

206

การซินเทอร์ผงแก้ว



นาย อโนชา จันทน์นวล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974 - 632 - 850 - 6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I1683.4.421

SINTERING OF GLASS POWDERS



Mr. Anochar Channual

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974 - 632 - 850 - 6

Thesis Title Sintering of Glass Powders
By Mr. Anochar Channual
Department Materials Science
Thesis Adviser Reinhard Conradt, Ph.D.
Thesis Co-adviser Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of Requirements for the Master's Degree

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Wut Udit
..... Chairman
(Assoc. Prof. Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

Reinhard Conradt
..... Thesis Adviser
(Reinhard Conradt, Ph.D.)

Charussri Lorprayoon
..... Thesis Co-adviser
(Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.)

P. Pimkham
..... Member
(Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham)

Supatra Jinawath
..... Member
(Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph.D.)

อโนชา จันทรนวล : การซินเทอร์ผงแก้ว (SINTERING OF GLASS POWDERS)
 อ. ที่ปรึกษา : ดร. ไرنฮาร์ด คอนราทท์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร. จรัสศรี
 ลอประยูร, 87 หน้า. ISBN 974-632-850-6

การซินเทอร์ผงแก้วเป็นการเตรียมตัวอย่างแก้วแบบใหม่ โดยผ่านกระบวนการทางการไหลของแก้วเมื่อเกิดการหนืด ตัวอย่างของแก้วที่ใช้ศึกษาเป็นแก้วที่ใช้ในทางการค้า ได้แก่ แก้วโบโร-ซิลิเกต และแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต เพราะมีองค์ประกอบสม่ำเสมอและหาง่าย วิธีการศึกษาเริ่มจากนำแก้วมาบดให้มีขนาด 180 - 125 ไมครอนและ 125 - 63 ไมครอน ผสมกับตัวประสานคือโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักผงแก้ว อัดด้วยเครื่องอัดตัวอย่างเป็นรูปทรงกระบอก เผาให้มีความหนืดระดับต่าง ๆ แล้วนำมาทดสอบหาความหนาแน่น และความพรุน และได้พัฒนาและสร้างไคลาโทมิเตอร์สำหรับศึกษาการหดตัวของตัวอย่างในช่วงระดับความหนืดที่ต้องการ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 5 เคลวินต่อวินาที พบว่าการซินเทอร์เริ่มต้นเมื่อแก้วมีค่า $\log \eta = 10.0$ โดย η มีหน่วยเป็นเดซิ-ปาสคาลวินาที และสิ้นสุดที่ 6.7 และพฤติกรรมการหดตัวของตัวอย่างเป็นไปตามการเปลี่ยนแปลงทางจลนศาสตร์แบบอฟรามิ - เอโรเฟเยฟ (Avrami - Erofe'ev type kinetics) ซึ่งสามารถคำนวณเวลาที่ต้องการในการซินเทอร์ตัวอย่างได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
 ปีการศึกษา 2538

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Reinhard Konrath
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C527041 : MAJOR CERAMICS TECHNOLOGY
 KEY WORD: GLASS POWDER/VISCOUS SINTERING/DILATOMETRY.
 ANOCHAR CHANNUAL : SINTERING OF GLASS POWDERS. THESIS ADVISOR :
 REINHARD CONRADT, Ph. D. , THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.CHARUSSRI
 LORPRAYOON, Ph. D. , 87 pp , ISBN 974-632-850-6

Sintering of glass powders is a new route to prepare monolithic glass pieces via viscous flow. Commercial glass such as borosilicate glass, and soda-lime-silicate glass is a basic type used in this thesis because of its constant composition and availability. Glasses were ground into two fractions, 180 - 125 μm and 125 - 63 μm , mixed with 1% PVA binder (by weight), and then pressed with a pellet press to get cylindrical-shape specimen. The specimens were fired at varied viscosity level, after that density and porosity were measured. A long-range dilatometer was constructed for on-line detection of the shrinkage. When heated up at $\log \eta = 10.0$, η in dPas, and sintering completes at 6.7. The behavior of the shrinkage of the specimen at constant viscosity level follows an Avrami - Erofe'ev type kinetics. From this, the time demand of sintering is calculated.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก
 ปีการศึกษา.....2538

ลายมือชื่อนิสิต.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGMENT

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my adviser, Reinhard Conradt, Ph.D., for his patient, invaluable assistance with the organization and writing of the manuscript and for all that I have learned from him. Without his constant guidance and encouragement, including a very frank and friendly attitude, this thesis would not have been accomplished. I would like to thank my co-adviser, Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D., for helpful suggestions and continued interest. It is also a pleasure to thank all lecturers that taught me.

I also wish to thank the Miss Nang Sam Kham and Mr. Chatchavit Eiumnoh for their engaged assistance in many aspects of my work.; Achan Sujarinee Kochawattana and Achan Dujreutai Pongkao for their encouragement, kind assistance and valuable advice.

Appreciation is also extended to all teachers, graduate students, undergraduate students and staff of the Department of Materials Science who have contributed by continuing interest and comment.

I would like to express my love and gratitude to my father, mother, and brother for their love, patience and encouragement; I am grateful beyond expression.

Finally, the provision of free samples of glass by Microfiber Co. Ltd., and Oceanglass Co. Ltd., and financial support from the Graduate School Committee is gratefully acknowledged.

Content

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgement.....	vi
List of Tables.....	ix
List of Figures.....	x
Chapter	
I Introduction.....	1
Motivation, Objective and Scope.....	1
Literature Survey.....	4
II Theoretical Part.....	8
Viscous Sintering.....	8
Densification Kinetics.....	15
Glassy Phases Versus Crystalline Phase.....	15
III Experimental Part.....	18
Description and Scope.....	18
Experimental Procedure and Equipment.....	21
3.1 Apparatus and Instruments.....	21
3.2 Preparation of Glass Powders.....	22
3.3 Specimen Preparation.....	25
3.4 Construction a Long - Range Dilatometer.....	27
3.5 Sintering of Specimen.....	32
3.6 Characterization of the Specimen.....	34
IV Results and Discussion.....	36
Selection of Types of Glass and Binder.....	36

Chapter	Page
Density and Shrinkage of Fired Specimens.....	39
Closed Porosity.....	41
Shrinkage Curves from the Long - Range Dilatometer.....	45
Sintering Kinetics.....	53
4.1 Viscosity Shrinkage.....	53
4.2 Time Law.....	56
Microstructure of Fired Specimens.....	62
V Conclusion.....	67
References.....	69
Appendices.....	70
Vita.....	xiii



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table		Page
2.1	Comparison of three types of sintering.....	9
2.2	Enthalpy and Gibbs free energy differences of devitrification, and heats of melting in kJ/mlo; liquid and glass transition temperature in K.....	17
3.1	Chemical composition of borosilicate glass and soda - lime - silicate glass (by weight).....	22
4.1	The viscosity - temperature relation of borosilicate glass and soda-lime-silicate glass.....	37
4.2	A density and a shrinkage of specimen after firing for 3 hours at different viscosity levels; standard densities are 2.50 g/cm^3 for borosilicate glass and 2.48 g/cm^3 for soda - lime - silicate glass....	40
4.3	Density and closed porosity of specimen.....	42
4.4	Open porosity of specimen at high n.n.....	43
4.5	Comparison between the shrinkage of specimen fired in annealing furnace and in the dilatometer furnace.....	47
4.6	The porosity of borosilicate and soda - lime - silicate glass specimens before firing used in finding shrinkage curve at constant T(n.n); the standard densities are 2.50 g/cm^3 for borosilicate glass and 2.48 g/cm^3 for soda - lime - silicate glass.....	48
4.7	Start and finish sintering of borosilicate glass and soda - lime - silicate glass.....	55
4.8	The calculated values of N, τ , t_{50} , t_{90} , t_{95} of these glasses.....	58

List of Figures

Figure		Page
1.1	Flow chart of thesis work.....	3
1.2	(■) Linear shrinkage and (□) viscosity as a function of temperature for	
	(a) Soda-lime-silicate glass.....	5
	(b) Borosilicate glass.....	5
	(c) Quartz glass.....	5
2.1	(a) Section of the phase diagram $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ showing the eutectic which controls liquid phase sintering in conventional ceramic.....	10
	(b) Sketch of the key mechanisms in solid state sintering.....	10
	(c) Demonstration of the bulk flow in viscous sintering.....	10
2.2	Behavior of a glassy material in terms of the viscosity - temperature relation below T_{liq} ;	
	(a) Technological ranges.....	11
	(b) Typical dilatogram.....	11
2.3	Schematic for sintering Al_2O_3	
	(a) Ultrafine Al_2O_3 particle showing both the features of a crystal and the rounded boundary; image width ≈ 90	14
	(b) Array of ultrafine Al_2O_3 particles; image width ≈ 600 nm....	14
	(c) Sketch of a sintered nano - material with diffuse grain boundaries.....	14
3.1	Experiment description flow chart.....	19

Figure	Page
3.2	Information in each step of experiment..... 20
3.3	Preparation route of glass powder..... 24
3.4	Preparation route of specimen..... 26
3.5	Schematic of an assembled long - range dilatometer system..... 28
3.6	Calibration curve of sensor type B..... 31
3.7	Circuit of connecting sensors..... 31
3.8	Single junction for lab purpose of thermocouple..... 32
3.9	Specimens after firing at high temperature, 3 hours..... 33
3.10	Underhook weighing method..... 35
4.1	The curves of relation between viscosity and temperature of borosilicate glass and soda-lime-silicate glass..... 38
4.2	Composition of density and $\log \eta$ between borosilicate glass, and soda - lime - silicate glass..... 44
4.3	Heating curve of dilatometer furnace from room temperature to 800 °C at heating rate 5 K/min..... 46
4.4	Temperature heat up for dilatometer when loading at T(8.5)..... 49
4.5	Shrinkage curve for borosilicate glass size 125 - 63 μm at T(8.5) for 3 hours..... 49
4.6	Temperature heat up for dilatometer when loading at T(8.6)..... 51
4.7	Shrinkage curve for soda-lime-silicate glass size 125 - 63 μm at T(8.6) for 3 hours..... 51
4.8	Temperature heat up for dilatometer when loading at T(8.1)..... 52
4.9	Shrinkage curve for soda-lime-silicate glass size 125 - 63 μm at T(8.1) for 3 hours..... 52
4.10	Shrinkage curve for borosilicate glass size 125 - 63 μm 54

Figure	Page
4.11 Shrinkage curve for borosilicate glass size 180 - 125 μm	54
4.12 Shrinkage curve for soda-lime-silicate glass size 125 - 63 μm	55
4.13 Calculated shrinkage fitting for shrinkage curve of borosilicate glass at T(8.5).....	59
4.14 Calculated shrinkage fitting for shrinkage curve of soda-lime-silicate glass at T(8.6).....	60
4.15 Calculated shrinkage fitting for shrinkage curve of soda-lime-silicate glass at T(8.1).....	60
4.16 Shrinkage curve of borosilicate glass normalized to 100 % shrinkage at T(8.5).....	61
4.17 Shrinkage curve of soda - lime - silicate glass normalized to 100 % shrinkage at T(8.6) and T(8.1).....	61
4.18 Microstructure of borosilicate glass size 125 - 63 μm after firing at	
(a) T(9.7).....	63
(b) T(7.9).....	63
4.19 Microstructure of borosilicate glass size 180 - 125 μm after firing at	
(a) T(9.7).....	64
(b) T(7.9).....	64
4.20 Microstructure of soda-lime-silicate glass size 125 - 63 μm after firing at	
(a) T(9.9).....	65
(b) T(9.0).....	65
(c) T(7.7).....	66