

Physical Processing – TA3390

Deel II. Sinteren

*Drijvende kracht van Sinteren,
Sinterstadia,*

*Normale en Discontinue Korrelgroei
Consequenties van Discontinue Korrelgroei
Sinteren van Ionogene verbindingen*

Inhoud

1. Inleiding
 1. **Sinteren ? Hoezo ?**
 2. **Algemeen**
 3. **Transportroutes**
2. Drijvende kracht van het Sinterproces
3. Sinterstadia
 1. **Aanvangsstadium**
 2. **Tussenstadium**
 3. **Eindstadium (normale korrelgroei)**
 1. **Beweging van de korrelgrens**
 2. **Limietwaarde van de korrelgrootte**
 3. **Porievergroving**
4. Discontinue Korrelgroei
 1. **Oorzaak**
 2. **Consequenties**
5. Sinteren van Ionogene verbindingen

Inleiding

Sinteren ?

Hoezo ?

Inleiding Sinteren ?

- Voor met name **Pyrometallurgische Verwerking** is het van belang dat de **deeltjes** die een oven in gaan **niet te klein** zijn (**stofvorming, verstopping**).
- Dat betekent meestal dat de **gemalen deeltjes** weer aan elkaar **gebonden** moeten worden.
- Verder worden aan het gemalen erts vaak ook **materialen toegevoegd** die de **samenstelling** en **viscositeit** van de **slak** bepalen (**toeslagstoffen**).
- **Dit laatste** gebeurt in de ruwijzer bereiding met name bij de zogenaamde **sinter**.

Inleiding Sinteren ?

- Bij het **Hoogoven-proces** (Extractieve Metallurgie TA3380) hebben we al kennis gemaakt met **pellets** en **sinters**:

Pellets



±1 cm

Sinters



Grootte van de brokjes: 5- 40 mm.

Inleiding

Sinteren ?

- **Pellets** en **sinters** worden beide gemaakt uit **gemalen materiaal** d.m.v. **sinteren**.
- Dit gebeurt in een **sinteroven** (laboratoriumschaal) of op een **sinterband** (fabrieksschaal).
- De deeltjes worden eerst samengevoegd tot een **balletje materiaal** met de juiste afmetingen, samengebonden door een binder (**bentoniet**), en dan **gebrand (=gebakken) (pellets)**,
OF
- Er wordt een soort grote **“koek”** van de deeltjes **gebakken**, die later weer **gebroken** wordt (**sinters**). Hier gaan ook **hoofdzakelijk** de **toeslagstoffen** bij.

Inleiding Sinteren ?



Sinterband

Inleiding Sinteren ?



Het einde van de sinterband,
waar de “koek” van gesinterd
materiaal van de band af valt,
en breekt.



Afgekoelde en gebroken sinter.

Inleiding Sinteren ?

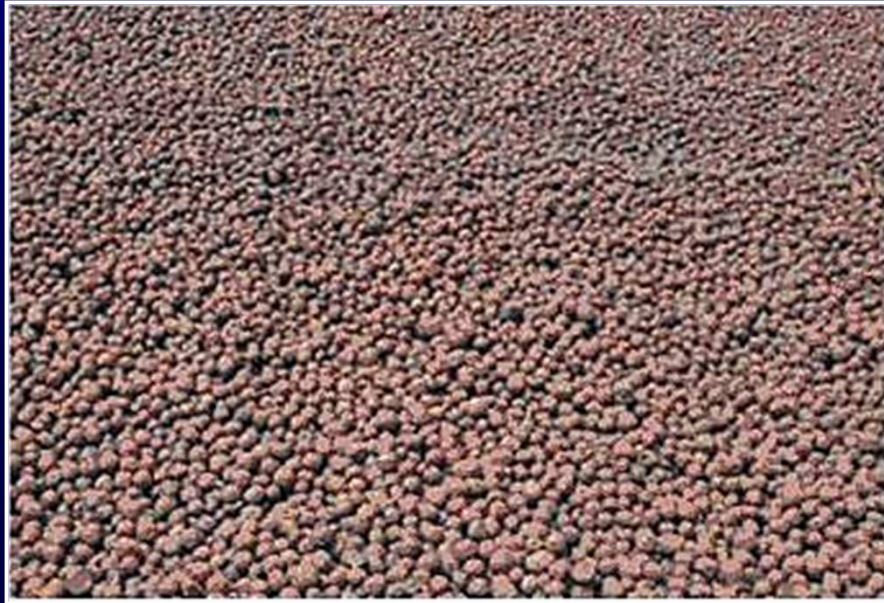


Pelletiseer-trommels*. De balletjes worden hierin **gerold**, tot ze de juiste grootte hebben bereikt, en gaan dan over de rand heen. **Waarom doen ze dat?**

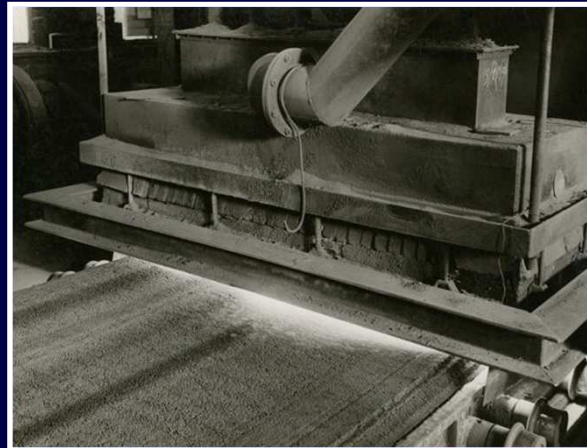
- Deze enorme trommels hebben een diameter 7.5 meter en halen een doorzet tot 150 ton per uur.

*: men spreekt ook wel over “Pelletiseer-schijven”.

Inleiding Sinteren ?



Gebrande ijzererts pellets,
diameter ± 1 cm.



Deze worden **ook** gebakken
op een **sinterband**.

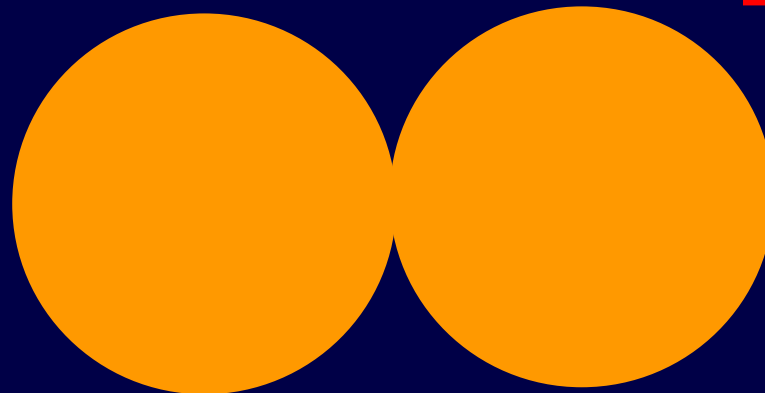
Men noemt dit nu echter
“branden”, en spreekt dan
over een **brandmachine**.

Inleiding Sinteren ?

Het is over dit *bakproces/brandproces*, waar dit deel van het college TA3390 over gaat:

- Het betreft in theorie *twee deeltjes* van *exact hetzelfde materiaal*, die *aan elkaar* gaan zitten bij *verhitting*.
- Er is echter **GEEN** chemisch potentiaalverschil !
- Er treedt dus **GEEN chemische reactie** op !
- Toch gaan ze aan elkaar zitten !

Hoe kan dat ?



Sinteren

Algemeen

Inleiding

Algemeen

- **Poederdeeltjes** kunnen worden **samengebonden** door *sinteren*.
- Daartoe wordt het poeder (met een binder) in een of andere vorm **samengeperst**, of tot een **balletje gerold** en **verhit**.
- Dit is het zogenaamde “**groene**” materiaal.
- Men verhit **niet tot het smeltpunt**, maar **tot vlak daaronder**.

Inleiding

Algemeen

- **Bij *sinteren sensu strictu*** worden **geen nieuwe fasen** gevormd, en er treden **geen chemische reacties** op.
- Er kunnen echter bij **heterogene materialen** soms **WEL** gesmolten fasen ontstaan, of chemische reacties optreden.
- Men spreekt bij het ontstaan van **gesmolten fasen** van **“liquid phase sintering”**.

Inleiding

Algemeen

- Wij behandelen *sinteren sensu strictu* (geen smeltfase, geen chemische reacties).
- Het proces wordt vooral toegepast bij **anorganische** materialen, vooral bij **oxiden**.
- De binding tussen de elkaar rakende deeltjes komt tot stand door **diffusie** in de **vaste** toestand.

Inleiding

Algemeen

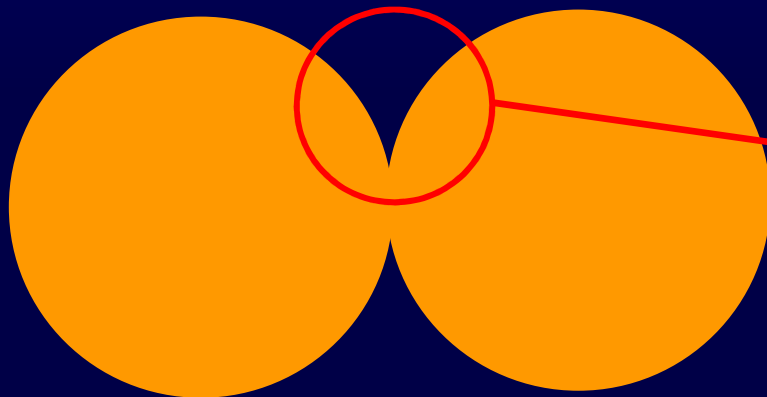
- De *drijvende kracht* zit in de **verkleining** van de **oppervlakte-energie**: *veel kleine deeltjes hebben veel meer oppervlakte-energie dan het gesinterde compact.*

Sinteren

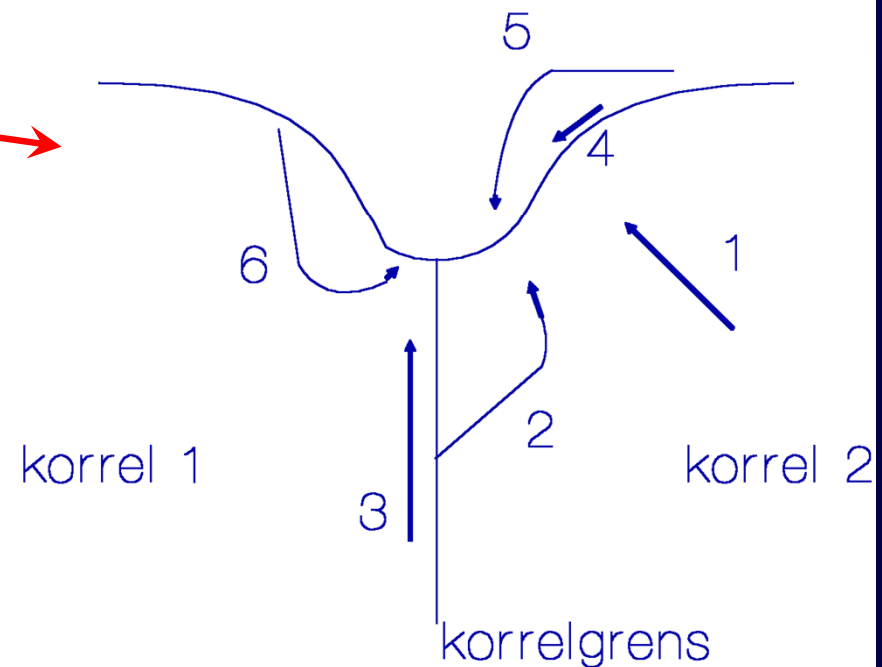
Transportroutes

Inleiding

Transportroutes



1, 2, 6 : volumediffusie
3 : korrelgrensdiffusie
4 : oppervlaktediffusie
5 : damptransport



Drijvende Kracht van het Sinterproces

Fysisch-Chemische en
Thermodynamische Achtergrond
van Sinteren

Drijvende Kracht

De drijvende kracht is de verlaging van de totale grensvlakenergie van het systeem.

Beschouw een stof met molair volume V_m , bestaande uit bolletjes met **straal r** en **oppervlakte A** , en met een **grensvlakenergie γ** .

Het volume van het deeltje is : $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

De oppervlakte is : $A = 4\pi r^2$

Drijvende Kracht

Wanneer de straal van de deeltjes een hoeveelheid ***dr*** **verandert**, moet er een hoeveelheid ***arbeid*** worden **verricht** die gelijk is aan:

$$W = \Delta P dV$$

Bij constante druk en temperatuur van het systeem **is dit gelijk** aan de **verandering in grensvlakenergie***:

$$W = \gamma dA$$

$$\text{Dus : } \Delta P dV = \gamma dA$$

*: I.p.v. grensvlakenergie spreekt men ook wel over grensvlakspanning, oppervlakte-energie of oppervlaktespanning

Drijvende Kracht

$$\Delta P dV = \gamma dA$$

Hieruit volgt:

$$\Delta P = \frac{\gamma 8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\gamma}{r}$$

Voor het verschil in vrije energie over een gekromd grensvlak geldt (met V_m = Molaire Volume):

$$\Delta G = V_m \Delta P$$

Derhalve:

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

Drijvende Kracht

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

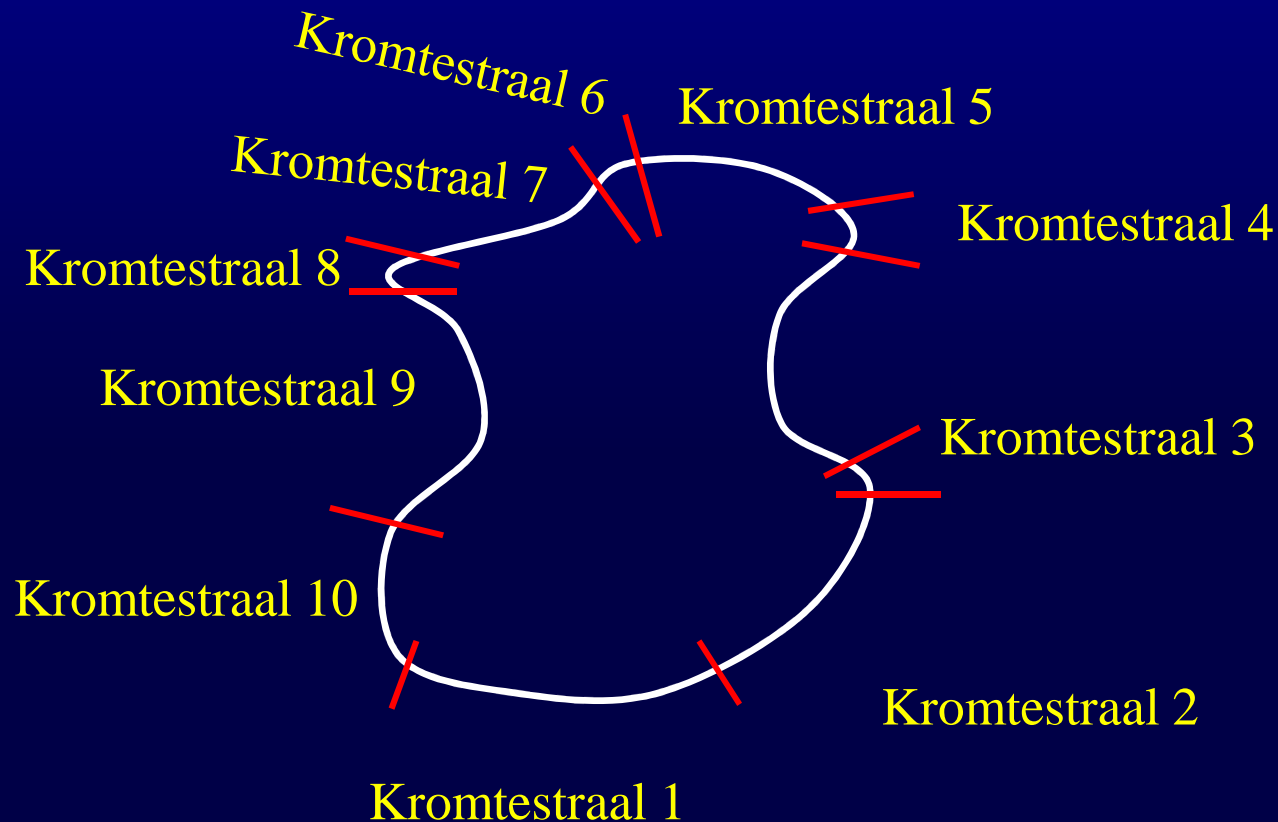
geldt voor bolvormige deeltjes

Voor **niet-bolvormige deeltjes** wordt het oppervlak weergegeven in **twee kromtestralen** in **orthogonale vlakken**. De relatie die dan volgt is een algemenere uitdrukking:

$$\Delta G = \gamma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Complex gevormde deeltjes kunnen wel meer dan twee kromtestralen hebben.

Drijvende Kracht



Kromtestralen:

- r_1
- r_2
- r_3
- r_4
- r_5
- r_6
- r_7
- r_8
- r_9
- r_{10}

Bij complex gevormde deeltjes wordt de kromtestraal per segment beschouwd.

Bij n kromtestralen:
$$\Delta G = \gamma V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \dots + \frac{1}{r_n} \right)$$

Drijvende Kracht

Hoe kunnen we nu op een **andere manier** inzien dat bij de initiële fase van sintering twee tegen elkaar geperste deeltjes **aan elkaar vast gaan zitten** ?

Beschouw het verschil in dampdruk p over een gekromd grensvlak t.o.v. het verschil in dampdruk over een vlak grensvlak p_0

Hier geldt de bekende relatie :
$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Drijvende Kracht

Wanneer bij **constante druk** en **temperatuur** van het **stelsel** de **straal** van een **bolvormig deeltje** een **hoeveelheid dr** **verandert**, moet een **totale hoeveelheid arbeid** worden **opgebracht**, gelijk aan:

$$W = \Delta P dV$$

Dit is, zo hebben we gezien, ook gelijk aan γdA

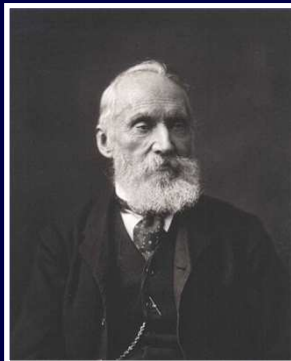
Combinatie van de voorheen genoemde relaties leidt tot:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

Drijvende Kracht

De relatie $RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{r}$, tussen **grensvlakenergie** en

druk word de **Kelvin-vergelijking** genoemd.



William Thomson, The Lord Kelvin (1824 – 1907)

Drijvende Kracht

We kunnen de relatie $RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{r}$ vereenvoudigen:

Met : $\Delta P = P - P_0$ is $\frac{P}{P_0} = \frac{(P_0 + \Delta P)}{P_0} = 1 + \frac{\Delta P}{P_0}$

Nu geldt dat voor $x < 0.1$ we $\ln(1+x)$ mogen benaderen met x zodat we de Kelvin-vergelijking voor kleine verschillen kunnen vereenvoudigen tot:

$$\Delta P = P_0 \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

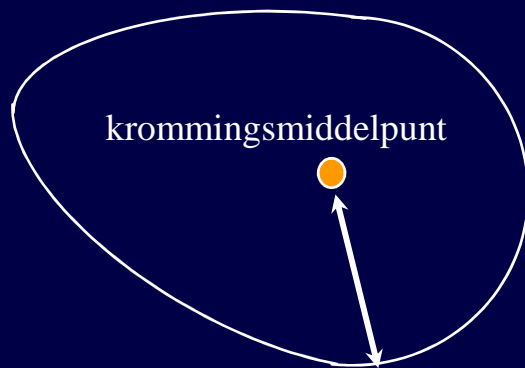
r kan positief of negatief zijn

ΔP wordt wel eens de “sinterdruk” genoemd.

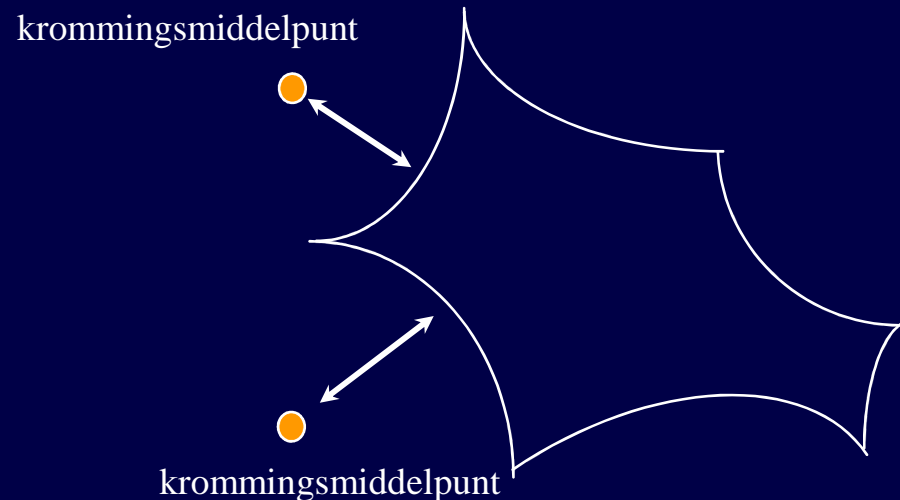
Drijvende Kracht

Een deeltje met een gekromd oppervlak heeft:

- een **positieve** kromtestraal als het krommingsmiddelpunt **binnen** het deeltje ligt,
- en
- een **negatieve** kromtestraal als het krommingsmiddelpunt **erbuiten** ligt.

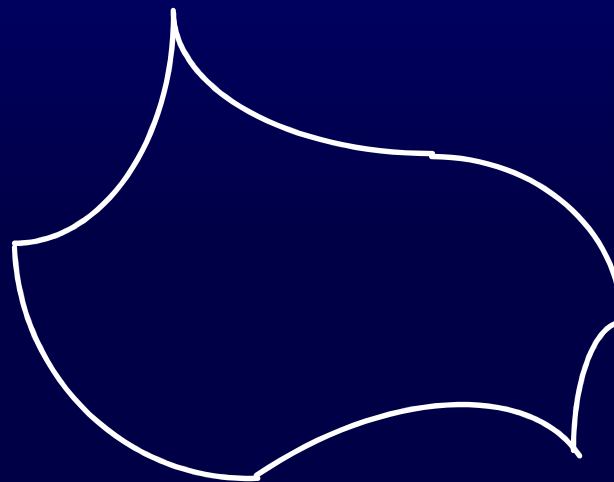


Positieve kromtestralen



Negatieve kromtestralen

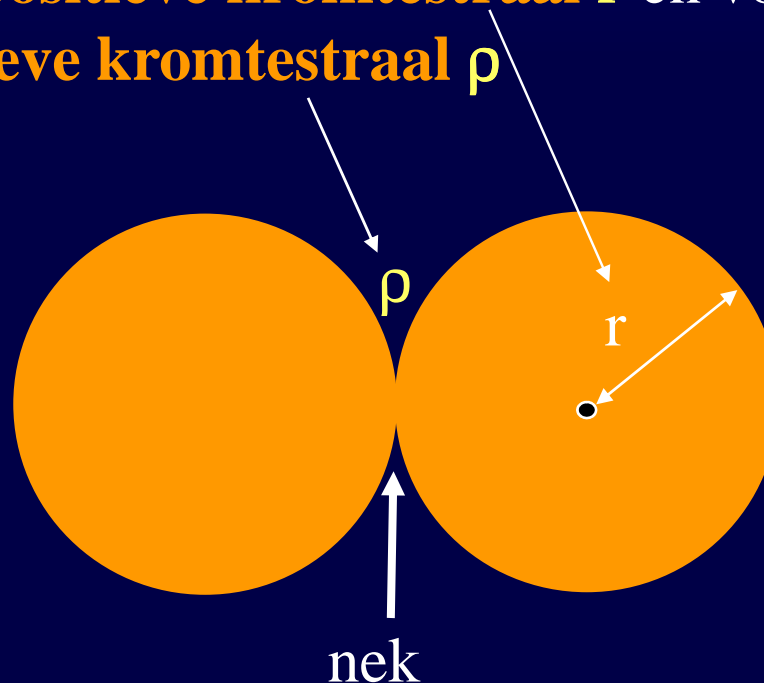
Drijvende Kracht



Een deeltje kan ook **positieve én negatieve kromtestralen** hebben.

Drijvende Kracht

- Beschouw nu 2 deeltjes tijdens de eerste fase van het sinterproces.
- We vinden voor het **oppervlak** van de deeltjes een grote **positieve kromtestraal r** en voor de **nek** een **kleine negatieve kromtestraal ρ**



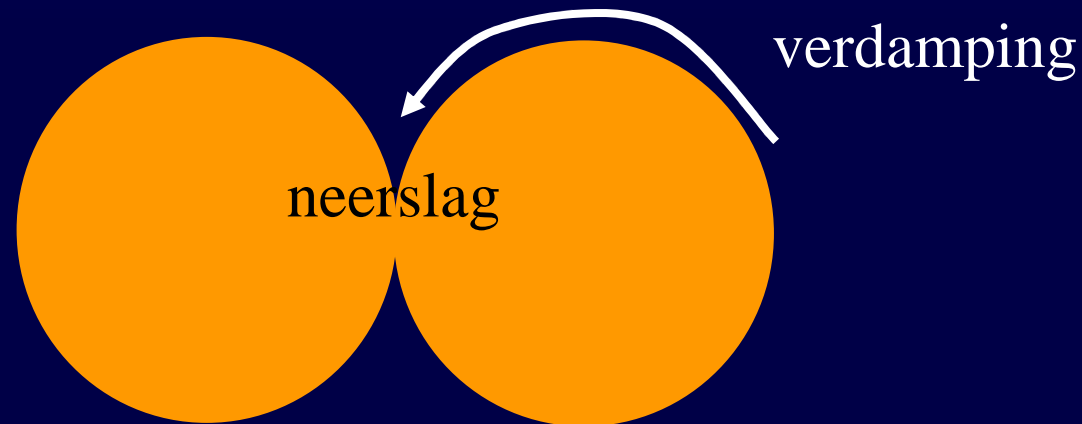
Drijvende Kracht

Uit de relatie

$$\Delta P = P_0 \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

volgt dat er **verdamping** gaat

optreden aan het **oppervlak** van de deeltjes, en **neerslag** in de **nek**:
Nekgroei.



Hoewel we hier over dampdrukken praten kunnen we hetzelfde verhaal vertellen voor bijvoorbeeld oplosbaarheid.

Drijvende Kracht

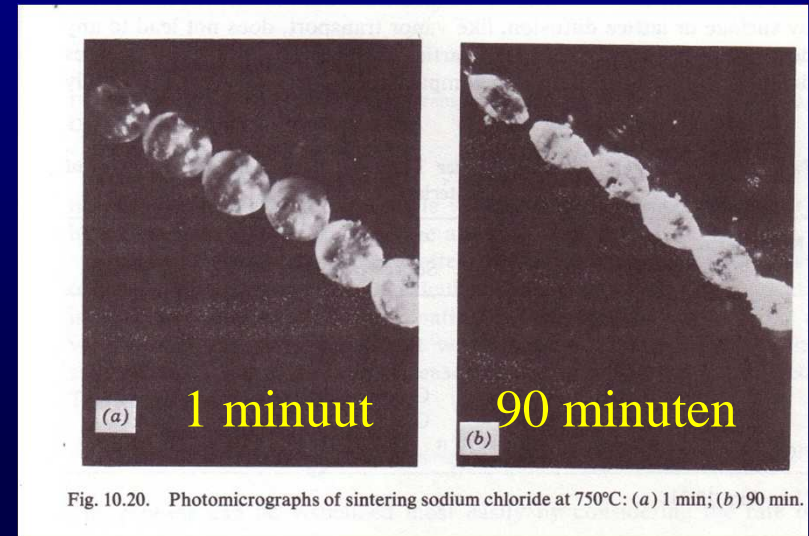
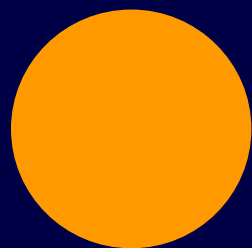
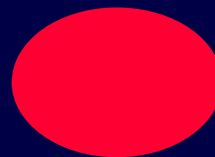


Fig. 10.20. Photomicrographs of sintering sodium chloride at 750°C: (a) 1 min; (b) 90 min.

NaCl bij 750°C



Voor sintering



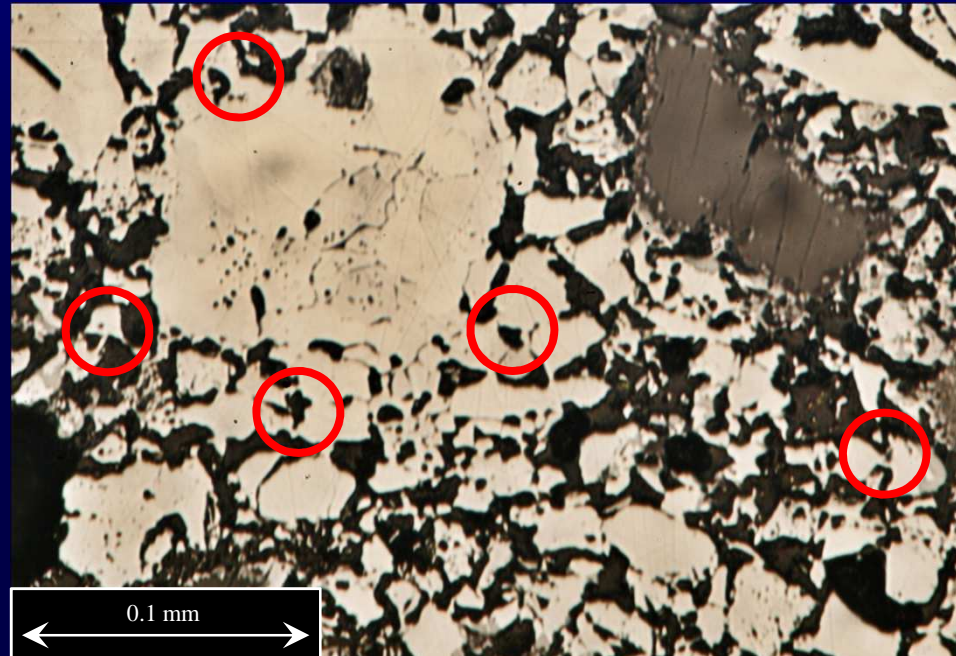
Na sintering

Krimp

Tijdens sinteren treedt nekgroei op van de korrels en krimpt het compact.

Drijvende Kracht

IJzererts-pellet:
Geen bolvormige deeltjes,
sinternekken



Drijvende Kracht

Meer in het algemeen mag worden gesteld dat:

- Tussen oppervlakken van verschillende kromming **een verschil in vrije energie** bestaat.
- Dat dit verschil **verkleind** kan worden als er **materiaal getransporteerd wordt**
- òf **van het bolle naar het holle deel** van het oppervlak.
- òf het **kleine naar het grote deeltje.**

Waarom ?

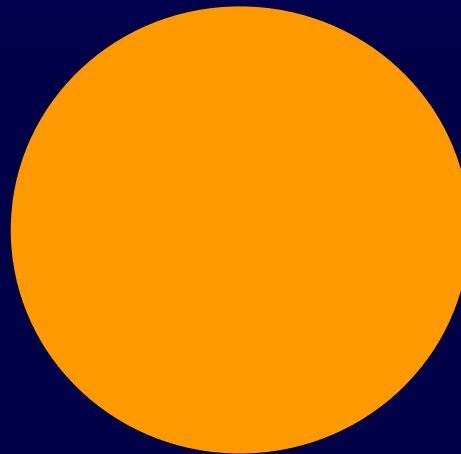
Drijvende Kracht

$$\Delta P = P_0 \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

Welk deeltje zal
het eerst verdampen ?



Kleine positieve r



Grote positieve r

Drijvende Kracht

Het hiervoor beschreven mechanisme zal bij in het **allereerste stadium** van **sinteren** ervoor zorgen dat

1. de deeltjes aan elkaar gaan zitten.

en dat in een **later sinterstadium**

2. poriën zullen worden opgevuld.

Sinterstadia

Aanvangsstadium,

Tussenstadium,

Eindstadium,

Beweging van de korrelgrens,
Limietwaarde van de korrelgrootte,
Porievergroving.

Sinterstadia

- We onderscheiden drie stadia van sinteren:
 1. het **aanvangsstadium**, met **nekgroei** en **krimp**.
 2. het **tussenstadium** waarbij zich een **poriestructuur** van **verbonden kanalen** vormt. Ook hier **krimp**.
 3. het **eindstadium**, waar zich **geïsoleerde poriën** vormen en **korrelgroei** optreedt.

Dit **eindstadium** zal men bij het **sinteren van pellets** **nooit** willen bereiken. **(Waarom niet ?)** maar bij de **sinterkoek** komt het **wel** voor.

Sinterstadia - Aanvangsstadium

Het gevolg van **nekgroei** is dat er **lengtekrimp** optreedt. Men kan, in geval van alleen volumediffusie deze krimp uitdrukken als:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = C (\gamma a D)^{\frac{2}{5}} r^{\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

Hierin is **C** is constante, **γ** is de grensvlakenergie, **a** het atoomvolume, **D** de diffusiecoefficient voor volumediffusie, **r** de diameter van de deeltjes, **t** is de tijd.

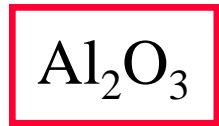
$$C = \left(\frac{20}{kT\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{5}}$$

Vergelijkbare relaties zijn afgeleid voor korrelgrensdiffusie en oppervlakediffusie.

Sinterstadia - Tussenstadium

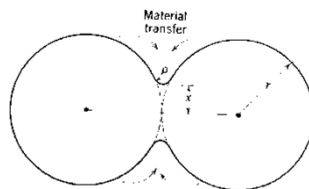
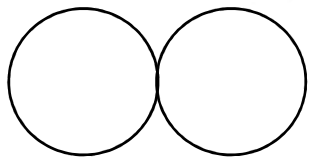
- Dit is een **moeilijk** te beschrijven **stadium**, daar de **grenzen** van dit stadium met **aanvangsstadium** en **eindstadium** moeilijk vast te leggen zijn.
- Voor een aantal materialen is vastgesteld dat de korrelgrootte evenredig is met **tijd**^{1/3}.

Sinterstadia

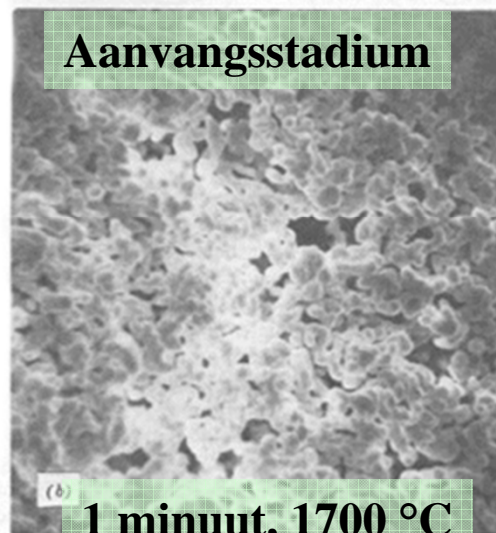


1

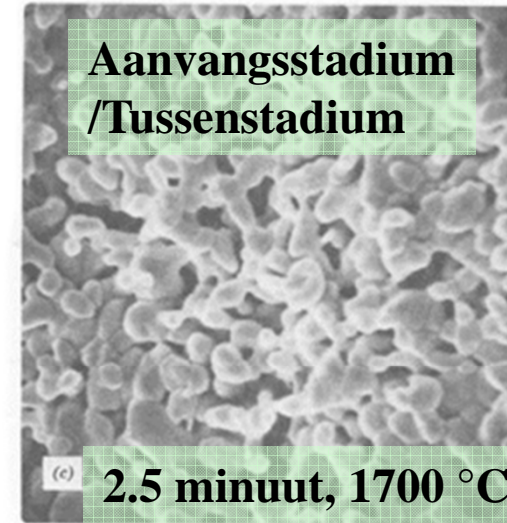
Vergroting 5000x



2



3



4

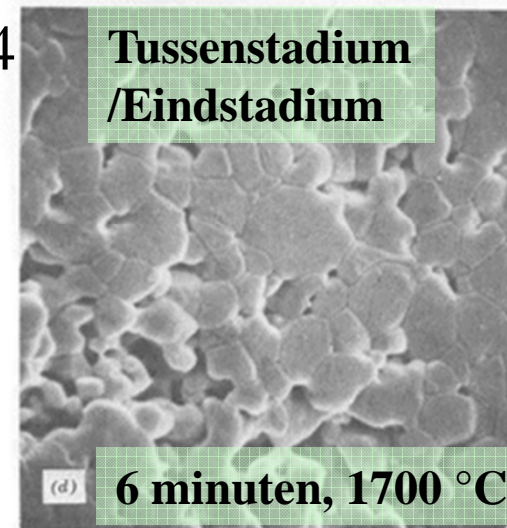


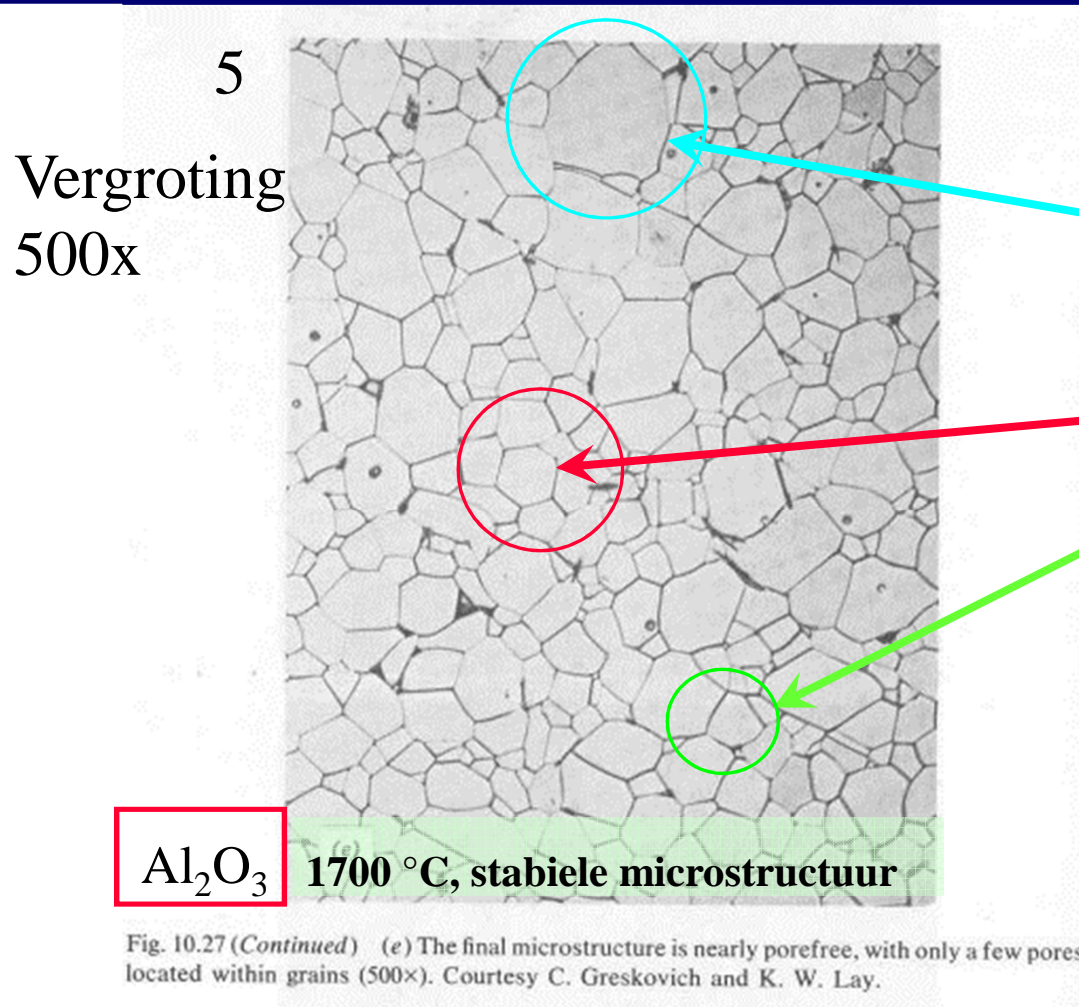
Fig. 10.27. Progressive development of microstructure in Lucaiox alumina. Scanni electron micrographs of (a) initial particles in the compact (5000x), (b) after 1 min at 1700 (5000x).

10.27 (Continued) (c) Scanning electron micrographs after 2½ min at 1700°C (5000x), (d) after 6 min at 1700°C (5000x). Note that pores and grains increase in size, that there are tions in packing and in pore size, and that pores remain located between dense grains.

Sinterstadia - Eindstadium

- In dit stadium gaat duidelijk **korrelgroei** optreden, en **worden sommige korrels groter**, terwijl andere gaan **verdwijnen**.
- **Ook nu** ligt de **drijvende kracht** in de **verlaging** van de **grensvlakenergie** van de **korrelgrenzen**.

Sinterstadia - Eindstadium



Er zijn 3 typen korrels te onderscheiden:

1. Met meer dan 6 zijden
2. Met 6 zijden
3. Met minder dan 6 zijden

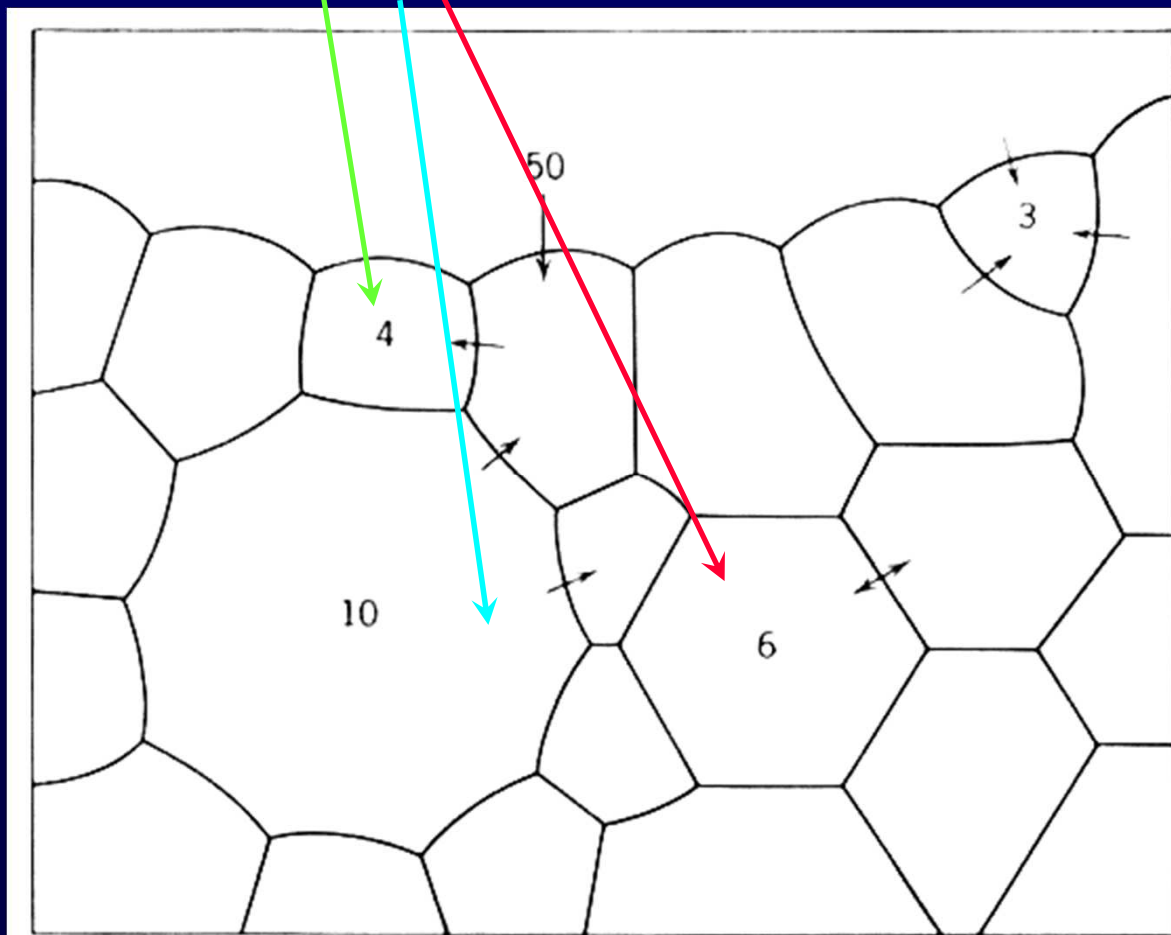
Type 1 heeft **holle** korrelgrenzen

Type 2 heeft **rechte** korrelgrenzen

Type 3 heeft **bolle** korrelgrenzen

Sinterstadia - Eindstadium

De **3 typen korrels** zijn hier schematisch weergegeven.



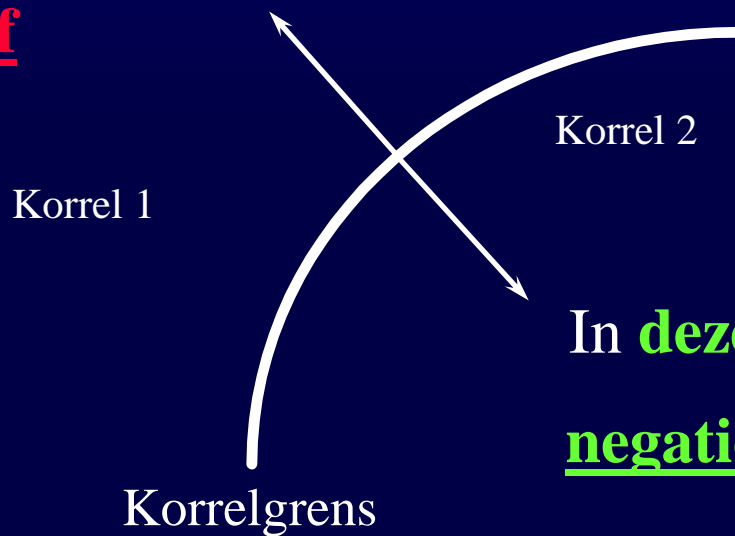
Textuur van een gesinterd materiaal in het eindstadium.

De totale grensvlakenergie kan **verminderd** worden als de korrelgrenzen zich naar hun **krommingsmiddelpunt toe bewegen.**

Sinterstadia - Beweging van de Korrelgrens

In **deze** richting is $\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r}$

positief



In **deze** richting is $\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r}$

negatief

Het is dus energetisch gunstig als de grens in **deze richting** opschuift.

Sinterstadia - Beweging van de Korrelgrens

- Als de korrel **alleen rechte zijden heeft**, is de straal van de zijde van de korrel $r = \infty$, en is de **drijvende kracht** voor het opschuiven van de grens gelijk aan:

$$\Delta G = \frac{2\gamma V_m}{r} = 0$$

Sinterstadia - Beweging van de Korrelgrens

- De snelheid waarmee een **korrel met holle zijden** **groeit** is **evenredig** met de **snelheid** waarmee de grenzen **zich verplaatsen**.
- De **snelheid van de korrelgrenzen** is **evenredig** met de **kromtestraal** van grens.

Sinterstadia - Beweging van de Korrelgrens

- Simulatie van de beweging van korrelgrenzen en de groei van korrels in een twee-dimensionale korrelstructuur.

http://www.youtube.com/watch?v=J_2FdkRqmCA&feature=related

- Korrelgroeisimulatie in drie dimensies (3D)

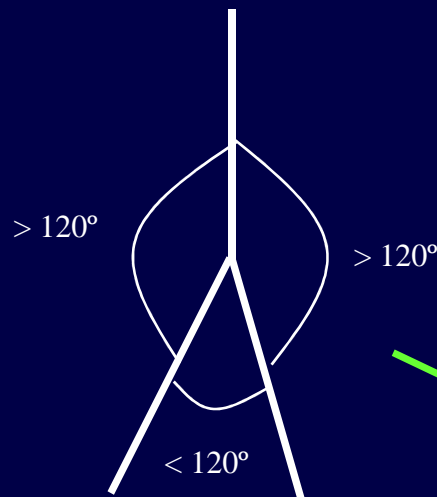
http://www.youtube.com/watch?v=Ac_ca_NeRnw

Sinterstadia - Hoeken van 120°

Waarom zijn hoeken van 120° stabiel?

Verklaring 1:

- De hoek van grensvlakken tussen **dezelfde fase wil zo groot mogelijk** worden (toestand van laagste energie).
- Als **drie fasen** elkaar **ontmoeten** moet de **hoek** daarom **120°** worden.

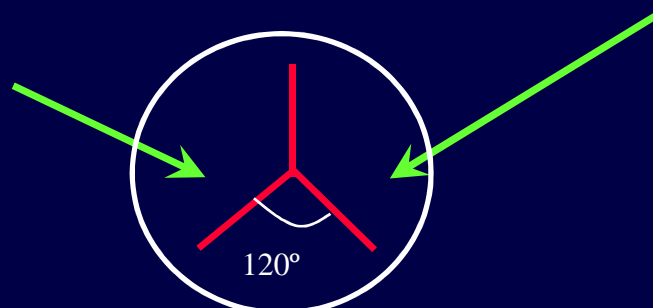


Verklaring 2:

Voor grensvlakken **SS** en **SV** (Solid-Solid en Solid-Vapour) geldt bij evenwicht dat:

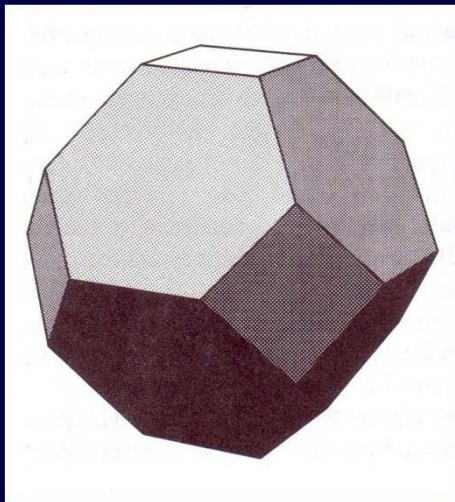
$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sv} \cos(\phi/2) \quad (\text{toestand van laagste energie})$$

Derhalve voor grensvlakken van dezelfde stof, waarbij dus $\gamma_{ss} = \gamma_{sv}$ geldt dat $\cos(\phi/2) = 0.5$. Dus $\phi = 120^\circ$

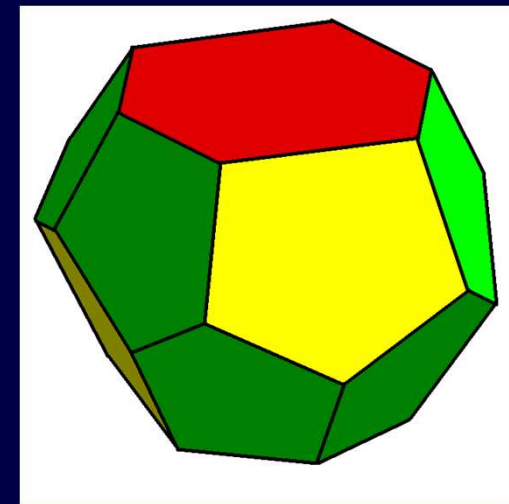


Sinterstadia - Hoeken van 120°

- Hoe zit het nu **ruimtelijk** met de hoeken van 120° ?
- In een ideaal geval ontstaat er een verdeling van kristallen met een van de volgende vormen:



Beide heten een Tetrakaidecahedron.
Dit is een vorm met 14 zijden, een
“14-vlak”.



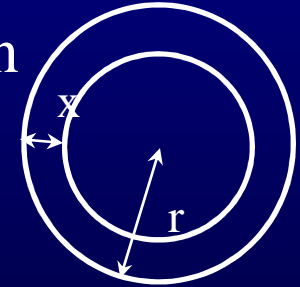
Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

- Ongeacht hoe **lang** het sinterproces duurt, ontstaat er **NOOIT** een éénkristal !
- Er blijft **ALTIJD** een **polykristallijn materiaal** bestaan !
- Er is namelijk een **limietwaarde** van de korrelgroei.

Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

De korrelgroeisnelheid dx/dt zal omgekeerd evenredig zijn met de korreldiameter, analoog aan:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{1}{x}$$



De korrelgroeisnelheid in een polykristallijn preparaat is omgekeerd evenredig met de gemiddelde diameter.

Groeiwet voor normale korrelgroei: $\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D}$ D = korreldiameter, k= constante

Met D_0 = korreldiameter diameter op tijdstip $t = 0$, volgt hieruit :

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad \text{en met } D_0 \ll D \text{ volgt : } D^2 = kt$$

ofwel: $2 \log D = \log k + \log t$

Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

$$2 \log D = \log k + \log t$$

Een grafiek van $\log D$ versus $\log k$ is dus theoretisch een rechte met een helling van 0.5

In de praktijk vindt men vaak kleinere hellingen.
Dit komt door **verontreinigingen en/of poriën**

Ook blijkt de korrelgroei op een gegeven moment af te nemen
Er ontstaat een **limietwaarde D_f**

Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

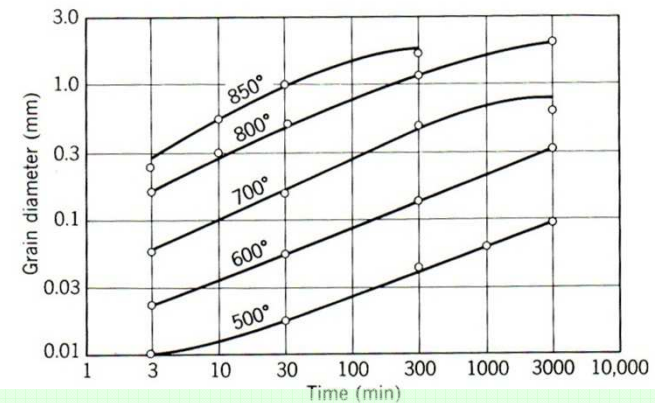
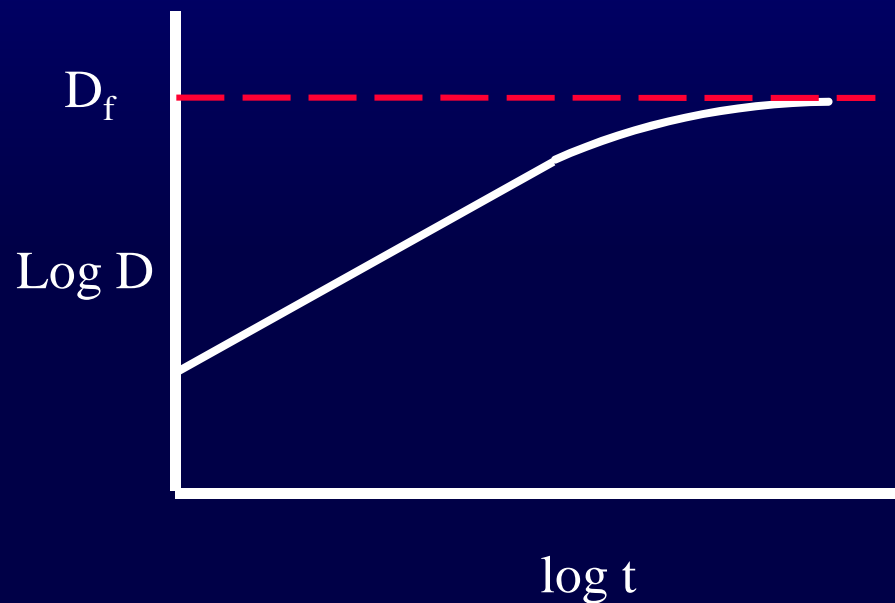
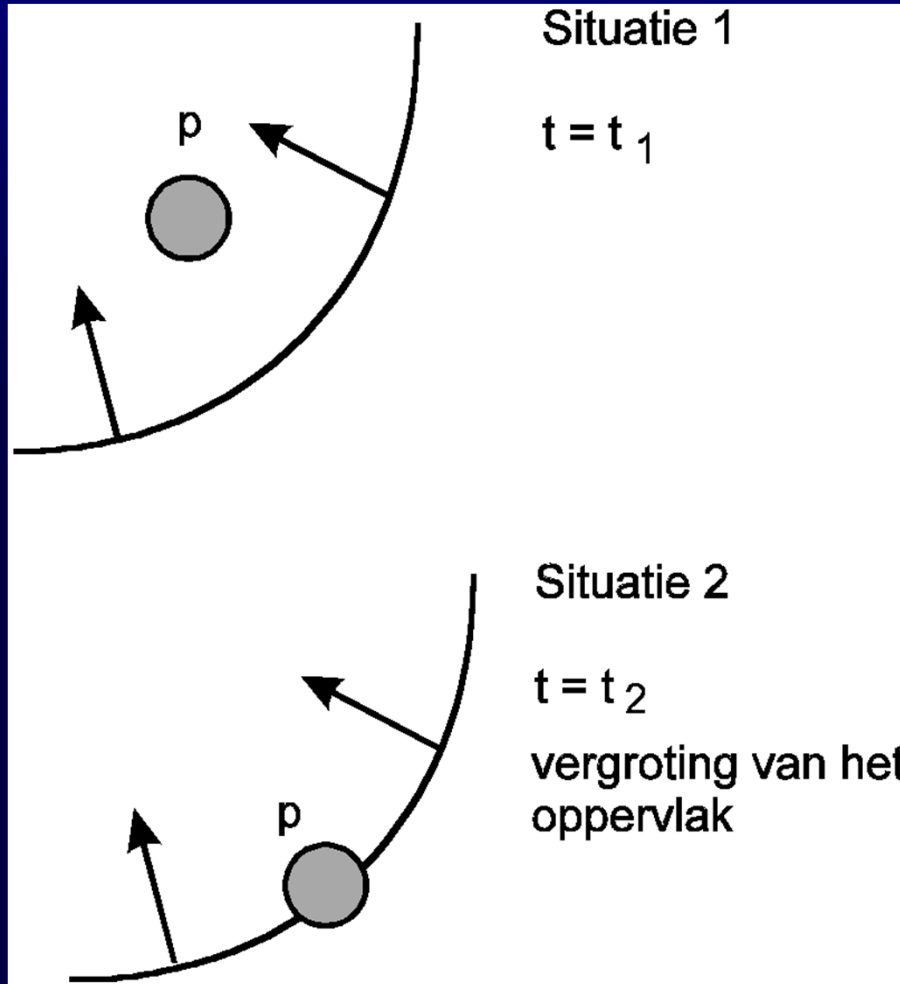


Fig. 10.6. Log grain diameter versus log time for grain growth in pure α -brass. From J. E. Burke.

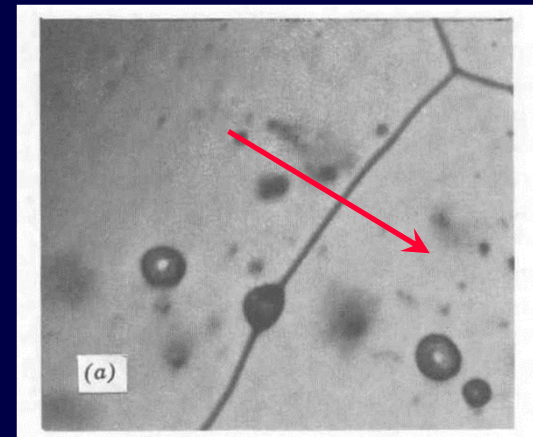
De afvlakking van de curve en de limietwaarde worden veroorzaakt door onzuiverheden en/of poriën

Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte



Als de korrelgrens de porie/onzuiverheid p bereikt, moet er **extra oppervlak worden gemaakt**

Dit komt in mindering op de drijvende kracht.



Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

Met d = **straal** van de porie/onzuiverheid

(onzuiverheden worden wel tweede fase deeltjes genoemd)

volgt dat er een hoeveelheid oppervlak gemaakt moet worden ter

grootte van: $4\pi d^2 \gamma$

Met N_v tweede fase deeltjes/poriën wordt de wisselwerking:

$$N_v 4\pi d^2 \gamma$$

De daling van de drijvende kracht wordt dus

(D = straal van de korrelgrens):

$$\Delta G = 2\gamma V_m \left(\frac{1}{D} - 2\pi N_v d^2 \right)$$

Sinterstadia – Limietwaarde van de korrelgrootte

$$\Delta G = 2\gamma V_m \left(\frac{1}{D} - 2\pi N_v d^2 \right)$$

Als we de volumefractie van de tweede fase deeltjes/ poriën nemen als:

$$f = \frac{4}{3} \pi d^3 N_v$$

volgt:

$$\Delta G = 2\gamma V_m \left(\frac{1}{D} - \frac{3}{2} \frac{f}{d} \right)$$

Als de korrelgroei stopt geldt: $\Delta G = 0$, en $D = D_f$ (grenswaarde) dus:

$$D_f = \frac{2}{3} \frac{d}{f}$$

Sinterstadia - Porievergroving

Opvulling van poriën:



Porievergroving:

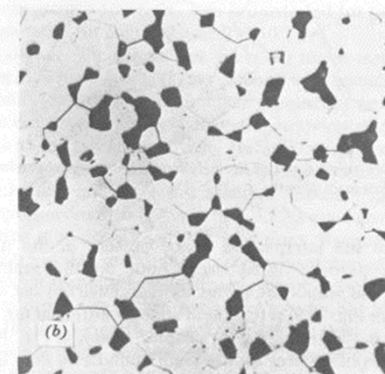
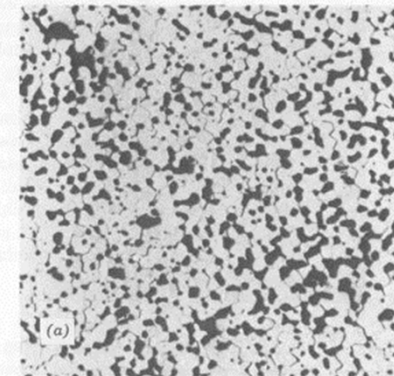
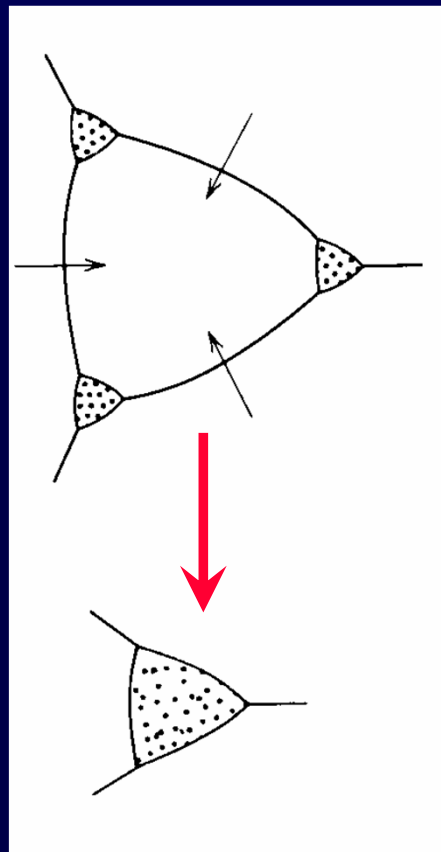
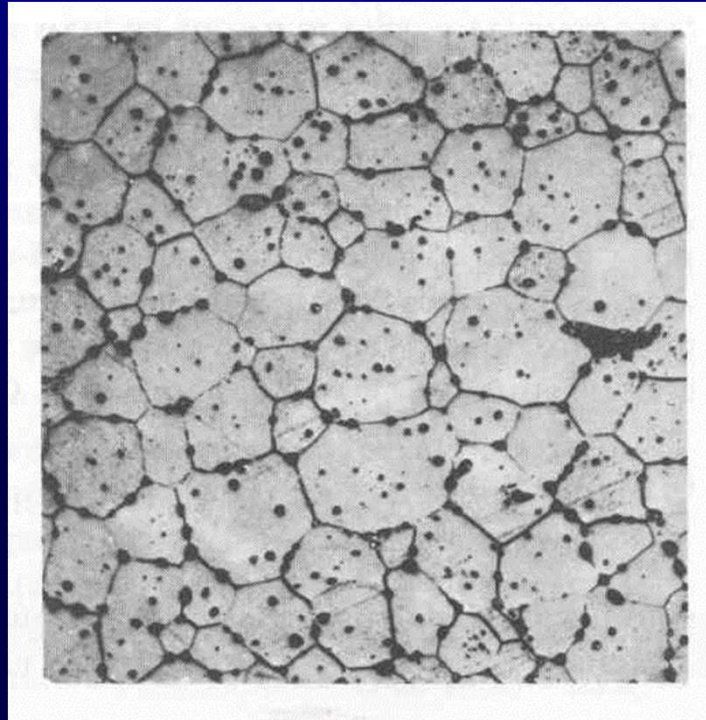


Fig. 10.10. Grain growth and pore growth in sample of UO₂ after (a) 2 min, 91.5% dense, and (b) 5 hr, 91.9% dense, at 1600°C (400×). From Francois and Kingery.

Eindstadium – Normale Korrelgroei



CaF_2 in het eindstadium van normale korrelgroei. De gemiddelde hoek van de korrelgrenzen is 120° .

Poriën liggen vaak in korrels, en kunnen niet meer opgevuld worden.

Door het materiaal nog enige tijd te verhitten nadat het eindstadium voltooid is, kunnen door volumediffusie poriën in een zone dicht bij de korrelgrens nog wel opgevuld worden.

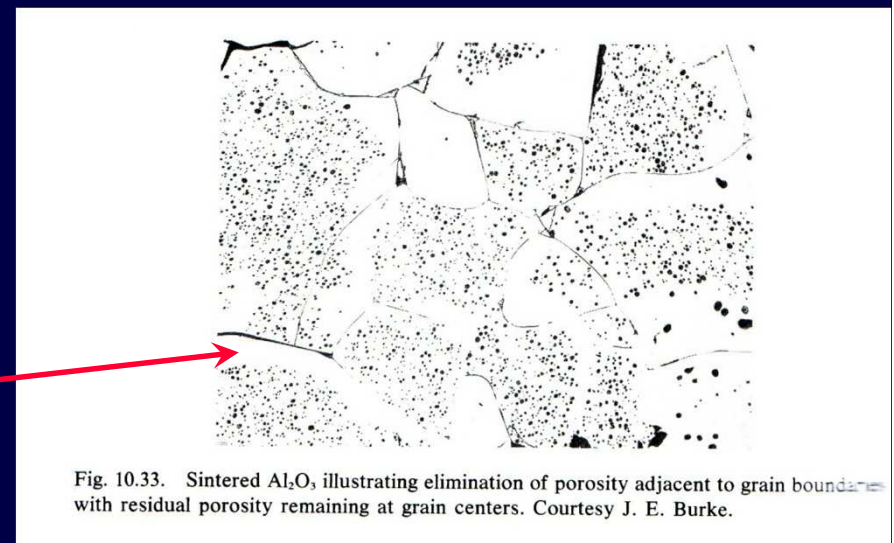
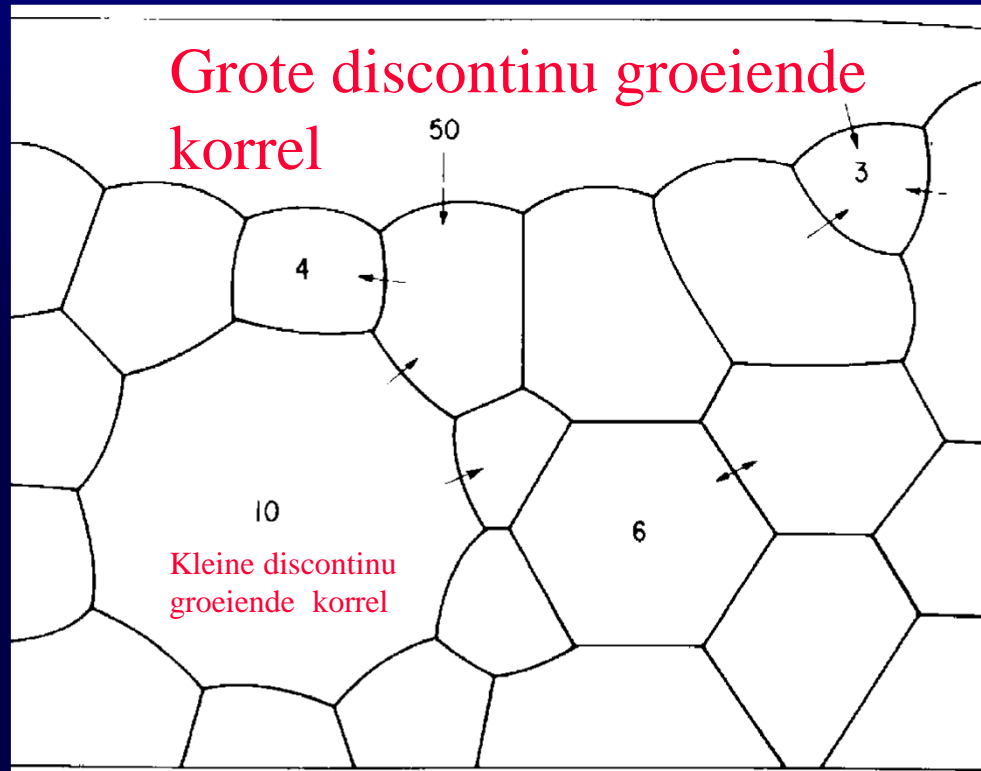


Fig. 10.33. Sintered Al_2O_3 , illustrating elimination of porosity adjacent to grain boundaries with residual porosity remaining at grain centers. Courtesy J. E. Burke.

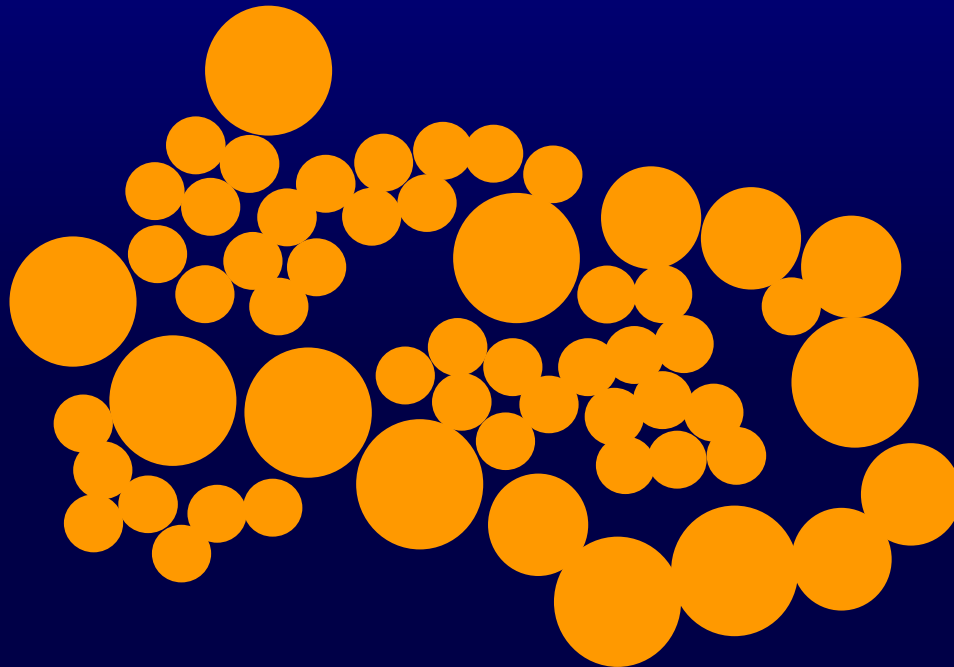
Discontinue Korrelgroei

Oorzaak, Consequenties

Discontinue Korrelgroei



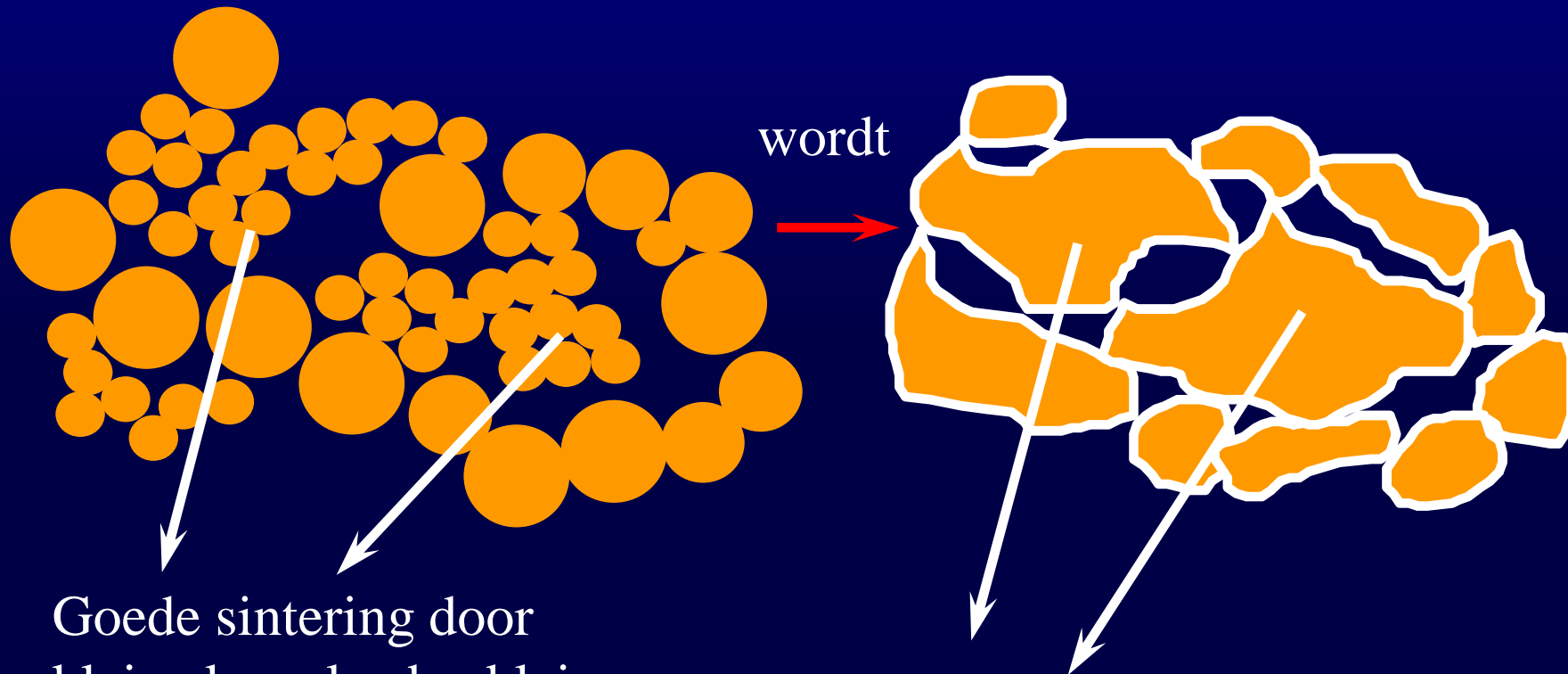
Discontinue Korrelgroei



Variatie in de initiële
Korrelgrootte.
(Er is uiteraard altijd een
korrelgrootte-verdeling)

Onregelmatige verdeling
van de korrels met
verschillende grootte.

Discontinue Korrelgroeï



Goede sintering door
kleine korrels, dus kleine
kromtestraal, en veel
korrelcontacten

Grote korrels met overwegend
holle zijden: kunnen potentieel
uitgroeien

Discontinue Korrelgroei

Initiële verschillen in korrelgrootte \longrightarrow

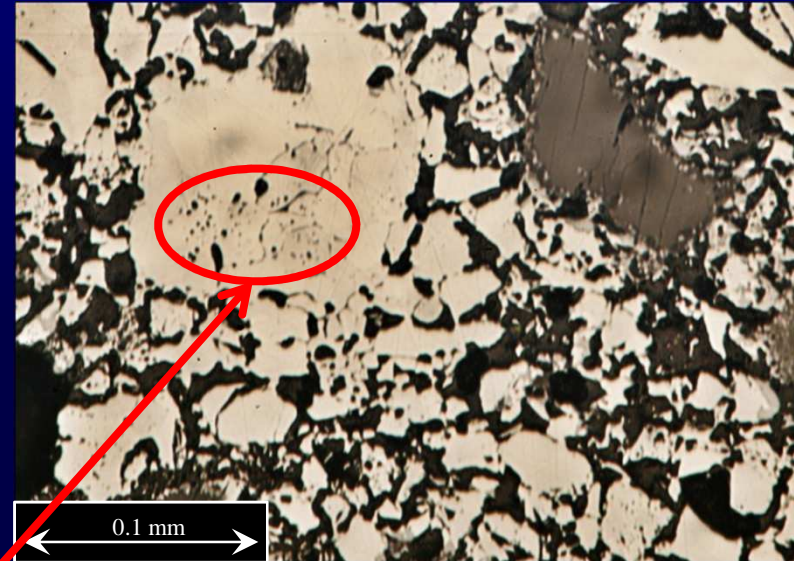
- **Grote korrels** met veel **holle zijden** (> 10) \longrightarrow
- **Uitgroeien** van deze korrels \longrightarrow
- **Nog grotere korrels**, met **nog meer korrelgrenzen**, en daardoor **nog sterker gekromde zijden** \longrightarrow
- **Nog meer uitgroeien** van deze korrels \longrightarrow
- **Nog grotere korrels**, met **nog meer korrelgrenzen**, en daardoor **nog sterker gekromde zijden** \longrightarrow
- etc., etc.

Discontinue Korrelgroei - Consequenties

- Door discontinue korrelgroei kunnen **poriën binnen korrels** komen te liggen.
- De poriën zijn namelijk **steeds minder een barrière voor de korrelgrenzen.**
- De **kromtestraal** van grenzen van discontinue korrels is zo **groot**, dat de grenzen gemakkelijk over de poriën “heenvegen”, zodat de poriën **IN** de korrels komen te liggen.
- Opvulling kan dan alleen door **volumediffusie**, en niet meer door **korrelgrensdiffusie** (die sneller verloopt).

Discontinue Korrelgroei - Consequenties

- In **pellets** treedt lokaal ook wel eens **discontinue korrelgroei** op:



- Dit is **ongewenst**. De porieruimte wordt verminderd, poriën kunnen **in** korrels komen te liggen, en laten dan geen gas meer door.
- **Helemaal te voorkomen is dit niet.**

Sinteren van Ionogene Verbindingen

Sinteren van Ionogene Verbindingen

- Vanwege ladingsneutraliteit zullen positieve en negatieve ladingen gekoppeld bewegen : **Schottky Disorder**
- $[V_M]$ en $[V_X]$ zijn de concentraties van de vacatures in de deelroosters, terwijl D_M en D_X de diffusiecoëfficiënten zijn
- Diffusie wordt maximaal als geldt : $[V_M] D_M = [V_X] D_X$
- Als $[V_M] = [V_X]$, dan is $D_M \neq D_X$
- Door inbouwen van extra onzuiverheden (doteringen) kan men de gelijkheid van diffusie van anion en cation bereiken (bijvoorbeeld Ca^{2+} of S^{2-} in NaCl).

Einde Onderdeel Sinteren