

Numerische Simulation von Gasabgabeprozessen aus Glaspulvern

P. Gottschling, M. Gaber, R. Müller

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Einführung

Die Vakuumheißextraktion mit gekoppelter Massenspektrometrie (VHE-MS) erlaubt den simultanen Nachweis gelöster volatiler Spezies, die während einer Aufheizung im Vakuum aus festen oder schmelzflüssigen Materialien entweichen. Neben dem *qualitativen Nachweis* der Spezies und charakteristischer *Gasabgabemperaturen* kann über eine Kalibrierung der VHE-MS auch die abgegebene Gesamtmenge Q_i^∞ der Spezies i und ihre *Ausgangskonzentration* C_i^0 ermittelt werden. Bei bekannter Probengeometrie (z.B. Pulver definierter Korngröße) ermöglicht die Analyse der Gasabgabekinetik auch eine Bestimmung des effektiven *Diffusionskoeffizienten* D nach der sog. „Pulvermethode“ [Cra75, Edg01]. In der Praxis beeinflussen allerdings Abweichungen von den hierbei gemachten Näherungen (Kornform, Korngrößenverteilung u.a.) die Genauigkeit der D -Berechnung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Diskussion des Einflusses solcher Faktoren am Beispiel der Wasserabgabe aus Kalknatrongläsern.

Experimentelles

Eine Beschreibung der verwendeten VHE-MS Apparatur findet sich in [Gab98]. Die untere Linearitätsgrenze des Wassernachweises liegt bei 9 nmol min^{-1} . Für die VHE-Untersuchungen wurden Glas- (Kalknatron-, Cordierit- und Quarzglas) oder kristalline Pulver (α -Cordierit, Quarz) der Körnung $50 - 80 \mu\text{m}$ und Einwaagen von ca. 30 mg verwendet. Die Proben wurden unter Vakuum in Quarzglasröhrchen mit 20 K/min bis auf eine Temperatur T erhitzt und anschließend dort gehalten (isotherme Gasabgabe).

Theorie

Die Pulvermethode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D [Bor88] nimmt eine isotrope Diffusion (*Annahme A1*) und konzentrationsunabhängige Werte für D (*A2*) an. Im Fall kugelförmiger Teilchen (*A3*) mit dem uniformen Radius R (*A4*), räumlich homogener Ausgangskonzentration c_0 (*A5*) sowie einer konstanten und

einheitlichen Temperatur (A6) gilt für die zur Zeit t ins Vakuum abgegebene Gasmenge $Q(t, D)$ /Cr75/

$$Q(t, D) = Q^\infty \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}} \right) \quad (1)$$

mit der Gesamtabgabemenge Q^∞ . Die verwendete VHE-MS Methode bestimmt jedoch die Gasabgaberate $\dot{Q}(t)$. Hierfür folgt aus (1):

$$\dot{Q}(t, D) = \frac{\partial Q(t, D)}{\partial t} = -Q^\infty \frac{6D}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}} \quad (2)$$

$\dot{Q}(t)$ ist dem gemessenen VHE-MS-Ionenstrom I proportional. Der Proportionalitätsfaktor α wird durch Kalibrierung bestimmt. Hierbei wird jedoch der Leerwert (Leckraten u. ä.) vernachlässigt (A7).

Ergebnisse und Diskussion

Partikelgröße (A4): Reale Pulver zeigen auch nach sorgfältigem Aussieben eine Größenverteilung innerhalb eines bestimmten Bereiches. Für eine schmale Korngrößenverteilung kann das Abgabeverhalten mit dem durchschnittlichen Radius approximiert werden. In Abbildung 1 werden berechnete Kurven der Gasabgaberraten $\dot{Q}(t)$ für ein gemischtes Pulver (Kurve 1: 25 % $R = 25-30 \mu\text{m}$, 50 % $R = 30-35 \mu\text{m}$, 25 % $R = 35-40 \mu\text{m}$) und ein Pulver einheitlicher Korngröße (Kurve 2: 100% $R = 32,5 \mu\text{m}$) verglichen. Kurve 1 und 2 sind kaum unterscheidbar. Eine gewisse Unterscheidbarkeit ist erst bei einer breiteren Korngrößenverteilung gegeben wie ein Vergleich der Kurven 3 und 4 zeigt (Kurve 3: 25 % $R = 10 \mu\text{m}$, 50 % $R = 30 \mu\text{m}$, 25 % $R = 50 \mu\text{m}$, Kurve 4: $30 \mu\text{m}$). Geringe Schwankungen der Partikelgröße stellen somit unter üblichen Bedingungen kein Problem für die Berechnungen dar.

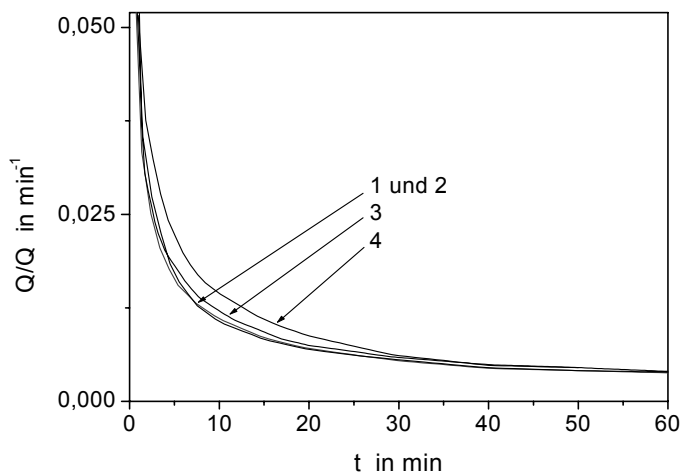


Abb. 1: Nach Glg. (2) berechnete Gasabgaberrate $\dot{Q}(t)/Q^\infty$ als Funktion der Zeit t für verschiedene hypothetische Korngrößenverteilungen sphärischer Partikel bei einem Diffusionskoeffizienten $D = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Partikelform (A3): In gleicher Weise lässt sich anhand ähnlicher Kurven wie in Abbildung 1 zeigen, dass die Abgabeverläufe von Kugeln recht gut die Kurven mit unregelmäßiger Partikelform approximieren, solange die Partikel nicht in einer oder zwei Dimensionen signifikant kleiner sind.

Homogenität der Ausgangskonzentration (A5): Die diffusive Abgabe von Wasser aus dem Probenvolumen wird im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 400^\circ\text{C}$) durch Abgabe von adsorbiertem Wasser überlagert. Dieser Effekt lässt sich auf experimentellem Wege durch ein Vorwärmen der Proben im Vakuum minimieren. Andererseits lässt sich die Abgabe des Oberflächenwassers meist in Form eines oder mehrerer Peaks zwischen 100 und 400°C erkennen (vgl. Schulter bei 21 min in Kurve 1, Abb. 2), und kann bei Betrachtung der Diffusionskinetik extrahiert werden.

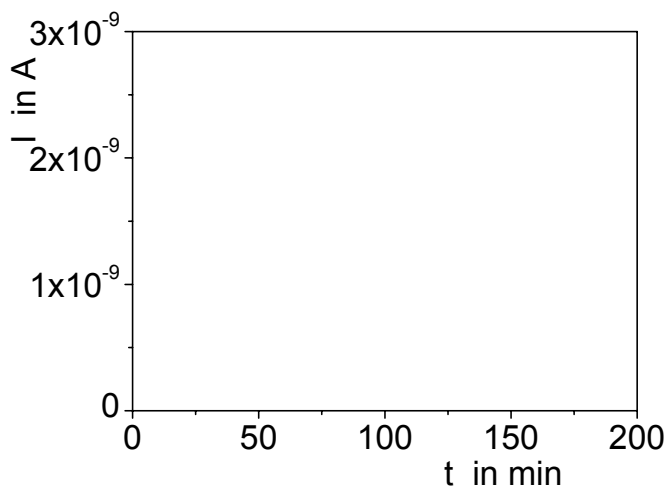


Abb. 2: Fitting der isothermen Wasserabgabe nach Glg. (2) mit $D = 1,57 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ordinate: MS-Signal $I = \dot{Q} / \alpha$ in A, Abszisse: Zeit t in min. Beginn der Haltestufe bei 35 min (Hauptmaximum); Ende bei 152 min. Die Schulter bei 21 min wird durch die Abgabe von Oberflächenwasser während der Aufheizphase mit 10 K/min verursacht; der Peak bei 165 min entsteht durch erneutes Aufheizen der Probe mit 10 K/min. Die Peakfläche gibt den verbliebenen Restwassergehalt nach der isothermen Haltestufe an.

Temperaturkonstanz (A6): Die zeitliche Konstanz der Diffusionskoeffizienten erfordert eine konstante Temperatur innerhalb der Probe. Um den Einfluss der Aufwärmphase zu eliminieren, wird eine virtuelle Startzeit t_0 eingeführt. Es wird angenommen, dass die Gasabgabe zu diesem Zeitpunkt unter konstanten Bedingungen startet und sich später der Messkurve annähert. Konkret bedeutet dies, dass die Anpassung durch zwei Parameter beschrieben wird. Es wird das Paar (t_0, D) gesucht, für das $\dot{Q}(t - t_0, D)$ gemäß Gl. (4) möglichst nah an der in der VHE gemessenen Abgabekurve liegt (vgl. Abb. 2).

Diffusion (A1): Die Gasabgabe aus kristallinen Materialien (z.B. Cordierit) erfolgt sehr wahrscheinlich nicht isotrop. Um den Einfluss von Anisotropien zu

untersuchen, wurde angenommen, dass die Diffusion nur in eine Richtung verläuft (Abb. 3 links), und dass das Material in den anderen Dimensionen undurchlässig ist.

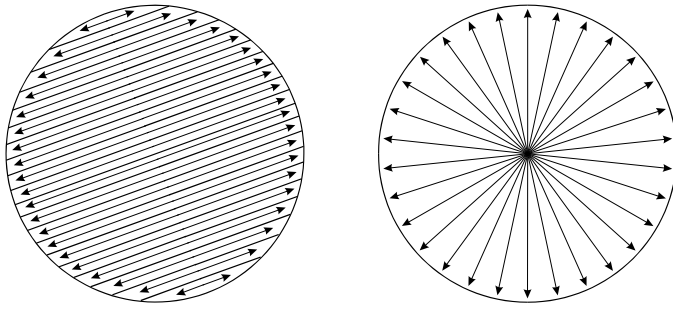


Abbildung 3: Vergleich anisotroper (links) und isotroper (rechts) Diffusionsprozesse

Diese Eigenschaft ist bei Gläsern nicht anzunehmen, kann aber durchaus bei kristallinen Stoffen auftreten. Durch die Beschränkung auf eine Dimension ist die Diffusion natürlicherweise bei gleichem Diffusionskoeffizienten langsamer als im isotropen Fall. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Gasabgabeverlauf der eindimensionalen Diffusion in einer Kugel durch Erhöhung des Diffusionskoeffizienten um den Faktor 2,75 dem der isotropen Diffusion (Abb. 3 rechts) sehr nahe kommt. Auf eine Abbildung der Kurven wird hier aus Platzgründen und [aufgrund](#) der starken Ähnlichkeit mit der Abb. 1 verzichtet. Genau wie Anisotropien lassen sich Heterogenitäten des Diffusionskoeffizienten nicht in jedem Fall aus dem Verlauf der Gasabgabe erkennen und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Ausblick

Unter Verwendung finiter Differenzen oder finiter Elemente lassen sich auch anisotrope und heterogene Materialien modellieren. Diese numerischen Verfahren erlauben auch die Simulation bei zeitlich veränderlichen Diffusionskoeffizienten, so dass unter Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie die Diffusionskoeffizienten eines gesamten Temperaturbereiches innerhalb eines Versuchs ohne Haltestufe ermittelt werden können.

Literatur

- /Bor88/ R.J. Borg: An Introduction to Solid State Diffusion; Academic Press, 1988.
 - /Cra75/ J. Crank: The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 2. Edition, 1975.
 - /Gab95/ M. Gaber, U. Harder, M. Hähnert, H. Geißler; Water release behaviour of soda-lime-silica glass melts; *Glastechg. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995), 339-345.
 - /Gab01/ M. Gaber, R. Müller, K. Heide: Diffusive degassing of water from silicate glasses, *Proc. XIX Intern. Congr. on Glass, Edinburgh 2002, Ext. abstracts p. 670-671K.*
 - /Mül02/ R. Müller, M. Gaber, P. Gottschling: Water release from silicate glass powders, *Glass Science and Technology Proc. Otto-Schott-Coll. Jena 2002*
- Die Autoren danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten