



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Gießverfahren zur Herstellung offenporöser, auf Siliziumnitrid basierender Strukturen mit tubulärer Geometrie

ausgeführt am

Institut für Chemische Technologien und Analytik

Getreidemarkt 9/164 CT

1060 Wien

unter Anleitung von DI Dr. Thomas Konegger und

Ao.Univ.-Prof. DI Dr. Roland Haubner

durch

Dominik Brouczek

Spittelauerplatz 5/4

1090 Wien

Wien, im Februar 2018

Danksagung

„Endspurt!“ - Schreibe ich doch gerade eben die letzten Zeilen meiner Diplomarbeit. Rückblickend war es eine sehr interessante und lehrreiche Zeit, in der ich mich in vielen Bereichen weiterentwickeln konnte. Diese Arbeit entstand unter der Mithilfe und Unterstützung vieler Personen denen ich an dieser Stelle meine Dankbarkeit aussprechen möchte.

Allen voran möchte ich mich bei meinen Betreuern Dr. Thomas Konegger und Ao. Univ.-Prof. Roland Haubner bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben und stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Außerdem bin ich sehr dankbar, dass ich die Arbeit für ein Auslandssemester in Spanien, was eine große Bereicherung für meine persönliche Entwicklung war, vorübergehend unterbrechen und somit realisieren konnte. Ich möchte mich hiermit auch für das Hinauszögern des Abgabetermins entschuldigen. Es war kein leichter Weg für mich, umso mehr freue ich mich, dass ich nun zu einem Ende gekommen bin.

Des Weiteren möchte ich mich bei Thomas Prochaska für seine hilfreichen Porosimetrie Messungen sowie bei meinen restlichen Kollegen der Arbeitsgruppe Hochleistungskeramik und sämtlichen anderen Arbeitsgruppen für die unterhaltsamen Mittags- und Kaffeepausen bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten.

Kurzfassung

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften hat Siliziumnitrid für Anwendungen, bei denen hohe thermische und mechanische Belastungen auftreten, einen großen Stellenwert.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Herstellung von gut definierten, offenporösen, Si_3N_4 -basierten Trägerstrukturen, wobei als Geometrie die Hohlrohr-Konfiguration gewählt wurde, da diese sich besonders gut für mögliche Anwendungen auf dem Gebiet der membranbasierten Trennung oder Katalyse eignet. Die allgemeine Schwierigkeit besteht darin, geeignete Herstellungsverfahren zu finden, um keramische Komponenten mit komplexen Formen herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Gießverfahren zur Herstellung von tubulären Keramiken verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Einerseits wurde die gewünschte Formgebung durch Schlickerguss (Slipcasting) erreicht. Dabei wurde eine angefertigte Gipsform sowie ein wässriger, gießfähiger Si_3N_4 -Schlicker mit einer Feststoffbeladung von 36 Vol% verwendet. Andererseits wurde das Gelcasting-Verfahren angewandt, wobei die Feststoffbeladung der keramischen Suspension für diese Methode auf 45 Vol% erhöht wurde. Zudem wurden gering toxische Geliermittel dem Schlicker beigemischt, mittels eines Initiators eine radikalische Polymerisation erzeugt und schließlich die noch fließfähige Suspension in eine nicht-poröse Polydimethylsiloxan-Form überführt, in der sich aufgrund fortschreitender Polymerisation ein 3D-Netzwerk ausbildete.

Neben der allgemeinen Wahl der Formgebungstechnik lag ein besonderer Fokus auf der Bewertung optimaler Prozess- und Sinterbedingungen, sodass rissfreie Trägermaterialien auf Siliziumnitrid-Basis mit einer definierten, vollständig offenen Porosität – variierend zwischen 32 % und 41 % – eingestellt werden konnte. Schließlich wurde die Korrelation zwischen der Sintertemperatur, der resultierenden Porosität und der beobachteten Gaspermeabilität untersucht. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse und Daten konnte eine gute Vorhersage der Verarbeitungsparameter ermöglicht werden, die erforderlich ist, um geeignete Permeationseigenschaften für Nichtoxid-Membranträger zu erzielen.

Abstract

Silicon nitride is an excellent material for demanding applications due to its outstanding thermal and mechanical properties and is therefore receiving increasing attention.

As part of this work, porous support structures based on silicon nitride in a defined hollow tube geometry were prepared using colloidal shaping processes. Specifically, the resulting material properties were analyzed for potential applications in the field of membrane-based separation, filtration or catalysis. Specially to produce complex shapes, the right choice of the manufacturing process is essential and not an easy challenge. Two different shaping processes were used to achieve the desired complex structure – conventional slip-casting and gelcasting – both being compared.

For the slipcast process, an aqueous, readily pourable slurry with a solid loading of 36 vol% was used. The mold was made from plaster, a porous material that extracts the water from the slurry via capillary forces, thereby depositing the solid to the mold wall. The gel-casting process requires slurries with a higher solid loading. A 45 vol% slurry was made with low-toxic gelling agents which were poured into a non-porous polydimethylsiloxane mold where an initiated polymerization took place.

Another important aspect was the optimization of process parameters and the setting of suitable sintering conditions to achieve crack-free silicon nitride-based support structures with a defined open-pore structure. By partial sintering, porosity values between 32 and 41% could be obtained.

The air permeability was determined for the prepared samples and evaluated for the desired applications of the complex-shaped non-oxide ceramic support structures such as membrane-based separation, catalysis or high-performance filter materials. In addition, the influence of the varying process parameters could be observed and further optimized based on the obtained permeability values.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	7
2.	Aufgabenstellung	8
3.	Theoretischer Hintergrund.....	9
3.1.	Poröse Keramiken	9
3.1.1.	Eigenschaften	9
3.1.2.	Porenklassifizierung und Anwendungsbereiche	10
3.1.3.	Herstellungsmethoden makroporöser Keramiken	15
3.1.3.1.	Replika- Methode	15
3.1.3.2.	Opferfüllstoff-Methode	16
3.1.3.3.	Direkte Schäumung.....	17
3.1.3.4.	Partielle Sinterung	18
3.2.	Herstellungsmethoden tubulär geformter Keramiken	19
3.2.1.	Slip-casting.....	20
3.2.2.	Gelcasting	22
3.3.	Si ₃ N ₄ -Keramik	25
4.	Experimentelle Durchführung	28
4.1.	Slip-casting	28
4.1.1.	Probenbezeichnung und verwendete Materialien	28
4.1.2.	Herstellung der Gipsgießformen	29
4.1.3.	Schlickerherstellung	30
4.1.4.	Gießvorgang	31
4.1.5.	Trocknung	31
4.1.6.	Sintervorgang	31
4.2.	Gelcasting.....	33
4.2.1.	Probenbezeichnung und verwendete Materialien	33
4.2.2.	Schlickerherstellung	34
4.2.3.	Herstellung der Gießform.....	35
4.2.4.	Vernetzung und Gießvorgang	36
4.2.5.	Aushärtung und Trocknung.....	37
4.2.6.	Entbindern.....	38
4.2.7.	Sintervorgang	40
4.3.	Charakterisierung.....	41

4.3.1.	Slip-casting.....	41
4.3.1.1.	Masseverlust und lineare Schwindung	41
4.3.1.2.	Dichte und Porosität	41
4.3.1.3.	Dilatometrie	43
4.3.1.4.	Permeabilität	43
4.3.1.5.	Festigkeit.....	47
4.3.1.6.	Mikrostrukturanalyse.....	51
4.3.2.	Gelcasting	52
4.3.2.1.	Masseverlust und lineare Schwindung	52
4.3.2.2.	Dichte und Porosität	52
4.3.2.3.	Permeabilität	53
4.3.2.4.	Mikrostruktur.....	53
5.	Ergebnisse.....	54
5.1.	Slip-casting	54
5.1.1.	Masseverlust und lineare Schwindung	54
5.1.2.	Dichte und Porosität.....	55
5.1.3.	Dilatometrie.....	57
5.1.4.	Permeabilität	58
5.1.5.	Festigkeit.....	61
5.1.6.	Mikrostrukturanalyse	68
5.2.	Gelcasting.....	72
5.2.1.	Masseverlust und lineare Schwindung	72
5.2.2.	Mikrostruktur und Porosität.....	74
5.2.3.	Permeabilität	79
6.	Diskussion der Ergebnisse.....	82
6.1.	Einfluss von Sinteradditiven.....	82
6.2.	Einfluss der Sintertemperatur.....	85
6.3.	Vergleich der Herstellungsmethoden	90
7.	Zusammenfassung und Ausblick	98
	Literaturverzeichnis.....	101

1. Einleitung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Si_3N_4 -basierte, tubuläre Trägerstrukturen mit definierter Porosität hergestellt. Si_3N_4 -Keramiken besitzen einen hohen Stellenwert in der Industrie, da diese aufgrund ihrer hervorragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften in diversen Bereichen eingesetzt werden können. Poren in Keramiken werden im Allgemeinen vermieden, da diese von Natur aus die Festigkeit herabsetzen. Nichtsdestotrotz werden gezielt zugeschnittene poröse Keramiken in den letzten Jahren immer häufiger angewendet, vor allem da sie hervorragend zum Filtrieren heißer Metallschmelzen und heißer korrosiver Gase, als Hochtemperatur-Isoliermaterial, Membranen, aber auch als Katalysatorträger aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche eingesetzt werden können.

Es gibt verschiedene Herstellungsmethoden um keramische Bauteile zu erzeugen. Steigt allerdings die Komplexität der gewünschten Bauteilform, kann dies häufig mit Schwierigkeiten verbunden sein. Gerade die Formgebung von Keramiken im gesinterten Zustand ist mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Dies macht die Forschung an alternativen Herstellungsmethoden interessant. Im Laufe dieser Diplomarbeit wurden zwei verschiedene kolloidale Gießverfahren angewandt um tubuläre Si_3N_4 -basierte Keramiken zu generieren und die Ergebnisse miteinander verglichen. Zum einen erfolgte die Herstellung über Slip-casting, bei der ein keramischer Schlicker in eine Gipsform gegossen wird, wodurch es zur einer Scherbenbildung kommt. Zum anderen wurde das Gelcasting-Verfahren eingesetzt, wobei dem Schlicker, welcher in eine nichtporöse Form gegossen wird, zusätzlich ein Monomer und ein Crosslinker beigemischt werden. Mittels eines Initiators wird eine Polymerisation gestartet und es bildet sich folglich ein 3D-Netzwerk welches mit der Zeit aushärtet. Die partielle Sinterung ermöglicht es, eine definierte Porosität einzustellen. Gerade für Membrananwendungen spielt die offene Porosität und die daraus resultierende Permeabilität eine entscheidende Rolle.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung tubulärer, auf Si_3N_4 -basierter Strukturen mit definierter Geometrie und Dimensionen. Getestet werden zwei Herstellungsmethoden – das Slipcasting- und das Gel-casting-Verfahren – wobei eine Porosität zwischen 30-40 %, eine Wandstärke von 1-2 mm, ein Durchmesser von rund 12 mm und eine ungefähre Länge von 60 mm zu erreichen gilt.

Beim Slip-casting liegt der Fokus zunächst bei der präzisen Herstellung geeigneter Gipsgießformen für die Realisierung tubulärer Proben und bei der Zusammensetzung des Schlickers, um ein optimales Gießen zu gewährleisten. Dabei ist es wichtig, die Scherbenbildungsrate zu bestimmen, um die gewünschte Wandstärke zu erhalten. Spezielles Augenmerk wird auf die Trocknung und die anschließende partielle Sinterung gelegt, um rissfreie Proben mit einer gezielten Porosität herstellen zu können. Dafür wird die Beeinflussung der Porosität durch Variation der Sintertemperatur und dem Einsatz von Sinterhilfsmitteln untersucht und schließlich die Permeabilität und Festigkeit der erhaltenen Proben im Hinblick auf Membrananwendungen geprüft.

Beim Gelcasting ist es wichtig eine hohe Feststoffbeladung zu erzielen. Mittels geeigneter Verflüssigungshilfsmittel kann diese Anforderung erfüllt werden. Des Weiteren soll ein Geliertesystem mit einer möglichst geringen Toxizität gefunden und verwendet werden. Zudem stellt auch hier der Trocknungs- und speziell der Entbindersschritt eine Herausforderung dar. Ein passendes Temperaturprogramm muss erstellt werden, damit es nicht zu Rissbildung oder Verzug kommt. Die partielle Sinterung soll analog zum Slip-casting vonstattengehen und die Porositäts- sowie Permeabilitätswerte untereinander verglichen werden.

3. Theoretischer Hintergrund

Im theoretischen Teil werden zum einen Si_3N_4 -Keramiken und zum anderen poröse Keramiken allgemein beschrieben und dessen Eigenschaften, Herstellungsmethoden und Anwendungsbereiche zusammengefasst. Außerdem werden die in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden Slip- und Gelcasting genauer erläutert.

3.1. Poröse Keramiken

3.1.1. Eigenschaften

Aufgrund der spröden Beschaffenheit von Keramiken, sind Poren in der Regel unerwünscht, da sie Defekte darstellen, welche Brüche initiieren können und dadurch die Zuverlässigkeit von Materialien nicht ausreichend gewährleistet ist. Vor allem für strukturelle Anwendungen, wo eine sehr hohe mechanische Festigkeit vorausgesetzt wird, werden Keramiken über Sinterung bestmöglich verdichtet. Jedoch gibt es heutzutage immer mehr industrielle Anwendungen, bei denen Poren einen positiven Effekt ausüben. So werden poröse Keramiken gezielt für Filtrationen, Absorptionen, als Katalysator bzw. Katalysatorträger, bis hin zu strukturellen Leichtbauteilen und als thermische Isolatoren eingesetzt.^[1, 2]

Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung poröser Keramiken liegt sozusagen in der Kombination aus intrinsischen Eigenschaften von Keramiken – wie gute Wärme- und Korrosionsbeständigkeit, Verschleiß- und Erosionsbeständigkeit, einzigartige elektronische Eigenschaften, gute Bioaffinität, niedrige Dichte und hohe spezifische Festigkeit – gekoppelt mit den Vorteilen definierter Poren in das Material. Durch genaues Einstellen der Porosität kann somit die Dichte reduziert, die Wärmeleitfähigkeit erniedrigt sowie die Permeabilität kontrolliert werden. Außerdem erhöhen Poren die Oberfläche und sie führen zu einer niedrigen Dielektrizitätskonstante und verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften.^[3,4]

Um verbesserte oder einzigartige Eigenschaften und Funktionen poröser Keramiken zu erreichen, ist es je nach Anwendung notwendig, die Größe, Menge, Form, Verteilung und Konnektivität der Poren gezielt anzupassen. Sehr viele Forschungsarbeiten haben sich mit dem Thema der definierten Poreneinstellung beschäftigt und liefern laufend neue Ergebnisse und Lösungen.^[3-12]

3.1.2. Porenklassifizierung und Anwendungsbereiche

Je nach Zugänglichkeit zur Umgebung unterscheidet man zwischen offenen und geschlossenen Poren. In Abbildung 1 sind die unterschiedlichen Porenarten dargestellt. Offene Poren stehen mit der äußeren Oberfläche in Verbindung und sind gekennzeichnet mit (b), (c), (d), (e), (f) und (g) in Abbildung 1. Sie sind für Moleküle oder Ionen aus der Umgebung zugänglich. Haben diese Poren nur eine Öffnung, wie beispielsweise (b) und (f), dann werden sie als blinde Poren bezeichnet. Die durchgehende Pore (e) weist zwei Verbindungen zur Umgebung auf. Somit tragen nur die durchgehenden Poren zur Durchlässigkeit von Fluiden bei. Geschlossene Poren (a) haben keine Verbindung zur Umgebung, beeinflussen allerdings die mechanischen Eigenschaften eines Materials sowie dessen Dichte. Mittels Hg- porosimetrie kann man die Porosität eines festen Materials bestimmen. Es wird während der Messung der Druck kontinuierlich erhöht, sodass das Quecksilber in immer kleiner werdende Poren eindringen kann und gleichzeitig wird das Hg-Volumen ermittelt. Aus diesen Daten lässt sich schließlich die Porengrößenverteilung berechnen. Umso dichter das zu messende Material und umso mehr geschlossene Poren vorliegen, desto schwieriger wird die Messung, da die Poren von außen zugänglich sein müssen.

[13,14]

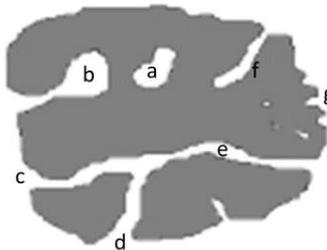


Abbildung 1: Porenarten, je nach ihrer Verfügbarkeit zur Umgebung: a – geschlossene Poren, b, f – auf einer Seite offene Poren (dead end pores), c, d, g – offene Poren, e – offene Poren die auf zwei Seiten durchgehen (open pore channel) nach Rouquerol *et al.* (IUPAC).^[13]

Poren werden außerdem nach ihrer geometrischen Form eingeteilt. Nach IUPAC können die Formen idealisiert als Zylinder, Prismen, Hohlräume mit Fenster, Schlitze und Kugeln dargestellt werden. Die tatsächliche Porenform in einem realen porösen Feststoff ist jedoch meist komplizierter zu beschreiben, vor allem wenn die Poren im Material unterschiedliche Formen aufweisen und Verbindungen untereinander vorliegen. Außerdem spielt auch die Porengrößenverteilung eine große Rolle.^[13]

Für viele Anwendungen stellt die Größe der Poren einen entscheidenden Parameter dar. Abbildung 2 zeigt die Klassifizierung der Poren nach ihrer Größe und typische Anwendungen und Herstellungsprozesse für den jeweiligen Bereich. Abhängig vom Durchmesser werden nach der IUPAC-Nomenklatur Poren in drei Stufen eingeteilt. Diese sind zum einen Micro-Poren, wobei der Porendurchmesser $d_p < 2$ nm beträgt, gefolgt von Meso-Poren mit $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm und schließlich Makro-Poren mit $d_p > 50$ nm. [13, 15, 16]

Einer der am weitesten verbreiteten Anwendungen poröser Keramiken ist die Filtration bzw. Trennung von Materie aus Fluiden. Je nach Porengröße unterscheidet man zwischen Filtration ($d_p > 10 \text{ }\mu\text{m}$), Mikrofiltration ($10 \text{ }\mu\text{m} > d_p > 100 \text{ nm}$), Ultrafiltration ($100 \text{ nm} > d_p > 1 \text{ nm}$), Nanofiltration ($d_p \approx 1\text{-}2 \text{ nm}$) und Umkehrosmose ($d_p < 1 \text{ nm}$). Wenn die Poren größer als 100 nm sind – wie bei der Filtration und Mikrofiltration – beruht das Trennprinzip auf dem Siebeffekt, wobei alle Partikel die größer als die vorliegenden Poren sind, zurückgehalten werden und somit das Material nicht passieren können. Sobald die Porengröße 100 nm unterschreitet, was ab der Ultrafiltration bis zur Umkehrosmose der Fall ist, spielen zusätzliche Wechselwirkungen zwischen poröser Keramik und fluidem Medium eine Rolle. [15]

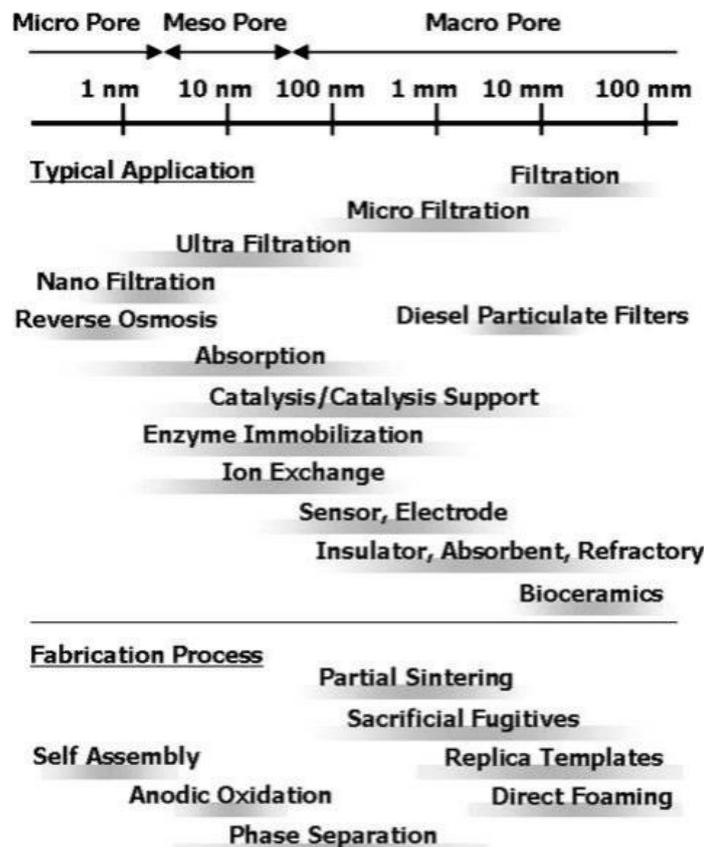


Abbildung 2: Klassifizierung der Poren nach ihrer Größe sowie typische Anwendungen und Herstellungsprozesse. [15]

Im makroporösen Bereich werden Keramikfilter für Dieselmotoren eingesetzt, welche Partikel aus dem Abgasstrom abtrennen, sogenannte Dieselpartikelfilter (DPF). Die Permeabilität von keramischen Werkstoffen, die als DPF eingesetzt werden, reicht von ca. 10^{-12} m² (Wanddurchflussfilter) bis 10^{-9} m² (Faser- oder Schaumstofffilter).^[17, 18, 19] Des Weiteren werden makroporöse keramische Filter für die Aufreinigung von Abwässern benutzt, um vor allem Bakterien und Schadstoffe zu beseitigen. Im Vergleich zu organischen Hohlfaserfiltern zeichnen sich diese keramischen Wasserreinigungsfiler aufgrund ihrer sehr guten Haltbarkeit, des hohen Durchflusses und der engen Porengrößenverteilung aus.^[20] Außerdem werden keramische Schäume zur Filtration metallischer Schmelzen eingesetzt, um Einschlüsse zu entfernen und den Fluss zu verbessern.^[21]

Für Absorptions- und Katalyseanwendungen werden poröse Keramiken mit hoher spezifischer Oberfläche eingesetzt, insbesondere wenn hohe Temperaturen und korrosive Bedingungen vorliegen. Dabei ist eine große Kontaktfläche für die Reaktanten erforderlich, um einen hohen Umsatz zu erzielen. In Bioreaktoren herrschen biologisch aktive Umgebungen, wo Mikroorganismen und Enzyme immobilisiert vorliegen und biochemische Reaktionen in porösen Betten durchgeführt werden. Vor allem poröse Keramiken werden aufgrund der chemischen Stabilität und der zweckmäßigen Struktur häufig als solche Bioreaktorbetten verwendet.^[22]

Eine interessante Anwendung stellen poröse Keramiken auch für den medizinischen Bereich dar. Dort werden Biokeramiken mit offen-poröser Struktur als Implantate eingesetzt und dienen zur Knochenregeneration. Dabei werden Knochenzellen in die offenen Poren der Keramik imprägniert, was schließlich zum Knochenwachstum auf den biokompatiblen keramischen Wänden und zur Resorption des Implantats führt.^[23]

Im elektrochemischen Bereich werden Elektroden aus porösen Keramiken eingesetzt. Je nach Anwendung dienen diese Elektroden zur Gasreinigung, als Gassensoren, Brennstoffzellen und chemische Analytoren.^[24] Außerdem wird eine Vielzahl an porösen Keramiken für Ofenauskleidungen in verschiedenen industriellen Bereichen angewendet. Die Materialien aus denen diese feuerfesten Steine bestehen, weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Thermoschockresistenz auf und sind aufgrund dessen hervorragend dafür geeignet.^[25, 26]

Für keramische Membranen wird eine offen-poröse Struktur vorausgesetzt. Viele Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die Herstellung monolithischer keramischer Membranen bestehend aus unterschiedlichen Porengrößen, die von wenigen Nanometer bis hin zu mehreren hundert Mikrometer reichen. Eine Kombination verschiedener Porenmorphologien

in einer einzigen monolithischen Matrix erweitert die Eigenschaften des Materials und schließlich auch dessen Anwendungsbereich. ^[12]

Besonders wenn poröse Keramiken mehrere Funktionen ausüben müssen, stellt ein sogenanntes hierarchisch aufgebautes Porensystem eine hervorragende Lösung dar, um die gewünschten Anforderungen zu erfüllen. Beispielsweise kann ein Mikro-Makro-Porensystem die Leistungsfähigkeit von mikroporösen Materialien im bestimmten Anwendungsbereich stark verbessern, vor allem wenn ein Bauteil mit sowohl katalytischer Funktion als auch hoher mechanischer Festigkeit erforderlich ist. Im Allgemeinen kann man sagen, dass makroporöse Keramikgerüste chemische und mechanische Stabilität bieten, sowie für eine hohe konvektive Wärmeübertragung, eine hohe Turbulenz, einen niedrigen Druckabfall und eine hohe externe Massenübertragungsrate aufgrund von Verbindungen zwischen den Makroporen sorgen. Währenddessen bietet das mikro-/mesoporöse System die Funktionalität für die jeweilige Anwendung in aggressiver Umgebung. ^[12, 27]

Je nachdem welche Porengrößenbereiche an der hierarchischen Porenstruktur beteiligt sind, unterscheidet man zwischen bimodaler Größenverteilung – mit den Kombinationen Mikro-Meso, Meso-Makro und Mikro-Makro – und trimodaler Größenverteilung (Mikro-Meso-Makro). ^[12] In Abbildung 3 ist schematisch eine hierarchische Porenstruktur dargestellt.

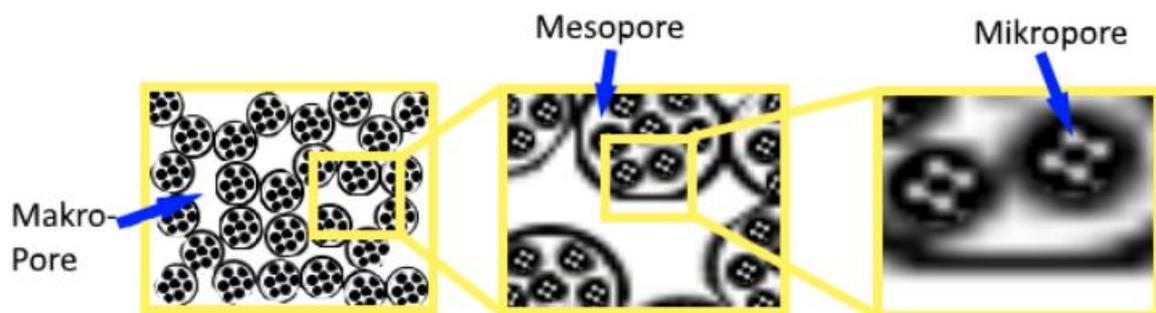


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer hierarchischen Porenstruktur.

Eine weitere interessante Gruppe stellen mehrschichtige Membranen dar. Dabei handelt es sich um eine makroporöse Trägerschicht, verbunden mit einer mesoporösen Zwischenschicht und schließlich eine mikroporöse selektive Deckschicht mit einer genau definierten Porengröße, welche für die Trennung bzw. Aufreinigung speziell für kleine Gasmoleküle, wie beispielsweise H_2 , verantwortlich ist. ^[28, 29] Es gibt unterschiedliche Methoden, die Zwischenschicht und Selektivschicht auf den Träger aufzutragen. Eine gute Methode wäre zum Beispiel via Dip-coating. ^[30] Abbildung 4 stellt schematisch eine mehrschichtige Membran dar.

Die geometrische Form einer Membran spielt auch eine wichtige Rolle. Um einen höheren Fluss zu erhalten und damit eine effizientere Trennung, werden rohrförmige statt flache Membranen empfohlen, da eine größere Membranoberfläche zur Verfügung steht. ^[32]

3.1.3. Herstellungsmethoden makroporöser Keramiken

Die gewünschten Eigenschaften für die jeweilige Anwendung können über die Zusammensetzung und der Mikrostruktur der Keramik variiert werden. Ausschlaggebend ist hierbei die Porengröße, -verteilung und -morphologie. Zudem unterscheidet man zwischen geschlossener und offener Porosität. ^[8]

Ab einer Porengröße von >50 nm spricht man von makroporösen Keramiken. Da in dieser Arbeit makroporöse Trägerkeramiken hergestellt wurden, wird speziell auf die Herstellungsmethoden solch keramischer Strukturen eingegangen. Es gibt grob vier unterschiedliche Methoden die man dafür anwenden kann: Die Replika-Methode, die Opferfüllstoff-Methode, die direkte Schäumung und die partielle Sinterung. Letztere Methode wurde für die Herstellung verwendet. ^[8, 15]

3.1.3.1. Replika- Methode

Die Herstellung einer makroporösen Keramik mittels der Replika-Methode basiert auf der Imprägnierung einer vorgelegten zellulären Struktur mit einer keramischen Suspension oder einem präkeramischen Polymer. Das Merkmal dieser Herstellung ist, dass nach vollendeter Sinterung die erhaltene Keramik dieselbe Zellmorphologie wie die verwendete Vorlage aufweist. ^[8]

Als Vorlagen dienen vor allem Polymerschwämme, die in die keramische Suspension mit definierter Viskosität eingetaucht werden. Nachdem der Überschuss entfernt wird, bleibt eine dünne keramische Schicht auf den einzelnen Stegen der Vorlage zurück. Während der Pyrolyse und Sinterung wird zum einen der Polymerschwamm ausgebrannt und zum anderen die keramische Schicht gefestigt. In Abbildung 5 sind nochmals die einzelnen Schritte dieses Verfahrens zusammengefasst. ^[8, 15]

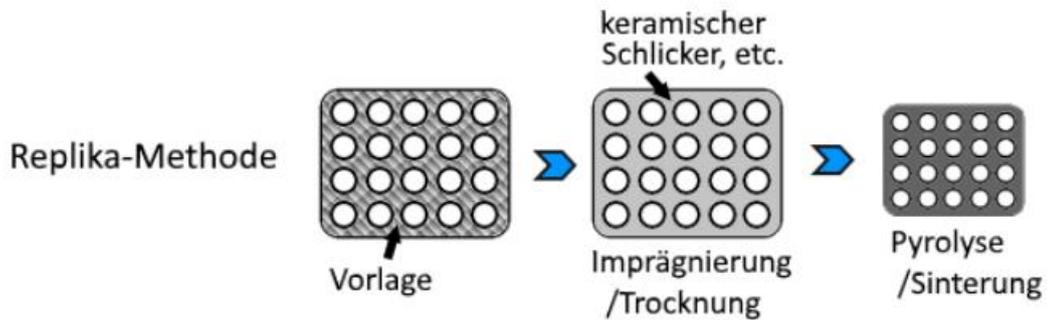


Abbildung 5: Zusammenfassung der einzelnen Schritte der Replika-Methode nach Ohji und Fukushima. ^[15]

Die Replikationstechnik ist eine sehr wichtige Methode und wird oft zur Herstellung makroporöser Keramiken eingesetzt. Aufgrund der offenen Zellstruktur die erhalten wird, werden diese Keramiken vor allem zur Filtration von heißen Metallschmelzen eingesetzt. ^[33]

3.1.3.2. Opferfüllstoff-Methode

Bei dieser Methode wird ein zweiphasiger Verbund bestehend aus einer durchgehenden Matrix aus keramischen Pulver oder einem präkeramischen Polymer und einem darin homogen verteilten Opferfüllstoff hergestellt. ^[8] Dies kann zum Beispiel durch Pressen einer Pulvermischung dieser zwei Komponenten geschehen. ^[34] Bei dem Füllstoff handelt es sich oftmals um synthetische oder natürliche organische Verbindungen, welche durch langsame Pyrolyse bei Temperaturen von 200-600 °C aus der Matrix extrahiert werden, wodurch die gewünschte Porosität generiert wird. ^[34-36] Bevor der Opferfüllstoff jedoch entfernt wird, muss die Matrix gefestigt werden um eine ausreichende Stabilität während der Pyrolyse zu gewährleisten. ^[8] Im Falle von präkeramischen Polymeren wird die Festigung durch Vorvernetzen der Makromoleküle während eines Aushärtungsschrittes bei Temperaturen die leicht unterhalb der Pyrolysetemperatur liegen erzielt. ^[34, 37-39] Abbildung 6 zeigt nochmals grob den schematischen Ablauf dieser Herstellungsmethode. ^[15]

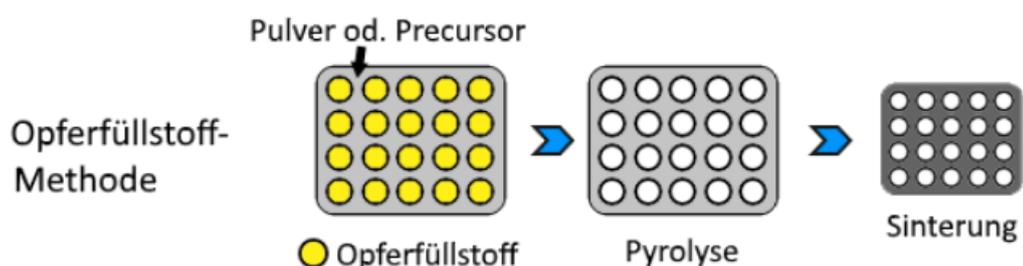


Abbildung 6: Schematischer Ablauf der Opferfüllstoff-Methode nach Ohji und Fukushima. ^[15]

Einer der größten Vorteile dieser Opferfüllstoffmethode im Vergleich zu anderen, ist die Möglichkeit der gezielten Einstellung von Porengröße, -verteilung und -morphologie durch die Wahl des Opferfüllstoffs. ^[8]

3.1.3.3. Direkte Schäumung

Makrozellulare Keramiken können auch über die direkte Schäumung hergestellt werden, indem in einer vorgelegten keramischen Suspension ein Gas eingetragen wird, wodurch es zur Bläschenbildung kommt und dadurch eine Schäumung initiiert wird. In Abbildung 7 wird dieser Prozess dargestellt. Dabei ist die Gesamtporosität proportional zur Menge des Gases die zugeführt wird. Die Porengröße hingegen wird von der Stabilität des aufgehenden feuchten Schaumes bestimmt, bis es schlussendlich zur Aushärtung kommt. Um nichts dem Zufall zu überlassen, gibt es verschiedene Methoden dem Schaum an Stabilität zu verleihen. Zum einen können oberflächenaktive Tenside die Schäumung in wässrigem Milieu begünstigen. Oftmals werden zusätzlich Additive beigemischt, um die Aushärtung zu beschleunigen, denn nur eine gute Balance zwischen Schäumung und Aushärtung führen zur gewünschten Porenstruktur. Zum anderen können auch durch das bewusste Einbringen von Feststoffpartikeln, die sich an die Grenzfläche Gas-Flüssigkeit anlagern, Mechanismen, welche sich während der Schäumung destabilisierend auswirken, unterbunden werden. ^[8, 15, 40]

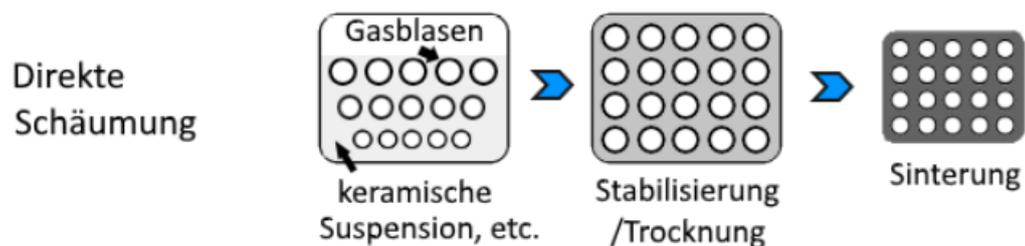


Abbildung 7: Schematischer Ablauf der direkten Schäumung nach Ohji und Fukushima. ^[15]

In den letzten paar Jahren erschienen neue Methoden, welche auf das Schäumen von auf Silizium basierenden präkeramischen Polymerschmelzen beruhen. ^[41-46] Zum Beispiel wurde Polysilsesquioxan mittels Polyurethan geschäumt. ^[43] Die Zellgeometrie konnte durch Zusätze von Tensiden zur Polymerschmelze eingestellt werden. Unlängst haben Studien gezeigt, dass die Schäumung von Polysiloxan auch ohne Polyurethan als Schäumungsmittel bewirkt werden kann. ^[47, 48] Phenyl-Methyl-Polysilsesquioxane enthalten einen kleinen Anteil an Ethoxy und Hydroxy Gruppen. Ab einer Temperatur von >200 °C setzen Kondensationsreaktionen ein, welche

eine „in-situ“ Schäumung verursachen. Das Freisetzen von Wasser und Ethanol löst die Porenbildung in der Polymerschmelze aus. Dabei findet eine gleichzeitige Aushärtung aufgrund der Ausbildung von intermolekularen Si-O-Si Quervernetzung statt. Dadurch steigt die Viskosität allmählich an und stabilisiert dadurch die gebildete Schaumstruktur. Wird der Polysilsesquioxan-abgeleitete Schaum einer Wärmebehandlung in inerter Atmosphäre bei Temperaturen über 1000 °C unterzogen, kommt es zur Ausbildung einer amorphen oder teilkristallinen Si-C-O Keramik. [49]

Zudem können reaktive und/oder inerte Füllstoffe dem Polymer beigemischt werden. Die daraus resultierenden neuen Phasen können die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Schaums erhöhen. [50]

Durch Vorvernetzung bei Temperaturen leicht unterhalb der Schäumungstemperatur kann der Grad der Aushärtung während der Schäumung eingestellt werden, wodurch die Zellgröße und die Dicke der einzelnen Stege beeinflusst werden können. Zeschky *et al.* beschrieben diese Auswirkungen der Vorvernetzung von füllstoffbeladenen Polysilsesquioxanen im Detail. [51]

3.1.3.4. Partielle Sinterung

Die partielle Sinterung von geformten Pulverkörpern ist die am häufigsten angewandte und konventionellste Methode zur Herstellung poröser Keramiken. Die Partikel des kompakten Pulverkörpers werden durch Oberflächendiffusions- oder Verdampfungskondensationsverfahren, welche durch Wärmebehandlungen verstärkt werden, verbunden. Bei den einzelnen Kontaktstellen kommt es zur Halsbildung. Wird der Sinterprozess beendet, bevor sich der Körper vollständig verdichtet hat, erhält man eine homogene poröse Struktur. Im Allgemeinen bekommt man durch partielles Sintern eine Porosität unter 50 %. In Abbildung 8 ist die partielle Sinterung schematisch dargestellt. [15]



Abbildung 8: Schematische Darstellung der partiellen Sinterung nach Ohji und Fukushima. [15]

Die Porengröße und die Porosität lassen sich durch die Partikelgröße der Ausgangsmaterialien und den Grad der partiellen Sinterung steuern. Um eine gezielte Porengröße zu generieren, wird in der Regel die Größe des Rohpulvers so gewählt, dass die Partikel in etwa zwei bis fünfmal so groß sind im Vergleich zu den gewünschten Poren. Die Porosität nimmt mit zunehmender Sintertemperatur und Sinterdauer ab. Außerdem spielen der Umgebungsdruck und die Atmosphäre während der Sinterung eine Rolle, sowie die Gründichte des Körpers. Darüber hinaus können Additive je nach Art und Menge die Mikrostruktur poröser Keramiken stark beeinflussen. ^[52] Die mechanischen Eigenschaften hängen weitgehend vom Grad des Halswachstums zwischen den einzelnen Körnern, sowie der Porosität und der Porengröße ab. ^[15]

Besonders gut geeignet sind Oxidkeramiken für die partielle Sinterung, da sich diese Materialien aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit leichter verdichten lassen. Aus diesem Grund ist auch der gewünschte Dichtegrad einfach über die gewählte Sintertemperatur und Haltezeit einstellbar. Dagegen ist die Sinterung von Nichtoxid-Keramiken, wie zum Beispiel Si_3N_4 , wegen der starken kovalenten Bindung zwischen den Atomen schwieriger, sodass Sinteradditive oftmals erforderlich sind, um eine Verfestigung durch Flüssigphasensintern zu gewährleisten. In diesem Fall lässt sich der Verdichtungsgrad durch Einstellung der Additive und des Sinterprozesses kontrollieren. Das heißt die erzielte Porosität hängt stark mit der ausgewählten Sintertemperatur und -dauer, sowie mit dem Typ und der Menge des Sinteradditivs zusammen. ^[53-55]

In der Industrie wurde dieses Verfahren bereits für verschiedenste Anwendungen verwendet, wie zum Beispiel zur Herstellung von Filtern für Metallschmelzen, Belüftungsfiltren zur Generierung von Gasblasen in Kläranlagen ^[3] und Membranen für Wasserreinigungssysteme. ^[20]

3.2. Herstellungsmethoden tubulär geformter Keramiken

Für eine Vielzahl an Anwendungen spielt die Form des Keramikwerkstücks eine entscheidende Rolle. Gerade wenn es um das Thema Effizienzsteigerung geht, ist es wichtig die passende Form zu finden. Speziell für Membrananwendungen, wo ein hoher Durchfluss für eine gute und effektive Trennwirkung erforderlich ist, empfiehlt es sich tubulär anstatt planar geformte Trägerstrukturen einzusetzen. ^[32] Außerdem lässt sich eine rohrförmige Membran im Vergleich zur planaren Form leichter industrialisieren, da die Abdichtungen, das Zusammenlegen mehrerer Membranen zu einem Modul, sowie das Scale-up oftmals bequemer umzusetzen sind. ^[56]

In der Literatur findet man unterschiedliche Verfahren, mit denen komplex geformte Keramikbauteile realisierbar sind, die jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile mit sich bringen.

Dazu gehören unter anderem die maschinelle Formgebung, das Spritzgießen, das Extrusions-Verfahren sowie das Slip- und Gel-casting. ^[57-61]

Die maschinelle Bearbeitung von Grünkörpern und gesinterten Teilen kann verwendet werden, um jede gewünschte Form zu produzieren, ist aber besonders für gesinterte Teile sehr teuer. Aus diesem Grund sollte diese Methode vermieden bzw. nur auf das Notwendigste minimiert werden. ^[60, 61]

Der Spritzguss wird als Replikationstechnik für komplexe Mikrobaueteile verwendet. Dabei wird das keramische Pulver mit einem thermoplastischen Harz oder einem Wachs vermengt und erhitzt, sodass die Masse eine ausreichende Fließfähigkeit aufweist, um in den Hohlraum einer Form mit Druck injiziert zu werden. Nachteile dieser Methode sind die hohen Ausrüstungskosten, lange Produktentwicklungszeiten und die geringe Flexibilität. Folglich ist das Spritzgießen eher für die Massenproduktion geeignet. ^[60, 61]

Für gewöhnlich werden tubuläre Keramiken mittels Extrusion hergestellt, jedoch liefert diese Technik auch gewisse Nachteile, wie zum Beispiel eine raue Oberflächenbeschaffenheit, hohe Ausrüstungskosten und lange Produktionszyklen. Dementsprechend wird dieses Verfahren speziell für Massenproduktionen verwendet. ^[56, 60-62]

Zusätzlich bieten sich auch die Verfahren Slip-casting und Gel-casting an, um komplexe Formen herzustellen. ^[57-59, 61] Diese zwei Methoden wurden auch für diese Arbeit verwendet um tubuläre Si_3N_4 -Keramiken herzustellen. In den folgenden zwei Punkten werden diese zwei Methoden genauer erläutert und das jeweilige Prinzip erklärt.

3.2.1. Schlickerguss (Slip-casting)

Das Gießen einer keramischen Aufschlämmung, die traditionell als Slip (deutsch: Schlicker) bezeichnet wird, ist eine etablierte Technologie für die kolloidale Formgebung von komplizierten Keramikbauteilen. Beim Slip-casting wird der Schlicker in eine poröse, wasserabsorbierende Form (meist aus Gips) mit einer bestimmten Geometrie gefüllt. ^[63] Aufgrund des kapillaren Saugeffektes der Form kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Feststoffpartikel entlang der Formwände und in weiterer Folge zur Ausbildung einer festen Schicht. Idealerweise löst sich die Gusschicht während des Trocknens infolge der Schrumpfung von der Form und kann dadurch leicht entnommen und schließlich gesintert werden. ^[57]

Mit dieser Technik lassen sich interpartikuläre Kräfte, welche im Schlicker vorherrschen, gut kontrollieren bzw. so manipulieren, dass Inhomogenitäten beseitigt werden können. Die nasse Verarbeitung über Slip-casting ist daher eine der erfolgreichsten Methoden für keramische Produkte mit erhöhten Eigenschaften und Zuverlässigkeit. ^[64]

Es gibt zwei verschiedene Modi die beim Slip-casting betrieben werden können. Zum einen existiert der Drain-casting Prozess, bei dem die Gusschicht die Innenkontur der Gipsform abbildet und der überschüssige Schlicker nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke entfernt wird. Dieser sogenannte Hohl-guss ermöglicht sehr komplexe Bauteilgeometrien. In Abbildung 9 ist dieser Prozess schematisch dargestellt. ^[65,66]

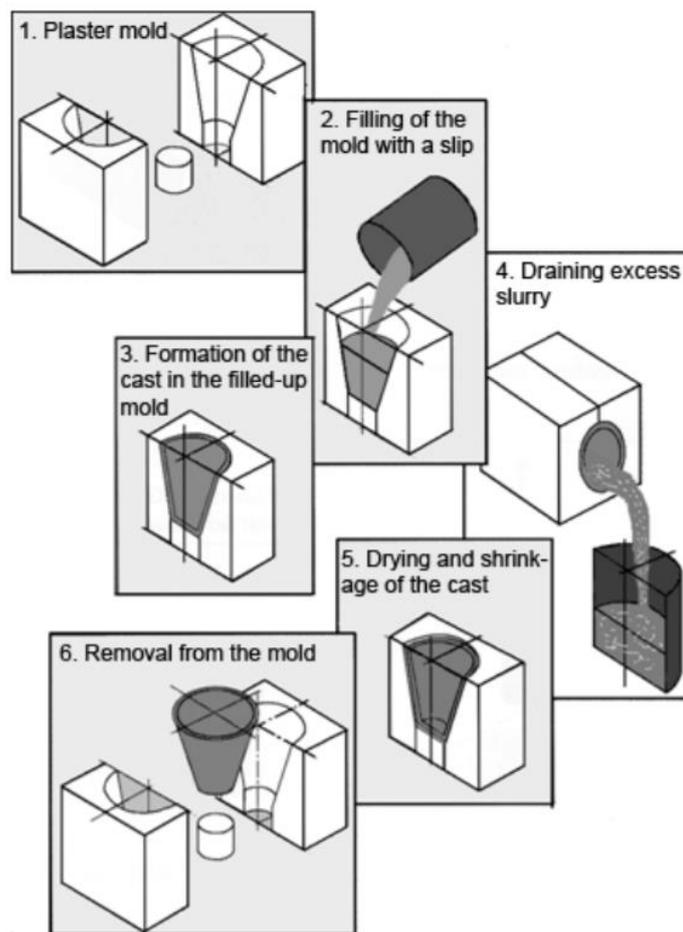


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Drain-casting Prozesses. ^[66]

Zum anderen gibt es den Solid-casting Prozess, bei dem kontinuierlich Schlicker nachgefüllt wird, bis schließlich der entwässerte Guss die Gipsform vollständig füllt. Sowohl im Hohl-guss- als auch im Vollgussverfahren können nur kleine Wandstärken realisiert werden, da die bildende Schicht mehr und mehr das Eindringen des Wassers behindert. ^[65]

Unter der Annahme eines stationären Zustands ohne Sedimentation und ohne Aufbringen eines zusätzlichen äußeren Druckes wird die Zunahme der Gusschicht dx wie folgt berechnet:

$$dx = \frac{c}{x} \cdot dt \quad (1)$$

wobei die Materialkonstante c die Permeabilität und das Ablassvolumen des Gusses, sowie die Feststoffausbeute und die Viskosität berücksichtigt. ^[67]

Durch Integration mit den Anfangsbedingungen $x = 0$ bei $t = 0$ ergibt sich das Ergebnis:

$$x = \sqrt{2ct} \quad (2)$$

Durch weiteres Umformen erhält man folgenden Ausdruck der Scherbenbildungsrate:

$$\frac{x^2}{t} = \text{const.} \quad (3)$$

Beim Slip-casting Prozess ist demnach die Scherbenbildungsrate proportional zur Quadratwurzel der Zeit t . Dieser Zusammenhang lässt sich dadurch erklären, dass mit zunehmender Schichtdicke die Kapillarkräfte der Form abnehmen, da der Scherben sich mit der Zeit verdichtet und somit eine Barriere darstellt. Außerdem lässt auch das Saugvermögen der porösen Form nach, da diese mit Wasser allmählich gesättigt wird. ^[65]

Um den Trocknungsaufwand zu minimieren sollte der Wassergehalt eines Schlickers so niedrig wie möglich eingestellt werden (25-35 wt.%). Darüber hinaus ist es wichtig, dass die Suspension eine für das Gießen ausreichend geringe Viskosität mit sich bringt und die Partikel im Schlicker homogen verteilt vorliegen. Dies kann mit Hilfe von Additiven wie zum Beispiel Dispergiermittel, welche zur Stabilisation der Suspension beitragen, erzielt werden. Ein stabiler Schlicker ist vor allem für eine gute Reproduzierbarkeit erforderlich. ^[65]

3.2.2. Gelcasting

Gelcasting ist ein alternatives keramisches Formgebungsverfahren, das ursprünglich vom Oak Ridge National Laboratory (ORNL) entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren wird ein konzentrierter Schlicker durch Mischen eines keramischen Pulvers mit einer Monomerlösung hergestellt. Diese keramische Suspension wird in eine Form gegossen, welche der gewünschten Geometrie des Bauteils entspricht, und zur Gänze aufgefüllt. Durch Erhitzen findet eine in-situ Polymerisation der Monomere statt, wodurch der Schlicker in der Form aufgrund der Ausbildung einer 3D-Netzwerkstruktur allmählich aushärtet bis schließlich der endkonturnahe Grünkörper vorliegt, in welchem die keramischen Partikel homogen verteilt eingebettet sind. Als nächstes wird der

entformte Grünkörper an Luft vorsichtig getrocknet, um etwaiges Restlösungsmittel zu entfernen. Um ein rein keramisches Bauteil zu erhalten, muss die Organik wieder entfernt werden. Dies erfolgt mittels eines Entbinderungsprozesses. Schließlich werden die Bauteile gesintert, um die volle Dichte zu erhalten. ^[58]

Beim Gelcasting spielt die Feststoffbeladung eine entscheidende Rolle. Diese soll möglichst hoch sein, damit die Schrumpfung des keramischen Grünkörpers während der Trocknung und beim Sintern reduziert wird. Eine geringere Schrumpfung verringert die Wahrscheinlichkeit von Rissbildungen und beugt einem Verzug im Bauteil vor. Nichtsdestotrotz darf die Viskosität nicht zu hoch werden, damit der Schlicker gießfähig bleibt. Dies hat zur Folge, dass die Feststoffbeladung nach oben hin begrenzt ist. Die maximale Feststoffbeladung für einen gießfähigen Schlicker ist abhängig vom ausgewählten Keramikpulver und kann mit Hilfe von Dispergiermittel stark verbessert werden. Keramische Suspensionen sollten beim Gelcasting-Verfahren einen Feststoffgehalt von mindestens 45 Vol% aufweisen. In Abbildung 10 ist der Gelcasting-Prozess schematisch dargestellt. ^[68,69]

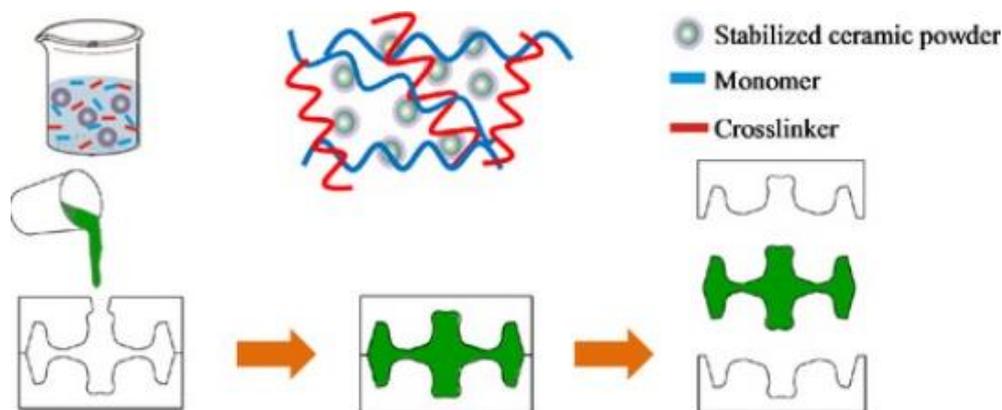


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Gelcasting-Prozesses. ^[69]

Das Gelcasting-Verfahren ist eine Kombination aus traditioneller keramischer Formgebung und Polymerchemie. Aus diesem Grund spielt das Monomer-System hinsichtlich der Auswahl und des Mengenverhältnisses eine entscheidende Rolle für einen optimalen Formgebungsprozess. ^[61]

Die Monomerlösung besteht zum einen aus einem Hauptmonomer, welches eine Doppelbindung trägt und für die Bildung linearer Polymere verantwortlich ist, und zum anderen aus einem Monomer mit zwei Doppelbindungen, welches für Quervernetzungen sorgt, wodurch eine 3D-Struktur zustande kommt. Im Allgemeinen wird Wasser gegenüber organischen

Lösungsmitteln bevorzugt, um etwaige Umweltproblematiken und zusätzliche Kosten für das Entfernen des organischen Lösungsmittels zu vermeiden. ^[61]

Das wasserlösliche Acrylamid-Gel-System wurde anfänglich aufgrund sehr guter Resultate als Standard-Monomer-System für das Gelcasting-Verfahren verwendet und hat seinen Ursprung in der Biotechnologie, wo es für die Gel-Elektrophorese zum Einsatz kommt. ^[61, 70, 71] Nichtsdestotrotz bringt dieses Monomer-System einen großen Nachteil mit sich, da Acrylamid mittlerweile als neurotoxisch und krebserregend eingestuft wurde und deshalb Schwierigkeiten bei der Handhabbarkeit verursacht. Aus diesem Grund konzentrieren sich heutzutage viel Forschungsarbeiten auf weniger toxische Systeme. ^[72]

Eine weitaus geringere Toxizität weist das Monomer-System Methacrylamid – N,N'-Methylenbisacrylamid (MAM – MBAM) auf, und es wird daher vermehrt als neues Standard-System eingesetzt. ^[58, 73] Die Monomere sind gut in Wasser löslich und die Grünkörper haben eine ausreichend hohe Festigkeit, sodass maschinelle Nachbearbeitungen durchgeführt werden können. ^[74, 75] Methacrylamid fungiert als Monomer und N,N'-Methylenbisacrylamid dient als Quervernetzer. Typischerweise werden wässrige Lösungen mit einem Anteil von 12-20 wt% an Monomeren hergestellt und das Verhältnis zwischen MAM und MBAM kann von 2:1 bis 6:1 variieren. ^[68]

Weitere kettenbildende Monomere, welche in der Praxis verbreitet eingesetzt werden, sind unter anderem Hydroxymethylacrylamid (HMAM), N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Methoxypoly(ethylenglykol)-monomethacrylat (MPEGMA). Als Quervernetzer wird zudem Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat (PEGDMA) verwendet. ^[68]

Im Großen und Ganzen hängt die Auswahl des Monomersystems – neben der Berücksichtigung der Toxizität der Monomere – vor allem von der Festigkeit im nassen sowie im trockenen Zustand, der Steifigkeit, der Zähigkeit des Gels, der Bearbeitbarkeit im Grünzustand, der Reaktivität und zu guter Letzt vom Preis ab. Je höher die Monomerkonzentration bzw. das Verhältnis zwischen dem Vernetzer und dem Kettenmonomer vorliegt, desto größer fällt die Gelfestigkeit aus und die keramischen Bauteile werden dementsprechend stärker und steifer über das Gelcasting-Verfahren. ^[68]

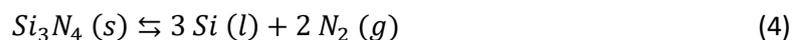
Eine weitere wichtige Rolle spielt der verwendete Initiator im Gelcasting-Prozess. Dabei handelt es sich um einen Radikalstarter, welcher durch thermolytische oder photolytische Spaltung freie Radikale bildet. Dadurch wird eine Kettenreaktion hervorgerufen, wobei die Monomere und die Quervernetzer miteinander reagieren. Infolgedessen kommt es zum Kettenwachstum und aufgrund der Vernetzungen der einzelnen Ketten erhält man schließlich das formstabile Gel. Beim

Gelcasting füllt das gebildete Gel die Zwischenräume aus, sodass die Keramikpartikel eingebettet im Grünkörper vorliegen. In der Regel findet die Gelbildung bei Temperaturen zwischen 40 und 80 °C statt. Häufig eingesetzte Initiatoren für den Gelcasting-Prozess sind Ammoniumpersulfat (APS), N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TEMED), Azobis(2-amidinopropan) HCl (AZAP) und Azobis[2-(2imidazolin-w-yl)propan] HCl (AZIP). Allerdings zeigen Toxizitätsdaten, dass APS und TEMED Hautreizungen beim Menschen verursachen. ^[68]

3.3. Si₃N₄-Keramik

Siliziumnitrid zählt zu den Nicht-Oxid-Keramiken und besitzt einzigartige Eigenschaften im Vergleich zu anderen technischen Keramiken. Die Kombination aus hoher Festigkeit und hervorragender Beständigkeit bei hohen Temperaturen macht Si₃N₄ zu einem begehrten Material hinsichtlich vieler Anwendungen, wie zum Beispiel in Gasturbinentriebwerken. Außerdem weist Si₃N₄ einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, eine hohe Verschleißfestigkeit und eine geringe Dichte auf, weshalb in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Forschungsarbeiten sich mit dieser Keramik intensiv beschäftigt haben. ^[76,77]

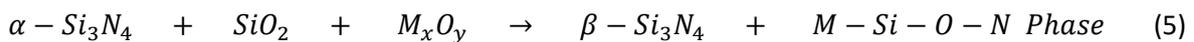
Die besonderen mechanischen Eigenschaften, welche Si₃N₄-Keramiken mit sich bringen, sind vor allem aufgrund der hochenergetischen, kovalenten Bindungscharakteristik zurückzuführen. Allerdings wirkt sich dieser Aspekt negativ auf die Sinterbarkeit aus, da das Diffusionsvermögen dadurch in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Beweglichkeit der einzelnen Atome nimmt erst zu, wenn bereits die Zersetzung von Si₃N₄ bei Temperaturen ab 1880 °C (Stickstoffdruck von 1 bar) einsetzt. In folgender Gleichung wird die Zersetzung beschrieben: ^[78, 79]



Um der Problematik der schlechten Verdichtung während des Sinterprozesses bei Atmosphärendruck entgegen zu wirken, müssen Sinteradditive eingesetzt werden. Infolgedessen kann die Mikrostruktur und Morphologie des Gefüges je nach Art und Menge an Zusätzen stark beeinflusst werden, wovon auch die finalen Materialeigenschaften abhängen. Seit den 1970er Jahren wird die Rolle der Sinteradditive intensiv erforscht um ein besseres Verständnis hinsichtlich des mikrostrukturellen Verhaltens zu erzielen, um schließlich verbesserte Siliziumnitrid-basierte Keramiken zu entwickeln. ^[80]

Siliziumnitrid kommt in zwei kristallographischen Modifikationen vor, α - und β -Si₃N₄. Beide Formen haben eine hexagonale Kristallstruktur. ^[81] α -Si₃N₄ kann durch eine Gitterrekonstruktion in Anwesenheit eines Lösungsmittels in β -Si₃N₄ umgewandelt werden. Dies findet bei der Flüssigphasensinterung statt. Siliziumnitrid-Partikel haben auf der Oberfläche eine dünne

SiO₂-Schicht. Oxidische Additive reagieren mit dem SiO₂ und teilweise mit Stickstoff selbst bei Sintertemperaturen >1400 °C und bilden eine Metall-Si-Oxynitrid-Flüssigphase aus, wodurch die Verdichtung während der Sinterung gefördert wird. Das ursprünglich vorliegende α-Si₃N₄ ist weniger stabil und kann sich, wenn es in Kontakt mit der Flüssigphase steht, lösen. Im gelösten Zustand wandelt es sich in die stabilere β-Form um und fällt schließlich wieder aus. Dabei wächst das β-Si₃N₄ zu langen, stäbchenförmigen Kristallen heran, wodurch eine stark zusammengewachsene, geflechtartige Mikrostruktur entsteht. Die Flüssigphase kühlt schließlich ab und verbleibt für gewöhnlich als intergranulare Glasphase im Gefüge: ^[78]



Anfänglich wurden als Additive MgO oder Y₂O₃ eingesetzt, um Siliciumnitrid dicht zu sintern. ^[82, 83] In weiterer Folge wurden Mischoxidzusätze wie Y₂O₃ + Al₂O₃ und verschiedene Seltenerdoxide untersucht, um spezifische Mikrostrukturen zu entwickeln. ^[84, 85]

Die Auswahl des für das Sintern verwendeten Additivs unterstützt nicht nur die Verdichtung, sondern bestimmt auch die Art und Menge der resultierenden Korngrenzphase, wie in Gl. (5) beschrieben wird. Von großer Bedeutung hinsichtlich des Verständnisses der Reaktionen und Morphologien, die an den Korngrenzen in Siliziumnitrid-basierten Materialien auftreten können, war die Charakterisierung der sogenannten „SiALON“-Mischkristalle. ^[78]

„SiALON“-Mischkristalle basieren auf der Struktur von Si₃N₄. ^[86] Zum einen gibt es β-Sialone (β'), welche sich bilden, wenn Sauerstoff partiell den Stickstoff in der β-Si₆N₈ Struktur ersetzt und gleichzeitig Silizium mit Aluminium ausgetauscht wird, um die Ladungsneutralität beizubehalten. ^[87] Die Phasenzusammensetzung lautet Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, mit einem gleichbleibenden Verhältnis Metall zu Nichtmetall von 3:4, wobei z einen Wert von 0 bis 4,2 annehmen kann. ^[88, 89]

Die zweite Gruppe der Mischkristalle sind α-Sialone (α'). Diese basieren auf der α-Si₁₂N₁₆ Elementarzelle mit der allgemeinen Zusammensetzung M_xSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_(16-n), wobei x (< 2) von der Wertigkeit des Metallions (M = Li, Ca, Mg, Y und verschiedene andere Seltenerdionen) abhängt. ^[90] Vor allem Y₂O₃ wird oft verwendet, da es zum einen als Sinterhilfsmittel dient und zum anderen stabilisiert es die α'-Phase. ^[78]

Im Gegensatz zur irreversiblen α → β-Si₃N₄ Transformation, ist die α' ↔ β' Umwandlung zur Gänze reversibel. Zudem weisen die zwei Mischkristallphasen unterschiedliche Morphologien auf. Die β'-Phase bildet längliche, prismenförmige Körner – ähnlich wie beim β-Si₃N₄ – aus, wohingegen die α'-Phase aus eher kleinen, kugelförmigen Körnern besteht. Mechanische sowie thermische Eigenschaften Si₃N₄-basierter Keramiken können über das Verhältnis α-Sialon:β-Sialon

kontrolliert werden, welches wiederum vom ausgewählten Metall-Kation beeinflusst wird. Zudem spielt die Glasphasenzusammensetzung eine entscheidende Rolle bezogen auf die finalen Eigenschaften der gesinteren Keramik und kann in Anwesenheit von Seltenerdoxid als Sinterhilfsmittel, vor allem über das verwendete Wärmebehandlungsverfahren eingestellt werden. ^[91, 92]

Die α' -Phase kann Seltenerdmetalle aufnehmen, im Gegensatz zur β' -Phase, welche nur Al-Atome einbauen kann. Aus diesem Grund werden Seltenerdionen während der $\alpha' \rightarrow \beta'$ -Umwandlung in die intergranulare Glasphase ausgeschieden:



Je mehr β' -Sialon umgewandelt wird, desto mehr Glasphase entsteht. Dadurch nimmt aber gleichzeitig die Kriech- und Hochtemperaturfestigkeit des β' -Sialons ab. Nichtsdestotrotz liefert diese Umwandlung einen Mechanismus zur Optimierung der Mikrostruktur und somit auch der Eigenschaften der Keramik durch geeignete Wärmebehandlungen. ^[78, 91, 92]

4. Experimentelle Durchführung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden zwei Herstellungsmethoden, welche speziell für komplex geformte Keramikbauteile gut geeignet sind, angewandt. Zum einen wurde Slip-casting eingesetzt, wobei hier Gipsformen verwendet wurden, und zum anderen wurde Gel-casting angewendet, bei dem nichtporöse Gießformen aus Silikon zum Einsatz kamen. Die richtige Wahl des Schlickers spielte dabei bei beiden Verfahren eine wesentliche Rolle. Anhand von Versuchen wurden verschiedene Schlickerzusammensetzungen getestet, um schließlich mit den am besten geeigneten Mischungen tubuläre Proben herzustellen, welche charakterisiert wurden.

4.1. Slip-casting

Beim Slip-casting wurden zunächst geeignete Gipsgießformen hergestellt. Anschließend wurde eine geeignete Schlickerzusammensetzung bestimmt und schließlich Proben zur Charakterisierung gegossen. Das Prinzip der Gipsgießform liegt darin, der keramischen Suspension Wasser aufgrund der Kapillarwirkung der porösen, saugfähigen Gipsstruktur zu entziehen, sodass sich ein Scherben bildet.

4.1.1. Probenbezeichnung und verwendete Materialien

Für alle Proben wurde dieselbe Si_3N_4 -Quelle (SN-E10, UBE Industries; $d_{50} \approx 0,7 \mu\text{m}$; α -Phase >95 wt%) benutzt. Es wurden Proben ohne und mit Sinterhilfsmitteln hergestellt. Als Sinterhilfsmittel kamen Al_2O_3 (Almatis CT3000 SG; $d_{50} \approx 0,5 \mu\text{m}$) und Y_2O_3 (Grade C, H.C. Starck; $d_{50} \approx 0,8 \mu\text{m}$) zum Einsatz. Damit eine stabile keramische Suspension gewährleistet war, wurde als Verflüssigungs- und Dispergierhilfsmittel Dolapix A88 (*Zschimmer & Schwarz*) verwendet, welches sich laut Hersteller speziell für Si_3N_4 -Suspensionen gut eignet. Für die einzelnen Proben wurde eine spezielle Bezeichnung eingeführt: „SC_w_x_y_z“, dabei steht die Abkürzung „SC“ für „slip-casting“, „w“ für die verwendete Menge an Sinterhilfsmittel in Masseprozent bezogen auf die Si_3N_4 -Menge und „x“ für die Sintertemperatur in °C. Außerdem wurde bei jeder Probe notiert, welche Gipsform verwendet wurde („y“ für Gipsformen: AGF, NGF, A, B, C, D) und „z“ steht für das wievielte Mal mit dieser Form gegossen wurde (alphabetisch mit Kleinbuchstaben: a, b, c, ...). Die unterschiedlichen Proben, sowie die verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Probenbezeichnung und verwendete Materialien

Probennamen:	Benutzte Materialien:
SC_0_1850_y_z	Si ₃ N ₄ : SN-E10, UBE Industries; d ₅₀ ≈ 0,7 μm; α-Phase >95 wt%
SC_10_1850_y_z	
SC_10_1750_y_z	α-Al ₂ O ₃ : Almatis CT3000 SG; d ₅₀ ≈ 0,5 μm
SC_10_1650_y_z	Y ₂ O ₃ : Grade C, H.C. Starck; d ₅₀ ≈ 0,8 μm
SC_10_1550_y_z	Dolapix A88 Zschimmer & Schwarz
SC_5_1600_y_z	H ₂ O (dest.)
SC_5_1550_y_z	
SC_5_1500_y_z	

4.1.2. Herstellung der Gipsgießformen

Zur Herstellung der Gipsgießformen wurde ein Formengips mit dem Handelsnamen *Supraduro* gewählt. Als Negative wurden Schlösser sowie Halb- und Vollzylinder aus Teflon verwendet. Der Durchmesser des Zylinders betrug 12 mm und die Länge 65 mm. Zum Anrühren wurde destilliertes Wasser in einem Kunststoffgefäß vorgelegt und anschließend der Gips langsam in einem Verhältnis Wasser zu Gips von 1,5:1 hinzugegeben. Als nächstes musste man den Gips für 90 Sekunde sumpfen lassen. Danach wurde für weitere 2 Minuten mit einem Kunststoffstab gerührt, ehe der noch flüssige Gips zum Gießen bereitstand.

Zunächst wurde die erste Hälfte der Gipsgießform hergestellt. Dafür mussten die benötigten Materialien vorbereitet werden. Zuerst wurde eine 12 x 10 cm große Kunststoffbegrenzung auf eine glatte PU-Platte gelegt. Weiters wurde der Halbzylinder zentral, und ein Schloss jeweils an der linken unteren und rechten oberen Seite innerhalb der Begrenzung mit Hilfe eines Klebestifts platziert. Schließlich wurde die Begrenzung mit ca. 500 g angerührtem Gips aufgefüllt. Nach ungefähr 60 min konnte der erste Teil der Gipsgießform aus der Begrenzung entnommen und der Halbzylinder mit dem Vollzylinder ausgetauscht werden. Als nächstes wurde auf die Oberfläche des getrockneten Gipses rund um den Vollzylinder herum ein Trennmittel mit dem Handelsnamen *Trennemulsion W 165* aufgetragen. Danach wurde die zweite Hälfte auf die getrocknete erste Gipshälfte mit umrahmter Kunststoffbegrenzung und eingesetztem Vollzylinder gegossen. Aufgrund der Trennemulsion konnten nach 60 min die ausgehärteten Gipshälften leicht voneinander gelöst und der Vollzylinder schließlich entfernt werden. Zu guter Letzt wurde die Gießöffnung mittels eines Messers und Spatels angefertigt. In Abbildung 11 sind die fertigen Gipsgießhälften dargestellt.



Abbildung 11: Zweiteilige Gipsgießform

4.1.3. Schlickerherstellung

Für die ersten Vorversuche wurden 2 unterschiedliche Schlicker hergestellt. Die erste Zusammensetzung enthielt keine Sinterhilfsmittel. Der zweite Schlicker wurde mit 10 wt% Sinterhilfsmittel versetzt, davon waren jeweils 5 wt% Al_2O_3 und Y_2O_3 . Aus den gewonnenen Erkenntnissen, wurde schließlich eine finale Schlickerzusammensetzung festgelegt, die in Summe 5 wt% (2,5 wt% Al_2O_3 und 2,5 wt% Y_2O_3) an Sinterhilfsmitteln beinhaltet. Der Feststoffgehalt liegt bei allen 3 Zusammensetzungen bei rund 36 Vol%. In Tabelle 2 sind die einzelnen Schlicker zusammengefasst.

Tabelle 2: Slipcasting – Schlickerzusammensetzungen

Einwaagen (g)	Schlicker		
	SC_0	SC_10	SC_5
H ₂ O (dest.)	27,10	29,11	28,36
Dolapix A88	0,3	0,3	0,3
Y ₂ O ₃	-	2,5	1,25
Al ₂ O ₃	-	2,5	1,25
Si ₃ N ₄	50	50	50
Feststoffgehalt (Vol.%)	36,23	36,21	36,01

In einer 250 ml Kunststoffflasche wurden zuerst destilliertes H₂O und das Dispergierhilfsmittel Dolapix A88 vorgelegt. Anschließend wurden je nach Schlicker die erforderlichen Mengen an Sinterhilfsmitteln dazugegeben und zum Schluss die 50 g an Si₃N₄-Pulver.

Als nächstes wurde für 24 Stunden mittels 16 Si₃N₄-Mahlkugeln (mit einem Durchmesser von rund 12 mm) auf der Kugelmühle gemahlen. Danach wurden die Mahl­kugeln entfernt und für weitere 72 Stunden bei niedriger Rotation entgast.

4.1.4. Gießvorgang

Vor dem Gießen musste die Gipsgießform bereitgestellt werden. Zunächst wurde ein 5 mm hoher Zylinder aus Teflon mit einem Durchmesser passend zur Form am unteren Ende einer der Gießformhälften platziert. Dadurch kann vom Gips an der Grundfläche kein Wasser mehr aus dem Schlicker entzogen werden und es lagern sich ausschließlich an der Mantelfläche Feststoffpartikel an. Anschließend wurden die zwei zuvor bei 50 °C getrockneten Gipshälften mit Hilfe der Schlösser passend zusammengefügt, mit einer Klammer fixiert und senkrecht mit der Gießöffnung nach oben aufgestellt.

Nun wurde vorsichtig und möglichst mittig der entgaste Schlicker über die Öffnung in die Gipsform gegossen und nach 70 Sekunden Verweilzeit der restliche Schlicker durch rasches kopfüber Kippen entleert. Mit der Gießmenge eines Schlickers konnte eine Charge bestehend aus maximal 6 Proben gegossen und gesintert werden.

4.1.5. Trocknung

Bevor die Probe aus der Gipsform entfernt werden konnte, musste diese zuerst über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet werden. Danach ließ sich die Probe problemlos aus der Form entnehmen und konnte direkt im Anschluss im Trockenschrank bei 110 °C endgetrocknet werden. Schließlich wurde die Probe mittels einer Schublehre gemessen, gewogen und zur Sinterung vorbereitet.

4.1.6. Sintervorgang

Nach der Trocknung wurden die Proben für die Sinterung vorbereitet. Da sich Si_3N_4 bei hohen Temperaturen nach Formel 4 zersetzt, wurde der Sinterprozess in einem Hochtemperatur-Graphit-Ofen (Heißpresse FCT-HP W 150/200-2200-100-LA) unter atmosphärischem N_2 -Druck durchgeführt. Zusätzlich wurden die Proben in einem Graphittiegel platziert und mit $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ Pulver eingebettet um einer Zersetzung der Proben vorzubeugen. Damit die tubulären Proben besser aufrecht stehen konnten, wurden gesinterte Si_3N_4 -Plättchen für jede Probe vorsichtig auf das Pulverbett gelegt, auf denen dann die Proben gestellt werden konnten. Der Tiegel bot Platz für maximal 6 Proben. Danach wurde das obere Ende einer jeden Probe mit einem zweiten Plättchen bedeckt. Die Abdeckung auf den Proben sorgte dabei, dass die Pulvermischung nicht auf die Innenseite der Proben gelangen konnte. Dies war wichtig, da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass aufgrund der Schrumpfung während der Sinterung vorhandenes Pulver auf der Innenseite des Hohlzylinders zusammengepresst wurde und sich dadurch die Proben deformieren konnten.

Der Tiegel wurde anschließend bis zum Rand mit dem restlichen Si_3N_4 -Pulver aufgefüllt, zugedeckt und in den Ofen gegeben. Nun konnte das Sinterprogramm gestartet werden. Zu Beginn wurde der Ofen dreimal evakuiert und mit N_2 gespült um den Restsauerstoff aus dem Ofen zu entfernen. Anschließend wurde der Stickstofffluss über ein Gaseinlass-/auslass-System reguliert, sodass stets ein leichter Überdruck von einigen mbar über Atmosphärendruck im Ofen herrschte. In Tabelle 3 sind die unterschiedlichen Sintertemperaturen für die einzelnen Proben zusammengefasst.

Tabelle 3: Verwendete Sintertemperaturen

Sintertemperatur (°C)	Schlicker		
	SC_0	SC_10	SC_5
1850	✓	✓	
1750		✓	
1650		✓	
1600			✓
1550		✓	✓
1500			✓

Abbildung 12 zeigt den Temperatur-Zeit-Verlauf der einzelnen Temperaturprogramme. Ein Pyrometer wurde zur berührungslosen Temperaturmessung während des Sinterprozesses verwendet, welches ab 600 °C eingeschaltet wurde. Nach ca. 8-9 Stunden war das Programm beendet und nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren, konnten diese aus dem Ofen entnommen werden. Anschließend wurde mittels Ultraschallbad das auf den Probenoberflächen anhaftende $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ Pulver entfernt und danach die Proben im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Schließlich wurde abgewogen und die Höhe sowie der Innen- und Außendurchmesser der Proben gemessen.

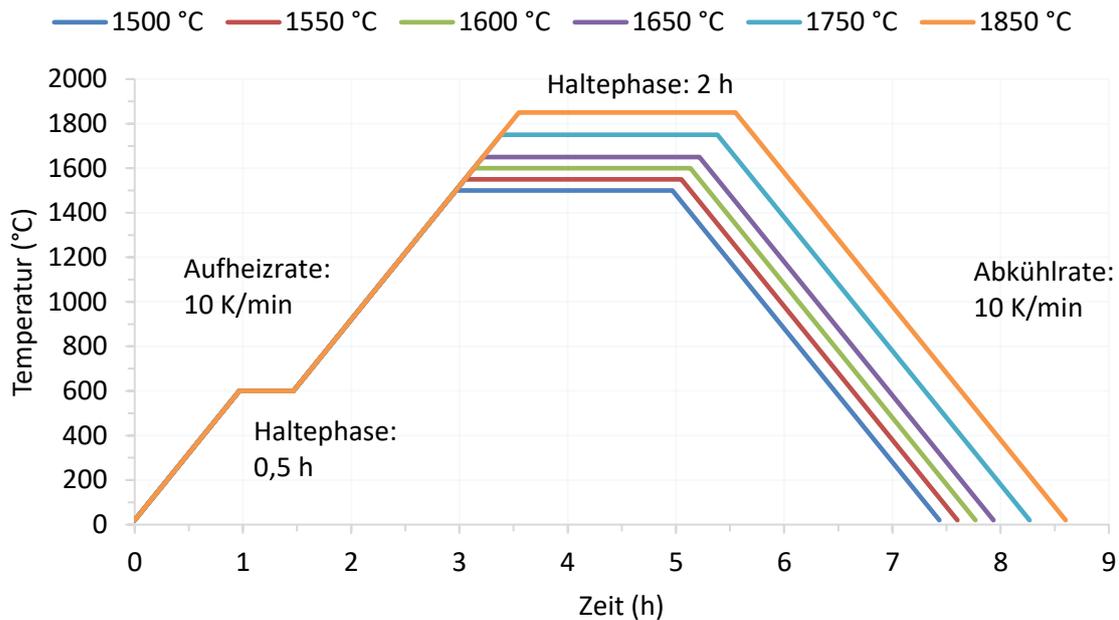


Abbildung 12: Temperatur-Zeit-Verlauf der einzelnen Temperaturprogramme.

4.2. Gelcasting

Beim Gelcasting-Verfahren werden dem Schlicker zusätzlich ein Monomer und ein Crosslinker beigemischt. Mit Hilfe eines Initiators wird eine Polymerisation ausgelöst und infolgedessen kommt es zu einer Aushärtung. In diesem 3D-Netzwerk liegen die keramischen Partikel homogen verteilt vor. Im Gegensatz zum Slipcasting muss dem Sinterprozess eine Entbinderung vorgereicht werden, um das Polymer wieder auszubrennen. Bei diesem Verfahren wird mit einem Schlicker mit hoher Feststoffbelastung gearbeitet. Dies ist wichtig um Rissbildungen durch Verzüge bei der Aushärtung und Trocknung zu vermeiden.

4.2.1. Probenbezeichnung und verwendete Materialien

Wie schon beim Slipcasting wurde auch beim Gelcasting für alle Proben dieselbe Si_3N_4 -Quelle (SN-E10, UBE Industries; $d_{50} \approx 0,7 \mu\text{m}$; α -Phase >95 wt%) benutzt. Als Sinterhilfsmittel kamen wiederum Al_2O_3 (Almatis CT3000 SG; $d_{50} \approx 0,5 \mu\text{m}$) und Y_2O_3 (Grade C, H.C. Starck; $d_{50} \approx 0,8 \mu\text{m}$) zum Einsatz. Dolapix A88 (Zschimmer & Schwarz) wurde erneut als Dispergier- und Verflüssigungsmittel verwendet. Methacrylamid (MAM) – ein monofunktionelles Monomer – sowie N,N'-Methylenbisacrylamid (MBAM) – ein bifunktionelles Monomer, welches als Quervernetzer dient – wurden als Geliermittel eingesetzt und als Initiator fungierte Ammoniumpersulfat (APS). Für die einzelnen Proben wurde eine spezielle Bezeichnung eingeführt: „GC_5_x“, dabei steht die Abkürzung „GC“ für „Gelcasting“, „5“ für die Gesamtmenge

an Sinterhilfsmitteln in Gewichtsprozent bezogen auf die Si_3N_4 -Menge und „x“ für die Sinteremperatur in °C. Die unterschiedlichen Proben, sowie die verwendeten Materialien sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Probenbezeichnung und verwendete Materialien für Gelcasting

Benutzte Materialien:		Probennamen:
Si_3N_4	SN-E10, UBE Industries; $d_{50} \approx 0,7 \mu\text{m}$; α -Phase >95 wt%	GC_5_1600
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Almatis CT3000 SG; $d_{50} \approx 0,5 \mu\text{m}$	GC_5_1550
Y_2O_3	Grade C, H.C. Starck; $d_{50} \approx 0,8 \mu\text{m}$	GC_5_1500
Dolapix A88	Zschimmer & Schwarz	
Methacrylamid (MAM)	Sigma-Aldrich, Reinheitsgrad: 98 %	
N,N'-Methylenbisacrylamid (MBAM)	Sigma-Aldrich, Reinheitsgrad: 99 %	
Ammoniumpersulfat (APS)	Sigma-Aldrich, Reinheitsgrad: $\geq 98 \%$	
H_2O (dest.)		

4.2.2. Schlickerherstellung

Zu Beginn wurde die Monomerlösung in einem mit 20 Si_3N_4 -Mahlkugeln (Durchmesser rund 12 mm) befülltem 250 ml Kunststoffgefäß vorbereitet. Die Herstellung dieser Lösung beruht auf den Forschungsarbeiten von Mark A. Janney *et al.* ^[93] und ist im Vergleich zu herkömmlichen Geliernsystemen, welche auf Acrylamid basieren, nur gering toxisch eingestuft. Zuerst wurde die entsprechende Menge an destilliertem Wasser in das Kunststoffgefäß gegeben und anschließend MAM und MBAM hinzugefügt, sodass eine 15 wt% Monomerlösung mit einem Monomer (MAM) - Quervernetzer (MBAM) - Massenverhältnis von 6:1 vorlag. Als nächstes wurde mittels einer Pipette das Dispergiermittel Dolapix A88 der Lösung beigemischt (5 wt% bezogen auf die Si_3N_4 -Menge) und danach das geschlossene Gefäß für 15 min auf eine Kugelmühle platziert und mittels zwei drehenden Antriebswellen zum Rotieren gebracht, um eine homogene Lösung zu gewährleisten. Darauf folgend wurden die Sinterhilfsmittel Al_2O_3 und Y_2O_3 zur Lösung hinzugegeben (in Summe 5 wt% bezogen auf die Si_3N_4 -Menge) und für weitere 45 min homogenisiert. Das Si_3N_4 -Pulver wurde portionsweise (ca. 15-20 g pro Portion) zur bestehenden Suspension ergänzt. Nach jeder Portion wurde das Gefäß geschüttelt und auf der Kugelmühle für jeweils 20 min rotiert. Diese Schritte waren notwendig, da mit steigender Feststoffbeladung die Verflüssigung umso schwieriger wurde und die Viskosität der Suspension zunahm. Nachdem alle Schlickerkomponenten vereint im Gefäß vorlagen, wurde für mindestens 48 h auf der Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurde der Schlicker in ein mit 50 kleineren Si_3N_4 -Mahlkugeln (Durchmesser rund 6 mm) befülltes Kunststoffgefäß überführt und die größeren Kugeln mit Hilfe eines Siebes aufgefangen. Nun wurde für weitere 48 h gemahlen um schlussendlich einen

homogenen, gießfähigen Schlicker mit einer Feststoffbeladung von ca. 45 Vol% zu erhalten. Zu guter Letzt wurden die kleinen Mahlkugeln aus dem Gefäß entfernt und die Suspension für 72 h auf der Kugelmühle bei geringer Rotationsgeschwindigkeit entgast, damit keine Luftblasen im Schlicker den Gießprozess und in weiterer Folge den Grünkörper beeinträchtigen. Die großen sowie kleinen Mahlkugeln wurden mit Wasser gespült und im Ultraschallbad gereinigt. In Tabelle 5 ist die typische Schlickerzusammensetzung zusammengefasst.

Tabelle 5: Gelcasting – Schlickerzusammensetzung

Chemikalie	Masse (g)	Menge (cm ³)	Vol%	wt%	Dichte (g/cm ³)
Si ₃ N ₄	50,00	15,58	42,79	68,63	3,21
Y ₂ O ₃	1,25	0,25	0,69	1,72	5,01
Al ₂ O ₃	1,25	0,31	0,86	1,72	3,98
H ₂ O (21 °C, dest.)	15,53	15,56	42,75	21,31	1,00
MAM	2,00	1,80	4,94	2,74	1,11
MBAM	0,33	0,27	0,74	0,46	1,24
Dolapix A88	2,50	2,63	7,23	3,43	0,95
SUMME:	72,86	36,40	100,00	100,00	2,00
SUMME Feststoffgehalt:	52,50	16,14	44,34	72,06	3,25

4.2.3. Herstellung der Gießform

Beim Gelcasting wurde eine nicht poröse, dem Schlicker gegenüber chemisch inerte Form benötigt. Dabei fiel die Wahl auf Silikon. Zur Herstellung der Silikonformen wurde Mold Max[®] XLS II (Smooth-On Inc., USA) verwendet, welches ein zweiteiliges System beinhaltet. Werden beide Teile in einem Verhältnis Teil A zu Teil B von 10:1 vermischt, kommt es zu einer Kondensationsreaktion und aufgrund von Quervernetzungen zu einer Aushärtung bei Raumtemperatur, wobei schließlich Polydimethylsiloxan (PDMS) gebildet wird.

Zur Herstellung von zwei Silikonformen wurden 70 g Teil A mit 7 g Teil B in einem Kunststoffgefäß vorgelegt und mit einem Glasstab vermischt. Eine gleichmäßig homogene Durchmischung der zwei Teile musste gewährleistet sein. Dies lag vor sobald die Mischung eine durchgehend hellblaue Farbe hatte. Die so hergestellte Silikonmasse wurde im Exsikkator entgast. Die Masse wurde anschließend sehr langsam in eine mit Antistick-Spray (Ease Release[®] 200) besprühte Urform gegossen, um die Entstehung von Lufteinschlüssen zu verhindern und gute Benetzung zu ermöglichen. Danach wurde die Masse zum Aushärten über Nacht in den Abzug gestellt. Die so erhaltenen Silikonformen wurden längs mit einem Stanley-Messer halbiert. Dieser Schritt diente der späteren Entnahme der Probe aus der Silikonform. Schließlich wurden die

zusammenpassenden Hälften markiert und in einem Trockenschrank über Nacht bei 110°C ausgeheizt und am nächsten Tag im Exsikkator abgekühlt.

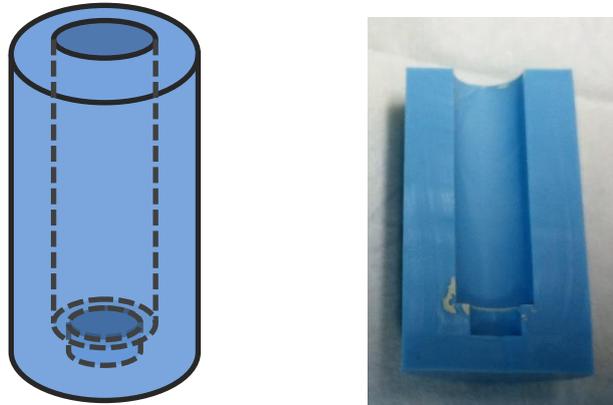


Abbildung 13: Skizze bzw. Querschnitt der PDMS-Form

In Abbildung 13 ist eine Skizze beziehungsweise eine Hälfte der Silikonform dargestellt. Der Durchmesser der Gießöffnung betrug 12,2 mm und der Durchmesser der Vertiefung für den Paraffinstab 8 mm. Die Gießform kam auf eine Gesamtlänge von 60 mm.

4.2.4. Vernetzung und Gießvorgang

Zum Gießen von 3 Proben wurden 40 g des entgasten Schlickers in ein kleineres 100 ml Kunststoffgefäß überführt. Während die Silikonformen im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlten, konnte der Initiator hergestellt werden. Als Initiator wurde eine wässrige Lösung mit 10 wt% Ammoniumpersulfat (APS) benutzt. In einem kleinen Probenglas wurde die erforderliche Menge an APS eingewogen und danach das entsprechende Volumen an Wasser mittels Mikroliterpipette hinzugegeben. Aufgrund der Toxizität von Ammoniumpersulfat musste stets mit Nitril-Handschuhen und Schutzbrille eingewogen werden. In Tabelle 6 sind die genauen Einwaagen zusammengefasst.

Tabelle 6: Benötigte Menge an Initiator

Chemikalie	Einwaage (g)	Menge (ml)
Schlicker	40,00	19,837
APS (10 wt%)		0,214

Die Vernetzung startet bereits bei Raumtemperatur direkt nach der Zugabe des Initiators, wodurch die Viskosität langsam zunimmt. Infolgedessen musste zügig gearbeitet werden, damit

eine zu große Viskosität nicht den Gießprozess beeinträchtigte. Aus diesem Grund wurden zunächst die Silikonformen für den Gießprozess vorbereitet.

Aus dem Exsikkator wurden sechs auf Raumtemperatur abgekühlte und entgaste Silikonformhälften entnommen. Die zueinander passenden Hälften wurden wieder aufeinandergelegt und die drei vereinten Silikonformen mittels Parafilm® durch mehrmaliges Umwickeln fixiert. Anschließend konnten die auf ca. 60 mm Länge zugeschnittenen Paraffinstäbe mit einem Durchmesser von 8 mm in die Mitte der Formen platziert werden. Danach wurden die Silikonformen mitsamt den Paraffinstäben bis zum Gießprozess im Exsikkator bei p_{\min} aufbewahrt. Außerdem wurde die Temperatur des Trockenschanks vorab für die spätere Aushärtung der Proben auf 40 °C eingestellt.

Nun konnte die erforderliche Menge an Initiator mittels Mikroliterpipette vorsichtig dem entgasten Schlicker beigemischt werden. Im Anschluss daran wurde das geschlossene Gefäß für 2 Minuten auf die Kugelmühle platziert und mittels zwei drehenden Antriebswellen zum Rotieren gebracht um eine ausreichende Verteilung des Initiators im Schlicker zu gewährleisten. Währenddessen wurden die Silikonformen aus dem Exsikkator genommen und aufgestellt.

Nach den vollendeten 2 Minuten wurde der Schlicker vorsichtig in die Formen gegossen. Dabei konnte man beobachten, dass die Schlickerviskosität kontinuierlich zunahm. Damit die Paraffinstäbe zentriert in der Probe lagen, wurde als nächstes auf die mit Schlicker gefüllten Formen jeweils ein zurechtgeschnittener Metalldeckel mit einem Loch in der Mitte – passend zum Paraffinstab – aufgesetzt. Die Formen wurden daraufhin vorsichtig in ein Becherglas mit einer geringen vorliegenden Wassermenge (ca. 5 mm hoher Wasserstand) gegeben und das Becherglas mitsamt Uhrglas als Deckel in den auf 40 °C temperierten Trockenschrank für 48 h gestellt. Das Wasser im Becherglas diente dazu, eine höhere Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten, um einen Verzug in den Proben durch eine zu schnelle Trocknung zu vermeiden.

4.2.5. Aushärtung und Trocknung

Die Proben waren nach 48 h bei 40 °C vollständig ausgehärtet und konnten aus dem Trockenschrank gestellt werden. Danach wurde der Parafilm® abgenommen, jeweils eine Silikonhälfte entfernt und die Proben vorsichtig aus den anderen Hälften entformt. Als nächstes musste der Paraffinstab ausgeschmolzen werden. Dies erfolgte wiederum im Trockenschrank bei 58 °C für eine Stunde. Dabei wurden die Proben so aufgestellt, dass das Paraffin senkrecht in eine Auffangschale abtropfen konnte. Anschließend wurden die Proben bei 110 °C über Nacht im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz endgetrocknet. Die getrockneten Proben wurden

schließlich abgewogen und mit Hilfe einer Schublehre abgemessen. In Tabelle 7 sind die Temperaturdaten nochmals zusammengefasst.

Tabelle 7: Temperaturwerte für den Vernetzungs- und Trocknungsprozess

Schritt	Temperatur (°C)	Dauer (h)
Aushärtung	40	48
Ausschmelzen	58	1
Endtrocknung	110	16

4.2.6. Entbindern

Nachdem die Proben vollständig ausgehärtet und getrocknet waren, musste der verbliebene Polymeranteil thermisch ausgeheizt werden. Durch das Entbindern kommt es zu Spannungen in den Proben, welche Risse und Deformationen verursachen können. Um dem vorzubeugen, wurde anhand von Vorversuchen ein geeignetes, möglichst schonendes Temperaturprogramm ausgewählt. Dieses Temperaturprofil ist in Abbildung 14 dargestellt.

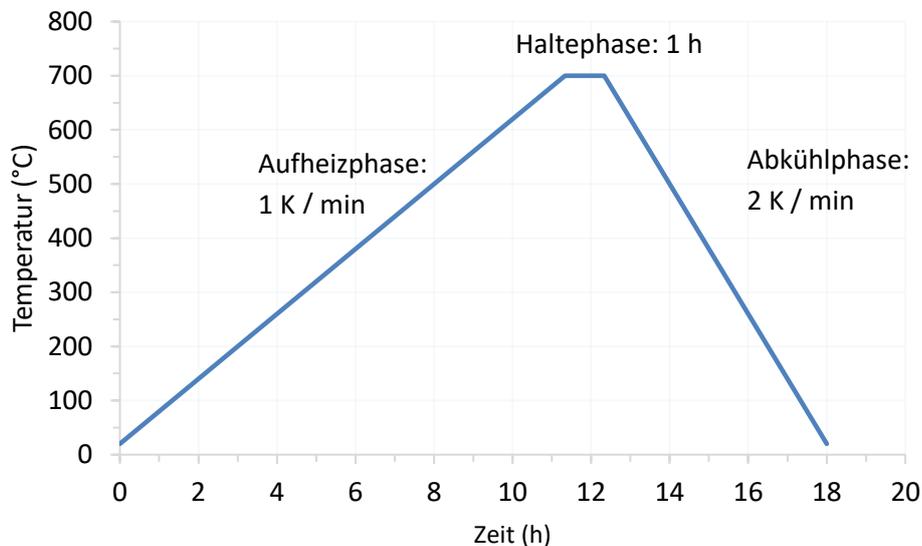


Abbildung 14: Temperaturprogramm für den Entbinderprozess

Zudem konnte mit den Stäbchenproben aus den Vorversuchen der Masseverlust bestimmt und die Werte mit denen der tubulären Proben verglichen werden. In Abbildung 15 sind zwei Stäbchen aus den Vorversuchen dargestellt.

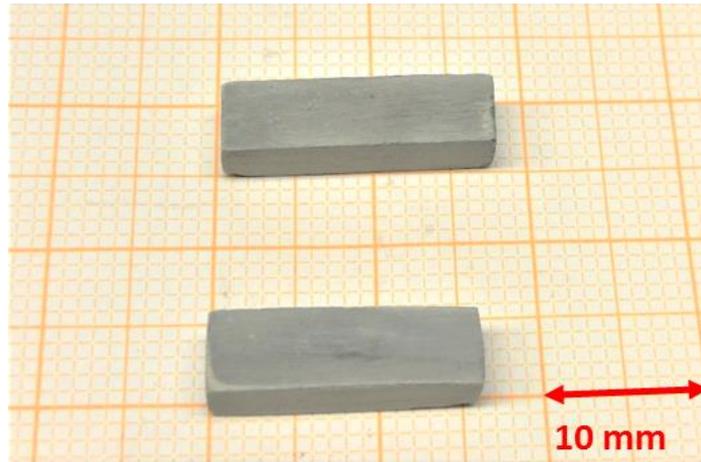


Abbildung 15: Stäbchenproben (oben: GC_5_Stab 1; unten: GC_5_Stab 2) aus den Vorversuchen.

Die tubulären Proben wurden kurz vor dem Platzieren in den Ofen noch einmal abgewogen, damit der Gewichtsverlust nach dem Entbindern bestimmt werden konnte. Als Probenträger diente eine Al_2O_3 -Platte. Diese Platte wurde vorsichtig mitsamt den Proben (max. 3 Stück) in die temperaturkonstante Zone des Rohrofens geschoben. Anschließend wurde der Ofen für 15 min mit Stickstoff (Durchfluss 40 l/h) gespült. Danach wurde das Programm gestartet und der N_2 -Durchfluss auf 30 l/h reduziert. Nach ungefähr 18 Stunden wurden die Proben aus dem Ofen herausgenommen, wieder abgewogen und die Abmessungen notiert. In Abbildung 16 ist eine entbinderte Probe aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen dargestellt. Die graue Färbung entsteht durch den Restkohlenstoff in der Probe, welcher während der folgenden Sinterung zur Gänze ausgebrannt wird.

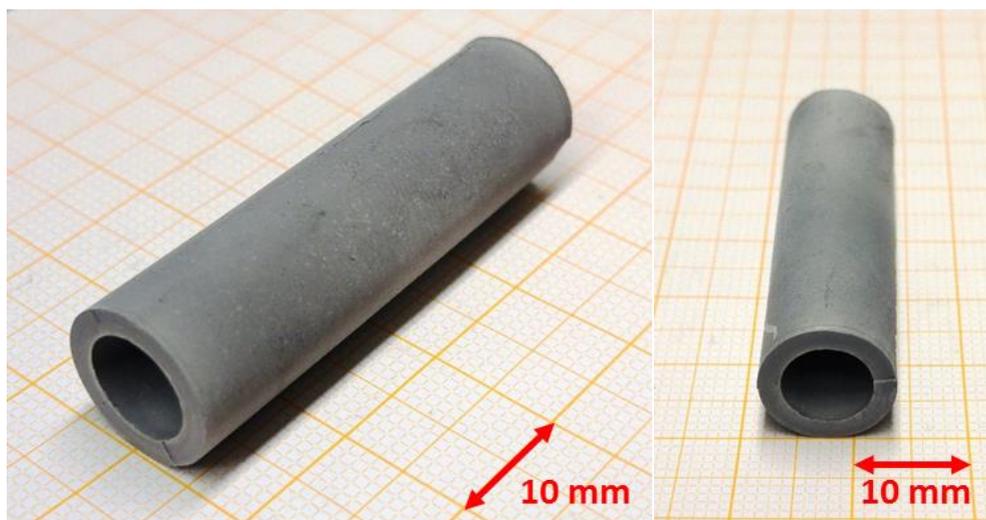


Abbildung 16: Entbinderte tubuläre Probe (GC_5_1500)

4.2.7. Sintervorgang

Nach der Entbinderung folgte der Sinterprozess. Das Temperaturprofil ist in Abbildung 17 dargestellt. Da sich Si_3N_4 bei hohen Temperaturen (ca. 1900 °C) nach Formel 4 im Literaturteil zersetzt, wurden die Gelcast-Proben analog zu dem Sinterprozess der Slipcast-Proben in einem Hochtemperatur-Graphit-Ofen (Heißpresse FCT-HP W 150/200-2200-100-LA) unter atmosphärischem N_2 -Druck im Pulverbett aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ gesintert. Zuerst wurde ein Graphittiegel mit dem Pulver aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ bis zu einem Drittel gefüllt. Damit die tubulären Proben besser aufrecht stehen konnten, wurden analog zu der Sintervorbereitung beim Slipcasting, gesinterte Si_3N_4 -Plättchen für jede Probe vorsichtig auf das Pulverbett gelegt, auf denen dann die Proben gestellt wurden. Danach wurde das obere Ende einer jeden Probe mit einem zweiten Plättchen bedeckt. Nun konnte der Tiegel mit der restlichen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ -Pulvermischung aufgefüllt werden. Der Tiegel wurde zugedeckt und in den Ofen gegeben. Nach ungefähr 9 Stunden wurden die Proben aus dem Ofen rausgenommen, im Ultraschallbad von anhaftendem Pulver gereinigt, abgewogen und die Höhe und der Durchschnitt der Proben gemessen. Die verwendeten Sintertemperaturen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Verwendete Sintertemperaturen für Gelcasting

Sintertemperatur (°C)	Schlicker
	GC_5
1600	✓
1550	✓
1500	✓

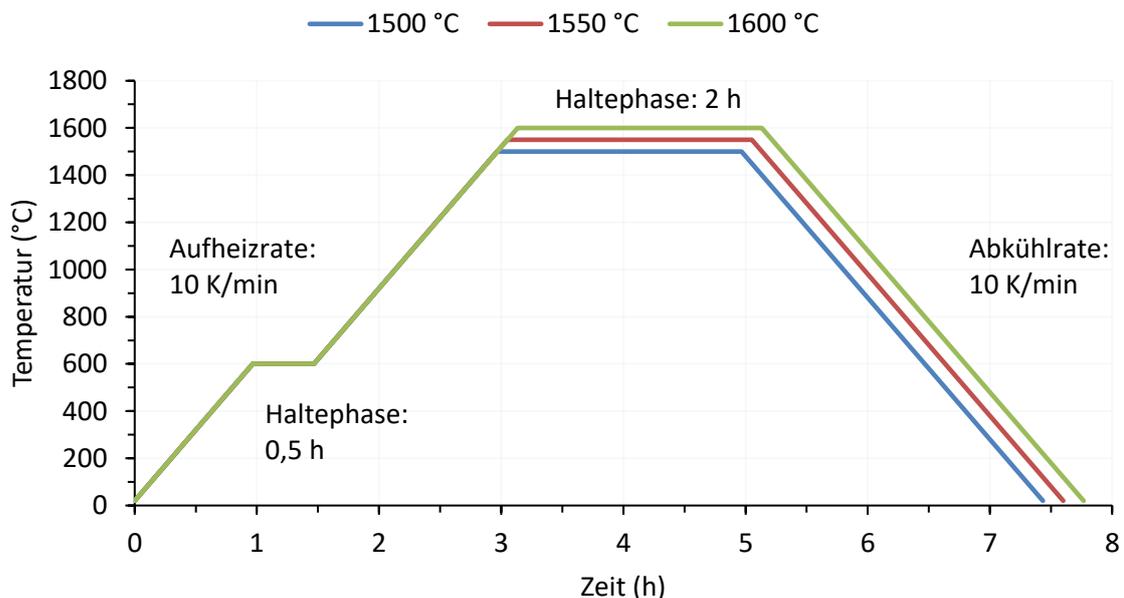


Abbildung 17: Verwendete Temperaturprogramme für den Sinterprozess.

4.3. Charakterisierung

Für die zwei unterschiedlichen Herstellungsmethoden wurden mehrere Charakterisierungen durchgeführt, welche in den folgenden Punkten angeführt sind.

4.3.1. Slip-casting

Beim Slip-casting waren der Masseverlust, die lineare Schwindung, die Dichten der einzelnen Proben sowie deren Porosität, die Festigkeit, die Permeabilität und die Mikrostruktur von Interesse.

4.3.1.1. Masseverlust und lineare Schwindung

Die Proben des Slipcast-Verfahrens wurden jeweils einmal im Grünzustand und einmal nach der Sinterung mit einer Analysenwaage abgewogen damit der Masseverlust bestimmt werden konnte. Nach Formel 7 lässt sich der Masseverlust in Prozent berechnen. Dabei stellt m_0 die Masse zu Beginn des betrachteten Intervalls und m_x die Masse an dessen Ende dar:

$$\text{Masseverlust} = \left(1 - \frac{m_x}{m_0}\right) * 100 \quad (7)$$

Um die lineare Schwindung der untersuchten Proben zu ermitteln, wurden diese wiederum jeweils vor und nach der Sinterung mit Hilfe einer Schiebelehre genau vermessen (Länge, Außendurchmesser, Innendurchmesser, Wandstärke) und die gewonnenen Daten in Formel 8 eingesetzt. Dabei stellt x_0 die Länge zu Beginn des betrachteten Intervalls und x_t die Länge an dessen Ende dar:

$$\text{lineare Schwindung} = \left(1 - \frac{x_t}{x_0}\right) * 100 \quad (8)$$

4.3.1.2. Dichte und Porosität

Über das Immersionsverfahren (nach der europäischen Norm EN 623-2: 1993 ^[94]) wurden drei unterschiedliche Messwerte für jede gesinterte Probe bestimmt. Zuerst die Masse der bei 110 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe mittels Analysenwaage.

Des Weiteren wurde die scheinbare Masse bestimmt. Dazu wurden die Proben in einem Exsikkator bis zu einem Druck <25 mbar für ca. 30 min evakuiert und danach langsam mit destilliertem Wasser, welches als Immersionsflüssigkeit diente, penetriert, sodass nach etwa

3 min die Flüssigkeit ca. 20 mm über der Probe stand. Nach weiteren 30 min bei vermindertem Druck konnte belüftet werden. Um eine vollständige Penetration zu gewährleisten, mussten die Proben noch für wenigstens 30 min untergetaucht bleiben. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe einer Probenkorbbalierung aus dünnem Metalldraht, welche mit der Waage verbunden war, in destilliertes Wasser in einem auf einer Brücke über der Analysenwaage positionierten Becherglas getaucht und dort gewogen. Die Temperatur des Wassers wurde mit einem Thermometer bestimmt und betrug 22 °C. ^[94]

Der dritte Messwert wurde erhalten, indem die Massen der noch penetrierten, aber von anhaftendem Wasser an der Oberfläche befreiten Proben an Luft bestimmt wurden. Das anhaftende Wasser wurde mit einem feuchten Tuch entfernt. Aus den so erhaltenen Messwerten konnten schließlich die Rohdichte sowie die scheinbare Porosität von jeder Probe berechnet werden. ^[94]

Die Rohdichte ρ_b beschreibt das Verhältnis eines porösen Körpers zu seinem Rohvolumen und wurde mittels folgender Gleichung berechnet: ^[94]

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_L \quad (9)$$

Dabei stellt m_1 die Masse der getrockneten Probe, m_2 die scheinbare Masse der untergetauchten Probe und m_3 die Masse der flüssigkeitsgesättigten Probe – jeweils in Gramm – dar. Weiters steht ρ_L für die Dichte der Immersionsflüssigkeit, welches stets destilliertes Wasser war ($\rho_L = 0,99777$ g/cm³ bei 22 °C).

Die scheinbare Feststoffdichte ρ_s beschreibt das Verhältnis der Trockenmasse des Materials zu seinem scheinbaren Feststoffvolumen und wurde wie folgt bestimmt: ^[94]

$$\rho_s = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_L \quad (10)$$

Zu guter Letzt wurde die scheinbare Porosität Π_a berechnet. Diese Porosität wird in Prozent angegeben und widerspiegelt das Verhältnis des Gesamtvolumens der offenen Porosität eines porösen Körpers zu seinem Rohvolumen. Die dazugehörige Gleichung lautet wie folgt: ^[94]

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (11)$$

4.3.1.3. Dilatometrie

Mit Hilfe der Dilatometrie konnte die Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur einer ausgewählten Probe beobachtet und daraus Informationen bezüglich des Einsetzens der Schrumpfung während des Sinterns ermittelt werden. Dabei wurde ein Temperaturprogramm von 10 K/min auf 1550 °C unter Stickstoff bei Atmosphärendruck gefahren. Zur Untersuchung wurde eine SC_5-Probe verwendet. Die Probe wurde auf einer Gipsplatte gegossen, getrocknet und planar geschliffen. Die Länge wurde mittels einer Schublehre bestimmt und als Ausgangslänge im Programm eingetragen. Danach wurde der Grünkörper vorsichtig in der Messkammer des Dilatometers (Netzsch DIL 402 C) zwischen Messfühler und Probenauflage aus Al₂O₃ eingespannt. Vor Beginn der Messung wurde die Messkammer des Dilatometers dreimal evakuiert und mit N₂ gespült. Danach wurde das Programm gestartet und ein Stickstofffluss von 50 ml/min eingestellt. Der Messfühler überträgt die thermische Ausdehnung auf einen Wegaufnehmer, der die Verschiebung misst. Dadurch konnte schließlich der Verlauf der Längenänderung mit der Temperatur in einem Diagramm aufgezeichnet werden.

4.3.1.4. Permeabilität

Zur Bestimmung der Permeabilität wurde eine spezielle Messapparatur verwendet, welche in Abbildung 18 dargestellt ist.



Abbildung 18: Messapparatur zur Bestimmung der Permeabilität

Bevor mit den einzelnen Messungen der gesinterten Proben bei Raumtemperatur gestartet werden konnte, mussten deren Außendurchmesser sowie Innendurchmesser nochmals mit Hilfe einer Schublehre bestimmt und die Wandstärke berechnet werden. Danach wurden an beiden Enden der Probe jeweils zwei Dichtungs-O-Ringe aus Kunststoff platziert und die Höhe zwischen den inneren Ringen ermittelt, welche je nach Probe zwischen 42 und 47 mm lag. Mit dem Außendurchmesser d_A sowie der Höhe h konnte die Messfläche A mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$A = d_A \cdot \pi \cdot h \quad (12)$$

Anschließend wurde die Probe wie in Abbildung 19 dargestellt eingespannt und danach die Apparatur fest verschlossen. Als Fluid diente gefilterte Luft. Das Druckluftventil wurde aufgedreht und mittels eines Differenzdruckmessgerätes der gewünschte Druck der gefilterten Luft eingestellt.



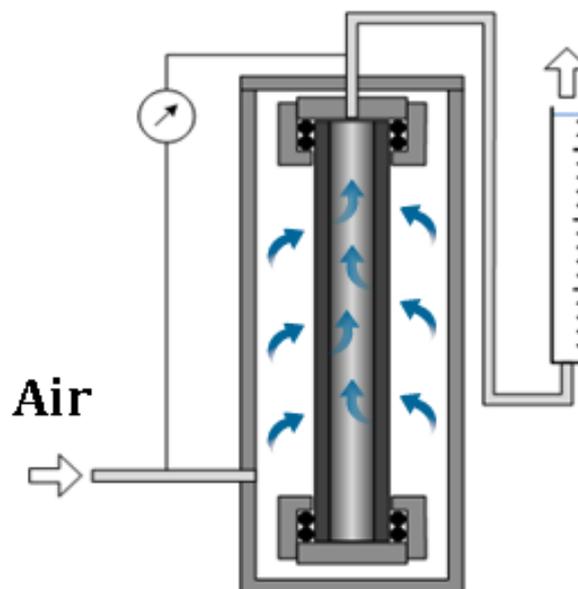
Abbildung 19: Eingespannte Messprobe

In Tabelle 9 sind die verwendeten Differenzdrücke für die einzelnen Proben zusammengefasst. Alle Proben wurden mindestens bis 1 bar Druckdifferenz getestet. Bei den bei 1550 °C und 1600 °C gesinterten Proben wurden einige auch bis 2,5 bar Druckdifferenz gemessen.

Tabelle 9: Verwendete Differenzdrücke für die Permeabilitätsprüfung

Probe	Anzahl (davon getestet bis 2,5 bar)	Differenzdruck Δp (bar)							
SC_5_1500	6	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	/	/	/
SC_5_1550	17 (3)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5
SC_5_1600	13 (7)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5

In Abbildung 20 wird anhand einer Skizze das Fließschema gezeigt. Aufgrund des angelegten Drucks fließt das Gas von außen durch die poröse Probe und gelangt schließlich in einen Seifenblasen-Durchflussmesser (Abbildung 21).

Abbildung 20: Fließschema der Messapparatur. ^[95]

Dort wird am unteren Ende durch die einströmende Luft eine Seifenblase generiert. Diese steigt schließlich nach oben und es wird die Zeit gestoppt, die die Blase für ein bestimmtes Volumen zum Durchwandern benötigt.

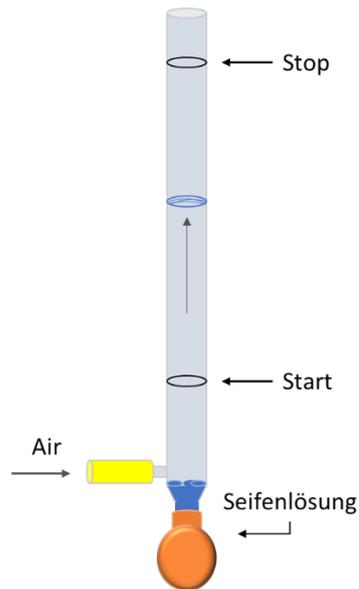


Abbildung 21: Seifenblasen-Durchflussmesser

Anhand der gestoppten Zeit t und dem durchströmten Volumen V wurde der stationäre Gas-Durchfluss Q (in cm^3/s), der die Probenwand passiert, wie folgt berechnet:

$$Q = \frac{dV}{dt} \quad (13)$$

Der Durchfluss war abhängig vom eingestellten Differenzdruck zwischen ein- und ausströmender Seite (Atmosphärendruck) der Rohrwand. Das Verhältnis von berechnetem Durchfluss Q und der Messfläche A lieferte den flächenbezogenen Durchfluss v_s , der die Einheit einer Geschwindigkeit aufweist (cm/s):

$$v_s = \frac{Q}{A} \quad (14)$$

Mit Hilfe der Darcy-Forchheimer-Gleichung für kompressible Fluide wurde der Darcysche- (k_1) sowie der Nicht-Darcysche Permeabilitätskoeffizient (k_2) berechnet. Die Formel lautet wie folgt: ^[96]

$$\frac{p_i^2 - p_o^2}{2 p_o \cdot l} = \frac{\eta}{k_1} \frac{Q}{A} + \frac{\rho}{k_2} \left(\frac{Q}{A} \right)^2 \quad (15)$$

In der Gleichung steht p_i für den Druck auf der einströmenden Seite und p_o für den Druck auf der ausströmenden Seite der Probe. Die Probendicke ist l , die dynamische Viskosität wird mit η angegeben und ρ ist die Dichte der Umgebungsluft. Dabei wurde für die Viskosität von Luft ein

Wert von $\eta = 1,84 \cdot 10^{-5}$ Pa·s und für die Luftdichte ein Wert von $\rho = 1,16$ kg·m⁻³ angenommen ($p_o = 990$ mbar und $T = 22$ °C).

Der erhaltene Datensatz wurde gemäß der Methode der kleinsten Quadrate auf eine parabolische Form des Typs: $y = ax + bx^2$ gefittet. Dabei stellt y den Term $(p_i^2 - p_o^2)/2p_o l$ und x den flächenbezogenen Durchfluss Q/A dar. Die Permeabilitätskoeffizienten wurden schließlich wie folgt berechnet: $k_1 = \eta/a$ und $k_2 = \rho/b$.^[96]

4.3.1.5. Festigkeit

Die Festigkeit der Proben wurde mittels C-Ring-Test untersucht. Bei diesem Test wurden Ringsegmente auf Druck belastet. Abbildung 22 zeigt die eingespannte C-förmige Probe und schematisch die Belastungsanordnung. Durch Anwendung des Druckversuchs konnte die Zugfestigkeit im Bereich der äußeren Probenoberfläche bestimmt werden.

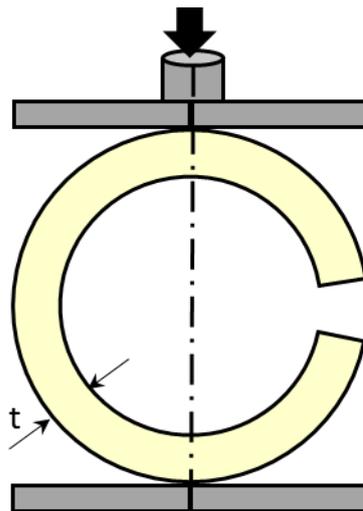


Abbildung 22: C-förmige Probe mit Belastungsanordnung

Für die Festigkeitsprüfung mussten zunächst die gesinterten Proben mittels einer Diamanttrennschleifmaschine (Uniprec) in 5 mm lange Stücke verarbeitet werden. Außerdem wurden kleine Segmente aus dem Ring herausgeschnitten, sodass die Prüflinge ihre C-Form erhielten. Es musste vor allem darauf geachtet werden, dass die Probenstücke planparallel vorlagen. Dem konnte mit Hilfe eines SiC-Schleifpapiers nachgeholfen werden. In Abbildung 23 sind zwei fertig präparierte Probenteile dargestellt.

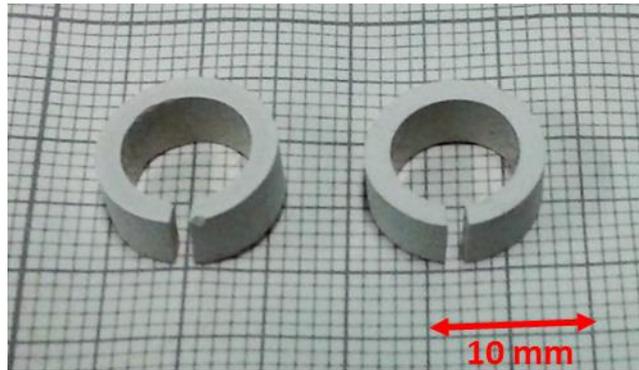


Abbildung 23: Präparierte C-Ring-Festigkeitsprüflinge

Der Prüfling wurde vor sowie nach der Messung mittels einer Schublehre abgemessen und die Höhe, der Außen- sowie der Innendurchmesser und die Wandstärke an der Stelle des Bruchs notiert. Anschließend wurde das Probenstück vorsichtig in die Haltevorrichtung, wie in Abbildung 24 dargestellt, eingespannt und der Test gestartet. Der Auflagebalken hatte eine Masse von 539,48 g was einer Kraft von 5,29 N entsprach. Diese Auflagekraft musste zur maximalen Versagenslast addiert werden.

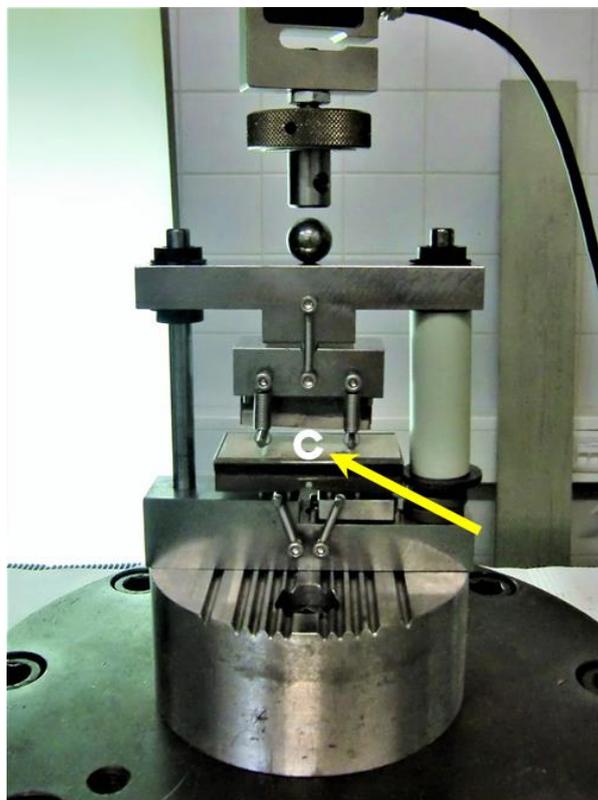


Abbildung 24: Messapparatur zur Bestimmung der Festigkeit (gelber Pfeil kennzeichnet Probe)

Die Zugfestigkeit σ_c wurde mit folgender Formel nach Timoshenko und Young berechnet: ^[97]

$$\sigma_c = \frac{F}{B \cdot t} \cdot \left(\frac{\left(q - \frac{1}{2} \cdot t \right) \cdot (r_o - L)}{r_o \cdot (r - L)} - 1 \right) \quad (16)$$

Mit:

$$L = \frac{t}{\left(\ln \frac{r_o}{r_i} \right)} \quad (17)$$

$$r_o = r + \frac{t}{2} \quad (18)$$

$$r_i = r - \frac{t}{2} \quad (19)$$

Dabei beschreibt q den „aktuellen Hebelarm“, F die maximale Versagenslast plus der Auflagekraft, t die Wandstärke, B die Probenlänge, r den mittleren, r_o den äußeren und r_i den inneren Radius. Bei exakt diametraler Belastung ist die definierte Größe $q = r_o$.

Bei dem Gerät an dem die Messungen durchgeführt worden sind, handelte es sich um eine elektromechanische universale Prüfmaschine (Zwick 1474). Die Vorschubgeschwindigkeit der Last, die auf die Proben einwirkte, betrug 0,5 mm/min. Die Bruchstücke wurden zur Untersuchung der Mikrostruktur unter dem Rasterelektronenmikroskop herangezogen.

Mit den gewonnenen Festigkeitsdaten, wurde eine statistische Auswertung in Form einer Zweiparameter-Weibull-Verteilung durchgeführt und mit Hilfe der Maximum-Likelihood-Methode nach DIN EN 843-5 der Schätzwert für die charakteristische Weibull-Festigkeit $\hat{\sigma}_0$ sowie der Weibull-Modul \hat{m} bestimmt. ^[98] Die Grundlage der Berechnung und die Durchführung werden im Folgenden erläutert:

Die Likelihood-Funktion L für eine einzelne kritische Fehlerverteilung ist durch folgende Gleichung gegeben (nach DIN EN 843-5): ^[98]

$$L = \prod_{j=1}^N \left(\frac{m}{\sigma_0} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{fj}}{\sigma_0} \right)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{fj}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (20)$$

Dabei ist:

- N die Anzahl der Bruchfestigkeitswerte,
- m der Weibull-Modul für die Grundgesamtheit,
- σ_0 die charakteristische Weibull-Festigkeit von Probekörpern und
- σ_{fj} die Festigkeit des j -ten Probekörpers einer Grundgesamtheit ohne Rangzahl.

Durch Differenzieren des log-Likelihood ($\ln(L)$) nach m und σ_0 und das Gleichsetzen dieser Funktion mit Null wurden die Funktionsmaxima erhalten, was die Schätzwerte $\hat{\sigma}_0$ und \hat{m} für σ_0 und m ergab: ^[98]

$$\frac{\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}} \ln \sigma_{fj}}{\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}}} - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \ln \sigma_{fj} - \frac{1}{\hat{m}} = 0 \quad (21)$$

Zur Ermittlung von \hat{m} musste Gleichung 21 numerisch gelöst werden, danach konnte $\hat{\sigma}_0$ wie folgt berechnet werden: ^[98]

$$\hat{\sigma}_0 = \left[\left(\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}} \right) \frac{1}{N} \right]^{1/\hat{m}} \quad (22)$$

Falls der Stichprobenumfang zu klein und damit die Anzahl an Messwerten zu gering ist, erhält man aufgrund einer systematischen Abweichung einen zu großen Schätzwert für \hat{m} nach Gleichung 21. Aus diesem Grund musste \hat{m} nach Folgender Formel korrigiert werden: ^[98]

$$\hat{m}_k = \hat{m} \cdot b(N) \quad (23)$$

Dabei stellt $b(N)$ den Erwartungswert-Berichtigungsfaktor dar, dessen Werte in DIN EN 843-5 tabelliert sind. Anschließend wurden die 90 %-igen Vertrauensintervalle für die Weibullparameter $\hat{\sigma}_0$ und \hat{m}_k ermittelt, welche ein Maß für die Unsicherheit darstellen. Nach DIN EN 843-5 erhält man die oberen und unteren Werte von $\hat{\sigma}_0$, die den oberen und unteren Grenzen des Vertrauensbereiches entsprechen, mit Hilfe der Gleichungen 24 und 25: ^[98]

$$C_u = \hat{\sigma}_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_2}{\hat{m}}\right) \quad (24)$$

$$C_1 = \hat{\sigma}_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_1}{\hat{m}}\right) \quad (25)$$

Wobei der verwendete Wert \hat{m} der nicht erwartungstreue Wert vor der Berichtigung ist. Für das Vertrauensintervall von \hat{m} gelten die Gleichungen 26 und 27 jeweils für die Untergrenze D_u und die Obergrenze D_1 .^[98]

$$D_u = \frac{\hat{m}}{l_u} \quad (26)$$

$$D_1 = \frac{\hat{m}}{l_1} \quad (27)$$

Die Konstanten t_1 , t_2 , l_1 und l_2 wurden DIN EN 843-5 entnommen.

Es wurde des Weiteren eine Weibull-Kurve mit den gewonnenen Daten graphisch erstellt, um die Verteilung der Festigkeit für die Bestimmung der Relevanz dieser statistischen Auswertungsmethode sichtbar zu machen. Zuerst wurden die Festigkeitsdaten in aufsteigender Reihenfolge geordnet und durchnummeriert. Anschließend wurde für jeden Festigkeitswert die Versagenswahrscheinlichkeit F_i gemäß folgender Formel ermittelt:^[98]

$$F_i = \frac{i-0,5}{n} \quad (28)$$

Dabei stellt i die Rangzahl und n die Gesamtzahl der Festigkeitsdaten dar. Schließlich wurde $\ln \ln 1/(1 - F_i)$ gegen $\ln \sigma_{fi}$ aufgetragen.

4.3.1.6. Mikrostrukturanalyse

Mittels des Rasterelektronenmikroskops (FEI Quanta 200) wurden die Bruchflächen der gesinterten Proben untersucht. Dazu wurden die Bruchstücke der zuvor über die Festigkeitsprüfung gewonnen Teile herangezogen. Die einzelnen Probenstücke wurden mit der Bruchfläche nach oben auf den Träger aufgeklebt. Außerdem wurden noch Probenteile zur Untersuchung der Oberfläche hinzugegeben. Schließlich wurde der Probenträger in die Kammer des REM platziert. Es wurden im Niedervakuum-Modus bei 90 Pa Bilder aufgenommen und diese anschließend analysiert.

Mit Hilfe der Hg- porosimetrie wurden zusätzliche quantitative Informationen bezüglich der strukturellen Beschaffenheit der porösen Proben gewonnen. Es wurden drei Proben mit gleicher Zusammensetzung, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert (1500, 1550 und 1600 °C) wurden, ausgewählt. Von diesen Proben wurden 5 mm große Stücke heruntergeschnitten und in ein externes Testlabor zur Untersuchung geschickt. Aus den erhaltenen Rohdaten wurde schließlich eine Verteilung des Porenöffnungsradius graphisch dargestellt und die Ergebnisse zusammen mit dem Gesamtporenvolumen der Proben wiedergegeben.

4.3.2. Gelcasting

Beim Gelcasting waren der Masseverlust (insbesondere nach der Entbinderung), die lineare Schwindung, die Dichten der einzelnen Proben sowie deren Porosität, die Permeabilität und die Mikrostruktur von Interesse. Die Festigkeitsprüfung wurde aufgrund der geringeren Probenanzahl ausgelassen.

4.3.2.1. Masseverlust und lineare Schwindung

Die Proben die über das Gelcast-Verfahren hergestellt wurden, mussten im Gegensatz zu den Slipcast-Proben zusätzlich entbindert werden. Daher wurde zweimal der Masseverlust bestimmt. Einmal nach der Entbinderung und ein zweites Mal nach der Sinterung. Die Proben wurden somit dreimal mit Hilfe einer Analysenwaage abgewogen. Im Grünzustand, nach der Entbinderung und nach der Sinterung. Nach Formel 7 wurde der Masseverlust des jeweiligen Intervalls in Prozent berechnet. Außerdem wurde auch der Masseverlust der Stäbchenproben aus den Vorversuchen bestimmt und mit den Werten der tubulären Proben verglichen.

Um die lineare Schwindung der Proben zu ermitteln, wurden diese vor und nach der Entbinderung sowie nach der Sinterung mit Hilfe einer Schiebelehre genau vermessen (Länge, Außendurchmesser, Innendurchmesser, Wandstärke) und die gewonnenen Daten in Formel 8 eingesetzt.

4.3.2.2. Dichte und Porosität

Die Dichte- sowie die Porositätsbestimmung erfolgte analog zu den Slipcast-Proben mittels Immersionsverfahren (siehe 4.3.1.2.). Als Flüssigkeit diente wiederum destilliertes Wasser ($\rho_L = 0,99777 \text{ g/cm}^3$ bei 22 °C). Die erhaltenen Messwerte wurden in die Gleichungen 9, 10 und 11 eingesetzt und die Ergebnisse zusammengefasst.

4.3.2.3. Permeabilität

Zur Bestimmung der Permeabilität wurde dieselbe Messapparatur (Abbildung 18) verwendet, mit der die Slipcast-Proben zuvor schon getestet wurden. Auch die Probenvorbereitung sowie die Auswertung verliefen analog (siehe 4.3.1.3.). Die Messlänge innerhalb der Dichtungsringe betrug je nach Probe zwischen 21 bis 33 mm. Als Fluid diente wiederum gefilterte Luft. In Tabelle 10 sind die verwendeten Differenzdrücke für die einzelnen Proben zusammengefasst.

Tabelle 10: Verwendete Differenzdrücke für die Permeabilitätsbestimmung

Probe	Anzahl	Differenzdruck Δp (bar)								
GC_5_1500	4	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
GC_5_1550	3	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
GC_5_1600	3	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

4.3.2.4. Mikrostruktur

Es wurde erneut das Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 200) herangezogen, um die Bruchflächen der gesinterten tubulären Proben, sowie deren Innen- und Außenseite zu untersuchen. Dazu wurde jeweils eine Probe von jeder Sintertemperatur zerkleinert und die zu untersuchenden Stücke mit der interessanten Seite nach oben auf einen Probenträger aufgeklebt. Schließlich wurde der Probenträger in die Kammer des REM platziert. Es wurden Bilder im Niedervakuum-Modus bei 90 Pa aufgenommen und diese anschließend analysiert.

Mit Hilfe eines Hg-Porosimeters (Thermo Scientific PASCAL 140/440) wurden zusätzliche quantitative Informationen bezüglich der strukturellen Beschaffenheit der porösen Proben gewonnen. Analog zu den Untersuchungen der Slipcast-Proben, wurden drei Testexemplare mit gleicher Zusammensetzung, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden (1500, 1550 und 1600 °C), ausgewählt. Aus den erhaltenen Rohdaten wurde schließlich eine Verteilung des Porenöffnungsradius graphisch dargestellt und die Ergebnisse zusammen mit dem Gesamtporenvolumen der Proben wiedergegeben.

5. Ergebnisse

Die folgenden Punkte beinhalten alle Ergebnisse der durchgeführten Charakterisierungen der Slipcast- sowie der Gelcast-Methode.

5.1. Slip-casting

5.1.1. Masseverlust und lineare Schwindung

Es wurden von den Proben aus den Vorversuchen (SC_0 und SC_10), sowie von den Proben des final eingestellten Schlickers (SC_5) die Masse vor sowie nach der Sinterung gemessen und anhand der gewonnenen Daten der Masseverlust in Prozent bestimmt. Es ist die Tendenz ersichtlich, dass mit einer Erniedrigung der Sintertemperatur auch der Masseverlust abnimmt. In Tabelle 11 sind jeweils die Mittelwerte des Masseverlustes der Proben mit gleicher Zusammensetzung und Sintertemperatur zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse der Masseverlustbestimmung

Proben (Anzahl)	Masseverlust (%)
SC_0_1850 (2)	2,9 ± 0,3
SC_10_1850 (1)	3,4
SC_10_1750 (4)	1,8 ± 0,3
SC_10_1650 (3)	1,4 ± 0,3
SC_10_1550 (2)	0,8 ± 0,2
SC_5_1600 (18)	0,8 ± 0,2
SC_5_1550 (15)	0,7 ± 0,1
SC_5_1500 (8)	0,5 ± 0,1

Für die Berechnung der linearen Schwindung wurden die Länge und der Durchmesser der Proben vor sowie nach der Sinterung mit Hilfe einer Schublehre gemessen. Tabelle 12 fasst die mittlere lineare Schwindung der Länge und des äußeren Durchmessers der Proben mit gleicher Zusammensetzung und Sintertemperatur zusammen.

Tabelle 12: Ergebnisse der linearen Schwindung

Proben (Anzahl)	Lineare Schwindung (%)	
	Länge	Durchmesser
SC_0_1850 (2)	0,6 ± 0,3	0,6 ± 0,2
SC_10_1850 (1)	20,9	21,5
SC_10_1750 (4)	20,4 ± 0,2	20,3 ± 0,3
SC_10_1650 (3)	18,0 ± 0,1	18,3 ± 0,2
SC_10_1550 (2)	14,8 ± 0,1	14,9 ± 0,2
SC_5_1600 (18)	10,6 ± 1,0	10,7 ± 1,0
SC_5_1550 (19)	8,3 ± 1,1	8,5 ± 0,9
SC_5_1500 (8)	7,2 ± 0,3	7,1 ± 0,4

Die lineare Schwindung der Länge sowie des Durchmessers einer Probe ist nahezu ident. Proben ohne Sinterhilfsmittel erfuhren so gut wie keine Schwindung. Erst mit der Zugabe von Al_2O_3 und Y_2O_3 schrumpften die Proben während der Sinterung. Je höher die Temperatur, desto größer die lineare Schwindung. Wenn man die zwei Werte bei 1550 °C Sintertemperatur vergleicht, sieht man, dass durch Halbieren der Menge an Sinterhilfsmittel die lineare Schwindung fast um die Hälfte reduziert wurde.

5.1.2. Dichte und Porosität

Mit Hilfe des Immersionsverfahrens wurden die Ergebnisse für die Dichte und die Porosität der Proben erhalten. In Tabelle 13 sind die Mittelwerte der Rohdichte, der scheinbaren Feststoffdichte und der Porosität für die Proben aus den Vorversuchen mit 0 und 10 w% Sinterhilfsmittel zusammengefasst.

Tabelle 13: Ergebnisse der Dichte- und Porositätsbestimmung der Proben aus den Vorversuchen

Proben (Anzahl)	Rohdichte ρ_b (g/cm^3)	Scheinbare Feststoffdichte ρ_s (g/cm^3)	Scheinbare Porosität Π_a (%)
SC_0_1850 (2)	1,53 ± 0,01	3,17 ± 0,00	51,7 ± 0,3
SC_10_1850 (1)	3,13	3,23	3,3
SC_10_1750 (4)	3,06 ± 0,02	3,18 ± 0,02	3,8 ± 0,5
SC_10_1650 (3)	2,83 ± 0,01	2,92 ± 0,01	3,2 ± 0,4
SC_10_1550 (2)	2,54 ± 0,00	3,21 ± 0,00	21,0 ± 0,1

Ohne Zugabe von Sinterhilfsmitteln wurde eine sehr hohe Porosität von rund 52 % erhalten. Diese Proben waren aber zu fragil für weitere Untersuchungen. Aus diesem Grund wurden für die nächsten Vorversuche Proben mit 10 wt% Sinterhilfsmittel hergestellt, um eine Porosität zwischen 30-40 % zu erzielen. Die ersten drei Sintertemperaturen (1850, 1750 und 1650 °C)

brachten jedoch eine zu geringe Porosität von gerade einmal 3-4 % hervor. Erst durch weitere Senkung der Temperatur auf 1550 °C konnte eine partielle Sinterung und somit eine Probenporosität von 21 % erreicht werden. Da dieses Ergebnis aber immer noch nicht zwischen den gewünschten 30-40 % lag, wurde die Menge an Sinterhilfsmitteln halbiert und mit einer Probe dieses Schlickers (SC_5) eine Dilatometrie-Messung durchgeführt und aus den gewonnenen Erkenntnissen die Sintertemperaturen 1500, 1550 und 1600 °C festgelegt (Ergebnisse des Dilatometrie-Versuchs, siehe 5.1.3.)

Tabelle 14 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Proben mit halbiertem Menge an Sinterhilfsmitteln (SC_5), unterteilt nach den jeweiligen Sintertemperaturen (1500, 1550 und 1600 °C) und nach Schlickerchargen.

Tabelle 14: Ergebnisse der Dichte- und Porositätsbestimmung der SC_5-Proben

SC_5_1600				
Chargennummer	Probenanzahl	Rohdichte ρ_b (g/cm ³)	Scheinbare Feststoffdichte ρ_s (g/cm ³)	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	3	2,38 ± 0,01	3,18 ± 0,00	25,2 ± 0,2
2	3	2,29 ± 0,00	3,19 ± 0,00	28,3 ± 0,1
3	4	2,17 ± 0,00	3,19 ± 0,00	32,1 ± 0,1
4	6	2,17 ± 0,01	3,20 ± 0,01	32,3 ± 0,3
SC_5_1550				
Chargennummer	Probenanzahl	Rohdichte ρ_b (g/cm ³)	Scheinbare Feststoffdichte ρ_s (g/cm ³)	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	3	2,10 ± 0,01	3,20 ± 0,00	34,4 ± 0,4
2	3	2,23 ± 0,00	3,19 ± 0,00	30,1 ± 0,1
3	5	2,23 ± 0,02	3,19 ± 0,01	30,0 ± 0,6
4	4	1,97 ± 0,01	3,19 ± 0,00	38,4 ± 0,2
5	6	2,02 ± 0,00	3,19 ± 0,00	36,8 ± 0,2
SC_5_1500				
Chargennummer	Probenanzahl	Rohdichte ρ_b (g/cm ³)	Scheinbare Feststoffdichte ρ_s (g/cm ³)	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	2	2,10 ± 0,01	3,19 ± 0,00	34,2 ± 0,4
2	6	1,96 ± 0,01	3,20 ± 0,00	38,6 ± 0,3

Die einzelnen Chargen weisen unterschiedliche Werte für die Rohdichte und die Porosität auf. Grund hierfür ist eine Abweichung des Mahlprozesses bei der Schlickerherstellung. Bei den fettgedruckten Chargennummern wurden die einzelnen Schlicker exakt wie in der Durchführung beschrieben hergestellt. Bei den anderen Chargen konnte die richtige Einhaltung der Mahldauer nicht garantiert werden.

In Abbildung 25 ist die Porosität in Abhängigkeit der Sintertemperatur zusammengefasst. Für diese Darstellung wurden die fett gedruckten Werte in Tabelle 14 herangezogen.

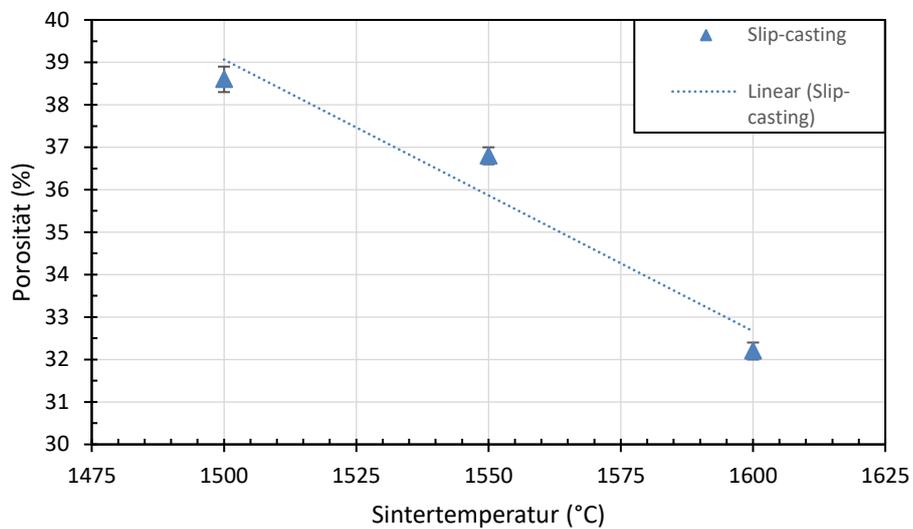


Abbildung 25: Porosität der Slipcast-Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur

5.1.3. Dilatometrie

In Abbildung 26 ist das Ergebnis der Dilatometriemessung graphisch dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Probe mit der finalen Schlickerzusammensetzung SC_5. Mit Hilfe des Onsets wurde die einsetzende lineare Schwindung der Probe bei ca. 1400 °C bestimmt. Ab dieser Temperatur startet die Sinterung und die Probe verdichtet sich. Auf Basis dieser gewonnenen Daten wurden die drei verschiedenen Sintertemperaturen 1500, 1550 und 1600 °C für die weiteren Proben festgelegt, die zu einer partiellen Verdichtung führen sollten.

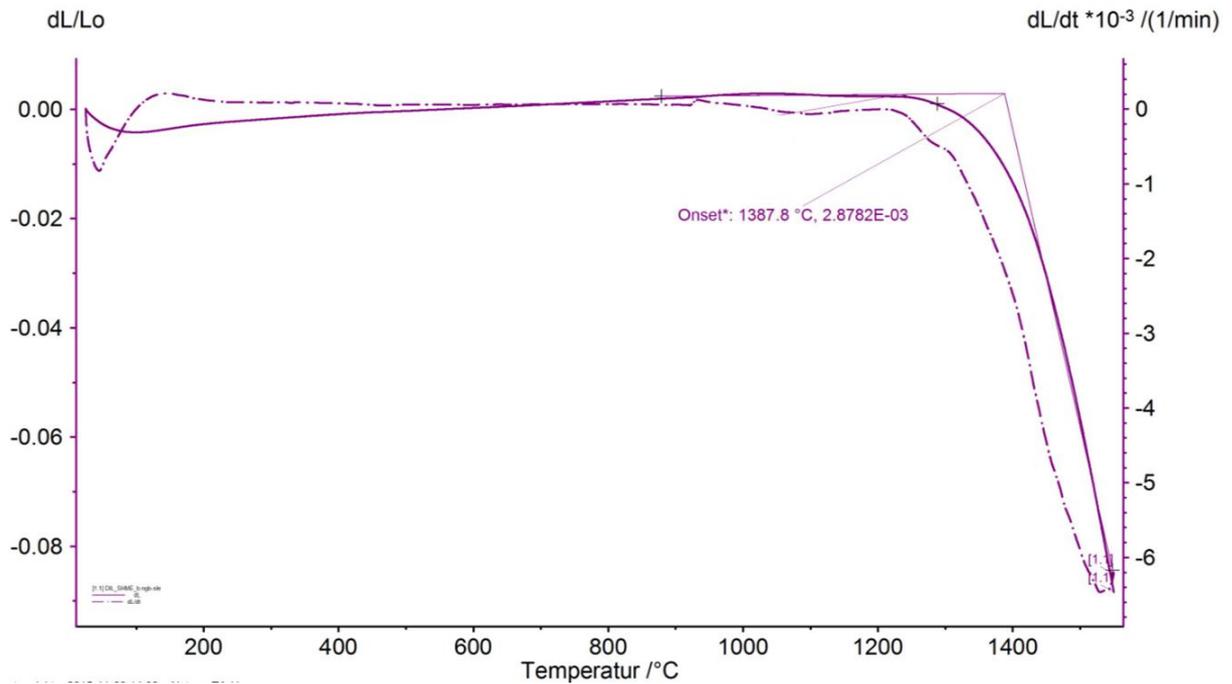


Abbildung 26: Graphisches Ergebnis der Dilatometriemessung (Probe SC_5_1550_DIL)

5.1.4. Permeabilität

Die Ergebnisse der Permeabilitätswerte k_1 (Darcy) und k_2 (Non-Darcy) der gesinterten Proben sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

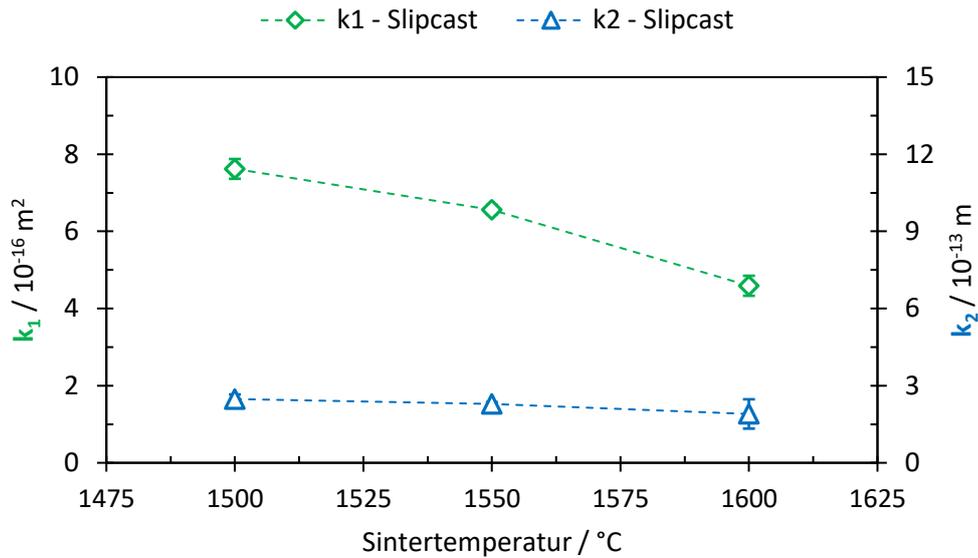
Tabelle 15: Ergebnisse der Permeabilitätswerte k_1 (Darcy) und k_2 (Non-Darcy) (fett gedruckte Chargen wurden mit der korrekten Mahldauer behandelt)

SC_5_1600_y_z					
Chargennummer	Probe y_z	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
1	A_i	2,11 · 10 ⁻¹⁶	2,17 · 10 ⁻¹⁶	5,80 · 10 ⁻¹⁴	6,33 · 10 ⁻¹⁴
	B_j	2,17 · 10 ⁻¹⁶		6,61 · 10 ⁻¹⁴	
	C_i	2,22 · 10 ⁻¹⁶		6,59 · 10 ⁻¹⁴	
2	A_k	3,07 · 10 ⁻¹⁶	3,21 · 10 ⁻¹⁶	8,10 · 10 ⁻¹⁴	8,82 · 10 ⁻¹⁴
	C_k	3,35 · 10 ⁻¹⁶		9,54 · 10 ⁻¹⁴	
3	A_l	4,73 · 10⁻¹⁶	4,79 · 10⁻¹⁶	1,47 · 10⁻¹³	1,40 · 10⁻¹³
	B_m	4,80 · 10⁻¹⁶		1,50 · 10⁻¹³	
	C_l	4,61 · 10⁻¹⁶		1,31 · 10⁻¹³	
	C_m	5,03 · 10⁻¹⁶		1,31 · 10⁻¹³	
4	A_r	4,47 · 10⁻¹⁶	4,39 · 10⁻¹⁶	2,61 · 10⁻¹³	2,40 · 10⁻¹³
	C_q	4,32 · 10⁻¹⁶		2,12 · 10⁻¹³	
	C_r	4,53 · 10⁻¹⁶		2,69 · 10⁻¹³	
	D_b	4,24 · 10⁻¹⁶		2,20 · 10⁻¹³	

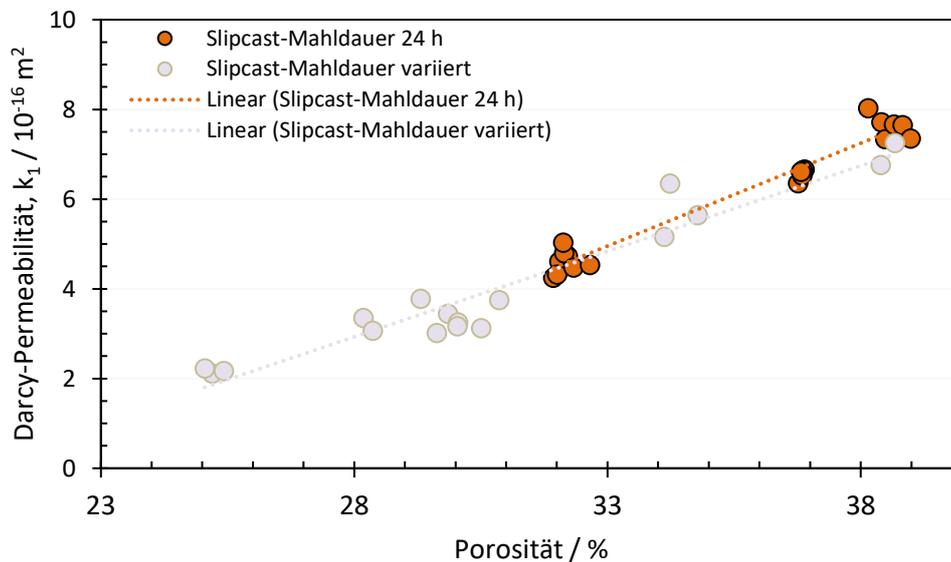
SC_5_1550_y_z					
Chargennummer	Proben	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
1	AGF_a	$6,34 \cdot 10^{-16}$	$5,71 \cdot 10^{-16}$	$1,57 \cdot 10^{-13}$	$1,94 \cdot 10^{-13}$
	B_c	$5,64 \cdot 10^{-16}$		$1,69 \cdot 10^{-13}$	
	C_a	$5,16 \cdot 10^{-16}$		$2,56 \cdot 10^{-13}$	
2	B_g	$3,25 \cdot 10^{-16}$	$3,21 \cdot 10^{-16}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$	$1,17 \cdot 10^{-13}$
	C_f	$3,16 \cdot 10^{-16}$		$1,17 \cdot 10^{-13}$	
3	A_g	$3,78 \cdot 10^{-16}$	$3,42 \cdot 10^{-16}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$	$9,36 \cdot 10^{-14}$
	A_h	$3,01 \cdot 10^{-16}$		$8,20 \cdot 10^{-14}$	
	B_h	$3,75 \cdot 10^{-16}$		$1,03 \cdot 10^{-13}$	
	B_i	$3,12 \cdot 10^{-16}$		$8,68 \cdot 10^{-14}$	
	C_h	$3,44 \cdot 10^{-16}$		$8,07 \cdot 10^{-14}$	
4	A_n	$7,25 \cdot 10^{-16}$	$7,01 \cdot 10^{-16}$	$2,57 \cdot 10^{-13}$	$2,55 \cdot 10^{-13}$
	B_n	$6,76 \cdot 10^{-16}$		$2,53 \cdot 10^{-13}$	
5	A_o	$6,35 \cdot 10^{-16}$	$6,56 \cdot 10^{-16}$	$2,37 \cdot 10^{-13}$	$2,29 \cdot 10^{-13}$
	A_p	$6,64 \cdot 10^{-16}$		$2,30 \cdot 10^{-13}$	
	B_o	$6,66 \cdot 10^{-16}$		$2,24 \cdot 10^{-13}$	
	B_p	$6,61 \cdot 10^{-16}$		$2,33 \cdot 10^{-13}$	
	C_o	$6,52 \cdot 10^{-16}$		$2,21 \cdot 10^{-13}$	
SC_5_1500_y_z					
Chargennummer	Proben	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
2	A_d	$7,66 \cdot 10^{-16}$	$7,62 \cdot 10^{-16}$	$2,61 \cdot 10^{-13}$	$2,43 \cdot 10^{-13}$
	A_e	$7,35 \cdot 10^{-16}$		$2,76 \cdot 10^{-13}$	
	B_e	$7,71 \cdot 10^{-16}$		$2,43 \cdot 10^{-13}$	
	B_f	$8,02 \cdot 10^{-16}$		$2,45 \cdot 10^{-13}$	
	C_d	$7,34 \cdot 10^{-16}$		$2,34 \cdot 10^{-13}$	
	C_e	$7,65 \cdot 10^{-16}$		$2,29 \cdot 10^{-13}$	

Wie man aus Tabelle 15 entnehmen kann, weisen die Proben, welche bei der niedrigsten Temperatur (1500 °C) gesintert wurden, die höchsten Permeabilitätswerte auf. Die Ergebnisse korrelieren mit den Porositätsdaten. Proben mit niedrigerer Porosität haben demnach auch eine geringere Permeabilität. Bei den fett gedruckten Chargen in Tabelle 15 handelt es sich um Proben, bei denen die Mahldauer exakt eingehalten wurde.

In Abbildung 27 sind die Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Slipcast-Proben jeweils für die verwendete Sintertemperatur graphisch zusammengefasst und gegenübergestellt. Es wurden nur diejenigen Permeabilitätswerte herangezogen, bei denen die Schlickerchargen mit der korrekten Einhaltung der Mahldauer von 24 h hergestellt wurden.

Abbildung 27: Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Slipcast-Proben

In Abbildung 28 sind die Permeabilitätswerte aller gemessenen Slipcast-Proben gegen die Porosität aufgetragen. Die orangenen Punkte stellen die Slipcast-Proben dar, welche während der Herstellung exakt 24 h gemahlen wurden. Die hellen eingezeichneten Punkte sind die restlichen Slipcast-Proben, bei denen die Dauer des Mahlprozesses nicht eingehalten werden konnte.

Abbildung 28: Permeabilitätswert k_1 aller gemessenen SC-Proben in Abhängigkeit der Porosität

5.1.5. Festigkeit

In Tabelle 16 ist ein Überblick der verwendeten Proben und die jeweilige Stückanzahl mit denen die Festigkeitsprüfung mittels C-Ring-Test durchgeführt wurde, dargestellt.

Tabelle 16: Probenüberblick der Festigkeitsprüfung

SC_5_1600_y_z (Porosität: 32,2 %)		
Chargennummer	Probe y_z	Anzahl an Teststücke
3	A_l	4
4	A_q	8
	A_r	3
	C_q	8
	C_r	8
	D_b	4
SUMME		35
SC_5_1550_y_z (Porosität: 36,8 %)		
Chargennummer	Probe y_z	Anzahl an Teststücke
5	A_p	5
	A_o	6
	B_o	7
	C_o	8
SUMME		26
SC_5_1500_y_z (Porosität: 38,6 %)		
Chargennummer	Probe y_z	Anzahl an Teststücke
2	A_d	8
	A_e	8
	B_e	5
	C_e	4
SUMME		25

Die einzelnen Ergebnisse der Festigkeitsprüfung der Proben die bei 1600 °C gesintert wurden, sind nach Rang zusammen mit dessen Versagenswahrscheinlichkeiten geordnet in Tabelle 17 wiedergegeben.

Tabelle 17: Ergebnisse der Festigkeitsprüfung der bei 1600 °C gesinterten Proben

SC_5_1600				
Rangzahl i	Zugfestigkeit σ_{ci} (MPa)	Versagens- wahrscheinlichkeit F_i	Lage des Abszissenwertes, $\ln \sigma_{ci}$	Lage des Ordinatenwertes, $\ln \ln 1/(1 - F_i)$
1	83,3	0,0143	4,423	-4,241
2	89,3	0,0429	4,492	-3,128
3	97,1	0,0714	4,576	-2,602
4	99,5	0,1000	4,600	-2,250
5	100,1	0,1286	4,606	-1,983
6	100,6	0,1571	4,611	-1,766
7	106,8	0,1857	4,671	-1,583
8	111,5	0,2143	4,714	-1,422
9	112,1	0,2429	4,720	-1,279
10	112,6	0,2714	4,724	-1,150
11	114,1	0,3000	4,737	-1,031
12	117,1	0,3286	4,763	-0,920
13	118,1	0,3571	4,771	-0,817
14	118,3	0,3857	4,774	-0,719
15	120,7	0,4143	4,793	-0,626
16	121,4	0,4429	4,799	-0,536
17	122,7	0,4714	4,810	-0,450
18	123,7	0,5000	4,818	-0,367
19	123,7	0,5286	4,818	-0,285
20	124,2	0,5571	4,822	-0,205
21	124,3	0,5857	4,823	-0,126
22	124,9	0,6143	4,828	-0,048
23	125,0	0,6429	4,828	0,029
24	127,3	0,6714	4,847	0,107
25	130,2	0,7000	4,869	0,186
26	131,3	0,7286	4,877	0,265
27	132,1	0,7571	4,884	0,347
28	132,8	0,7857	4,889	0,432
29	135,9	0,8143	4,912	0,521
30	143,3	0,8429	4,965	0,616
31	146,0	0,8714	4,983	0,718
32	149,4	0,9000	5,006	0,834
33	150,0	0,9286	5,011	0,970
34	151,3	0,9571	5,019	1,147
35	178,8	0,9857	5,186	1,447
Mittelwert	122,8			
Standardabw.	19,2			

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der einzelnen Probenstücke, die bei 1550 °C wärmebehandelt wurden zusammengefasst.

Tabelle 18: Ergebnisse der Festigkeitsprüfung der bei 1550 °C gesinterten Proben

SC_5_1550				
Rangzahl i	Zugfestigkeit σ_{ci} (MPa)	Versagens- wahrscheinlichkeit F_i	Lage des Abszissenwertes, $\ln \sigma_{ci}$	Lage des Ordinatenwertes, $\ln \ln 1/(1 - F_i)$
1	77,6	0,0192	4,352	-3,942
2	77,9	0,0577	4,355	-2,823
3	79,8	0,0962	4,379	-2,292
4	80,1	0,1346	4,383	-1,934
5	84,2	0,1731	4,433	-1,661
6	86,4	0,2115	4,459	-1,437
7	87,0	0,2500	4,466	-1,246
8	87,0	0,2885	4,466	-1,078
9	88,6	0,3269	4,485	-0,927
10	89,1	0,3654	4,490	-0,788
11	92,6	0,4038	4,528	-0,659
12	93,1	0,4423	4,534	-0,538
13	93,7	0,4808	4,540	-0,422
14	94,2	0,5192	4,545	-0,311
15	96,4	0,5577	4,568	-0,204
16	98,4	0,5962	4,589	-0,098
17	98,5	0,6346	4,591	0,007
18	99,9	0,6731	4,604	0,112
19	102,1	0,7115	4,626	0,218
20	103,7	0,7500	4,642	0,327
21	105,7	0,7885	4,660	0,440
22	106,0	0,8269	4,663	0,562
23	107,7	0,8654	4,680	0,696
24	109,7	0,9038	4,698	0,851
25	111,2	0,9423	4,711	1,048
26	111,9	0,9808	4,718	1,374
Mittelwert	94,7			
Standardabw.	10,6			

Die einzelnen Festigkeitswerte der bei 1500 °C gesinterten Proben sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Festigkeitsprüfung der bei 1500 °C gesinterten Proben

SC_5_1500				
Rangzahl i	Zugfestigkeit σ_{ci} (MPa)	Versagenswahrscheinlichkeit F_i	Lage des Abszissenwertes, $\ln \sigma_{ci}$	Lage des Ordinatenwertes, $\ln \ln 1/(1 - F_i)$
1	79,3	0,0200	4,373	-3,902
2	80,9	0,0600	4,393	-2,783
3	80,9	0,1000	4,393	-2,250
4	81,0	0,1400	4,394	-1,892
5	81,0	0,1800	4,395	-1,617
6	81,6	0,2200	4,402	-1,392
7	81,7	0,2600	4,403	-1,200
8	84,4	0,3000	4,435	-1,031
9	84,8	0,3400	4,440	-0,878
10	85,2	0,3800	4,445	-0,738
11	89,2	0,4200	4,491	-0,607
12	90,2	0,4600	4,502	-0,484
13	90,7	0,5000	4,507	-0,367
14	91,8	0,5400	4,520	-0,253
15	92,2	0,5800	4,524	-0,142
16	95,4	0,6200	4,558	-0,033
17	96,5	0,6600	4,570	0,076
18	97,4	0,7000	4,579	0,186
19	99,0	0,7400	4,595	0,298
20	101,8	0,7800	4,623	0,415
21	102,5	0,8200	4,630	0,539
22	105,3	0,8600	4,657	0,676
23	107,9	0,9000	4,681	0,834
24	108,5	0,9400	4,687	1,034
25	113,3	0,9800	4,730	1,364
Mittelwert	92,1			
Standardabw.	10,2			

Mittels der Abszissen- und Ordinatenwerte in den Tabellen 17, 18 und 19, wurden die jeweiligen Weibull-Kurven erstellt.

Mit Hilfe der Maximum-Likelihood-Methode wurden die Schätzwerte des Weibull-Moduls \hat{m} und der mittleren Zugfestigkeit $\hat{\sigma}_0$ bestimmt. Diese Werte sind zusammen mit dem korrigierten Weibull-Modul \hat{m}_k , sowie den Werten für das 90 %-ige Vertrauensintervall C_u , C_l , D_u und D_l in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Ergebnisse der Festigkeitsbestimmung mittels der Maximum-Likelihood-Methode

Proben	Anzahl N	$\hat{\sigma}_0$ (MPa)	C_u (MPa)	C_l (MPa)	\hat{m}	\hat{m}_k	D_u	D_l
SC_5_1600	35	131,0	137,5	125,0	6,49	6,24	7,84	4,97
SC_5_1550	26	99,4	103,0	96,0	10,32	9,77	12,74	7,53
SC_5_1500	25	96,7	100,6	93,1	9,54	9,01	11,81	6,91

In den folgenden drei Diagrammen (Abb. 29, 30 und 31) sind die Weibull-Kurven dargestellt.

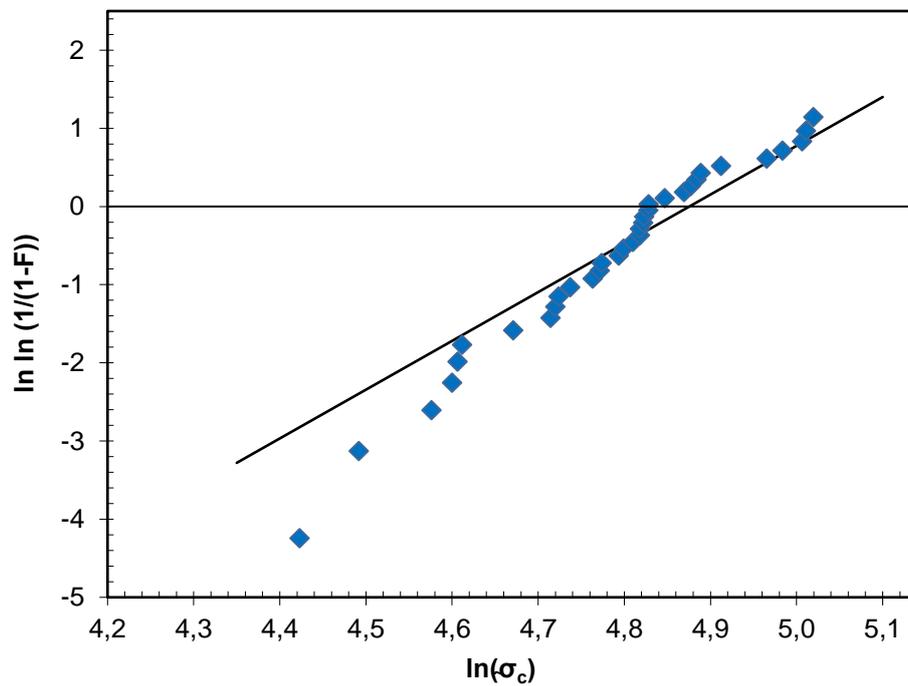


Abbildung 29: Weibull-Kurve der Proben SC_5_1600

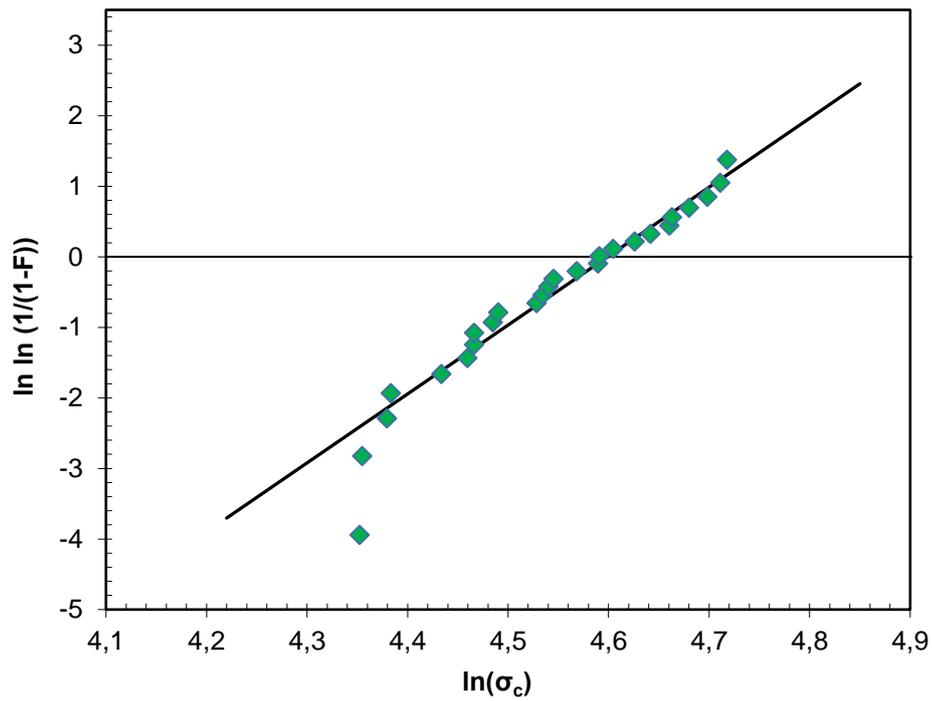


Abbildung 30: Weibull-Kurve der Proben SC_5_1550

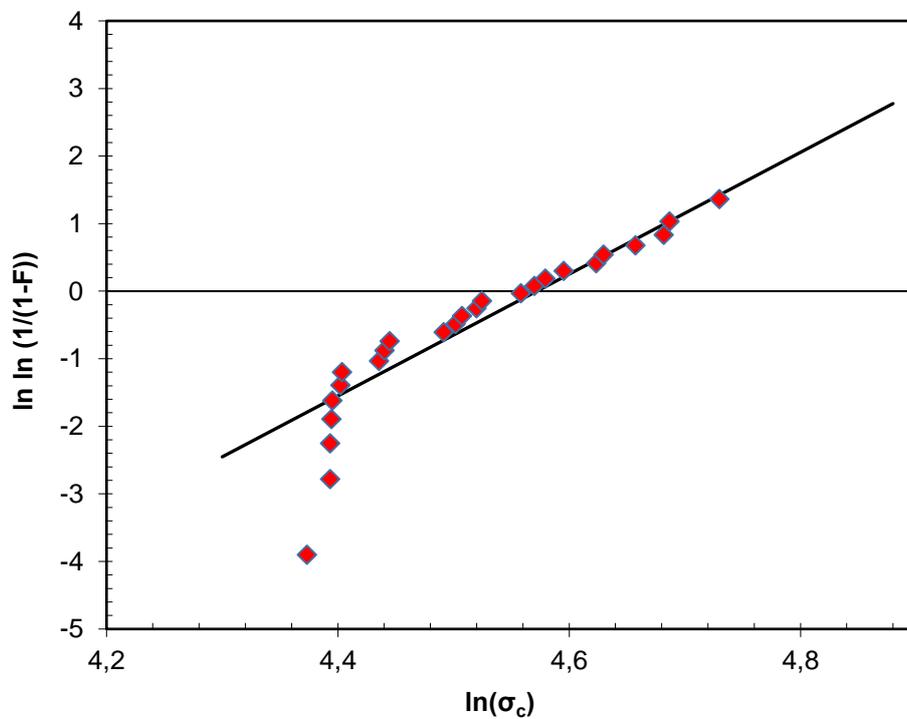


Abbildung 31: Weibull-Kurve der Proben SC_5_1500

In Abbildung 32 sind alle drei Weibull-Kurven nochmals in einem Diagramm zusammengestellt, sodass die unterschiedlichen Steigungen besser miteinander vergleichbar sind.

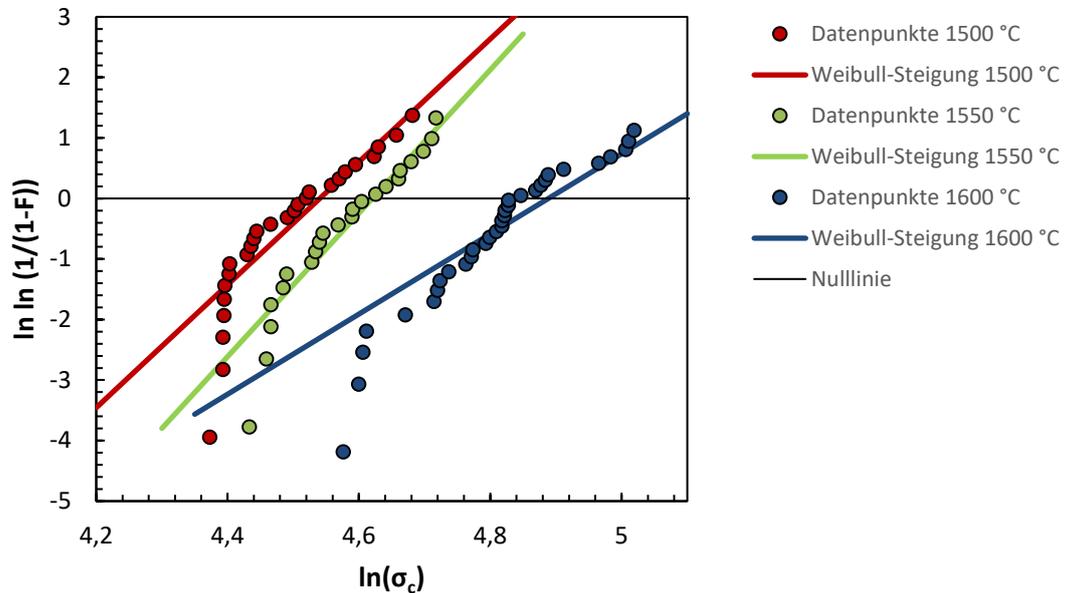


Abbildung 32: Gegenüberstellung der drei Weibull-Kurven

In Abbildung 33 ist die charakteristische Festigkeit in Abhängigkeit der Porosität dargestellt.

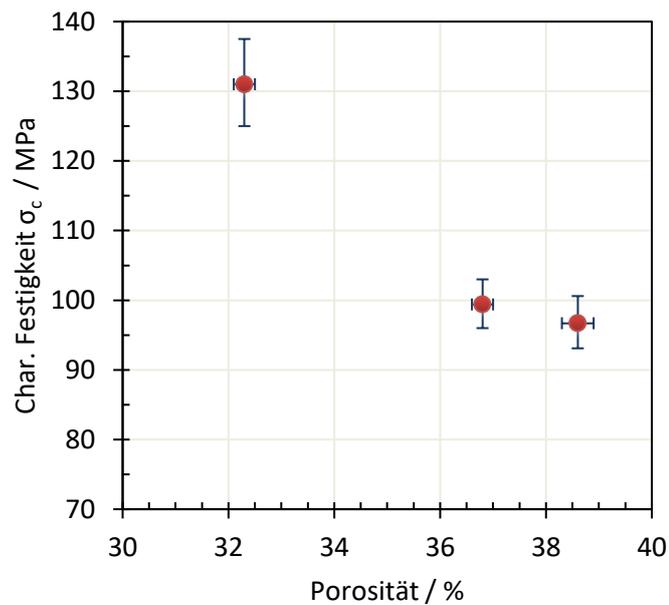


Abbildung 33: C-Ring-Festigkeit in Abhängigkeit der Porosität

5.1.6. Mikrostrukturanalyse

Mittels Rasterelektronenmikroskop wurden die Bruchflächen der gesinterten Proben untersucht. Es wurde jeweils eine Probe der drei unterschiedlichen Sintertemperaturen betrachtet. Diese wiesen keinen signifikanten Unterschied auf, was das Gefüge betrifft.

Wie man in den Abbildungen 34 a), b) und c) sehen kann, sind die erhaltenen Mikrostrukturen frei von großen Partikelagglomerationen. Zudem ist die partielle Sinterung der Si_3N_4 -Partikeln, die untereinander aufgrund der Halsbildung zusammenhalten, gut zu erkennen, was sich in einer kontinuierlichen, offen-porösen Struktur widerspiegelt.

Es wurden keine nadelförmigen Körner beobachtet, die auf die Anwesenheit von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ hindeuten. Aufgrund dessen kann man schließen, dass keine signifikanten Mengen des anfänglich vorhandenen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ in dem untersuchten Temperaturbereich in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ umgewandelt wurden.

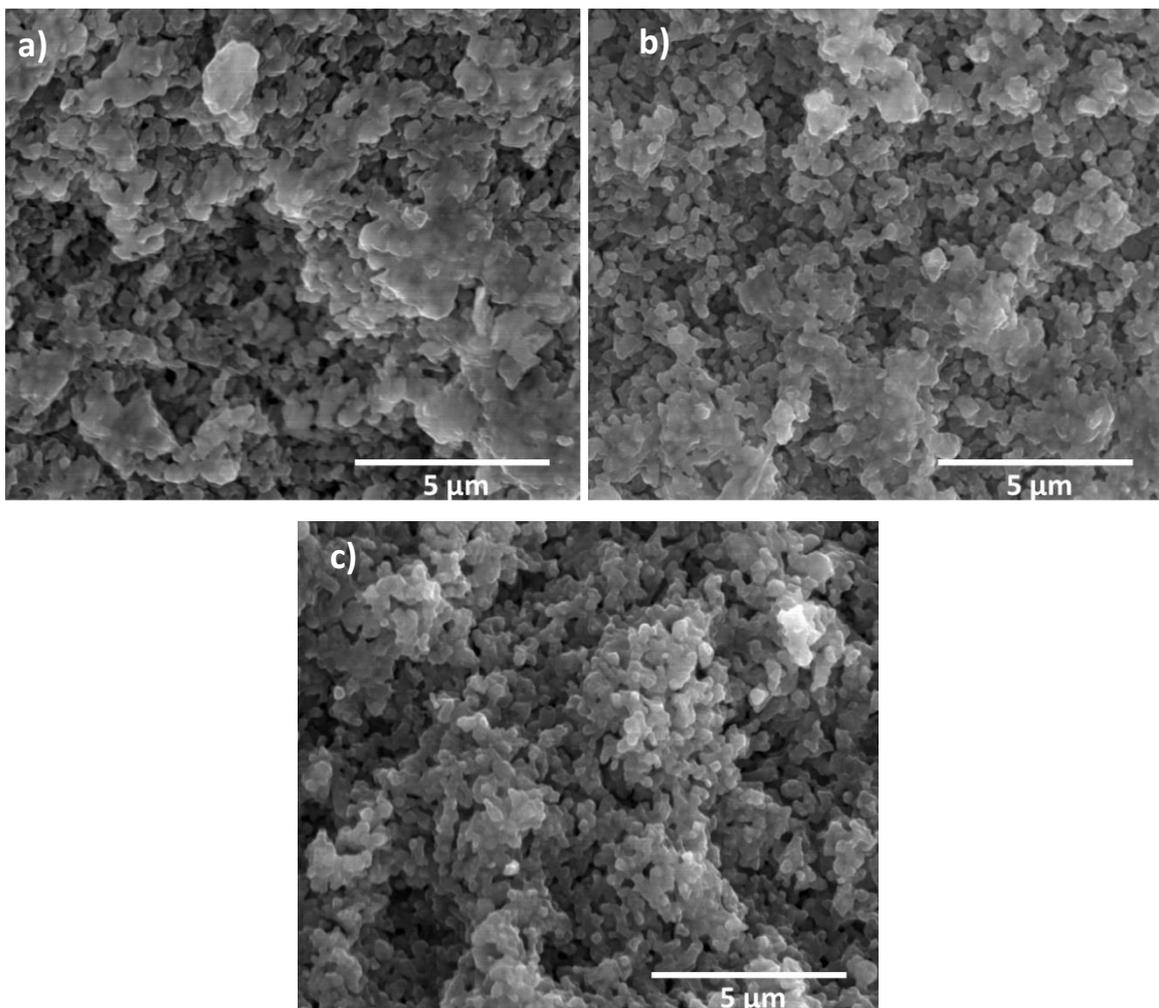


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der gesinterten Proben – a) SC_5_1500_C_d;
b) SC_5_1550_AGF_a; c) SC_5_1600_C_k

Bei den folgenden zwei Abbildungen handelt es sich um die äußere Probenoberfläche einer bei 1500 °C und einer bei 1600 °C gesinterten Probe. In Abbildung 35 b) macht die Oberfläche einen glatteren und dichter gesinterten Eindruck im Vergleich zu der Oberfläche der bei 1500 °C gesinterten Probe in Abbildung 35 a). Aber es ist dennoch eine offen-poröse Struktur zu erkennen.

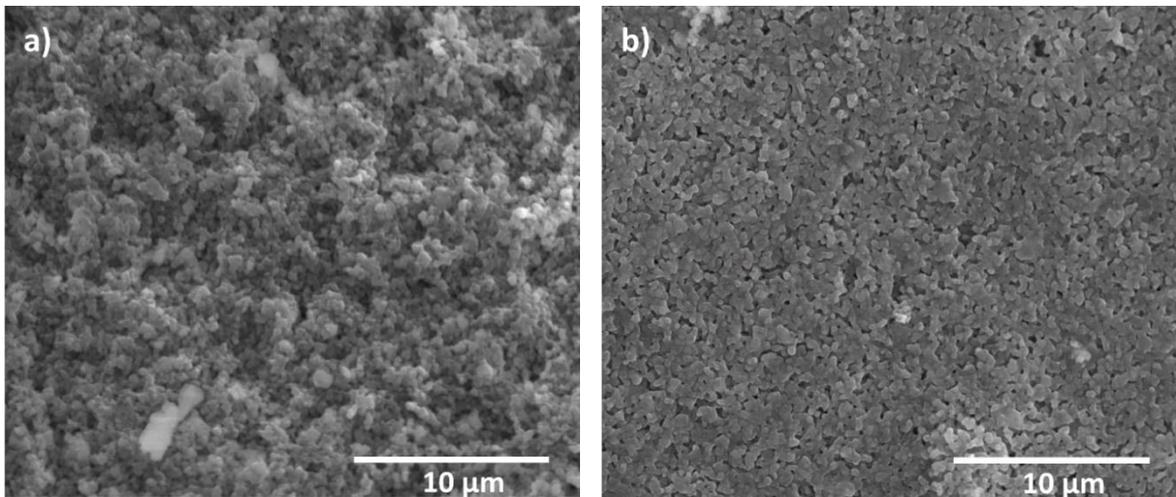


Abbildung 35: REM Aufnahmen der äußeren Probenoberflächen – a) SC_5_1500_C_d;
b) SC_5_1600_C_k

Es wurde noch zusätzlich eine Aufnahme der äußeren Oberfläche einer bei 1600 °C gesinterten Probe mit einer geringeren Vergrößerung gemacht, um einen großflächigeren Eindruck zu bekommen. Diese Aufnahme ist in Abbildung 36 dargestellt.

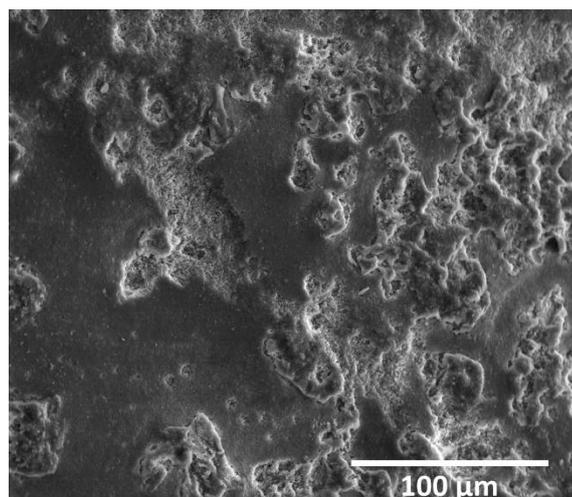


Abbildung 36: REM-Aufnahme einer äußeren Probenoberfläche (SC_5_1600)

Außerdem wurde im Zuge der Festigkeitsprüfung der Rissursprung einer gebrochenen Probe mittels REM beobachtet und ist in Abbildung 37 dargestellt.

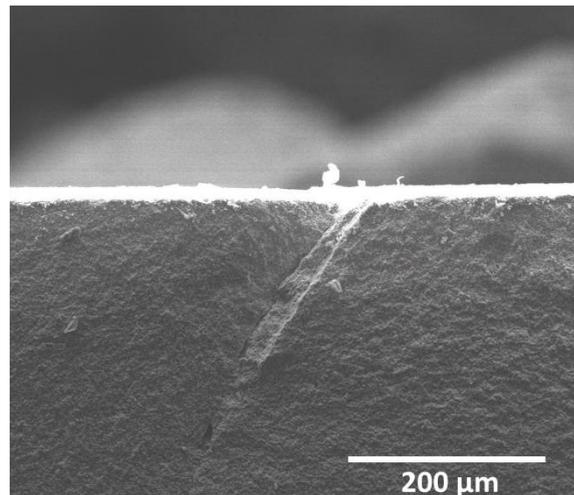


Abbildung 37: Rissursprung einer Probe nach der Festigkeitsprüfung (SC_5_1500_C_d)

Mittels der erhaltenen Ergebnisse aus der Hg-Pososimetrie-Untersuchung, wurde die Verteilung des Porenöffnungsradius als Funktion der Sintertemperatur graphisch in den Abbildungen 38, 39 und 40 dargestellt.

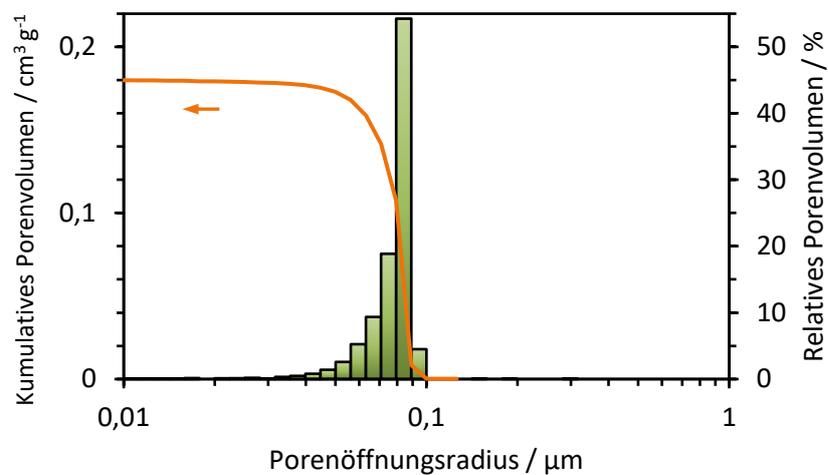


Abbildung 38: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe SC_5_1500_B_e (Daten aus Hg-Pososimetrie)

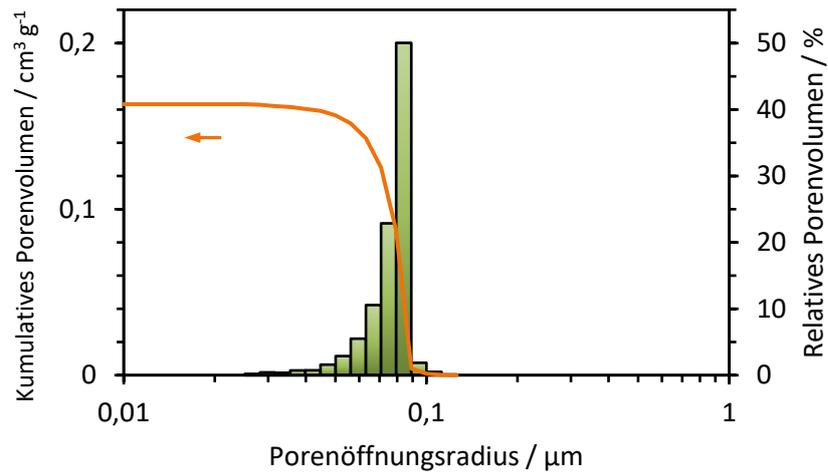


Abbildung 39: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe SC_5_1550_AGF_a (Daten aus Hg- porosimetrie)

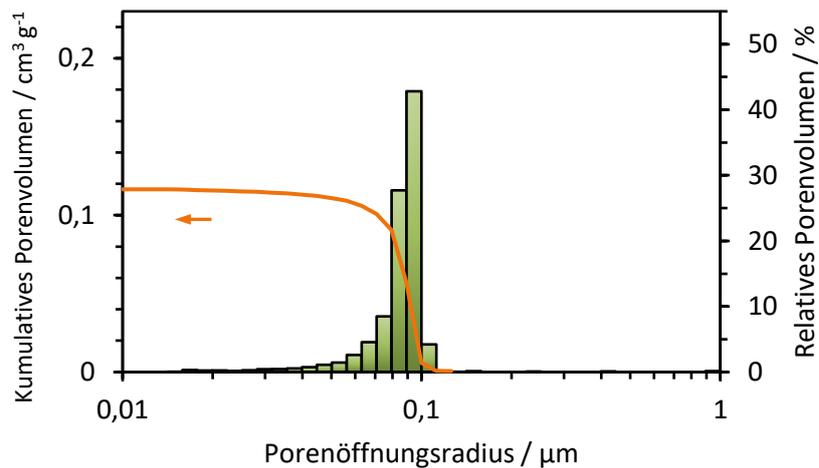


Abbildung 40: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe SC_5_1600_B_I (Daten aus Hg- porosimetrie)

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Hg- porosimetrie zusammengefasst.

Tabelle 21: Ergebnisse der Hg- porosimetrie

Probe	Modalwert Porenöffnungsradius (μm)	Porenvolumen (cm^3/g)
SC_5_1500	0,08	0,182
SC_5_1550	0,08	0,166
SC_5_1600	0,09	0,120

Man kann erkennen, dass mit zunehmender Sintertemperatur der Porenöffnungsradius geringfügig zunimmt und gleichzeitig das Porenvolumen abnimmt.

5.2. Gel-casting

Im Rahmen dieser Arbeit wurden rissfreie tubuläre Strukturen auf Si_3N_4 -Basis über das Gelcasting-Verfahren erfolgreich hergestellt. In Abbildung 41 ist eine gesinterte Probe aus zwei verschiedenen Blickwinkeln dargestellt.

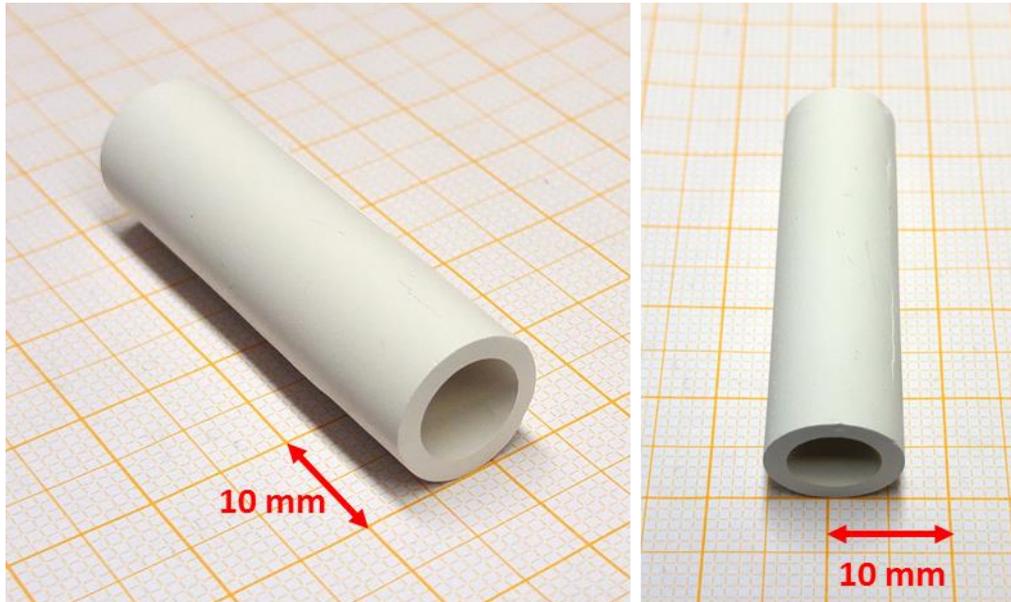


Abbildung 41: Gesinterte Gelcast-Proben (GC_5_1500)

5.2.1. Masseverlust und lineare Schwindung

Es wurden von den Gelcast-Proben die Masse vor, sowie nach der Entbinderung und nach der Sinterung gemessen und anhand der gewonnenen Daten der Masseverlust in Prozent bestimmt. Der größte Masseverlust der Proben findet während der Entbinderung statt. Zudem wurde beobachtet, dass mit einer Erniedrigung der Sintertemperatur auch der finale Masseverlust abnimmt. In Tabelle 22 sind jeweils die Mittelwerte des Masseverlustes der Proben mit gleicher Zusammensetzung und Sintertemperatur für den jeweiligen Prozess zusammengefasst.

Tabelle 22: Ergebnisse der Masseverlustbestimmung der Gelcast-Proben

Proben (Anzahl)	Entbinderung	Sinterung	Gesamt
	Masseverlust (%)	Masseverlust (%)	Masseverlust (%)
GC_5_1600 (3)	$8,31 \pm 0,73$	$1,48 \pm 0,22$	$9,79 \pm 0,80$
GC_5_1550 (3)	$5,64 \pm 0,53$	$1,04 \pm 0,05$	$6,68 \pm 0,57$
GC_5_1500 (4)	$5,87 \pm 0,38$	$0,69 \pm 0,03$	$6,56 \pm 0,37$

In Tabelle 23 sind die Werte des Masseverlustes der Stäbchenproben aus den Vorversuchen dargestellt.

Tabelle 23: Masseverlust der Stäbchenproben

Proben	Entbinderung
	Masseverlust (%)
GC_5_Stab 1	4,72
GC_5_Stab 2	4,27
GC_5_Stab 3	4,85
GC_5_Stab 4	4,36
Mittelwert	4,55 ± 0,28

Es wurden bei den Stäbchen niedrigere Masseverlust-Werte nach der Entbinderung erhalten im Vergleich zu den Hauptproben. Das lag daran, dass beim Ausschmelzen des Paraffinkerns vor der Entbinderung der tubulären Proben geringe Rückstände an der Probeninnenseite zurückblieben und dadurch mit abgewogen und ausgebrannt wurden.

Der geringere Masseverlust während der Sinterung lieferte den selben Trend wie bereits die Slipcast-Proben davor. Je niedriger die Sintertemperatur, desto niedriger fällt auch der Verlust an Masse aus.

Für die Berechnung der linearen Schwindung wurden die Länge und der Durchmesser der Proben vor, sowie nach der Entbinderung und nach der Sinterung mit Hilfe einer Schublehre gemessen. Tabelle 24 fasst die mittlere lineare Schwindung der Länge und des Durchmessers der Proben mit gleicher Zusammensetzung und Sintertemperatur zusammen. Nach dem Entbindern wurden keine Längenänderungen festgestellt.

Tabelle 24: Werte für die lineare Schwindung der Gelcast-Proben

Proben (Anzahl)	Entbinderung		Sinterung	
	Lineare Schwindung (%)		Lineare Schwindung (%)	
	Länge	Durchmesser	Länge	Durchmesser
GC_5_1600 (3)	unverändert		10,4 ± 0,4	10,2 ± 0,1
GC_5_1550 (3)			8,9 ± 0,1	8,8 ± 0,1
GC_5_1500 (4)			6,7 ± 0,1	6,7 ± 0,2

Die lineare Schwindung der Länge sowie des Durchmessers einer Probe ist nahezu ident. Je höher die Temperatur, desto größer die lineare Schwindung.

5.2.2. Mikrostruktur und Porosität

Mit Hilfe des Immersionsverfahrens wurden die Ergebnisse für die Dichte und die Porosität der Proben erhalten. In Tabelle 25 sind die Mittelwerte der Rohdichte, der scheinbaren Feststoffdichte und der Porosität für die tubulären Proben zusammengefasst.

Tabelle 25: Dichte- und Porositätswerte der Gelcast-Proben

Proben (Anzahl)	Rohdichte ρ_b (g/cm ³)	Scheinbare Feststoffdichte ρ_s (g/cm ³)	Scheinbare Porosität Π_a (%)
GC_5_1600 (3)	2,12 ± 0,01	3,16 ± 0,01	33,0 ± 0,1
GC_5_1550 (3)	2,02 ± 0,01	3,20 ± 0,00	36,9 ± 0,3
GC_5_1500 (4)	1,88 ± 0,02	3,19 ± 0,00	40,9 ± 0,5

Aus den Werten lässt sich die Korrelation ablesen, dass mit zunehmender Porosität die Rohdichte abnimmt. Außerdem wurde bei 1500 °C Sinter Temperatur die höchste Porosität von rund 41 % erzielt. In Abbildung 42 ist die Porosität in Abhängigkeit der Sinter Temperatur zusammengefasst.

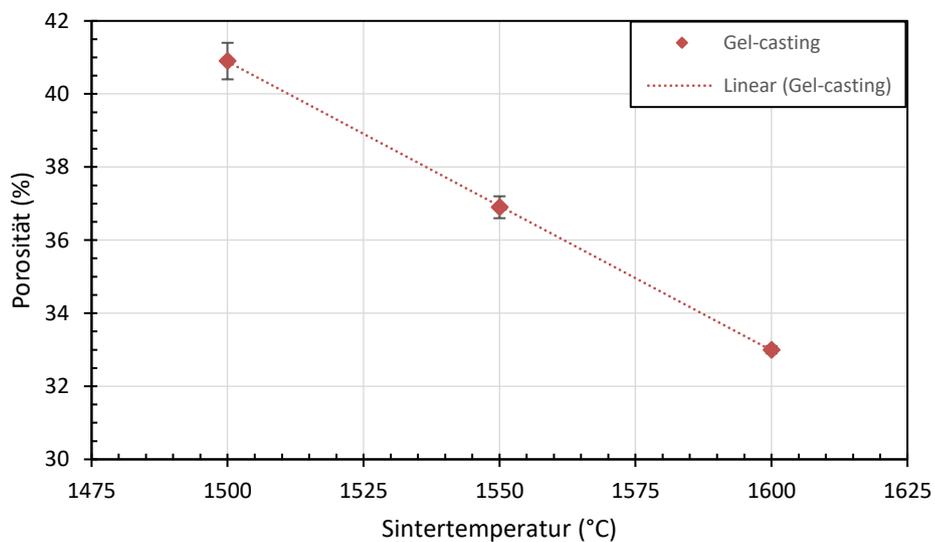


Abbildung 42: Porosität in Abhängigkeit der Sinter Temperatur der Gelcast-Proben

Mittels Rasterelektronenmikroskop wurden die Bruchflächen der gesinterten Proben untersucht. Es wurde jeweils eine Probe der drei unterschiedlichen Sinter Temperaturen betrachtet. Auch hier wurden keine signifikanten Unterschiede im Gefüge beobachtet.

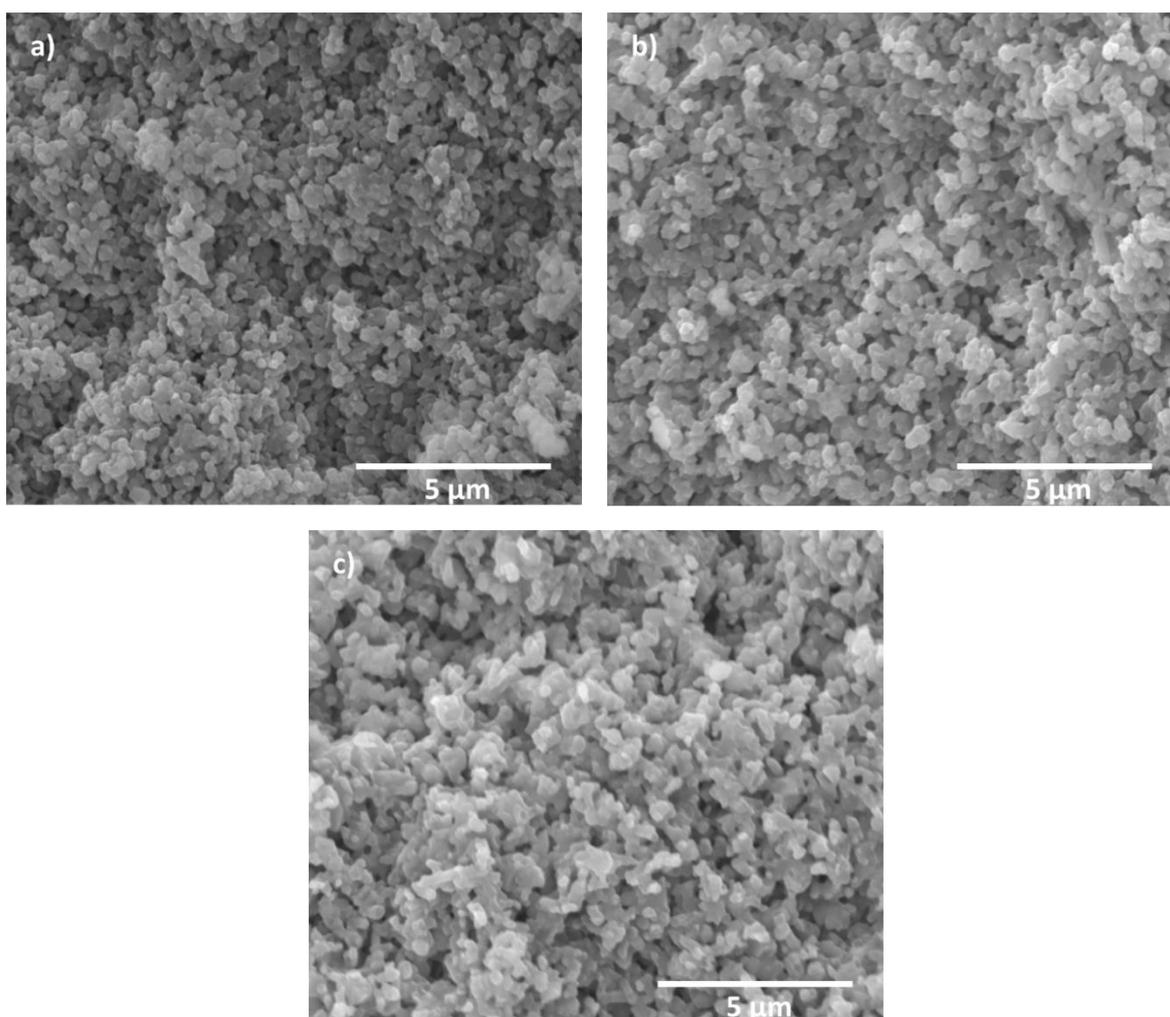


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Gelcast-Proben – a) GC_5_1500_g_8; b) GC_5_1550_g_4; c) GC_5_1600_g_2

In den Abbildungen 43 a), b) und c) erkennt man gut die offen-poröse Struktur, die durch die partielle Sinterung erzielt wurde. Außerdem weisen die einzelnen Gefüge keine großen Agglomerate auf, jedoch sieht es danach aus, dass mit steigender Sintertemperatur die Partikelformationen größer erscheinen. Es wurden auch bei den Gelcast-Proben keine nadelförmigen Körner beobachtet, die auf die Anwesenheit von β - Si_3N_4 hindeuten.

Bei den folgenden sechs Abbildungen handelt es sich um die Probenoberflächen der gesinterten Gelcast-Proben. Die Abbildungen 44 a), c) und e) zeigen die Oberflächen der Innenseite und in den Abbildungen 44 b), d) und f) sind die Oberflächen der Außenseite dargestellt. Die Innenflächen der drei unterschiedlich gesinterten Rohrproben erscheinen glatter und feiner im Vergleich zu deren Außenflächen. Es ist dennoch überall die offen-poröse Struktur zu erkennen.

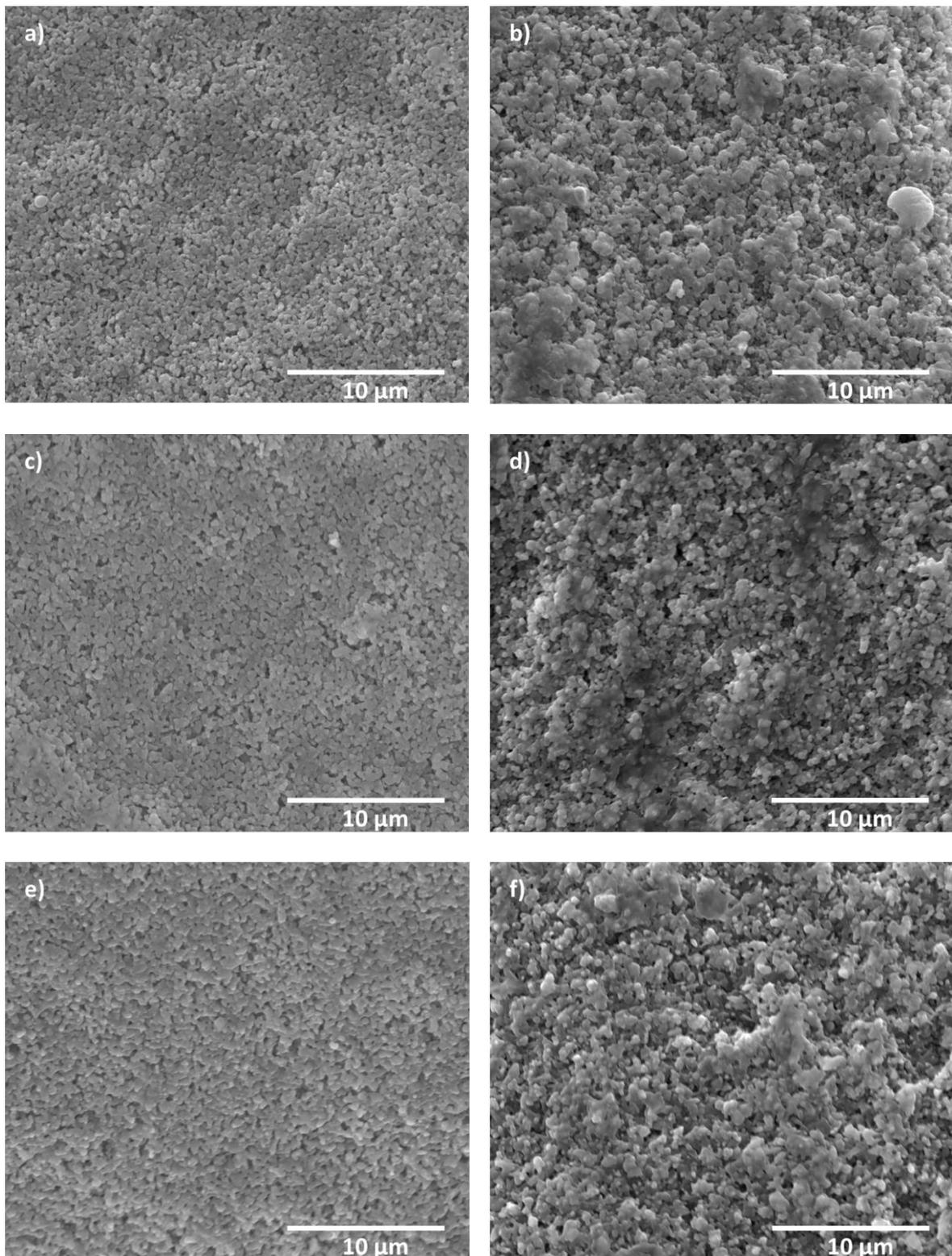


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Probenoberflächen der gesinterten Gelcast-Proben – a) Innenfläche von GC_5_1500; b) Außenfläche von GC_5_1500; c) Innenfläche von GC_5_1550; d) Außenfläche von GC_5_1550; e) Innenfläche von GC_5_1600; f) Außenfläche von GC_5_1600

Es wurde noch zusätzlich eine Aufnahme der äußeren Oberfläche einer bei 1500 °C gesinterten Probe mit einer geringeren Vergrößerung gemacht, um einen großflächigeren Eindruck zu bekommen. Diese Aufnahme ist in Abbildung 45 dargestellt. Man kann deutlich den Abdruck der Gießform erkennen.

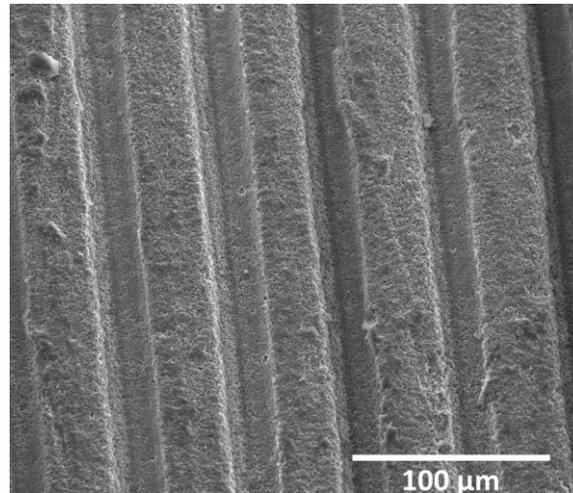


Abbildung 45: REM-Aufnahme einer äußeren Probenoberfläche (GC_5_1500)

Mittels der erhaltenen Ergebnisse aus der Hg-Porosimetrie-Untersuchung wurde die Verteilung des Porenöffnungsradius als Funktion der Sintertemperatur graphisch in den Abbildungen 46, 47 und 48 dargestellt.

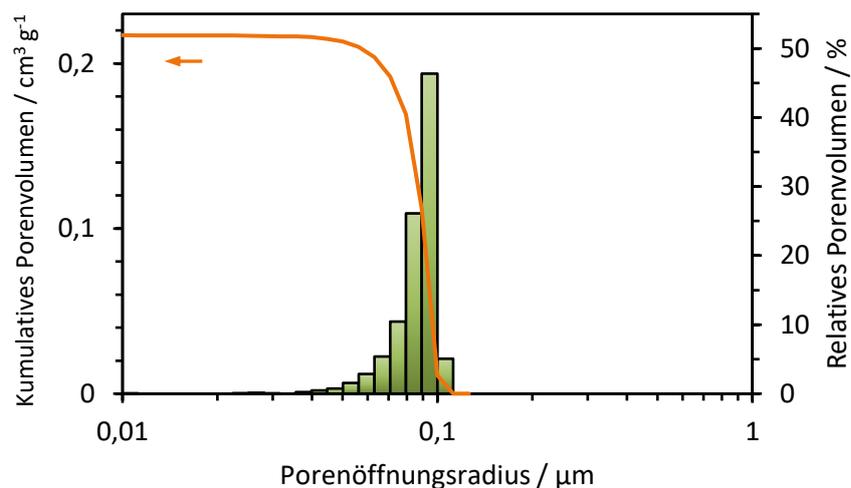


Abbildung 46: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe GC_5_1500_g_8 (Daten aus Hg-Porosimetrie)

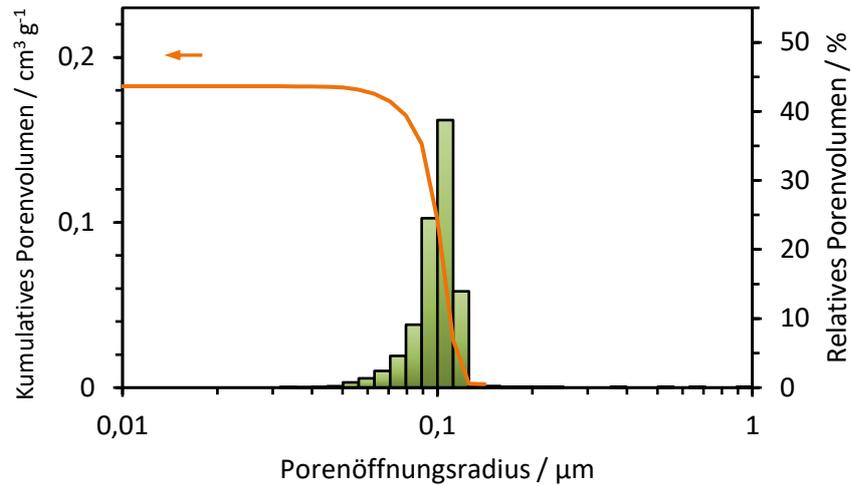


Abbildung 47: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe GC_5_1550_g_4 (Daten aus Hg-Pososimetrie)

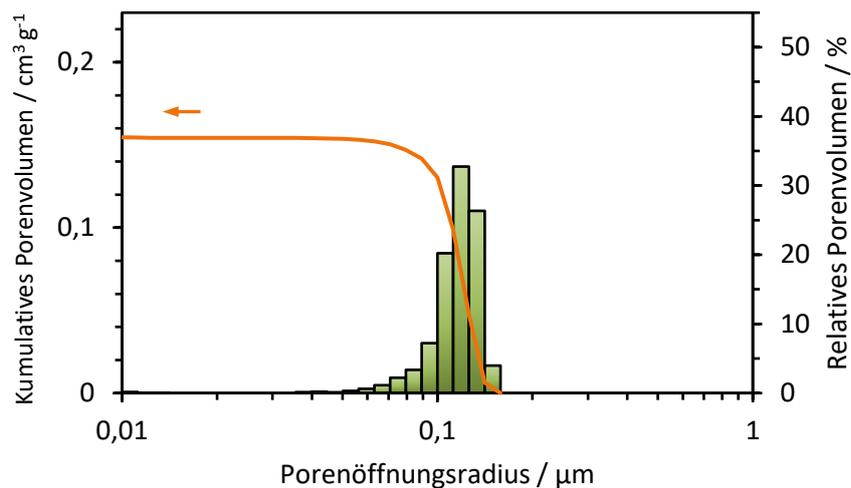


Abbildung 48: Verteilung des Porenöffnungsradius und kumulatives Porenvolumen der Probe GC_5_1600_b_1 (Daten aus Hg-Pososimetrie)

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Hg-Pososimetrie zusammengefasst.

Tabelle 26: Ergebnisse der Hg-Pososimetrie

Probe	Modalwert Porenöffnungsradius (μm)	Porenvolumen (cm^3/g)
GC_5_1500	0,09	0,218
GC_5_1550	0,10	0,188
GC_5_1600	0,13	0,157

Auch bei den Gelcast-Proben ist zu erkennen, dass sich mit zunehmender Sinter Temperatur der Porenöffnungsradius vergrößert und gleichzeitig das Porenvolumen abnimmt.

5.2.3. Permeabilität

Die Ergebnisse der Permeabilitätswerte k_1 (Darcy) und k_2 (Non-Darcy) der gesinterten Gelcast-Proben sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Permeabilitätswerte k_1 (Darcy) und k_2 (Non-Darcy) der gesinterten Gelcast-Proben

GC_5_1500				
Probe	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
G_5	$8,47 \cdot 10^{-16}$	$8,84 \cdot 10^{-16} \pm 0,70 \cdot 10^{-16}$	$8,45 \cdot 10^{-13}$	$8,53 \cdot 10^{-13} \pm 0,76 \cdot 10^{-13}$
G_6	$9,17 \cdot 10^{-16}$		$9,00 \cdot 10^{-13}$	
G_7	$9,64 \cdot 10^{-16}$		$9,20 \cdot 10^{-13}$	
G_8	$8,07 \cdot 10^{-16}$		$7,49 \cdot 10^{-13}$	
GC_5_1550				
Probe	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
B_2	$8,21 \cdot 10^{-16}$	$7,46 \cdot 10^{-16} \pm 0,65 \cdot 10^{-16}$	$7,34 \cdot 10^{-13}$	$6,63 \cdot 10^{-13} \pm 0,63 \cdot 10^{-13}$
G_3	$7,16 \cdot 10^{-16}$		$6,44 \cdot 10^{-13}$	
G_4	$7,01 \cdot 10^{-16}$		$6,12 \cdot 10^{-13}$	
GC_5_1600				
Probe	Darcy Permeabilität k_1 (m ²)	Mittelwert k_1 (m ²)	Non-Darcy Permeabilität k_2 (m)	Mittelwert k_2 (m)
B_1	$6,63 \cdot 10^{-16}$	$6,50 \cdot 10^{-16} \pm 0,12 \cdot 10^{-16}$	$6,80 \cdot 10^{-13}$	$6,02 \cdot 10^{-13} \pm 0,68 \cdot 10^{-13}$
G_1	$6,46 \cdot 10^{-16}$		$5,68 \cdot 10^{-13}$	
G_2	$6,40 \cdot 10^{-16}$		$5,58 \cdot 10^{-13}$	

Mit steigender Sinter Temperatur nehmen auch die Permeabilitätswerte ab. Die bei 1500 °C gesinterten Proben weisen dementsprechend die höchsten Werte auf. Die Ergebnisse korrelieren mit den Porositätsdaten. Ist die Porosität einer Probe niedrig, so erhält man auch einen geringeren Wert für die Permeabilität.

Abbildung 49 zeigt typische Durchflusskurven der porösen Gelcast-Proben für die drei verwendeten Sinter Temperaturen.

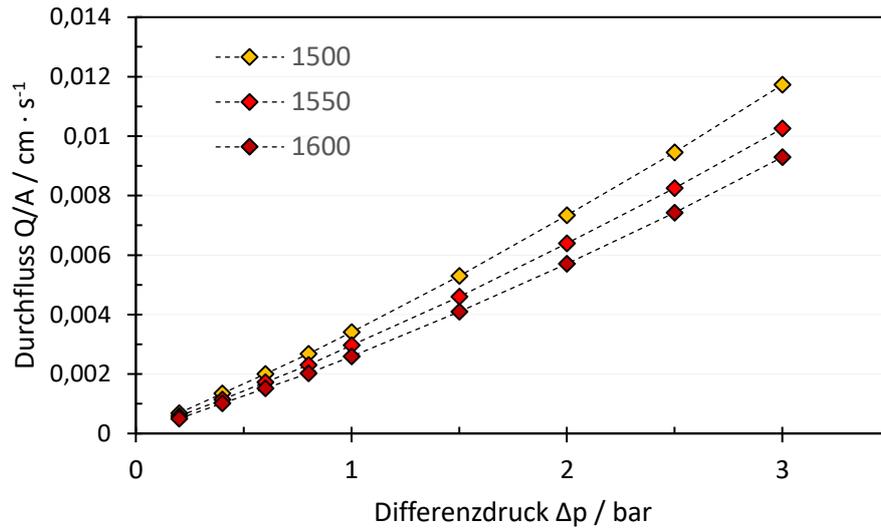


Abbildung 49: Durchflusskurven der porösen Gelcast-Proben bei variierenden Sintertemperaturen

In Abbildung 50 sind die Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Gelcast-Proben jeweils für die verwendete Sintertemperatur graphisch zusammengefasst und gegenübergestellt.

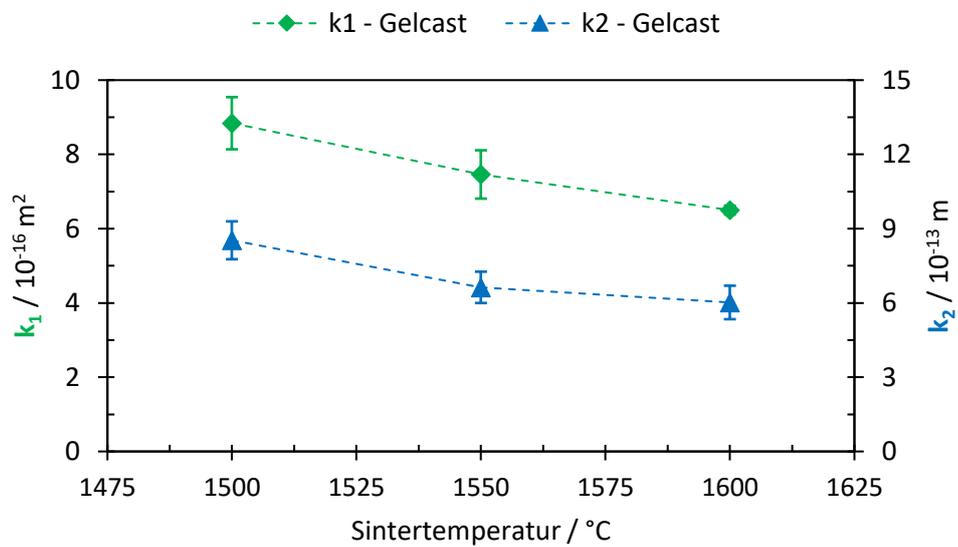


Abbildung 50: Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Gelcast-Proben

In Abbildung 51 sind die Permeabilitätswerte aller gemessenen Gelcast-Proben gegen die Porosität aufgetragen.

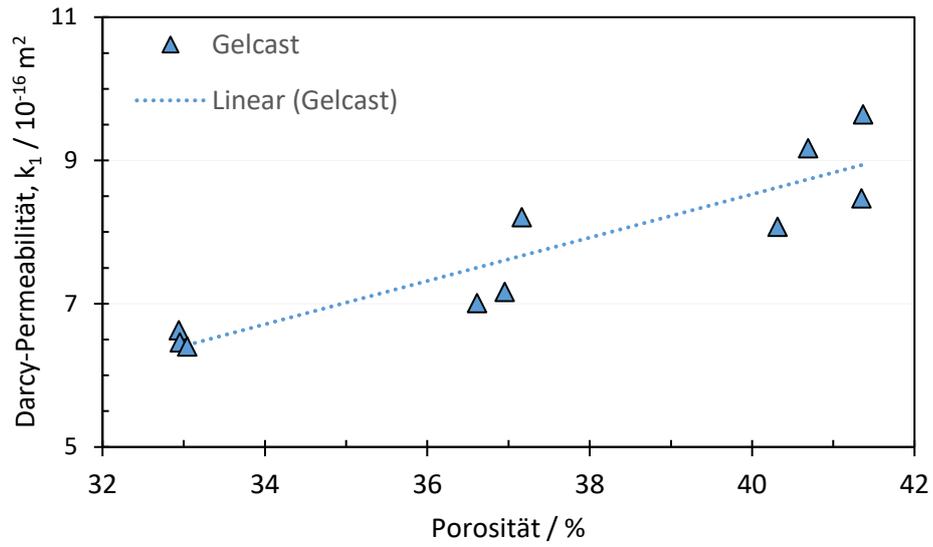


Abbildung 51: Permeabilitätswert k_1 aller gemessenen Gelcast-Proben in Abhängigkeit der Porosität

6. Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse wird speziell auf drei Punkte eingegangen. Zum einen stellt sich die Frage, wie die Sinteradditive den Prozess beeinflusst haben. Zum anderen wird der Einfluss der Sintertertemperatur analysiert, und zu guter Letzt werden die zwei Herstellungsmethoden miteinander verglichen.

6.1. Einfluss von Sinteradditiven

Der Einfluss der Sinteradditive konnte beim Slipcasting beobachtet werden. Ziel war es, einen Schlicker herzustellen, mit dem es möglich war, Proben mit einer Porosität von 30-40 % zu erreichen. Es wurden bei der Suche nach der geeigneten Schlickerzusammensetzung unterschiedliche Mengen an Al_2O_3 und Y_2O_3 eingesetzt. In Abbildung 52 sieht man den schematischen Verlauf zur finalen Schlickerzusammensetzung.

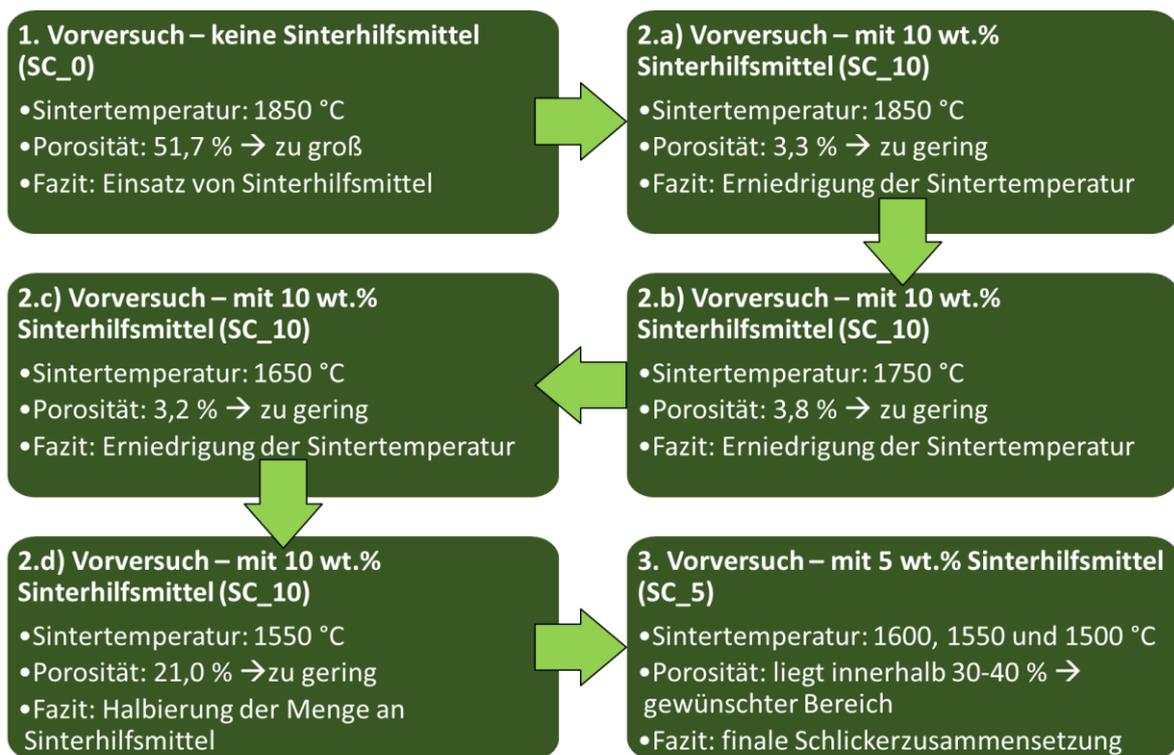


Abbildung 52: Überblick der Vorversuche (Schlickerguss) zur Ermittlung der finalen Schlickerzusammensetzung

Der erste Schlicker der hergestellt wurde, beinhaltete keine Sinterhilfsmittel und die Sinterung fand bei 1850 °C für 2 Stunden statt. Als Resultat wurde eine reine Si_3N_4 -Probe erhalten, welche jedoch eine zu hohe Porosität von 51,7 % aufwies. Das heißt, ohne der Verwendung von

Sinterhilfsmittel konnte mit dem verwendeten Si_3N_4 -Pulver so gut wie keine lineare Schwindung – mit gerade einmal 0,6 % – erzeugt werden. Dadurch wirkte die Probe sehr fragil, wodurch der Einsatz von Al_2O_3 und Y_2O_3 als Sinteradditive erforderlich war.

In den zweiten Schlicker wurden in Summe 10 wt% an Sinterhilfsmittel (je 5 wt% Al_2O_3 und Y_2O_3) bezogen auf das Si_3N_4 -Pulver beigemischt. Die Sintertemperatur wurde mit 1850 °C zunächst beibehalten. Das Ergebnis war eine Probe mit einer sehr geringen Porosität von nur 3,3 % mit einer hohen linearen Schwindung von rund 21 %. Die Sinterhilfsmittel erfüllten zwar ihren Sinn und Zweck, jedoch war eine nahezu dicht gesinterte Probe nicht das Ziel dieser Arbeit. Um eine partielle Sinterung zu erreichen, wurde in einem nächsten Schritt die Sintertemperatur auf 1750 °C erniedrigt unter Beibehaltung derselben Schlickerzusammensetzung (Schritt 2.b in Abb. 52). Jedoch wurden auch bei dieser Temperatur die Proben dicht gesintert. Für die Porosität (3,8 %) sowie die lineare Schwindung (rund 20 %) wurden fast idente Werte erhalten wie die bei 1850 °C gesinterten Proben. Durch weitere Senkung der Sintertemperatur auf 1650 °C änderte sich der Porositätswert wiederum nicht. Lediglich die lineare Schwindung fiel mit rund 18 % etwas geringer aus und deutete eine leichte Tendenz an, sodass die Sintertemperatur ein weiteres Mal auf 1550 °C erniedrigt wurde.

Mit einer Sintertemperatur von 1550 °C konnte nun eine partielle Sinterung durchgeführt werden. Die Porosität der Proben lag bei 21 % mit einer linearen Schwindung von ca. 15 %. Nichtsdestotrotz lag der Porositätswert nicht innerhalb des gewünschten Bereichs von 30-40 %. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Entschluss gefasst, die Menge an Sinterhilfsmittel zu halbieren. Dieser dritte Schlicker wurde schließlich für die weitere Probenherstellung verwendet, da die gewünschte Porosität sich am besten über die Sintertemperatur einstellen ließ.

Im Si_3N_4 -Pulver ist ein gewisser Anteil an SiO_2 , welches sich an der Pulveroberfläche bildet, vorhanden. Laut Hersteller liegt der Sauerstoffanteil bei 1,29 wt%. Dementsprechend beträgt der Anteil an SiO_2 in etwa 2,42 wt%. Pro Schlicker wurden 50 g Si_3N_4 verwendet, was eine SiO_2 Menge von 1,21 g entspricht. Die drei Komponenten, SiO_2 , Al_2O_3 und Y_2O_3 beeinflussen den Sinterprozess, der abhängig ist vom Mischverhältnis. In Tabelle 28 ist das Massenverhältnis dieser Komponenten der drei unterschiedlichen Schlicker zusammengefasst.

Tabelle 28: Massenverhältnisse der Komponenten SiO₂, Al₂O₃ und Y₂O₃ im jeweiligen Schlicker

Schlicker	Additive bezogen auf 50 g Si ₃ N ₄ -Pulver (wt%)		Menge im Schlicker für 50 g Si ₃ N ₄ -Ansatz (g)			Verhältnis der Komponenten (wt%)		
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	0	0	1,21	0	0	100	0	0
2	5	5	1,21	2,50	2,50	19,4	40,3	40,3
3	2,5	2,5	1,21	1,25	1,25	32,6	33,7	33,7

Wenn man sich dieses SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃-System im Phasendiagramm in Abbildung 53 genauer anschaut sieht man, dass knapp unterhalb von 1400 °C das Eutektikum liegt. Wird diese Temperatur erreicht, bildet sich die eutektische Schmelze. Dadurch wird die Verdichtung der Proben eingeleitet und es kommt zum Schrumpfen.^[99] Im ersten Schlicker ohne Sinteradditive konnte keine Verdichtung erzielt werden. Die Sintertemperatur lag zwar oberhalb der Schmelztemperatur von SiO₂ (Schmelzpunkt: 1713 °C^[100]), jedoch dürfte die Menge an SiO₂ allein nicht ausgereicht haben, um eine ausreichend flüssige Phase zu bilden.

Die Proben des zweiten Schlickers mit 10 wt% Sinterhilfsmittel schrumpften stark bei Temperaturen über 1650 °C. Erst bei einer Temperatur von 1550 °C fand eine partielle Sinterung statt und eine Porosität von 21 % wurde erreicht. Im Vergleich dazu hatten die Proben mit halbiertes Menge an Sinteradditiven eine Porosität von 36,8 % bei derselben Sintertemperatur von 1550 °C. Dies dürfte vor allem daran gelegen haben, dass aufgrund der geringeren Menge an Al₂O₃ und Y₂O₃ weniger an flüssiger Phase zur Verfügung stand, obwohl das Massenverhältnis des Systems SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ näher am Eutektikum lag (Punkt 3 in Abbildung 53).

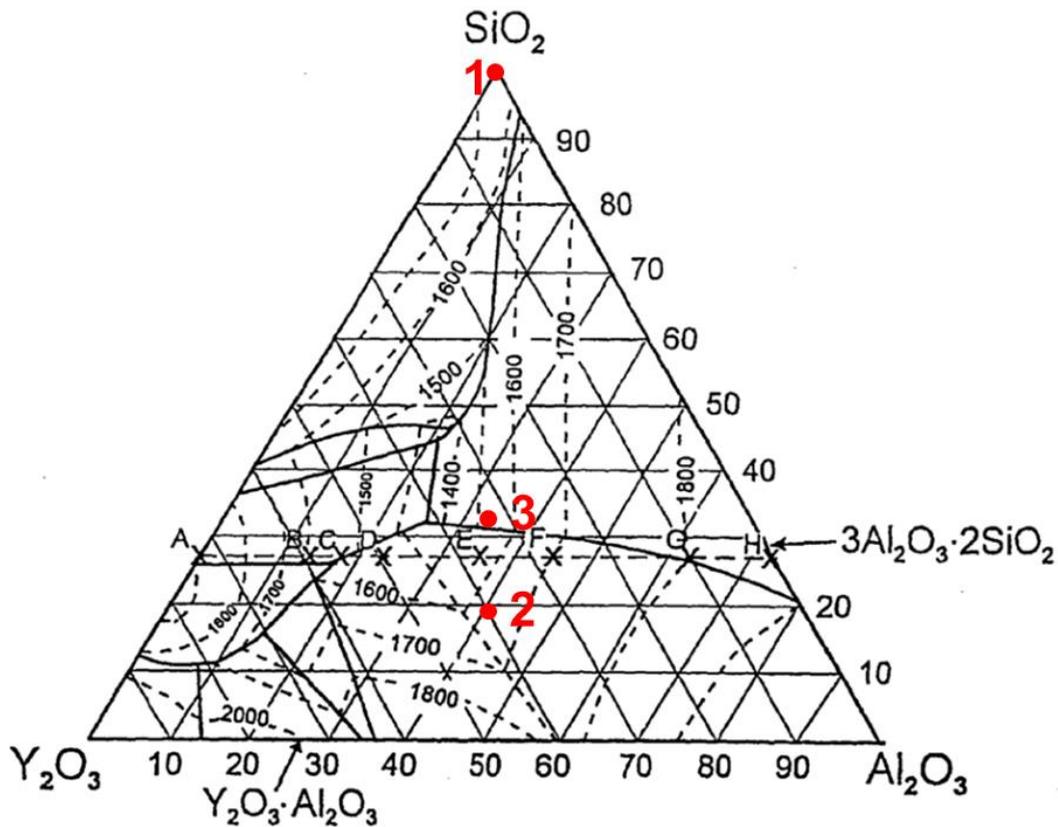


Abbildung 53: Angenommene Zusammensetzung der Sinteradditive im tertiären System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[99], (SiO_2 -Anteil berechnet auf Basis von Datenblattwerten), Punkt 1: Schlicker 1; Punkt 2: Schlicker 2; Punkt 3: Schlicker 3

Für das Gelcast-Verfahren wurde aus den gewonnenen Erkenntnissen der Slipcast-Vorversuche von Beginn weg die halbe Menge an Sinterhilfsmittel verwendet, das heißt je 2,5 wt% Al_2O_3 und Y_2O_3 bezogen auf die Si_3N_4 -Menge und durch variieren der Sintertemperatur im Bereich von 1500 und 1600 °C die Porosität eingestellt.

6.2. Einfluss der Sintertemperatur

Nachdem die finale Schlickerzusammensetzung festgelegt wurde, konnte der Einfluss der Sintertemperatur genauer betrachtet werden. Hierzu wurde zuerst der Dilatometrie-Versuch durchgeführt. Das Ergebnis zeigte, dass ab einer Temperatur knapp unterhalb von 1400 °C die Probe zu schrumpfen beginnt. Daraus lässt sich schließen, dass sich ab dieser Temperatur eine flüssige Phase aus dem vorhandenen 3-Komponenten-System, bestehend aus den Sinterhilfsmittel Al_2O_3 und Y_2O_3 und dem im Si_3N_4 -Pulver stets vorhandenen SiO_2 , bildet.

Anhand der gewonnenen Daten der Vorversuche und des Ergebnisses aus dem Dilatometrie-Test wurden die drei Sintertemperaturen 1500, 1550 und 1600 °C ausgewählt mit dem Ziel die Proben partiell zu sintern und dadurch eine Porosität zwischen 30-40 % zu erreichen.

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Porositätsbestimmung nochmals für beide Verfahren zusammengefasst. Die Daten zeigen, dass mit zunehmender Temperatur die Porosität sinkt. Dies gilt für die Proben aus beiden Herstellungsverfahren. Mit den gewählten Sintertemperaturen konnte gezielt die Porosität im Bereich von 32-41 % eingestellt werden. In Abbildung 54 ist die Sintertemperatur gegen die Porosität dargestellt. Vor allem für die Werte der Gelcast-Proben lässt sich sehr gut ein linearer Zusammenhang herauslesen.

Tabelle 29: Vergleich der Porositätswerte der Slip- und Gelcast-Proben

Sintertemperatur (°C)	Slipcasting	Gelcasting
	Porosität (%)	Porosität (%)
1500	38,6 ± 0,3	40,9 ± 0,5
1550	36,8 ± 0,2	36,9 ± 0,3
1600	32,2 ± 0,2	33,0 ± 0,1

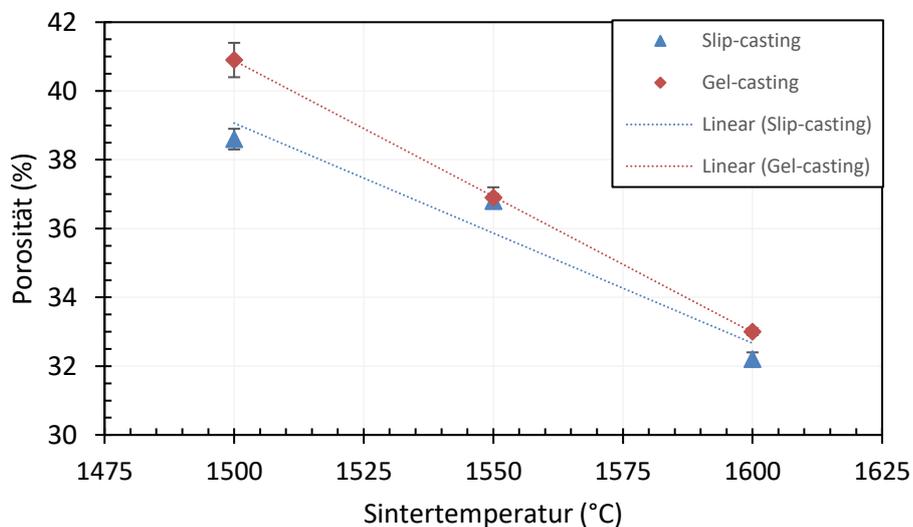


Abbildung 54: Graphische Darstellung der Porositätswerte in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Der Masseverlust während der Sinterung war bei allen Proben sehr gering. Ein Trend ist jedoch ersichtlich, dass mit höheren Sintertemperaturen der Verlust leicht zunahm, was bedeutet, dass sich mehr Masse zersetzen konnte und verflüchtigte. Bis 1600 °C lag allerdings der Masseverlust unter 1 %. Bei den Proben aus den Vorversuchen, die bei 1850 °C gesintert wurden, war der Masseverlust mit ca. 3 % am höchsten.

Beim Slipcast-Verfahren wurden ausreichend viele Proben hergestellt, sodass die Festigkeit überprüft werden konnte. Dabei wurde der C-Ring Test verwendet, da sich diese Methode vor allem für tubuläre Proben sehr gut eignet. Mittels der gewählten Sintertemperatur wurde die Porosität eingestellt und dadurch wurde auch die Festigkeit beeinflusst. In Tabelle 30 sind nochmals die Ergebnisse der Festigkeitsbestimmung für die Proben der drei unterschiedlichen Sintertemperaturen im Bereich von 1500 und 1600 °C zusammengefasst.

Tabelle 30: Festigkeitswerte verglichen mit den Ergebnissen der Porositätsbestimmung

Proben	Anzahl N	Porosität Π_a (%)	Char. Festigkeit σ_c (MPa)	Korrigierter Weibull-Modul \hat{m}_k
SC_5_1500	25	38,6	96,7	9,01
SC_5_1550	26	36,8	99,4	9,77
SC_5_1600	35	32,2	131,0	6,24

Wie man sieht, sinkt die Festigkeit mit steigender Porosität. In Abbildung 33 (siehe Abschnitt 5.1.5) sieht man diesen Zusammenhang genauer.

Die Proben die bei 1600 °C gesintert wurden, wiesen mit 131 MPa den höchsten Festigkeitswert auf und die Proben mit der größten Porosität die niedrigste Festigkeit mit rund 97 MPa. Nichtsdestotrotz waren die Festigkeitswerte für alle Proben zufriedenstellend. Für die Gelcast-Proben konnte aufgrund der geringen Anzahl keine Festigkeitsbestimmung durchgeführt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich die Werte nicht signifikant unterscheiden, da sich auch die Mikrostrukturen sowie die Porositätswerte sehr ähneln.

In Abbildung 37 (siehe Abschnitt 5.1.6.) ist der Bruchsprung einer Probe zu erkennen. Wie man sieht liegt dieser auf der äußeren Oberfläche, wo die meisten Defekte vorherrschen und auch die größte Zugspannung während des C-Ring-Tests vorliegt.

In Abbildung 32 (siehe Abschnitt 5.1.5.) sind alle drei Weibull-Kurven in einem Diagramm zusammengestellt, sodass die unterschiedlichen Steigungen besser miteinander vergleichbar sind. Die Steigungen spiegeln die erhaltenen Weibull-Module wider. In Tabelle 30 sind die jeweiligen Werte zusammengefasst. Dabei weisen die bei 1600 °C gesinterten Slipcast-Proben mit einem Weibull-Modul von 6,24 den niedrigsten Wert auf. Dies ist auch deutlich in Abbildung 32 durch die geringere Steigung zu erkennen. Die Werte für die bei 1500 und 1550 °C gesinterten Proben haben einen höheren Wert und sind mit 9,01 (für SC_5_1500 Proben) und 9,77 (für SC_5_1550 Proben) sehr ähnlich. Betrachtet man nun die Festigkeitswerte, dann kann man schlussfolgern, dass die bei 1600 °C gesinterten Proben zwar höhere Werte liefern, allerdings wirken sich Defekte

in den Proben stärker auf die erhaltene Festigkeit aus, wodurch auch eine stärkere Streuung erhalten wurde, wie in Abbildung 33 (siehe Abschnitt 5.1.5.) gut zu sehen ist. Diese Defektanfälligkeit bzw. Streuung ist bei den Proben die bei 1500 und 1550 °C gesintert wurden, weniger ausgeprägt, was auf eine homogenere Struktur rückschließen lässt. Kleinere Defekte wie zum Beispiel Luftblasen-Einschlüsse gleichen sich möglicherweise aufgrund der höheren Porositätswerte besser aus, als bei den dichter gesinterten SC_5_1600 Proben.

Die Reproduzierbarkeit war vor allem für die ersten Slipcast-Schlickerchargen nicht zufriedenstellend, da die Porositätswerte bei gleichbleibender Sintertemperatur oftmals variierten. In Tabelle 31 ist nochmals ein Überblick der erhaltenen Porositätsdaten der unterschiedlichen Chargen zusammengefasst.

Tabelle 31: Überblick der Porositätswerte der Slipcast-Proben

SC_5_1500		
Chargennummer	Probenanzahl	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	2	34,2 ± 0,4
2	6	38,6 ± 0,3
SC_5_1550		
Chargennummer	Probenanzahl	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	3	34,4 ± 0,4
2	3	30,1 ± 0,1
3	5	30,0 ± 0,6
4	4	38,4 ± 0,2
5	6	36,8 ± 0,2
SC_5_1600		
Chargennummer	Probenanzahl	Scheinbare Porosität Π_a (%)
1	3	25,2 ± 0,2
2	3	28,3 ± 0,1
3	4	32,1 ± 0,1
4	6	32,3 ± 0,3

Vor allem die ersten Chargen bei 1600 und 1550 °C lieferten unterschiedliche Werte. Die einzelnen Proben einer Charge hingegen hatten nahezu idente Porositätswerte. Als Fehlerquelle wurde primär der Mahlprozess angenommen. Während des Mahlens eines Schlickers wurden einerseits die Körner zerkleinert, wodurch die spezifische Oberfläche zunahm und das Pulver reaktiver wurde, und zum anderen wurden die einzelnen Komponenten im Gemisch homogen verteilt. Vor allem bei den ersten Chargen wurde die Mahldauer von 24 h nicht exakt eingehalten.

Die Chargennummern 1 und 2 bei 1600 °C wurden übers Wochenende gemahlen was eine Mahldauer von mehr als 60 h entsprach. Die Porositätswerte lagen bei diesen Proben bei 25 bzw. 28 %. Ein möglicher Grund für diese geringeren Werte könnte sein, dass die Partikel feiner zermahlen wurden und dadurch während des Sinterns enger in Kontakt standen, wodurch sich wiederum mehr flüssige Phase aus dem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -System bilden konnte, was die Verdichtung beschleunigte. Das heißt, je feiner die Partikel und je gleichmäßiger die Verteilung der einzelnen Komponenten, desto begünstigter ist die Ausbildung der flüssigen Phase während des Sinterprozesses.

Ein anderes Beispiel lieferte Chargennummer 4 bei 1550 °C. Bei diesem Schlicker musste der Mahlprozess frühzeitig abgebrochen werden, was schließlich zu einem erhöhten Porositätswert führte.

Diese Erkenntnisse zeigten, wie wichtig das korrekte Einhalten des Mahlprozesses war, um reproduzierbare Proben herzustellen. Die in Tabelle 31 fett gedruckten Chargen wurden alle identisch homogenisiert. Dabei betrug die Mahldauer jeweils exakt 24 h, zudem wurde immer die gleiche Menge an Mahlkugeln und dieselbe Rotationsgeschwindigkeit verwendet. Wie man in Abbildung 54 sehen kann, passen die erhaltenen Porositätswerte für die drei verwendeten Sintertemperaturen gut zusammen und es ist eine Linearität herauszulesen. Beim Gelcast-Verfahren wurde von Beginn weg darauf geachtet, dass der Mahlprozess für alle Gelcast-Schlicker gleich gehalten wurde, wodurch die Ergebnisse der Porositätsbestimmung sehr zufriedenstellend ausfielen.

Eine zweite Fehlerquelle könnte auch der Hochtemperatur-Graphitofen darstellen. Die Temperaturmessung während des Sinterprogramms erfolgte berührungslos mit Hilfe eines Pyrometers. Die Messeinrichtung muss exakt ausgerichtet sein, um die vorherrschende Temperatur im Tiegel, in dem die Proben liegen, genau angeben zu können. Stimmt die Aufzeichnung mit der tatsächlichen Temperatur nicht überein, kann das massive Auswirkungen für die partielle Sinterung haben. Ein Temperaturunterschied von 50 °C führt zu einem Porositätsunterschied von fast 5 % im Fall der bei 1550 und 1600 °C gesinterten Proben. Man sieht also, dass die partielle Sinterung ein sehr sensibler Prozess ist. Aus diesem Grund wurde während jeder Sinterung die Pyrometerführung kontrolliert, um einen Messfehler möglichst auszuschließen.

6.3. Vergleich der Herstellungsmethoden

Über beide Herstellungsverfahren konnten tubuläre Proben hergestellt werden. Nun stellt sich die Frage, inwiefern sich die Proben der beiden Methoden unterscheiden hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit, Mikrostruktur und Permeabilitätswerte. Außerdem wird der Weg vom Pulver zur fertig gesinterten Probe genauer unter die Lupe genommen und der Aufwand für beide Methoden miteinander verglichen.

Der erste Unterschied der zwei Verfahren ist die verwendete Gießform. Pro hergestellter Gipsform musste ein Zeitaufwand von ca. 6 Stunden in Anspruch genommen werden. Der große Vorteil dieser Formen lag daran, dass bis zu 20 Proben problemlos mit einer Form hergestellt werden konnten, ohne dass die Probenbeschaffenheit grob darunter gelitten hat. Die Herstellung einer PDMS-Gießform für das Gelcast-Verfahren nahm aufgrund des Aushärtungsprozesses einen Tag in Anspruch. Die Wiederverwendung der Gelcast-Formen war im Vergleich zu den Gipsformen weniger zufriedenstellend, da die Probenbeschaffenheit schon ab dem dritten Mal Gießen in dieselbe Form nachgelassen hat. Vor allem Blasen an der Oberfläche der Proben wurden bei mehrmaliger Verwendung einer Form vermehrt beobachtet, was vermuten lässt, dass die Qualität der Oberfläche der Gießform unter den Einflüssen der Schlickerzusammensetzung und Temperatur verringert wurde und die Oberfläche womöglich versprödete, sich aufraute und schließlich Mikrorisse entstanden sind, welche die Blasenbildung förderten. Des Weiteren wurde für die Herstellung der Silikonformen ein Teflonstift als Negativ verwendet. Die Form des Teflonstifts wurde maschinell gefräst. Auf den ersten Blick wirkten die Proben glatt, jedoch konnte man unter dem REM beobachten, dass die äußere Oberfläche einer jeden Gelcast-Probe feine Rillen aufwies. Diese entsprachen dem exakten Abgleich der Oberfläche des Teflonstifts, welche auf den Fräsprozess zurückzuführen waren. Es ist davon auszugehen, dass diese feinen Rillen die Blasenbildung zusätzlich förderten. In Abbildung 55 b) kann man sehr gut die einzelnen Rillen an der Oberfläche einer Gelcast-Probe erkennen.

Mittels der Gelcast-Gießform konnten jedoch für alle Grünkörper idente Wandstärken generiert werden, da die Probe ein Abgleich der Form darstellt und die Schwindung während der Trocknung für alle Proben gleich groß war.

In Abbildung 55 a) ist zum Vergleich die äußere Probenoberfläche einer bei 1600 °C gesinterten Slipcast-Probe dargestellt. Man kann leichte Unebenheiten erkennen, welche auf Unregelmäßigkeiten der Gipsoberfläche zurückzuführen sind.

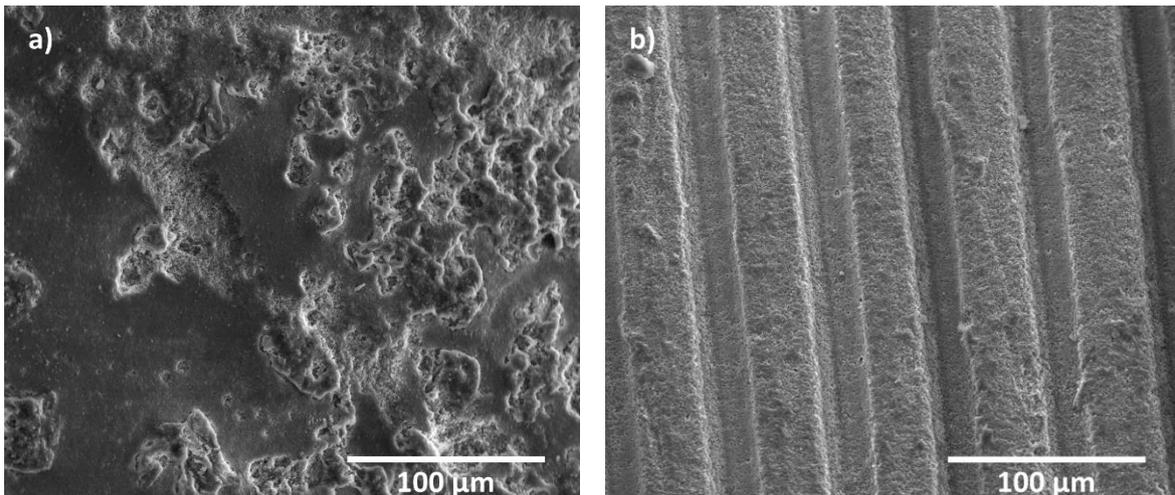


Abbildung 55: Äußere Oberfläche – a) einer Slipcast-Probe (SC_5_1600); b) einer Gelcast-Probe (GC_5_1500)

Für die Slipcast-Proben wurde die Scherbenbildungsrate ermittelt und anhand dieser die erforderliche Gießzeit bestimmt. Die Verweilzeit des Schlicker in der Gipsgießform wurde auf 70 Sekunden festgelegt und es wurde eine durchschnittliche Wandstärke von $1,8 \pm 0,2$ mm erhalten. Das heißt, im Vergleich zum Gelcast-Verfahren variierten die Schichtdicken der Slipcast-Proben leicht. Um die Abweichungen der Dicke möglichst gering zu halten, wurden die Gipsformen vor dem Gießen bei 50 °C für 2 Stunden getrocknet um etwaige Restfeuchte aus einem vorangegangenen Probenguss zu entfernen und so den Gips wieder zu regenerieren. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die Proben nicht zu früh entformt wurden, da sonst die Gefahr bestand, dass durch Anhaftung der äußeren Probenschicht am Gips sich die Gipsoren verschließen hätten können und dies schließlich für die nächste Probe hinsichtlich der Scherbenbildung negative Auswirkungen gehabt hätte. Trotz aller Bemühungen, den Gips möglichst zu schonen, ließ die Saugfähigkeit mit fortschreitender Benützung allmählich nach, wodurch sich die Wandstärken bei gleichbleibender Verweilzeit des Schlickers verringerten. Durch leichte Erhöhung der Verweilzeit wurde versucht die Schichtdicke möglichst konstant zu halten.

Es wurde des Weiteren ein leichter Gradient für die Schichtdicke bei den Slipcast-Proben beobachtet. Am unteren Ende lag eine etwas größere Wandstärke vor im Vergleich zum oberen Ende. Dieser Gradient entstand während des Gießens. Der Schlicker wurde zentriert in die Form gegossen und vorsichtig bis zur Gießöffnung aufgefüllt. Dadurch verlängerte sich die Verweilzeit im unteren Bereich der Form im Vergleich zum oberen Bereich bei der Gießöffnung, wodurch die Scherbendicke von unten nach oben stetig abnahm. Um das Ausmaß dieses Gradienten zu minimieren, musste rasch gegossen werden, ohne die Innenwände der Gipsform zu treffen.

Die Si_3N_4 -Quelle, die Quellen der Sinterhilfsmittel sowie das verwendete Dolapix A88 als Dispergierhilfsmittel waren für beide Verfahren ident. Für das Gelcast-Verfahren wurden zusätzlich Gelierungsreagenzien verwendet, und der Feststoffgehalt lag bei dieser Methode bei 45 Vol% und beim Slipcasting bei 36 Vol%. Aufgrund des erhöhten Feststoffgehalts beim Gelcasting und der daraus resultierenden hohen Viskosität musste ein längerer Mahlprozess aufgewendet werden im Vergleich zum Slipcast-Verfahren. Allerdings kam es vor allem zu Beginn der Probenherstellung beim Slipcasting zu unterschiedlichen Porositätswerten bei Verwendung derselben Sintertemperatur, was wie schon zuvor berichtet, am Mahlprozess liegen konnte, der zum Teil länger bzw. kürzer als 24 Stunden ausfiel. Außerdem wurde vermutet, dass die Partikel im niedrig viskosen Schlicker sensibler auf den Mahlprozess reagierten und das Zermahlen nach 24 Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen war. Diese Unregelmäßigkeiten wurden bei den Gelcast-Proben nicht beobachtet. Obwohl die Mahldauer um das Vierfache länger war und zudem kleinere Mahlkugeln nach 48 Stunden eingesetzt wurden, machte es den Anschein, dass die Partikel im hoch viskosen Schlicker vollständig auf eine einheitliche Größe zermahlen wurden und dadurch womöglich auch keine Unterschiede hinsichtlich der Porositätswerte entstanden.

Beim Gelcast-Verfahren musste im Vergleich zum Slipcasting zusätzlich ein Entbinderungsschritt durchgeführt werden, um das ausgehärtete Polymer wieder zu entfernen. Der nach dem Entbindern zurückbleibende poröse Bräunling war aufgrund seiner Struktur besonders fragil und es musste mit höchster Sorgfalt weitergearbeitet werden. Die Slipcast-Grünlinge wiesen eine stabilere Form auf, was die Handhabbarkeit deutlich vereinfachte und es konnte direkt nach der Trocknung gesintert werden. Der Sinterprozess lief für beide Verfahren ident ab.

Vergleicht man die Mikrostruktur der Proben der zwei Verfahren, erkennt man, dass sich die Ergebnisse für die Porenöffnungsradien und die Porenvolumina, welche nochmals in Tabelle 32 zusammengefasst sind, bei gleicher Sintertemperatur unterscheiden. Die Werte der Gelcast-Proben fallen etwas höher aus als jene der Slipcast-Proben. Dies spiegelt sich auch in den Porositätswerten in Tabelle 29 wider. Bei höheren Sintertemperaturen schrumpfen die Proben stärker wodurch sich die Porenvolumina verkleinern. Gleichzeitig vergrößert sich der Porenöffnungsradius aufgrund des größeren Kornwachstums. Die erhöhten Werte der Gelcast-Proben könnten auf das Herstellungsverfahren zurückzuführen sein. Beim Slipcasting werden die Partikel aufgrund der Kapillarwirkung des Gipses an die Wand gesaugt wobei sich die bildende Keramikschicht verdichtet. Im Gegensatz dazu werden beim Gelcasting die Keramikpartikel fein verteilt im aushärtenden Polymer eingebettet. Während der Entbinderung wird das Polymer wieder entfernt, wodurch ein fragiler Bräunling entsteht, dessen Partikel über schmale Brücken zusammengehalten werden und dessen daraus resultierende Poren größer sind als die der

Grünkörper aus dem Slipcast-Verfahren. Aus diesem Grund dürfte die Verdichtung der Gelcast-Proben während der Sinterung um eine Spur langsamer vorstattengehen, wodurch die Porosität schließlich um eine Spur höher ausfällt.

Tabelle 32: Vergleich der Porenöffnungsradien und Porenvolumina der Proben beider Verfahren

Gelcasting		
Probe	Porenöffnungsradius (μm)	Porenvolumen (cm^3/g)
GC_5_1500	0,09	0,218
GC_5_1550	0,10	0,188
GC_5_1600	0,13	0,157
Slipcasting		
Probe	Porenöffnungsradius (μm)	Porenvolumen (cm^3/g)
SC_5_1500	0,08	0,182
SC_5_1550	0,08	0,166
SC_5_1600	0,09	0,120

In Abbildung 56a-d sind die Aufnahmen der Bruchflächen der Gelcast- sowie der Slipcast-Proben, welche über das REM gemacht wurden, zum Vergleich nochmals gegenübergestellt. Alle Proben wiesen eine offenporöse Struktur auf, was für die Anwendung als Membran vorausgesetzt wurde. Außerdem waren keine nadelförmigen Körner im Gefüge der Proben erkennbar, welche auf umgewandeltes β - Si_3N_4 hindeuten.

In Abbildung 56a ist das Gefüge einer bei 1500 °C gesinterten Slipcast-Probe dargestellt, Abbildung 56b zeigt das Gefüge einer Gelcast-Probe, die bei der gleichen Temperatur gesintert wurde. Auf den ersten Blick sind die Gefüge der zwei unterschiedlich hergestellten Proben nahezu gleich. Wenn man die Abbildungen jedoch genauer begutachtet, macht es den Anschein, dass die Slipcast-Probe punktuelle Anhäufungen an aufgeschmolzenen Phasen des Systems SiO_2 Al_2O_3 - Y_2O_3 , welche während der Sinterung entstehen, aufweist, wohingegen die Gelcast-Probe einen homogenen Eindruck macht. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass sich während des Slipcasting die Keramikpartikel des Schlickers wegen der Kapillarwirkung des Gipses und aufgrund unterschiedlicher Teilchengrößen der Komponenten in gewissen Bereichen bevorzugt ablagern, wodurch an manchen Stellen mehr an Al_2O_3 und Y_2O_3 vorliegt. Außerdem ist davon auszugehen, dass die Partikel nach dem Slipcasting enger in Kontakt stehen, da die Partikel in der bildenden Keramikschicht an der Gipswand komprimiert werden. Beim Gelcasting dürfte das Einbetten der keramischen Partikel in den Polymer eine gute homogene Verteilung der einzelnen Komponenten bewahren. Nach der Entbinderung liegen die Keramiktteilchen aufgelockerter im Gerüst vor und berühren sich weniger untereinander, wodurch der Bräunling fragiler ist als der Slipcast-Grünling.

Die nächsten zwei Abbildungen stellen Proben dar, die bei 1600 °C gesintert wurden. Bei Abbildung 56c handelt es sich um eine Slipcast-Probe und Abbildung 56d zeigt das Gefüge einer Gelcast-Probe. In diesen zwei Gefügebildern sind die Partikel bereits um eine Spur größer im Vergleich zu denen in Abbildung 56a und 56b, da die erhöhte Sintertemperatur zu verstärktem Kornwachstum führte. Außerdem ist zu erkennen, dass bei der Slipcast-Probe in Abbildung 56c die Bereiche, in denen vermehrt Phasen aufgeschmolzen sind, ausgeprägter vorliegen im Vergleich zur Slipcast-Probe die bei 1500 °C gesintert wurde. Die Gelcast-Probe in Abbildung 56d wiederum weist so gut wie keine größeren Anhäufungen von erstarrter Mischkristallschmelze auf.

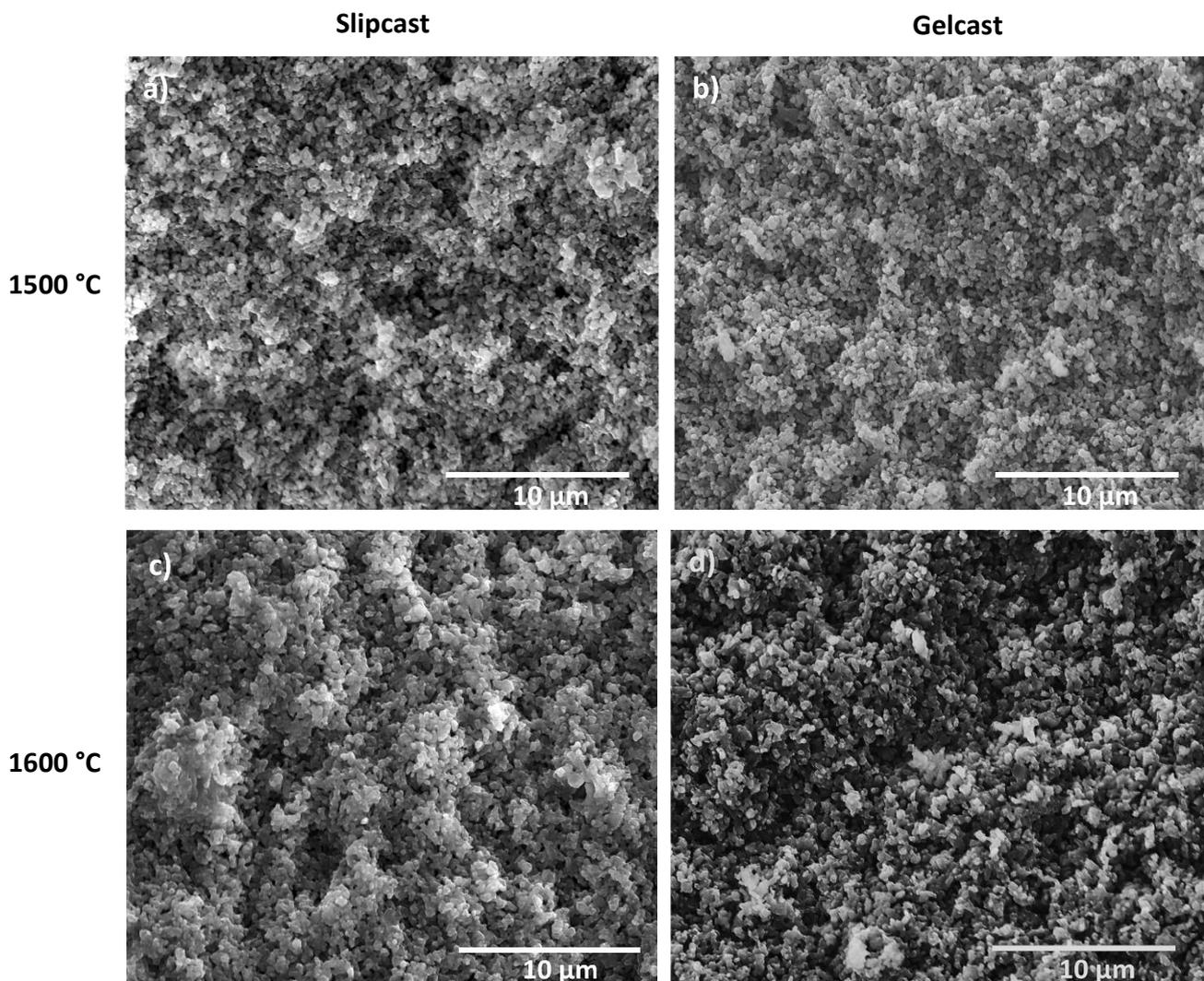


Abbildung 56: Vergleich der REM-Gefügebildungen der Slip- und Gelcast-Proben – a) SC_5_1500; b) GC_5_1500; c) SC_5_1600; d) GC_5_1600

In Abbildung 57a und 57b sieht man nochmals einen Vergleich der Gefüge einer Slipcast- und einer Gelcast-Probe, die jeweils bei 1550 °C gesintert wurden. Hier erkennt man sehr deutlich die zusammengeschmolzenen Bereiche der Slipcast-Probe. Bei der Gelcast-Probe treten diese Zonen

in einem kleineren Maßstab auf, was zum einen auf eine bessere Verteilung der Sinterhilfsmittel und zum anderen auf einen geringeren Kontakt der einzelnen Partikel untereinander zurückzuführen ist.

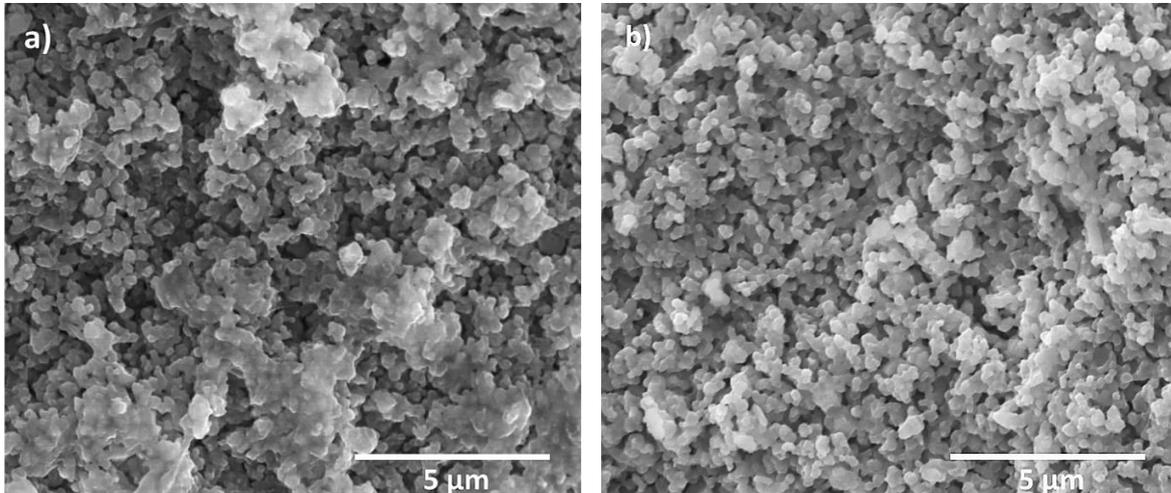


Abbildung 57: Vergleich der REM-Gefügeaufnahmen der bei 1550 °C gesinterten Slip- und Gelcast-Proben – a) SC_5_1550; b) GC_5_1550

Interessant ist nun auch die Gegenüberstellung der Permeabilitätswerte der Proben der unterschiedlichen Herstellungsmethoden. Abbildung 49 (siehe Abschnitt 5.2.3.) zeigt typische Durchflusskurven der porösen Gelcast-Proben für die drei verwendeten Sintertemperaturen. Wie man sieht, nimmt der Durchfluss mit steigender Druckdifferenz zu. Des Weiteren weisen die Proben die bei 1500 °C gesintert wurden, und somit die niedrigsten Porositätswerte haben, höhere Durchflusswerte auf, welche sich mit zunehmender Druckdifferenz immer stärker von den anderen zwei Kurven abheben. Außerdem ist zu erkennen, dass ein nichtlinearer Zusammenhang vorliegt, der vor allem bei erhöhter Druckdifferenz aufgrund turbulenter Strömungen in der Probe deutlicher ausgeprägt ist. Dieser Effekt wird in der Darcy-Forchheimer-Gleichung für kompressible Fluide berücksichtigt, weshalb diese Formel zur Berechnung der Permeabilität der Proben herangezogen wurde.

In Abbildung 58 sind die Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Slipcast- sowie der Gelcast-Proben jeweils für die verwendete Sinteremperatur graphisch zusammengefasst und gegenübergestellt. Bei den Slipcast-Proben wurden nur diejenigen herangezogen, bei denen die Schlickerchargen mit der korrekten Einhaltung der Mahldauer von 24 h hergestellt wurden.

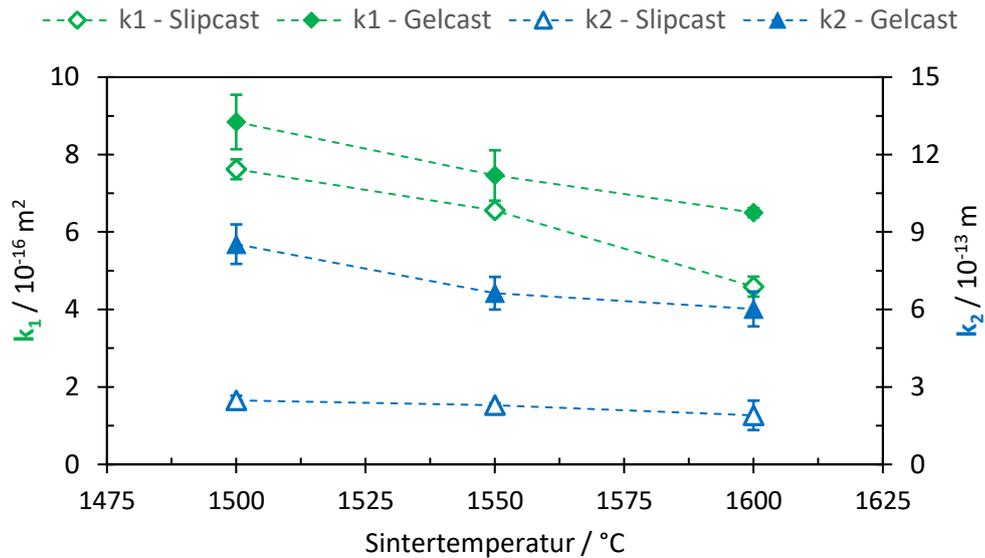


Abbildung 58: Permeabilitätswerte k_1 und k_2 der Slipcast- sowie der Gelcast-Proben

Die Permeabilitätswerte k_1 und k_2 liegen bei den Gelcast-Proben höher im Vergleich zu denen der Slipcast-Proben. Diese Ergebnisse korrelieren auch mit den Porositätswerten der Proben. Außerdem sieht man im Diagramm auch sehr gut den Abfall der Permeabilität in Richtung höherer Sinteringtemperatur und somit zu niedrigeren Porositätswerten.

Obwohl die Slipcast- und Gelcast-Proben, welche bei 1550 °C gesintert wurden, mit 36,8 bzw. 36,9 % nahezu idente Porositätswerte haben, schaut es bei deren Permeabilitätsdaten um eine Spur anders aus. Man sieht, dass die Gelcast-Proben trotz gleicher Porosität eine bessere Permeabilität aufweisen. Dies könnte sich wiederum mit den Gefügen der Proben erklären lassen. Bei den Slipcast-Proben konnten im Gegensatz zu den Gelcast-Proben vermehrt größer zusammengeschozene Bereiche im Gefüge auffindig gemacht werden. Diese größeren Bereiche erscheinen weniger durchlässig, wodurch sich stärkere Turbulenzen in der Probe ausbilden können was in weiterer Folge zu einer etwas schlechteren Permeabilität führt.

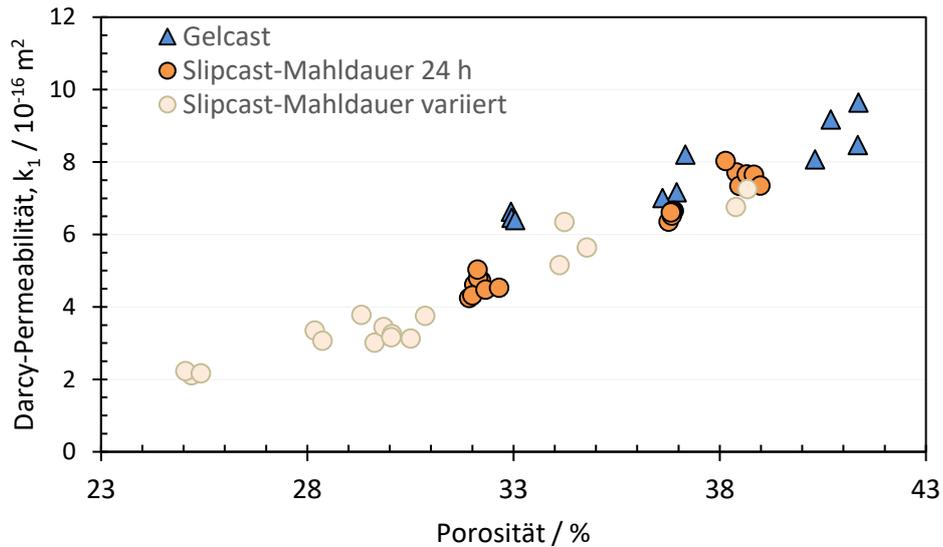


Abbildung 59: Permeabilitätswert k_1 aller gemessenen Proben in Abhängigkeit der Porosität

In Abbildung 59 sind die Permeabilitätswerte aller gemessenen Proben gegen die Porosität aufgetragen. Bei den blauen Datenpunkten handelt es sich um die Gelcast-Proben. Die orangenen Punkte stellen die Slipcast-Proben dar, welche während der Herstellung exakt 24 h gemahlen wurden. Die hellen eingezeichneten Punkte sind die restlichen Slipcast-Proben, bei denen die Dauer des Mahlprozesses nicht eingehalten werden konnte.

Wie man gut erkennen kann, steigt die Permeabilität in etwa linear mit ansteigender Porosität der Proben. Je geringer die Porosität, desto schlechter ist die Durchlässigkeit. Die Gelcast-Proben erzielten bei Verwendung der gleichen Sintertemperaturen höhere Porositätswerte und dementsprechend auch höhere Permeabilitätswerte im Vergleich zu den Slipcast-Proben.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Gießverfahren zur Herstellung offenporöser, auf Siliziumnitrid basierender Strukturen mit tubulärer Geometrie demonstriert, mit dem Ziel, poröse, nichtoxidische Keramikmaterialien zu erzeugen, welche auf den Gebieten membranbasierter Trennung, Katalyse oder Filtration ihre Anwendung finden.

Sowohl das Slip- als auch das Gelcasting eigneten sich zur Herstellung defektfreier, tubulärer Strukturen aus Si_3N_4 . Während sich die erste Methode als sehr geeignet für die einfache Erzeugung von röhrenförmigen Strukturen erwiesen hat, zum Beispiel als Trägerstrukturen für Membranen oder Katalysatoren, ermöglicht letztere Methode eine noch höhere Flexibilität hinsichtlich der erhältlichen Geometrien. Dies erleichtert die Erzeugung von Materialien für zukünftige Anwendungen mit besonderen Formerfordernissen, wie beispielsweise komplex geformten Filtern.

Das Slipcasting ist ein sehr robustes und effizientes Verfahren. Eine Gipsform konnte bis zu 20 Mal verwendet werden, ohne dass die Probenbeschaffenheit darunter gelitten hat. Die gewünschten Wandstärken waren hingegen schwieriger zu kontrollieren, konnten aber anhand der ermittelten Scherbenbildungsrate und durch zentriertes und rasches Gießen gut eingestellt werden. Beim Gelcasting hatten alle Proben idente Wandstärken, welche durch die Silikonform und den Paraffinstab vorgegeben wurden. Mit einer Silikongießform waren im Vergleich zum Slipcasting nur drei Gießvorgänge möglich, da die Beschaffen nach weiteren Gießprozessen stetig nachließ und es vermehrt zur Blasenbildung an der Oberfläche der Proben kam, welche aller Voraussicht nach durch Mikrorissen und Unebenheiten in der Silikonform erzeugt wurden.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass vergleichbare Porenstrukturen und somit vergleichbare Durchlässigkeitseigenschaften sowohl durch konventionelles Slipcasting als auch durch Gelcasting realisierbar sind. Die Porosität konnte gezielt mittels partieller Sinterung – je nach verwendeter Temperatur im Bereich von 1500-1600 °C – zwischen 32 bis 41 % eingestellt werden und entspricht sehr gut dem gesetzten Ziel von 30 bis 40 %. Dabei wiesen die Gelcast-Proben im Vergleich zu den Slipcast-Proben leicht erhöhte Porenöffnungsradien und größere Porositätswerte bei gleicher Sintertemperatur auf, was auf die unterschiedliche Dichte der Gelcast-Proben im Braunzustand und der Grünkörper der gegossenen Slipcast-Proben vor dem Sinterprozess zurückzuführen war. Hinsichtlich linearer Schwindung während der Sinterung wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Slip- und Gelcast-Proben beobachtet. Bei 1500 °C Sintertemperatur lagen die Werte bei ca. 7 %.

Für die Slipcast-Proben konnte mittels C-Ring-Test die Festigkeit bestimmt und statistisch ausgewertet werden. Selbst die Proben mit der höchsten Porosität von ca. 39 % wiesen eine C-Ring-Festigkeit von rund 100 MPa auf. Dieser Wert stellt eine gute Basis für Gerüststrukturen für Membrananwendungen dar, welche der Membranoberfläche eine ausreichend hohe Festigkeit verleihen müssen, um der über die gesamte Membran aufgetragenen Druckdifferenz und dadurch induzierten Spannung zu widerstehen.

Die Festigkeit der Gelcast-Proben konnte aufgrund der geringeren Anzahl nicht ermittelt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich die Festigkeitswerte in einem ähnlichen Bereich bewegen wie die der Slipcast-Proben, da sich die Porenstrukturen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Um diese Vermutungen zu bestätigen, müssten allerdings noch weitere Messungen durchgeführt werden.

Bezüglich der partiellen Sinterung konnte beobachtet werden, dass diese Art der Porositätseinstellung sehr sensibel auf Abweichungen von Prozessparametern reagiert. Gerade zu Beginn der ersten Versuche wichen die Porositätswerte einzelner Slipcast-Probenchargen, welche bei derselben Temperatur gesintert wurden, voneinander ab. Als mögliche Fehlerquellen konnten zum einen der Mahlprozess, welcher anfänglich für einzelne Chargen variierte, und zum anderen das angebrachte Pyrometer am Hochtemperatur-Graphitofen erörtert werden.

Durch eine kürzere bzw. längere Mahldauer kann sich die Partikelgrößenverteilung in der Suspension verändern, was schließlich zu einem anderen Sinterverhalten führen kann. Beim Pyrometer bereitete die exakte Ausrichtung teilweise Schwierigkeiten, wodurch Messungenauigkeiten nicht auszuschließen waren. Wie anhand des Dilatometrieversuches gezeigt werden konnte, wirken sich bei der partiellen Sinterung geringe Temperaturabweichungen bereits erheblich auf die Verdichtung der Proben aus, wodurch es zu größeren Porositätsunterschieden kommen kann. Durch exakte Einhaltung der Mahldauer und Ausrichtung des Pyrometers konnte die Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Porositätseinstellung deutlich optimiert werden.

Anhand von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Menge an verwendeten Sinterhilfsmitteln – Aluminiumoxid und Yttriumoxid – eine entscheidende Rolle für die Verdichtung der Proben spielt. Die keramischen Suspensionen wurden schließlich alle mit je 2,5 wt% Al_2O_3 und Y_2O_3 bezogen auf die Si_3N_4 -Beladung hergestellt, was sich für die partielle Sinterung als ein gutes Mischverhältnis erwiesen hat. Aufgrund des vorhandenen Systems SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 kommt es bereits bei Temperaturen ab 1400 °C zur Ausbildung einer Flüssigphase, welche die Verdichtung beim Sinterprozess begünstigt. Außerdem kann es laut Theorie neben der intergranularen Glasphasenbildung auch zu „SiAlON“-Mischkristallbildungen kommen. Mittels

EDX könnten die einzelnen Phasen im Gefüge der Proben genauer analysiert werden. Außerdem würde eine XRD-Analyse Aufschluss geben, ob sich β - Si_3N_4 gebildet hat, was über die REM-Aufnahmen nicht zu erkennen war.

Mit dem verwendeten feinen Siliciumnitrid-Ausgangspulver und der angestrebten maximalen Porosität von rund 40 %, wurden mittels der verwendeten kolloidalen Verarbeitungstechniken Permeabilitäten im Bereich von 10^{-15} m^2 erhalten. Auch hier lieferten die Gelcast-Proben um eine Spur bessere Permeabilitätswerte als die Slipcast-Proben, was sich wiederum in den erhöhten Porositätswerten widerspiegelt.

Für Anwendungen, die höhere Fluiddurchsätze erfordern, ist ein weiteres Anpassen der Porenstruktur (z.B. eine Erhöhung des Porenöffnungsdurchmessers), um höhere Permeabilitätswerte zu erreichen, durch Variation von Ausgangsmaterialien oder Sinterparametern möglich. Wichtig ist jedoch, dass die Gesamtporosität nicht weiter erhöht wird, da sonst die mechanische Festigkeit wiederum darunter leiden würde. Es könnte zum Beispiel ein größeres Si_3N_4 -Pulver verwendet werden, um eine Erhöhung des Porenöffnungsdurchmessers zu erwirken. Größeres Pulver führt allerdings auch zu einer schlechteren Oberflächenqualität, ein wichtiger Faktor vor allem in der Membrantechnologie. Versuche, diesen Kompromiss durch Modifizierung anderer Prozessparameter wie der Partikelform zu erreichen, sind derzeit im Gange. Zudem können neue Sinterhilfsmittel-Verhältnisse getestet sowie die Gesamtmenge variiert werden.

Literaturverzeichnis

1. **Messing, Gary L. and Stevenson, Adam J.** Toward pore-free ceramics. *Science*. 2008, Vol. 322, 5900, pp. 383-384.
2. **Colombo, Paolo.** In praise of pores. *Science*. 2008, Vol. 322, 5900, pp. 381-383.
3. **Scheffler, Michael and Colombo, Paolo.** *Cellular ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. p. 645.
4. **Green, David J. and Colombo, Paolo.** Cellular Ceramics: Intriguing Structures, Novel Properties, and Innovative Applications. *MRS Bulletin*. April 2003, Vol. 28, 4, pp. 296-300.
5. **Schüth, Ferdi.** Engineered Porous Catalytic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2005, 35, pp. 209-238.
6. **Yuan , Zhong-Yong and Su, Bao-Lian.** Insights into hierarchically meso–macroporous structured materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2006, 16, pp. 663-677.
7. **Colombo, Paolo.** Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2006, Vol. 364, 1838, pp. 109–124.
8. **Studart, André R.; Gonzenbach, Urs T.; Tervoort, Elena; Gauckler, Ludwig J.** Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, Vol. 89, 6, pp. 1771–1789.
9. **Colombo, Paolo.** Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, Vol. 28, 7, pp. 1389-1395.
10. **Takahashi, Minoru; Menchavez, Ruben L.; Fuji, Masayoshi; Takegami, Hiroaki.** Opportunities of porous ceramics fabricated by gelcasting in mitigating environmental issues. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, Vol. 29, 5, pp. 823-828.
11. **Kumar, B. V. Manoj and Kim, Young-Wook.** Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010, Vol. 11, 4 (044303).
12. **Colombo, Paolo, Vakifahmetoglu, Cekdar and Costacurta, Stefano.** Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. *Journal of Materials Science*. 2010, Vol. 45, 20, pp. 5425–5455.
13. **International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division.** Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1994, Vol. 66, 8, pp. 1739–1758.
14. **Zdravkov, Borislav D.; Cermak, Jiri; Sefara, Martin; Janku, Josef.** Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*. 2007, Vol. 5, 2, pp. 385–395.
15. **Ohji, T. and Fukushima, M.** Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*. 2012, Vol. 57, 2, pp. 115-131.

16. **Everett, D. H. and IUPAC.** Manual of Symbol and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units, Appendix, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I. *Pure Appl. Chem.* 1972, Vol. 31, 4, pp. 579-638.
17. **Adler, J.** Ceramic Diesel Particulate Filters. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005, Vol. 2, 6, pp. 429–439.
18. **Shyam, A.; Lara-Curzio, E.; Watkins, T. R.; Parten, R. J.** Mechanical Characterization of Diesel Particulate Filter Substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, Vol. 91, 6, pp. 1995–2001.
19. **Pyzik, A. J. and Li, C. G.** New Design of a Ceramic Filter for Diesel Emission Control Applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005, Vol. 2, 6, pp. 440–451.
20. **Wakita, M.** Application and development in the future of ceramic membrane. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 2010, Vol. 45, pp. 796–800.
21. **Taslicukur, Z., Balaban, C. and Kuskonmaz, N.** Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene. *Journal of the European Ceramic Society.* 2007, Vol. 27, pp. 637–640.
22. **Zhang, Y.; Yu, J.; Chen, S.; Wan, S.** Wastewater treatment using bioreactor with dual functional ceramic membrane. *Int. J. Environ. Pollut.* 2009, Vol. 38, 3, pp. 318–327.
23. **Le Guéhennec, L., Layrolle, P. and Daculsi, G.** A review of bioceramics and fibrin sealant. *European Cells and Materials.* 2004, Vol. 8, pp. 1-11.
24. **Suzuki, T.; Hasan, Z.; Funahashi, Y.; Yamaguchi, T.; Fujishiro, Y.; Awano, M.** Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells. *Science.* 2009, Vol. 325, 5942, pp. 852-855.
25. **Litovsky, Efim Ya. and Shapiro, Michael.** Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 1, refractories and ceramics with porosity below 30%. *Journal of the American Ceramic Society.* 1992, Vol. 75, 12, pp. 3425-3439.
26. **Litovsky, Efim, Shapiro, Michael and Shavit, Arthur.** Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%. *Journal of the American Ceramic Society.* 1996, Vol. 79, 5, pp. 1366–1376.
27. **Twigg, Martyn V. and Richardson, James T.** Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, Vol. 46, pp. 4166-4177.
28. **Kikkinides, E. S.; Stoitsas, K. A.; Zaspalis, V. T.; Burganos, V. N.** Simulation of structural and permeation properties of multi-layer ceramic membranes. *Journal of Membrane Science.* 2004, Vol. 243, pp. 133–141.
29. **Amanipour, M.; Ganji Babakhani, E.; Zamanian, A.; Heidari, M.** Synthesis of a Multilayer Ceramic Membrane Used for Hydrogen Separation at High Temperature. *Journal of Petroleum Science and Technology.* 2011, Vol. 1, 2, pp. 30-34.

30. **Luyten, J.; Cooymans, J.; Smolders, C.; Vercauteren, S.; Vansant, E. F.; Leysen, R.** Shaping of Multilayer Ceramic Membranes by Dip Coating. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997, Vol. 17, pp. 273-279.
31. **Biesheuvel, Maarten P. and Verweij, Henk.** Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. *Journal of Membrane Science*. 1999, Vol. 156, pp. 141-152.
32. **Biesheuvel, P. M.; Breedveld, V.; Higler, A. P.; Verweij, H.** Graded Membrane Supports produced by Centrifugal Casting of a Slightly Polydisperse Suspension. *Chem. Eng. Sci.* 2001, Vol. 56, pp. 3517-3525.
33. **Gauckler, L. J.; Waeber, M. M.; Conti, C.; Jacob-Dulier, M.** Ceramic Foam For Molten metal Filtration. *Journal of Metals*. 1985, Vol. 37, 9, pp. 47-50.
34. **Colombo, P., Bernardo, E. and Biasetto, L.** Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004, Vol. 87, 1, pp. 152-154.
35. **Hotta, Y., Alberius, P. C. A. and Bergström, L.** Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, Vol. 13, 3, pp. 496-501.
36. **Bouler, J.-M.; Trécant, M.; Delécrin, J.; Royer, J.; Passuti, N.; Daculsi, G.** Macroporous Biphase Calcium Phosphate Ceramics: Influence of Five Synthesis Parameters on Compressive Strength. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1996, Vol. 32, 4, pp. 603-609.
37. **Fitzgerald, T. J. and Mortensen, A.** Processing of Microcellular SiC Foams. 1. Curing Kinetics of Polycarbosilane in Air. *Journal Of Materials Science*. 1995, Vol. 30, 4, pp. 1025-1032.
38. **Fitzgerald, T. J., Michaud, V. J. and Mortensen, A.** Processing of Microcellular Sic Foams. 2. Ceramic Foam Production. *Journal Of Materials Science*. 1995, Vol. 30, 4, pp. 1037-1045.
39. **Colombo, P. and Bernardo, E.** Macro- and Micro-Cellular Porous Ceramics from Pre-ceramic Polymers. *Composites Science and Technology*. 2003, Vol. 63, 16, pp. 2353-2359.
40. **Gonzenbach, U. T.; Studart, A. R.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J.** Ultrastable particle-stabilized foams. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006, Vol. 45, 21, pp. 3526-3530.
41. **Jackson, G. and Meredith, W.** *Inorganic Foams*. US 4547469 A 15 October 1985.
42. **Langguth, K.** Preparation of macro-porous SiC-Al₂O₃ composites with polysilanes and polycarbosilanes. *Ceramics International*. 1995, Vol. 21, 4, pp. 237-242.
43. **Colombo, P. and Modesti, M.** Silicon Oxycarbide Foams from a Silicone Pre-ceramic Polymer and Polyurethane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999, Vol. 14, 1, pp. 103-111.
44. **Colombo, P.; Gambaryan-Roisman, T.; Scheffler, M.; Buhler, P.; Greil, P.** Conductive ceramic foams from pre-ceramic polymers. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, Vol. 84, 10, pp. 2265-2268.

45. **Colombo, P. and Modesti, M.** Silicon Oxycarbide Ceramic Foams from a Preceramic Polymer. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, Vol. 82, 3, pp. 573–578.
46. **Nangrejo, M. R., Bao, X. and Edirisinghe, M. J.** Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, Vol. 20, 11, pp. 1777-1785.
47. **Gambaryan-Roisman, T.; Scheffler, M.; Buhler, P.; Greil, P.** Processing of ceramic foam by pyrolysis of filler containing phenylmethyl polysiloxane precursor. *Ceramic Transactions*. 2000, Vol. 108, pp. 121-130.
48. **Gambaryan-Roisman, T.; Scheffler, M.; Takahashi, T.; Buhler, P.; Greil, P.** Formation and Properties of Poly(siloxane) Derived Ceramic Foams. [book auth.] Prof. Dr. G. Müller. *Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear, Volume 12*. Frankfurt: DGM : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, pp. 247-251.
49. **Pantano, C. G., Singh, A. K. and Zhang, H.** Silicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999, Vol. 14, 1, pp. 7–25.
50. **Greil, P.** Active filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995, Vol. 78, 4, pp. 835–848.
51. **Zeschky, J.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J.; Jason Lo, S. H.; Kummer, B.; Scheffler, M.; Greil, P.** Preceramic polymer derived cellular ceramics. *Composites Science and Technology*. 2003, Vol. 63, 16, pp. 2361-2370.
52. **Fukushima, M.; Zhou, Y.; Miyazaki, H.; Yoshizawa, Y.; Hirao, K.; Iwamoto, Y.; Yamazaki, S.; Nagano, T.** Microstructural Characterization of Porous Silicon Carbide Membrane Support With and Without Alumina Additive. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, Vol. 89, 5, pp. 1523–1529.
53. **Nanjangud, S. C., Brezny, R. and Green, D. J.** Strength and Young's Modulus Behavior of a Partially Sintered Porous Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995, Vol. 78, 1, pp. 266–268.
54. **Lam, D. C. C., Lange, F. F. and Evans, A. G.** Mechanical properties of partially dense alumina from powder compacts. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, Vol. 77, 8, pp. 2113–2117.
55. **Yang, J.-F., Deng, Z.-Y. and Ohji, T.** Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb₂O₃ as sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, Vol. 23, 2, pp. 371–378.
56. **Dong, D.; Gao, J.; Liu, X.; Meng, G.** Fabrication of tubular NiO/YSZ anode-support of solid oxide fuel cell by gelcasting. *Journal of Power Sources*. 2007, Vol. 165, pp. 217–223.
57. **Bauer, W., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J. and Hausselet, H. J.** Slip casting of ceramic microcomponents. *Microsystem Technologies*. 1998, Vol. 4, pp. 125–127.
58. **Omatete, O. O., Janney, M. A. and Strehlow, R. A.** Gelcasting: A new ceramic forming process. *American Ceramic Society Bulletin*. 1991, Vol. 70, 10, pp. 1641-1649.

59. **Young, A. C.; Omatete, O. O.; Janney, M. A.; Menchhofer, P. A.** Gelcasting of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991, Vol. 74, 3, pp. 612–618.
60. **Janney, M. A.** Plastic forming of ceramics: extrusion and injection moulding. [book auth.] R. A. Terpstra, P. P. A. C. Pex and A. H. de Vries. *Ceramic Processing*. London : Chapman & Hall, 1995, pp. 174-211.
61. **Omatete, O. O., Janney, M. A. and Nunn, S. D.** Gelcasting: From Laboratory Development Toward Industrial Production. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997, Vol. 17, 2-3, pp. 407-413.
62. **Kim, S. D.; Hyun, S. H.; Moon, J.; Kim, J.-H.; Song, R. H.** Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2005, Vol. 139, 1-2, pp. 67–72.
63. **Reed, James S.** *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York : John Wiley & Sons, 1988.
64. **Lange, Fred F.** Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. *Journal of the American Ceramic Society*. 1989, Vol. 72, 1, pp. 3-15.
65. **Heinrich, J. G. and Gomes, C. M.** Introduction to Ceramics Processing. *TU Clausthal - Lecture Manuscript*. 2017.
66. **Kolaska, H. and Schulz, P.** Pulvermetallurgie der Hartmetalle. *Vorlesungsreihe Fachverband Pulvermetallurgie*. 1992, Hagen.
67. **Mostetzky, H.** Formgebung in der Keramik. Handbuch der Keramik, Gruppe I D1. Freiburg i. Brg. : Verlag Schmid GmbH, 1978, pp. 1-12.
68. **Janney, Mark A.; Nunn, Stephen D.; Walls, Claudia A.; Omatete, Ogbemi O.; Ogle, Randy B.; Kirby, Glen H.; McMillan, April D.** Gelcasting. [ed.] Mohamed N. Rahaman. *The Handbook of Ceramic Engineering*. New York : Marcel Dekker, 1998, pp. 1-15.
69. **Leo, S.; Tallon, C.; Stone, N.; Franks, G.;** Near-Net-Shaping Methods for Ceramic Elements of (Body) Armor Systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, Vol. 97, 10, pp. 3013–3033.
70. **Janney, M. A. and Omatete, O. O.** *Method for molding ceramic powders using water-based gel casting*. US 5028362 Patent, 1991.
71. **Janney, M. A. and Omatete, O.** *Method for molding ceramic powder using a water-based gelcasting process*. US 5145908 Patent, 1992.
72. **Kokabi, M., Babaluo, A. A. and Barati, A.** Gelation process in low-toxic gelcasting systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, Vol. 26, 15, pp. 3083–3090.
73. **Dhara, S., Kamboj, R. K. and Pradhan, M.** Shape forming of ceramics via gelcasting of aqueous particulate slurries. *Bulletin of Materials Science*. 2002, Vol. 25, 6, pp. 565–568.
74. **Kamboj, R. K., Dhara, S. and Bhargava, P.** Machining behaviour of green gelcast ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, Vol. 23, 7, pp. 1005–1011.

75. **Nunn, S. D. and Kirby, G. H.** Green machining of gelcast ceramic materials. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1996, Vol. 17, 3, pp. 209–213.
76. **Ziegler, G.; Heinrich, J.; Wötting, G.** Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *Journal of Materials Science*. 1987, Vol. 22, 9, pp. 3041–3086.
77. **Yeckley, R. L. and Kwon, O-H.** Silicon nitride for heat engine and bearing components. *Ceram. Technol. Int.* 1995, pp. 51-54.
78. **Hampshire, S.** Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007, Vol. 24, 1, pp. 43-50.
79. **Riley, Frank L.** Silicon Nitride and Related Materials. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, Vol. 83, 2, pp. 245-265.
80. **Lange, F. F.** The sophistication of ceramic science through silicon nitride studies. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006, 114, pp. 873-879.
81. **Hardie, D. and Jack, K. H.** Crystal Structures of Silicon Nitride. *Nature*. 1957, 180, pp. 332-333.
82. **Hampshire, S. and Jack, K. H.** The Kinetics of Densification and Phase Transformation in Nitrogen Ceramics. *Proceedings of the British Ceramic Society*. 1981, 31, pp. 37-49.
83. **Gazza, G. E.** Effect of Yttria Additions on Hot-Pressed Si₃N₄. *American Ceramic Society Bulletin*. 1975, 54, pp. 778–781.
84. **Tsuge, A., and Nishida, K.** High-Strength Hot-Pressed Si₃N₄ with Concurrent Y₂O₃ and Al₂O₃ Additions. *American Ceramic Society Bulletin*. 1978, 57, pp. 424–431.
85. **Sanders, W. A. and Miekowski, D. M.** Strength and Microstructure of Si₃N₄ Sintered with Rare-Earth Oxide Additions. *American Ceramic Society Bulletin*. 1985, 64, pp. 304–309.
86. **Thompson, D. P.** Materials Science – Cooking up Tougher Ceramics. *Nature*. 2002, 417, p. 237.
87. **Jack, K. H. and Wilson, W. I.** Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems. *Nature Physical Science*. 1972, Vol. 238, 80, pp. 28-29.
88. **Jack, K. H.** Review: SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics. *Journal of Materials Science*. 1976, 11, pp. 1135–1158.
89. **Lewis, M. H.; Powell, B. D.; Drew, P.; Lumby, R. J.; North, B.; Taylor, A. J.;** The formation of single-phase Si-Al-O-N ceramics. *Journal of Materials Science*. 1977, Vol. 12, 1, pp. 61–74.
90. **Hampshire, S.; Park, H. K.; Thompson, D. P.; Jack, K. H.** α' -sialons. *Nature*. 1978, 274, pp. 880-882.
91. **Mandal, H., Thompson, D. P. and Ekström, T.** Reversible $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sialon transformation in heat-treated sialon ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 1993, Vol. 12, 6, pp. 421-429.

92. **Camuşcu, N., Thompson, D. P. and Mandal, H.** Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sialon transformation. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 17, 4, pp. 599-613.
93. **Janney, M. A.; Omatete, O. O.; Walls, C. A.; Nunn, S. D.; Ogle, R. J.; Westmoreland, G.;** Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, Vol. 81, 3, pp. 581–591.
94. **European Standard EN 623**, Advanced technical ceramics; Monolithic ceramics – general and textural properties; Part 2: Determination of density and porosity: EN 623-2. 1993.
95. **Konegger, T., Prochaska, T. and Obmann, R.** Tubular open-porous polymer-derived ceramic structures with tailored permeability. *Poster, HTCMC-9 conference, Toronto*. 26.6.-1.7.2016.
96. **Innocentini, M., Sepulveda, P. and Ortega, F.** In: Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. [ed.] M. Scheffler and P. Colombo. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005, p. 313.
97. **Timoshenko, S. and Young, D. H.** *Engineering Mechanics*. New York : McGraw-Hill, 1940.
98. **European Standards EN 843**, Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 5: Statistical analysis: EN 843-5. 2007.
99. **Riedel , G., Bestgen, H. and Herrmann, M.** Influence of sintering additives with differing proportions of Y₂O₃/Al₂O₃ on the sintering and material properties of Si₃N₄ ceramics. *CFI. Ceramic forum international*. 1998.
100. <http://www.chemie.de/lexikon/Quarz.html> (03.06.2017). [Online]