positiv im Sinne einer schnellen und dabei standfesten Sinterung ist eine gleichmäßig verteilte, niedrigviskose glasbildende Schmelze, deren Menge so gering wie möglich sein sollte.

Zusammenfassend kann bei der Sinterung von Porzellan mit der größten Aufheizrate gebrannt werden, die ofentechnisch realisierbar ist. In zwei durch das Gefüge im sinternden Körper vorgegebenen Temperaturbereichen ist die Standfestigkeit des Gefüges besonders niedrig und die Gefahr von Rissen durch große Dichtegradien besonders hoch. Durch Optimierungen der Zusammensetzung des Rohmaterials kann hier möglicherweise Einfluß auf die Sinterphänomene genommen werden, um die Standfestigkeit in den kritischen Temperaturbereichen zu erhöhen und die Dichtegradien zu minimieren.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Deutsche Zusammenfassung

Unter ökonomischen und ökologischen Zwängen geht der Trend in der Porzellanherstellung dahin, den Brennprozess immer weiter zu beschleunigen und damit die Brenndauer zu verkürzen. Die Aufheizrate beim Brand wird dazu zunehmend erhöht. In der Folge treten, durch fehlende Standfestigkeit des sinternden Scherbens bedingt, bleibende Verformungen auf. Außerdem führen große Dichtegradienten im Scherben zu Rissen, die sich beim Brand nicht mehr schließen. Eine bessere Kenntnis der Sinterphänomene während des Brandes trägt zur Lösung dieser Probleme bei. Deshalb wurden in dieser Arbeit Methoden der Sinteranalyse auf Porzellan angewandt und erweitert: die Aufstellung eines Kinetic Field, die Untersuchung der Temperaturleitfähigkeit und die Analyse des Verformungsverhaltens beim Brand.

Die Untersuchungen fanden in einer umgebauten und erweiterten Thermo-Optischen Meßanlage (TOM) statt. In dieser Meßanlage können gleichzeitig die Schwindung und die Temperaturleitfähigkeit in-situ während der Sinterung gemessen werden. Um die industriellen Brennbedingungen von Porzellan möglichst genau in den Labormaßstab zu übertragen, wurde die TOM um den Betrieb unter wasserdampfhaltiger Brennatmosfera erweitert. Zur Untersuchung des Verformungsverhaltens von Porzellan während der Sinterung in der TOM wurde weiterhin ein Aufbau entwickelt, der besonders den optischen Gegebenheiten in der Meßeinrichtung Rechnung trägt. Während der Sinterung kann die Probe mit einer definierten Kraft belastet und die resultierende Verformung optisch gemessen werden.

In Versuchsreihen zum Porzellanbrand, bei denen Aufheizraten, Maximaltemperaturen, Belastungen und Atmosphären verändert wurden, wurden gleichzeitig Schwindung und Temperaturleitfähigkeit gemessen.

Aus den Schwindungsdaten der unbelasteten Sinterungen wurde ein Kinetic Field von Porzellan erstellt. Es zeigt die Sintergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Aufheizrate. Das Kinetic Field erlaubt, die Sintervorgänge von Porzellan abhängig von den Brennparametern vorherzusagen. Es ist somit ein wichtiges Werkzeug zur Optimierung von Brennvorgängen, da es den Schritt von arbeits- und kostenintensiven „Trial and Error“-Versuchen zu materialangepaßten theoretischen Optimierungen ermöglicht.

Mittels Finite-Differenzen-Verfahren wurden die Dichtegradienten im Porzellanscherben während des Brandes berechnet. Diese Berechnung konnte erstmals gekoppelt, unter Berücksichtigung sowohl der Wärmeleitfähigkeits- als auch der Dichteentwicklung, erfolgen. Dichtegradienten begünstigen die Ausbildung von Rissen beim Brand. Die Berechnung der Dichtegradienten kann auf jedes beliebige Brennregime angewandt werden. So kann im Vorfeld der industriellen Umsetzung ein Brennprogramm auf minimale Dichtegradienten und geringe Rißneigung während des Brandes optimiert werden.

Aus Verformungsmessungen wurde die Standfestigkeit von Porzellan während des Brandes bestimmt. Sie beeinflußt wesentlich die Verformung des Scherbens während des Brandes. Auch hier kann durch wenige Versuche im Labor die Verformung von Porzellan während des industriellen Brandes vorhergesagt werden. Dadurch wird die Optimierung auf geringste Verformung möglich.

Bei der Untersuchung der Sintergeschwindigkeit des untersuchten Porzellans fallen zwei charakteristische Maxima auf, die in den Temperaturbereichen auftreten, in denen die Dichtegradienten im Scherben stark ausgebildet sind und in denen auch die Standfestigkeit gering ist. Diese Erscheinungen werden mit Sinterphänomenen der Flüssigphasensinterung in Verbindung gebracht. Sie resultieren aus mehreren, teils gegeneinander wirkenden und sich überlagernden Sintervorgängen.

Beim Brand unter industrieller, feuchter Brennatmosphäre treten die einzelnen Sinterphänomene unabhängig von der Aufheizrate immer bei der gleichen Temperatur auf. Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich und wurde bisher noch nicht beobachtet. Es kann dadurch erklärt werden, daß die feuchte Atmosphäre die Viskosität der glasbildenden Schmelzphase im Werkstück stark erniedrigt und in der Folge Gleichgewichtsphänomene der Sinterung geschwindigkeitsbestimmend werden.

Aus den gesammelten Erkenntnissen wurden Hinweise zur optimierten Brennführung beim Brand des hier untersuchten Porzellans formuliert. Ziel war es, Produkte ohne Verformungen und Risse mit dem kürzestmöglichen Brennzyklus zu erhalten. Dazu sollte die Aufheizung möglichst schnell erfolgen, so daß Bereiche niedriger Festigkeit schnell durchfahren werden. Die obere Grenze der Aufheizgeschwindigkeit wird durch Temperatur- und Dichtegradienten im Werkstück bestimmt, die zu mechanischen Spannungen und damit zu Rissen führen können. Dieses Verhalten konnte rechnerisch simuliert werden. In Verbindung mit neuen Ofentechnologien ist es möglich, die Dauer des Porzellanglattbrandes auf deutlich unter vier Stunden zu verringern.

English summary

With raising economic and ecologic demands, the firing process during the manufacturing of porcelain is speeded up more and more. Heating rates are increased and the total firing time is reduced. As a result, due to lack of stability, deformation of the sintering porcelain body occurs. Additionally, large density gradients initiate cracks in the porcelain body. Increased knowledge of the sintering phenomena during porcelain firing is needed to solve these problems. Therefore, methods of sintering analysis were applied to porcelain and extended when needed: the kinetic field, in-situ thermal diffusivity measurements and the analysis of deformation behaviour during the sintering process.

All measurements were carried out in a Thermo-Optical Measurement Device (TOM). With this laboratory installation, shrinkage and thermal diffusivity of a sample can be determined simultaneously and in-situ during sintering. To precisely transfer the industrial manufacturing conditions of porcelain to the laboratory, the TOM was upgraded to work with industrial gas atmospheres containing water vapour. Furthermore, a measurement setup for in-situ determination of the deformation behaviour in the TOM was developed. The sample is loaded with a well-defined weight during sintering and the resulting deformation is measured optically.

In laboratory trials, the firing process of porcelain was simulated using different heating rates, maximum temperatures, loads and gas atmospheres. Sample shrinkage and thermal diffusivity were measured concurrently.

The shrinkage data of unloaded samples was used to develop the kinetic field of porcelain. The kinetic field shows the sintering velocity as a function of

temperature and heating rate. It allows the prediction of the sintering activity of porcelain during the firing process depending on the sintering parameters. Therefore, the kinetic field is a valuable tool for the optimisation of firing processes, as it may replace labour-intensive trial and error experiments by a material-adapted theoretical optimisation.

Finite difference calculations were used to determine the density gradients in a porcelain body during sintering. Density gradients favour the formation of cracks during sintering. The calculations were carried out in a coupled way, incorporating the changes of both thermal diffusivity and density during the sintering process. Finite difference calculations can be applied to any sintering regime and allow to optimise a sintering process for minimised density gradients and crack formation in the run-up to the industrial implementation.

Using deformation measurements, the stability of loaded porcelain during sintering was examined. The stability considerably determines the deformation of the porcelain body during firing. Only a small number of laboratory experiments allow the prediction of the deformation behaviour during industrial firing and allow the optimisation of the firing process with respect to minimised deformation.

The examination of the sintering velocity of porcelain revealed two characteristic maxima. They coincide with the two temperature ranges where strong density gradients occur in the porcelain body and the deformation resistance is low. This is associated with liquid phase sintering phenomena. The effects result from several sintering processes that partly superimpose themselves and partly act against each other.

When sintering under industrial atmosphere that contains water vapour, the specific sintering phenomena occur, irrespective of the heating rate, at identical temperatures. This behaviour is unusual and has not been observed before. It is explained by assuming that the water vapour-containing atmosphere drastically lowers the viscosity of the liquid phase in the porcelain body. Consequently, equilibrium phenomena become dominant for the velocity of sintering.

All results were combined to propose an optimised firing regime for the porcelain that was examined. The aim was to produce porcelain bodies without deformations or cracks with the shortest possible firing cycle. To reach this aim, the initial heating rate should be as high as possible, so that the zones of small deformation resistance are quickly passed. The upper boundary of the initial heating rate is set by the developing temperature and density gradients, that induce mechanical strains and therefore cracks in the porcelain

body. The whole complex behaviour was simulated. Together with new kiln technologies it is possible to reduce noticeably the firing time of porcelain to less than four hours.

Literaturverzeichnis

- [Airey und Birtles 1995] AIREY, A. C. ; BIRTLES, J. F.: Pyroplastic deformation of whiteware bodies. In: HENKES, V. E. (Hrsg.) ; ONODA, G. Y. (Hrsg.) ; CARTY, W. M. (Hrsg.): *Science of Whitewares*, The American Ceramic Society, 1995, S. 225–234
- [Bartusch 2003] BARTUSCH, R.: Energieeinsparungspotentiale in der Keramik. In: *Handbuch der Keramik*, DVS-Verlag GmbH Düsseldorf, 2003, S. 1–4
- [Becker u. a. 2000] BECKER, C. R. ; MISTURE, S. T. ; CARTY, W. M.: The Role of Flux Choice in Triaxial Whiteware Bodies. In: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 21 (2000), Nr. 2, S. 15–29
- [Buhr und Müller 1993] BUHR, H. ; MÜLLER, G.: Microstructure and Thermal Conductivity of AlN(Y₂O₃) Ceramics Sintered in Different Atmospheres. In: *Journal of the European Ceramic Society* 12 (1993), S. 271–277
- [Clauser und Huenges 1995] CLAUSER, C. ; HUENGES, E.: Thermal Conductivity of Rocks and Minerals. In: AHRENS, T. J. (Hrsg.): *Rock Physics and Phase Relations - a Handbook of Physical Constants* Bd. 3 AGU Reference Shelf, American Geophysical Union, 1995, S. 105–126
- [Faieta-Boada und McColm 1993] FAIETA-BOADA, S. M. ; MCCOLM, I. J.: Preliminary analysis of the thermal behaviour of an industrially used Ecuadorian clay. In: *Applied Clay Science* 8 (1993), S. 215–230
- [Friedrichs u. a. 1996] FRIEDRICHS, H. A. ; RONKOW, L. W. ; ZHOU, Y.: A new procedure for measuring the thermal diffusivity of non-metallic melts at high temperatures. In: *steel research* 67 (1996), Nr. 8, S. 314–319
- [Hahn u. a. 1996] HAHN, O. ; RAETHER, F. ; ARDUINI-SCHUSTER, M. C. ; FRICKE, J.: Transient coupled conductive/radiative heat transfer in

- absorbing, emitting and scattering media. Application to laser-flash measurements on ceramic materials. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* (eingereicht 1996)
- [Hillman und German 1992] HILLMAN, S. H. ; GERMAN, R. M.: Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina. In: *Journal of Materials Science* 27 (1992), S. 2641–2648
- [Hofmann 1997] HOFMANN, R.: *Entwicklung einer Thermo-Optischen Meßanlage (TOM) zur in-situ Charakterisierung von Sintermaterialien*, Bayerische Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Diss., 1997
- [Hofmann u. a. 1996] HOFMANN, R. ; HAHN, O. ; RAETHER, F. ; MÜLLER, G.: Neuentwicklung einer Thermo-Optischen Meßanlage zur in-situ Untersuchung von Sintervorgängen. In: ZIEGLER, G. (Hrsg.) ; CHERDON, H. (Hrsg.) ; HERMEL, W. (Hrsg.) ; HIRSCH, J. (Hrsg.) ; KOLASKA, H. (Hrsg.): *Tagungsband zur Werkstoffwoche* Bd. 6, 1996, S. 665–670
- [Ilschner 1973] ILSCHNER, Bernhard: *Hochtemperatur-Plastizität*. Springer-Verlag, 1973
- [Iqbal und Lee 1999] IQBAL, Y. ; LEE, W. E.: Fired Porcelain Microstructures Revisited. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 12, S. 3584–3590
- [Iqbal und Lee 2000] IQBAL, Y. ; LEE, W. E.: Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 12, S. 3121–3127
- [Kingery 1959] KINGERY, W. D.: Thermal Conductivity: XIV, Conductivity of Multicomponent Systems. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959), Nr. 12, S. 617–627
- [Kingery u. a. 1976] KINGERY, W. D. ; BOWEN, H. K. ; UHLMANN, D. R.: *Introduction to Ceramics*. Second Edition. John Wiley & Sons, 1976
- [Kuhnke 2000] KUHNKE, D. *Homogenization of the Heat Conduction in Ceramic Materials*. Universität Kaiserslautern, Diplomarbeit. 2000
- [Lee und Kingery 1960] LEE, D. W. ; KINGERY, W. D.: Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960), Nr. 11, S. 594–607
- [Lee u. a. 1999] LEE, S. ; KIM, Y. J. ; MOON, H.-S.: Phase Transformations Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999), Nr. 10, S. 2841–2848

- [Maeda u. a. 1996] MAEDA, Y. ; SAGARA, H. ; TYE, R. P. ; MASUDA, M. ; OHTHA, H. ; WASEDA, Y.: A High-Temperature System Based on the Laser Flash Method to Measure the Thermal Diffusivity of Melts. In: *International Journal of Thermophysics* 17 (1996), Nr. 1, S. 253–261
- [McConville u. a. 1998] MCCONVILLE, C. J. ; LEE, W. E. ; SHARP, J. H.: Microstructural evolution in fired kaolinite. In: *British Ceramic Transactions* 97 (1998), Nr. 4, S. 162–168
- [Miura u. a. 1999] MIURA, M. ; SHIMADZU, T. ; SHIN, H. ; ISHIDA, E. H.: Evaluation of Softening Deformation Behavior in Porcelain Bodies During Firing. In: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 20 (1999), Nr. 3, S. 99–111
- [Monshi 1998] MONSHI, A.: A Kinetic Equation for Diffusion-Controlled Dissolution of Quartz Spherical Particles in Glassy Matrix of Whitewares during Firing. In: *Interceram* 47 (1998), Nr. 3, S. 155–162
- [Mörtel u. a. 2000] MÖRTEL, H. ; KREBS, S. ; PHAM-GIA, K.: Examining Reaction Kinetics in the Fast Firing of Porcelain in Dependence from Different Raw Materials. In: *cfi/Ber. DKG* 77 (2000), Nr. 5, S. 26–31
- [Oberacker u. a. 1989] OBERACKER, R. ; DORFSCHMIDT, K. ; LIU, T. ; THÜMMLER, F.: Application of rate controlled sintering in the production of ZrO₂-based ceramic materials. In: USKOKOVIC, D. (Hrsg.) ; PALMOUR, H. (Hrsg.) ; SPRIGGS, R. (Hrsg.): *Science of Sintering*, Plenum Press, 1989, S. 357–366
- [Ohtha u. a. 1983] OHTHA, H. ; WASEDA, Y. ; SHIRAIISHI, Y.: Thermal Conductivity of Na₂O-SiO₂ Melts by means of Laser Flash Method. In: *Proc. Int. Symp. Molten Chem. Technol.* 1 (1983), S. 261–264
- [Okada u. a. 1986] OKADA, K. ; OTSUKA, N. ; OSSAKA, J.: Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986), Nr. 10, S. C251–C253
- [Ondracek 1974] ONDRACEK, G.: Zur Leitfähigkeit von mehrphasigen Werkstoffen - Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten von Cermets -. In: *Z. f. Werkstofftechnik* 5 (1974), Nr. 8, S. 416–428
- [Palmour 1989] PALMOUR, H.: Rate controlled sintering for ceramics and selected powder metals. In: USKOKOVIC, D. (Hrsg.) ; PALMOUR, H. (Hrsg.) ; SPRIGGS, R. (Hrsg.): *Science of Sintering*, Plenum Press, 1989, S. 337–356
- [Parker u. a. 1961] PARKER, W. J. ; JENKINS, R. J. ; BUTLER, C. P. ; ABBOTT, G. I.: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat

- Capacity and Thermal Conductivity. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), S. 1679
- [Raether u. a. 1998] RAETHER, F. ; HOFMANN, R. ; MÜLLER, G. ; SÖLTER, H. J.: A novel thermo-optical measuring system for the in situ study of sintering processes. In: *Journal of Thermal Analysis* 53 (1998), S. 717–735
- [Raether u. a. 2000] RAETHER, F. ; MEINHARDT, J. ; KLIMERA, A. ; RUSKA, J.: Microstructure design and heat flow in thin ZTA substrates for the electronics industry. (2000)
- [Raether und Müller 1998] RAETHER, F. ; MÜLLER, G. *Novel characterization of process and product for AlN ceramics and correlation with thermal conductivity*. International Symposium on Aluminium Nitride Ceramics, Tokyo/Japan. März 1998
- [Raether u. a. 2001] RAETHER, F. ; SPRINGER, R. ; BEYER, S.: Optical dilatometry for the control of microstructure development during sintering. In: *Mat. Res. Innovat.* 4 (2001), S. 245–250
- [Salmang und Scholze 1982] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H.: *Keramik*. Sechste, verbesserte und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, 1982
- [Schatt 1992] SCHAT, Werner: *Sintervorgänge*. VDI-Verlag, 1992
- [Scholze 1988] SCHOLZE, H.: *Glas*. Dritte, neubearbeitete Auflage. Springer-Verlag, 1988
- [Schorr und Fronk 1995] SCHORR, J. R. ; FRONK, D. A.: Time, temperature and atmosphere effects on firing. In: HENKES, V. E. (Hrsg.) ; ONODA, G. Y. (Hrsg.) ; CARTY, W. M. (Hrsg.): *Science of Whitewares*, The American Ceramic Society, 1995, S. 235–247
- [Schorr und Russell 1970] SCHORR, J. R. ; RUSSELL, R.: Irreversible Thermal Expansion During Whiteware Maturation. In: *Ceramic Bulletin* 49 (1970), Nr. 2, S. 1042–1045
- [Schriempf 1972a] SCHRIEMPF, J. T.: A Laser Flash Technique for Determining Thermal Diffusivity of Liquid Metals at Elevated Temperatures. In: *Rev. Sci. Instr.* 43 (1972), Nr. 5, S. 781–786
- [Schriempf 1972b] SCHRIEMPF, J. T.: A laser flash technique for determining thermal diffusivity of liquid metals at elevated temperatures: applications to mercury and aluminum. In: *High Temperatures - High Pressures* 4 (1972), S. 411–416

- [Schulle 1994] SCHULLE, W.: Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe. In: *Keram. Z.* 46 (1994), Nr. 12, S. 948–954
- [Schüller 1965] SCHÜLLER, K. H.: Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan Teil IV: Chemismus und Reaktionsfähigkeit der Schmelzphase. In: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 42 (1965), Nr. 8, S. 299–307
- [Schulz und Schulle 2000] SCHULZ, K. ; SCHULLE, W.: Möglichkeiten der FEM zur Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit poröser keramischer Materialien. In: *Keram. Z.* 52 (2000), Nr. 4, S. 306–310
- [Sheffield und Schorr 1991] SHEFFIELD, Gary. S. ; SCHORR, J. R.: Comparison of Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity Methods. In: *Ceramic Bulletin* 70 (1991), Nr. 1, S. 102–106
- [Snyder u. a. 1994] SNYDER, D. ; GIER, E. ; CARMICHAEL, I.: Experimental determination of the thermal conductivity of molten $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and the transport of heat through magmas. In: *J. Geophys. Res.* 99 (1994), Nr. B8, S. 15 503–15 516
- [Sonuparlak u. a. 1987] SONUPARLAK, B. ; SARIKAYA, M. ; AKSAY, I. A.: Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987), Nr. 11, S. 837–842
- [Su und Johnson 1996] SU, H. ; JOHNSON, D. L.: Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), Nr. 12, S. 3211–3217
- [Taylor u. a. 1993] TAYLOR, R. E. ; GROOT, H. ; HENDERSON, J. B.: Thermal diffusivity and electric resistivity of molten materials. In: *High Temperatures - High Pressures* 25 (1993), S. 569–576
- [Wand und Raj 1990] WAND, J. ; RAJ, R.: Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 5, S. 1172–1175
- [Young und Cutler 1970] YOUNG, W. S. ; CUTLER, I. B.: Initial Sintering with Constant Rates of Heating. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970), Nr. 12, S. 659–663
- [Zimmer u. a. 1998] ZIMMER, J. ; RAETHER, F. ; JAENICKE-RÖSSLER, K. ; LEITNER, G. *A system for rate controlled sintering by kinetic field approach.* Beitrag zur Cimtec, Florenz. 1998

Lebenslauf

Name	Christian Alexander Dannert
Geburtsdatum	15. September 1973
Geburtsort	Aachen
1980 – 1983	Grundschule Saarstraße, Aachen
1983 – 1992	Viktoriaschule Aachen, Abschluß: Abitur
1992 – 1994	Studium der Werkstoffwissenschaften an der TU Clausthal, Abschluß: Vordiplom
1994 – 1998	Studium der Metallurgie und Werkstofftechnik an der RWTH Aachen mit Vertiefungsrichtung Gesteinshüttenkunde, Abschluß: Diplom
1998	Diplomarbeit bei Daimler-Chrysler Aerospace Dornier, Friedrichshafen, Titel: „Untersuchung neuer siliziumhaltiger Polymere für die Herstellung faserverstärkter Keramiken“
1998 – 2002	Wissenschaftlicher Angestellter am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg
2002 – heute	Wissenschaftlicher Angestellter am Betriebsforschungsinstitut - VDEh-Institut für angewandte Forschung (BFI), Düsseldorf