

Keramikschäume mit hoher Stegporosität

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin (Dr.-Ing.)

von M. Sc. Kathleen Dammler
geb. am 23. April 1988 in Bautzen

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Michael Scheffler

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Prof.in Dr. rer. nat. Franziska Scheffler

Promotionskolloquium am 26. Juli 2021

„Eigentlich weiß man nur, wenn man wenig weiß; mit dem Wissen wächst
der Zweifel.“

Johann Wolfgang von Goethe, *Maximen und Reflexionen*

Kurzfassung

Seit etwa zwei Jahrzehnten werden offenzellige, nach dem Retikulatverfahren hergestellte Keramikschaüme als Trägerstrukturen für mikroporöse Aktivmaterialien diskutiert; solche Schaüme besitzen aufgrund ihres makrostrukturellen Aufbaus besondere spezifische Werkstoffeigenschaften. Hierbei spielen deren große spezifische Oberfläche und deren hohe Tortuosität eine besondere Rolle, wobei das Aufnahmepotential für Aktivkomponenten wie beispielsweise Zeolithe nicht ausgeschöpft ist. Ein Zugang zum Inneren der Hohlstege in Verbindung mit der Erhöhung der Stegporosität könnte für eine deutlich höhere Beladung mit Aktivkomponenten genutzt werden.

Mittels orientierender Untersuchungen an Aluminiumoxid-Retikulatschaümen wurde gefunden, dass sich deren Stegporosität erhöhen und ein Zugang zum Hohlsteginneren unter Zusatz ausbrennbarer Opferwerkstoffe, unter Verwendung nanoskaliger Ausgangspulver oder mittels Kombination des Retikulat-Verfahrens mit Gefrieren und Gefriertrocknung generieren lässt. In weiteren Untersuchungen der Verfahrenskombination aus Replika-Verfahren mit Gefrieren und Gefriertrocknung wurde der Einfluss wesentlicher Prozessparameter, wie die Aluminiumoxid-Partikelgröße, der Feststoffgehalt im Ausgangssystem, die Konzentration des Verdickungsmittels Methylcellulose und die Gefriertemperatur auf die resultierende Mikrostruktur der Schaumstege quantifiziert. Mit Feststoffgehalten von 30 Vol.-% bis 40 Vol.-%, Gefriertemperaturen von -20°C und -80°C und Partikelgrößen von $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$ und $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$ konnte eine zusätzliche offene Porosität in den Schaumstegen von bis zu 30 % bei Druckfestigkeiten der resultierenden Schaüme von bis zu 1,1 MPa erzielt werden. Dafür ist die Entstehung einer abwechselnd aus Aluminiumoxid und Poren aufgebauten, lamellaren Stegstruktur verantwortlich, deren Materiallamellendicken von $30\ \mu\text{m}$ bis $60\ \mu\text{m}$ und deren Porenlamellen zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ gesteuert werden können und diese bis in das Hohlsteginnere reichen.

Erste Untersuchungen zur Nutzung dieser lamellar-stegporösen Retikulatschaüme als Träger für Silicalite-I zeigten, dass sich mittels Zeolith-Direktkristallisation der Anteil dieser mikroporösen Phase im Vergleich zu Referenzschaümen ohne zusätzliche Stegporosität bis auf das Fünffache erhöhen lässt. Dabei wurde auch Silicalite-I in den durch den Gefrier- und Gefriertrocknungsprozess zusätzlich entstandenen Poren gefunden. Die mit Silicalite-I belegten Schaüme waren aufgrund ihrer vergleichsweise hohen mechanischen Festigkeiten gut handhabbar.

Abstract

For about two decades, open-cell ceramic foams produced by the reticulating process have been discussed as support structures for microporous active materials; such foams possess special specific material properties due to their composition of macrostructure. In this context, their large specific surface area and high tortuosity play a special role, whereby the absorption potential for active components such as zeolites is not exhausted. Access to the interior of the hollow struts in conjunction with an increase in the strut porosity could be used for a significantly higher loading with active components.

By means of orienting investigations on alumina reticulate foams, it was found that their strut porosity can be increased and access to the hollow strut interior can be created by adding burn-out sacrificial materials, by using nanoscale starting powders or by means of a combination with freeze and freeze-drying steps. In further investigations of the combination of the reticulate process with freeze and freeze-drying steps, the influence of key process parameters, such as the alumina particle size, the solids content in the starting system, the concentration of the thickener methylcellulose and the freezing temperature on the resulting microstructure of the foam struts was quantified. With solids contents in the starting system of 30 % and 40 % by volume, freezing temperatures of -20°C and -80°C and particle sizes of $d_{50} = 0.1\ \mu\text{m}$ and $d_{50} = 0.5\ \mu\text{m}$, an additional open porosity in the foam struts of up to 30 % could be achieved with compressive strengths of the resulting foams of up to 1.1 MPa. This is due to the formation of a lamellar strut structure composed alternately of aluminum oxide and pores, whose material lamella widths can be controlled from $30\ \mu\text{m}$ to $60\ \mu\text{m}$ and whose pore lamellae from $4\ \mu\text{m}$ to $20\ \mu\text{m}$ and extend into the hollow strut interior.

Initial investigations for the use of these lamellar-strut-porous reticulate foams as carriers for Silicalite-I showed that, by means of zeolite direct crystallization, the proportion of this microporous phase can be increased up to fivefold compared with reference foams without additional strut porosity. Silicalite-I was also found in the additional pores created by the freezing process. The foams covered with Silicalite-I were easy to handle due to their comparatively high mechanical strength.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

Abstract I

Abkürzungsverzeichnis V

Lateinische Symbole VII

Griechische Symbole IX

Abbildungsverzeichnis XVII

Tabellenverzeichnis XIX

1 Einleitung und Problemstellung 1

2 Stand der Technik 3

2.1 Keramik als Werkstoff 3

2.2 Keramik aus Präkeramischen Polymeren 4

2.3 Zelluläre keramische Werkstoffe 6

2.3.1 Porosität 6

2.3.2 Zelluläre Materialien/Schäume 7

2.3.3 Kategorisierung von Schäumen nach Stegmaterial 9

2.4 Klassische Herstellungsmethoden zellulärer keramischer Werkstoffe 12

2.4.1 Replika-Verfahren 12

2.4.2 Direktschaumverfahren 17

2.4.3 Platzhalterverfahren 18

2.4.4 Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung zellulärer keramischer Werkstoffe 20

2.5 Weitere Verfahren zur Herstellung zellulärer keramischer Werkstoffe 22

2.5.1 Freeze-Casting Verfahren 22

2.5.2 Sol-Gel Verfahren 36

2.6 Verfahren zur Erhöhung der offenen Stegporosität von keramischen Retikulatschäumen 39

3 Anwendungsbereiche zellulärer keramischer Werkstoffe 40

3.1 Werkstoffe für Stoff- und Energiewandlung 40

3.2 Biomaterialien 41

3.3 Träger für mikroporöse Materialien 42

3.3.1 Zeolithe 42

3.3.2	Der Zeolith-Struktur-Typ MFI (Silicalite-I)	45
3.3.3	Anwendungsfelder von MFI-Zeolithen	48
3.3.4	Schlussfolgerungen	48
4	Experimenteller Teil	50
4.1	Dispersionsherstellung und Templatbeschichtung	50
4.1.1	Herstellung der Dispersionen	50
4.1.2	Templatbeschichtung	57
4.2	Trocknung, Wärmebehandlung und Direktkristallisation	58
4.2.1	Trocknung der Proben	58
4.2.2	Wärmebehandlung	59
4.2.3	Direktkristallisation auf ausgewählte Probenträger	60
4.3	Ablaufplan	62
4.4	Charakterisierungsmethoden	65
4.4.1	Rheologische Eigenschaften	65
4.4.2	Simultane thermische Analyse	70
4.4.3	Porositätsbestimmung	71
4.4.4	Mikro-Computertomographie	75
4.4.5	Oberflächenbestimmung mittels Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorption	78
4.4.6	Lichtmikroskopie	79
4.4.7	Rasterelektronenmikroskopie	79
4.4.8	Röntgenpulverdiffraktometrie	80
4.4.9	Druckfestigkeit	81
4.4.10	Wärmeleitfähigkeit	85
5	Ergebnisse und Diskussion	89
5.1	Voruntersuchungen zur Herstellung von Retikulatschäumen mit Stegporen	89
5.1.1	Verwendung von porösem Al ₂ O ₃ -Pulver aus Sol-Gel Verfahren	89
5.1.2	Verwendung von Opferwerkstoffen	94
5.1.3	Gefrieren und Gefriertrocknung	99
5.1.4	Zusammenfassung der Voruntersuchungen zur Erhöhung der Stegporosität von keramischen Retikulatschäumen	114
5.2	Herstellung poröser Schäume mittels Kombination aus Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungs-Verfahren	116
5.2.1	Fließverhalten der Beschichtungsdispersionen	116
5.2.2	Stegporosität der keramischen Schäume	127
5.2.3	Steglamellenbreiten, Fenster- und Zellgrößenverteilung der keramischen Schäume	133

5.2.4	Dickenverteilung von lamellaren Poren und Materiallamellen bei gefrorenen, gefriergetrockneten und gesinterten keramischen Schäumen	141
5.2.5	Mikrostrukturuntersuchung der keramischen Schäume mittels REM und Lichtmikroskop	147
5.2.6	Mechanische Druckfestigkeit der keramischen Schäume . . .	153
5.2.7	Wärmeleitfähigkeit von bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten Schäumen und Referenzschäumen	162
5.2.8	Zusammenfassende Darstellung der Herstellungs- und Prozess-Mikrostruktur-Beziehungen keramischer Schäume nach Gefrieren und Gefriertrocknen	164
5.3	Direktkristallisation auf gefrorene, gefriergetrocknete und gesinterte keramische Schäume mit Silicalite-I	169
5.3.1	Röntgenographische Strukturanalyse	170
5.3.2	Morphologie und Gefüge	171
5.3.3	Massenzuwachs nach Direktkristallisation	175
5.3.4	Spezifische Oberfläche des Silicalite-I-Überschusspulvers . .	176
6	Zusammenfassung und Ausblick	177
	Literatur	181
A	Anhang	203
A.1	Literaturdaten zum freeze casting	203
A.2	Daten zu den Voruntersuchungen	217
A.2.1	Daten Al_2O_3 -Pulver	217
A.2.2	Dispersion mit Opferwerkstoff Kartoffelstärke	219
A.2.3	Abbildungen zu Voruntersuchungen mit porösem Al_2O_3 -Pulver und der Verwendung von Opferwerkstoffen	219
A.2.4	μ -CT-Daten zu Voruntersuchungen zum Gefrieren und Gefriertrocknen	221
A.2.5	Abbildungen zu Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen	226
A.3	Daten zur Herstellung poröser Keramikschäume durch Replika-Verfahren und Gefrieren und Gefriertrocknen	227
A.3.1	Viskosität der Schlicker für Replika-Verfahren und Gefrieren und Gefriertrocknen	227
A.3.2	Gesamtschaumporosität von Proben mit Gefrieren (-20°C) und Gefriertrocknen und Referenzschäumen	229

A.3.3	Steglamellenbreite, Hohlsteg-, Fenster- und Zellgröße sowie Schnittbilder μ -CT von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen	230
A.3.4	Material- und Porenlamellen von Schäumen mit Gefrieren und Gefriertrocknen	238
A.3.5	Größeneffekte des Probenvolumens einer Probe mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen	243
A.3.6	Mikrostruktur weiterer Proben mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen	244
A.3.7	Bestimmung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses von Schäumen mit Gefrieren (-20°) und Gefriertrocknen (Variation des Gehalts an Methylcellulose)	246
A.3.8	Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen . . .	247
A.3.9	Zusammenfassung: Daten von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen	248
A.3.10	Vergleich Druckfestigkeit von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Proben aus Standarddispersion getrocknet bei Raumtemperatur	252
A.4	Daten zur Beschichtung hergestellter Al_2O_3 -Träger mit MFI	253
A.4.1	Adsorptions-, Desorptionsisotherme MFI (BET-Messung) .	253
A.4.2	Thermogravimetrie (TG) zum Templatausbrand des Zeoliths MFI (Silicalite-I)	253
A.4.3	Massen der Schaumträger nach Direktkristallisation mit Zeolith MFI (Silicalite-I)	254

Eidestattliche Erklärung **255**

Lebenslauf **256**

Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
Al₂O₃	Aluminiumoxid
B	Bor
bbu	<i>basic building unit</i>
BeO	Berylliumoxid
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Kohlenstoff
CaSO₄	Calciumsulfat
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
FAU	Faujasit
FC	<i>freeze casting</i>
GGT	Gefrieren und Gefriertrocknen
H	Wasserstoff
Hg	Quecksilber
IUPAC	I nternational U nion of P ure and A ppled C hemistry
IZA	<i>Structure Commission of the International Zeolite Association</i>
KS	Kartoffelstärke
MFI	Mobile five
MgO	Magnesiumoxid
MK	Silres [®] MK
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
PDC	<i>polymer derived ceramic</i>
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppi	<i>pores per linear inch</i>
PS	Polystyren
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol

PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid
SiO₂	Siliziumdioxid
Si₃N₄	Siliziumnitrid
SL	Sol-Gel
SOFC	<i>solid oxide fuel cell</i>
STA	Simultane thermische Analyse
STI	Scherverdünnungs- oder verdickungsindex
TBA	<i>tert-Butyl alcohol</i>
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
TiO₂	Titandioxid
TPAOH	Tetrapropylammoniumhydroxid
TPS	transient plane source
U min⁻¹	Umdrehungen pro Minute
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

Lateinische Symbole

A	[m ²]	Fläche
a₀	[m]	mittlerer zwischenmolekularer Abstand
C	[-]	Proportionalitätsfaktor
C₆	[-]	Proportionalitätskonstante
D	[m ² s ⁻¹]	Massendiffusionsvermögen der Flüssigkeit
d	[m]	Dicke
d_{Partikel}	[m]	Partikeldurchmesser
d_{Pore}	[m]	Porengröße
d_{CT}	[m]	durchstrahlte Weglänge
E	[GN m ⁻²]	Elastizitätsmodul
F	[N]	Kraft
G	[GN m ⁻²]	Schubmodul
G^L	[K]	thermischer Gradient der Dispersion
I₀	[-]	Intensität des Röntgenstrahls
k	[-]	Proportionalitätskonstante
K_{F1}	[Pa s ⁿ]	Konsistenzkoeffizient nach Ostwald-de Waele
K	[GN m ⁻²]	Kompressionsmodul
m_{Auftrieb}	[g]	Auftriebsmasse
m_{nass}	[g]	Nassmasse
m_{trocken}	[g]	Trockenmasse
m_w	[-]	WEIBULL-Modul
n	[-]	Exponent
n_{F1}	[-]	Fließeigenschaftsindex
p	[bar]	Druck
P	[%]	Porosität
P_f	[%]	Versagenswahrscheinlichkeit
P_{ges}	[-]	Gesamtporosität Schaum
P_{geschlossen}	[-]	Antel geschlossener Stegporen
P_{offen}	[-]	Anteil offener Stegporen

$P_{\text{Steg, gesamt}}$	[-]	Gesamtporosität Steg
R	[m]	Partikelradius
r^p	[m]	Porenradius
t_i	[m]	Defektbreite (erweitertes Gibson-Ashby-Modell)
t	[m]	Stegbreite (erweitertes Gibson-Ashby-Modell)
T^{liq}	[K]	Gleichgewichts-Liquidus-Temperatur
T^{sol}	[K]	Gleichgewichts-Solidus-Temperatur
v	[m s ⁻¹]	Geschwindigkeit
v_c	[m s ⁻¹]	kritische Geschwindigkeit
V	[cm ³]	Volumen
V_{Schaum}	[cm ⁻³]	Schaumvolumen
w	[m]	Eiskristallgröße
z	[-]	Exponent

Griechische Symbole

$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Scherrate
ΔL	[-]	Längenänderung
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
η_1	[Pa s]	Viskosität bei einer Scherrate von 1 s ⁻¹
ϑ	[°C]	Temperatur
Θ	[°]	Kontaktwinkel
λ	[m]	Wellenlänge
λ_a	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	approximierte Wärmeleitfähigkeit
λ_m	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit Feststoff
λ_p	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit Fluid
μ	[-]	Poisson-Zahl
μ_A	[cm ⁻¹]	Absorptionskoeffizient
ν_p	[-]	Volumenanteil Fluid
ρ	[g cm ⁻³]	Dichte
$\rho_{\text{Feststoff}}$	[g cm ⁻³]	Feststoffdichte
ρ_{geo}	[g cm ⁻³]	geometrische Dichte
$\rho_{\text{Prüffl}}$	[g cm ⁻³]	Dichte der Prüfflüssigkeit
ρ_{Stegmat}	[g cm ⁻³]	Rohdichte des Stegmaterials
ρ^*	[-]	relative Dichte
σ	[J m ⁻²]	Grenzflächenenergie
σ_O	[J m ⁻²]	Oberflächenenergie
σ_{cr}	[MPa]	Druckfestigkeit
σ_{fs}	[MPa]	Biegefestigkeit dichtes Stegmaterial
σ^*_{cr}	[MPa]	Druckfestigkeit bei plastischem Versagen
σ_W	[MPa]	Zugfestigkeit
τ	[N m ⁻² ; Pa]	Schubspannung
τ_{HB}	[Pa]	Fließgrenze nach Herschel-Bulkley
τ_0	[Pa]	Fließgrenze

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung: Zellstrukturen (Voronoi-Zellen, SOD-Käfig)	7
2.2	Schematische Darstellung: Replika-Verfahren	14
2.3	Darstellung: Replika-Schaum und Schaumzelle aus μ -CT-Daten . .	15
2.4	Darstellung: Querschnitt Hohlsteg	16
2.5	Fotografische Abbildung: PU-Template variierender ppi-Zahl . . .	16
2.6	REM Abbildung: Querschnitt PU-Steg und Keramikschaumsteg . .	17
2.7	Schematische Darstellung: Direktschaumverfahren	19
2.8	Schematische Darstellung: Platzhalterverfahren	20
2.9	Eigenschaften makroporöser Keramiken	21
2.10	Eigenschaften von Al_2O_3 -Keramiken nach dem freeze casting Verfahren	23
2.11	Schematische Darstellung: freeze casting Verfahren	24
2.12	Schematische Darstellung: Wechselwirkungen Partikel und Eisfront	26
2.13	Schematische Darstellung: Wechselwirkungen Eisfront und Dispersion	27
2.14	Strukturwellenlänge über Eiskristallwachstumsgeschwindigkeit . . .	30
2.15	Schematische Darstellung: Eiskristallentstehung (Partikelgröße) . .	35
2.16	Schematische Darstellung: Sol-Gel Verfahren	38
3.1	Modelle: Zeolith-Strukturtypen (MFI, FAU)	46
3.2	Schematische Darstellung: Silicalite-I-Kristallisation	47
4.1	Fotografische Abbildung: PU-Template (variierende Abmessungen, 20 ppi)	57
4.2	Fotografische Abbildungen: PU-Templat; bei $-20^\circ C$ gefrorener, gefriergetrockneter und bei Raumtemperatur getrockneter Keramikschaum	60
4.3	Ablaufplan: Probenherstellung	64
4.4	Schematische Darstellung: Fließverhalten (mit, ohne Fließgrenze) .	68
4.5	Schematische Darstellung: Archimedisches Prinzip, Porenformen .	72
4.6	Auswirkung Grauwert-Schwellwert bei μ -CT-Datenauswertung . .	78
4.7	Logarithmische Darstellung: Druckfestigkeit über relativer Dichte (Modell: Gibson und Ashby [1])	83
4.8	Schematische Darstellung: Druckversuch an Schaumprobe	85
4.9	Wärmeleitfähigkeit über Porosität: Modelle von Maxwell-Eucken, Landauer, Rayleigh	88
5.1	Ergebnisse Voruntersuchungen Sol-Gel: Stegporosität	91
5.2	Ergebnisse Voruntersuchungen Sol-Gel: Mikrostruktur	91
5.3	Ergebnisse Voruntersuchungen Sol-Gel: Druckfestigkeit	92
5.4	Zusammenfassung Ergebnisse Sol-Gel	94

5.5	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Stegporosität . . .	95
5.6	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Mikrostruktur (REM, Reisklein)	96
5.7	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Mikrostruktur (REM, Reisgroß)	96
5.8	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Mikrostruktur (REM, Reisgroß und Reisklein, Poren)	97
5.9	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Mikrostruktur (REM, Kartoffelstärke, Poren)	97
5.10	Ergebnisse Voruntersuchungen Opferwerkstoffe: Druckfestigkeit . .	98
5.11	Zusammenfassung Ergebnisse Opferwerkstoffe	99
5.12	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten keramisches Pulver mit Additiven, Verdickungsmittel in Wasser	101
5.13	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten keramischer Dispersionen	102
5.14	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur von Schäumen mit Silres [®] MK (REM, -20 °C)	103
5.15	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegporosität (Verdickungsmittel, -20 °C)	104
5.16	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegporosität (Guarkernmehl, -20 °C, -80 °C, -196 °C)	105
5.17	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur (REM, Guarkernmehl, -80 °C, -196 °C, 30 Vol.-%) . . .	106
5.18	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur (REM, Verdickungsmittel, -20 °C, 30 Vol.-%)	107
5.19	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Dicke der Poren- und Materiallamellen (μ -CT, Guarkernmehl, -20 °C, -80 °C, -196 °C)	108
5.20	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Dicke der Poren- und Materiallamellen (μ -CT, Verdickungsmittel, -20 °C)	109
5.21	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Druckfestigkeit (Verdickungsmittel, Gefriertemperatur, Referenzproben)	110
5.22	Zusammenfassung Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen	112
5.23	Schematische Darstellung: Einfluss von Feststoffgehalt und Gefriereschwindigkeit auf Porengröße und -anteil	114

5.24	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten (CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), Wasser, Additive; Standard-Dispersion; Methylcellulose, Wasser)	117
5.25	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten Dispersionen (Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt)	118
5.26	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließindex, Konsistenzkoeffizient Dispersionen (Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt)	120
5.27	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: η_1 (Dispersionen, Methylcellulose-Wasser-Mischungen)	121
5.28	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten (Al_2O_3 -Pulver, Wasser, Additive)	123
5.29	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fließverhalten Dispersionen (Al_2O_3 -Pulver)	124
5.30	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: η_1 Dispersionen (Al_2O_3 -Pulver)	125
5.31	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Zusammenfassung Fließindex und Konsistenzkoeffizient	126
5.32	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: offene Stegporosität (Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt, -20°C , Raumtemperatur)	128
5.33	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: offene und geschlossene Stegporosität (Feststoff- und Methylcellulose-Anteil, -20°C , Raumtemperatur)	129
5.34	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegporosität (-20°C , -80°C)	130
5.35	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegporosität (Al_2O_3 -Pulver, -20°C)	132
5.36	μ -CT-Rekonstruktion Keramikschaum (-20°C , Raumtemperatur)	134
5.37	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Steglamellenbreite; Hohlsteg-, Fenster-, Zellgröße (Methylcellulose- und Feststoffanteil, -20°C , Raumtemperatur; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen)	135
5.38	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Steglamellenbreite; Fenster-, Zellgröße (Methylcellulose- und Feststoffanteil, -20°C , Raumtemperatur; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen)	136

5.39	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Steglamellenbreite (Methylcellulose-, Feststoffanteil, -20 °C, Raumtemperatur; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen)	137
5.40	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Zellgröße (Methylcellulose-, Feststoffanteil, -20 °C, Raumtemperatur; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen)	139
5.41	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Steglamellenbreite, Zellgröße (-20 °C, -80 °C; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen)	140
5.42	μ -CT-Rekonstruktion Schaumprobe zur Visualisierung der Voxelgröße (10 μm^3 ; 3,5 μm^3 ; -20 °C)	141
5.43	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Dicke von Poren, Materiallamellen (Methylcellulose- und Feststoffanteil, -20 °C)	142
5.44	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Porengrößen (Methylcellulose- und Feststoffanteil -20 °C, μ -CT- und Hg-Intrusion)	143
5.45	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Porengrößen (-20 °C, -80 °C, μ -CT- und Hg-Intrusion)	145
5.46	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Maxima, Abweichungen Porengrößen (Al_2O_3 -Pulver, -20 °C, μ -CT- und Hg-Intrusion)	146
5.47	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Mikrostruktur (Methylcellulose-Anteil, 30 Vol.-%, -20 °C, Lichtmikroskop)	148
5.48	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Mikrostruktur (Feststoffanteil, -80 °C, Lichtmikroskop)	149
5.50	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Mikrostruktur (Feststoffanteil, -20 °C, TM-DAR: $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$, Lichtmikroskop)	149
5.49	Ergebnisse aus Hauptuntersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Mikrostruktur (Feststoffanteil, -80 °C, REM)	150
5.51	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen: Mikrostruktur (Al_2O_3 -Pulver, -20 °C, Lichtmikroskop)	151

5.52	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Log-log-Auftragung Druckfestigkeit über relativer Dichte (30 Vol.-% Feststoffanteil, Methylcellulose-Gehalt, -20 °C, Raumtemperatur) mit Datenanpassung nach Gibson-Ashby [1]	154
5.53	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Log-log-Auftragung Druckfestigkeit über relativer Dichte (35 Vol.-% Feststoffanteil, Methylcellulose-Gehalt, -20 °C, Raumtemperatur) mit Datenanpassung nach Gibson-Ashby [1]	155
5.54	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Log-log-Auftragung Druckfestigkeit über relativer Dichte (40 Vol.-% Feststoffanteil, Methylcellulose-Gehalt, -20 °C, Raumtemperatur) mit Datenanpassung nach Gibson-Ashby [1]	156
5.55	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Druckfestigkeit aus Biegefestigkeit (Methylcellulose- und Feststoffgehalt, -20 °C, Raumtemperatur)	157
5.56	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Log-log-Auftragung Druckfestigkeit, Druckfestigkeit aus Biegefestigkeit (-80 °C)	159
5.57	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Log-log-Auftragung Druckfestigkeit und Druckfestigkeit aus Biegefestigkeit (Methylcellulose- und Feststoffgehalt, Al ₂ O ₃ -Pulver, -20 °C, Raumtemperatur)	160
5.58	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Wärmeleitfähigkeit (-20 °C, Raumtemperatur, 40 Vol.-%) . . .	163
5.59	Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Wärmeleitfähigkeit (-20 °C, Raumtemperatur, 40 Vol.-%), Abgleich mit Modellen (Maxwell-Eucken, Rayleigh, Landau)	163
5.60	Zusammenfassung Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: offene Stegporosität	165
5.61	Zusammenfassung Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Poren- und Materiallamellendicke	166
5.62	Zusammenfassung Ergebnisse vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Druckfestigkeit aus Biegefestigkeit	167
5.63	Schematische Darstellung: Einflussfaktoren auf wichtigste Parameter der Replika-Schäume mit Gefrieren und Gefriertrocknung . . .	169
5.64	Direktkristallisation: Röntgenpulverdiffraktogramme von Silicalite-I Überschusspulver auf Al ₂ O ₃ -Schaum	170
5.65	Direktkristallisation: Röntgenpulverdiffraktogramme von Silicalite-I Überschusspulver auf Al ₂ O ₃ -Schaum	171

5.66	Direktkristallisation: Mikrostruktur Silicalite-I-Kristallite vor, nach Kalzinieren (-20 °C, Feststoffgehalt, REM); Übersicht Schaumprobe (-20 °C, Raumtemperatur, REM)	172
5.67	Direktkristallisation: Mikrostruktur Silicalite-I Kristallite (-20 °C, 35 Vol.- %, REM)	173
5.68	Direktkristallisation: Mikrostruktur Silicalite-I Kristallite (-20 °C, 40 Vol.- %, REM)	173
5.69	Direktkristallisation: Mikrostruktur Silicalite-I Kristallite (-80 °C, Feststoffgehalt, REM)	174
5.70	Direktkristallisation: Massenzuwachs Schaumträger	175
A.1	Voruntersuchungen: Datenblatt Al ₂ O ₃ -Pulver	217
A.2	Voruntersuchungen: Partikelgröße Al ₂ O ₃ -Pulver (TM-DAR)	218
A.3	Voruntersuchungen: Mikrostruktur Schäume (d ₅₀ , CT3000SG = 0,5 µm; 1350 °C, 1650 °C; 3 h; REM)	219
A.4	Voruntersuchungen: Maxima, Abweichungen Stegdicken- und Zellgrößenverteilung (Reis _{groß} , Reis _{klein} , Referenzprobe; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen)	220
A.5	Voruntersuchungen: Porenlamellendicken (-20 °, -80 °C, -196 °C; Feststoffgehalt; µ-CT-Daten)	221
A.6	Voruntersuchungen: Materiallamellendicken (-20 °, -80 °C, -196 °C; Feststoffgehalt; µ-CT-Daten)	222
A.7	Voruntersuchungen: Mikrostruktur (-20 °C, 40 Vol.- %, Verdickungsmittel; REM)	226
A.8	Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Viskosität CT3000SG (d ₅₀ =0,5 µm), Wasser, Additive; Methylcellulose in Wasser	227
A.9	Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Viskosität Dispersionen (Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt)	228
A.10	Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Gesamtschaumporosität (-20 °C, Raumtemperatur; Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt)	229
A.11	Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegglamellendicke; Hohlsteg-, Fenster-, Zellgröße (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoffanteil; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen) µ-CT-Daten	230
A.12	Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Stegglamellendicke, Fenster-, Zellgröße (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoffanteil; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen) µ-CT-Daten	231

A.13 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Steglamellendicke (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen) μ -CT-Daten	232
A.14 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Hohlsteg-, Fenster-, Zellgröße (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen) μ -CT-Daten	233
A.15 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: μ -CT-Schnittbilder (-20 °C, 30 Vol.-%, Methylcellulose-Gehalt)	234
A.16 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: μ -CT-Schnittbilder (-20 °C, 35 Vol.-%, Methylcellulose-Gehalt)	235
A.17 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: μ -CT-Schnittbilder (Raumtemperatur, 30 Vol.-%, 40 Vol.-%, Methylcellulose-Gehalt)	236
A.18 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Steglamellendicke, Hohlsteg-, Fenster-, Zellgröße (-80 °C, Feststoffanteil; -20 °C, 30 Vol.-%; Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen) μ -CT-Daten, Gauß-Anpassung	237
A.19 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Materiallamellendicken (-20 °C, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt) μ -CT-Daten	238
A.20 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Porenlamellendicken (-20 °C, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt) μ -CT-Daten	239
A.21 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Porenöffnungsdurchmesser (-20 °C, Feststoffanteil) Hg-Intrusionsdaten	240
A.22 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Material-, Porenlamellendicke (-80 °C, Feststoffanteil) μ -CT-Daten	241
A.23 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Porenlamellen, Porenöffnungsdurchmesser (-80 °C: $d_{50,CT3000SG} = 0,5 \mu\text{m}$; -20 °C: $d_{50,TM-DAR} = 0,1 \mu\text{m}$) μ -CT-Daten, Hg-Intrusionsdaten	242
A.24 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Fotografische Abbildung Al_2O_3 -Probe (-20 °C, 40 Vol.-%, größere Probenabmessungen)	243
A.25 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Porenlamellen, Porenöffnungsdurchmesser, Materiallamellendicke (-20 °C, 30 Vol.-%, größere Probenabmessungen) μ -CT-Daten, Hg-Intrusionsdaten	243

A.26 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur (-20 °C, 35 Vol.-%, Lichtmikroskop)	244
A.27 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur (-20 °C, 40 Vol.-%, Methylcellulose-Gehalt, Lichtmikroskop)	244
A.28 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur äußerer Bereich des Schaumvolumens (-20 °C, 30 Vol.-%, CT3000SG: ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), TM-DAR: ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$), Lichtmikroskop)	245
A.29 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur äußerer Bereich des Schaumvolumens (-20 °C, 30 Vol.-%: CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$), Lichtmikroskop)	245
A.30 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Mikrostruktur (-20 °C, 30 Vol.-%: CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) getrocknet, vor Templatausbrand und Sintern) . . .	246
A.31 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Oberfläche-zu-Volumenverhältnis (-20 °C, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt) μ -CT-Daten	246
A.32 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Biegefestigkeit dichtes Stegmaterial (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt)	247
A.33 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Biegefestigkeit dichtes Stegmaterial (-20 °C, Raumtemperatur, Feststoffanteil: CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) und TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$); -80 °C: CT3000SG)	247
A.34 Vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Druckfestigkeit über relative Dichte (-20 °C, -80 °C; Referenzproben (Standarddispersion, Raumtemperatur), mit Datenanpassung nach [1]) .	252
A.35 Direktkristallisation: Isotherme (BET-Messung) MFI-Überschusspulver nach Kalzinieren	253
A.36 Direktkristallisation: TG-Messung Templatausbrand (MFI-Überschusspulver, getrocknet)	253

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften keramischer Werkstoffe	4
3.1	Klassifikation poröser Tectosilikate	45
3.2	Wichtigste technisch relevante Zeolithe (synthetisch und natürlich)	45
4.1	Geräte: Zerkleinern, Mischen, Wägen, Dispergieren	50
4.2	(Prä-)keramische Pulver	51
4.3	Dispersionsadditive	52
4.4	Dispersion: Standard	53
4.5	Dispersionen: Sol-Gel	53
4.6	Dispersionen: Opferwerkstoff Reis	54
4.7	Dispersionen: Voruntersuchungen mit Gefrieren und Gefriertrocknen (Al_2O_3)	55
4.8	Dispersionen: Voruntersuchungen mit Gefrieren und Gefriertrocknen (Silres [®] MK)	56
4.9	Dispersionen: vertiefende Untersuchungen mit Gefrieren und Gefriertrocknen	57
4.10	Methylcellulose-Wasser-Mischungen für vertiefende Untersuchungen mit Gefrieren und Gefriertrocknen	57
4.11	Geräte: Herstellung von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen	59
4.12	Geräte: Öfen für Wärmebehandlung	59
4.13	Geräte und Chemikalien: Direktkristallisation	61
4.14	Wässriges System: Direktkristallisation	61
5.1	Ergebnisse Voruntersuchungen Sol-Gel: Hg-Intrusion (Porengröße, -volumina)	89
5.2	Ergebnisse Voruntersuchungen Sol-Gel: Druckfestigkeit, numerisch bestimmte Daten des Exponenten n aus Messdaten nach Modell von [1]	93
5.3	Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -20 °C, Silres [®] MK	103
5.4	Zusammenfassung Ergebnisse Voruntersuchungen: Stegporosität . .	115
5.5	Zusammenfassung Ergebnisse Voruntersuchungen: Druckfestigkeit, Porengröße, Gesamtschaumporosität	115
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3	203
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	204
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	205
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	206
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	207
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	208
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung	209

A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	210
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	211
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	212
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	213
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	214
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	215
A.1	Literaturdaten: freeze casting mit Al ₂ O ₃ Fortsetzung	216
A.2	Dispersionen: Opferwerkstoff Kartoffelstärke	219
A.3	Zusammenfassung μ -CT-Daten Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -20 °C, -80 °C, -196 °C, Guarkernmehl	223
A.4	Zusammenfassung μ -CT-Daten Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -20 °C, Verdickungsmittel	224
A.5	Zusammenfassung μ -CT-Daten Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -20 °C, Silres [®] MK	225
A.6	Zusammenfassung von Daten zum Fließverhalten aus vertiefenden Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen	248
A.7	Zusammenfassung weiterer Daten vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -20 °C, CT3000SG (d ₅₀ =0,5 μ m)	249
A.8	Zusammenfassung weiterer Daten vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: Raumtemperatur, CT3000SG (d ₅₀ = 0,5 μ m)	250
A.9	Zusammenfassung weiterer Daten vertiefende Untersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen: -80 °C, CT3000SG (d ₅₀ = 0,5 μ m) und -20 °C, Raumtemperatur: TM-DAR (d ₅₀ = 0,1 μ m)	251
A.10	Massen der Al ₂ O ₃ -Schäume: Direktkristallisation von Silicalite-I	254

1 Einleitung und Problemstellung

Aufgrund ihres makrostrukturellen Aufbaus in Kombination mit den spezifischen Eigenschaften des verwendeten keramischen Werkstoffes finden keramische Schäume zunehmend Eingang in technische und biomedizinische Anwendungen, werden in diesen Anwendungen stetig optimiert oder erlauben mit ihren Eigenschaftskombinationen gar neue Anwendungen. Besondere Eigenschaften keramischer Schäume sind eine im Vergleich zu Kompaktwerkstoffen große spezifische Oberfläche, eine geringe thermische Masse, eine hohe spezifische Festigkeit und im Falle offenzelliger Schäume hohe Turtuosität und widerstandsarme Passierbarkeit für fluide Medien [2, 3]. Daraus lassen sich Anwendungen, beispielsweise für die Filtration von Metallschmelzen, als Knochenersatzmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder als Hochtemperatur-Dämmstoffe ableiten [3–11].

In den vergangenen etwa 20 Jahren wurden keramische Schäume wiederholt als Träger für mikroporöse Aktivkomponenten diskutiert und die resultierenden Verbunde zur Verwendung als geträgerte Katalysatoren oder in der Wärmetransformation vorgeschlagen [2, 10]. Besonders in der letztgenannten Anwendungsgruppe ist das Potential zur Aufnahme von Aktivkomponenten wie Zeolithe oder metallorganische Gerüstverbindungen noch nicht ausgeschöpft: nach dem Replika-Verfahren hergestellte Keramikschäume – dabei werden Polyurethan-Schaumtemplate mit einem Keramikpartikel enthaltenden dispersen System beschichtet, das Polyurethan-Schaumtemplat wird ausgebrannt und die verbleibende Keramik wird gesintert – verfügen templatbedingt über Hohlstege, deren Inneres nicht oder nur bedingt zugänglich ist [2]. Könnte ein Zugang zum Inneren dieser Hohlstege geschaffen werden, so sollte sich deutlich mehr Aktivkomponente in einem solchen Schaum unterbringen lassen. Hier setzt die vorliegende Arbeit mit der Frage an, wie Zugänge über das Stegmaterial in das Steginnere geschaffen werden können, ohne die mechanische Integrität der Keramikschäume merklich zu verringern.

Ziel der Arbeit ist es, das Replika-Verfahren zur Herstellung keramischer Schäume zu modifizieren, um den Stegen keramischer Schäume eine offene, in das Steginnere hineinreichende Porosität zu verleihen. Dazu soll untersucht werden, wie sich Verfahrensschritte oder Verfahren, beispielsweise der

Einbau ausbrennbarer Opferwerkstoffe in die Schaumstege, die Verwendung nanoskopischer Keramikpulver oder das Gefrieren und anschließende Gefriertrocknen mit dem Replika-Verfahren kombinieren lassen und in welchem Maße die Stegporosität und mit dieser die mechanische Festigkeit beeinflusst wird. Der Fokus soll dabei auf Aluminiumoxid als keramischem Werkstoff liegen. Der Verfahrensschritt oder die Verfahrenskombination mit dem größten Potential zur Erhöhung der offenen Stegporosität unter weitgehendem Erhalt der Festigkeit soll bezüglich des Einflusses einzelner Prozessparameter auf die Porosität detailliert untersucht und in einem semiquantitativen Modell dargestellt werden. Ein besonderes Augenmerk in diesem Teil der Arbeit liegt auf der Entwicklung und rheologischen Charakterisierung der Systeme zur Beschichtung der Polyurethan-Template.

Mit den nun verfügbaren, hoch stegporösen Schäumen soll mittels Direktkristallisation eines Modell-Zeoliths auf der Keramikschaum-Oberfläche herausgefunden werden, ob Schäume mit einem hohen Anteil an offener Stegporosität im Vergleich mit Schäumen mit einem geringeren Anteil an offener Stegporosität – beide nach dem Replika-Verfahren hergestellt – mehr Aktivkomponente aufnehmen können.

Die Charakterisierung der neu entwickelten Werkstoffe soll vor allem mit Blick auf gebildete kristalline Phasen mittels Röntgendiffraktometrie, auf Mikrostruktur und Porosität mittels Mikrocomputertomographie, Licht- und Rasterelektronenmikroskopie, Verfahren der Porosimetrie sowie mit Blick auf die mechanische Druckfestigkeit durchgeführt werden. Als für wärmetechnische Anwendungen relevante Eigenschaft soll die Wärmeleitfähigkeit an ausgewählten Probenreihen gemessen und in Bezug zur Porosität gesetzt werden.

2 Stand der Technik

In diesem Abschnitt werden zunächst keramische Werkstoffe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung beschrieben, woraus sich deren makroskopische Eigenschaften ableiten. Danach folgt die Vorstellung zellulärer Keramiken und deren strukturelle Besonderheiten werden beschrieben, da hierdurch die Einzigartigkeit zellulärer Keramiken hervorgeht.

2.1 Keramik als Werkstoff

Keramiken gehören zur Gruppe der anorganisch-nichtmetallischen Stoffe, innerhalb derer die Atome sowohl durch kovalente als auch Ionenbindungen verknüpft werden. Da es keine freien Valenzelektronen gibt, handelt es sich bei keramischen Werkstoffen um schlechte Leiter für elektrischen Strom und Wärme. Allerdings verfügt diese Werkstoffklasse dank ihrer hohen Bindungsenergien (im Unterschied zu Metallen) über hohe Härte sowie sehr hohe Schmelztemperaturen, was sich als vorteilhaft für Anwendungen wie Isolierstoffe, Feuerfestmaterialien, Schneidwerkzeuge, Schleifmittel, Implantate, siehe Tabelle 2.1, erweist. Das komplexe kristalline Gefüge keramischer Werkstoffe wird durch den Vorgang des Sinterns erzeugt [12].

Die Einteilung der keramischen Werkstoffe erfolgt nach verschiedenen Kriterien, beispielsweise nach der chemischen Zusammensetzung. Hier wird zwischen Silikatkeramik (Hauptkomponenten von silikatkeramischen Massen: Tone, Wasser und Zusatzstoffe wie Quarz und Feldspat - liegen meist als Mehrkomponentenmischungen vor) [12], Oxidkeramik wie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Magnesiumoxid (MgO), Berylliumoxid (BeO) oder bspw. Spinell und Nichtoxidkeramik (Karbide, Boride, Nitride oder Silizide) unterscheiden [12].

Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte Eigenschaften (Elastizitätsmodul E , Schubmodul G , Kompressionsmodul K , Poisson-Zahl μ , Dichte ρ und den Schmelzpunkt) einiger keramischer Werkstoffe [13]. Neben den hier genannten keramischen Materialien gibt es noch eine Gruppe von Werkstoffen, aus denen sich Keramiken durch Pyrolyse herstellen lassen; dazu gehören die polymerabgeleiteten Keramiken, welche nachfolgend beschrieben werden.

Tabelle 2.1 Eigenschaften keramischer Werkstoffe nach [13]

Werkstoff	E	G	K	μ	ρ	Schmelzpunkt
Einheit	GN m ⁻²	GN m ⁻²	GN m ⁻²	-	g cm ⁻³	°C
Al ₂ O ₃	410	165	255	0,23	3,99	2050
MgO	310	130	155	0,17	3,57	2840
ZrO ₂	190	75	140	0,27	5,80 (kub.)	2706
SiC	480	200	240	0,17	3,21	2300-2830 (Zersetzung)

2.2 Keramik aus Präkeramischen Polymeren

Frühe Arbeiten zu präkeramischen Polymeren

Die erste Synthese eines Siliziumkarbid (SiC)-basierten keramischen Materials, abgeleitet aus Polycarbosilan-Vorstufen, geht auf grundlegende Arbeiten von Fritz zurück [14]. Während der frühen 1960er Jahre berichteten Aigner und Hervert [15], ebenso wie Chantrell und Popper [16], über die Herstellung von nichtoxidischen Keramiken durch die Umwandlung molekularer Vorstufen. Dies bildete die Grundlage für die erste industrielle Anwendung von Yajima [17]. Der sogenannte „Yajima-Prozess“ zur technischen Synthese von SiC-basierten Keramikfasern durch die Thermolyse von Polycarbosilanen wurde in den 1970er Jahren entwickelt [18].

Damit kam es zur ersten praktischen Umformung von polyorganischen Siliziumverbindungen (Polysilazane, Polysiloxane, Polycarbosilane) in keramische Werkstoffe durch Verbeek, Winter und Mansmann (Verbeek 1973, 1974, Winter 1974), welche in den frühen 1970er Jahren zur Herstellung von Siliziumnitrid (Si₃N₄)/SiC-Fasern kleiner Durchmesser für Hochtemperaturanwendungen entwickelt wurde. In diesem Zeitraum erschienen zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten zu selbigem Thema, und das Interesse an diesen Werkstoffen hält bis heute an. Es konnten signifikante Verbesserungen im Hinblick auf neue Syntheserouten für präkeramische Polymere (*polymer derived ceramics* (PDCs)) mit kontrollierter Mikrostruktur entwickelt werden [19]. Viele Veröffentlichungen widmen sich (unter anderem der Synthese oder Verarbeitung von) Polysilanen [20, 21], Polycarbosilanen [22], Polyorganosilazanen [18] und Polysiloxanen [23, 24].

Vorteile präkeramischer Polymere bei der Keramikherstellung

Im Unterschied zu „normalen“ Keramiken werden polymerabgeleitete Kera-

miken aus präkeramischen Polymeren (anorganisch/organo-metallische Vorstufen) erzeugt, welche wiederum aus maßgeschneiderten molekularen Präkursoren (auch: Vorstufen) synthetisiert werden. Daher ist es möglich, deren chemische Zusammensetzung und räumlichen Aufbau, damit einhergehend den Grad der Vernetzung auf molekularer Ebene, anzupassen [25].

Daraus ergeben sich im Vergleich zur Herstellung konventioneller Keramiken folgende Vorteile:

- große Reinheit der synthetisierten Ausgangsmaterialien und resultierenden Keramiken;
- Reduzierung der Prozesstemperatur;
- Möglichkeit der Bildung von Mehrkomponenten- und Hybridmaterialien (organisch-anorganisch) mittels Anpassung der Vorstufen auf molekularer Ebene, somit auf nanoskaliger Ebene der resultierenden Keramiken und
- große Vielfalt anwendbarer Verarbeitungsverfahren [25].

Durch den hohen Grad an Kontrolle des physikalischen Zustands – fest oder flüssig – sowie rheologischer Eigenschaften präkeramischer Polymere erlaubt die Verfahrensrouten zur Herstellung polymerabgeleiteter Keramiken (PDCs) auch die Nutzung von Polymer-Formgebungsverfahren. Es können sowohl Pulver [26], dünnwandige Keramikteile oder auch komplex geformte, jedoch klein-dimensionale Bauteile wie Fasern, Papier [27], poröse Keramiken (unter anderem Schäume) [28–37], Beschichtungen [38, 39] aber auch Monolithe (bulk-Keramik) [40–43] mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren wie der additiven Fertigung [44, 45] hergestellt werden.

Struktureller Aufbau präkeramischer Polymere

Bei präkeramischen Polymeren handelt es sich überwiegend um siliziumbasierte Polymere, welche in ihrer Polymerhauptkette noch weitere Elemente (X) beherbergen können. Hierbei sind die am häufigsten Auftretenden Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Bor (B) und Kohlenstoff (C), wobei binäre bis pentäre Systeme bekannt sind; die Elemente in der Hauptkette finden sich bei der Namensgebung des präkeramischen Polymers wieder. Funktionelle Gruppen (R, R´) sind an das in der Polymerkette befindliche Silizium (Si) gebunden. Bei diesen Seitengruppen handelt es sich in der Regel u.a. um

Wasserstoff (H), um organische, aliphatische oder aromatische Substituenten. Damit ergibt sich eine stark vereinfachte, allgemein gültige Summenformel für präkeramische Polymere [25]:

$$-[-Si(R)(R') - (-X-)]_n - . \quad (1)$$

Die Vorläuferstrukturen der siliziumhaltigen Polymere sind funktionale Organosilane mit der allgemeinen Struktur $R_{4-n}SiX_n$. Hierbei steht das X für Cl, -OR, -OC(O)R, -NR₂ oder weitere Gruppen, die leicht hydrolysierbar sind. Im Falle von Trichlorsilan steht das X stellvertretend für -Cl. Da die Organosilane nicht in der Natur vorkommen, werden diese synthetisch über eine carbothermische Reduktion von Siliziumdioxid (SiO₂) zu Silizium und anschließende Umsetzung mit Methylchlorid zu den entsprechenden Chlormonosilanen durch Müller-Rochow-Synthese in Gegenwart von Kupfer oder Zink als Katalysator bei 250 °C bis 300 °C unter moderaten Drücken (0,1 MPa bis 0,5 MPa) hergestellt [25]. Im Falle der Polysilesquioxane werden am häufigsten Trichlorsilane als Ausgangsstoffe verwendet, da diese zu niedrigen Preisen kommerziell erhältlich sind. Die Organochlorosilanumsetzung erfolgt durch Hydrolyse mit Wasser und sich anschließender Kondensationsreaktion, um lineare und zyklische Oligomere zu erhalten. In einem letzten Schritt werden diese mittels Polymerisation/Polykondensation in Silesquioxane überführt [46–48]. Weiterführende Informationen sind in [25, 49] zu finden.

2.3 Zellulare keramische Werkstoffe

2.3.1 Porosität

Poröse Substanzen gehören zu einer Gruppe von Materialien, deren Funktionalität besonders über ihre Struktur erreicht wird, um somit ein optimales Verhältnis von physikalischen, mechanischen und funktionalen Eigenschaften zu generieren [3]. Eine grundlegende Auseinandersetzung mit einer Reihe von Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und besonders der mechanischen Eigenschaften erfolgte durch Lorna Gibson und Michael Ashby in „Cellular Solids: Structure and Properties“ [1], in dem wesentliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zellulärer Festkör-

per detailliert dargestellt sind [3]. Vor Beginn weiterer Ausführungen zu

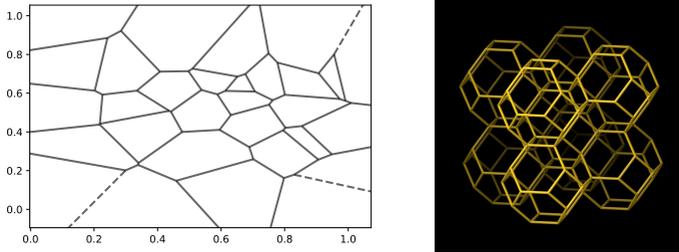


Abbildung 2.1 **links:** 2D-Darstellung von Voronoi-Zellen, **rechts:** 3D-Darstellung eines Sodaloith-Käfigs (SOD, IZA-Website).

zellularen Materialien soll zunächst der Begriff der „Zelle“ veranschaulicht werden. Abbildung 2.1 zeigt eine zweidimensionale Darstellung von Zellen als Voronoi-Plot (links) sowie eine dreidimensionale Darstellung der Zellen eines Sodaloith-Käfigs (rechts).

Man stelle sich eine Anordnung von Zellen vor, siehe Abbildung 2.1 (links), die an festen Kanten (oder auch Flächen) zusammengefügt sind, sodass ein raumfüllendes Gebilde entsteht, siehe Abbildung 2.1 (rechts). Dies kommt in der Natur häufig vor – zeigt sich bspw. am Aufbau von Korallen, Holz oder Kork – alles zellulare Feststoffe, die oft als Vorbild für die technische Umwandlung eines etablierten Werkstoffs in einen zellularen Werkstoff herangezogen werden [1]. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zellulärer Werkstoffe zu verstehen [1]. In einem Zitat in Bezug auf [1] von Montarno et al. [50] wird eine treffende Motivation zur Verwendung zellulärer Materialien formuliert:

Introducing cellular solids, Ashby and Gibson considered that when man builds large load-bearing structures, he uses dense solids: steel, concrete, glass. When nature does the same, she generally uses cellular materials: wood, bone, coral [50].

2.3.2 Zellulare Materialien/Schäume

In [1] wird die relative Dichte als wichtigstes Strukturmerkmal eines zellularen Materials bezeichnet. Dies ist die geometrische Dichte des zellulär

aufgebauten Materials in Bezug auf die Feststoffdichte des Materials, aus dem dessen feste Strukturmerkmale, bei Schäumen sind dies die Stege, aufgebaut sind. Hierbei stellt der Anteil des Porenvolumens bzw. der Luft im zellularen Material seine Porosität dar. Zellulare Feststoffe haben im Allgemeinen relative Dichten von weniger als 0,3; wobei die meisten sehr viel geringere relative Dichten besitzen, was gleichbedeutend mit deutlich höherer Porosität ist, welche im Bereich von bis zu 0,97 liegt [1].

Nach dieser kurzen Einführung werden im Folgenden mechanische Eigenschaften der zellularen Materialien beleuchtet.

Parameter, welche bspw. einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des zellularen Werkstoffes ausüben, sind die Zellgröße und die Zellform. Für den Fall, dass gleich-achsige Zellen vorliegen, sind die Eigenschaften isotrop, wenn diese jedoch langgezogen oder flach sind, dann hängen die Eigenschaften von deren Ausrichtung ab [1].

Poröse Festkörper bestehen somit aus einer kontinuierlichen festen Phase, die den porösen Rahmen bildet, siehe Abbildung 2.1 (rechts), und einer Fluidphase, die die Poren(-struktur) repräsentiert. Hierbei gibt es zwei entscheidende Merkmale, die ein Werkstoff/Werkstück besitzen muss, damit er/es als poröses Material bezeichnet werden kann: (1) muss es eine große Anzahl an Poren enthalten und (2) müssen die Poren spezifische Formen aufweisen, um ein spezifisches Materialverhalten zu erzeugen. Somit sollen die Poren des porösen Materials eine Art funktionelle Phase sein, die eine Verbesserung des Werkstoffs bezüglich dessen Leistungsfähigkeit erzeugt [3]. Poröse Materialien werden u. a. nach der Anzahl der Poren – also nach der *Höhe der Porosität* – eingeteilt. Dabei ergibt sich eine grobe Einteilung in *geringe*, *mittlere* und *hohe* Porosität [3].

Für den Fall *hoher Porosität* ergeben sich zwei verschiedene Fälle, unterscheidbar nach Form der porösen und festen Phase: Einmal bildet die kontinuierliche feste Phase ein zweidimensionales Polygonfeld – die Poren befinden sich isoliert im Raum – die Querschnittsform der Poren ist hierbei üblicherweise dreieckig, viereckig oder fünfeckig. Diese Struktur erinnert an die Form einer Bienenwabe, weshalb Materialien mit dieser Porenform auch als honey-comb-Materialien bezeichnet werden [3].

Poröse Materialien mit gerichteten Poren, die auch poröse Materialien des Lotus-Typ genannt werden, haben eine den Bienenwaben sehr ähnliche

Struktur, aber die Querschnittsform der Poren ist bei diesen Materialien rund oder elliptisch, und die Poren verlaufen oft nicht durch das gesamte Material hindurch, weshalb die Verteilung weniger gleichmäßig ist. Bei der zweiten Form bildet die kontinuierliche Festphase eine dreidimensionale retikuläre Struktur, solche porösen Materialien können als „dreidimensional retikulär geschäumte Materialien“ bezeichnet werden. Diese verfügen über verbindende Poren mit einer charakteristisch offenzelligen Struktur [3].

Es existiert ein dritter Fall, hier repräsentiert die kontinuierliche feste Phase die Zellwandstruktur der rundlichen, elliptischen oder polygonförmigen Poren. Solche dreidimensionalen porösen Materialien können als blasen-ähnliche, geschäumte Materialien bezeichnet werden. Innerhalb dieser können die Zellwände zahlreiche einzelne geschlossene Poren oder Zellen voneinander abgrenzen und somit eine blasenähnlich geschäumte Struktur mit geschlossenen Zellen bilden. Wenn die Zellwand offen ist handelt es sich um offenzellig geschäumte Materialien [3].

2.3.3 Kategorisierung von Schäumen nach Stegmaterial

Schäume können aus zahlreichen Vertretern aller Werkstoffklassen – Metalle, Keramiken, Gläser, Polymere, Verbundwerkstoffe – hergestellt werden [3]. Vorgreifend sei an dieser Stelle erwähnt, dass zur Herstellung der Schaumkeramiken für die vorliegende Arbeit das Replika-Verfahren nach Schwartzwalder und Somers [51] angewandt wurde. Allgemein werden bei diesem Herstellungsverfahren Polymerschäumtemplete mit einer partikuläre Keramik- (oder Metallpartikel) enthaltenden Dispersion beschichtet, anschließend wird das Templat ausgebrannt und der Keramik- (oder Metall-)körper gesintert [51]. Daher werden hier zunächst die Herstellungsverfahren und Eigenschaften von Polymerschäumen sowie Keramiksäumen näher beschrieben, weil dies die für die vorliegende Arbeit relevanten Schaumformen sind.

Polymerschäume

Polymerschäume bestehen aus porösen Kunststoffen, die blasenförmige Poren umgeben. Produkte mit einer sogenannten retikulären Struktur werden ebenfalls dieser Kategorie zugeordnet [3]. Hierbei handelt es sich um offen-

zellige Schäume, welche aus Kunststoffschäumen hergestellt werden. Diese sind aus dicken Stegen, die durch Knoten verbunden sind, deren Fenster durch eine dünne Kunststoffschicht verschlossen sind, aufgebaut. Das Entfernen dieser dünnen Kunststoffschicht erfolgt in einem Verfahren, welches Retikulations-Verfahren genannt wird und mittels thermischer, chemischer oder mechanischer Verfahren umgesetzt werden kann [52–56]. Generell können alle wärmehärtenden, üblichen, technischen und wärmebeständigen Kunststoffe in geschäumte Kunststoffe überführt werden. Die Dichte von Kunststoffschäumen wird durch das Volumenverhältnis der gasgefüllten Poren zum festen Polymer bestimmt. Niedrig-dichte Kunststoffschäume weisen ein Verhältnis von 9 : 1, hoch-dichte Schäume ein Verhältnis von 1,5 : 1 auf [3]. Die Klassifizierung solcher Kunststoffschäume kann nach vielen Kriterien erfolgen; nachfolgend sind drei Klassifizierungsmöglichkeiten genannt:

- a) Nach der Porenstruktur: *Offenzellige Kunststoffschäume* haben gegenseitig verbundene Poren mit Gasphasen und Festphasen, die kontinuierlich verteilt sind. Die Durchströmbarkeit des porösen Formkörpers ist sowohl von der offenzelligen Porosität als auch von den Eigenschaften des Polymers abhängig. *Geschlossenzellige Kunststoffschäume* hingegen haben Poren, die voneinander getrennt vorliegen, und die feste Polymerphase bildet in diesem Fall eine kontinuierliche Verteilung. Die Gasphase ist ebenso vorhanden, jedoch liegt diese isoliert innerhalb einzelner Poren vor. Beide Porenformen existieren gemeinsam in realen Kunststoffschäumen, offenzellige Kunststoffschäume enthalten wenige geschlossene Poren und geschlossenzellige Schäume besitzen wenige offene Poren [3].
- b) Nach der Dichte: Hierbei wird nach der *Dichte der Schaumstruktur*, welche eine Konsequenz der Intensität des Schäumens ist, unterschieden. Es ergeben sich drei Kategorien, welche invers mit der Dichte zusammenhängen. Hierbei entstehen *Schäume geringer Dichte* durch starkes Schäumen ($\rho < 0,1 \text{ g cm}^{-3}$), *Schäume mittlerer Dichte* durch mittleres Schäumen ($0,1 \text{ g cm}^{-3} < \rho < 0,4 \text{ g cm}^{-3}$) und *Schäume hoher Dichte* durch geringes Schäumen ($\rho > 0,4 \text{ g cm}^{-3}$) [3].
- c) Nach der Festigkeit: Hierbei gibt es die *Kategorien fest, mittelfest und flexibel bzw. elastisch*. Bei festen Schäumen bildet sich das Polymer als kristalline Phase bei Raumtemperatur aus oder besitzt eine Glas-

übergangstemperatur, die höher ist als die Raumtemperatur. Bei elastischen Kunststoffen ist der Schmelzpunkt des Polymerkristalls oder die Glasübergangstemperatur des amorphen Polymers niedriger als die Raumtemperatur. Mittelfeste Schäume können zwischen den beiden Formen eingeordnet werden [3]. Wichtig für uns ist an dieser Stelle die Einordnung des als Templatwerkstoff verwendeten Materials. Hierbei handelt es sich um einen elastischen Kunststoff.

Der für diese Arbeit wichtige Punkt ist die Klassifizierung der verwendeten Templat-schäume, die als elastische Kunststoffe einzuordnen sind. Die für diese Arbeit relevanten Anforderungen an Kunststoffschäume wurden mit einer geringen Dichte und einer hohen spezifischen Festigkeit definiert.

Keramikschäume

Die technische Entwicklung keramischer Schäume begann in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Sie stellen hitzebeständige Materialien mit Poren dar, deren Größen im Bereich von einigen Nanometern bis Millimetern liegen. Die Gesamtporosität variiert zwischen 20 % und 95 %, die Einsatztemperatur reicht von Raumtemperatur bis etwa 1600 °C. Neben keramischen Schäumen bilden die keramischen Waben einen weiteren Hauptvertreter zellulärer Keramiken mit weit spannendem technischen Einsatzgebiet [3, 50]. Die Unterscheidung keramischer Schäume erfolgt in *offenzellig retikulär* und *geschlossenzellig*, wobei letztgenannte Schäume blasen- bzw. kugelförmige Zellen aufweisen. Wenn der Feststoff, welcher den geschäumten Körper bildet, nur aus *Stegen* besteht, bilden die verbundenen Zellen eine retikuläre Struktur resultierend in gut umströmbarem Stegmaterial bzw. gut durchströmbaren Schaumzellen. Sind die Poren durch *feste Wände* getrennt, handelt es sich um *geschlossenzellige* Schäume (analog zu den Kunststoffschäumen) [3].

Die Einteilung der Zell- bzw. Porengröße in Feststoffen erfolgt nach der Festlegung der **I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry (IUPAC) in drei Bereiche [8]:

- mikroporöse Materialien, Porengrößen < 2 nm;
- mesoporöse Materialien, Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm;
- makroporöse Materialien, Porengrößen > 50 nm.

Offenzellige Keramikschaume weisen für fluiddynamische Anwendungen wertvolle Eigenschaften auf, diese sind [3]:

- eine (vergleichsweise) hohe spezifische Oberfläche,
- eine hohe Fluidkontakteffizienz und
- ein geringer Druckverlust bei Durchströmung.

Daraus resultieren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten auf Gebieten wie Metallschmelz-Filtration, der chemischen Verfahrenstechnik, dem Umweltschutz, der Energietechnik oder der Medizintechnik [3]. Weitere Informationen folgen in Abschnitt 3.

Die am häufigsten eingesetzten Werkstoffe sind Aluminiumoxid, mit Yttriumoxid verstärktes Zirkoniumdioxid und Siliziumkarbid, in einigen Anwendungsfällen Cordierit [3, 4, 57, 58].

2.4 Klassische Herstellungsmethoden zellulärer keramischer Werkstoffe

Die Porosität von zellulären Keramiken im Besonderen bzw. Werkstoffen im Allgemeinen ist eine Funktion der Herstellungsprozessparameter, wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Bezüglich der Herstellungsmethode ist eine gleichmäßige Verteilung der Poren sowie ähnliche Porengrößen im gesamten Werkstoff von Bedeutung für die Anwendung als Trägermaterial. Daher sollte auch anhand dieser Kriterien ausgewählt werden, welche Methode zur Porenerzeugung die Geeignete ist [59].

Es folgt eine Vorstellung der Herstellungsmethoden für keramische Schäume allgemein, wobei zuerst auf die „klassischen“ Herstellungsverfahren zur Erzeugung von Keramikschaumen näher eingegangen wird.

2.4.1 Replika-Verfahren

Beim Replika-Verfahren nach einem Patent von Schwartzwalder und Somers aus dem Jahr 1963 [51] wird ein ausbrennbarer Templatschaum (z.B. Polyurethan (PU), Polystyren (PS), Zellulose) mit einer keramischen Dispersion imprägniert. Nach dem Trocknen wird das polymere Templat ausgebrannt und der Grünkörper zur Keramik gesintert [30, 50]. Auch die Verwendung von Sol-Gel oder kolloidalen Lösungen anstelle der keramischen Dispersion

ist möglich [3]. Die hierdurch erhaltenen zellulären Materialien werden als Replika- oder Retikulatschäume bezeichnet [30]. Durch die Imprägnierung der Templatstrukturen mit organische Zusätze enthaltenden Dispersionen können auf effiziente Weise Keramiken mit hoher Porosität (70 % bis 95 %) hergestellt werden. Weiterhin ist es ein einfaches sowie kostengünstiges Herstellungsverfahren mit großem Gestaltungsspielraum [3, 30].

Wichtige Parameter und Besonderheiten bei der Durchführung des Replika-Verfahrens sind:

- *Additive im Beschichtungssystem:* Dies ist essentiell für das Verfahren, da anziehende Wechselwirkungen zwischen Templatoberfläche und Dispersion sichergestellt werden müssen. Daher sind optimierte Binder sowie auf das Fließverhalten wirkende Zusatzstoffe unentbehrlich. Untersucht wurde dies für nach dem Replika-Verfahren hergestellte Keramikschäume beispielsweise von Betke et al. [60]. Bei der Beschichtung des Templats besteht die Gefahr, dass es durch unvollständiges Entfernen von überschüssigem Beschichtungsmaterial während des Beschichtungsvorgangs zu teilweise geschlossenen Schaumzellen in der hergestellten Keramik kommen kann [30]. Dieser Effekt kann durch Additivierung des Beschichtungsschlickers minimiert werden.
- *Templat:* Dieses bestimmt in erster Linie die Porenstruktur der hergestellten Keramik, da sie determiniert ist durch die Porengröße des beschichteten Templatschaums. Allerdings ist die Porengröße nicht nur abhängig von der Porengröße des Templatschaums, sondern auch von der Dicke der keramischen Beschichtung, der trocknungsbedingten Schwindung und der inhärenten Sinterschwindung der Keramik. Häufig sind die Poren der zellulären Keramik geringfügig kleiner als die des verwendeten Templats [3]. Das Templatmaterial selbst sollte bei niedrigen Temperaturen ausbrennbar sein, ohne schädliche Nebenprodukte abzugeben. Weiterhin muss es einfach erweichen sowie ausbrennen, ohne merkliche Rest-/Eigenspannungen zu verursachen, um die noch ungesinterte keramische Struktur nicht zu zerstören. Weitere wichtige Anforderungen an das Templatmaterial sind dessen Elastizität, Oberflächeneigenschaften sowie die Eignung zur gleichmäßigen Beschichtung. Diese Voraussetzungen erfüllen mehrere polymere

Werkstoffe wie Polyurethan, Zellulose, Polyvinylchlorid, Polystyren und Latex [50].

- *Feststoffanteil*: Dieser kann stark variieren, in der Regel von 50 Ma.- % bis 70 Ma.- %, wobei mit zunehmendem Feststoffanteil die Viskosität der Dispersion steigt und eine ungeeignet hohe Viskosität dem Beschichtungsvorgang in das Templattinnere entgegensteht. Die rheologischen Eigenschaften müssen für jedes Zusammensetzungsfenster optimal sein, d. h. beim Vorgang des Beschichtens sind niedrige Viskositäten, nach dem Beschichten hohe Viskositäten notwendig [50]. Der Feststoffgehalt sollte möglichst hoch sein, um Schwindung nach Trocknung und Sintern sowie Rissbildung zu minimieren und gleichzeitig die Beschichtungsmenge an Keramikpartikeln auf dem Schaumtemplat zu erhöhen [3]. Additive verbessern die Beschichtungsfähigkeit und somit die Eigenschaften des gesinterten Schaumes [50]. Zusammensetzungen von Dispersionen und optimales rheologisches Verhalten typischer Beschichtungssysteme bzw. Schlicker sind bspw. in [50, 60] beschrieben.

Seit der Patentierung des Replika- bzw. Schwarzwald-Verfahrens [51] stellt dieses eines der wichtigsten und vor allem das am häufigsten benutzte Verfahren zur Herstellung offenzelliger Keramikschaume dar [3]. In Abbildung 2.2 ist das Replika-Verfahren schematisch dargestellt.

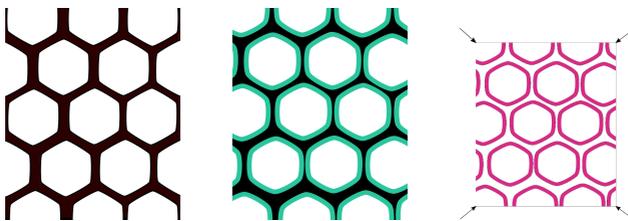


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des Replika-Verfahrens: **links**: vor dem Beschichtungsprozess (schwarz: Templatschaum, weiß: Schaumzellen); **Mitte**: nach dem Beschichtungsprozess (blau: verfestigter keramischer Schlicker); **rechts**: nach Ausbrennen des Templatschaums und Sintern (rot: Stege und Zellen des Retikulatschaums, weiß: Schaumzellen und Hohlstege); modifiziert nach [51].

Formen von Porosität in keramischen Replika-Schäumen

Ein keramischer Replika-Schaum ist komplex aufgebaut und weist somit vielschichtige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf, siehe Abschnitt 2.3.

Eine wichtige Gruppe von Strukturelementen, die für diese Arbeit von hoher Relevanz ist, ist die Porosität. Zu Beginn wird der allgemeine Aufbau eines Replika-Schaums beschrieben, es folgen detaillierte Betrachtungen zur Porosität.

Übersicht: Aufbau eines Replika-Keramikschaums

Ein solcher Replika-Schaum, vgl. Abbildung 2.3 (links), besteht im Ein-

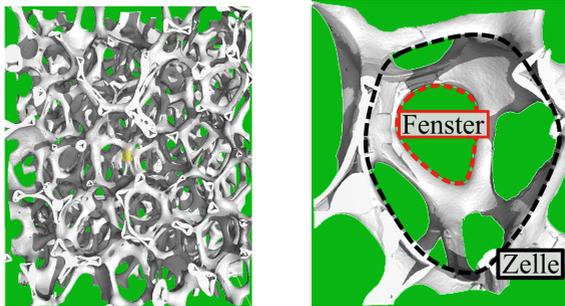


Abbildung 2.3 Dreidimensionale Rekonstruktion aus μ -CT-Daten eines **links:** Replika-Keramikschaums und **rechts:** einer einzelnen Schaumzelle; Schaum nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

zelnen aus Zellen, Abbildung 2.3 (rechts). Hierbei handelt es sich um ein dreidimensionales Gebilde bestehend aus einem Stegerüst geformt durch keramische Stege mit zentraler Kavität (Hohlstege, siehe auch Abbildung 2.4). Die Schaumzelle selbst ist wiederum aufgebaut aus einzelnen Fenstern, die durch Knoten miteinander verbunden sind.

Als Steglamelle, siehe Abbildung 2.4, wird eine Seite des dreigliedrigen Schaumstegs bezeichnet, die mit benachbarten Steglamellen einen Hohlraum (Hohlsteg) umschließt.

Gesamtschaumporosität

Die Gesamtporosität eines Schaumes wird beschrieben durch die Zellen und Fenster, welche wiederum durch das (Polyurethan-)Templat vorgegeben werden und entsprechen somit annähernd den Dimensionen, die durch die zellulare Struktur des Templats, angegeben in *pores per linear inch* (ppi), vorbestimmt sind. Hinzu kommt die Porosität in den Schaumstegen als

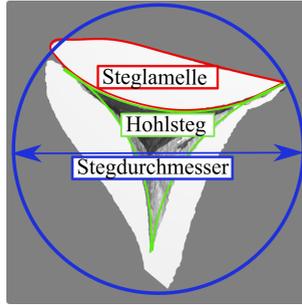


Abbildung 2.4 Querschnitt eines Hohlstegs und Bezeichnung seiner Bestandteile.

Funktion des Sinterprozesses. Diese daraus resultierende Gesamtporosität kann durch Trockenmasse- und Volumenbestimmung der zellulären Keramik ermittelt werden, wobei gilt:

$$P_{\text{ges}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{geometrisch}}}{\rho_{\text{theoretisch}}}\right) \times 100 \quad (2)$$

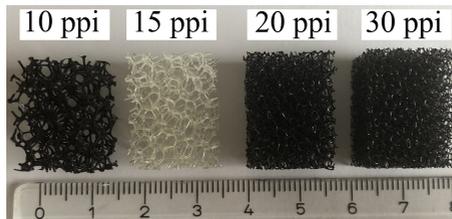


Abbildung 2.5 Fotografische Abbildung: PU-Template (15x15x20) mm³ mit verschiedenen Zellgrößen.

In Abbildung 2.5 sind Polyurethan-(PU-)Template mit unterschiedlichen Porengrößen, angegeben in der Nicht-SI-Einheit *pores per linear inch* (ppi) Zahl, dargestellt; die Zelldurchmesser der Poren nehmen mit zunehmender ppi-Zahl ab.

Stegporosität

Abbildung 2.4 und 2.6 führen zu einem besseren Verständnis der Stegporosität. Zunächst soll der Hohlraum, welcher durch das ausgebrannte Templat entsteht, von Interesse sein. Dieser tritt einzig bei über das Replika-Ver-

fahren hergestellten Schäumen auf [1]; nach anderen Verfahren hergestellte Schäume sind aus Vollstege aufgebaut [3].

Hinzu kommen Poren im Stegmaterial selbst, die entweder durch Fehler im Prozess, z. B. durch den Einschluss von Luftblasen, oder gezielt, bspw. durch das Einbringen von Opferwerkstoffen erzeugt werden, vgl. Abschnitt 2.4.3. Zur gezielten Erzeugung von Stegporosität mittels Opferwerkstoffen wird in Abschnitt 5.1.2 berichtet. Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von Stegporosität besteht im kontrollierten Erhalt von interpartikulären Poren beim Sintern, siehe Abschnitt 2.6. Stegporosität tritt auch bei der Verwendung präkeramischer Polymere (PDCs) auf - diese entsteht im Verlauf der Pyrolyse bei der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung und kann bei genügend hohen Pyrolysetemperaturen wieder verschwinden, siehe Abschnitt 2.2. Die Größe von Stegporen liegt typischerweise im Bereich von Nanometern bis Mikrometern [3].

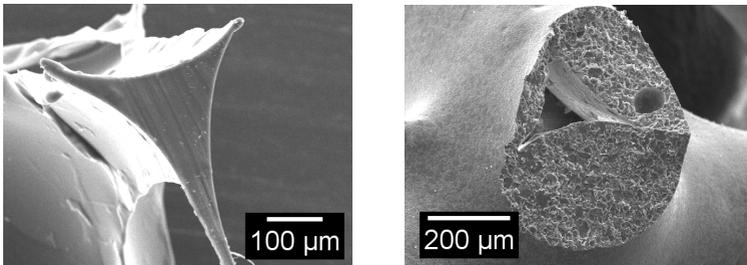


Abbildung 2.6 REM Abbildung des Querschnittes eines **links:** PU-Templat-Stegs und **rechts:** eines Keramikschaum-Stegs

2.4.2 Direktschaumverfahren

Beim Direktschaumverfahren handelt es sich um eine Methode, bei der Gasblasen innerhalb von fließfähigen Suspensionen zur Entstehung einer porösen Matrix führen. Eine Möglichkeit, um dies zu erreichen, ist die Gaseinbringung während des mechanischen Bewegens der Suspension (beispielsweise mit Hilfe eines Küchenmixers [61]). Bei anderen Ansätzen werden die Schaumbildner *in situ* durch die Zugabe von flüchtigen Flüssigkeiten oder zersetzbaren Feststoffen erzeugt. Weiterhin können gasförmige Schaumbild-

ner während chemischer Reaktionen wie der Vernetzung präkeramischer Polymere entstehen, bei denen es zur Bildung von Wasser, niederen Alkoholen, etc. kommt. Um die entstandene poröse Struktur zu erhalten, muss die keramische Suspension einen flüssig-fest-Übergang durchlaufen, da die Gasdiffusion aufgrund unterschiedlicher Blaseninnendrucke zum Wachstum führen und die Bildung von großen Blasen begünstigt würde; zu Prozessbeginn große Blasen würden stetig auf Kosten der kleinen Blasen wachsen, was zum Kollabieren des Schaums führen würde. Diesem Prozess, der mit dem Prozess der Ostwald-Reifung [62] verwandt ist, kann durch unterschiedliche Ansätze entgegengewirkt werden [30].

Schäume, die durch diese Verfahrensgruppe hergestellt werden, unterscheiden sich von Replika-Schäumen insofern, als dass hier eine breitere Porengrößenverteilung zu finden ist und die durchschnittliche Größe der Poren auch höher ausfallen kann. Die Gesamtporosität ist niedriger als bei Replika-Schäumen. Weiterhin können diese Schäume offen- oder geschlossenzellig hergestellt werden, das Steginnere ist dicht [30].

Beispielhaft wurde ein solcher Schaumbildungsprozess durch Zusatz von Ei-Eiweiß als den flüssig-fest-Übergang umsetzendes Agens zu Al_2O_3 in wässriger Suspension durchgeführt. Blasenbildung erfolgte durch mechanisches Agitieren durch Luft eintrag bzw. zur Schaumbildung durch einen Mixer, die Konsolidierung der Schaumstruktur erfolgte durch Erhitzen auf 90°C und damit einhergehende Denaturierung des Ei-Eiweißes und somit die Verfestigung der Masse. Nach Trocknung konnte die Sinterung des entstandenen Grünkörpers erfolgen [63].

In Abbildung 2.7 ist das Direktschaumverfahren schematisch dargestellt.

2.4.3 Platzhalterverfahren

Beim Platzhalterverfahren werden Opferwerkstoffe verwendet, die während des Formens der Dispersion als Platzhalter für die beim Ausbrand entstehenden Poren dienen. In der Literatur werden zahlreiche mögliche Platzhaltermaterialien beschrieben, diese reichen von verschiedenen Polymeren wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyren, Wachs und Stärke bis hin zu Sägespänen. Der Vorteil beim Benutzen von Opfermaterialien ist eine recht

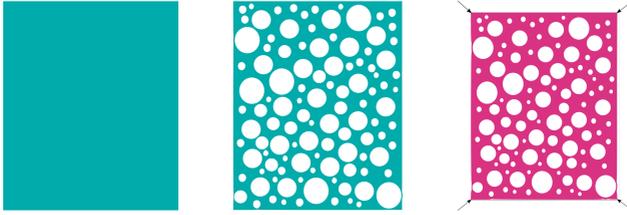


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des Direktschaumverfahrens: **links:** Dispersion; **Mitte:** Aufgeschäumte Dispersion (blau: Dispersion, weiß: blasenförmige Poren); **rechts:** gesinterte poröse Keramik (rot: Keramik, weiß: Poren).

präzise Kontrolle über die Gesamtporosität, die Menge der offenen und geschlossenen Poren und die resultierende Porenstruktur. Somit werden mit dem verwendeten Füllstoff die Eigenschaften der Porosität und des entstehenden Schaumes festgelegt. Das Entfernen des Opfertemplats durch Pyrolyse, Verdampfung oder Sublimation ist der kritische Schritt während der Herstellung dieser Art von Schäumen. Solche Verfahren schließen die Entfernung einer großen Menge von Gasen ein, die homogen aus dem Volumen entweichen müssen, ohne Risse der zellularen Struktur zu verursachen [30]. Die Verwendung von Stärke als Porenformer wird in [3] beschrieben. Die Poren, die nach dem Schritt der thermischen Behandlung bestehen bleiben, erhalten ihre Form und ihre Größenverteilung von Form und Größe der im keramischen Schlicker gequollenen Stärkekörner. Daher wird die Porosität direkt durch die Menge an Stärke wie auch durch die Größe der verwendeten Stärkekörner (Mais, Kartoffel, Weizen, etc.) dominiert [3]. Auch Salze können als Porenbildner zur keramischen Dispersion hinzugegeben werden, welche während oder nach dem Sintern entfernt werden.

Lange Sinterdauern und die Erhöhung der Sintertemperatur führen zur Reduktion der Porosität und zur Erhöhung der Dichte. Die Festigkeit der Zellwände bzw. der Stege des geschäumten Werkstoffs kann dadurch gesteigert werden, dies resultiert auch in einer Festigkeitssteigerung der zellularen Keramik [3]. In [64] wurde bspw. Stärke aus verschiedenen Quellen (Reis, Kartoffel, Mais) als Porenbildner herangezogen, um Poren in einer Si_3N_4 -Keramik zu erzeugen.

Im Vorgriff auf 5.1 sei erwähnt, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit Reis und gequollene Kartoffelstärke verwendet wurden, um zusätzliche Po-

ren in die Stege von Replika-Schäumen einzubringen, siehe Abschnitt 5.1.2. Abbildung 2.8 zeigt das Platzhalterverfahren schematisch.

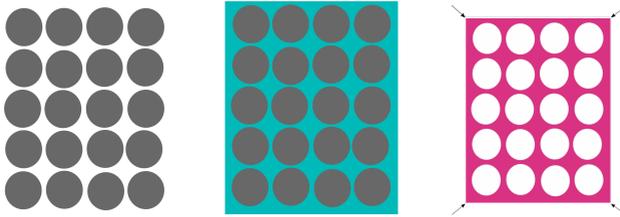


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Platzhalterverfahrens: **links:** Opferwerkstoff (grau) umgeben von Luft (weiß); **Mitte:** Opferwerkstoff (grau) umgeben von keramischer Dispersion (blau); **rechts:** Gesinterte poröse Keramik mit aus Opferwerkstoffen gebildeten Poren, rot: gesinterte Keramik, weiß: Poren.

2.4.4 Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung zellulärer keramischer Werkstoffe

Zusammenfassend ist in Abbildung 2.9 eine Übersicht nach [62] dargestellt, welche die vorgestellten Verfahren bezüglich Porengrößen, Gesamtschaumporosität und Druckfestigkeit miteinander vergleicht.

Wie in Abbildung 2.9 (links) gezeigt, kann durch das Replika-Verfahren ein Porengrößenbereich zwischen 200 μm und 3 mm und eine offene Porosität von 40 % bis 95 % erreicht werden. Die Schaumstruktur zeichnet sich durch miteinander verbundene Poren aus. Die Untergrenze des Porengrößenbereichs hängt mit der Schwierigkeit zusammen, Templatschäume kleinerer Zellgrößen mit keramischer Dispersion und deren inhärenten rheologischen Eigenschaften zu beschichten. Keramische Schäume, die nach dem Replika-Verfahren hergestellt werden, besitzen eine vergleichsweise niedrige Druckfestigkeit, welche durch teilweise stattfindende Rissbildung in den Schaumstegen während des Templatausbrands zu begründen ist [62].

Durch das Ausbrennen von Opferwerkstoffen/Platzhaltern in nach dem Platzhalterverfahren hergestellten Schäumen kann ein sehr breiter Bereich der Porengrößenverteilung (1 - 700 μm) und (überwiegend offener) Porosität (20 % bis 90 %) realisiert werden, da beides nur vom Volumenanteil der Opferphase abhängt. Auch hier kann es, ähnlich wie beim Replika-Verfahren, durch Ausgasung während des Ausbrands der Opfermaterialien zu Rissbildungen

in der porösen Struktur kommen [62].

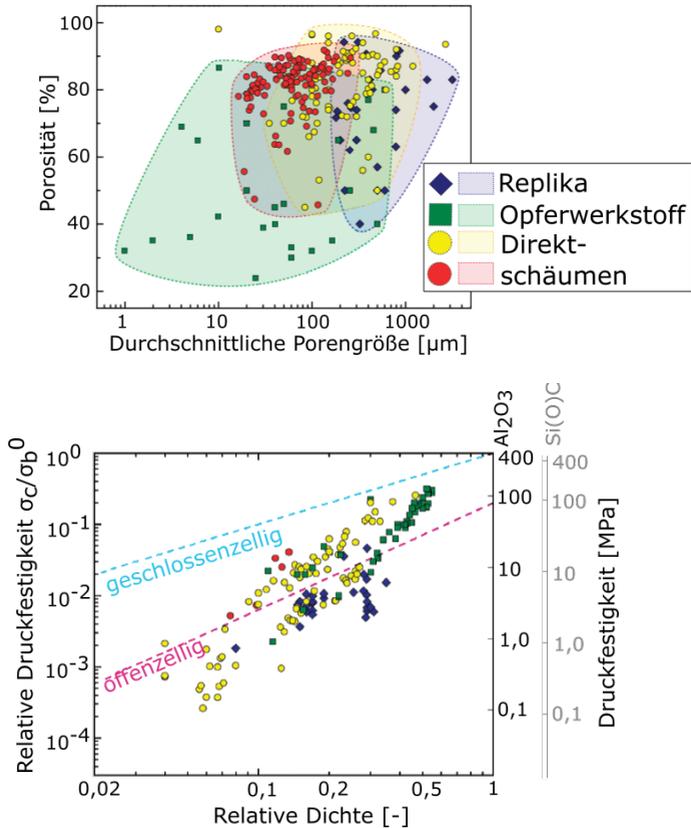


Abbildung 2.9 Ausgewählte Eigenschaften makroporöser Keramiken hergestellt nach dem Replika-, dem Platzhalter- und dem Direktschaumverfahren: **oben:** Übliche Porosität und durchschnittliche Porengröße, **unten:** Relative Druckfestigkeit als Funktion der Relativen Dichte, wobei die Relative Festigkeit aus dem Verhältnis zwischen Druckfestigkeit des porösen Materials (σ_c) und der Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials (σ_b^0), wobei für σ_b^0 400 MPa für Al_2O_3 und 450 MPa für Si(O)C angenommen wurde, bestimmt; die erwartbaren relativen Festigkeiten für offen- und geschlossenzellige Schäume wurden nach dem Gibson-Ashby-Modell [1] berechnet; modifiziert nach [62].

Mit Hilfe des Direktschaumverfahrens können keramische Schäume, die Poren in einem Größenspektrum zwischen 20 µm und 1,2 mm und über eine Porosität von 40 % bis zu 97 % verfügen, hergestellt werden, wobei die Stabilisierung des noch nassen Schaums der kritische Prozessschritt ist [62].

Bezüglich der Druckfestigkeit, siehe Abbildung 2.9 (rechts), lässt sich feststellen, dass mit nach dem Direktschaumverfahren hergestellte keramische Schäume die höchsten Werte aufweisen. Begründet werden kann dies durch das prozessbedingte Fehlen des Templatausbrands, wodurch keine Risse in der Struktur entstehen. Dies führt beispielsweise zu einer Druckfestigkeit von bis zu 16 MPa bei einer Porosität von etwa 88% in partikel-stabilisierten Schäumen. Im Vergleich dazu erreichen Keramikschaume nach dem Platzhalterverfahren eine geringere Druckfestigkeit als solche aus dem Direktschaumverfahren, Replika-Schaume erreichen diesbezüglich die niedrigsten Werte [62].

Neben den in der Technik etablierten Verfahren zur Herstellung zellulärer Keramiken gibt es weitere Verfahren, von denen im Folgenden zwei, die auch in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielen, näher beschrieben sind.

2.5 Weitere Verfahren zur Herstellung zellulärer keramischer Werkstoffe

2.5.1 Freeze-Casting Verfahren

Da das *freeze casting* (FC) Verfahren einen wesentlichen Teil dieser Arbeit einnimmt, erfolgt eine ausführlichere Beschreibung.

Das *freeze casting* (FC) Verfahren wurde ursprünglich entwickelt, um eine endformnahe Herstellungsrouten zu verfolgen [65, 66]. Nachdem anfänglich die Bildung von Defekten, die durch jeden einzelnen Eiskristall im Material entstehen und Poren ausbilden, unerwünscht schien und es durch große Anstrengungen zur kontrollierten Entstehung von Eiskristallen in Keramiken bzw. das Verhindern der Bildung dieser kam, wurde später erkannt, dass sowohl die Bildung als auch das Wachstum von Eiskristallen ein entscheidender Vorteil sein könnte, vorausgesetzt, das Wachstum lässt sich steuern [67].

Beim Gefrieren als wichtigem Teilaspekt dieser Prozessroute, bei dem eine Temperaturabsenkung der Dispersion unter deren Gefrierpunkt erfolgt, werden die in der Dispersion (flüssig) befindlichen Partikel (fest) von der sich bewegenden Verfestigungsfront, der Grenzfläche fest-flüssig, die beim Gefrieren entsteht, abgestoßen und zwischen den wachsenden zellulären Lö-

gesamtmittelkristallen – im Falle von Wasser sind dies Eiskristalle – aufgeschichtet oder durch diese gestoppt, siehe Unterabschnitt *Beweglichkeit der Partikel vor der Verfestigungsfront*. Dies erfolgt auf eine ähnliche Weise wie der Einschluss von Salz und biologischen Organismen innerhalb von Solekanälen in Meereis [68].

Die Vielfältigkeit der Werkstoffe, für welche das FC Verfahren verwendet werden kann, ist enorm und zeigt, dass die zugrunde liegenden Prinzipien dieses Verfahrens nur wenig von den Werkstoffen abhängig sind, da sie überwiegend auf physikalischen und weniger auf chemischen Wechselwirkungen beruhen [69].

Abbildung 2.10 veranschaulicht mögliche Porengrößen- und Druckfestigkeitsbereiche bezogen auf die Gesamtporosität von durch das FC Verfahren hergestellten Probenkörpern aus der Literatur.

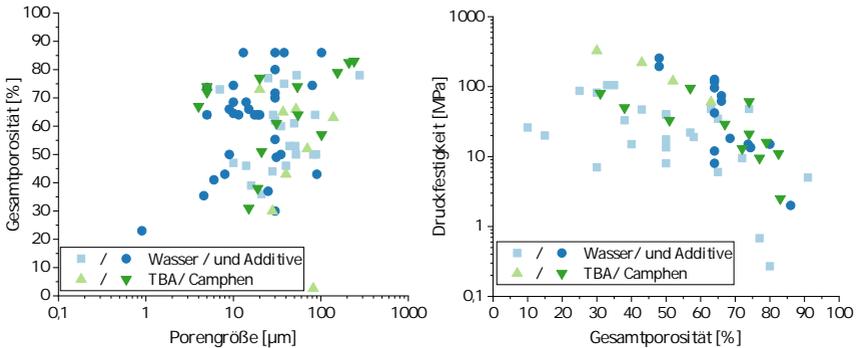


Abbildung 2.10 Darstellung der **links**: Porengröße in Abhängigkeit der Gesamtschaumporosität sowie **rechts**: Druckfestigkeit über Gesamtporosität von Al_2O_3 -basierter Keramik nach dem FC Verfahren, Literaturquellen: [67, 70–107]; siehe auch Tabelle A.1 in Anhang A.2.

Ein signifikanter Fortschritt ist in den vergangenen Jahren erzielt worden, wie unter anderem durch Deville et al. [69, 74, 108–114] wie auch Fukasawa et al. [67, 76, 115, 116] untersucht wurde. In den oben genannten Arbeiten liegt der Fokus vor allem auf der Herstellung von Produkten mit definierter Porosität, welche sich durch eine Anpassung der Parameter beim FC Verfahren vergleichsweise leicht und präzise einstellen lässt [66, 117, 118].

Das FC Verfahren umfasst allgemein das Gefrieren einer Flüssigkeit unter der Bildung von Kristallen (Verfestigen) und anschließender Sublimation der

Kristalle ohne Verflüssigung, wie es beispielsweise in einem Gefriertrockner (für Wasser unter reduziertem Druck und Temperatur, siehe auch Abbildung 2.11 nach [74]) abläuft. Es handelt sich dabei um einen Abformprozess poröser Gebilde durch die Verfestigung eines Lösungsmittels, welches anschließend durch Sublimation entfernt wird [74].

*Innerhalb der Werkstoffwissenschaft liefert der Begriff **Ice templating** eine passende Beschreibung des Verfahrens, welcher das Gefrieren und Gefrier-trocknen (GGT) als Herstellungsverfahren für vielfältige poröse Werkstoffe und Nanostrukturen beschreibt, wobei die durch Sublimation beim Gefrier-trocknen entfernte verfestigte Flüssigkeit als Schablone der gebildeten Porenstruktur dient [119].*

Zum diesem Herstellungsverfahren (FC) wurden bereits zahlreiche Parameterstudien durchgeführt [69, 113, 114, 117, 118, 120]. Die wichtigsten Parameter des Verfahrens und deren Einfluss auf die sich bildende Porenstruktur sollen im Folgenden verdeutlicht werden.

Abbildung 2.11 zeigt das FC Verfahren schematisch am Beispiel von Wasser als Dispersionsmittel und Porenbildner gemäß [74]. Wie die Strukturbildung

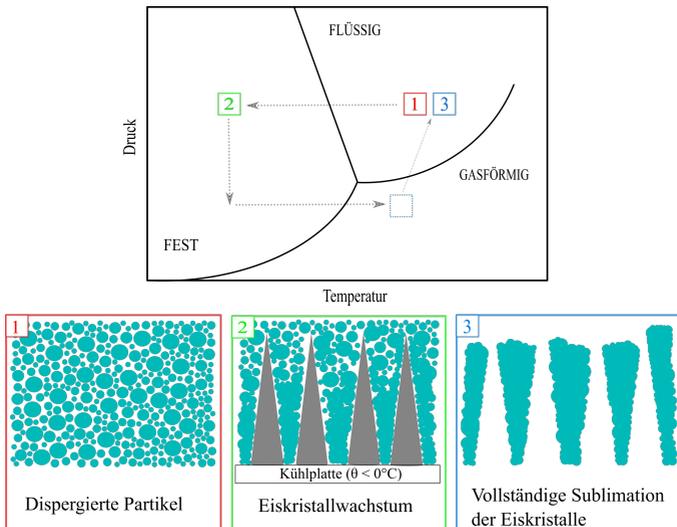


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung des freeze casting Verfahrens allgemein in Anlehnung an [69].

während des FC Verfahrens im Detail erfolgt und welche Voraussetzungen

dafür notwendig sind, wird nachfolgend kurz erläutert.

Wechselwirkungen zwischen Verfestigungsfront und Partikel

Den ersten Schritt stellt das Zusammenspiel zwischen Verfestigungsfront und keramischem Partikel dar. Zunächst müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein, damit poröse keramische Werkstoffe durch das Verfestigen des Lösungsmittels erhalten werden können:

1. keramische Partikel in der Dispersion müssen sich durch die Verfestigungsfront bewegen lassen, um sich zwischen den wachsenden Eiskristallen ansammeln zu können und
2. die Eisfront muss zwingend eine nicht-planare Form haben.

Zu 1. Partikelbeweglichkeit vor der Verfestigungsfront:

Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen der Verfestigungsfront des Dispergiermittels und den Partikeln zu betrachten, wofür ein einfaches thermodynamisches Kriterium als erster Ansatz hinzugezogen werden kann. Die thermodynamische Voraussetzung für einen Partikel, der von einer Verfestigungsfront geschoben wird, ist, dass es einen Anstieg der Oberflächenenergie $\Delta\sigma_{\text{O}}$ gibt, wenn der Partikel durch den entstehenden Feststoff eingeschlossen wird, Gleichung 3:

$$\Delta\sigma_{\text{O}} = \sigma_{\text{PS}} - (\sigma_{\text{PL}} + \sigma_{\text{SL}}) > 0. \quad (3)$$

In Gleichung 3 sind σ_{PS} , σ_{PL} und σ_{SL} die freien Grenzflächenenergien im Zusammenhang mit der Partikel-Solid-(Eis), Partikel-Lösungsmittel-Grenzfläche und der Grenzfläche zwischen Solid-(Eis) und Lösung. Für den Fall, dass dieses Kriterium erfüllt ist und sich die Partikel von der Verfestigungsfront bewegen lassen, sollte ein Flüssigkeitsfilm zwischen Verfestigungsfront und Partikeln existieren, um den Transport der Moleküle in Richtung des wachsenden Kristalls aufrecht zu erhalten. Wenn die Geschwindigkeit der Verfestigungsfront steigt, sinkt die Dicke dieses Films. Graphisch ist dies in Abbildung 2.12 illustriert, nach [121]. Es existiert eine kritische Geschwindigkeit v_c , siehe Gleichung 4, bei der diese Dicke nicht ausreicht, um den notwendigen Fluss der Flüssigkeitsmoleküle zu erhalten, damit das Kristallwachstum hinter den Partikeln gewährleistet werden kann. Dies führt dazu,

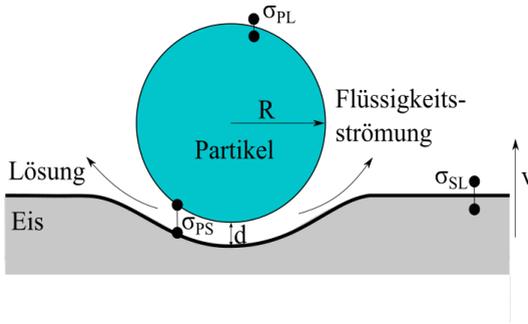


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Partikeln und der sich bildenden Eisfront, R =Radius des Partikels, in Anlehnung an [121].

dass der Partikel umhüllt wird.

Es wurden bereits mehrere Ausdrücke für diese kritische Geschwindigkeit v_c festgelegt, einige Beispiele sind in [122] zu finden, um durch Gefrieren von Polymer- und Nanopartikellösungen verschiedene Porenformen zu erhalten. Weiterhin erfolgte eine Fokussierung auf die Ermittlung kritischer Grenzflächengeschwindigkeiten für die Unterscheidung zwischen Partikelbewegung und deren Einschluss mittels runder Latexpartikel [123]. In [124] wurden die Wechselwirkungen zwischen Eiskristallen und roten Blutkörperchen untersucht.

Die wichtigsten physikalischen Parameter, die in eine solche Betrachtung einfließen, sind nach [74]:

- Viskosität der Flüssigkeit,
- Partikelgröße,
- Schichtdicke und
- Veränderung der freien Energie.

Es existiert folgender mathematischer Zusammenhang zwischen diesen Größen [118]:

$$v_c = \frac{\Delta\sigma_O d}{3\eta R} \left(\frac{a_0}{d}\right)^z \quad (4)$$

Hierbei ist $\Delta\sigma_O$ die Änderung der Oberflächenenergie, siehe Gleichung 3, a_0 der mittlere zwischenmolekulare Abstand im Flüssigkeitsfilm, d ist dessen Dicke, η ist die Viskosität der Suspension, R ist der Partikelradius und z

ist ein Exponent, der zwischen 1 und 5 variieren kann und für Al_2O_3 , abhängig von der Korrelation von Wachstumsgeschwindigkeit der Eiskristalle und Lamellenbreite, zwischen 0,25 und 1 liegt. Typische kritische Geschwindigkeiten schwanken zwischen $1 \mu\text{m s}^{-1}$ und $10 \mu\text{m s}^{-1}$ für Partikelradien im Bereich von $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ [74], siehe auch Abbildung 2.14.

Obleich es sich um ein komplexes System handelt, lässt es doch genug Raum für die Diskussion der Relevanz verschiedener Modelle. Diese sind nützlich für das Verständnis des Einflusses der physikalischen Parameter auf das Verhalten des Systems und die Morphologie des Materials, welches durch diese Wechselwirkungen gebildet wird. Eine Übersicht vorhandener Modelle ist beispielsweise in [125] zu finden.

Zu 2. Form der Eisfront:

Die Eisfront muss zwingend eine nicht-planare Form besitzen, siehe Abbildung 2.13 (rechts). Ist dies nicht der Fall, findet bei Verschiebung der Partikel eine Ansammlung derer auf einer Seite der Probe statt, wenn die Verfestigung erreicht wurde. Dieser Effekt wird bei der Entfernung von Verunreinigungen ausgenutzt [126].

Zur Erzeugung poröser Strukturen muss eine Neuverteilung der Partikel erfolgen, wobei diese von der Verfestigungsfront geschoben und sich zwischen den „Armen“ der Front ansammeln müssen. Die Form der Front bestimmt daher über die Form des sich bildenden Materials bzw. dessen Porosität [127]. Zu Beginn der Verfestigung, Abbildung 2.13 (links, 1), ist die Grenz-

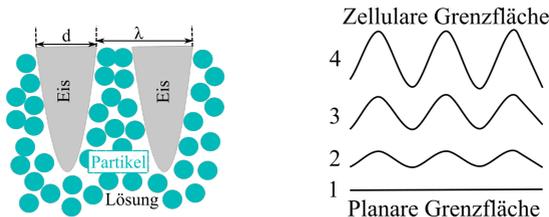


Abbildung 2.13 Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Eisfront und Dispersion bei **links**: Ausbildung des Musters nach Partikelverschiebung durch Eiskristalle bei Gefrieren, **rechts**: Änderung der Grenzflächenmorphologie zur Bildung lamellarer Poren, in Anlehnung an [127].

fläche planar, und muss nun eine Veränderung hin zu einer unregelmäßigen

Form durchlaufen, beispielsweise zellular, lamellar oder komplex dendritisch [127]. Diese Veränderung kann durch verschiedene Mechanismen ausgelöst werden. Eine Möglichkeit ist beispielsweise die systemimmanente thermodynamische Instabilität der Grenzfläche, auch bekannt als Mullins-Sekerka-Instabilität [128]. Grundlage hierbei ist die theoretische Untersuchung der Formstabilität einer ebenen flüssig-fest-Grenzfläche während des gerichteten Gefrierens einer verdünnten binären Legierung, wobei die Entwicklung der Instabilität auf Unterkühlungseffekten basiert, die durch das Abstoßen gelöster Substanz vor der Grenzfläche entstehen [128].

Ein weiterer Effekt tritt hierbei in Verbindung mit der Anwesenheit von Partikeln auf. In diesem Fall ist die Ursache der Instabilität die Umkehrung des Temperaturgradienten in der Flüssigkeit *vor der Grenzfläche* im Unterschied zu *hinter dem Partikel*, siehe Abbildung 2.12 [129, 130]. In [129] wurde die Wechselwirkung zwischen Partikel und Grenzfläche unterhalb des Mullins-Sekerka-Schwellwertes untersucht und in [130] wurden ebenso Versuche zum Einfluss nicht-löslicher runder Partikel auf die Stabilität einer geraden Verfestigungsgrenzfläche durchgeführt. Bisher ist unklar, welcher der beiden Mechanismen dominiert. Weiterführende Informationen zu dieser Thematik sind in [74, 128–130] zu finden.

Im folgenden Abschnitt werden die Prozessparameter, mit deren Hilfe die sich bildende Struktur während des Verfahrens kontrollierbar ist, dargestellt.

Kontrolle der sich bildenden Struktur durch das FC Verfahren

Eine Einteilung der wichtigsten Prozessparameter des FC Verfahrens kann in intrinsische und extrinsische Einflüsse erfolgen. Hierbei wird die Kontrolle des Verfahrens selbst mittels intrinsischer Parameter ermöglicht, und zwar die Modifikation der Dispersionsbestandteile sowie Gefrierate durch Veränderung der Abstoßungs- und Anziehungskräfte, die auf den jeweils einzelnen Partikel wirken, wenn dieser mit der Verfestigungsfront interagiert. Hierbei erfolgt die Steuerung der Eiskristallmorphologie, um Porengröße und -form zu variieren. Dahingegen beziehen sich die extrinsischen Einflüsse auf Vorgänge, die nicht innerhalb des Prozesses stattfinden, sondern von außen auf das System einwirken und somit das Kräftegleichgewicht beeinflussen. Dazu gehören mechanische Template, externe Felder (magnetisch, elektrisch) oder auch richtungsabhängiges Gefrieren [118].

Die intrinsischen Verfahrensparameter werden im Folgenden vorgestellt und in Teilen detailliert beschrieben, da diese auch in vorliegender Arbeit zum Anpassen der Porosität keramischer Schäume, siehe Abschnitt 5.1.3 und 5.2, verwendet wurden. Bei den intrinsischen Verfahrensparametern handelt es sich im Einzelnen um [118]:

1. die Gefriertrate,
2. das Gefriermedium,
3. Dispersionsadditive, die eine Veränderung der Kristallstruktur des Gefriermediums bewirken,
4. die Partikelgröße des Feststoffes und
5. Feststoffanteil, Partikelform und -chemie.

Im Folgenden wird dargestellt, wie diese oben genannten Parameter das erhaltene Produkt aus dem FC Verfahren beeinflussen.

1. Gefriertrate

Die Abkühlrate hat einen starken Einfluss auf die Strukturentstehung beim FC Verfahren [66]. Sie übt einen Einfluss auf die Form der entstehenden Kristalle, insbesondere auf deren Krümmungsradius, aus. Dies wurde detailliert in [74, 80, 92, 109, 131–134] beschrieben, wobei festgestellt wurde, dass die Korrelation zwischen Gefriertrate/Eisfrontgeschwindigkeit v [$\mu\text{m s}^{-1}$] und Eiskristallgröße/Porengröße w/d_{Pore} mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann. Hierbei verhält sich die Steigerung der Gefriertrate v umgekehrt proportional zur Kristallgröße w , welche im späteren Verlauf des Prozesses die Porengröße d_{Pore} wird, siehe Abbildung 2.11, [118, 133, 135, 136] und der Exponent n , welcher Werte zwischen 0,25 und 1 annimmt [74, 122, 137, 138]:

$$d_{\text{Pore}} \propto v^{-n}. \quad (5)$$

Dies wurde durch entstandene Strukturen in bereits durchgeführten Versuchen gezeigt. Bei diesen wurden Dispersionen in eine Form gefüllt, die selbst auf einer gekühlten Platte platziert war, deren Temperatur mit definierten Kühlraten abgesenkt (meist zwischen 1 und 10 K min^{-1}) und die Breite der entstehenden Strukturen bestimmt wurde [66, 131–133].

Dabei ergaben sich durch Datenanpassung verschiedene Werte für den Exponenten n , welcher den Anstieg der Kurve beeinflusst. In Abbildung 2.14 ist die Veränderung der Wellenlänge λ als Breite der Material- und Porenlamelle bzw. Breite der Porenlamellen [139] in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der sich bildenden Eisfront v für variierende Exponenten n , wobei in [74] $n = 1$ für $d_{\text{Partikel, Al}_2\text{O}_3} = 400 \text{ nm}$ und $n = 2/3$ bei $d_{\text{Partikel, Al}_2\text{O}_3} = 100 \text{ nm}$ bestimmt wurden. Der Kurvenverlauf in Abbildung 2.14 ist für den in [69] gefundenen Parameter – Proportionalitätsfaktor (C) = 161 – dargestellt. Bei

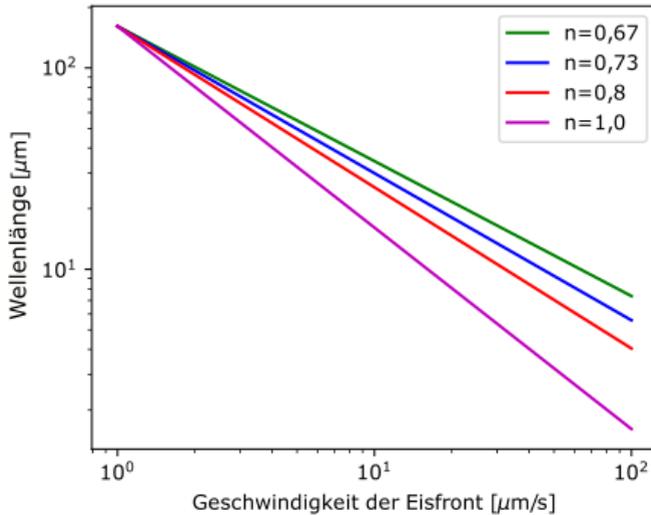


Abbildung 2.14 Zusammenhang zwischen der sich ausbildenden Wellenlänge (Poren- und Materiallamellenbreite) und der Eiskristallwachstumsgeschwindigkeit nach dem Potenzgesetz-Ansatz gemäß Gleichung 5 mit variierenden Werten für n gemäß [74].

den Versuchsanordnungen bisher durchgeführter Studien haben die Bereiche, welche näher an der Kältequelle lagen, eine feinere Porenstruktur als solche, die sich weiter entfernt von dieser befanden, da durch diesen Aufbau ein steigender Temperaturgradient in negativer z -Richtung vorlag [80, 131] und dieser direkt mit der Gefriertrate in Verbindung gebracht werden konnte. Der Verlauf der Gefriertrate beginnt exponentiell, bezogen auf den Startzeitpunkt in Verbindung mit dem Anfang des FC Verfahrens, und geht in einen stationären Zustand über [131, 132, 140, 141]. Diese Veränderungen der Gefriertrate, detailliert untersucht von Deville et al. [131, 141], stehen

im Zusammenhang mit den Veränderungen der Eiskristallstruktur, wobei eine hohe Gefriertrate zur Bildung von zufällig angeordneten Strukturen führt und eine niedrigere Gefriertrate zu einer Strukturentstehung entlang der Eiswachstumsrichtung beiträgt. Dieses Wachstum im stationären Zustand führt zu den definiert lamellaren Strukturen im Falle von Wasser als Gefriermedium [118].

Durch die Steuerung der Gefriertrate zur Kontrolle der Porengröße scheint nach [133] keine Veränderung der Gesamtporosität in den durch das FC Verfahren hergestellten Proben aufzutreten. Daher sollte laut Massenerhaltung dieser Anstieg der Porengröße direkt mit einer Vergrößerung lamellenförmiger Wände der Proben und einer Verringerung deren Häufigkeit zusammenhängen. Dies führt allgemein zu einer Reduzierung der mechanischen Stabilität der resultierenden Festkörper [92, 135].

Fukasawa et al. [76] beschreiben in ihrer Arbeit eine **Halbierung der Porenkanalbreite durch Absenken der Gefriertemperatur von -20°C (etwa $20\ \mu\text{m}$ bis $30\ \mu\text{m}$) auf -80°C (etwa $15\ \mu\text{m}$)** bei Verwendung von Al_2O_3 -Dispersionen mit 28 Vol.-% Feststoffgehalt, ohne dabei die Porosität der Proben zu beeinflussen.

Wie in den nachfolgenden Punkten beschrieben wird, gibt es weitere intrinsische Stellschrauben zur Steuerung des FC Verfahrens, um die Gefriertrate zu reduzieren, beispielsweise durch das Verwenden von Additiven wie Ethanol [92] oder die Erhöhung des Feststoffgehalts in der Gussmasse [80].

2. Gefriermedium

Für den Fall, dass ein anderes Gefriermittel als Wasser verwendet wird, weichen die Verfestigungsbedingungen signifikant ab. Daher kann es zur Bildung von veränderten Strukturen bei der Verfestigung und damit einhergehend zu abweichenden Porengeometrien kommen [118]. Da sich in der vorliegenden Arbeit auf Wasser als einziges Gefriermedium beschränkt wurde, wird diese Möglichkeit der Porenformveränderung nur kurz beschrieben sowie auf Wasser und Camphen beschränkt. Beide Medien sind in Bezug auf ihr Gefrierverhalten ähnlich, da sie beide dendritisch erstarren, unterscheiden sich jedoch stark in ihrer Kristallstruktur und daher sind auch die durch das FC Verfahren gewonnenen Strukturen sehr unterschiedlich [66, 118]. Wasser verfestigt unter der Bildung von anisotropen hexagonalen Eiskris-

tallen, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit der Eiskristalle in a-Richtung der hexagonalen Basis etwa 100 mal schneller ist als senkrecht dazu, also in c-Richtung [66, 142]. Daraus resultiert die lamellare Mikrostruktur parallel zur a-Richtung beim FC Verfahren.

Dass es sich bei Camphen um das möglicherweise am häufigsten verwendete, nicht-wasserbasierte Gefriermedium handelt, geht aus zahlreichen Veröffentlichungen hervor [143–156]. Camphen, $C_{10}H_{16}$ [145], wie auch camphenbasierte Lösungen sind durch deren hohe Verfestigungstemperaturen von besonderem Interesse, diese liegt für reines Camphen bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ [145]. Dadurch wird Gefrieren bei Raumtemperatur ermöglicht. Bedingt durch die dendritischen Form des gefrorenen Camphens erhalten die gefriergetrockneten Körper eine zellular-poröse Struktur, deren Poren durch kubisch isotrop angeordneten Kristalle des zuvor verfestigten Camphens geformt wurden und daher eher radialsymmetrisch als elliptisch auftreten [66, 118].

Weitere Gefriermedien sind Cyclohexan, welches zu einer ähnlichen, zellulären Struktur führt [157, 158] und *tert-Butyl alcohol* TBA, dies kann ebenfalls als Gefriermedium für das FC Verfahren bei Raumtemperatur herangezogen werden. Besonders hierbei ist, dass der Gefrierpunkt bei etwa $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt, wenn Acrylamid als Polymerisationsmittel verwendet wird [157, 159] oder bei niedrigeren Temperaturen ohne dieses Polymerisationsmittel liegen kann [157]. Die Kristalle, welche bei der Verwendung von TBA entstehen, besitzen eine prismatische Form [157, 159].

3. Additive in der Dispersion

In [118] wurde über den Einfluss von Additiven auf die Struktur von FC Keramiken berichtet und es wurden zwei Mechanismengruppen identifiziert:

- Veränderungen der Dispersionsviskosität oder deren pH-Wert, womit eine Beeinflussung der Eiskristallwachstumsgeschwindigkeit oder Form der Eiskristalle und daher auch der Porenstruktur einhergehen und
- Zusetzen von neuartigen chemischen Strukturen für die Entstehung weiterer Eisstrukturen neben den Eisdendriten [118].

In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass häufig die Veränderungen der Dispersionszusätze einen direkten Einfluss auf die Viskosi-

tät oder den pH-Wert, damit auf die Gefrierate der Dispersion und somit auf die Porengröße d_{Pore} der entstehenden Strukturen nehmen. Dies wurde für eine Vielzahl an polymeren Additiven gezeigt, dazu zählen PVA, PEG [139, 160, 161], Glycerol [86], Gelatine [162] und Saccharose [92]. Ähnlich wurde gezeigt, dass durch die Veränderung des pH-Wertes eine Anpassung der Porengröße mit Additiven wie Zitronensäure [92], Salzsäure und Natronlauge [139] oder auch Essigsäure [163] erreicht werden kann, da diese die Form der sich bildenden Eiskristalle beeinflussen [164], sowie von der Viskosität η , die sich umgekehrt proportional zur Gefrierfrontgeschwindigkeit v verhält. Tatsächlich wurde in vielen Veröffentlichungen gezeigt, dass der Zusammenhang zwischen Porengröße und Viskosität einen konkaven parabolischen Verlauf beschreibt [139, 160]. Die Vermutung von Porter et al. [139] war, dass dies durch die Wechselwirkung zwischen zwei physikalischen Phänomenen erfolgt: der Geschwindigkeit der Gefrierfront v , und dem Grad an konstitutioneller Unterkühlung. Diese stellt sich ein, wenn der angelegte thermische Gradient der Dispersion G^L kleiner als die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur ist. Beschrieben werden kann dies mit Hilfe der folgenden Gleichung [165]:

$$G^L < \frac{v}{D}(T^{\text{liq}} - T^{\text{sol}}) \quad (6)$$

wobei D das Massendiffusionsvermögen der Flüssigkeit, T^{liq} und T^{sol} die Gleichgewichts-Liquidus und Solidus-Temperaturen sind. Die Massendiffusivität ist nach der Stokes-Einstein-Gleichung indirekt proportional zur Viskosität einer Flüssigkeit [166].

Daher geht ein **Anstieg der Viskosität** η mit einer **Steigerung der Menge an konstitutioneller Unterkühlung** einher, welche eine **Erhöhung der Eisfrontgeschwindigkeit** v nach sich zieht [139] und daher einer **sinkenden Geschwindigkeit der Eisfront** v **entgegenwirkt**, welche mit einer **höher viskosen Dispersion** einhergeht [118].

Eine weitere Möglichkeit der Strukturveränderung von auf dem FC Verfahren basierenden Materialien durch die Nutzung von Additiven ist das Induzieren der Bildung neuer, aber verteilter chemischer Strukturen. Der Charakter dieser neu geformten Gebilde kann die Porenstruktur des FC Netzwerks drastisch verändern. Hierzu zählen beispielsweise Substanzen

wie Ethanol, Propanol oder Butanol, welche zur Bildung von Clathrat-Hydraten führen [139, 167, 168], bei denen es sich um vergrößerte, nicht-stöchiometrische Strukturen handelt, die ein Gastmolekül beherbergen, im genannten Fall ein Alkoholmolekül, welches in einem wasserstoffgebundenen Gitter, in diesem Fall Wasser, eingeschlossen ist [169]. Hierbei konnte ein starker Anstieg der Porengröße gezeigt werden [139, 167, 168], dies ist auch durch den Einsatz natürlicher Eisstrukturproteine oder Frostschutzmittel erreichbar [113, 118].

Da in vorliegender Arbeit nicht mit Porenveränderungen durch solche Maßnahmen wie im letzten Unterabschnitt genannt gearbeitet wurde, wird an dieser Stelle nicht weiter auf die Veränderung der Porenstruktur durch Additive eingegangen. Die Porengröße wurde hauptsächlich mittels veränderter Gefriertemperatur sowie verändertem Feststoffgehalt der keramischen Dispersion angepasst.

4. Partikelgröße und -form des Feststoffs

Die Wirkung der Größe eingesetzter Partikel ist direkt mit der Thermodynamik verknüpft, welche die treibende Kraft des Porenformungsverfahrens beim FC Verfahren darstellt. Allgemein hat ein größerer Partikel im Vergleich zu einem kleinen Partikel eine größere Oberfläche (jedoch eine kleinere spezifische Oberfläche) sowie (ungeachtet der Chemie sowie Tribologie dieser) Oberflächenenergie σ_{O} , wenn dieser in einer flüssigen Phase dispergiert vorliegt, wobei sie mit der Interaktion des Partikels mit der Eisfront verbunden werden kann. Wie in Gleichung (3) gezeigt, ist eine höhere Energie der wachsenden Eiskristalle notwendig, um größere Partikel mit Hilfe der Eisfront zu bewegen, um die gewünschte Struktur zu erhalten. Bei Betrachtung eines Partikels, welcher mit der sich bildenden Eisfront interagiert, siehe auch Abbildung 2.12, wird mit größerem Partikeldurchmesser d_{Partikel} eine größere Oberfläche und damit verbunden eine gesteigerte Oberflächenenergie σ_{O} im Vergleich mit dem kleinen Partikel aufweisen. Daher wird der große Partikel eine geringere Gefriereschwindigkeit v , siehe Gleichung 4, einen höheren Grad an konstitutioneller Unterkühlung und größere Poren d_{Pore} in der erhaltenen FC Probe verursachen [111, 127].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei Partikeln mit zu großem Partikelradius R diese selbst nicht mehr kolloidal in der Dispersion vorliegen und die

Gravitationskraft in die Betrachtungen mit einbezogen werden muss. Dies ist nicht erstrebenswert in Bezug auf die Einführung von FC Poren in ein Material, da diese Partikel dazu neigen werden, sich innerhalb der Dispersion bereits vor dem Gefrieren in Richtung Erdanziehungskraft zu bewegen. In [141] wurde gezeigt, dass die Partikelgröße d_{Partikel} das Eiswachstum verändern kann, und zwar durch die Steuerung des Wechsels von metastabilem zu instabilem Wachstum der Gefrierfront; dies gilt insbesondere für große Partikel, welche eher metastabiles Wachstum verursachen.

Deville et al. [111] schlugen vor, dass Partikel für die Eiskristallentstehung ebenfalls als Nukleationsstellen wirken können. Man stelle sich Proben mit identischer Masse vor, dann hätte eine Vielzahl von kleinen Partikeln eine größere Oberfläche im Vergleich mit den Größeren. Diese bieten daher mehr Nukleationsstellen für Eiskristalle und ein schnelleres Gefrieren insgesamt. Neben der Porengröße zeigte sich für kleinere Partikel, dass hiermit eine höhere Auflösung bzw. detailliertere Strukturen generiert werden können, da diese sich besser an die Form der sich bildenden Eiskristalle anpassen [69, 118]. Dies ist in Abbildung 2.15 schematisch gezeigt.

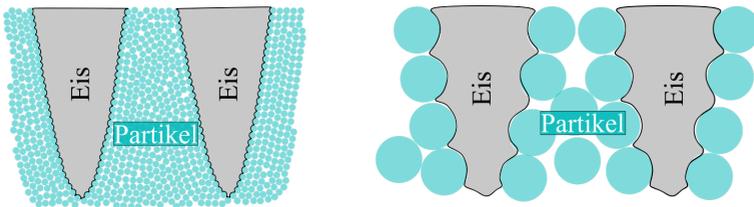


Abbildung 2.15 Schematische Darstellung der Entstehung von Eiskristallen aus Dispersionen mit Partikeln unterschiedlicher Größe **links**: kleine, **rechts**: große Partikel; in Anlehnung an [69].

Es wurden auch Untersuchungen von Auswirkungen der *Partikelform* auf die sich bildenden Strukturen durchgeführt. So wurden z. B. Plättchen als Zusatz zu sphärischen Partikeln zur Verstärkung der FC Strukturen hinzugefügt [170, 171]; weiterhin wurde untersucht, wie sich die ausschließliche Verwendung von plättchenförmigen Partikeln auf die Strukturbildung auswirkt [172, 173].

Theoretische Betrachtungen zur Strukturbildung wurden jedoch nicht angestellt. Nach [118] besteht bezüglich dieser Punkte weiterer Forschungsbe-

darf. Die Partikelform und deren Auswirkungen auf die FC Struktur werden an dieser Stelle nicht detailliert behandelt. Weiterführende Informationen zu Partikelformen sind in [170–173], Informationen zur Veränderung der Partikelchemie und deren Auswirkung auf die sich bildende Struktur im Rahmen des FC Verfahrens sind in [118, 139, 174, 175] zu finden.

5. Feststoffgehalt und Oberflächenchemie

Feststoffgehalt [110, 176–179], *Partikelgröße* [111, 127], *Partikelform* [172, 173] sowie die *Oberflächenchemie der Partikel* [139, 174, 175] beeinflussen die Mikrostruktur der FC Probe [118], wobei der Feststoffgehalt einen inhärenten Einfluss auf die Mikrostruktur der FC Keramik ausübt: mit zunehmendem Feststoffgehalt nimmt der Porenanteil und damit die Gesamtporosität des FC Probenkörpers ab, da dessen Gesamtporosität im direkten Zusammenhang mit dem anfänglichen Partikelanteil steht [110, 176–179]. Die Grenzen des Verfahrens hinsichtlich dieses Parameters sind dadurch festgelegt, dass sehr geringe Feststoffanteile zu mechanisch instabilen Proben führen und solche mit sehr hohem Feststoffanteil zu Festkörpern führen, die keine offenzellige und lamellare Porenstruktur besitzen. Unabhängig von anderen Parametern gibt es einen groben Bereich für den Erhalt poröser Proben mit ausreichend mechanischer Festigkeit, dies sind nach [118] Feststoffanteile zwischen **5 Vol.-% und 45 Vol.-%** [118].

Grundlegende Arbeiten über die Kombination des FC Verfahrens mit dem Replika-Verfahren sind in [180–184] zu finden und dies wird thematisch ausführlicher in Kapitel 5.1.3 beleuchtet.

2.5.2 Sol-Gel Verfahren

In einem Verfahrenszweig dieser Arbeit, siehe Abschnitt 5.1.1, wurden über ein Sol-Gel Verfahren hergestellte Al_2O_3 -Pulver genutzt, um die Stegporosität von Replika-Schäumen zu erhöhen [185]. Deshalb werden die Grundlagen zur Herstellung von Sol-Gel-Materialien mit Fokus auf Keramiken kurz dargestellt.

Seit dessen Entdeckung ist das Sol-Gel Verfahren eines der am häufigsten verwendeten Verfahren zur Herstellung von Nano-Keramiken [186], da die Steuerung der sich bildenden Nanostruktur während der Synthese weitge-

hend gegeben ist [187]. Weitere Vorteile sind die hohe Reinheit der Produkte, deren Homogenität und die milden Herstellungsbedingungen, hierbei in erster Linie die niedrigen Prozesstemperaturen [186, 188].

Das Sol-Gel Verfahren, hier am Beispiel der Herstellung von SiO_2 -Aerogelen gezeigt, besteht allgemein aus vier Schritten [187, 189], wobei zusätzliche Maßnahmen oft involviert werden, um die mechanischen Eigenschaften des Gels zu beeinflussen [187, 189]. Diese sind nachfolgend zusammengefasst [187, 189] sowie in Abbildung 2.16 nach [188] schematisch dargestellt.

- (a) **Herstellung des Sols:** Herstellung einer kolloidalen Suspension aus einer Dispersion von Feststoffpartikeln mit Partikelgrößen im Bereich einiger Nanometer, die wiederum aus molekularen Vorstufen durch Kondensationsprozesse in einem Lösungsmittel erhalten wurden;
- (b) **Sol-Gel Übergang (auch: Gelbildung):** Vernetzung und Verzweigung der Partikel durch Zugabe eines sauren oder basischen Katalysators, der die Polymerisation, in vielen Fällen durch Kondensation – und damit die Ausbildung einer verbundenen Ketten- oder räumlichen Struktur auslöst; der Übergang vom Sol zum Gel heißt Gelpunkt [188, 190];
- (c) **Alterung des Gels:** Das hergestellte Gel wird in seinem Mutterlösungsmittel gealtert, wobei dieser Prozess die Gelstruktur konsolidiert. Die Alterung im Mutterlösungsmittel ist notwendig, um die Schrumpfung während des Trocknens zu minimieren;
- (d) **Trocknung des Gels:** Das Lösungsmittel wird aus den Poren des Gels unter Erhalt dessen Struktur entfernt.

In Abbildung 2.16 sind unterschiedliche Pfade des Sol-Gel Verfahrens dargestellt. Diese beinhaltet auch verschiedene Möglichkeiten der Trocknung von Gelen, wobei die Trocknung maßgeblich die Struktur des konsolidierten Gels beeinflusst [188].

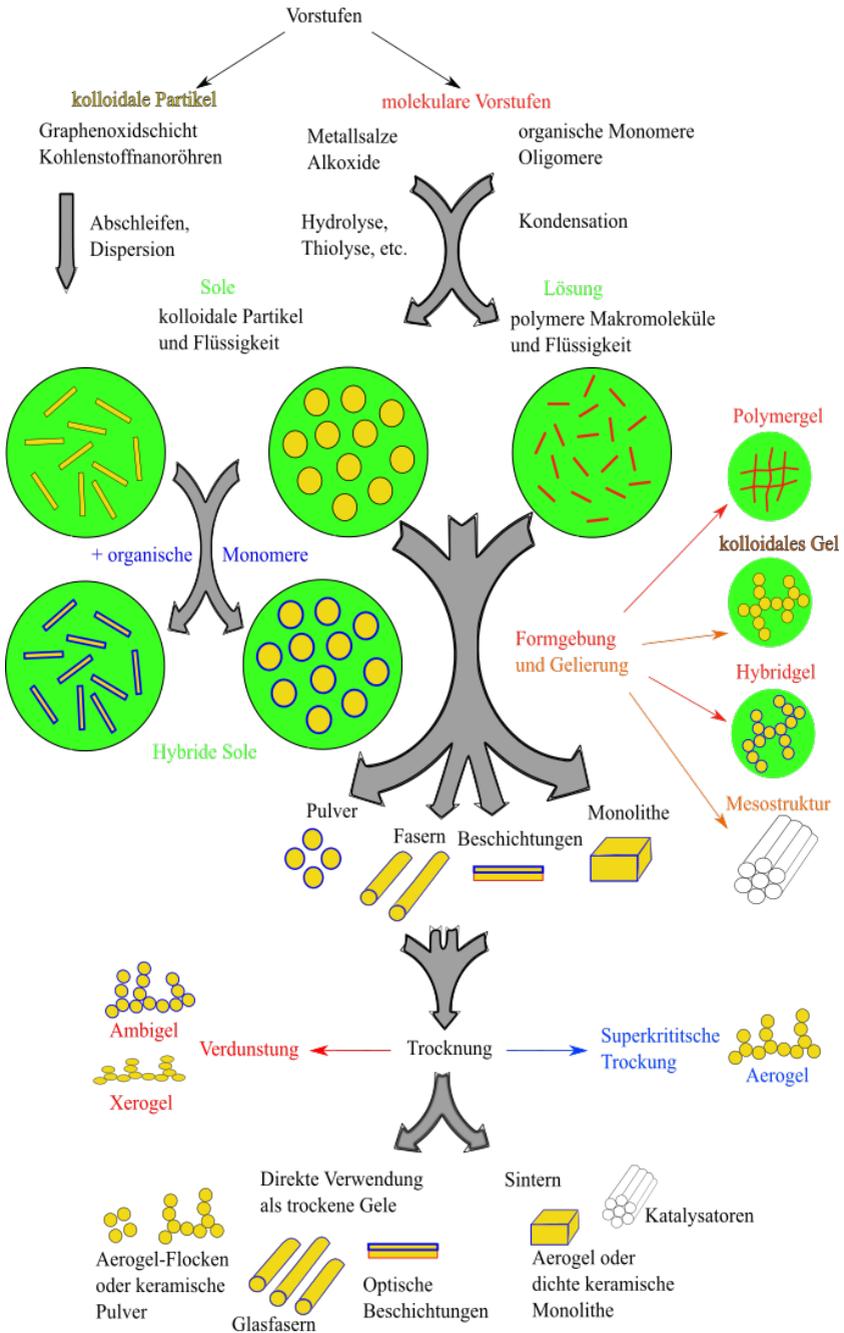


Abbildung 2.16 Schema: Sol-Gel Verfahren; modifiziert nach [188].

2.6 Verfahren zur Erhöhung der offenen Stegporosität von keramischen Retikulatschäumen

Aus den oben beschriebenen Verfahren wurde das Replika-Verfahren, siehe Abschnitt 2.4.1, nach [51] ausgewählt, da durch dieses Hohlstege entstehen, bei denen die Zugänglichkeit des Hohlstegvolumens von möglichst vielen Stellen innerhalb der Schaumstruktur ermöglicht werden sollte. Die anderen Verfahren (Platzhalter, Abschnitt 2.4.3 und Direktschaum, Abschnitt 2.4.2) führen nicht zu Schäumen mit derartigen Kavitäten und scheiden als Herstellungsverfahren für keramische Schäume in der vorliegenden Arbeit aus. Weiterhin verfügen Schäume, die durch das Replika-Verfahren hergestellt werden, über eine vergleichsweise hohe Gesamtschaumporosität, über offene Poren, siehe Abschnitt 2.4.1, und eine homogene Porengrößenverteilung.

Möglichkeiten zur Erhöhung der Stegporosität in Replika-Schäumen bestehen hauptsächlich

- in der Verwendung von makroporösen Keramikpulvern, die nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellt wurden [185],
- im Ausbrennen von Opferwerkstoffen [191] und
- in der Porenerzeugung durch Gefrieren und Gefriertrocknung (GGT) [182, 184].

3 Anwendungsbereiche zellularer keramischer Werkstoffe

Die nachfolgend aufgeführten Anwendungen zellular bzw. porös aufgebauter keramischer Werkstoffe stellen aufgrund der großen Vielfalt ausgewählte Beispiele dar.

3.1 Werkstoffe für Stoff- und Energiewandlung

Hierzu zählen, insbesondere für Replika-Keramiken, Anwendungen wie Brennstoffzellen, z. B. die *solid oxide fuel cells* (SOFCs) [7, 192], Elektroden [8], Katalysatoren [6], Sensoren [8], Filtrations- [4–9] und Separationsanwendungen [67]. Bezüglich der Verwendung als *Katalysatorträger* [2, 6–9, 193] bieten zellulare Werkstoffe entscheidende Vorteile, besonders bei Prozessen, die mit unerwünschten hohen Druckverlusten im Reaktor einhergehen. Die vorteilhaften Druckverlustbeziehungen von zellularen Werkstoffen im Vergleich zu Festbettreaktoren wurden unter anderem in [2] untersucht. Demnach sind keramische Schäume besonders für Prozesse vorteilhaft, bei denen Wärmetransport- und Stofftransport durch Porendiffusion limitiert sind, aber auch für selektivitätsbestimmte Reaktionen [2].

FC Keramiken wurden in Form von Streifen (engl. *tapes*) auf ihre Eignung als SOFC-Elektrode [178], als Anode-Elektrolyt-Verbindungen aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonium für SOFCs [192], als Katalysatoren, Sensoren sowie Filtrations- und Separationsanwendungen untersucht [178]. Für ähnliche Anwendungsbereiche wurden Wabenstrukturen aus gefrorenem und gefriergetrocknetem Silicagel [67, 194–196] oder aus Si_3N_4 – wobei letztere durch gerichtetes Gefrieren und Gefriertrocknen aus wasserbasierten Dispersionen erzeugt wurden [115, 116] – vorgeschlagen. Auf ähnliche Weise wurden auch poröse Keramiken aus gefrorenem Mullitgel mit anschließender Gefriertrocknung hergestellt [197]. Aus Silicagel wurde eine Wabenstruktur generiert [198] und ein Kryogel aus $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt [199]. Durch das Gefrieren von in Form gegossenen Polycarbosilan-Camphen-Lösungen bei 20°C bis -196°C und anschließender Gefriertrocknung wurden ebenfalls poröse SiC-Keramiken hergestellt [155]. In [148] wurde Polystyren als zusätzlicher Porenbildner in FC- Al_2O_3 -Keramiken benutzt.

Eine poröse Keramik aus Silicagel mit Faserzugabe zum Erhalt einer veränderten Porenkanalmorphologie wurde in [200] untersucht. Gläser lassen sich ebenso in poröse Festkörper überführen. So wurde in [201] ein FC Glas mit unidirektional angeordneten Poren hergestellt und mit nanoskopischen TiO_2 -Partikeln infiltriert.

Vorteilhaft für diese Kategorie von Anwendungen ist, dass durch das FC Verfahren eine Porenmorphologie generiert wird, die offene Strukturen mit guter Konnektivität, geringer Tortuosität, einer großen spezifischen Oberfläche, dichten Keramikwänden und somit hoher Wärmeleitfähigkeit und für die entsprechende Anwendung ausreichende mechanische Festigkeit bieten. Die große Vielfältigkeit des FC Verfahrens erlaubt es, nahezu jeden Werkstoff in einen Porösen zu überführen und Bauteile auch in komplexen Formen zu generieren [69, 202]. Dies betrifft sogar lead-zirconate-titanate-lead-zinc-niobate (PZT-PZN)-Keramiken, die über Camphen als Porenbildner hergestellt als Stellglieder und Wandler in Hydrophonen diskutiert werden [151].

3.2 Biomaterialien

Implantierbares Knochenersatzmaterial

Für derartige Anwendungen wird die Herstellung poröser Keramikkörper mittels FC Verfahren aus camphenbasierter Dispersion favorisiert, wie beispielsweise in [108] dargestellt wurde. Um Porengröße und -volumenanteil gezielt zu verändern, wurde der Hydroxylapatit-Feststoffgehalt innerhalb der Dispersion variiert. Als mögliche Anwendung wird der Einsatz als implantierbares Knochenersatzmaterial diskutiert [108]. Poröse keramische Hohlkomponenten wurden mittels FC Verfahren durch Eintauchen von gefrorenen Stahlkörpern bei -5°C in eine keramische Dispersion hergestellt. Untersucht wurde speziell der Einfluss des Feststoffgehalts der Hydroxylapatit-Dispersionen auf das Eiskristallwachstum [109, 150, 155, 203]. In [204] wurden mittels robocasting und mittels FC Verfahren hergestellte Hydroxylapatit-Probekörper miteinander verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass auch mittels FC Verfahren individuell geformte Bauteile mit definierter Porosität, z. B. als Knochenersatzmaterial, hergestellt werden können.

Zahnimplantate

In [204, 205] wurde demonstriert, dass mittels Gefrieren und nachgelageretem Gefriertrocknen poröse Formkörper hergestellt werden können, die als Zahnersatz diskutiert wurden.

3.3 Träger für mikroporöse Materialien

Keramische Träger können mit unterschiedlichen, auch mikroporösen Materialien beschichtet werden, je nachdem, welche Anwendung im Fokus steht und ob deren Oberflächenbeschaffenheit dies zulässt [10]. Ein Teilziel dieser Arbeit war es, Replika-Schäume mit Gefrieren und Gefriertrocknen (GGT) mit einem ausgewählten Zeolith zu beschichten; es sollte gezeigt werden, dass die größere Oberfläche des GGT-Materials zu einer höheren Beladung mit mikroporöser Komponente führt. Mit solch einem strukturellen Aufbau zweier Werkstoffe verfügt dieser Schaum über ein Transportsystem hin zu den Reaktionsporen des mikroporösen Materials [10, 11]; die Aktivzentren des mikroporösen Materials, in diesem Fall die Zeolithe, sind somit gut erreichbar. Im folgenden Abschnitt werden Aufbau und wichtigste Anwendungen ausgewählter Zeolithe vorgestellt.

3.3.1 Zeolithe

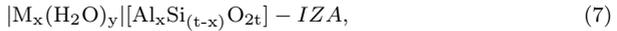
Allgemeine Einführung und Definition

Neben den etwa 40 (bekannten) natürlich vorkommenden Zeolithen, die im Jahr 1756 durch den schwedischen Mineralogen A. F. Cronstedt entdeckt und benannt wurden, können zahlreiche Strukturtypen synthetisch hergestellt werden, wobei deren Struktur durch die Synthese gezielt steuerbar ist [206–208]. Bis 2007 waren nach [209] 226 berechnete pulverröntgendiffraktometrische Daten von Zeolithen mit einer Zuordnung zu 176 Gerüst-Strukturen verfügbar. Dies ergibt im Vergleich zur Sammlung an Pulverröntgendiffraktometrischen Daten von Zeolith-Pulvern im Jahr 2001 eine Zunahme um 43 neue Gerüst-Strukturen.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein leicht zu kristallisierender Zeolith vom MFI-Typ ausgewählt, um das Potential der Zunahme aktiver Komponente auf mit Gefrieren und Gefriertrocknen (GGT) hergestellten Replika-Schäumen im Vergleich zu konventionellen Replika-Schäumen zu demonstrieren.

Es muss angemerkt werden, dass jeder Zeolith-Typ unter je eigenen Synthesbedingungen hergestellt wird und die Kristallisationsverfahren auf Trägern entsprechend Zeolith- aber auch Trägertyp angepasst werden müssen.

Zeolithe stellen eine Untergruppe der Familie der Molekularsiebe dar, wobei diese den porösen Feststoffen zugeordnet sind. Zeolithe verfügen über Poren, deren Größenordnung im Größenbereich von Molekülen liegen. Hierbei handelt es sich um Strukturen, die auf einem unendlich ausgedehnten dreidimensionalen Gerüst aus AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern, verbunden durch gegenseitiges Teilen der Eck-Sauerstoffatome, basieren. Die Bedeutung des Terminus Zeolith wurde erweitert und schließt auch tetraedrische Oxidstrukturen mit Gerüstatomen anderer Art als Al und Si ein, bei denen die Zeolith-typischen Eigenschaften vorliegen (beispielsweise: Porenkanäle, Fehlstellen, reversible Hydratation – Dehydratation). Die Gerüst-Struktur eines Zeoliths definiert intrakristalline Fehlstellen und Kanäle, die von Kationen, Wassermolekülen oder anderen Stoffen besetzt werden können; Kationen kompensieren dabei die negative Ladung des Gerüsts an den Stellen, an denen Al^{3+} anstelle von Si^{4+} im Tetraedergerüst vorhanden ist [210]. Gemäß IUPAC werden Zeolithe allgemein durch Gleichung (7) beschrieben [210]:



wobei die *Gastsubstanzen* zwischen den *Betragsklammern* // und das *Modellgerüst* in *eckigen Klammern* // steht. *M* stellt ein *einwertiges ladungsausgleichendes Kation* dar, *x* steht für die *Anzahl der Al-Atome in der Einheitszelle*, *y* stellt die *Menge an adsorbierten Wassermolekülen* dar, *t* ist die *Gesamtzahl der Gerüsttetraederatome in der Einheitszelle (Al + Si)* und IZA ist der *Code für den Gerüsttypen festgelegt durch die Structure Commission of the International Zeolite Association IZA*. Für $x=0$ ist das Gerüst aus Si aufgebaut, folglich werden keine ladungskompensierenden Kationen benötigt. Sind multivalente (aber formal austauschbare bzw. bewegliche) Kationen im Zeolithgitter vorhanden, ist die Gesamtanzahl der Kationen kleiner x [210]. Die *basic building unit* *bbu*, die Grundstruktureinheit, welche das Gerüst eines Zeoliths bildet, ist folglich ein TO_4 -Tetraeder, wobei das Zentralatom typischerweise Silizium, Si oder Aluminium, Al darstellt und von vier Sauerstoffatomen umgeben ist [210].

Bei Zeolithen handelt es sich folglich um Alumosilikate, die kristallin und mikroporös sind [211]. Wassermoleküle und Kationen können sich frei innerhalb des Zeoliths bewegen, wobei das Wasser durch einen Temperaturanstieg auf 200 °C bis 500 °C während eines Dehydratationsprozesses entfernt werden kann [212]. Eine Struktur, die ausschließlich Si enthält, stellt in diesem Zusammenhang einen ungeladenen Festkörper dar, der, wenn er in der MFI-Struktur vorliegt, als „Silicalite“ bezeichnet wird [211]. Durch Einführung eines Al-Atoms in das SiO₂-Gerüst bewirkt die dreifach positive Ladung des Aluminiums im Vergleich zur vierfach positiven Ladung von Silizium eine Negativladung der rigiden Gitterstruktur. Für die Kompensation dieser negativen Gitterladung ist, wie bereits erwähnt, ein Kation außerhalb des Zeolithgerüsts notwendig. Mit der freien Beweglichkeit dieses Kations entsteht Ionenaustauschcharakter [211], welcher dem aus reinem SiO₂-Gerüst bestehendem Zeolith fehlt [213]. Damit kann ein Zeolith als Zusammensetzung aus drei Komponenten nach [213] erweitert beschrieben werden:



Die Austauschbarkeit der zusätzlichen Kationen ermöglicht die Bildung vielfältiger Materialien, wobei der Anteil an Al in der Gerüststruktur je nach Zeolith-Typ über Größenordnungen variieren kann (Si/Al = 1 bis ∞) [211]. Die Gerüstzusammensetzung hängt im Allgemeinen von den Synthesebedingungen, aber auch von der Stabilität des Gitters bzw. von der Al-konzentrationsbedingten Gitterverzerrung ab, kann jedoch auch im Nachhinein variiert werden [211].

Direkt nach der Zeolith-Synthese befindet sich Wasser, welches während der Synthese vorhanden ist, in den Poren des Zeolith-Gerüsts. Diese sorbierte Phase wie auch organische Nicht-Gerüst-Substanzen können durch Wärmebehandlung/Oxidation entfernt werden, womit der intrakristalline Raum verfügbar wird. Die Beibehaltung der strukturellen Integrität bei Wasserverlust unterscheidet Zeolithe von anderen porösen Hydraten wie z. B. Calciumsulfat (CaSO₄) [211].

In [214] wird eine auf die Bestandteile bezogene Klassifikation vorgeschlagen, welche in Tabelle 3.1, nach [214], dargestellt ist.

Tabelle 3.1 Klassifikation von porösen Tectosilikaten nach [214]

Porosile (SiO ₂ -basiert)		Porolite (Aluminiumsilikate)	
Clathrasile	Zeosile	Clathralite	Zeolithe
Silica-Sodalit	Silicalite	Sodalit	Faujasit
	Silica-ZSM-22		Mordenit
Dodecasil	SSZ-24		ZSM-5
			Zeolite A

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde *Silicalite-I* aus der Gruppe Porosile – Zeosile (SiO₂-basiert) zur Kristallisation auf Replika-Schäumen verwendet, welches im nächsten Unterabschnitt beschrieben wird. Eine Übersicht aller Zeolith-Typen kann online aufgerufen werden auf der [IZA-Website](#). Nicht alle Gerüststrukturen, die aus Tetraedern aufgebaut sind, werden als Zeolithe bezeichnet. Bei dichten unporösen Strukturen handelt es sich nicht um Zeolithe. Von großer Bedeutung für den Einsatz in technischen Verfahren sind in Tabelle 3.2 die wichtigsten Vertreter synthetischer und natürlicher Zeolithe, nach [210], aufgelistet.

Tabelle 3.2 Wichtigste technisch relevante synthetische und natürliche Zeolithe nach [210]

natürlich		synthetisch	
Bezeichnung (IZA)	Name	Bezeichnung (IZA)	Name
MOR	Mordenit	LTA (Linde Type A)	Zeolith-Typ A
CHA	Chabazit	FAU (Faujasit)	Zeolith-Typ X, Y
ERI	Erionit	LTL (Linde Type L)	Zeolith-Typ L
HEU	Clinoptilolit	MFI (Mobile five)	ZSM-5
		*BEA/BEC (Beta Polymorphs)	Zeolith β
		MTW	MCM-22
		EDI	Zeolith F
		MER	Zeolith W

3.3.2 Der Zeolith-Struktur-Typ MFI (Silicalite-I)

Silicalite-I gehört zur Gruppe der Mobile five (MFI)-Zeolithe, siehe auch Tabelle 3.2 [215, 216]. In der Literatur, ebenso wie online, finden sich Übersichten zu den Kristallstrukturen zu sämtlichen Zeolithen, somit können gefundene Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung untersucht und deren Reflexmuster verglichen werden, beispielsweise in [209, 217].

Die Struktur zweier Zeolith-Typen ist beispielhaft in Abbildung 3.1, der MFI-Typ (links) und der FAU-Typ (rechts), erstellt mit der Software *VES-*

TA (*Visualization for Electronic and STructural Analysis*), mit kristallographischer Richtung durch die Porenkanäle, dargestellt.

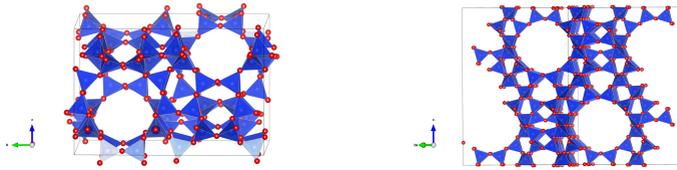


Abbildung 3.1 Modelle der Zeolith-Strukturtypen des **links**: MFI- und **rechts**: FAU-Typs.

Silicalite wurde erstmals von Flanigen et al. [213] im Jahre 1978 synthetisiert und beschrieben. Es handelt sich um einen, im Unterschied zu zahlreichen bis dahin bekannten Al-Silicaten, hydrophoben und organophilen Zeolithen, welcher selektiv organische Moleküle in Anwesenheit von Wasser adsorbiert.

In [213] wird die Syntheseroute mit den erforderlichen Komponenten wie auch dessen Kristallstruktur beschrieben. Silicalite war eine bis dahin unbekannte topologische Form eines Gerüsts, welches große Anteile von Fünfringen aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern enthält. Das Gerüst umreißt ein dreidimensionales System von sich überschneidenden Kanälen, die durch 10-Ringe von Sauerstoffionen in zwei Raumrichtungen gebildet werden, siehe Abbildung 3.1 (links). Organische quartäre Ammoniumionen, welche die Kanäle als Vorläufer bzw. als molekulare Schablone besetzen, werden nach der hydrothermalen Synthese durch Ausbrennen entfernt, um schließlich Silicalite mit offenen Porenkanälen zu erhalten. Die sich ergebenden Leerstellen nehmen etwa 33% des Kristallvolumens ein, und die zweidimensionalen Kanäle sind groß genug, um Moleküle bis zu einem Durchmesser von etwa 6 Å zu adsorbieren. Silicalite kann bis in einen Temperaturbereich von 1300 °C erhitzt werden, weitere Temperaturerhöhung führt zur Glasbildung [213].

Synthesewege

Die Verfahren zur Herstellung von Zeolithen sind vielfältig und basieren überwiegend auf einem hydrothermalen Verfahren mit Reagenzien bestehend aus einer Si- sowie Al-Quelle und mineralisierend wirkenden Ionen wie

OH^- oder F^- [218]. Als Si-Quelle wurde bspw. biogene Kieselerde aus nachhaltigen Quellen [219] und Diatomeenerde verwendet [220]. In [218, 221] ist eine schematische Übersicht zur Entwicklung eines Zeolith-Kristalls, beginnend bei kleineren SiO_4 -Tetraedereinheiten über mittlere bis größere Einheiten bis hin zur ausgeprägten Porenstruktur dargestellt [222].

Diese schematische Darstellung zeigt die einzelnen silikatischen Einheiten während der Silicalite-I-Kristallisation aus dem System Tetrapropylammoniumhydroxid TPAOH-Tetraethoxysilan TEOS und ist in Abbildung 3.2, nach [218], dargestellt. Eine typische hydrothermale Syntheseroute zum Er-

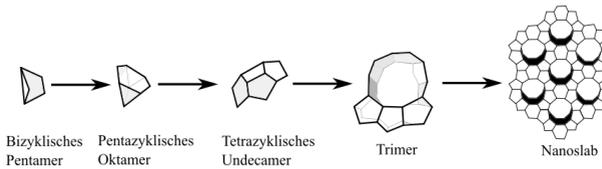


Abbildung 3.2 Silikat-Einheiten, die während der Silicalite-I-Kristallisation aus Start- und Zwischenstufen im TPAOH-TEOS-System gebildet werden, nach [218].

halt eines Zeoliths besteht nach [223] aus folgenden Schritten:

- 1 Auswahl der Materialquellen der Hauptkomponenten (beispielsweise SiO_2 , Al_2O_3 , eine Heteroatom-Quelle) unter Berücksichtigung von Kriterien wie Verfügbarkeit, chemische Reaktivität und Kosten;
- 2 Vermischung der Reaktanden mit einer Kation-Quelle, gewöhnlich in einem basischen wasserbasierten Medium;
- 3 Erhitzen der wässrigen Reaktionslösung i. d. R. auf $> 100^\circ\text{C}$ in einem verschlossenen Autoklaven;
- 4 nach Erreichen der Synthesetemperatur liegen die Reaktanden amorph vor (Induktionsphase);
- 5 nach Abschluss der Induktionsphase kann ein kristalliner Zeolith als Produkt gefunden werden;
- 6 Schrittweise wird nahezu das gesamte amorphe Material in kristallines, zeolithisches Material umgewandelt; Gewinnung durch Filtration, Waschen und Trocknen.

Das Produkt aus der Zeolithsynthese liegt somit als mikrokristallines Pulver vor, welches für viele Anwendungen einem Formgebungs- oder Beschichtungsprozess zu unterziehen ist. Daher werden diese Substanzen in den

meisten Fällen nicht direkt in Pulverform verwendet, sondern mit Bindemitteln zu Formkörpern verarbeitet oder als Schicht auf einem geeigneten Träger aufgebracht (zelluläre Keramiken, Metalle) [10]. Die Beschichtung solcher Träger kann mittels *in situ* Kristallisationsmethoden oder *ex situ* durch Dispersionsmethoden (Washcoating) erfolgen. Hieraus wurden bereits erfolgreich verschiedene mikro-makro-poröse Verbundwerkstoffe hergestellt [10, 37, 224–226]. Für weitere Informationen sei auf [223] verwiesen.

3.3.3 Anwendungsfelder von MFI-Zeolithen

Beim Zeolith Silicalite handelt es sich um ein adsorbierendes Molekularsieb mit einer Adsorptionsporengröße nahe 6 Å, das Sättigungsadsorptionsporenvolumen beträgt $0,19 \text{ g cm}^{-3}$. Bei Raumtemperatur adsorbiert dieser Zeolith Moleküle im Größenbereich von Benzen (kinetischer Durchmesser 5,85 Å), aber stößt solche, die größer als 6 Å sind, wie z. B. Neopentan (kinetischer Durchmesser 6,2 Å), ab. Die bemerkenswerteste Adsorptionseigenschaft des Silicalits ist dessen Oberflächenselektivität. Verglichen mit einer hohen Präferenz der Oberflächen gewöhnlicher Alumosilikate gegenüber Wasser und anderen polaren Molekülen, hat Silicalite eine sehr geringe Affinität gegenüber Wasser und eine sehr hohe Präferenz für organische Moleküle, die kleiner sind als die limitierende Porengröße [213]. Die Adsorption organischer Moleküle und Gase auf dem Silicalite erfolgt ebenso wie auch in anderen Molekularsieben und mikroporösen Adsorbentien durch physikalische Adsorption bei niedrigen relativen Drücken. Somit kann Silicalite eingesetzt werden, um organische Moleküle aus Wasser-Organik-Gemischen zu entfernen [213]. Auch können Zeolithe als mikroporöse Katalysatoren im Chemieingenieurwesen eingesetzt werden [10, 11].

3.3.4 Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Grundlagen zur Herstellung von Schäumen, deren Einsatzgebiete sowie die Synthese und die wichtigsten Anwendungsgebiete von Zeolithen beschrieben. Bei den Keramikschaumen lag der Fokus auf dem Replika-Verfahren als etabliertem Verfahren zur Keramikschaum-Herstellung sowie auf dem *freeze casting* FC Verfahren. Das FC Verfahren ist bei der Keramikschaum-Herstellung noch kein etabliertes

Verfahren, führt aber zu Keramiken mit einer gut steuerbaren Porosität im Bereich weniger bis einiger zehn Mikrometer. Daher scheint dieses Verfahren besonders gut geeignet, um in den Stegen von Keramikschaümen eine Zusatzporosität zu erzeugen, die zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche und im Idealfalle auch zur Zugänglichkeit des Hohlsteginneren von Replika-Schaümen führt.

Sind solche Hohlstege zugänglich, können derartige Schaüme im Falle der Nutzung als Träger für Aktivkomponenten mit einer höheren Aktivkomponentenbeladung versehen werden, als dies bei konventionell hergestellten Replika-Schaümen der Fall ist. Daher bietet es sich an, Replika- und FC-Replika-Schaüme, im Folgenden als Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungs- (GGT) Schaüme bezeichnet, hinsichtlich einer Beladung mit einer Aktivkomponente zu vergleichen. Als Aktivkomponente wurde Silicalite-I ausgewählt, daher erfolgte eine kurze Einführung in Grundlegendes zu Zeolithen. Obwohl der Silicalite von nachgeordneter technischer Relevanz ist, wurde er aufgrund seiner vergleichsweise problemlosen Kristallisierbarkeit auf keramische Träger ausgewählt.

4 Experimenteller Teil

Im ersten Teil des Kapitels werden die verwendeten Ausgangsstoffe, Hilfsmittel und Prozesshilfsmittel sowie die Prozesstechnik und die Prozessschritte zur Probenherstellung beschrieben und die resultierenden Versuchsreihen definiert. Es folgt eine Beschreibung der Methoden zur Charakterisierung der Proben.

4.1 Dispersionsherstellung und Templatbeschichtung

In diesem Abschnitt wird zuerst die Herstellung der Dispersionen zur Schaumtemplat-Beschichtung beschrieben, es folgt die Beschreibung der Schaumherstellung. In Abschnitt 4.2 wird die Wärmebehandlung der unterschiedlichen Temperaturniveaus dargestellt. Anschließend folgt die Beschreibung der Direktkristallisation von Silicalite-I auf ausgewählte keramische Trägerschäume.

4.1.1 Herstellung der Dispersionen

Mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Geräten wurde das Zerkleinern, Mahlen, Wägen sowie die Dispersionsherstellung durchgeführt. Am häufigsten

Tabelle 4.1 Zerkleinern, Mischen, Wägen, Dispergieren

Bezeichnung	Beschreibung/Eigenschaften	Hersteller
Plantenkugelmühle, Mahlkugeln	250 ml Mahlbecher, Stahl (Al_2O_3 -Auskleidung innen); $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $d = 10$ mm	RETZSCH GmbH, Haan, Deutschland
Labormühle	IKA [®] A11 basic	IKA [®] -Werke GmbH & CO. KG, Staufen, Deutschland
Planetenzentrifugalmischer	ARE-250	THINKY Corporation, Tokyo, Japan
Grobanalysewaage	AW-Series	Sartorius AG, Göttingen, Deutschland
Feinanalysewaage	ML-204	Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz

wurden Al_2O_3 -Proben aus Pulver mit der Bezeichnung CT3000SG (Almatix GmbH) verwendet, in dem, so wie in CT1200SG, Sinterhilfsmittel und Kornwachstumshemmer integriert sind. Details können aus dem Anhang A.2.1, Abbildung A.1 [227], entnommen werden. Alle verwendeten Pulver

zur Herstellung der Dispersionen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die

Tabelle 4.2 (Prä-)keramische Pulver

Bezeichnung	Partikelgröße (d_{50})	Hersteller
Al_2O_3		
TM-DAR	0,1 μm	Taimei Chemicals Co., Ltd., Tokyo, Japan
CT3000SG	0,5 μm	Almatis GmbH, Düsseldorf, Deutschland
CT1200SG	1,3 μm	Almatis GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Sol-Gel-Pulver (SL)	293 μm	Universität Leipzig, Leipzig, Deutschland
präkeramisches Polymer		
Silres [®] MK (Polymethylsilesquioxan)	25 μm	Wacker Chemie GmbH, München, Deutschland

kommerziell erhaltenen Al_2O_3 -Pulver wurden wie erhalten zur Herstellung der Dispersionen verwendet. Das Sol-Gel-Pulver (SL) [228] und das präkeramische Polymer Silres[®] MK (MK) in Pulverform [183] wurde einem Kugelmahlprozess oder einem Zerkleinerungsprozess mit Mörser und Pistill unterzogen, um Agglomerate aufzubrechen.

Zerkleinern der Pulver

Die porösen SL- Al_2O_3 -Pulver aus unterschiedlichen Sol-Gel Herstellungsansätzen und damit variierender Porengröße und das präkeramische Polymer MK wurden entweder mit Mörser und Pistill oder mittels Kugelmühle zerkleinert; für die Kugelmühlengerkleinerung wurden folgende Parameter gewählt:

- SL-Pulver: 30 Minuten; 200 U min^{-1} ; Kugelmühle (nass); Al_2O_3 -Mahlkugeln;
- MK-Pulver: 30 Minuten; 250 U min^{-1} ; Kugelmühle (trocken oder nass); Si_3N_4 -Mahlkugeln; bei Nassmahlung Zugabe von AlboClean n24-5; siehe Tabelle 4.3

Nach Trocknung nass gemahlener Pulver und anschließendem Sieben wurden die Pulver ohne weitere Behandlungsschritte verwendet.

Der als Opferwerkstoff bzw. Porenbildner verwendete Reis wurde mit Hilfe einer Labormühle zerkleinert. Dazu wurden die Reiskörner in den Arbeitsraum der Labormühle vom Typ IKA[®] A11 basic, siehe Tabelle 4.1, gefüllt und im Anschluss für etwa drei Minuten zerkleinert. Die anschließende Partikelfraktionierung erfolgte durch Sieben und führte zu zwei Partikelfrak-

tionen unterschiedlicher Größenverteilung: (a) $40 \mu\text{m} < d_{\text{Reis I}} < 112 \mu\text{m}$ und (b) $112 \mu\text{m} < d_{\text{Reis II}} < 200 \mu\text{m}$.

Tabelle 4.3 Additive für keramische Dispersionen zur PU-Templatbeschichtung

Bezeichnung	Beschreibung/Eigenschaften	Hersteller
Methylcellulose	lineares Polymer aus β -D-Glucose; $M \sim 160\,000 \text{ g mol}^{-1}$; Pflanzenextrakt	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Guarkernmehl	Polysaccharid aus D-Mannose und D-Galactose; Pflanzensamen	Arche Naturprodukte GmbH, Hilden, Deutschland
Kartoffelstärke	langkettiges Polymer aus α -D-Glucopyranose; Mischung zweier Glucane: Amylose, Amylopektin; Pflanzenextrakt	Gut und Günstig EDEKA ZENTRALE Stiftung & Co. KG, Hamburg, Deutschland
Speisestärke	siehe Kartoffelstärke	Saucenbinder Mondamin, Unilever Deutschland GmbH, Hamburg, Deutschland
Tapetenleim	Mischung aus Stärke und Methylcellulose	Spezialkleister, Wilckens Farben GmbH, Glücksstadt, Deutschland
Risottoreis	Risotto-Reis Rundkorn	Midona Deutschland GmbH, Ascheberg, Deutschland
OPTAPIX PA 4 G	Temporäres Bindemittel; Polyvinylalkohol (Granulat)	Zschimmer & Schwartz GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
DOLAPIX CE64	Dispergier- und Verflüssigungsmittel; Ethanolammoniumcitrat (Flüssigkeit)	Zschimmer & Schwartz GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
CONTRASPUM K 1012	Entschäumer; Alkylpolyalkylenglycolether (Flüssigkeit)	Zschimmer & Schwartz GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Alboclean n24-5	Tensid	Albon-Chemie Dr. Ludwig-E. Gminder KG, Metzingen, Deutschland
Aluminiumacetylacetonat	Katalysator (Pulver)	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

Das zur Dispersionsherstellung verwendete, vollentsalzte Wasser wurde mit Hilfe eines **Mischbett-Ionenaustauschers** (behopur[®] Wasservollentsalzer, behr Labortechnik GmbH, Düsseldorf, Deutschland) gewonnen.

In Tabelle 4.3 sind alle verwendeten Dispersionsadditive aufgeführt, die zur Modifizierung der Fließeigenschaften oder als Platzhaltermaterialien (Reis und Kartoffelstärke) dienen. Einige Angaben zu den Additiven Methylcellulose, Speisestärke, Guarkernmehl, Tapetenleim sind in [229] zu finden. Für die Herstellung von keramischen Schäumen nach dem Replika-Verfahren werden bevorzugt Dispersionen verwendet, welche einen maximierten Feststoffgehalt aufweisen. Die damit einhergehende, niedrige Schwindung beim Sintern führt zu weniger Rissen und Poren im Keramikschaum-Gefüge und im Idealfall zu optimaler Benetzung des hydrophoben PU-Templats. Der maximale Feststoffgehalt dieser optimierten keramischen Dispersion liegt bei 78 Ma.- % [60], siehe auch Tabelle 4.4.

Die konkrete Zusammensetzung der mit Al_2O_3 -Pulvern maximal beladenen Dispersion gemäß [60] ist in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4 Zusammensetzung Dispersion Standard

Bestandteil	CT3000SG	Wasser	Verflüssiger	Binder	Entschäumer
Ma.- %	78,06	19,52	1,17	1,17	0,08
m [g]	50,00	12,50	0,75	0,75	0,05

Beschichtungssystem mit Sol-Gel Pulver

Die Dispersionszusammensetzungen sind in Tabelle 4.5¹ angegeben.

Tabelle 4.5 Zusammensetzung der Beschichtungssysteme mit Sol-Gel Pulvern

Dispersionsbezeichnung/ Bestandteil [Ma.- %]	CT Ref CT3000SG	SL67a, b	SL64	SL57	SL-grp
α - Al_2O_3 Pulver	78,06	65,54	65,51	56,26	57,32
Wasser	19,52	32,54	32,45	41,99	40,84
Verflüssiger	1,17	0,98	0,99	0,84	0,87
Binder	1,17	0,98	0,99	0,84	0,87
Entschäumer	0,08	0,07	0,05	0,03	0,09

Opferwerkstoffe bzw. Porenbildner

In Tabelle 4.6 sind die gewählten Zusammensetzungen der verwendeten Di-

¹Legende zu Tabelle 4.5: grp: gemörsertes, nicht gemahlene Al_2O_3 -Pulver aus dem Sol-Gel-Verfahren; 57, 64 und 67: Feststoffgehalt (Ma.- %) in der keramischen Dispersion zur Schaumherstellung

persionen für den Opferwerkstoff Reis zusammengefasst. Die Massenanteile unterscheiden sich leicht zwischen den hergestellten Dispersionen, da Reis Wasser aufnimmt und das Ziel war, eine zur Beschichtung des Templats geeignete Dispersion zu erhalten. Somit musste teilweise Wasser zugegeben werden, dies führte zu geringfügigen Abweichungen. Die Dispersionen für den Opferwerkstoff Kartoffelstärke sind in Tabelle A.2 in Anhang A.2 zu finden.

Tabelle 4.6 Zusammensetzung der Beschichtungssysteme mit dem Porenbildner Reis

Bezeichnung/ Komponente	Größe Reispartikel	Anteil Reis (Dispersion)	Reis	CT3000SG	Wasser
Einheit	-	[Vol.- %]	[Ma.- %]	[Ma.- %]	[Ma.- %]
Reis I	d_{klein}	15	10,7	65,6	23,8
Reis I	d_{klein}	21	13,15	58,7	28,2
Reis II	$d_{\text{groß}}$	15	9,9	64,9	25,2
Reis II	$d_{\text{groß}}$	17	13,15	58,7	28,2

Gefrieren und Gefriertrocknung

Zur Durchführung der Versuche mittels Gefrieren und Gefriertrocknen wurden wasserbasierte Dispersionen ausgewählt, um in den Stegen des auf die PU-Templatschäume aufgetragenen Beschichtungssystems zusätzlich lamellare Poren zu generieren. Camphen schied als potentieller gefriergetriebener Porenbildner aus, da auf kein optimiertes Beschichtungssystem zurückgegriffen werden konnte und die Optimierung den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte.

Weiterhin erwies es sich als notwendig, den Feststoff- und Wasseranteil in den keramischen Dispersionen zu ändern bzw. den Feststoffanteil zu verringern, da Wasser/Eis für die Entstehung der erhöhten offenen Stegporosität im Rahmen der verwendeten Verfahrenskombination sorgt, siehe Abschnitt 2.5.1, Abbildung 2.11. Um die für den Beschichtungsprozess notwendigen rheologischen Eigenschaften Viskosität und Fließgrenze anzupassen, wurden in einem ersten Schritt mehrere unter dem Begriff Verdickungsmittel aufgeführte Additive untersucht, welche die Verringerung der Fließfähigkeit von Wasser bewirken. Hierbei wurden aus der Literatur bekannte Substanzen ausgewählt und auf deren Eignung zur Beeinflussung des Fließverhaltens der Dispersion untersucht. Es wurden Guarkernmehl, Tapetenleim, Speisestärke und Methylcellulose, siehe Tabelle 4.3, ausgewählt. Mit diesen Verdickungs-

mitteln als Additive wurden keramische Dispersionen hergestellt und PU-Template beschichtet. Nach der Beschichtung wurde ein Teil (a) der Proben direkt in das Gefrierfach eines Laborkühlschranks ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) verbracht, ein anderer Teil (b) der Proben wurde bei Raumtemperatur (etwa $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelagert. Zur Herstellung der keramischen Dispersionen wurde vollentsalztes

Tabelle 4.7 Voruntersuchungen zur Dispersionszusammensetzung für die Herstellung von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen

Dispersions- bezeichnung	20 Vol.- %	30 Vol.- %	40 Vol.- %	Verdickungs- mittel	Konzen- tration
Bestandteil	Ma.- %	Ma.- %	Ma.- %	Bezeichnung	g L^{-1}
Al_2O_3	48,95	61,64	70,88	Guarkernmehl	27
(CT3000SG)					
Wasser und Verdicker	49,58	36,51	26,99	Tapetenkleister	60
Verflüssiger	0,73	0,92	1,06	Methylcellulose	60
Binder	0,73	0,99	0,92	Speisestärke	130

Wasser in einem Becherglas mit darin befindlichem Magnetrührer vorgelegt und im Falle von Guarkernmehl und Speisestärke auf eine beheizbare Rührplatte gestellt. Anschließend wurden ausgewählte Mengen der Verdickungsmittel hinzugefügt, siehe auch Tabelle 4.7, und bis zur Homogenität gerührt. Anschließend wurde die Mischung im abgedeckten Becherglas bis zum Sieden erhitzt, für etwa fünf Minuten auf Siedetemperatur belassen und im Anschluss daran auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Methylcellulose wie auch Tapetenleim-Wasser-Mischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nach Mischen mittels Metallspatel ruhen gelassen. Daraus resultierte eine vollständig agglomeratfreie, homogene Mischung.

Im Anschluss daran erfolgte die Zugabe der Al_2O_3 -Keramikpulver wie auch des Verflüssigers unter intensivem Rühren, oder des MK-Pulvers nach mahlen, trocknen und sieben (im Falle der präkeramischen GGT-Proben). Dies wurde in einem Polyethylen-Mischbecher vorgelegt, der Verflüssiger (für die präkeramische Dispersion das Tensid und der Katalysator, siehe Tabelle 4.3) wie auch die Fließverringere-Wasser-Mischung zugegeben und dies zuerst mit Hilfe eines Metallspatels sowie anschließend im Planetenzentrifugalmixer (THINKY-Mixer) für 15 Minuten bei 2000 U min^{-1} homogenisiert.

Die Herstellung geeigneter MK-Dispersionen gelang, nachdem ein abschließender Entschäumungsschritt durch Behandlung im THINKY-Mixer für

zehn Minuten bei 2200 U min^{-1} durchgeführt wurde.

Zu den Al_2O_3 -Dispersionen wurde nach einer Abkühlzeit von etwa fünf Minuten im Wasserbad der Binder hinzugefügt und zuerst mit einem Metallspatel sowie anschließend im THINKY-Mixer für 15 Minuten bei 2000 U min^{-1} vermischt. Im Rahmen dieser Vorversuche wurde auf die Zugabe des Entschäumers verzichtet, um mögliche, noch nicht bekannte Auswirkungen auf das entstehende Porensystem auszuschließen. In Tabelle 4.7 sind die Disper-

Tabelle 4.8 Dispersionszusammensetzung für Proben mit Poren durch Gefrieren und Gefriertrocknen - Silres[®] MK

Dispersionsbezeichnung	20 Vol.- %	30 Vol.- %	40 Vol.- %
Bestandteil	Ma.- %	Ma.- %	Ma.- %
Silres [®] MK	19,33	28,90	38,65
Wasser und Methylcellulose	80,22	70,43	60,64
Tensid	0,22	0,33	0,35
Katalysator	0,22	0,33	0,35

sionszusammensetzungen mit variierten Feststoffgehalten sowie die Anteile an Fließverringern in Wasser dargestellt. Ziel in diesen Untersuchungen war es, die Viskosität der unterschiedlichen Dispersionen innerhalb eines Größenbereichs einzustellen. Zur Herstellung der präkeramischen Dispersionen mit Silres[®] MK (MK) wurde die in Tabelle 4.8 aufgelistete Zusammensetzung verwendet.

Für die Herstellung von Proben zur weitergehenden Charakterisierung wurde Entschäumer zugesetzt, da sich in Voruntersuchungen herausstellte, dass dieser die Porenform nicht beeinflusst. Daher ist die angepasste Dispersionszusammensetzung in Tabelle 4.9 aufgelistet.

Ergebnisse von Druckfestigkeitsmessungen zeigten, dass Schäume, die mit einem Feststoffanteil von $< 30 \text{ Vol.- %}$ hergestellt wurden, eine zu geringe mechanische Integrität für die Probenhandhabung aufwiesen. Deshalb wurde der Feststoffgehalt in den Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen auf 30, 35 und 40 Vol.- % festgelegt.

Tabelle 4.9 Dispersionszusammensetzung für Proben mit Poren durch Gefrieren und Gefriertrocknen - Al_2O_3

Dispersionsbezeichnung	30 Vol.- %	35 Vol.- %	40 Vol.- %
Bestandteil	Ma.- %	Ma.- %	Ma.- %
Al_2O_3	61,60	65,88	70,83
Wasser und Methylcellulose	36,49	32,07	26,97
Verflüssiger	0,92	0,99	1,06
Binder	0,92	0,99	1,06
Entschäumer	0,06	0,07	0,07

Zur Optimierung der Fließeigenschaften von mit Methylcellulose hergestellten Dispersionen, siehe Abschnitt 5.2, wurde das Wasser/Methylcellulose-Verhältnis variiert, vgl. Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10 Massenanteile von Methylcellulose und Wasser für Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen

Bestandteil	Ma.- %				
Methylcellulose	3,8	4,1	4,5	4,8	5,1
Wasser	96,2	95,9	95,5	95,2	94,9

4.1.2 Templatbeschichtung

Es wurden PU-Templatschäume der Firma Koepf Schaum GmbH (Oestrich-Winkel, Deutschland) mit einer linearen Porezahl von 20 ppi, entsprechend 5 bis 6 Schaumzellen pro cm, verwendet, siehe auch Abbildung 4.1.

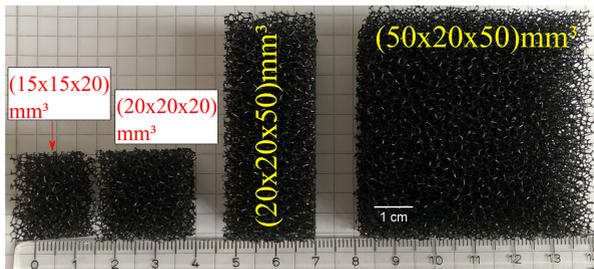


Abbildung 4.1 Fotografische Abbildung der Templatschäume; verschiedene Abmessungen, 20 ppi (Herstellerangaben).

Üblicherweise wurden zur Probenherstellung PU-Templates mit unterschied-

lichen Kantenlängen von $(15 \times 15 \times 20) \text{ mm}^3$ (links in Abbildung 4.1) mit den hergestellten Dispersionen beschichtet. Hiervon abweichend war die Vorgehensweise bei Proben mit Poren durch Gefriertrocknung hinsichtlich der Kantenlänge des Templats, siehe Abschnitt 5.2.7 und Anhang A.3.4.

Um die Beschichtung durchzuführen, wurde mit Hilfe eines Metallspatels ein Teil der Dispersion aus dem Mischbecher entnommen und auf das Templat aufgetragen. Die gleichmäßige Verteilung dieser erfolgte händisch, überschüssige Dispersion wurde ebenfalls per Hand entfernt und mit Dispersion verschlossene Templatzellen/-fenster mittels leichtem Luftstrom geöffnet. Die Masse der beschichteten Template wurde durch mehrfache Wägung während des Beschichtungsprozesses so eingestellt, dass die keramischen Schäume nach dem Sinterprozess eine Gesamtporosität von etwa 90 % aufwiesen, dies entsprach z. B. bei Schäumen aus Templaten der Abmessungen $(15 \times 15 \times 20) \text{ mm}^3$ bei einer Feststoffbeladung von 30 Vol.- % einer Gesamtmasse (Templat und Beschichtungssystem vor der Trocknung) von 1,6 g. Die Referenzproben wurden auf die gleiche Weise hergestellt, jedoch bei Raumtemperatur getrocknet.

4.2 Trocknung, Wärmebehandlung und Direktkristallisation

Nach Beschichtung der Template erfolgte die Trocknung, bei den Referenzproben bei Raumtemperatur, bei den Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen im Gefriertrockner. Dem schloss sich eine mehrstufige Wärmebehandlung mit unterschiedlichen Heizraten und Haltestufen zum Entbindern bzw. zum Templatausbrand und zum Sintern an. Im letzten Schritt erfolgte die Direktkristallisation auf geeignete Schaumträger mit MFI-Zeolith.

4.2.1 Trocknung der Proben

Tabelle 4.11 gibt eine Übersicht über die Gefrier- und Trocknungsschritte der Referenzproben und den Schäumen mit Gefrieren und Gefriertrocknen. Nach der Beschichtung wurden die Proben bei entsprechender Temperatur, siehe Tabelle 4.11, auf Pappträgern, die mit Aluminium beschichtet waren (Al-Karton-Deckel), hochkant, im Falle der Proben mit Abmessungen von $(50 \times 20 \times 50) \text{ mm}^3$ flach in einer nach oben hin offenen zylindrischen Al-

Tabelle 4.11 Geräte und Temperaturen für die Herstellung von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen

Bezeichnung	Beschreibung/ Eigenschaften	Hersteller
Kühlschrank mit ****- Eisfach	$\vartheta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einbau- kühlschrank Unter- tisch (141 L)	Liebherr-International Deutschland GmbH, Bieberach an der Riß, Deutsch- land
Ultra-Tiefkühl- schrank	$\vartheta = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Modell UF V 500	Fa. BINDER GmbH, Tuttlingen, Deutschland
Gefriertrockner	Druck = 0,5 mbar, $\vartheta_{\text{Eiskondensator}} =$ $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$	Alpha 1-4 LDPlus, BETA, 1-16 LMC-2, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland

Schale, im Gefrierfach ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) oder im Ultra-Tiefkühlschrank ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) platziert oder mit flüssigem Stickstoff ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) übergossen. Die Lagerung im Gefrierschrank erfolgte für mindestens 24 Stunden, mit flüssigem Stickstoff übergossene Proben wurden in einen Ultra-Tiefkühlschrank ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) überführt. Im Anschluss daran erfolgte die Trocknung im Gefriertrockner über je mindestens 24 Stunden.

4.2.2 Wärmebehandlung

Um die hergestellten Grünkörper in Keramiken zu überführen, wurden diese einer Wärmebehandlung unterzogen, die aus mehreren Schritten bestand und sich zwischen Proben aus Al_2O_3 und den Proben aus präkeramischen Polymeren deutlich unterschied. Die verwendeten Öfen sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Tabelle 4.12 Für verschiedene Schritte der Wärmebehandlung verwendete Öfen

Bezeichnung	Beschreibung/ Eigenschaften	Hersteller
KU 40/04/A	Kammerofen; $T_{\text{max}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$	THERMCONCEPT Dr. Fischer GmbH, Bre- men, Deutschland
LH 30/14	Kammerofen; $T_{\text{max}} = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland
HTL 10/17	Kammerofen $T_{\text{max}} = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$	THERMCONCEPT Dr. Fischer GmbH, Bre- men, Deutschland
ROC 75/450/16	Rohrofen; $T_{\text{max}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	THERMCONCEPT Dr. Fischer GmbH, Bre- men, Deutschland

Wärmebehandlung der Aluminiumoxid-Schäume

Die mehrstufige Wärmebehandlung erfolgte in zwei Kammeröfen (LH 30/14

und HTL 10/17) mit Haltestufen zum Entfernen von Wasser bei 110 °C für zwei Stunden, Entbindern bei 250 °C für drei Stunden, zum Ausbrand des PU-Templats bei 400 °C für drei Stunden und zum Vorsintern bei 1350 °C für drei Stunden. Die Heizrate für alle Temperaturänderungen betrug je 3 K min⁻¹. Für aus dem SL-Pulver hergestellte poröse Proben betrug die maximale Sintertemperatur 1350 °C, für Aluminiumoxid-Schäume 1650 °C, bei jeweils drei Stunden Haltedauer. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft ein PU-Templat (links), einen Referenzschaum (rechts) und einen Keramikschaum mit Gefrieren und Gefriertrocknen (-20 °C, Mitte). Beide Schäume wurden aus einem Schlicker mit 30 Vol.- % Feststoffgehalt hergestellt und bei 1650 °C gesintert.

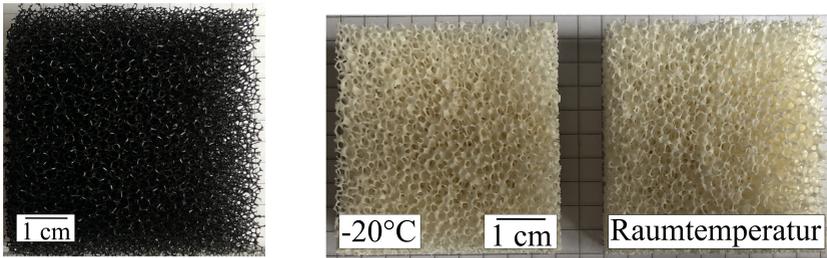


Abbildung 4.2 Fotografische Abbildungen: **links:** PU-Templat, **Mitte:** GGT-Schaum gefroren bei -20 °C und gefriertrocknet, **rechts:** Referenzschaum 30 Vol.- % Al₂O₃, beide nach Sintern bei 1650 °C, Templatabmessungen: (50x20x50) mm³.

Wärmebehandlung der Silres[®] MK-Schäume

Im ersten Schritt wurde das auf das PU-Templat aufgetragene Beschichtungssystem mit präkeramischen Polymeren im Kammerofen KU 40/04/A bei 180 °C für eine Dauer von vier Stunden vernetzt. Die Aufheizrate betrug 0,5 K min⁻¹. Die Pyrolyse fand unter Stickstoffatmosphäre bei einer Maximaltemperatur von 800 °C im Rohofen ROC 75/450/16 statt. Der N₂-Gasfluss betrug 15 L h⁻¹.

4.2.3 Direktkristallisation auf ausgewählte Probenträger

Die Kristallisationslösung zur Beschichtung der Keramikschäume mit dem MFI-Zeolith Silicalite-I wurde nach dem Ansatz von [37] hergestellt. Die

Komponenten der Kristallisationslösung und die verwendeten Geräte zur Durchführung der Kristallisation sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tabelle 4.13 Chemikalien und Geräte: Direktkristallisation

Bezeichnung	Beschreibung/Eigenschaften	Hersteller
TEOS	Tetraethylorthosilicat	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
TPAOH	Tetrapropylamoniumhydroxid	VWR, Darmstadt, Deutschland
Laborautoklav	Edelstahl, Volumen = 35 mL, mit Teflon-Behälter	„Erlanger Modell“
Pipette	Einkanalpipette 100 μ L, Eppendorf Reference [®] 2	Eppendorf AG, Hamburg, Deutschland
Trockenschrank	Serie ED 56 Avantgarde.Line, Temperaturbereich: 5 - 300 °C	Fa. BINDER GmbH, Tuttlingen, Deutschland

Die Zusammensetzung der Kristallisationslösung zur Bildung von Silicalite-I auf den Schaumproben ist in Tabelle 4.14 angegeben und entspricht einem Verhältnis aus Si:TPAOH:H₂O von 1:0,32:30 nach [37]. Die in Tabelle 4.14

Tabelle 4.14 Zusammensetzung des wässrigen Systems für die Kristallisation von Silicalite-I

Komponente	Anteil [Ma.- %]	Masse [g]	Stoffmenge [mol]
TPAOH (25 Ma.- %)	32,00	8,122	0,0480
TEOS	25,61	6,500	0,0154
Wasser	42,39	10,757	0,9194

angegebene Wassermenge wurde in den zum Laborautoklaven gehörenden Teflonzylinder mit darin befindlichem Magnetrührer vorgelegt. Anschließend wurde die in Tabelle 4.14 angegebene Menge an TPAOH hinzugefügt, mittels Deckel verschlossen und dies auf die Heiz-/Magnetrührplatte zum Mischen platziert. Danach wurde die gewünschte Menge an TEOS eingewogen und zur sich mischenden Lösung mit einer Einkanal-Pipette (100 μ L) hinzutropft. Das Teflongefäß wurde verschlossen und die Lösung darin für 90 Minuten vermischt. Das Volumen des Teflongefäßes sollte nach [37] zur Hälfte mit Kristallisationslösung gefüllt sein.

Silicalite-I-Kristallisation auf Aluminiumoxid-Schäumen

Nach Beendigung des Mischprozesses und Entnahme des Rührers aus der Kristallisationslösung konnten die keramischen Schäume, deren Trocken-

masse vorher bestimmt wurde, in den Teflon-Autoklaveneinsatz eingebracht werden. Vor der Bestimmung der Trockenmasse wurden die Probenschäume manuell zwischen zwei Fingern bewegt und durch leichtes Klopfen geringfügig erschüttelt, um mögliche bereits lockere Stücke des Schaumes zu entfernen; Ziel war die Verringerung der Fehler bei der Ermittlung des aufkristallisierten Zeolithanteils durch unbestimmten bzw. ungewollten Massenverlust. Es wurden zwei Schäume in einen Autoklaven hochkant in der Kristallisationslösung positioniert. Nach Verschließen des Teflonbehälters wurde dieser in den Autoklaven eingebracht, selbiger fest verschraubt und für 72 Stunden im Trockenschrank bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Der Autoklav wurde nach Ablauf der Auslagerungszeit aus dem Trockenschrank entnommen, auf Raumtemperatur gekühlt und geöffnet. Die Schäume wurden aus der Kristallisationslösung entnommen und unter fließendem Wasser gespült. Lose Zeolithkristallite wurden im Ultraschallbad je zweimal über fünf bis zehn Minuten entfernt. Die Trocknung der Schäume erfolgte bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank für 24 Stunden. Im Anschluss daran fand wiederholt eine Wägung statt. Die Kristallisationslösung wurde aus dem Teflonbehälter in ein Rollrandglas mit Schnapdeckel überführt, der Überstand abzentrifugiert und der Feststoff getrocknet.

Thermische Nachbehandlung

Das Ausbrennen des molekularen Templats TPAOH und das Kalzinieren der Schaum-Zeolith-Verbunde erfolgte bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 6 Stunden mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} im Kammerofen 30/14, siehe Tabelle 4.12, an Luft. Nach Entnahme der Proben erfolgte zunächst eine Massenbestimmung. Die weitergehende Charakterisierung wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

4.3 Ablaufplan

In Abbildung 4.3 ist ein Schema zur Veranschaulichung des Ablaufplans der Schaumherstellung (ohne Direktkristallisation von Zeolithen auf diese Schäume) dargestellt, bestehend aus den Schritten Dispersionsherstellung, Templatbeschichtung, Trocknung sowie Sintern bzw. bei den PDC-Schäumen die Pyrolyse. Da zu Beginn der Arbeiten nicht klar war, welches

Verfahren die Porositätserhöhung bei Replika-Schäumen zu mechanisch beständigen Gebilden mit einem hohen Anteil offener Zusatzporosität führt, lässt sich ein Vorarbeiten enthaltender Ablaufplan wie folgt gliedern:

- I *Voruntersuchungen und Identifizierung eines geeigneten Verfahrens:* Versuche mit unterschiedlichen Ansätzen, um die Stegporosität bei Replika-Schäumen zu erhöhen und Bewertung der Eignung des jeweiligen Ansatzes mit Blick auf die Erhöhung der offenen Stegporosität und die mechanische Stabilität der Replika-Schäume;
- II *Herstellung optimierter Keramiksäume für die Zeolithkristallisation:* Optimierung der Al_2O_3 -Schäume;
- III *Direktkristallisation:* Beschichtung optimierter Keramiksäume mit Silicalite-I gemäß Kristallisationsprozess aus [37].

Dazu ist in Abbildung 4.3 ein Ablaufplan zu allen Versuchen, um zusätzliche Poren in die Stege der Replika-Keramiken einzubringen, farbcodiert dargestellt. Die grau unterlegten Versuche zur Entmischung von Polymeren sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Es folgt eine Vorstellung der verwendeten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Proben.

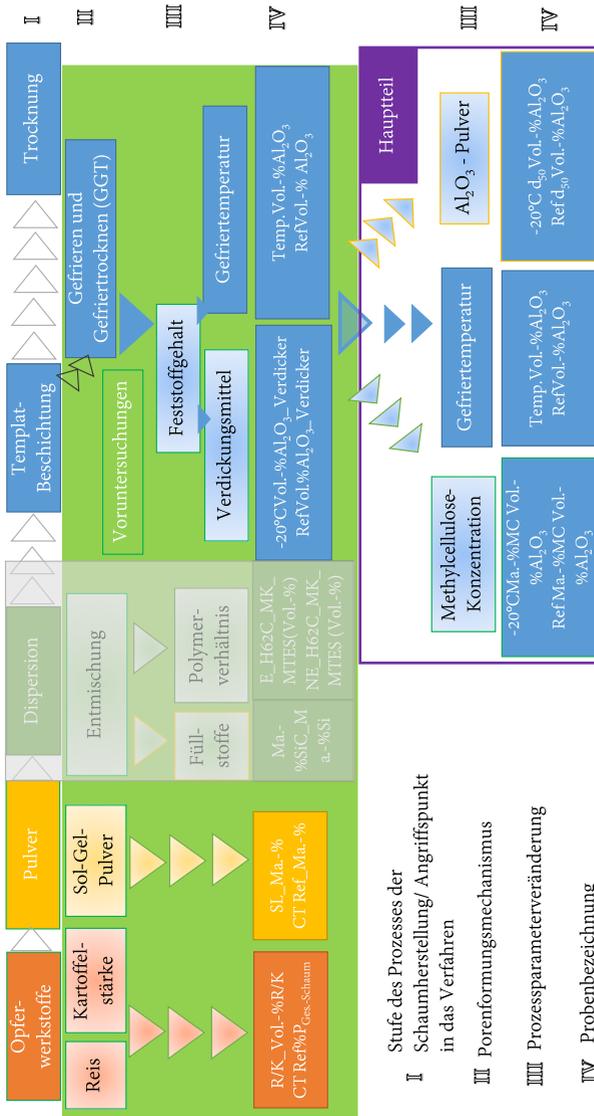


Abbildung 4.3 Ablaufplan der Probenherstellung.

4.4 Charakterisierungsmethoden

Neben der werkstofflichen Charakterisierung von keramischen Schäumen und Schaum-Zeolith-Verbunden wurden auch relevante Eigenschaften der verwendeten Beschichtungssysteme charakterisiert. In diesem Sinne wurden zwar keine vollständigen Prozess-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt, jedoch erlaubt es dieses Vorgehen, an den Stellen, wo es notwendig erscheint, entsprechende Rückschlüsse zu ziehen und die Prozessparameter bei der Herstellung der Schäume und Schaum-Zeolith-Verbunde weiter zu optimieren.

4.4.1 Rheologische Eigenschaften

Bei Dispersionen und Emulsionen handelt es sich um Mehrphasensysteme, die aus einer oder mehreren festen Phasen dispergiert in einer flüssigen Phase, bestehen. Deren Fließverhalten kann durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst werden [230].

Zum besseren Verständnis stelle man sich ein System bestehend aus einem Fluid [230], einem Stoff mit deutlich ausgeprägtem Fließverhalten [231], vor, welcher sich zwischen zwei Platten der Fläche A befindet, die dieser direkt berührt. Nun wirkt eine Kraft F auf die obere, bewegliche Platte, wobei diese eine Geschwindigkeit v erfährt. Da die untere Platte nicht beweglich ist, muss die Flüssigkeit, welche vorstellungsgemäß aus mehreren parallel verlaufenden Schichten aufgebaut ist, sich mit einer abweichenden Geschwindigkeit zwischen null – direkt an der unteren unbeweglichen Platte, und der Geschwindigkeit v der oberen Platte – bewegen [230]. Innerhalb des Fluids zeigen die Moleküle eine relative Bewegung untereinander, dies ist stets mit internen Reibungskräften verbunden. Daher tritt in allen Fluiden, die sich in Bewegung befinden, eine bestimmte Fließverweigerung auf, die der Viskosität η entspricht [231]. Wenn das Fluid durch einfache laminare Scherung beansprucht wird, können folgende Beziehungen für Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ aufgestellt werden [230–232]:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

und

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{x}. \quad (9)$$

Hierzu findet sich in [233] eine Tabelle mit üblichen Scherraten, beispielsweise für die Sedimentation feiner Pulver in Flüssigkeiten mit Scherraten zwischen 10^{-6} s^{-1} und 10^{-3} s^{-1} .

Hieraus kann die Scherviskosität η für ideal viskose Fluide, gemessen bei konstanter Temperatur, als der Wert des Verhältnisses von τ und $\dot{\gamma}$ erhalten werden als [231]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (10)$$

Die Viskosität η beschreibt den Widerstand eines Fluids zu fließen [230], dabei handelt es sich um eine Materialkonstante [231]. Die Fließkurve ist die Auftragung der Schubspannung τ über die Scherrate $\dot{\gamma}$ und zeigt deren gegenseitige Abhängigkeit. Viskositätskurven werden aus Fließkurven abgeleitet [231]. Nach [234, 235] steigt die Viskosität für kleiner werdende Partikel bei Konstanz der restlichen Parameter.

Die meisten Fluide, so auch die im Rahmen der Arbeit verwendeten keramischen Dispersionen, zeigen sogenanntes nicht-Newtonsches Fließverhalten, was bedeutet, dass sich die Viskosität mit der Schergeschwindigkeit ändert. Daher ist es in solchen Systemen notwendig, die Viskosität nicht nur bei **einer definierten** Scherrate $\dot{\gamma}$ zu bestimmen, sondern über einen **Scherratenbereich** zu betrachten, mindestens innerhalb des Größenbereichs der Scherraten, die während der Verarbeitung dieser Dispersionen im späteren Herstellungsprozess entsprechen [230].

Die Ausführungen bezüglich der Formen von Fließkurven und des daraus abgeleiteten Fließverhaltens werden auf scherverdünnendes Verhalten beschränkt, da dies die in dieser Arbeit adressierte Art des Fließverhaltens keramischer Dispersionen darstellt.

Die Abnahme der Viskosität η mit steigender Scherrate $\dot{\gamma}$ wird als scherverdünnendes Fließverhalten oder auch Pseudoplastizität bezeichnet. Scherverdünnung tritt häufig auf und kann beispielsweise in konzentrierten Polymerlösungen, in Farben sowie in dispersen Systemen wie Latex oder Tinten

beobachtet werden [230]. Auch für keramische Dispersionen, die für das Replika-Verfahren verwendet werden, ist diese Art von Fließverhalten gewünscht, damit diese während des Eintauch- und Beschichtungsvorgangs auf das Templat aufgetragen werden kann, d. h. bei Bewegung des PU-Templats relativ zum Beschichtungssystem oder bei bewegtem Beschichtungssystem erhöht sich die Scherrate und die Viskosität nimmt ab. Dies führt zu einer (weitgehend) homogenen Verteilung des Beschichtungssystems auf dem Templat. Nach Dispersionsauftrag, entsprechend nach Entnahme des Templats aus dem Beschichtungssystem mit definierter Geschwindigkeit nimmt die Scherrate bis auf null ab, die Viskosität entsprechend zu, was das Abfließen dieser hemmt [236–238]. Scherverdünnendes Verhalten tritt in Systemen auf, deren partikuläre Strukturen durch Scherbeanspruchung reversibel aufgebrochen und bei Abnahme der Beanspruchung wiedererlangt werden [230].

Das Fließverhalten kann ebenso zeitabhängig betrachtet werden, dies hat jedoch für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung und wird daher nicht vertieft.

Fließgrenze

Bei Betrachtung des Verlaufs von Fließkurven fällt auf, dass der Verlauf von Schubspannung τ über Scherrate $\dot{\gamma}$ einen hohen Anstieg zeigt, wenn sich letztgenannte dem Wert Null nähert. In vielen Fällen wird bei der Extrapolation der Kurve zu einer Scherrate $\dot{\gamma}$ von Null ein positiver Schnittpunkt mit der y -Achse erhalten. Dieser Achsenabschnitt ist auch bekannt als *Fließgrenze*. Ein Fluid mit einer Fließgrenze und einer linearen Schubspannungs-Scherraten-Funktion wird als ideal plastisch fließend bezeichnet und ist bekannt als Bingham-Körper. Solch ein Fluid verhält sich wie ein elastischer Festkörper, wenn die aufgewendete Schubspannung unter einer kritischen Scherrate, also unter der Fließgrenze, liegt. Wenn die Spannung diese Fließgrenze übersteigt, verhält sich das Fluid wie eine Flüssigkeit [230], als Beispiel sei Ketchup angeführt. Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Verlauf des Fließverhaltens eines Fluids (links) ohne und (rechts) mit Fließgrenze.

Hierbei kann nach doppelt-logarithmischer Auftragung der Schubspannungs-Scherraten-Funktion die Fließgrenze τ_0 bei einer geringen Scherrate, bspw.

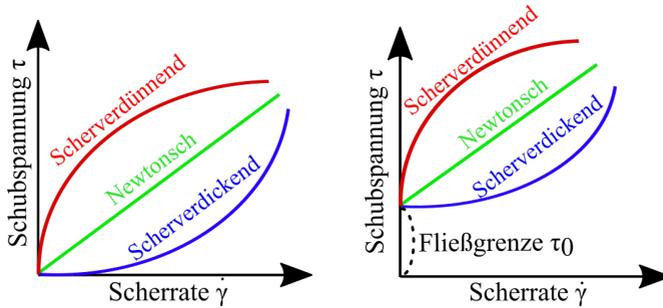


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung scherratenabhängigen Fließverhaltens **links:** ohne und **rechts:** mit Fließgrenze in Anlehnung an [231].

$\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ oder $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ als Achsenabschnitt der Schubspannung τ abgelesen werden [231].

Mathematische Modellbildung zur Beschreibung des Fließverhaltens nicht-Newtonscher Fluide

Zur Charakterisierung von nicht-Newtonschem Fließverhalten wurden verschiedene mathematische Modelle sowie experimentelle Methoden entwickelt, um dessen Beschreibung, Interpretation und Vergleichbarkeit zu ermöglichen [230].

Grundlegend gibt es zwei Arten des Fließens verbunden mit einer relativen Bewegung der angrenzenden Partikel in einer Flüssigkeit - die Scherströmung und die Dehnströmung. Bei Erstgenannter fließen flüssige Bestandteile über- oder untereinander, während sich bei Letztgenannter angrenzende Partikel aufeinander zu oder voneinander weg bewegen [231].

Die wichtigsten Anpassungsmodelle von Fließkurven sind die Modelle nach Newton, nach Ostwald/de Waele, nach Carreau/Yasuda und nach Herschel/Bulkley [231]. Das Modell von Newton wurde bereits in Gleichung 10 beschrieben.

Bei der Untersuchung von Fließeigenschaften eines *scherverdünnenden* Fluides wird bei einfacher linearer Auftragung der Schubspannung über die Scherrate ein Graph erhalten, dessen Verlauf sich im Bereich des Ursprungs krümmt [230]. In diesem Fall ist beispielsweise das Modell nach Ostwald und de Waele [239] gut geeignet. Hierdurch können Fließeigenschaften wie

der Konsistenzkoeffizient K_{F1} und der Fließeigenschaftsindex n_{F1} abgeleitet werden, die zu einer besseren Vergleichbarkeit verschiedener Systeme miteinander herangezogen werden können [240]. Weiterhin ist dieses empirische Modell das meist Verwendete für nicht-Newtonsche Fluide [230] und es kann für verschiedene Fließverhalten verwendet werden (Newtonsches, scherverdünnendes, scherverdickendes Fließverhalten). Die gefundene Beziehung kann nach [233] geschrieben werden als:

$$\tau = K_{\text{F1}} \dot{\gamma}^n. \quad (11)$$

Der Fließ- oder Konsistenzkoeffizient K_{F1} ist definiert als der vorhergesagte Wert von τ bei einer bestimmten Scherrate $\dot{\gamma}$ [230], es handelt sich nach [241] um die Schubspannung bei einer Scherrate von $1,0 \text{ s}^{-1}$. Bezüglich des Fließeigenschaftsindex n_{F1} gilt [230]:

$$n_{\text{F1}} = \frac{d \ln \tau}{d \ln |\dot{\gamma}|}. \quad (12)$$

Hierbei gilt:

- $n_{\text{F1}} = 1$: Newtonsches Fließverhalten,
- $n_{\text{F1}} < 1$: scherverdünnendes Fließverhalten (pseudoplastisch),
- $n_{\text{F1}} > 1$: scherverdickendes Fließverhalten (dilatant).

Hierfür eignet sich eine doppelt-logarithmische Auftragung der Schubspannung τ über die Scherrate $\dot{\gamma}$, welche zu einer Geraden mit der Steigung $\frac{1}{n}$ führt. Dieser Anstieg wird auch Scherverdünnungs- oder verdickungsindex STI genannt. Somit kann n_{F1} als ein Maß des Grades an Scherverdünnung oder -verdickung des Fluids genutzt werden. Für den Fall, dass die Kurve bei doppelt-logarithmischer Auftragung keinen linearen Verlauf ergibt, kann das Ostwald-de Waele-Modell nicht angewandt werden. Wenn es möglich ist, die Daten in mehrere Abschnitte zu unterteilen, kann jedes dieser Teilstücke mit einer Geraden approximiert werden [230].

Handelt es sich um ein System mit Fließgrenze, vgl. Abbildung 4.4 (rechts), so kann Gleichung 11 um die Fließgrenze nach Herschel-Bulkley τ_{HB} erweitert und als Modell nach Herschel-Bulkley wie folgt ausgedrückt werden [231, 242]:

$$\tau = \tau_{\text{HB}} + K_{\text{FI}}\dot{\gamma}^{(\text{nFI})}. \quad (13)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden rheologische Untersuchungen von Verdicker-Wasser-Mischungen und keramischen Dispersionen mit dem Rotations-Oszillationsrheometer *Physica MCR 301* (Anton Paar GmbH, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) mittels Platte-Platte-Messsystem (*PP 50-SN19631*, Anton Paar GmbH) durchgeführt.

Das zu prüfende Fluid wurde mittels Metallspatel auf die untere, feststehende Platte ($d_{\text{Platte}} = 50 \text{ mm}$) des Messsystems aufgetragen. Anschließend wurde die obere bewegliche Messplatte nahezu in Messposition gebracht. Überschüssiges Fluid, welches sich durch Druck der oberen Platte aus dem Messspalt herausbewegte, wurde entfernt. Die obere Platte konnte nun in Messposition, Spaltbreite = 1 mm, gebracht und die Messung gestartet werden. Es wurde ein Scherratenbereich zwischen $0,1 \text{ s}^{-1}$ und 100 s^{-1} in 31 Schritten gemessen. Die dabei erhaltenen Messwerte Scherrate $\dot{\gamma}$ und Schubspannung τ wurden als Datenpaare ausgegeben. Diese wurden anschließend mittels Software graphisch dargestellt und mit Hilfe des Modells nach Ostwald-de Waele oder Herschel-Bulkley angepasst. Damit wurden die Parameter zur Beschreibung des Fließverhaltens ermittelt und für verschiedene Beschichtungssysteme miteinander verglichen.

4.4.2 Simultane thermische Analyse

Durch eine simultane thermische Analyse STA wird es ermöglicht, den Wärmefluss sowie die Massenänderung von Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu bestimmen, da sowohl Thermogravimetrie TG als auch die dynamische Differenzkalorimetrie DSC durchgeführt werden. Die Messung des Wärmeflusses spiegelt den Bereich wider, in dem physikalische oder chemische Veränderungen in einer Probe mit einer Wärmetönung einhergehen [243]. Dazu gehören z. B. die Desorption von adsorbierten Stoffen und die Abspaltung von Komponenten, Oxidationsprozesse, Phasenumwandlungen und Kristallisationsprozesse. Bei den beiden letztgenannten Prozessen wird i. d. R. keine Massenänderung verzeichnet, während Desorptions- und Abspaltungsprozesse zu Masseab- und Oxidationsprozesse zu Massezunahmen

führen. Das Thermoanalyseverfahren wurde zum Nachweis des Templatausbrands (Kalzinieren) der Silicalite-I Proben herangezogen.

Es wurde ein simultanes Thermoanalysemesssystem (STA 449F3 Jupiter[®], Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) verwendet. Während der Messung erfolgt eine Detektierung der Massenänderung und des DSC-Signals. Mittels Temperaturdifferenzmessung zwischen Probe und inertem Referenzmaterial, die beide nebeneinander angeordnet demselben Temperaturprogramm unterzogen werden, ist es möglich, die Wärmemenge bei einer wärmegetönten Reaktion abzuschätzen [243].

Die Messungen fanden in synthetischer Luft statt, Sauerstoff ist für die Oxidation des TPAOH-Templats notwendig. Es wurde eine Probenmenge von 220,3 mg in den Tiegel eingewogen und mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ gemessen.

4.4.3 Porositätsbestimmung

Eine Übersicht wichtiger Verfahren zur Bestimmung der Porosität von Keramiken ist bspw. in [13] gezeigt.

Bestimmung der Gesamtschaumporosität

Zur Messung der Gesamtschaumporosität P_{ges} sind die Dichte ρ und die geometrischen Abmessungen, über die das Schaumvolumen V_{Schaum} bestimmt wird, heranzuziehen [244]. Die Bestimmung beider Größen ist in der DIN EN 623-2 [245] festgelegt. Hierbei wird das Volumen V_{Schaum} der Probe sowie die Trockenmasse m_{trocken} bestimmt, womit die Gesamtschaumporosität P_{ges} aus der geometrischen Dichte $\rho_{\text{geo}} = m_{\text{trocken}}/V_{\text{Schaum}}$ und der Feststoffdichte des Stegmaterials $\rho_{\text{Feststoff}}$ berechnet werden kann nach:

$$P_{\text{ges}} = 1 - \left(\frac{m_{\text{trocken}}}{V_{\text{Schaum}}} \right) \rho_{\text{Feststoff}}. \quad (14)$$

Die Kantenlängen der Proben wurden mit Hilfe eines digitalen Messschiebers bestimmt, woraus das Volumen V_{Schaum} der Schaumproben errechnet wurde. Die Massenbestimmung fand durch Wägung (Feinwaage) der einzelnen Proben statt.

Archimedisches Prinzip - Wassereindringverfahren (DIN EN ISO 1183 [245])

Das Messverfahren beruht auf der Dichtemessung von Festkörpern mit einer unregelmäßigen Form ohne Poren und deren Volumenbestimmung (Archimedisches Prinzip). Hierbei wird die Probe in eine Prüfflüssigkeit bekannter Dichte und Temperatur getaucht und durch Auftriebsmessung das Volumen des Körpers bestimmt [246]. Ein Schema der Messanordnung und die Erreichbarkeit der Porenformen sind in Abbildung 4.5, modifiziert nach [13, 247], dargestellt. Die Einteilung von Poren in Festkörpern erfolgt in

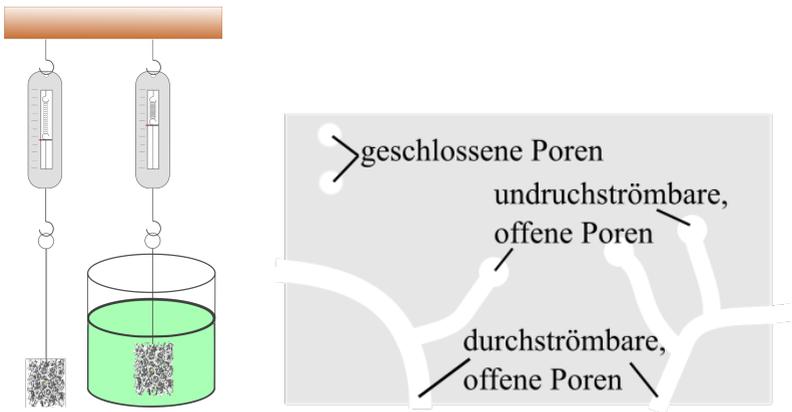


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung **links:** der Porositätsmessung an Schäumen modifiziert nach [247] und **rechts:** von Porenformen und deren Erreichbarkeit, in Anlehnung an [13].

geschlossene und offene. Mit dem Wassereindringverfahren kann bei Kenntnis der Dichte des Festkörpers zwischen geschlossener und offener Porosität differenziert werden, indem unterschiedliche Massen der Probe, die Trockenmasse m_{trocken} , die scheinbare Masse der getauchten Probe m_{Auftrieb} wie auch die Masse der mit Flüssigkeit gesättigten Probe m_{nass} , bestimmt werden [245, 246]. Einschränkend muss hier erwähnt werden, dass Wasser als Prüfflüssigkeit in Poren, die größer als $200\ \mu\text{m}$ sind, aufgrund seiner begrenzten Kapillarkräfte, nicht gehalten werden kann und diese daher nicht erfasst werden [245].

Aus diesen Größen kann nun der Anteil an offenen und geschlossenen Poren bestimmt werden:

$$\rho_{\text{Stegmaterial}} = \frac{\rho_{\text{Prüffl.}} \cdot m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}} - m_{\text{auf}}}, \quad (15)$$

$$P_{\text{Steg, gesamt}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Stegmaterial}}}{\rho_{\text{Feststoff}}}, \quad (16)$$

$$P_{\text{offen}} = \frac{m_{\text{nass}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}} - m_{\text{Auf}}}, \quad (17)$$

$$P_{\text{geschlossen}} = P_{\text{Steg, gesamt}} - P_{\text{offen}}. \quad (18)$$

Hier beschreibt ρ_{Stegmat} die Rohdichte des Stegmaterials, $\rho_{\text{Prüffl}}$ die Dichte der Prüflüssigkeit, $P_{\text{Steg, gesamt}}$ die Porosität des Stegmaterials, $\rho_{\text{Feststoff}}$ die Feststoffdichte des Stegmaterials, P_{offen} und $P_{\text{geschlossen}}$ der Anteil offener und geschlossener Poren der Stege der Probe [13].

Alle Proben wurden einzeln im trockenen Zustand auf einer Präzisionswaage (Sartorius MSU225P-OTR-DI, Goettingen, Deutschland) gewogen. Danach erfolgte das Einsortieren in ein Plastikgefäß, welches mit vollentsalztem Wasser als Immersionsflüssigkeit aufgefüllt wurde, bis die Proben vollständig mit diesem bedeckt waren. Zum Wasser wurde ein Tropfen verdünntes Netzmittel hinzugegeben, um eine Reduktion der Oberflächenspannung zu erreichen und somit die Benetzung der Probenkörper zu erleichtern. Anschließend wurde dem gefüllten Gefäß ein mechanischer Impuls durch leichtes Anheben und Fallenlassen verliehen, um gegebenenfalls anhaftende Luftblasen zu entfernen und somit das Eindringen des Wassers in die Poren der Proben zu ermöglichen. Das Abwiegen der für das Wassereindringverfahren benötigten Probenkonfigurationen erfolgte mittels Präzisionswaage MSU225P (Sartorius, Goettingen, Deutschland), womit insbesondere die Auftriebsmasse (m_{Auftrieb}) aber auch die Nassmasse (m_{nass}) jeder Probe bestimmt wurden. Um die Auftriebsmasse zu ermitteln, wurden die mit Wasser vollständig gefüllten Proben in den unter Wasser befindlichen Messkorb platziert, siehe auch Abbildung 4.5 (links). Es musste besonders darauf geachtet werden, dass eventuell in der Probe befindliche Luftblasen durch Bewegen des Messkorbes oder mittels Pipette entfernt werden. Zur Bestimmung der Nassmasse wurde jede Probe aus dem mit Wasser gefüllten Behälter entnommen und mehrfach kräftig geschüttelt, um sicherzustellen, dass sich in den Fenstern und Zellen des Keramikschaumes kein Wasser mehr befindet.

Nach Auswertung wurden folgende Messwerte erhalten: der Anteil der offe-

nen, der geschlossenen und der gesamten Stegporosität. Aufgrund der Größe der Schaumzellen von einigen Millimetern Durchmesser wurde die Zellporosität nicht erfasst, siehe Abschnitt 2.4.1, Abbildungen 2.3 und 2.4. Von den Messdaten wurde der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt.

Quecksilberintrusion

Diese Methode ermöglicht die Bestimmung des Porenvolumens und der Größenverteilung der Eingänge von zylinderförmigen Poren in einer Probe. Bei Flüssigintrusionsmethoden ist es üblich, eine Flüssigkeit mit möglichst hoher Oberflächenenergie zu verwenden (typischerweise und fast ausnahmslos Quecksilber [246]). Das Intrusionsmittel dringt unter Druck in die offenen Poren der Probe ein, da Quecksilber als Intrusionsmittel die Festkörperoberfläche kaum benetzt; sein Kontaktwinkel Θ mit dem Feststoff liegt zwischen 138° und 142° und wird für die meisten Feststoffe in erster Näherung mit 140° angenommen. Daher ist ein Einfülldruck Δp notwendig, um das Quecksilber zu zwingen, in die Poren des Festkörpers einzudringen. Washburn [248], der erstmals vorschlug, die Quecksilberintrusion zur Messung von Porengrößenverteilungen zu verwenden, fand einen mathematischen Zusammenhang zwischen aufgewendetem Druck p und Porenradius r^P [246, 248]:

$$r^P = \frac{-2\gamma \cos\Theta}{\Delta p}. \quad (19)$$

Hierbei ist r^P der als zylindrisch angenommene Porenradius. Der Zusammenhang in Gleichung 19 ist als Washburn-Gleichung bekannt [246]. Bei dieser Messmethode wird die Menge an eingedrungenem Quecksilber in einen zuvor evakuierten Feststoff als Funktion des anliegenden hydrostatischen Drucks p bestimmt. So kann in einem Bereich von Atmosphärendruck bis zu 200 MPa ein Größenspektrum von Porenradien r^P zwischen $15\ \mu\text{m}$ und $7\ \text{nm}$ ermittelt werden [246].

Die Messung der Porendurchmesser ausgewählter Proben erfolgte mit Hilfe des Quecksilber-Hochdruckporosimeters *Autopore IV 9500 01.10* (Microtertics GmbH, Aachen, Deutschland). Zur Bestimmung der Porengrößen und -volumina wurde zuerst ein passendes Penetrometer-Gefäß ausgewählt (hier: 16 - 130) und dessen Leermasse bestimmt. Anschließend wurde das Probengefäß geöffnet und das Volumen der Probenkammer zu $2/3$ mit Probe

befüllt. Hierfür wurde der Probenschaum mittels Mörser grob zerkleinert, sodass die Schaumstege sichtbar erhalten blieben. Nach Befüllung wurde das Penetrometer-Gefäß verschlossen und erneut gewogen, um die tatsächlich enthaltene Probenmasse zu ermitteln; danach erfolgte das Einsetzen des Penetrometer-Gefäßes mit Probe in das Messgerät.

Zu Beginn der Niederdruckmessung wurde das Penetrometer-Volumen evakuiert und anschließend bis zu einem Druck von etwa 0,2 MPa mit Quecksilber befüllt. Nach Beendigung der Niederdruckmessung wurde das Penetrometer-Gefäß, nun mit Probe und Quecksilber, erneut gewogen und in den Slot der Messapparatur für die Hochdruckmessung eingesetzt. Anschließend wurde die Hochdruckmessung bis zu einem Maximaldruck von 414 MPa durchgeführt. Die Masse der Proben lag zwischen 0,8 g und 0,9 g.

4.4.4 Mikro-Computertomographie

Mittels Röntgen-Computertomographie (CT) ist es möglich, aus einem Satz von Durchstrahlungsaufnahmen eines Probenkörpers eine dreidimensionale Projektion darzustellen. Dazu werden Röntgenabsorptionskoeffizienten von Volumenelementen gleicher Größe (Voxel) schichtweise auf verschiedenen Positionen, die typisch durch Drehen der Probe im Rahmen der Material-CT erreicht werden, detektiert, gespeichert und mit Hilfe mathematischer Algorithmen in Bilder übersetzt.

Das Messprinzip basiert auf der Übertragung des mittleren Röntgenabsorptionskoeffizienten μ_A eines Voxels in einen Grauwert, welcher durch ein Pixel im zweidimensionalen CT-Bild erscheint. Um die einzelnen Röntgenabsorptionskoeffizienten μ_A zu messen, wird die Abschwächung der Röntgenstrahlen aus verschiedenen Richtungen entlang dieser bestimmt. Die geschwächte Intensität eines jeden Strahls, im Falle der verwendeten μ -CT handelt es sich um einen Kegelstrahl [249], wird nach Durchstrahlung der Probe von einem Detektor erfasst, wobei jedes Objekt im Strahlengang die Intensität des Röntgenstrahls reduziert. Diese Reduktion kann mit einem exponentiellen Schwächungsgesetz ausgedrückt werden, welches bei Schwächung durch ein homogenes Objekt, das aus nur einer schwächenden bzw. Strahlung absorbierenden Substanz besteht, mit zugehörigem Absorptionskoeffizienten μ_A definiert werden. Dieses ist als [250] Lamert-Beer'sches Gesetz bekannt

[249]:

$$I = I_0^{-\mu_A d_{CT}}. \quad (20)$$

Hierbei entspricht d_{CT} der durchstrahlten Weglänge des Objekts und I_0 der Intensität des Röntgenstrahls ohne Schwächung. Nach Normierung der bestimmten Intensitätswerte an I_0 und der Bildung des negativen Logarithmus derselben (I/I_0) führt dies zu [250]:

$$f = \mu_A d_{CT} \quad \text{für homogene Objekte}$$

und

$$f = \int \mu_A(r) d_{CT} r \quad \text{für inhomogene Objekte.}$$

Jeder Messwert f der CT stellt im mathematischen Sinn ein Linieneintegral des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu_A(r)$ längs des Röntgenstrahls dar.

Gegenüber vom Röntgenstrahler befindet sich der Detektor, welcher die geschwächten Messsignale erfasst. Es wird hier, anders als im medizinischen Bereich, bei dem sich nach jeder Messung Strahler und Detektor translatorisch bewegen [250], die Materialprobe zwischen Strahler und Detektor auf einem rotationssymmetrischen Probenstisch schrittweise um ihre vertikale Achse gedreht [249]. So entsteht das Schwächungsprofil, die Projektion, aus verschiedenen Winkelrichtungen [250]. Aus dem erhaltenen Messdatenpaket wird mit Hilfe mathematischer Algorithmen ein zweidimensionales Bild rekonstruiert. Eine Möglichkeit, aus den einzelnen Schwächungsprofilen ein Bild zu entwickeln, besteht in deren Rückprojektion. Dies erfolgt nach Hochpassfilterung durch Faltung mit Faltungskern zur Erzeugung von Bildschärfe mittels Übertragung der Messwerte entlang deren Aufnahme- richtung ins Bild hinein [250].

Der in dieser Arbeit eingesetzte Mikrocomputertomograph besteht aus einer Mikrofokusröhre und einem Detektorarray mit gekühltem 12 Bit Röntgen-CCD-Chip mit einer Pixelmatrixgröße von 1024×1024 Pixeln. Als vorteilhaft erwies sich die vergleichsweise hohe Auflösung, die durch einen Strahldurchmesserfokus $b_f < 10 \mu\text{m}$ erzielt wird. Eine weitere, die Auflösung bestimmende Komponente ist der rotierbare Probenstisch, durch welchen eine

hohe reproduzierbare Teilschritt-Drehung aufgrund hochpräziser mechanischer Bauteile und Stepper-Motoren erzielt wird [249].

Primär erfolgten die μ -CT-Messungen an einem *Nanotom S* (GE Sensing & Inspection Technologies, Wunstorf, Deutschland), wobei die Röhrenparameter und die Position der Probe und die des Detektors je nach gewünschter Auflösung justiert wurden, sodass quaderförmige Proben und auch einzelne Schaumzellen gemessen werden konnten. So lag der Wertebereich der Röhrenspannung zwischen 40 kV und 60 kV, der Röhrenstrom wurde zwischen 110 mA und 160 mA variiert. Die Proben wurden in 1080/360°-Schritten rotiert.

Zur Rekonstruktion der aufgenommenen Rohdatensätze wurde die Software *Phoenix Datos /X 2.0* (GE Sensing & Inspection Technologies, Wunstorf, Deutschland) verwendet, wobei vorher ein Inline-Median-Filter zur Minimierung des Partikelrauschens eingesetzt wurde.

Zur Betrachtung der rekonstruierten Daten als 3D-Modell und deren Schnittbilder wurde die Software *myVGL 2.1.4* (Version 4.0.0, Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Deutschland) verwendet. Darüber hinaus erfolgte die Auswertung der Messdaten zur Bestimmung der geometrischen makro- und mikrostrukturellen Merkmale mit Hilfe der Software *CTAnalyzer 1.18* (Skyscan/Bruker microCT, Kontich, Belgien). Hierbei wurden Basiswerte wie beispielsweise das Objektvolumen und die Probenoberfläche, wie auch andere morphologische Kenngrößen, z. B. die Größenverteilung der Zell- und Stegdicken erfasst. Dafür ist zuerst eine Binarisierung des Datensatzes notwendig, wonach die Festlegung eines Grauwert-Schwellwerts folgt, wobei hier die Unterscheidung der Pixelzuordnung festgelegt wird. Liegt der Grauwert des betrachteten Pixels oberhalb des Schwellwerts, wird dieser als Material angesehen, andernfalls als Luft. Dies ist in Abbildung 4.6 beispielhaft am Ausschnitt eines gemessenen Schnittbildes nach Messung, Rekonstruktion und Binarisierung dargestellt, wobei die verwendete Software *CTAnalyzer 1.18* den Schwellenwert über den Otsu-Algorithmus automatisch bestimmt. Dies kann auch manuell erfolgen gemäß [60]. Zur Bestimmung der Porengrößen- und Stegdickenverteilung wurden die gemessenen inkrementellen Volumina der Probenschäume gegen den ermittelten Durchmesser mit der Software *OriginPro 2018G* (OriginLab Corporation, Northampton, USA) aufgetragen und deren Verlauf durch eine oder mehrere Gauß-

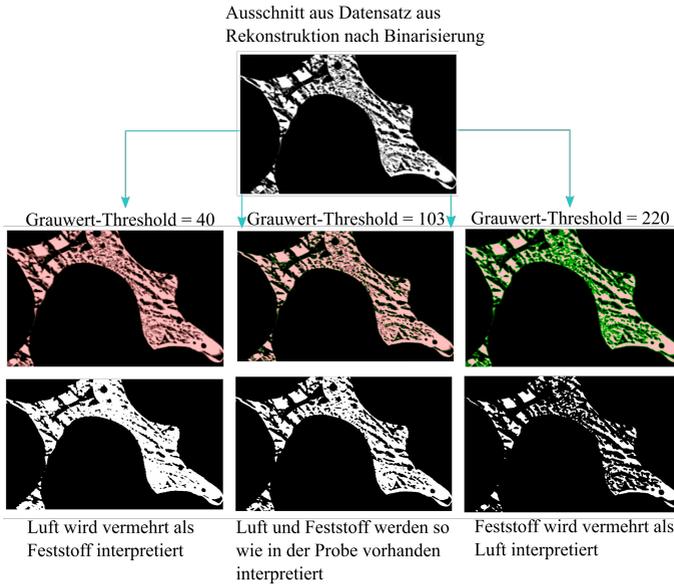


Abbildung 4.6 Darstellung der Wirkung des Grauwert-Schwellwerts anhand eines Ausschnitts eines Schnittbildes eines μ -CT-Messdatensatzes.

Funktionen angepasst. Um diese Daten zu erhalten, wurden ganze Schäume (Zell-, Fenster- und Hohlstegdurchmesser wie auch Steglamellenbreite) mit einer Voxelgröße von $10\ \mu\text{m}^3$ bzw. Probenstücke mit einer Voxelgröße von $3,5\ \mu\text{m}^3$ einzeln auf dem Probenhalter des μ -CT-Geräts fixiert. Der Abstand zwischen Röntgenröhre-Probe-Detektor bestimmt hierbei die Voxelgröße, wobei Probenstück und Detektor beweglich sind. Zur Rekonstruktion der Datensätze wurde die Software *Phoenix Datos /X 2.0* verwendet. Die Berechnung der oben angeführten Strukturparameter wurde mit Hilfe der Software *CTAnalyzer 1.18* im 3D-Modus durchgeführt, wozu Basiswerte wie Volumen- und Oberfläche, aber auch *structure thickness* und *structure separation* für die Stegdicken- und Porengrößenverteilung gehören. Für nähere Informationen sei auf [60] verwiesen.

4.4.5 Oberflächenbestimmung mittels Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorption

Zur Bestimmung von Porenvolumen und -größe in einem Porengrößenbereich unterhalb von 50 nm wurde die Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorption

herangezogen. Für Poren im Größenbereich von 0,2 nm bis 50 nm, gemäß der IUPAC-Definition Mikro- und Mesoporen, ist dieses Verfahren sehr gut geeignet [246].

In Abhängigkeit vom Typ der Adsorptions-Desorptions-Isothermen kann die wahre Porosität, welche durch die Stickstoffmoleküle erreicht wurde, bestimmt werden. Von Brunauer, Deming, Deming und Teller wurden fünf verschiedene Isothermen identifiziert und nach ihrem Verlauf klassifiziert [246, 251]. Anhand dieser Isothermen kann auf die Porenstruktur der Probe geschlossen werden [246].

Die Messung der Stickstoffsorptionsisothermen des durch Direktkristallisation hergestellten Zeolith-Überschusspulvers (Silicalite-I) wurde mit einer *AS-AP 2010* (Micromeritics GmbH, Aachen, Deutschland) durchgeführt. Eine kalzinierte Pulverprobe der Masse von 223,6 mg wurde über zwei Stunden bei 100 °C und weitere zwölf Stunden bei 350 °C im Vakuum entgast und es wurden Ad- und Desorptionskurve als adsorbiertes Gasvolumen gegen den Relativdruck erhalten. ²

4.4.6 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie mit ihrer Auflösung bis etwa 250 nm [252] wurde für orientierende Untersuchungen an getrockneten, vernetzten, pyrolysierten und gesinterten Schaumproben herangezogen. Dafür wurde ein Mikroskop vom Typ *Keyence VHX* (KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet. Vor der jeweiligen Probenuntersuchung erfolgte ein Weißabgleich, die erhaltenen Abbildungen wurden digital erfasst.

4.4.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie REM wurde eingesetzt, um Eigenschaften der Proben zu detektieren, die aufgrund der begrenzten Auflösung von Lichtmikroskopen nicht mehr erfasst werden können. Dies betrifft insbesondere die Mikrostruktur der keramischen Schäume mit ihrem Gefüge, mit Rissen und mit Poren. Die Elektronenmikroskopie liefert dabei eine Auflösung von bis zu 10 nm [13].

²Die Messung wurde freundlicherweise mit Dr. Alexandra Lieb im Vorfeld besprochen und von Ines Sauer (Institut für Chemie, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) durchgeführt.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Schaumproben wurde ein Rasterelektronenmikroskop *XL30 ESEM-FEG* (FEI, Hillsboro, USA) verwendet. Von den zu untersuchenden Proben wurden Bruchstücke auf Stiftprobentellern mittels elektrisch leitfähiger Kohlenstoffpaste (Plano-Leit C, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) aufgebracht. Daneben wurden intakte Proben in ein Harz-Härter-Gemisch unter Vakuum eingebettet, verfestigt, entformt, geschliffen und poliert. Bevor die Proben in die REM-Probenkammer überführt wurden, erfolgte die Abscheidung einer dünnen Goldschicht in Argonatmosphäre in einem Sputtercoater (K550 Sputter Coater, Quorum Technologies Ltd., Kent, USA) über drei bis vier Minuten, um die Proben mit einer elektrisch leitfähigen Schicht zu versehen. Danach wurden die Proben auf dem REM-Probenträger fixiert; die in Harz eingebetteten Proben wurden mit Silberpaste auf dem REM-Probenträger befestigt, um auch hier eine Ableitung der Elektronen zu garantieren und somit einem Aufladen der Probe selbst während der Messung entgegenzuwirken. Die Beschleunigungsspannung der Emissionskathode variierte zwischen 3 kV und 25 kV.

4.4.8 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie XRD wurde verwendet, um die Strukturaufklärung der synthetisierten kristallinen Zeolith-Überschusspulver des MFI-Typs (Silicalite-I) durchzuführen. Mit Hilfe der Messdaten wurde eine Pawley-Anpassung der Beugungsmuster kristalliner Proben durchgeführt, die einen Abgleich der gemessenen Reflexmuster mit Literaturdaten und damit eine eindeutige Zuordnung durch die gemessenen Reflexmuster hergestellter kristalliner Proben zu den Daten aus einer Datenbank ermöglicht. Hierbei wird sich des von W. H. Bragg und W. L. Bragg gefundenen Zusammenhangs über die Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen kristalliner Proben bedient [253].

Die durch Direktkristallisation synthetisierten Zeolith-Überschusspulver des MFI-Typs (Silicalite-I) wurden nach einem Waschschrift mit Wasser, Ethanol und Aceton sowie Zerkleinern mittels Mörser und Pistill in einen XRD-Backloading-Probenträger eingefüllt. Die Messung erfolgte in einem *Panalytical X"Pert Pro* (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Vereinigtes Königreich) und in einem *Panalytical Empyryon* (Malvern Panalytical Ltd., Mal-

vern, Vereinigtes Königreich).³

4.4.9 Druckfestigkeit

Bei keramischen Werkstoffen hat sich die Messung von Biege- und von Druckfestigkeit etabliert. Einer der Hauptgründe liegt in der hohen Sensitivität von Keramiken auf Zugbeanspruchung [254]: Keramische Werkstoffe zeigen stets höhere Druck- und Biegefestigkeiten. Fehler im Gefüge wirken sich auf Zugbeanspruchung katastrophal aus. Selbst in dicht gesinterten Al_2O_3 -Keramiken zeigen Druck- und Biegefestigkeitswerte eine Streubreite von bis zu 20 % und somit bei diesen Belastungsarten eine vergleichsweise hohe Sensitivität auf Fehler im Gefüge [254].

Bei der Messung der Druckfestigkeit σ_{cr} wirkt eine Kraft F uniaxial auf den Prüfkörper, die zu einer Längenänderung ΔL des Körpers führt, wobei k eine Proportionalitätskonstante ist. Gemäß [247] kann dies wie folgt ausgedrückt werden:

$$F = k\Delta L. \quad (21)$$

Die Druckfestigkeit σ_{cr} ist dabei definiert als das Verhältnis von einwirkender Kraft F auf die Fläche A des Prüfobjekts. Gemessen wird diese Kraft durch eine definierte Traversenbewegung eines Druckstempels, der auf eine Probe die Kraft der Prüfmaschine überträgt. Als Messwert dient die maximale Druckkraft, bei der die Probe versagt [247]:

$$\sigma_{\text{cr}} = \frac{F}{A}. \quad (22)$$

Es existieren zahlreiche Modelle, welche das mechanische Verhalten von Werkstoffen mit deren Porosität in Beziehung setzen, bspw. in [255]. Nach Bal'shin (1949 [256], gemäß [255, 257, 258]) kann mit Hilfe eines Potenzgesetz-Ansatzes die einachsige Zugfestigkeit beschrieben werden durch [255, 257, 258]:

³Die Proben wurden freundlicherweise von Dr. Ulf Betke (Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) und Ines Sauer (Institut für Chemie, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) präpariert und vermessen. Zur Strukturaufklärung wurde mit den erhaltenen Daten eine Pawley-Anpassung von Dr. Ulf Betke durchgeführt.

$$\sigma_{\text{tn}} = \sigma_{\text{t0}}(1 - n)^m, \quad (23)$$

wobei σ_{tn} die einachsige Zugfestigkeit des Werkstoffs mit einer Porosität n darstellt, σ_{t0} repräsentiert den Parameter der berechneten Zugfestigkeit des gleichen nicht-porösen Werkstoffs (z. B. für $n = 0$) und m ist eine empirische Konstante. Der gefundene Wert für m liegt nach [255, 257] zwischen drei und sechs im Falle poröser, spröder polykristalliner Werkstoffe [255, 257]. Bezüglich des mechanischen Verhaltens von Schaumstrukturen finden sich insbesondere bei [1] Berechnungsmodelle für offen- und geschlossenzellige Schäume ebenso wie für Honeycomb-Strukturen [1].

Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben um offenzellige keramische Schäume handelt, wird hier das Modell aus [1] für die Druckfestigkeit bei Sprödbbruch vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass folgender Zusammenhang für offenzellige Schäume gilt [1]:

$$\frac{\sigma_{\text{cr}}^*}{\sigma_{\text{fs}}} = C_6 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2}, \quad (24)$$

wobei σ_{cr}^* die Druckfestigkeit bei plastischem Versagen und σ_{fs} die Biegefestigkeit des Materials der Schaumstege darstellen, C_6 als Konstante, die alle Proportionalitätsfaktoren in sich vereint und bei offenzelligen Keramikschäumen Werte von 0,2 oder 0,65 annehmen kann. Der letzten Term stellt die relative Dichte (ρ^*/ρ_s), siehe Gleichung 14, dar [1].

Da dieses Modell zur Anpassung der durch die gemessene Druckfestigkeit ermittelten Daten diente, sind zur Veranschaulichung in Abbildung 4.7 in einer Gibson-Ashby-Auftragung für den gesamten Bereich der relativen Dichte von 0 bis 1 die beiden möglichen Parameter C_6 und veränderliche Werte für den Exponenten n dargestellt. Dafür wurde ein python-Skript (Python Software Foundation, Guido van Rossum, Haarlem, Niederlande) erzeugt und graphisch dargestellt. Um dies mathematisch auszudrücken, wurde Gleichung 24 nach der Druckfestigkeit bei plastischem Versagen (σ_{cr}^*) umgestellt, wobei sich folgender Ausdruck ergab:

$$\sigma_{\text{cr}}^* = \sigma_{\text{fs}} C_6 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2}. \quad (25)$$

Wie in Abbildung 4.7 dargestellt ist, sinkt die Korrelation zwischen relativer Dichte und Druckfestigkeit mit kleiner werdenden Werten von n , was bedeutet, dass kleine Änderungen der relativen Dichte einen geringeren Einfluss auf die Druckfestigkeit ausüben, wenn n klein ist. Weiterhin steigt die approximierte Druckfestigkeit durch einen größeren Wert von C . Dieses Modell

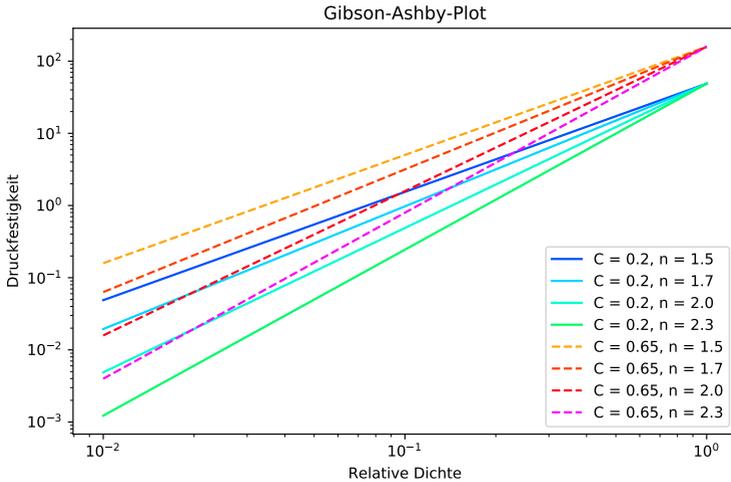


Abbildung 4.7 Logarithmische Darstellung der Druckfestigkeit über der relativen Dichte nach Gibson und Ashby [1] mit $\sigma_{\text{fs}} = 244 \text{ MPa}$ und $C_6 = 0,2$ bzw. $0,65$ sowie variierenden Werten für n .

nach Gibson und Ashby [1] gemäß Gleichung 24 kann für offenzellige Schäume um einen quadratischen Defekt im Inneren der Stege mit der Breite t und der Dicke t_i erweitert werden. Es sei angenommen, dass die Querschnittsform der beiden Gebilde (Steg und Defekt im Inneren) die gleiche ist, dann würde sich für die Festigkeit bei Sprödbbruch folgender Zusammenhang ergeben [1, 259, 260]:

$$\sigma_{\text{cr}}^* = C_6 \sigma_{\text{fs}} \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \frac{1 + (t_i/t)^2}{\sqrt{1 - (t_i/t)^2}}. \quad (26)$$

Bei Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Dicke t_i und der Breite t in

Gleichung 26 fällt auf, dass $t > t_i$ gelten muss, um diese zu erfüllen. Weiterhin folgt, dass durch Steigerung von t auch σ_{cr}^* zunimmt. Tatsächlich kann das Verfahren, welches zu Hohlstegstrukturen führt, auch poröse Zellwände hervorbringen, oder, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, mit beabsichtigter Stegporosität. Dies reduziert σ_{fs} unter den Wert des dichten Werkstoffs [1]. Die Sprödbbruchfestigkeit σ_{cr}^* gemäß Gleichung 24 und Gleichung 26 wurde unter der Annahme hergeleitet, dass die Bruchfestigkeit des Stegmaterials konstant ist. Tatsächlich variiert diese für spröde Werkstoffe und folgt einer Weibull-Verteilung. Messungen von σ_{fs} der Zellwände spröder Schäume mittels direkter mechanischer Beanspruchung und durch Bruchuntersuchung zeigte, dass der Weibull-Modul niedrig ist [1] und beispielsweise für Al_2O_3 zwischen eins und drei liegt [261, 262]. In der Tat ist die Bruchfestigkeit von spröden Zellwänden nicht konstant – Abweichungen der Größe vorhandener Risse innerhalb der Zellwände führen zu Veränderungen dieser. Die Weibull-Verteilung, welche oft genutzt wird, um die Varianz der Bruchfestigkeit spröder Werkstoffe zu beschreiben, gibt eine Versagenswahrscheinlichkeit P_f eines spröden Werkstoffs des Volumens V , beaufschlagt mit einer gleichförmigen Zugspannung σ_w , als [1, 263]:

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma_w - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^{m_w} \right] \quad \text{für} \quad \sigma_w > \sigma_u \quad (27)$$

und

$$P_f = 0 \quad \text{für} \quad \sigma_w < \sigma_u \quad (28)$$

wieder, wobei σ_u , σ_0 und m_w Werkstoffeigenschaften sind, die sich auf schon vorhandene Fehlstellengrößen beziehen. In der Praxis wird bei keramischen Werkstoffen häufig $\sigma_u = 0$ angenommen. Der Weibull-Modul m_w , bei dem es sich um eine empirische Größe handelt, ist folglich abhängig von der Fehlstellengrößenverteilung des spröden Werkstoffs.

Eine Folge der „weibullverteilten Bruchfestigkeit“ dieser Werkstoffgruppe zeigt sich in einem Größeneffekt: Große Proben versagen bei geringeren Belastungen als Kleinere, da die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass diese einen vor der Messung existierenden Riss enthalten [1, 264]. Auch sinkt die Druckfestigkeit spröder offenzelliger Keramikschaume gleicher relativer

Dichte bei Erhöhung der Zellgröße [1].

Die Messanordnung zur Bestimmung der Druckfestigkeit der Schaumproben ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Dazu wurde jede Probe auf der unteren Stempelfläche des Messgerätes *TIRATEST 2820* (TIRA GmbH, Schalkau, Deutschland) quer platziert, wobei unter- und oberhalb der Probe je ein Stück Pappe platziert wurde, um eine homogenere Krafteinwirkung auf die gesamte Probenfläche zu erzielen.

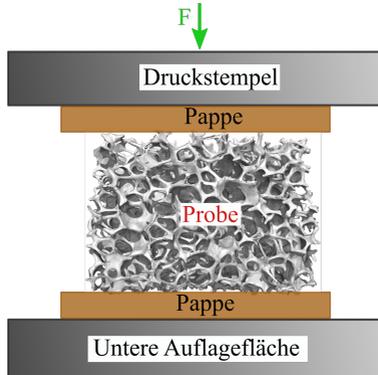


Abbildung 4.8 Schematische Darstellung des Druckversuchs an keramischen Schaumproben.

Nach sorgfältiger Positionierung der planparallel angeordneten Platten des Druckstempels erfolgte die manuelle Absenkung der oberen Platte auf die Probe. In dieser Position erfolgte noch keine Krafteinleitung bis zum Start der Messung. Als Vorschub-(Absenk-)geschwindigkeit des oberen Druckstempels wurden 2 mm min^{-1} festgelegt.

Aus den erhaltenen Daten – Kraft über Traversenweg – wurde unter Kenntnis der Probenfläche mit dem maximal gemessenen Kraftwert die Druckfestigkeit σ_{cr}^* der Proben ermittelt sowie durch Datenanpassung auch die Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials σ_{fs} nach dem Modell von Gibson und Ashby [1], siehe auch Gleichung 24 und Abbildung 4.7, abgeschätzt.

4.4.10 Wärmeleitfähigkeit

Die für diese Arbeit herangezogene Methode der Hot-Disk-Messung basiert auf einem Prinzip der transienten Quellebenen-Technik (transient plane source TPS), mit deren Hilfe eine Vielzahl an Werkstoffen vermessen werden

kann. Die verwendeten Sensoren haben hierbei die Funktion als Wärmequelle und der Temperaturmessung. Zur Messwertbestimmung wird die Spannungsveränderung über der Quelle/dem Sensor- oder TPS-Element gemessen, während dessen Temperatur durch einen elektrischen Strom geringfügig erhöht wird. Die Dauer des Stromeintrags wird so kurz gewählt, dass das TPS-Element als in Kontakt mit einem (halb-)unendlichen Feststoff während der Messung betrachtet werden kann. Damit ist es von entscheidender Bedeutung, die Zeit der transienten Datenaufnahme so zu wählen, dass die Außengrenzen der Probe den Temperaturanstieg des Elements nicht beeinflussen [265].

Solch ein TPS-Element besteht aus einer in einer definierten Struktur angeordneten dünnen Schicht elektrisch leitfähigen Materials, wobei deren Temperaturbeiwert so eingestellt ist, dass ein Temperaturanstieg des Elements aus der Messung seines Widerstands mit hoher Genauigkeit abgeleitet werden kann [265]. Der verwendete Messsensor ist aus einer Doppelspirale aufgebaut, die von einer dünnen Nickelfolie mit einer Stärke von $10\ \mu\text{m}$ geätzt wurde und von einer elektrisch isolierenden Kaptonschiicht eingeschlossen ist [265, 266].

Der Hot-Disk-Messsensor wird zwischen zwei Proben des Materials platziert, von dem die Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll, wobei die Oberflächen parallel zueinander anzuordnen sind. Ein elektrischer Strom wird durch den Sensor geleitet, um einen ausreichend hohen mehrstufigen Temperaturanstieg zu verursachen, damit die Erhöhung des Widerstands als indirektes Maß für die Temperatur über die Zeit gemessen werden kann.

Die Lösung der Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit basiert auf der Hypothese, dass der Sensor in einem unbeschränkten Bereich liegt. Hiermit ist gemeint, dass die Aufnahme des Wärmeübergangs abgebrochen werden muss, sobald der Umgebungseinfluss durch den Sensor erfasst wird. Die Oberfläche der beiden Proben, die in Kontakt mit dem Sensor stehen, müssen eben, d. h. planar geschliffen sein. Weiterhin muss die Fläche der Probe wesentlich größer sein als der Durchmesser des Sensors [266]. Aus den gemessenen Größen kann unter anderem die Wärmeleitfähigkeit des Materials bestimmt werden, für welche es verschiedene mathematische Modelle gibt: Die drei wichtigsten werden folgend kurz vorgestellt. Bei allen hier betrachteten Modellen sind Fest- und Flüssigphase enthalten. Diese Modelle

basieren auf Annahmen, die hier kurz vorgestellt werden sollen [267]:

1. *Modell nach Maxwell und Eucken; es wird ein kugelförmiger Einschluss im Zentrum eines würfelförmigen Festkörpers angenommen* [267]:

$$\lambda_a = \lambda_m \left[\frac{\lambda_p + 2\lambda_m + 2\nu_p(\lambda_p - \lambda_m)}{\lambda_p + 2\lambda_m - \nu_p(\lambda_p - \lambda_m)} \right], \quad (29)$$

2. *Modell nach Rayleigh; es wird eine zwei-dimensionale Repräsentanz einer Scheibe in einer würfelförmigen Matrix angenommen* [267]:

$$\lambda_a = \lambda_m \left[\frac{\lambda_p + \lambda_m + \nu_p(\lambda_p - \lambda_m)}{\lambda_p + \lambda_m - \nu_p(\lambda_p - \lambda_m)} \right], \quad (30)$$

3. *Modell nach Landauer, auch als Perkolationsmodell bekannt, das aus einem Zweiphasensystem aus Feststoffpartikeln und Poren besteht* [266, 268]:

$$\lambda_a = \frac{1}{4} [\lambda_p(3\nu_p - 1) + \lambda_m(3\nu_m - 1) + ((\lambda_p(3\nu_p - 1) + \lambda_m(3\nu_m - 1))^2 + 8\lambda_m\lambda_p)^{\frac{1}{2}}]. \quad (31)$$

Diese Modelle wurden auf das System Schaum, Al_2O_3 – Luft, angewandt und die Ergebnisse mit einem angepassten Python-Skript (Python Software Foundation, Guido van Rossum, Haarlem, Niederlande) berechnet, graphisch aufgetragen und in Abbildung 4.9 dargestellt, wobei für die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs $\lambda_{m,\text{Al}_2\text{O}_3}$ Werte zwischen $20 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; und für Luft von $\lambda_p = 0,026 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ gemäß [266, 268], angenommen wurden.

Es zeigt sich bei der Berechnung nach den hier berücksichtigten Modellen, siehe Abbildung 4.9, eine Steigerung der approximierten Wärmeleitfähigkeit λ_a mit steigender relativer Dichte (abnehmender Anteil an Fluidphase ν_p), da das keramische Material eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt als das in den Zellen befindliche Fluid, im konkreten Falle Luft.

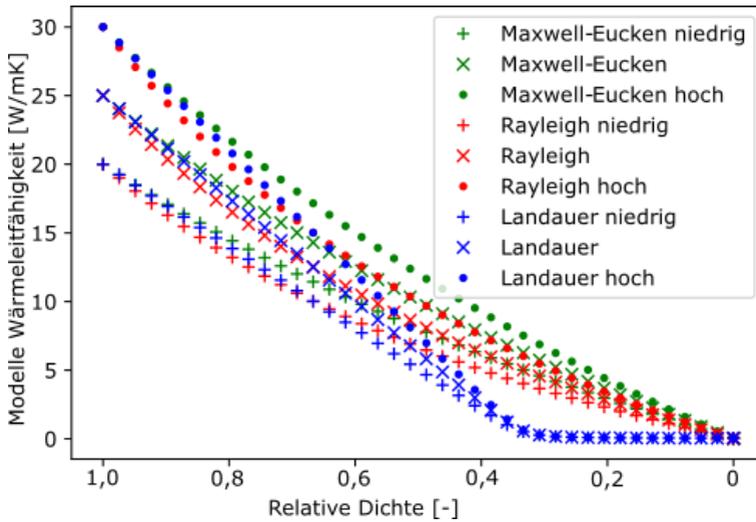


Abbildung 4.9 Berechnete Daten nach Modellen für die Wärmeleitfähigkeit für variierende Werte von $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ über den gesamten Porositätsbereich; niedrig: $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; hoch: $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$; gemäß [266–268], Gleichungen 29, 30 und 31.

Für die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von keramischen Schaumproben wurden Schäume aus Templaten mit Abmessungen von $50 \times 20 \times 50 \text{ mm}^3$ (siehe Abschnitt 4.1.2) hergestellt und plan geschliffen. Zur Messung wurde ein Gerät *HotDisc TPS 2500S* (Hot Disk AB, Göteborg, Schweden) verwendet. Die Aufnahme der Messpunkte erfolgte über fünf Messungen mit einer Wartezeit von jeweils 45 Minuten zwischen den Einzelmessungen. Die verwendeten Messparameter waren 350 mW und 10 s pro Messung. Diese Untersuchungen beinhalteten je eine Serie aus Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzproben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Pro Serie wurden je zwei Probenschäume von allen Seiten gemessen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Voruntersuchungen zur Etablierung eines Verfahrens zur Erzeugung von Replika-Schäumen mit zusätzlicher Stegporosität vorgestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeiten erfolgte eine Fokussierung auf Verfahren, die Schäume mit hoher zusätzlicher Stegporosität und hinreichend hoher Festigkeit lieferten. Solche auch mechanisch gut handhabbaren Schäume bildeten die Grundlagen für die Nutzung als Träger für aktive mikroporöse Materialien und wurden daher eingehender charakterisiert.

5.1 Voruntersuchungen zur Herstellung von Retikulat-schäumen mit Stegporen

5.1.1 Verwendung von porösem Al_2O_3 -Pulver aus Sol-Gel Verfahren

Porengrößen und -volumina

Mittels Quecksilber-Intrusion wurde das Porenvolumen und die Größe der Poren von in mehreren Ansätzen hergestellten Sol-Gel $\text{SL-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern vor und nach dem Mahlen mittels Kugelmühle sowie nach der Schaumherstellung, vgl. Abschnitt 4.1.1 bis 4.2.2, ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1⁴ zusammengefasst.

Tabelle 5.1 Porengrößen und Porenvolumina der Ausgangspulver und der aus diesen Pulvern nach Mahlung hergestellten Sol-Gel- Al_2O_3 -Schäume (Hg-Intrusion).

Probe Einheit	$d_{\text{Punbehandelt}}$ nm	$d_{\text{PSchaumsteg}}$ nm	$V_{\text{Punbehandelt}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{PSchaumsteg}}$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	ΔV_{P} %
SL64 (1350 °C)	292	213	0,69	0,25	- 64
SL64 (1650 °C)	292	n/a	0,69	0,02	- 97
SL67 (1350 °C)	208	127	0,34	0,07	- 79
SL67 (1650 °C)	208	n/a	0,34	0,02	- 94

⁴Legende zu Tabelle 5.1: d_{P} : Porendurchmesser; V_{P} : Porenvolumen; unbehandelt: aus dem Sol-Gel-Verfahren gewonnenes Al_2O_3 -Pulver; SL: Sol-Gel; 64 und 67: Feststoffgehalt (Ma.-%) in der keramischen Dispersion zur Schaumherstellung, vgl. Tabelle 4.5; Δ : Differenz

Aus Tabelle 5.1 ist zu erkennen, dass mit gesteigerter Sintertemperatur Porenvolumina und -größen gleichgerichtet abnehmen. Hierbei handelt es sich bei SL64 und SL67 um SL- Al_2O_3 -Pulver aus unterschiedlichen Ansätzen, weshalb auch die Porengröße und das -volumen beim unbehandelten Pulver verschieden sind. Während des Sinterns bei $1650\text{ }^\circ\text{C}$ über drei Stunden erfolgt eine nahezu vollständige Verdichtung der Schaumstege, ausgenommen hiervon ist der templatbedingte Hohlraum (Hohlsteg).

Stegporosität

Bei der Betrachtung von Porosität in Replika-Schäumen wurden in Abschnitt 2.4.1 die unterschiedlichen Dimensionen dieser vorgestellt. Die hergestellten Proben besitzen eine Gesamtschaumporosität P_{ges} zwischen 90 % und 94,5 %, welche durch die Menge an keramischer Dispersion auf dem Templat, den Feststoffgehalt und das Volumen wie auch die ppi-Zahl des Templats einstellbar ist. In diesem Abschnitt wird die Porosität der Schaumstege isoliert betrachtet, welche mit Hilfe des Wassereindringverfahrens, siehe Abschnitt 4.4.3, bestimmt wurde.

Die Herstellung der porösen Schäume mittels Replika-Verfahren führte zu Schaumproben mit erhöhten Anteilen an offener Stegporosität, siehe Abbildung 5.1 ⁵. Die SL-Schaumproben zeigten beim Sintern bei $1650\text{ }^\circ\text{C}$ eine deutliche Volumenschwindung, dies lässt einen Unterschied im Sinterverhalten der beiden Pulver, reines Al_2O_3 im Falle der SL-Pulver verglichen mit kommerziellem Al_2O_3 -Pulver mit Sinterhilfsmitteln [227], vermuten.

Die offene Stegporosität der Proben konnte von etwa 20 % für Schäume aus kommerziellem Al_2O_3 -Pulver (CT3000SG, hier: CT Ref) nach Sintern bei $1650\text{ }^\circ\text{C}$ auf 50 % bis 55 % durch Sintern bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung des porösen SL- Al_2O_3 -Pulvers, gesteigert werden.

Mikrostruktur

Abbildung 5.2 zeigt die Mikrostruktur der bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $1650\text{ }^\circ\text{C}$ je über drei Stunden gesinterten SL- Al_2O_3 -Schäume.

⁵ grp: gemörsertes, nicht gemahlenes Sol-Gel- Al_2O_3 -Pulver

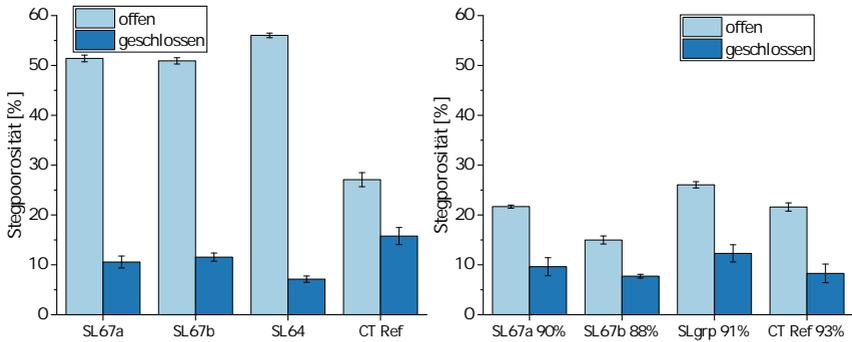


Abbildung 5.1 Stegporosität der Sol-Gel-Replika Schaumproben nach Sintern bei **links:** 1350 °C und **rechts:** 1650 °C über je 3 h; die %-Angaben (rechts) beziehen sich auf die Gesamtschaumporosität der hergestellten Proben; die Proben (links) besitzen eine Gesamtschaumporosität von 94,5 %; CT Ref = Referenzproben aus CT3000SG-Al₂O₃-Pulver aus Standardschlicker vgl. Tabelle 4.4.

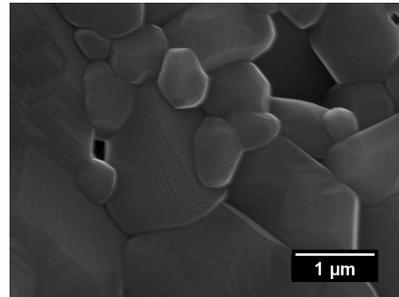
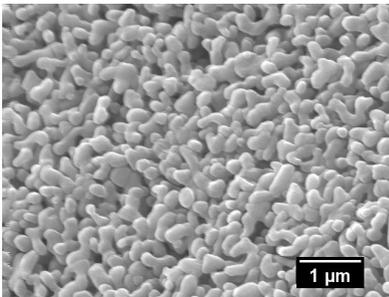


Abbildung 5.2 Mikrostruktur eines Replika-Schaumes aus SL-Pulver nach Sintern (3 h Haltezeit) bei **links:** 1350 °C und **rechts:** 1650 °C.

Während nach Sintern bei 1350 °C ein hoher Anteil an Porosität erhalten bleibt, sinkt diese bei Sintern bei 1650 °C deutlich. Für den Vergleich mit einer Referenzprobe, siehe Abbildung A.3 in Anhang A.2.3. Auffällig ist im Vergleich der Mikrostrukturen, dass bei den SL-Proben Riesenkornwachstum vor einer annähernd vollständigen Verdichtung eingesetzt hat, siehe Abbildung 5.2 (rechts).

Mechanische Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit ist als Funktion der Porosität in Abbildung 5.3 (links)⁶ dargestellt. Neben den Messwerten der hier untersuchten Schäume aus SL-Pulver sind auch Messwerte von Referenzproben (CT3000SG, hier: CT Ref) dargestellt. Abbildung 5.3 (rechts) zeigt die Gibson-Ashby-Anpassung zur Ermittlung des Exponenten n , siehe Abschnitt 4.4.9, Gleichung 24, ausgewählter Schäume.

In Tabelle 5.2 sowie Abbildung 5.3 sind die angepassten Werte nach Gibson-

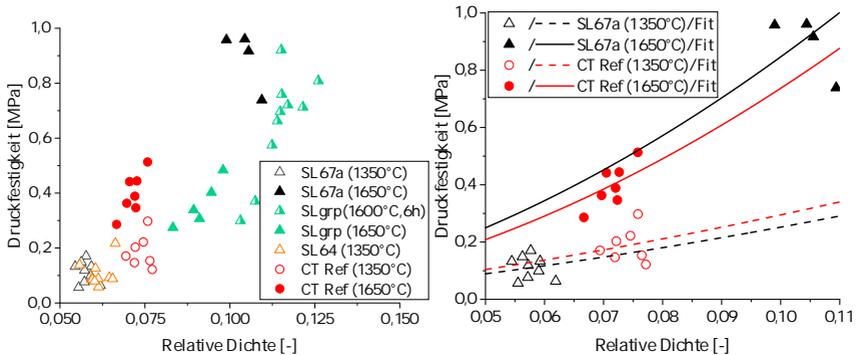


Abbildung 5.3 links: Druckfestigkeit von SL- Al_2O_3 - und Referenzschäumen (CT Ref), vgl. Tabelle 4.4 mit variierender Sintertemperatur, rechts: Gibson-Ashby-Anpassung ausgewählter Probenserien zur Ermittlung des Parameters n aus Gleichung 24.

Ashby-Anpassung, siehe Abschnitt 4.4.9 Gleichung 24, für den Exponenten n und die approximierte Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials σ_{fs} , welche mit Hilfe des Gibson-Ashby-Modells näherungsweise bestimmt wurde, angegeben.

Abbildung 5.3 zeigt, wie sich die relative Dichte der Schaumproben mit Variation der Sintertemperatur ändert. Um hier Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurde der Parameter n nach Linearisierung von Gleichung 24 für ausgewählte Schaumserien berechnet. Dadurch wurden die relativen Dichten auf beide Sintertemperaturen normiert, um die Differenzen, bedingt durch die Werte der relativen Dichte der Proben, herauszurechnen. Somit konnten die Druckfestigkeitswerte σ_{cr}^* erneut mit den ermittelten Größen für die relative Dichte und n nach Gleichung 24 berechnet werden.

Das Ergebnis dieser angepassten Berechnung ist die „Druckfestigkeit be-

⁶grp: gemörsertes, nicht gemahlenes Sol-Gel- Al_2O_3 -Pulver

Tabelle 5.2 Numerisch bestimmte Daten des exponentiellen Parameters n und daraus berechnete Druckfestigkeit für SL67a und CT Ref (Referenzproben aus Standardschlacker, vgl. Tabelle 4.4); nach [1], Gleichung 24

Parameter	Einheit	Werte für SL67a	Werte für CT Ref
$n_{1350^{\circ}\text{C}}$	-	$2,15 \pm 0,049$	$2,15 \pm 0,045$
$n_{1650^{\circ}\text{C}}$	-	$1,73 \pm 0,058$	$1,79 \pm 0,039$
$\sigma_{\text{cr}}^{*} 1350^{\circ}\text{C}$	MPa	0,14	0,14
$\sigma_{\text{cr}}^{*} 1650^{\circ}\text{C}$	MPa	0,74	0,63

reinigt um die relative Dichte“ und es kann anhand der ermittelten Werte aus Tabelle 5.2 geschlussfolgert werden, dass der Einfluss des SL-Pulvers auf die Druckfestigkeit σ_{cr}^{*} bei höherer Sintertemperatur deutlich ist, da σ_{cr}^{*} (SL67a) $>$ σ_{cr}^{*} (CT3000SG, hier: CT Ref). Die normalisierten Werte der Druckfestigkeit σ_{cr}^{*} und die Werte des Parameters n sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Druckfestigkeit für die Sintertemperatur von 1650°C für alle Schäume höher ist.

Bei einer Sintertemperatur von 1350°C , niedrigerer relativer Dichte und somit erhöhter Gesamtschaumporosität, ist die Druckfestigkeit der SL- Al_2O_3 -Schäume geringfügig niedriger im Vergleich mit den Referenzschäumen, dies ist ein Hinweis darauf, dass Proben aus SL-Pulver ähnliche Festigkeiten besitzen wie die Vergleichsproben bei deutlich erhöhter Stegporosität.

Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 zusammenfassend dargestellt. Demgemäß lässt sich die offene Stegporosität durch Verwendung von porösen SL-Pulvern deutlich erhöhen – im Durchschnitt über alle Proben handelt es sich im Vergleich mit der Referenzproben CT Ref aus CT3000SG-Pulver um eine Verdopplung der Stegporosität von etwa 25 % auf etwa 53 %. Diese zusätzlichen Stegporen weisen Größen im Bereich von etwa 120 nm bis 220 nm auf, sie reduzieren jedoch auch die Festigkeit der Keramikschaume im Vergleich zu solchen mit porenfreien Stegen auf etwa 50 %.

Die durch Verwendung von nanoskopischen, porösen Sol-Gel-Pulvern erzielte Druckfestigkeit, etwa 0,14 MPa, ist für eine Verwendung der keramischen Schäume nicht ausreichend. Deshalb wird diese Verfahrensrouten nicht weiterverfolgt.

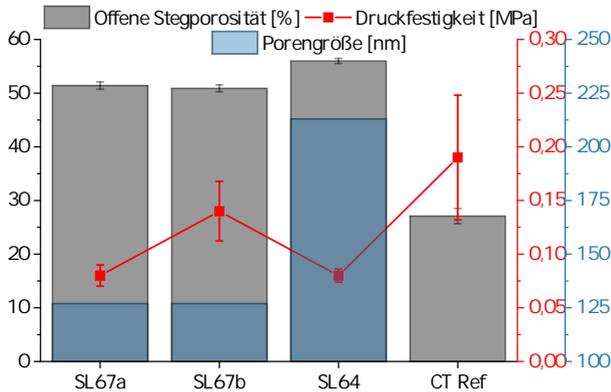


Abbildung 5.4 Zusammenfassung der wichtigsten Messwerte aus den hergestellten Proben mit SL-Pulver und Referenzproben (CT Ref) aus Referenzschlicker vgl. Tabelle 4.4 bei einer Sintertemperatur von 1350 °C für 3 h.

5.1.2 Verwendung von Opferwerkstoffen

Als Opferwerkstoffe, die in den Stegen der Keramikschaume als Porenbildner dienen und sich nahezu rückstandslos ausbrennen lassen, wurden Reis und gequollene Kartoffelstärke KS verwendet; KS weist unter den Stärkeprodukten die größten Körner auf, siehe Abschnitt 2.4.3.

Stegporosität

Offene und geschlossene Porosität von Keramikschaumstegen, denen unterschiedliche Anteile dieser Porenbildner (der Volumenanteil bezieht sich auf das Gesamtvolumen des Schlickers zur Herstellung der Referenzproben CT Ref, vgl. Tabelle 4.6 und Tabelle A.2) zugegeben wurden, sind in Abbildung 5.5 dargestellt; zur Zusammensetzung des Standardschlickers zur Herstellung der Referenzproben siehe Tabelle 4.4.

In Abbildung 5.5 ist ersichtlich, dass durch den Opferwerkstoff Reis der Anteil an offener Stegporosität in den Schaumproben steigt, jedoch nicht für alle Partikelgrößenverteilungen der zerkleinerten Reiskörner in gleichem Maße. So haben die zu feineren Pulvern gemahlene Reiskörner (*Reis I*), insbesondere jene mit höherem Massenanteil in der keramischen Dispersion (21 Vol.-%), den größten Anstieg der offenen Stegporosität – von etwa 20 % bei den Referenzproben, siehe Vergleichsproben *CT Ref93 %* und *CT*

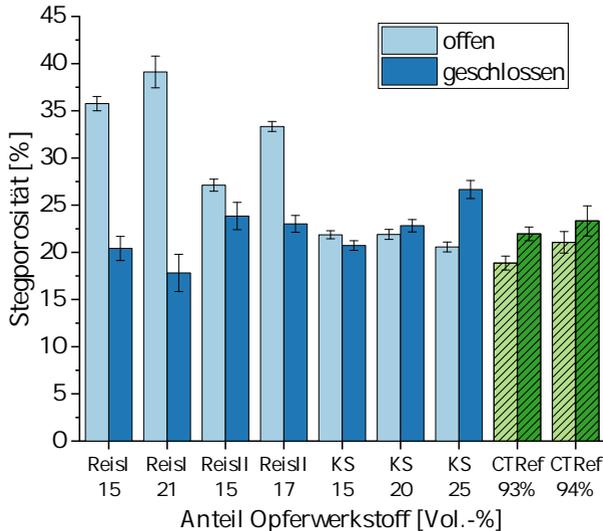


Abbildung 5.5 Stegporosität der Replika Schaumproben mit den Opferwerkstoffen Reis bzw. Kartoffelstärke (KS) sowie Referenzproben (CT Ref; CT = CT3000SG) mit einer Gesamtschaumporosität von 94 % und 93 % aus Referenzschlicker, vgl. Tabelle 4.4; Sintertemperatur und -dauer: 1650 °C, 3 h.

Ref 94 % in Abbildung 5.5 – auf etwa 38 % zur Folge. Der Anstieg des Anteils der offenen Stegporosität der Proben mit größerem Reispulver liegt mit etwa 30 % darunter. Die Zugabe von KS führte zu einem Anstieg des Anteils der offenen Stegporen auf etwa 22 % und liegt somit nicht wesentlich über dem Anteil der Stegporen der Referenzproben.

Mikrostruktur

Die Porenmorphologie sowie Stegquerschnitte der Proben, welche anhand von REM-Aufnahmen an eingebetteten Schäumen untersucht wurden, sind in den Abbildungen 5.6 - 5.9 dargestellt. Abbildung 5.6 zeigt die Stegquerschnitte von Proben, denen feingemahlene Reispulver (Reis I, $d_{50} = 35,43 \mu\text{m}$) mit unterschiedlichen Volumenanteilen zugesetzt wurde.

In Abbildung 5.7 sind die Stegquerschnitte der Proben mit Reiskörnern größeren Durchmessers (Pulver Reis II, $d_{50} = 426,52 \mu\text{m}$) und geringfügig niedrigerem Volumenanteil in der keramischen Dispersion dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Stegdicke für den geringeren Anteil an Reis bei kleinerem Reiskorndurchmesser, siehe Abbildung 5.6 (links), im Vergleich

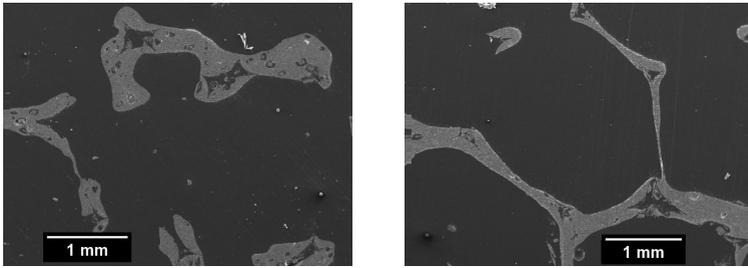


Abbildung 5.6 Mikrostruktur eines Replika-Schaums mit dem Opferwerkstoff Reis I mit einem Reiskorndurchmesser von $35,43 \mu\text{m}$ (d_{50}) mit **links:** 15 Vol.-% und **rechts:** 21 Vol.-% Reispulver; **beide: feines Pulver Reis I**; Sintertemperatur und -dauer: 1650°C , 3 h.

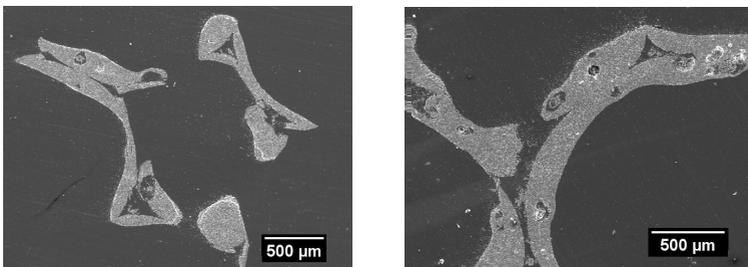


Abbildung 5.7 Mikrostruktur eines Replika-Schaumes mit dem Opferwerkstoff Reis II mit einem Reiskorndurchmesser von $426,52 \mu\text{m}$ (d_{50}) mit **links:** 15 Vol.-% und **rechts:** 17 Vol.-% Reispulver; **beide: gröberes Pulver Reis II**; Sintertemperatur und -dauer: 1650°C , 3 h.

mit der Stegdicke des Schaums mit höherem Volumenanteil des Pulvers Reis I größer ist, Abbildung 5.6 (rechts). Diese Unterschiede wurden bei den Proben, die mit dem gröberen Reispulver versetzt wurden, durch die REM-Untersuchung nicht gefunden, siehe Abbildung 5.7.

Die Stege beider Proben weisen ähnliche Dicken auf, welche wiederum mit den Dicken der Referenzproben gut übereinstimmten, wie Ergebnisse aus $\mu\text{-CT}$ -Messungen der Stegdicke und Zellgröße solcher Schaumproben zeigten, siehe Anhang A.2, Abbildung A.4. Die Messungen der Stegdicken- und Zellgrößenverteilungen zeigten, dass die Proben, welche mit dem Pulver größeren Reiskorndurchmessers, Reis II versetzt wurden, diese Stegdickenvariation ebenso wie die Proben mit dem feineren Reispulver Reis I zeigten, siehe Abbildung A.4, Anhang A.2. Auch hier sank die Stegdicke von etwa $360 \mu\text{m}$

auf etwa $300\ \mu\text{m}$ bei Erhöhung des Volumenanteils von Reis im Schlicker. Die Referenzproben mit einer Gesamtschaumporosität von 93 % (CT Ref 93 %) wiesen ebenso Stegdicken von etwa $360\ \mu\text{m}$ auf, siehe Anhang A.4, Anhang A.2.

Abbildung 5.8 zeigt beispielhaft die Stegporen nach Ausbrand des Reises und Sintern der Schäume bei $1650\ ^\circ\text{C}$. Wie in den Abbildungen 5.6 bis 5.8

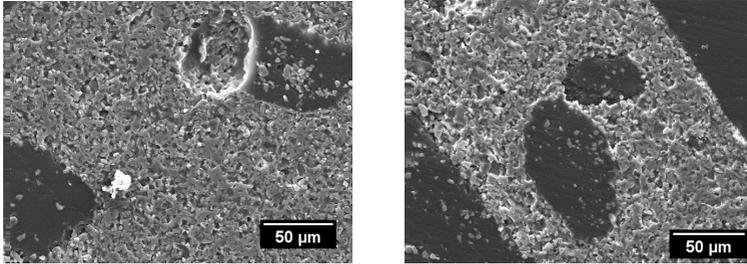


Abbildung 5.8 Mikrostruktur gesinterter Proben mit Poren ($d \approx 53\ \mu\text{m}$) in Replika-Schaumstegen mit **links**: feinem Reispulver (15 Vol.-%) und **rechts**: grobem Reispulver (15 Vol.-%) als Opferwerkstoff; Sintertemperatur und -dauer: $1650\ ^\circ\text{C}$, 3 h.

zu erkennen ist, erlauben die Poren nur teilweise eine Stegzugänglichkeit, und sind nicht homogen im Probenvolumen verteilt, dies wäre für die Zugänglichkeit des Hohlsteg-Inneren nachteilig.

In Abbildung 5.9 ist die Mikrostruktur der mit Kartoffelstärke KS versetzten Proben, beispielhaft für den höchsten Stärkeanteil dieser Versuchsserie mit 25 Vol.-% im Schlicker, dargestellt. Die Bestimmung des mittleren Po-

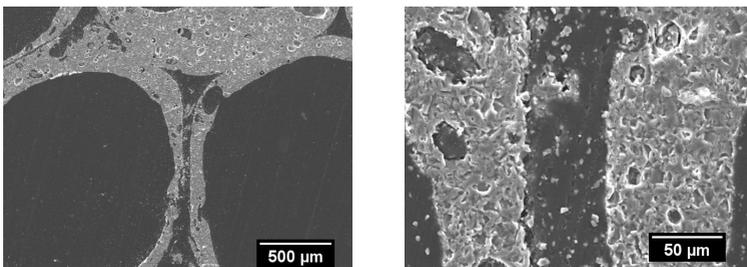


Abbildung 5.9 Mikrostruktur eines typischen Replika-Schaumstegs eines mit Opferwerkstoff KS hergestellten Keramikschaums; (links): Übersicht, (rechts): Detailaufnahme; beide: 25 Vol.-% KS im Schlicker; Sintertemperatur und -dauer: $1650\ ^\circ\text{C}$, 3 h.

rendurchmessers wurde mittels der Bildanalysesoftware („**Fiji** - **Fiji Is Just ImageJ**“, open source software, [269]) an REM-Schliffproben durchgeführt. Es ergab sich hierfür ein durchschnittlicher Wert von etwa $23\ \mu\text{m}$.

Druckfestigkeit

Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse der Druckfestigkeit der mit Opferwerkstoffen versetzten und gesinterten Keramikschäume.

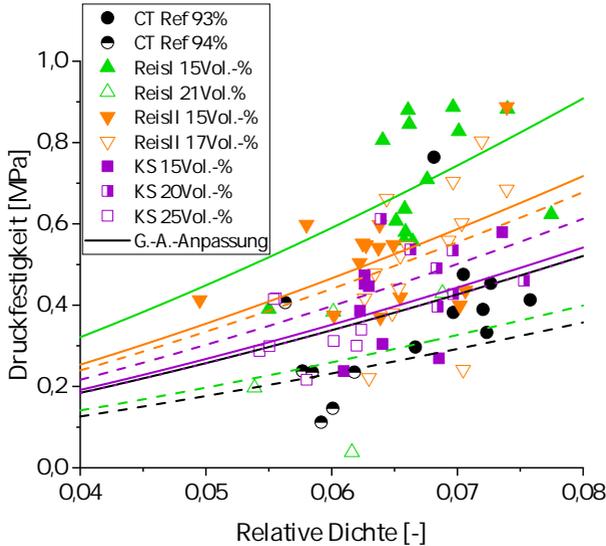


Abbildung 5.10 Druckfestigkeit der Proben mit Opferwerkstoff Reis und KS mit Vergleichsproben (CT = CT3000SG) vergleichbarer Gesamtschaumporosität (93 % und 94 %) aus Referenzschlicker, vgl. Tabelle 4.4 sowie Datenanpassung nach dem Modell von Gibson und Ashby [1] gemäß Gleichung 24, Kapitel 4.4.9 mit $C = 0,2$ und $n = 1,5$; Sintertemperatur und -dauer: $1650\ ^\circ\text{C}$, 3 h.

Die mittels Opferwerkstoffen hergestellten Proben zeigten Druckfestigkeiten, Abbildung 5.10, welche mit jenen der Referenzproben durchaus vergleichbar sind. Dies gilt für mit Reis und mit Kartoffelstärke hergestellte Schäume gleichermaßen. Steigende Opferwerkstoff-Anteile und größere Opferwerkstoffpartikel führten dabei erwartungsgemäß zu niedrigeren Druckfestigkeiten.

In Abbildung 5.11 sind die beiden wesentlichen Eigenschaften offene Stegporosität und Druckfestigkeit für die Opferwerkstoff-Versuchsreihen zusammenfassend dargestellt. Während das Zufügen von Reis zu einer Erhöhung

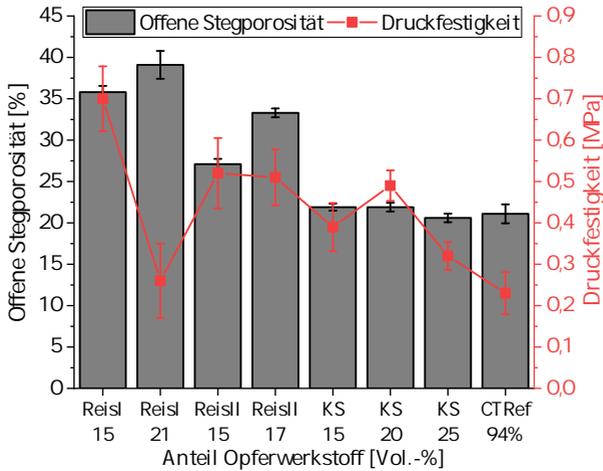


Abbildung 5.11 Stegporosität und Druckfestigkeit als Funktion von Art und Anteil des Opferwerkstoffs gesinterter Al_2O_3 -Schäume; Sintertemperatur und -dauer: $1650\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; CT Ref 94 % = Referenzproben aus CT3000SG-Pulver mit Al_2O_3 -Gehalt von 78 Ma.-% (siehe Tabelle 4.4); KS = Kartoffelstärke.

der offenen Stegporosität von 20 % auf 38 % führt, ist dieser Effekt bei Zugabe von KS weniger stark ausgeprägt; der Anteil der offenen Stegporosität liegt bei lediglich 22 %. Die Druckfestigkeit liegt bei allen Proben zwischen 0,4 MPa und 0,7 MPa und ist mit derjenigen der Referenzproben mit rund 0,4 MPa vergleichbar.

Aufgrund von teilweise nur geringfügiger Erhöhung der Stegporosität und beobachteter heterogener Porengrößenverteilung in Kombination mit einer nur geringfügigen Durchgängigkeit zum Inneren der Hohlstege wird dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

5.1.3 Gefrieren und Gefriertrocknung

Aufgrund der Vielzahl der bei diesem Ansatz zu beachtenden Parameter erfolgte eine erste Eingrenzung auf den Einfluss des Feststoffgehalts der Dispersion, die Gefriertemperatur und die Art des Verdickungsmittels auf die Schaumeigenschaften im Sinne einer Durchführbarkeit der Kombination von Replika-Verfahren und des Gefrierens mit Gefriertrocknung. Neben dem Fokus auf Aluminiumoxid als Werkstoff wurden orientierende Untersuchun-

gen mit einem präkeramischen Polymer durchgeführt. Damit wird an dieser Stelle begonnen und in Abschnitt 5.2 vertieft.

Fließverhalten

Die Dispersion für den Gefrier- und Gefriertrocknungsansatz besteht aus den Komponenten Keramikpulver, Wasser, Verdickungsmittel, Binder, Verflüssiger und Entschäumer, deren Anteile sich variieren lassen und somit für die Zieleigenschaften der Keramikschaume optimiert werden müssen. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Optimierung der Additivanteile (Binder, Verflüssiger, Entschäumer); diese orientieren sich an den Feststoffanteilen der keramischen Dispersionen, siehe Tabelle 4.4, Abschnitt 4.1.1. In dieser Arbeit wurden der Feststoffgehalt und dessen Einfluss auf die Porenbildung, siehe Abschnitt 2.5.1, und die Art des Verdickungsmittels und dessen Einfluss auch auf das Auftreten unerwünschter Effekte wie die Bildung von Luftblasen, untersucht.

Ziel war, das Fließverhalten der Dispersion durch die Wahl eines geeigneten Verdickungsmittels so zu beeinflussen, dass es dem einer Dispersion mit höherem Feststoffgehalt, die als Schlicker für die Referenzproben aus Standardschlicker (Proben aus Standardschlicker, die bei Raumtemperatur getrocknet und dann weiterbehandelt wurden, vgl. auch Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.4), nahekommt. Ein höherer Wasseranteil im Schlicker sollte hierbei durch viskositätssteigernde Zusätze ausgeglichen werden. Hierfür wurden die in Abschnitt 4.1.1 und insbesondere in Tabelle 4.7 aufgeführten Zusätze verwendet. Es wurden darüber hinaus Schäume aus dem präkeramischen Polymer Silres[®] MK, vgl. Tabelle 4.2, mit zusätzlichen Stegporen durch Gefrieren und Gefriertrocknen aus wässrigen Dispersionen hergestellt, siehe Tabelle 4.8.

Dispersionen auf Al_2O_3 -Basis

In Abbildung 5.12 sind die Fließkurven von reinem Aluminiumoxid-Pulvern mit Verflüssiger, Entschäumer und Binder in Wasser, siehe Abbildung 5.12 (links), und der verdickenden Zusätze Methylcellulose, Tapetenleim, Guarkernmehl und Speisestärke, vgl. Abbildung 5.12 (rechts), dargestellt. Es wird deutlich, dass die Viskosität der verdickungsmittelfreien Ansätze um ein bis zwei Größenordnungen zu niedrig ist, siehe Abschnitt 4.4.1. Dies

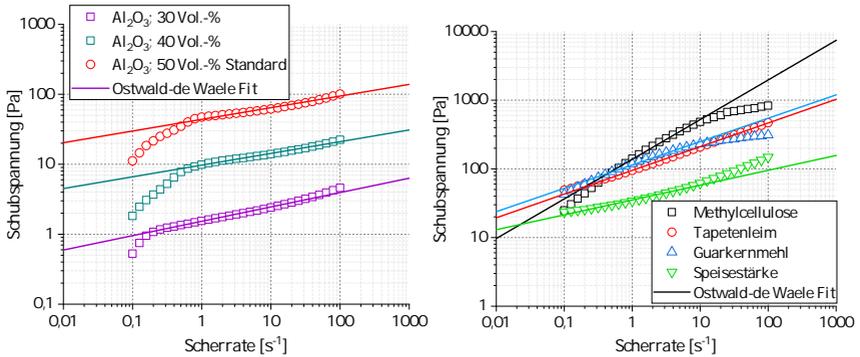


Abbildung 5.12 Fließverhalten in Wasser mit Ostwald-de Waele Anpassung, Gleichung 11 [239] links: CT3000SG mit Additiven, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.7: 30 Vol.-%: 61,64 Ma.-% Al_2O_3 , 36,51 Ma.-% Wasser; 40 Vol.-%: 70,88 Ma.-% Al_2O_3 , 26,99 Ma.-% Wasser; Standard 50 Vol.-%, vgl. Tabelle 4.4: 78,06 Ma.-% Al_2O_3 , 19,52 Ma.-% Wasser, je 1,17 Ma.-% Verflüssiger und Binder, 0,08 Ma.-% Entschäumer; rechts: Verdickungsmittel (Guarkernmehl: 27 g L^{-1} ; Tapetenleim: 60 g L^{-1} , Methylcellulose: 60 g L^{-1} , Speisestärke: 130 g L^{-1}).

würde zum Abfließen der Dispersion von den Stegen des Templatschaums führen und somit wäre eine Schaumherstellung nicht möglich. Deshalb ist die Anpassung des Fließverhaltens notwendig. Dazu wurde das Fließverhalten der vier unterschiedlichen Verdickungsmittel in Wasser untersucht. Abbildung 5.12 (rechts) zeigt die Fließkurven von Methylcellulose, Tapetenleim, Guarkernmehl und Speisestärke. Dabei handelt es sich um Zusätze aus der Lebensmittel- bzw. Bauindustrie, die in großen Mengen, preisgünstig und über lange Zeit mit gleichbleibender Qualität zur Verfügung stehen. In Abbildung 5.12 (rechts) ist klar erkennbar, dass durch Zugabe dieser Verdicker die Viskosität des Beschichtungssystems in Wasser signifikant erhöht werden kann. Es zeigt sich jedoch auch, dass diese Zusätze mit steigender Scherrate ein unterschiedliches Fließverhalten aufweisen. So lässt sich feststellen, dass Speisestärke am wenigsten verdickend wirkt, wohingegen Methylcellulose die größte Steigerung der notwendigen Schubspannung verursacht. Tapetenleim und Guarkernmehl üben beide eine ähnliche Wirkung auf den Verlauf der Fließkurven aus. Auch wenn sich diese Zusätze hinsichtlich ihrer molekularen Struktur unterscheiden, siehe Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.3, gehören sie der Substanzklasse der Hydrokolloide an [229].

Das Fließverhalten des Beschichtungssystems ist essentiell für den Erfolg des

Beschichtungsprozesses des Polymertemplats, somit handelt es sich um eine Eigenschaft des Gesamtsystems der Dispersion. In Abbildung 5.13 sind die Fließ- und Viskositätskurven von Al_2O_3 -Dispersionen mit 30 Vol.-% Al_2O_3 und allen Additiven gemäß Tabelle 4.7 in Abschnitt 4.1.1 je für Methylcellulose, Tapetenleim, Guarkernmehl und Speisestärke als Verdickungsmittel dargestellt. Alle Beschichtungssysteme zeigten scherverdünnendes Fließver-

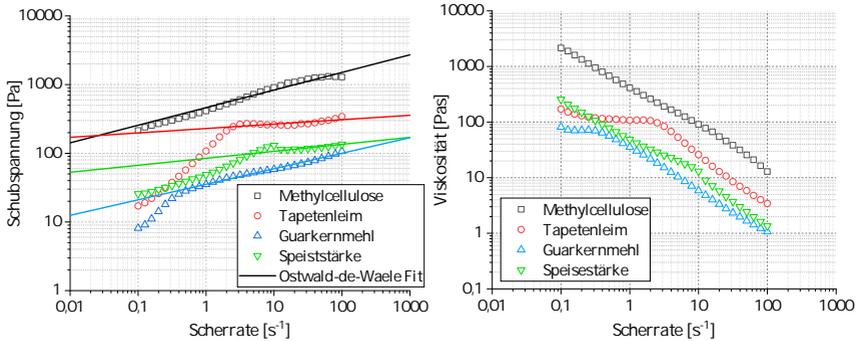


Abbildung 5.13 **links**: Fließverhalten von Al_2O_3 -Dispersionen mit 30 Vol.-% Al_2O_3 und je einem Verdickungsmittel; Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.7: 30 Vol.-%: 61,64 Ma.-% Al_2O_3 , 36,51 Ma.-% Wasser; 40 Vol.-%: 70,88 Ma.-% Al_2O_3 , 26,99 Ma.-% Wasser; die Messpunkte wurden jeweils an die Ostwald-de Waele Funktion, Gleichung 11 [239] angelegten **rechts**: Viskosität als Funktion der Scherrate.

halten, wobei Methylcellulose die höchste Steigerung der Schubspannung bei geringstem Gehalt bewirkte, vgl. Tabelle 4.7 in Abschnitt 4.1.1. Generell ist dieses Fließverhalten im Hinblick auf die Verwendung der Dispersion für das Replika-Verfahren wünschenswert, da es das Eindringen des Schlickers während des Beschichtens in die Fenster und Zellen des Templatschaums begünstigt: bei hoher Scherrate dringt der dann dünnflüssige Schlicker gut in Hohlräume ein; bei Rückgang der Scherrate erfolgt eine Erhöhung der Viskosität und somit Haftung auf dem bzw. reduziertes Abtropfen vom Polymertemplat, vgl. Abschnitt 4.4.1.

Exkurs: *Dispersionen und Schäume auf Silres[®] MK-Basis*

Ergänzend wurden Untersuchungen zur Eignung eines präkeramischen Polymers, hier Silres[®] MK, zur Herstellung von Replika-Schäumen mit zusätzlicher Stegporosität über Gefrieren und Gefriertrocknen durchgeführt. Der

MK-Anteil wurde auf 20 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% festgelegt, als Verdickungsmittel wurde Methylcellulose verwendet. Der Gefrierprozess wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Gefriertrocknung bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Pyrolyse bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Stickstoff (15 L h^{-1}) durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 2 K min^{-1} .

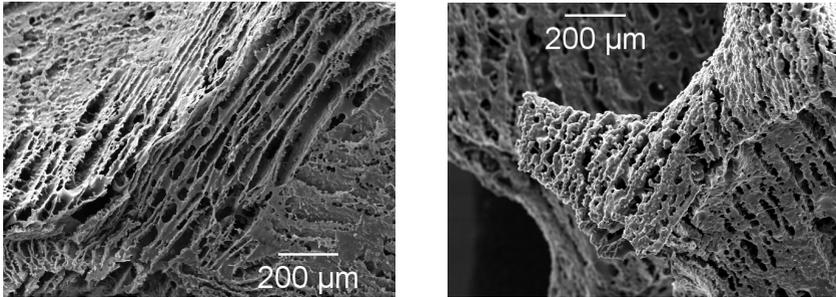


Abbildung 5.14 REM Abbildung des Steges von Proben gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriertrocknet mit **links**: 30 Vol.-% Feststoffgehalt, trocken gemahlenes Silres[®] MK Pulver und **rechts**: 40 Vol.-% Feststoffgehalt, nass gemahlenes Silres[®] MK Pulver; Proben nach Pyrolyse bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es zeigte sich, dass die Herstellung von Keramikschaumen mit präkeramischen Polymeren prinzipiell möglich ist und zu einem vergleichsweise hohen Anteil an zusätzlicher Stegporosität führt, vgl. Abbildung 5.14.

Weitere Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Da jedoch die Druckfestigkeiten sehr geringe Werte aufwiesen und sich die Proben folglich nur mit großem Aufwand handhaben ließen, wurden keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt; zu weiteren Details siehe [183] und Tabelle A.5 in Anhang A.2.4.

Tabelle 5.3 Ergebnisse Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen GGT ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Silres[®] MK)

Feststoffgehalt	Fließindex n_{F1}	Konsistenzkoeffizient K_{F1}	P ohne GGT	P mit GGT	P_{ges}	relative Dichte	Druckfestigkeit
Vol.-%	-	-	%	%	%	-	MPa
MK nass gemahlen							
30	0,67	28,6	67,5	86,8	93,4	0,066	0,07
40	0,59	161,3	62,0	82,2	91,0	0,090	0,17
MK trocken gemahlen							
30	-	-	69,0	86,6	93,3	0,067	0,10

Stegporosität von Schäumen auf Al_2O_3 -Basis

Die mittels Wassereindringverfahren erhaltenen Werte für die offene und geschlossene Stegporosität ist in Abbildung 5.15 für die hergestellten Schaumproben aus Al_2O_3 -Dispersionen mit den gewählten Verdickungsmitteln gezeigt. Wie in Abbildung 5.15 erkennbar, ist die offene Stegporosität für die

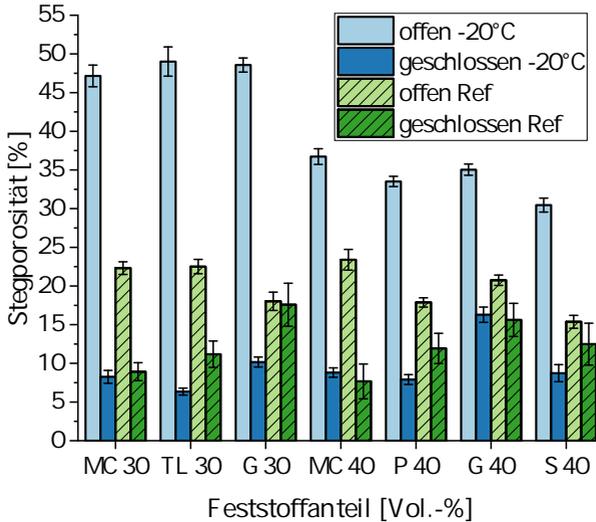


Abbildung 5.15 Offene und geschlossene Stegporosität der Replika Schaumproben mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen (blau) und getrocknet bei Raumtemperatur (Ref, grün) aus Dispersionen mit verschiedenen Verdickungsmitteln (MC = Methylcellulose, TL = Tapetenleim, G = Guarkernmehl, S = Speisestärke; 30/40 = 30/40 Vol.-% Feststoffgehalt) und mit variierendem Feststoffgehalt (Al_2O_3) der Dispersion; Sintertemperatur und -dauer: 1650°C , 3 h.

Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung für alle geprüften Verdickungsmittel erhöht und liegt bei etwa 47 % für 30 Vol.-% Feststoffgehalt verglichen mit etwa 20 % für Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden; der Anteil an geschlossenen Stegporen verglichen mit Proben ohne zusätzliche Stegporen ist leicht verringert oder gleich und liegt zwischen 5 % und 8 %. Eine Ausnahme bildet hier Guarkernmehl, bei welchem es zu runden Poren innerhalb der Stege durch die Bildung von Luftblasen in der keramischen Dispersion kam, weshalb die geschlossene Stegporosität auch für die Proben mit den Zusatzporen erhöht wurde, siehe Abschnitt 5.1.3. Sichtbar ist eine Abhängigkeit der offenen Stegporosität vom Feststoffgehalt der Dispersion. Diese nimmt um mehr als 10 % ab, wenn der Feststoffgehalt von 30 Vol.-% auf 40 Vol.-% erhöht wird (Reduktion von etwa 47 % auf etwa 35 %). Bei

den Vergleichsproben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, ist eine Schwankung des Anteils an offenen Stegporen zu beobachten, welche fast unabhängig vom Feststoffgehalt der keramischen Dispersion auftritt. Diese liegt zwischen etwa 18 % und etwa 24 %.

In Abbildung 5.16 sind die gemessenen Anteile der offenen und geschlossenen Stegporosität von Proben mit Gefriertrocknung mit dem Verdicker Guarkernmehl bei den Gefriertemperaturen $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Die

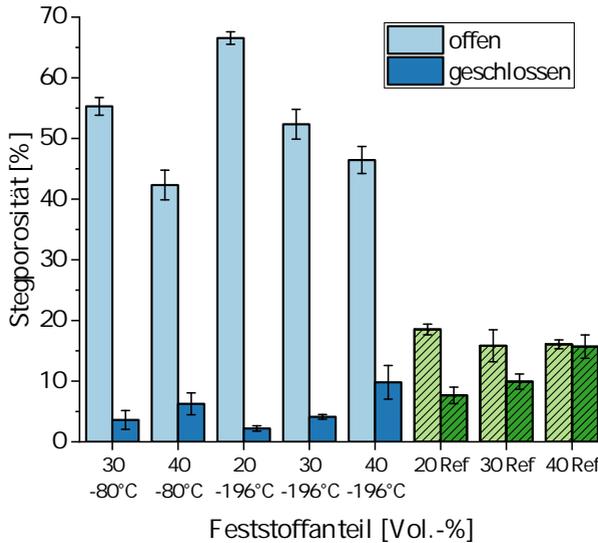


Abbildung 5.16 Offene und geschlossene Stegporosität der Replika Schaumproben mit Guarkernmehl als Verdickungsmittel (Sintertemperatur und -dauer: $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) mit variierendem Feststoffgehalt der keramischen Dispersion und Gefrieren und Gefriertrocknen (blau) oder Trocknung bei Raumtemperatur (Ref, grün).

offene Stegporosität steigt sowohl mit Verringerung der Gefriertemperatur, von etwa 47 %, siehe Abbildung 5.15, auf etwa 65 % für einen Feststoffgehalt von 30 Vol.-% in der keramischen Dispersion, wie auch mit Verringerung des Feststoffgehalts, wobei hier ein maximal erreichter Anteil an offener Stegporosität von etwa 68 % bei einem Feststoffgehalt von 20 Vol.-% und einer Gefriertemperatur von $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht wurde. Die Erhöhung des Anteils offener Poren steht im Zusammenhang mit dem Gefrierprozess, da durch die verringerte Gefriertemperatur mehr Gefrierkeime vorhanden sind, welche weniger Zeit für ein Längenwachstum haben. Weiterhin gibt es einen Zu-

sammenhang mit dem erhöhtem Wasseranteil, da hierdurch mehr Eis und somit Poren im Beschichtungssystem ist/sind, siehe Abschnitt 2.5.1.

Die grünen Balken auf der rechten Seite in Abbildung 5.16 repräsentieren Vergleichsproben, welche bei Raumtemperatur getrocknet worden sind und daher keine zusätzlichen Stegporen beinhalten (Ref). Für die geschlossene Porosität zeigt sich für ausnahmslos alle Proben ein leichter Anstieg mit steigendem Feststoffgehalt. Hierbei fiel insbesondere die Entstehung von runden Poren bei der Verwendung von Guarkernmehl auf, siehe Abschnitt 5.1.3 und [184].

Weiterhin wurde die Morphologie sowie die Dicken der zusätzlichen Stegporen und entstandenen Materiallamellen durch das Gefrieren und Gefrier-trocknen untersucht. Deren Bestimmung fand mittels REM, μ -CT sowie teilweise anhand von Hg-Intrusion statt.

Mikrostruktur von Schäumen auf Al_2O_3 -Basis

In Abbildung 5.17 sind Proben mit 30 Vol.-% Aluminiumoxid, die durch Gefrieren bei -80°C oder -196°C und Gefriertrocknen hergestellt wurden, dargestellt; als Verdickungsmittel wurde Guarkernmehl verwendet. Die un-

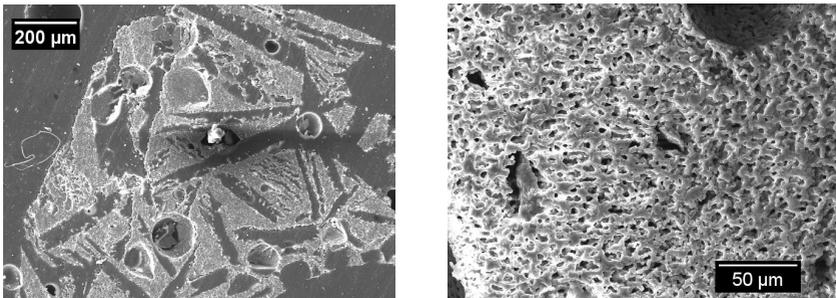


Abbildung 5.17 REM Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumstegquerschnitte von Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt und Guarkernmehl als Verdickungsmittel nach Gefrieren und Gefriertrocknen bei **links:** -80°C und **rechts:** -196°C ; alle Proben nach Sintern bei 1650°C über 3 h.

terschiedlichen Dicken der lamellaren Poren in Abhängigkeit von der Gefriertemperatur sind in Abbildung 5.17 klar zu erkennen. Die Dicke der Poren nimmt erwartungsgemäß mit sinkender Gefriertemperatur ab und die Porenhäufigkeit nimmt zu, siehe Kapitel 2.5.1.

Abbildung 5.18 zeigt Schaumproben mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-%, die mit unterschiedlichen Verdickungsmitteln – Guarkernmehl, Tapetenleim und Methylcellulose – durch Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefrier-trocknen hergestellt wurden. Es ist deutlich sichtbar, dass die Verdickungsmittel die Po-

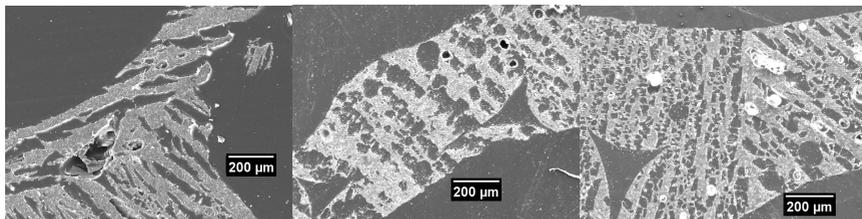


Abbildung 5.18 REM Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumstegquerschnitte von Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt nach Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefrier-trocknen sowie nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ über 3 h mit **links:** Guarkernmehl, **Mitte:** Tapetenleim, **rechts:** Methylcellulose.

renbildung beeinflussen. Während Guarkernmehl zu deutlich ausgeprägten Lamellenporen führt, entstehen unter Verwendung von Tapetenleim zahlreiche Blasen in den Stegen und die Verwendung von Methylcellulose führt zu lamellaren und sphärischen Poren. Schäume, die mit dem Verdickungsmittel Stärke hergestellt wurden, besaßen eine zu geringe mechanische Festigkeit und ließen sich für weitere Untersuchungen nicht handhaben. Proben mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% zeigen ein ähnliches Bild bezüglich des Einflusses des Verdickungsmittels auf die Porenstruktur; REM-Aufnahmen sind im Anhang A.2.5 in Abbildung A.7 dargestellt, wobei ein vermehrtes Auftreten sphärischer Poren bei Proben mit Guarkernmehl sichtbar ist.

Die Breite der Material- sowie Porenlamellen der mit Tapetenleim, Methylcellulose und Guarkernmehl als Verdickungsmittel hergestellten Proben wurden mittels μ -CT, die der mit Guarkernmehl als Verdickungsmittel hergestellten auch durch Hg-Intrusion ermittelt. Die Ergebnisse (Maxima und Abweichungen der Gauß-Anpassungen) sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Auftragung der Messdaten ist in Anhang A.2.4 in den Abbildungen A.5 und A.6 gezeigt. In Abbildung 5.19 (links) ist zu erkennen, dass die Dicke der Materiallamellen mit steigendem Feststoffgehalt der Proben, die bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefroren und gefriergetrocknet wurden, von etwa $25\text{ }\mu\text{m}$ auf $40\text{ }\mu\text{m}$ zunimmt. Die bei den übrigen Temperaturen gefrorenen Proben zeigen ei-

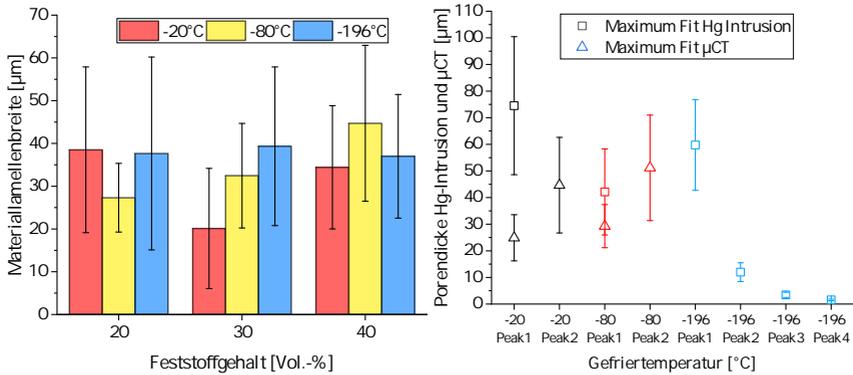


Abbildung 5.19 **links**: Maxima und Abweichungen der Gauß-Anpassung zur Bestimmung der Materiallamellendicke von μ -CT-Daten und **rechts**: Maxima und Abweichungen der Porenlamellendicke aus Hg-Intrusions- und μ -CT-Untersuchungen nach Gauß-Anpassung an Proben mit Gefriertemperaturen von -20°C , -80°C und -196°C , Gefriertrocknung und Al_2O_3 -Gehalten von 20 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-%; alle Proben nach Sintern bei 1650°C über 3 h.

ne gleichbleibende Materiallamellendicke nahezu unabhängig vom Feststoffgehalt der keramischen Dispersion, diese liegt bei etwa $37\ \mu\text{m}$. Einzig die Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt, die bei -20°C gefroren und gefriergetrocknet wurden, zeigen reduzierte Materiallamellendicken von etwa $20\ \mu\text{m}$. In Anhang A.2.4 in Abbildung A.6 ist zu erkennen, dass die Anzahl der gemessenen Materiallamellen teilweise mit steigendem Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion oder Verringerung der Gefriertemperatur abnimmt. Poren im Größenbereich von etwa $50\ \mu\text{m}$ bis $60\ \mu\text{m}$ in Proben, die bei -80°C und -196°C gefroren wurden, sind durch Lufteinschlüsse zu erklären, siehe Abbildung 5.19 (rechts). Es ist zu erkennen, dass die Breite der Porenlamellen von etwa $80\ \mu\text{m}$ bzw. etwa $25\ \mu\text{m}$ bei einer Gefriertemperatur von -20°C auf etwa $1\ \mu\text{m}$ bis $3\ \mu\text{m}$ bei Verwendung von flüssigem Stickstoff sinkt. Während sich die bei -20°C gefrorenen Proben noch mittels μ -Computertomographie untersuchen ließen, liegen die Dicken der Poren- und Materiallamellen der Proben, die bei niedrigeren Temperaturen gefroren wurden, außerhalb des Messbereichs des hier verwendeten μ -CT-Geräts und daher wurden Porenöffnungsdurchmesser mittels Hg-Intrusion ermittelt. Damit lassen sich die Ergebnisse von REM-Untersuchungen an Schliffproben, siehe Abbildung 5.17, bestätigen.

Für die verschiedenen Verdickungsmittel ist in Abbildung 5.20 die Dickenverteilung sowie Gauß-Anpassung der Poren- und Materiallamellen dargestellt. Bei Betrachtung von Abbildung 5.20 (links) fällt auf, dass die Di-

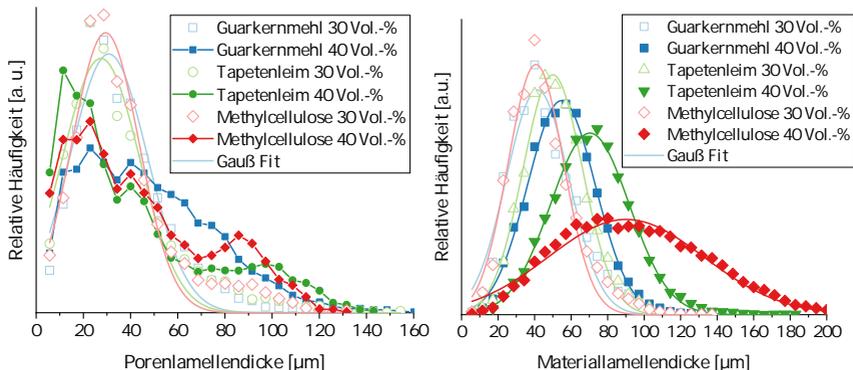


Abbildung 5.20 Verteilung der **links:** Poren- und **rechts:** Materiallamellendicke bei variiertem Feststoffgehalt und verschiedenen Verdickungsmitteln (aus μ CT-Daten an gesinterten Proben mit Gauß-Anpassung; Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen; Sinter-temperatur und -dauer: 1650°C , 3 h).

cke der Porenlamellen sowie deren Häufigkeit für alle Verdickungsmitteln mit steigendem Feststoffgehalt abnimmt, während sich die Materiallamellen, Abbildung 5.20 (rechts) bezüglich ihrer Häufigkeit gleich sowie bezogen auf den Feststoffgehalt in der Dispersion invers verhalten. Dies steht im Zusammenhang mit dem steigenden Anteil an Feststoffpartikeln im gefrierenden Medium, welche zum einen durch Zunahme mehr Volumen für die Bildung von Keramiklamellen zur Verfügung stellen und umgekehrt deren Anzahl sinkt, wenn der Wasseranteil in der keramischen Dispersion erhöht wird, siehe Abschnitt 2.5.1. Weiterhin ist in Abbildung 5.20 (rechts) erkennbar, dass die Häufigkeitsverteilung der Materiallamellen bei den Methylcellulose-enthaltenden Proben mit 40 Vol.-% Feststoff in der keramischen Dispersion, vergleichsweise breit und flach ist. Dies deutet darauf hin, dass durch die Verwendung von Methylcellulose als Verdickungsmittel Materiallamellen mit einer breiten Dickenverteilung entstehen, vgl. Abbildung 5.20 (rechts). Dahingegen ist die Verteilung der Porenlamellen ähnlich den Proben mit anderen Verdickungsmitteln, vgl. Abbildung 5.20 (links). Dies kann durch Abbildung 5.18 bestätigt werden.

Druckfestigkeit von Schäumen auf Al_2O_3 -Basis

Die Ergebnisse der Druckfestigkeit aller im Rahmen der Voruntersuchungen hergestellten Al_2O_3 -Proben mit Gefrieren und Gefrieretrocknen und Referenzproben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, sind in Abbildung 5.21 zusammengefasst.

Allgemein kann festgestellt werden, dass Proben, die bei Raumtemperatur

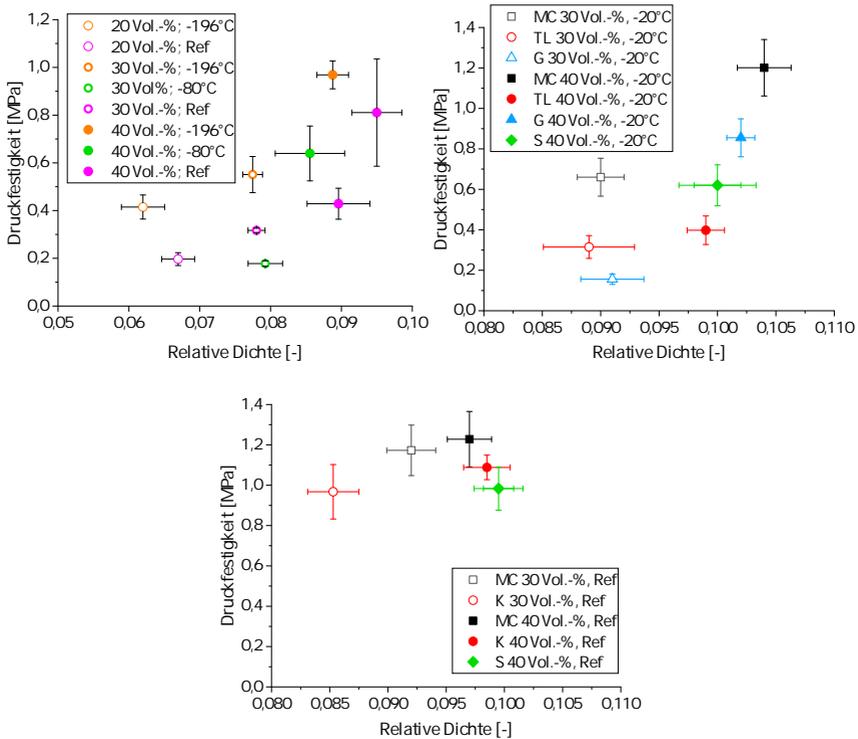


Abbildung 5.21 Druckfestigkeit der Proben **oben links:** bei Variation der Gefrieretemperatur, **oben rechts:** mit unterschiedlichen Verdickungsmitteln, mit GGT, **unten:** mit unterschiedlichen Verdickungsmitteln, getrocknet bei Raumtemperatur (Ref).

getrocknet wurden, siehe Abbildung 5.21 (unten) höhere Festigkeiten zeigen als Proben, die gefroren und gefrieretrocknet wurden, siehe Abbildung 5.21 (obere Reihe).

In Abbildung 5.21 (links und Mitte) ist eine Zunahme der Druckfestigkeit der Proben mit steigendem Feststoffgehalt in der Dispersion von 20 Vol.-%

auf 40 Vol.- % festzustellen. Dabei liegt die Druckfestigkeit zwischen 0,1 MPa für Proben mit 30 Vol.- % Al_2O_3 -Anteil im Schlicker und Guarkernmehl als Verdickungsmittel und 1,2 MPa für Proben mit 40 Vol.- % Feststoffanteil im Schlicker und Methylcellulose als Verdickungsmittel. Weiterhin wird die Druckfestigkeit der Proben mit dem Verdickungsmittel Guarkernmehl durch die Erniedrigung der Gefriertemperatur erhöht und erreicht bei höchstem Feststoffgehalt einen Wert von 1,0 MPa, siehe Abbildung 5.21 (oben links). Grund hierfür ist die Verringerung der Porengröße innerhalb der Stege bedingt durch das gehemmte Eiskristallwachstum während des Gefrierens, siehe Abschnitt 2.5.1.

Invers verhält es sich bei Erhöhung der Gefriertemperatur, siehe Abbildung 5.21 (obere Reihe). Dies führte dazu, dass teilweise die Schaumproben, welche bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gefroren wurden, lediglich bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.- % und/oder 40 Vol.- % in der Dispersion den PU-Ausbrand überdauerten. Das erklärt die teilweise verminderte Anzahl an Messpunkten für die einzelnen Gefriertemperaturen, siehe Abbildung 5.21 (oben links).

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse aus den Voruntersuchungen zur Schaumherstellung aus einer Kombination von Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungs-Verfahren zusammengefasst. Dabei werden die Ergebnisse der Al_2O_3 -Schäume, nicht jedoch die Ergebnisse der polymerabgeleiteten Schäume aus Silres[®] MK, betrachtet. Die gefundenen Einflüsse der Verfahrensparameter auf die Porenstruktur der Al_2O_3 -Schäume ähneln prinzipiell denen der polymerabgeleiteten Schäume, siehe dazu [183]; da die polymerabgeleiteten Schäume nur geringe mechanische Festigkeiten aufwiesen und somit für weitergehende Untersuchungen kaum handhabbar waren bzw. weitere umfangreiche Versuchsreihen zur Festigkeitssteigerung hätten durchgeführt werden müssen, wurden diese aus den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

In Abbildung 5.22 sind die offene Stegporosität, die Porengröße und die Druckfestigkeit von Proben bei unterschiedlicher Gefriertemperatur und mit zwei verschiedenen Feststoffgehalten mit Guarkernmehl als Verdickungsmittel (oben) sowie von Proben bei einer Gefriertemperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und den Verdickungsmitteln Methylcellulose und Tapetenleim mit zwei unterschiedlichen Feststoffgehalten (unten) gezeigt.

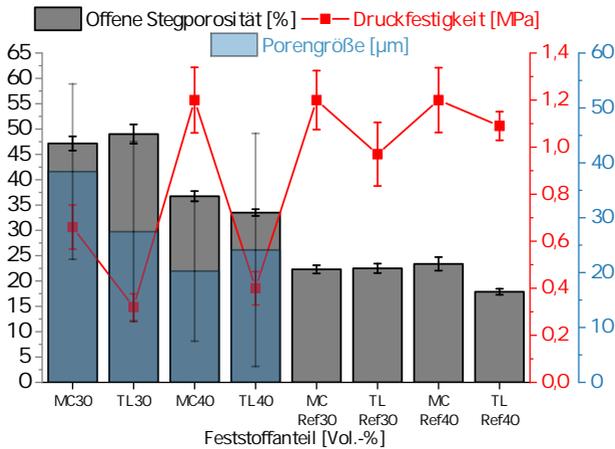
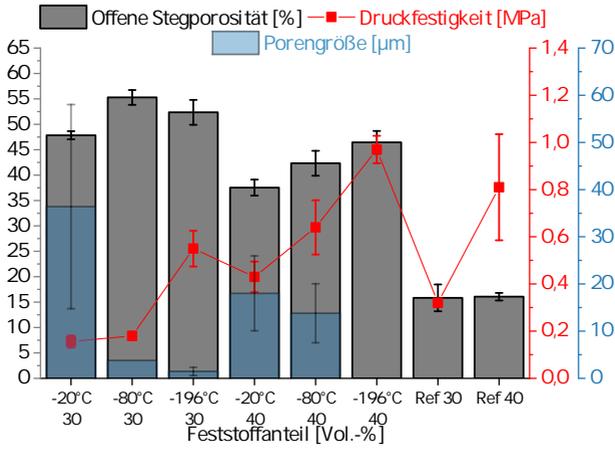


Abbildung 5.22 Offene Stegporosität, Porengröße und Druckfestigkeit von Schaumproben als Funktion von **oben**: Gefriertemperatur und Feststoffanteil mit Guarkernmehl als Verdickungsmittel und bei einer Gefriertemperatur (-20 °C) und **unten**: unterschiedlichen Verdickungsmitteln für Feststoffanteile von 30 Vol.-% und 40 Vol.-%; alle Proben nach Sintern bei 1650 °C.

Anhand von Abbildung 5.22 ist erkennbar, dass die offene Stegporosität vom Feststoff- und vom Wassergehalt des Beschichtungssystems abhängt. Dieses Verhalten ist unabhängig vom verwendeten Verdickungsmittel und der Gefriertemperatur. So beträgt die offene Stegporosität für einen Feststoffanteil von 30 Vol.-% etwa 47 % und für einen Feststoffgehalt in der Dispersion von 40 Vol.-% reduziert sich die offene Stegporosität auf etwa 35 %. Signifikante Unterschiede des Anteils der offenen Stegporosität bestehen zu Proben, die

keiner Gefrier- und Gefriertrocknungsprozedur unterzogen, also bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Hier beträgt die offene Stegporosität für beide Feststoffanteile etwa 15 % bis 20 %. Die Gefriertemperatur übt einen weniger stark ausgeprägten Einfluss auf den Anteil offener Stegporen aus; dieser steigt mit sinkender Gefriertemperatur, was durch eine erhöhte Anzahl von Kondensationskeimen bei der Eiskristallentstehung bei stärkerem Temperaturgradienten hin zu niedrigeren Gefriertemperaturen begründet werden kann, vgl. Abschnitt 2.5.1. Hierbei wurde eine Zunahme von 45 % der Proben, die bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefroren wurden, auf 52 % bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. 55 % bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für einen Feststoffanteil von 30 Vol.-% in der keramischen Dispersion beobachtet.

Hinsichtlich der Verdickungsmittel zeigte sich, dass die durch das Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendes Gefriertrocknen eingebrachten Porengrößen mit $35\text{ }\mu\text{m}$ für alle untersuchten Verdickungsmittel im gleichen Größenbereich liegen. Die Gefriertemperatur hingegen wirkte sich signifikant auf die Porengrößen aus: mit abnehmender Temperatur nahmen die Porengrößen ebenfalls ab. So zeigte die Probenserie mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt und mit Guarkernmehl als Verdickungsmittel nach Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Porengröße um $40\text{ }\mu\text{m}$ und nach Gefrieren bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Porengröße von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$, siehe Abbildung 5.19. Größere Poren insbesondere nach Gefrieren bei tieferen Temperaturen wurden auf die Bildung von Luftblasen zurückgeführt. Dieser Effekt trat vermehrt bei der Verwendung von Guarkernmehl als Verdicker auf.

Bezüglich der Druckfestigkeit zeigte sich ebenso wie bei der offenen Stegporosität eine signifikante Abhängigkeit vom Feststoffanteil in der Dispersion, so stieg die Festigkeit mit Erhöhung des Feststoffanteils, z. B. Proben mit 30 Vol.-% und 40 Vol.-% Feststoffanteil unter Verwendung von Tapetenleim als Verdickungsmittel und einer Gefriertemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $0,4\text{ MPa}$ auf $1,2\text{ MPa}$, vgl. Abbildung 5.21 (oben rechts). Die unterschiedlichen Verdickungsmittel wirkten sich ebenfalls auf die Festigkeiten aus. So stieg die Festigkeit der Proben, die mit 40 Vol.-% Feststoffanteil bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefroren wurden, von $0,6\text{ MPa}$ bei Verwendung von Speisestärke auf $1,2\text{ MPa}$ bei der Verwendung von Methylcellulose als Verdickungsmittel. Ähnliche Einflüsse waren auch durch die Gefriertemperatur zu verzeichnen, was durch die Zunahme der Druckfestigkeit einer mit Guarkernmehl mit 40 Vol.-%

Feststoffanteil hergestellten Probe deutlich wird. Die Festigkeiten nahmen mit abnehmender Gefriertemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $0,4\text{ MPa}$ auf $1,0\text{ MPa}$ stetig zu, vgl. Abbildung 5.21 (oben links). Die wichtigsten

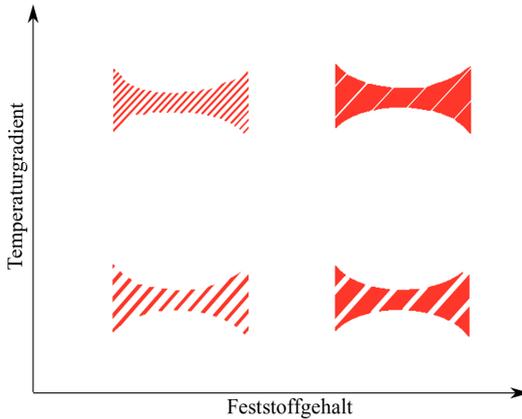


Abbildung 5.23 Schematische Darstellung des Einflusses von Feststoffgehalt und Gefriertemperatur auf Porengröße und -anteil in gefrorenen und gefriergetrockneten Proben.

Einflussgrößen Gefriertemperatur und Feststoffgehalt auf Porenanzahl und Porengröße in den Hohlstegen der Schäume sind schematisch zusammenfassend in Abbildung 5.23 dargestellt: Details siehe auch in [182, 184] sowie [183] für die nicht weiter in Betracht gezogenen Schäume auf Basis des präkeramischen Polymers Silres[®] MK.

5.1.4 Zusammenfassung der Voruntersuchungen zur Erhöhung der Stegporosität von keramischen Retikulatschäumen

In Tabelle 5.4 ist die *offene Stegporosität* der Schäume aus den modifizierten Verfahrensrouten mit Referenzschäumen dargestellt.

Bei dieser vergleichenden Betrachtung der unterschiedlichen Porenbildungsmethoden ist zu erkennen, dass durch das Verfahren mittels Ausbrand von Opferwerkstoffen nicht die gewünschte Steigerung der offenen Stegporosität, insbesondere bei Benutzung des Opferwerkstoffs Kartoffelstärke, erreicht wird. Die anderen Verfahrensvarianten führten zu einer vergleichsweise großen Steigerung der offenen Stegporosität. Die größten Zunahmen der offenen Stegporosität konnten durch Kombination des Replika-Verfahrens mit dem Gefrieren und Gefriertrocknen, hier wurde eine Zunahme um

den Faktor 3,3; und durch die Verwendung der Sol-Gel-Pulver, hier wurde eine Zunahme um den Faktor 1,9 gefunden; erzielt werden.

Tabelle 5.4 Vergleich der Vergrößerung der offenen Stegporosität von Proben aus den modifizierten Verfahrensrouten mit Referenzproben sowie resultierender Faktor der Porositätsvergrößerung

Probe	offene Stegporosität poröse Proben [%]	offene Stegporosi- tät Referenz [%]	Faktor* [-]
Sol-Gel-Pulver 1350 °C	52,8	27,5	1,92
Opferwerkstoff Reis	31,1	20,9	1,5
Opferwerkstoff KS	21,4	20,9	1
GGT (-20/-80 °C; 30 Vol.- %)	51,6	15,8	3,3

* Verhältnis aus offener Stegporosität modifiziert hergestellter Proben und offener Stegporosität von Referenzproben

In Tabelle 5.5 sind weitere relevante Eigenschaften der modifiziert hergestellten Schaumproben nebst einer Einschätzung zur weiteren Eignung für weitergehende Untersuchungen und für die Verwendung als Träger für Zeolithe der Proben aus der jeweiligen Verfahrensrouten dargestellt. Bezüglich

Tabelle 5.5 Zusammenfassende Darstellung relevanter Eigenschaften von Proben aus modifizierten Verfahrensrouten sowie Schlussfolgerung zur weiteren Verwendung als Träger von Zeolithen: Schäume nach Ausbrand von Hilfsstoffen und Sintern bei 1650 °C über drei Stunden

Porenformungsmethode	Sol-Gel	Opferwerkstoff		GGT
		Reis	KS	
Druckfestigkeit [MPa]	0,2	0,2 - 0,9	0,2 - 0,6	0,1 - 1,3
Porengröße [μm]	0,2	53 - 88	23	18 - 62
Gesamtschaumporosität [%]	94,0	93,5	93,5	90
Eignung: ja/nein?	nein	nein	nein	ja

Tabelle 5.5 muss angemerkt werden, dass es sich je um Mittelwerte, teilweise aus verschiedenen Probenserien handelt; die Werte decken den Gültigkeitsbereich ab. Als Porengröße bzgl. der Schaumproben mit Gefrieren und Gefriertrocknen (GGT) wird die Lamellendicke der Poren in den Schaumsteinen adressiert. Es ist zu erkennen, dass aus der Kombination von Replika-Verfahren mit Gefrieren und Gefriertrocknen die größte Zunahme der offenen Stegporosität bei vergleichsweise hohen Druckfestigkeiten generiert werden kann; die Lamellenporengrößen liegen im Bereich einiger zehn Mikrometer und umfassen damit auch den Porengrößenbereich, der mit Opferwerkstoffen erzielt wird. Die Poren der Sol-Gel-Proben liegen hingegen im

Bereich einer Größenordnung unter den Poren der vorgenannten Werkstoffe bei vergleichsweise geringen Druckfestigkeiten. Auf Basis dieser Ergebnisse erfolgte eine Fokussierung auf die Herstellung von gefrorenen und gefriergetrockneten Aluminiumoxid-Schäumen und die (weitgehende) Optimierung für orientierende Untersuchungen als Trägermaterial.

5.2 Herstellung poröser Schäume mittels Kombination aus Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungs-Verfahren

In den unter 5.1 beschriebenen Ergebnissen der Voruntersuchungen zur Identifizierung eines Verfahrens zur Vergrößerung der Stegporosität in Replika-Schäumen wurde eine Kombination aus Replika-Verfahren mit einem Gefrier- und Gefriertrocknungsprozess identifiziert. Diese Kombination erlaubt es, Replika-Schäume mit zusätzlicher Stegporosität auszustatten und über die Verfahrensparameter Einfluss auf die Größe der zusätzlich eingebrachten Poren zu nehmen.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde das Prozessfenster für detaillierte Untersuchungen auf einen Al_2O_3 -Feststoffgehalt von 30 Vol.-% bis 40 Vol.-%, Gefriertemperaturen von -20°C und -80°C und auf das Verdickungsmittel Methylcellulose eingegrenzt.

Für die Nutzung dieser Schäume ist eine hinreichende mechanische Stabilität unverzichtbar, d. h. Stegporosität und Druckfestigkeit müssen optimal aufeinander abgestimmt sein. Dabei gelten die Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen in folgender Weise:

- je geringer der Feststoff- bzw. je höher der Wasseranteil in der Beschichtungsdispersion, desto höher die offene Stegporosität und
- je breiter die Stegporen, desto geringer die mechanische Stabilität, siehe auch Abschnitt 5.1.3.

5.2.1 Fließverhalten der Beschichtungsdispersionen

Da die Fließeigenschaften der keramischen Dispersion das Beschichtungsvermögen der Stege des PU-Templats beeinflussen – Herausforderungen prinzipieller Natur sind die hydrophobe Templatoberfläche und das Kantenflucht-

problem, vgl. Abbildung 2.6 – und somit auch die mechanische Festigkeit der resultierenden Schaumkeramiken, muss darauf ein besonderes Augenmerk gelegt werden. Daher wurde das rheologische Verhalten der Beschichtungsdispersionen mit Fokus auf das Verdickungsmittel Methylcellulose, den Aluminiumoxid-Feststoffgehalt und die eingesetzten Keramikpulver untersucht.

Einfluss des Methylcellulose-Gehalts

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen eines Systems mit Aluminiumoxid, CT3000SG, in Wasser und Additiven (Verflüssiger, Binder und Entschäumer, ohne Methylcellulose), sind in Abbildung 5.24 (links) gemeinsam mit dem Fließverhalten der Mischung aus Wasser und Methylcellulose 24 Stunden nach dem Einrühren (rechts), dargestellt. Der Feststoffgehalt hat einen

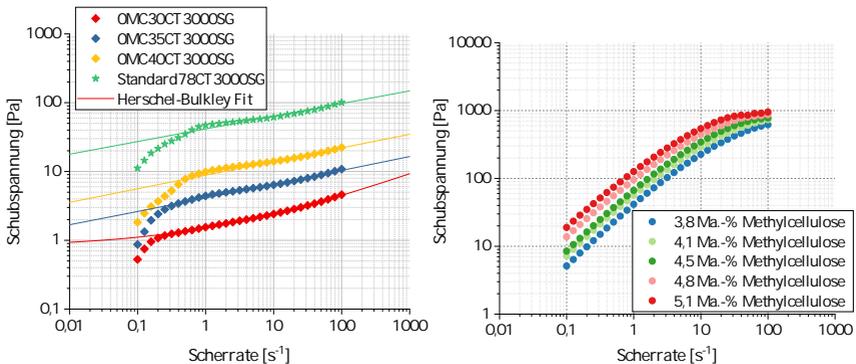


Abbildung 5.24 links: Fließkurven von Al_2O_3 -Pulver (CT3000SG) und Additiven in Wasser **ohne** Methylcellulose und der optimierten Standarddispersion, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 und 4.4: 30CT3000SG: 30 Vol.-%: 61,63 Ma.-% Al_2O_3 ; 36,51 Ma.-% Wasser; 35CT3000SG: 35 Vol.-%: 65,93 Ma.-% Al_2O_3 ; 32,09 Ma.-% Wasser; 40CT3000SG: 40 Vol.-%: 70,88 Ma.-% Al_2O_3 ; 26,99 Ma.-% Wasser; Standard78CT3000SG: Standard-schlicker: 78,06 Ma.-% Al_2O_3 ; 19,52 Ma.-% Wasser; unterschiedliche Feststoffgehalte und exponentielle Anpassung nach [242], Gleichung 13; rechts: Fließverhalten von Methylcellulose in Wasser 24 h nach Einrühren, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.10: 3,8 Ma.-% Methylcellulose, 96,2 Ma.-% Wasser; 4,1 Ma.-% Methylcellulose, 95,9 Ma.-% Methylcellulose; 4,5 Ma.-% Methylcellulose, 95,5 Ma.-% Wasser; 4,8 Ma.-% Methylcellulose, 95,2 Ma.-% Wasser; 5,1 Ma.-% Methylcellulose, 94,9 Ma.-% Wasser.

Einfluss auf die Fließeigenschaften des Gemisches, dies wurde ebenfalls im Rahmen der Vorversuche, siehe Abschnitt 5.1.3, gezeigt. Je mehr Keramikpartikel enthalten sind, desto größer ist die Schubspannung, da die Anzahl der sich einer Bewegung widersetzenen Partikel steigt, siehe Abschnitt 4.4.1. Es zeigt sich weiterhin, dass beide einzeln betrachteten Systeme, ein-

gerührte Methylcellulose in Wasser, System (1) und Al_2O_3 -Feststoffpulver in Wasser mit Additiven, System (2), vgl. Abbildung 5.24, scherverdünnendes Fließverhalten aufweisen, wobei die erreichte Schubspannung insbesondere bei dem Al_2O_3 -Feststoffpulver in Wasser und Additiven – System (2) – vergleichsweise niedrig ist [60, 270]. Die zugehörigen Viskositätskurven sind in Abbildung A.8 in Anhang A.3.1 zu finden.

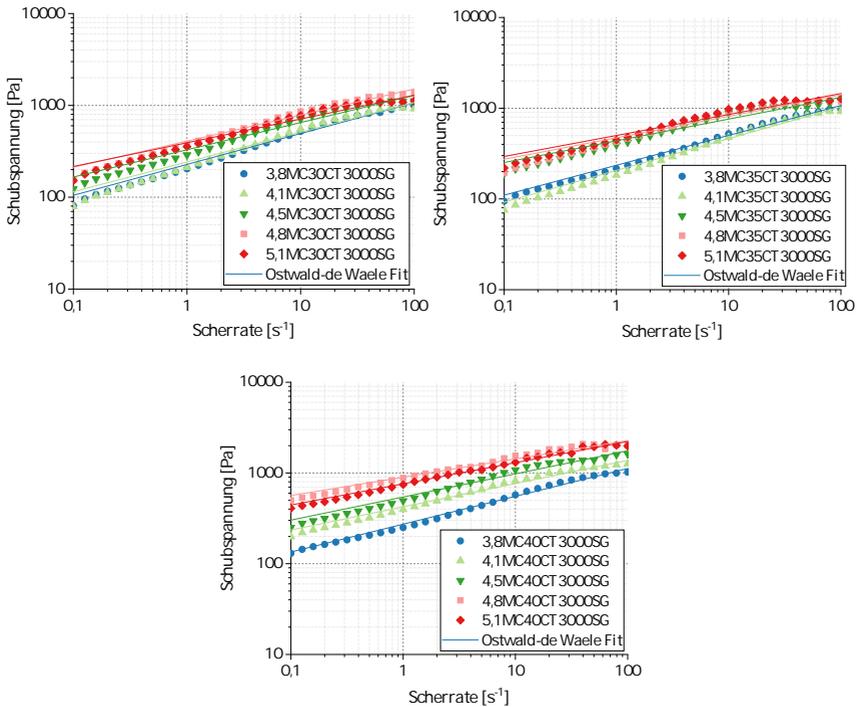


Abbildung 5.25 Fließkurven von Dispersionen, vgl. Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 mit einem Feststoffgehalt von **oben links**: 30CT3000SG: 30 Vol.-%: 61,60 Ma.-% Al_2O_3 (CT3000SG); 36,49 Ma.-% Wasser und Methylcellulose **oben rechts**: 35CT3000SG: 35 Vol.-%: 65,88 Ma.-% Al_2O_3 (CT3000SG); 32,07 Ma.-% Wasser und Methylcellulose und **unten**: 40CT3000SG: 40 Vol.-%: 70,83 Ma.-% Al_2O_3 (CT3000SG); 26,97 Ma.-% Wasser und Methylcellulose; Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.10: 3,8MC: 3,8 Ma.-% Methylcellulose, 96,2 Ma.-% Wasser; 4,1MC: 4,1 Ma.-% Methylcellulose, 95,9 Ma.-% Wasser; 4,5MC: 4,5 Ma.-% Methylcellulose, 95,5 Ma.-% Wasser; 4,8MC: 4,8 Ma.-% Methylcellulose, 95,2 Ma.-% Wasser; 5,1MC: 5,1 Ma.-% Methylcellulose, 94,9 Ma.-% Wasser sowie exponentieller Anpassung gemäß [239], Gleichung 11.

Bei Betrachtung eines kompletten Beschichtungssystems - Keramikpulver,

Wasser, Additive, Methylcellulose - wird das gewünschte Fließverhalten beobachtet, wie in Abbildung 5.25 für die unterschiedlichen Feststoff- und Methylcellulose-Anteile dargestellt.

Abbildung 5.25 zeigt, dass die Schubspannung mit Erhöhung der Scherrate sowie mit steigendem Methylcellulose-Gehalt zunimmt. Dabei ist der Einfluss des Anteils an Methylcellulose auf das Fließverhalten der Dispersion bei 40 Vol.- % Feststoffgehalt am deutlichsten ausgeprägt. Generell zeigt die Fließcharakteristik in allen Fällen scherverdünnendes Verhalten, was eine der Voraussetzungen für den Templatbeschichtungs-Prozess darstellt, siehe Abschnitt 4.4.1. Die zugehörigen Viskositätskurven sind in Abbildung A.8 im Anhang A.9 zu finden.

In Abbildung 5.26 sind die mittels exponentieller Datenanpassung nach Ostwald-de Waele, siehe Gleichung 11 in [239], ermittelten Parameter Konsistenzkoeffizient nach Ostwald-de Waele K_{FI} und Fließeigenschaftsindex n_{FI} der vollständigen keramischen Dispersionen, vgl. Tabelle 4.9, für die drei gewählten Feststoffgehalte mit unterschiedlichen Methylcellulose-Gehalten und für Dispersionen ohne Verdickungsmittel, vgl. Tabelle 4.3, dargestellt. Je höher der Feststoffgehalt in der Dispersion ist, desto stärker verändert sich der Konsistenzkoeffizient nach Ostwald-de Waele K_{FI} (nach [241] ist dies die Schubspannung bei einer Scherrate von 1 s^{-1}) mit dem veränderlichen Gehalt an Methylcellulose, vgl. Abbildung 5.26 (links). So hat dieser Werte im Bereich von etwa $1,5 \text{ Pa s}^n$ (30 Vol.- % Feststoffgehalt) bis $8,4 \text{ Pa s}^n$ (40 Vol.- % Feststoffgehalt) ohne Methylcellulose und steigt nach Zugabe von Methylcellulose auf rund 273 Pa s^n und nimmt bei einer Zugabe von 5,1 Ma.- % Methylcellulose Werte zwischen $391,8 \text{ Pa s}^n$ (30 Vol.- % Feststoffgehalt) und $759,5 \text{ Pa s}^n$ (40 Vol.- % Feststoffgehalt) an. Damit erfolgt etwa eine Verdopplung des Konsistenzkoeffizienten K_{FI} bei Erhöhung des Feststoffgehalts der keramischen Dispersion um 10 Vol.- % bei maximalem Anteil an Methylcellulose von 5,1 Ma.- %, siehe Tabelle 4.10. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigendem Feststoffgehalt einer Dispersion der Widerstand dieser gegen die Bewegung der rotierenden Platte erhöht wird, vgl. Abschnitt 4.4.1, wobei die Steigerung vom niedrigsten (30 Vol.- %) auf den mittleren (35 Vol.- %) Feststoffgehalt weniger stark ausgeprägt ist. Ein Einfluss des Methylcellulose-Gehalts auf das Fließverhalten der keramischen Dispersion ist bei 40 Vol.- % Feststoffgehalt am deutlichsten erkennbar.

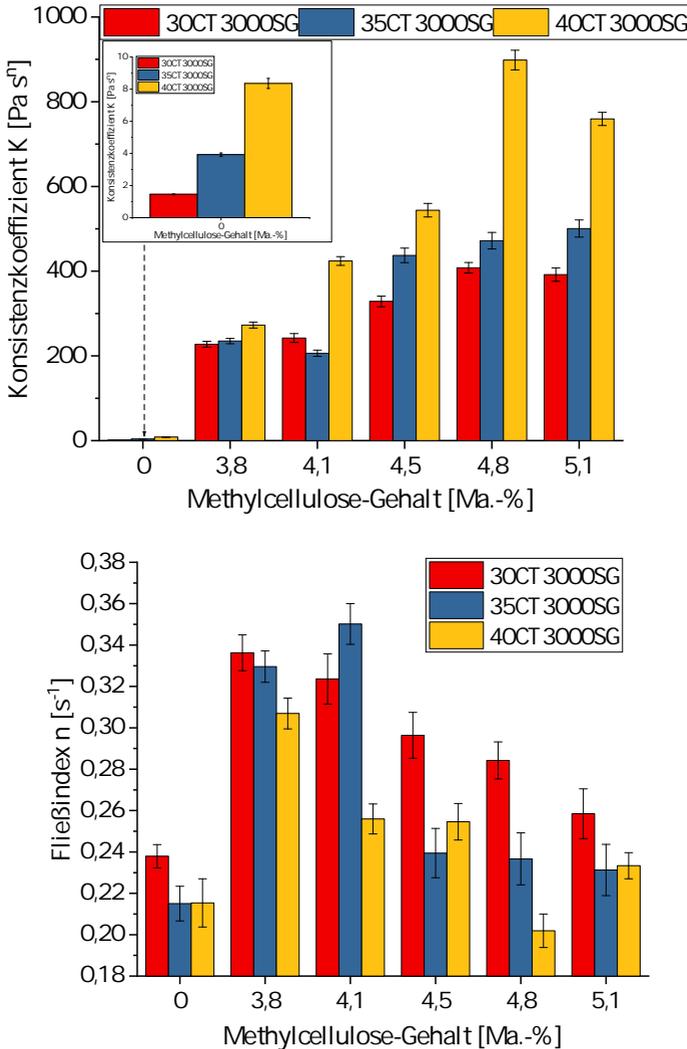


Abbildung 5.26 **oben**: Konsistenzkoeffizient nach Ostwald-de Waele K_{F1} , **unten**: Fließleistungsindex n_{F1} von kompletten keramischen Dispersionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten und Methylcellulose-Gehalten, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 und 4.3: 30CT3000SG: 30 Vol.-% Al_2O_3 : 61,60 Ma.-% CT3000SG, 36,49 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; 35CT3000SG: 35 Vol.-% Al_2O_3 : 65,88 Ma.-% CT3000SG, 32,07 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; 40CT3000SG: 40 Vol.-% Al_2O_3 : 70,83 Ma.-% CT3000SG, 26,97 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; beides aus exponentieller Anpassung gemäß [239], Gleichung 11.

Der zugehörige Fließeigenschaftsindex n_{F1} , Abbildung 5.26 (rechts), ist für alle betrachteten keramischen Dispersionen kleiner als eins, dies ist ebenso Indiz für scherverdünnendes Fließverhalten der keramischen Dispersion, siehe Abschnitt 4.4.1. Es ist eine Schwankung des Fließeigenschaftsindex n_{F1} in Abhängigkeit vom Methylcellulose-Gehalt erkennbar. Der Fließeigenschaftsindex n_{F1} liegt für alle Dispersionen ohne Methylcellulose zwischen $0,22\text{ s}^{-1}$ und $0,24\text{ s}^{-1}$. Bei Zugabe von 3,8 Ma.- % Methylcellulose steigt n_{F1} für alle Dispersionen annähernd gleich um einen Wert von $0,1\text{ s}^{-1}$; durchläuft ein vom Anteil der Keramikpartikel abhängiges Maximum und liegt bei Erreichen des maximalen Gehalts an Methylcellulose mit 5,1 Ma.- % zwischen $0,23\text{ s}^{-1}$ und $0,26\text{ s}^{-1}$; in diesem Falle für alle drei Al_2O_3 -Anteile zusammengefasst. Damit liegt bei den Dispersionen ohne und mit maximalem Anteil an Methylcellulose der höchste Grad an Scherverdünnung vor, wobei die Dispersion mit 40 Vol.- % Feststoffgehalt eine Ausnahme bildet und der Fließeigenschaftsindex n_{F1} bei einem Gehalt von 4,8 Ma.- % Methylcellulose ein Minimum von $n_{F1}=0,2\text{ s}^{-1}$ bildet. Gemäß Abbildung 5.27 beeinflussen

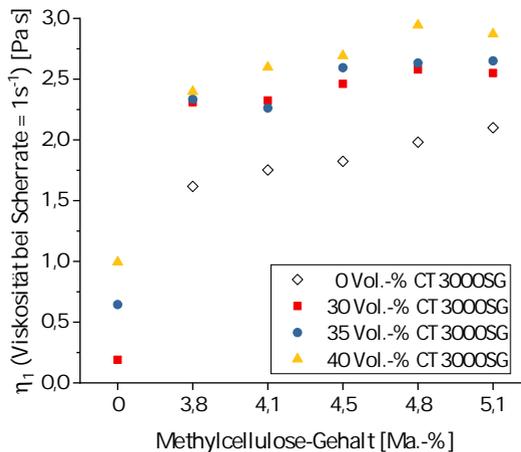


Abbildung 5.27 Viskosität der Beschichtungssysteme nach doppelt-logarithmischer Auftragung bei $\tau = 1\text{ s}^{-1}$ (η_1) von Dispersionen und Methylcellulose-Wasser-Mischungen 24 h nach Einrühren, unterschiedliche Feststoff- und Methylcellulose-Gehalte; Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 – 0 Vol.- % CT3000SG: kein Al_2O_3 – nur Methylcellulose und Wasser; 30 Vol.- % CT3000SG: 61,60 Ma.- % CT3000SG, 36,49 Ma.- % Methylcellulose und Wasser; 35 Vol.- % CT3000SG: 65,88 Ma.- % CT3000SG, 32,07 Ma.- % Methylcellulose und Wasser; 40 Vol.- % CT3000SG: 70,83 Ma.- % CT3000SG, 26,97 Ma.- % Methylcellulose und Wasser.

der Feststoff- und der Methylcellulose-Gehalt die Viskosität η des Beschichtungssystems bei einer Scherrate von 1 s^{-1} , hier als η_1 bezeichnet, bestimmt nach doppelt-logarithmischer Auftragung der Messwerte, siehe Anhang A.3, Abbildungen A.8 und A.9.

Bei den Beschichtungssystemen ohne Methylcellulose, 0 Ma.- % Methylcellulose, steigt η_1 von 0,19 Pa s bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.- % Al_2O_3 auf 0,99 Pa s, wenn der Feststoffgehalt im Schlicker auf 40 Vol.- % erhöht wird.

Die Mischungen aus Methylcellulose und Wasser 24 Stunden nach Einrühren besitzen eine Viskosität η_1 , die zwischen 1,62 Pa s für den geringsten Anteil von Methylcellulose von 3,8 Ma.- % in Wasser und 2,1 Pa s bei höchstem Gehalt von Methylcellulose in Wasser, der 5,1 Ma.- % betrug, liegt.

Bei Betrachtung des gesamten Beschichtungssystems, welches aus Keramikpulver, Wasser, den Additiven Binder, Verflüssiger, Entschäumer, und Methylcellulose besteht, wird deutlich, dass η_1 bei allen Schlickern über einen Wert von 2,2 Pa s steigt und sowohl eine Abhängigkeit vom Feststoffgehalt des Beschichtungssystems als auch vom Gehalt an Methylcellulose zeigt. So ist der Wert von η_1 bei Wahl des Feststoffgehalts von 40 Vol.- % unabhängig vom Methylcellulose-Anteil im Vergleich zu den Schlickern mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.- % und 35 Vol.- % maximal, steigt von 2,4 Pa s bei 3,8 Ma.- % Methylcellulose auf rund 2,9 Pa s bei einem Methylcellulose-Gehalt von 4,8 Ma.- % und auch bei 5,1 Ma.- % Methylcellulose im keramischen Schlicker. Den niedrigsten Wert von η_1 zeigen die Schlicker mit 30 Vol.- % Feststoffanteil, hier liegt η_1 zwischen 2,3 Pa s für 3,8 Ma.- % Methylcellulose und 2,6 Pa s beim höchsten Anteil an Methylcellulose von 5,1 Ma.- %. Bei mittlerem Feststoffgehalt von 35 Vol.- % Al_2O_3 liegt η_1 erwartungsgemäß zwischen den beiden anderen.

Einfluss der Partikelgrößenverteilung keramischer Pulver

Die Partikelgröße bestimmt die Oberfläche eines Pulvers, vgl. Abschnitt 2.5.1 und beeinflusst somit auch die Fließeigenschaften. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Dispersionen aus unterschiedlichen kommerziellen Al_2O_3 -Pulvern, siehe Tabelle 4.2, als wässrige Dispersionen ohne Methylcellulose, mit Keramikpulver, Wasser, Additiven Verflüssiger, Binder, Entschäumer, siehe Abbildung 5.28, und als vollständige keramische Disper-

sionen mit Methylcellulose, Keramikpulver, Wasser, Additiven Verflüssiger, Binder, Entschäumer, siehe Abbildung 5.29, untersucht. Die Fließkurven der wässrigen Dispersionen mit je 30 Vol.-% und je 40 Vol.-% Aluminiumoxid unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung sind in Abbildung 5.28 dargestellt. In Abbildung 5.28 ist deutlich erkennbar, dass die Partikelgröße

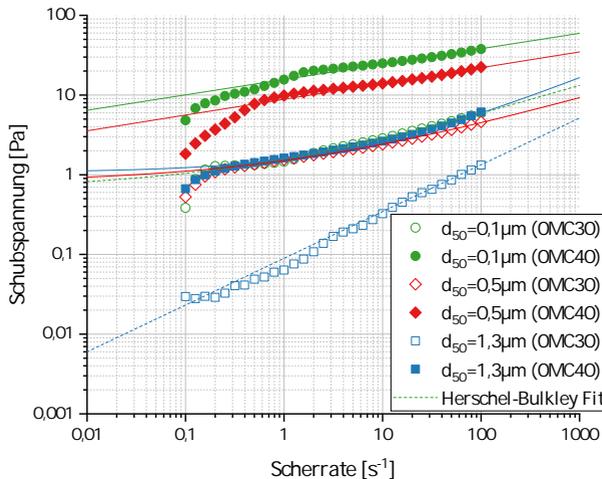


Abbildung 5.28 Fließverhalten der Al_2O_3 -Pulver mit Wasser und Additiven Binder, Verflüssiger, Entschäumer; **ohne** Methylcellulose (OMC: 0 Ma.-% Methylcellulose, 100 Ma.-% Wasser); Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 - 30: 30 Vol.-% Al_2O_3 : 61,60 Ma.-%, 36,49 Ma.-% Wasser; 40: 40 Vol.-% Al_2O_3 : 70,83 Ma.-%, 26,97 Ma.-% Wasser sowie exponentieller Anpassung gemäß [242], Gleichung 13; $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$: TM-DAR; $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$: CT3000SG; $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$: CT1200SG.

einen Einfluss auf die Fließeigenschaften des in Wasser (und Additiven Binder, Verflüssiger, Entschäumer) befindlichen keramischen Pulvers ausübt. Der Unterschied zwischen den Ausgangspulvern ist sehr gut erkennbar und korreliert mit der Partikelgrößenverteilung: TM-DAR weist einen d_{50} -Wert von $0,1 \mu\text{m}$, CT3000SG einen d_{50} -Wert von $0,5 \mu\text{m}$ und CT1200SG einen d_{50} -Wert von $1,3 \mu\text{m}$ auf. Weitere Daten zu den verwendeten Pulvern sind in Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.2 sowie im Anhang A.2.1, Abbildung A.1 und Abbildung A.2 zu finden.

Der Unterschied im Fließverhalten zwischen CT3000SG und TM-DAR ist bei höherem Feststoffgehalt, 40 Vol.-%, siehe Abbildung 5.28, deutlicher ausgeprägt, zeigt jedoch bei 40 Vol.-% die gleiche Tendenz wie bei 30 Vol.-%.

Scherverdünnendes Fließverhalten wird bei allen Al_2O_3 -Pulvern und bei beiden Feststoffgehalten im jeweiligen Schlicker (ohne Methylcellulose) beobachtet. Aus Abbildung 5.28 ist jedoch auch erkennbar, dass die Viskositäten der keramischen Schlicker mit Additiven Binder, Verflüssiger und Entschäumer nicht ausreichend hoch sind; dies macht den Zusatz eines Verdickers, in weiterführenden Untersuchungen ist das Methylcellulose, notwendig.

Damit kann festgehalten werden, dass beide Systeme – die keramischen

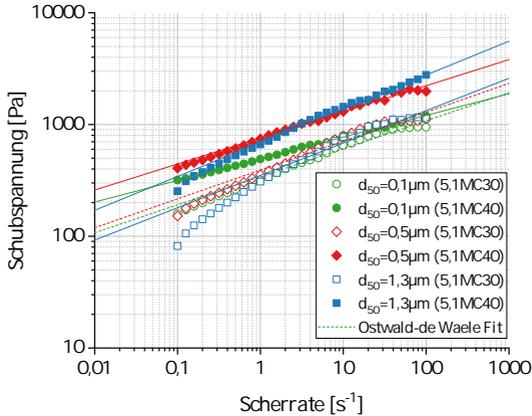


Abbildung 5.29 Fließverhalten keramischer Dispersionen, vgl. Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 - 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose in 94,1 Ma.- % Wasser, veränderlichem Feststoffgehalt und keramischem Pulver: 30: 30 Vol.- % Al_2O_3 : 61,60 Ma.- % Al_2O_3 , 36,49 Ma.- % Methylcellulose und Wasser; 40: 40 Vol.- % Al_2O_3 : 70,83 Ma.- % Al_2O_3 , 26,97 Ma.- % Methylcellulose und Wasser sowie Anpassung der Messwerte an das Modell von Ostwald-de Waele [239] gemäß Gleichung 11; $d_{50} = 0,1\mu\text{m}$: TM-DAR; $d_{50} = 0,5\mu\text{m}$: CT3000SG; $d_{50} = 1,3\mu\text{m}$: CT1200SG.

Partikel mit Additiven Binder, Verflüssiger, Entschäumer in Wasser suspendiert und die Verdickungsmittel-Suspensionen aus Wasser und Methylcellulose – scherverdünnendes Verhalten aufweisen. Daraus wurde zunächst abgeleitet, dass die Zugabe von Verdickungsmitteln zur keramischen Dispersion zur finalen Einstellung der Viskosität herangezogen werden kann und somit der Feststoffanteil, hier das Aluminiumoxid, unabhängig vom für den Beschichtungsprozess geeigneten Viskositätsbereich eingestellt werden kann. Tatsächlich wurde gefunden, dass sich Dispersionen bestehend aus Aluminiumoxid, Additiven und Verdickungsmittel ebenfalls scherverdünnend verhalten, siehe Abbildung 5.29. Den Partikelsystemen wurden neben den Additiven, vgl. Tabelle 4.9, 5,1 Ma.- % Methylcellulose als Verdi-

cker hinzugefügt. Scherverdünnendes Verhalten wurde bei allen verwendeten Al_2O_3 -Pulvern sowie bei beiden Feststoffanteilen gefunden. Damit ergeben sich für die Beschichtungssysteme ähnliche Fließkurven, dies ließ auf eine ähnliche Beschichtungseignung für PU-Templates dieser Systeme schließen. Dies ist zur Verdeutlichung in Abbildung 5.30 anhand von η_1 , der Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} nach doppelt-logarithmischer Auftragung der Schubspannung über die Scherrate, für die Beschichtungssysteme aus den verwendeten Al_2O_3 -Pulvern (TM-DAR, $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$; CT3000SG, $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$; CT1200SG, $d_{50} = 1,3\ \mu\text{m}$) mit veränderlichen Gehalten an Methylcellulose (0 Ma.-%, 4,5 Ma.-%, 5,1 Ma.-%) und Additiven Binder, Verflüssiger und Entschäumer, gezeigt.

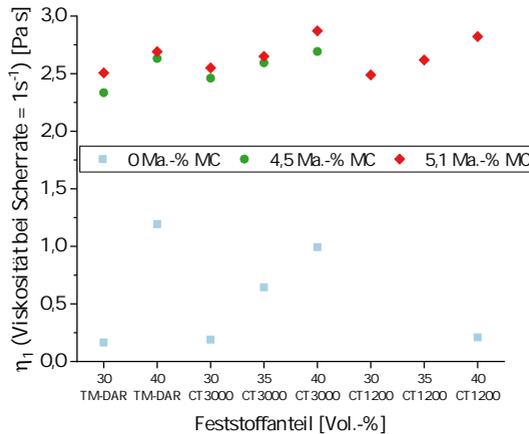


Abbildung 5.30 Viskosität der Beschichtungssysteme nach doppelt-logarithmischer Auftragung bei $\tau = 1\text{ s}^{-1}$ (η_1) mit unterschiedlichen Feststoff- und Methylcellulose-Gehalten, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 – 30 TM-DAR/30 CT3000/30 CT1200: 30 Vol.-% Al_2O_3 : 61,60 Ma.-% TM-DAR/CT3000SG/CT1200SG, 36,49 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; 35 CT3000/35CT1200: 35 Vol.-% Al_2O_3 : 65,88 Ma.-% CT3000SG/CT1200SG, 32,07 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; 40 TM-DAR/40 CT3000/40 CT1200: 40 Vol.-% Al_2O_3 : 70,83 Ma.-% TM-DAR/CT3000SG/CT1200SG, 26,97 Ma.-% Methylcellulose und Wasser; $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$: TM-DAR; $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$: CT3000SG; $d_{50} = 1,3\ \mu\text{m}$: CT1200SG.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Schlickerbestandteile Feststoff und Verdicker beeinflussen den Konzentrationskoeffizienten K_{F1} und den Fließeigenschaftsindex n_{F1} je merklich; K_{F1} ist für Dispersionen ohne Methylcellulose mit einem Wert von etwa

0,08 Pa·sⁿ sehr niedrig, siehe Abbildung 5.31. Der Feststoffanteil beeinflusst K_{F1} weniger als der Methylcellulose-Anteil, die Partikelgröße hat jedoch einen vergleichsweise großen Einfluss. Die größten (CT1200SG, $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) Partikel zeigen einen größeren Einfluss auf den Fließeigenschaftsindex n_{F1} als Partikel kleinerer (TM-DAR, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) und mittlerer Größenverteilung (CT3000SG, $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$).

Der Fließeigenschaftsindex n_{F1} ist im gesamten Bereich der Methylcellulose-Anteile innerhalb von einer Probenserie nahezu unverändert. Ausnahmen bilden die Probenserien mit den größten Al_2O_3 -Partikeln (CT1200SG, $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$). Für beide Serien nehmen die Fließindices n_{F1} mit zunehmendem Methylcellulose-Anteil deutlich ab; Abnahme des Fließeigenschaftsindex n_{F1} bedeutet eine deutlichere Ausprägung des scherverdünnenden Verhaltens, jedoch ein abweichendes Fließverhalten im Vergleich mit den restlichen Dispersionen. Da sich Dispersionen mit niedrigem Fließeigenschaftsindex n_{F1} als ungeeignet für die Beschichtung von PU-Templaten erweisen, kann als Konsequenz aus diesen Ergebnissen die weitere Verwendung von CT1200SG ausgeschlossen und die Notwendigkeit der Verwendung von Verdickungsmitteln, hier: Methylcellulose, unterstrichen werden.

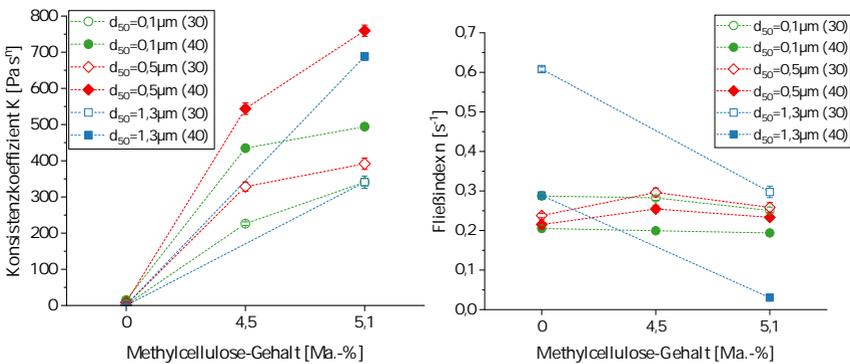


Abbildung 5.31 **links:** Konsistenzkoeffizient nach Ostwald-de Waele K_{F1} , **rechts:** Fließeigenschaftsindex n_{F1} kompletter Al_2O_3 -Beschichtungssysteme mit variierendem Al_2O_3 -Anteil von 30 Vol.-% (30) und 40 Vol.-% (40); einem veränderlichen Anteil an Methylcellulose; der Anteil an Additiven gemäß Tabelle 4.9; Anpassung der Messwerte erfolgte an das Modell von Ostwald-de Waele [239], Gleichung 11; $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$: TM-DAR; $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$: CT3000SG; $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$: CT1200SG.

Eine Zusammenfassung aller Viskositätswerte als Funktion der Prozessparameter, die in diesem Abschnitt untersucht wurden, befindet sich im Anhang [A.3.9](#), Tabelle [A.6](#).

5.2.2 Stegporosität der keramischen Schäume

Eines der Ziele der Arbeit lag in der Erhöhung der offenen Stegporosität. Deshalb war es notwendig, den Einfluss der Prozessparameter der Herstellung auf die resultierende Stegporosität der Schäume zu ermitteln. Die Stegporosität wurde mit Hilfe des Wassereindringverfahrens, siehe Abschnitt [4.4.3](#), an je mindestens 12, in Einzelfällen an bis zu 30 bezüglich Herstellung und Zusammensetzung identischen Proben ermittelt und als Mittelwert in die Auswertungen einbezogen.

Einfluss des Methylcellulose-Gehalts

Nach Ausschluss von CT1200SG als keramisches Ausgangspulver wurden die weiterführenden Arbeiten mit CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) durchgeführt. Zu Beginn wird die Wirkung des Methylcellulose-Anteils in der keramischen Dispersion auf die offene Stegporosität diskutiert.

Die Messwerte sind in [Abbildung 5.32](#) für Versuchsreihen mit unterschiedlichen Feststoff- und Methylcellulose-Anteilen sowie im Vergleich von gefrorenen (-20°C) und gefriergetrockneten und bei Raumtemperatur getrockneten (Ref) Proben dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die offene Stegporosität mit zunehmendem Feststoffgehalt bei den gefrorenen und gefriergetrockneten Proben (-20°C , offene Symbole), abnimmt, während die bei Raumtemperatur getrockneten Proben (Ref, gefüllte Symbole) kaum Veränderungen mit zunehmendem Aluminiumoxid-Anteil zeigen; siehe [Abbildung 5.32](#) von (links oben) über (rechts oben) nach (unten).

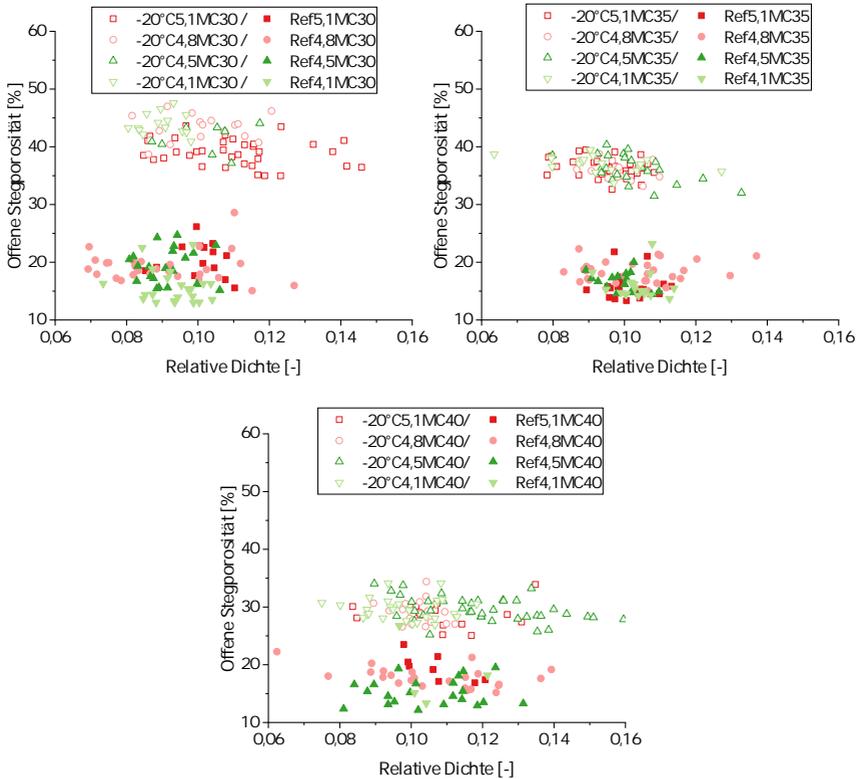


Abbildung 5.32 Vergleich der offenen Stegporosität vs. relativer Dichte von bei -20°C gefrorenen und gefriertrockneten (-20°C , offene Symbole) und bei Raumtemperatur getrockneten (Ref, gefüllte Symbole) Schäumen **oben links:** 30 Vol.-%, **oben rechts:** 35 Vol.-%, **unten:** 40 Vol.-% Feststoffanteil; Serien mit unterschiedlichem Methylcellulose-Gehalt; x Ma.-% MC30/35/40: Ma.-% Methylcellulose 30/35/40 Vol.-% Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion; alle Proben nach Sintern 1650°C .

In Abbildung 5.33 hingegen stellen die **gefüllten Symbole** den Anteil an **geschlossener Stegporosität** und die **offenen Symbole** die **offene Porosität in den Stegen** der Schaumproben dar.

Es ist erkennbar, dass die offene Stegporosität der Proben durch das Gefrieren (hier bei -20°C) und den Gefriertrocknungsprozess erhöht wird, wobei die größte Zunahme der offenen Stegporosität durch die Dispersion mit dem niedrigsten Feststoffanteil erreicht wurde. So stieg diese von durchschnittlich etwa 20% bei den Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, siehe Abbildung 5.33 (rechts) auf etwa 45%, siehe Abbildung 5.33 (links)

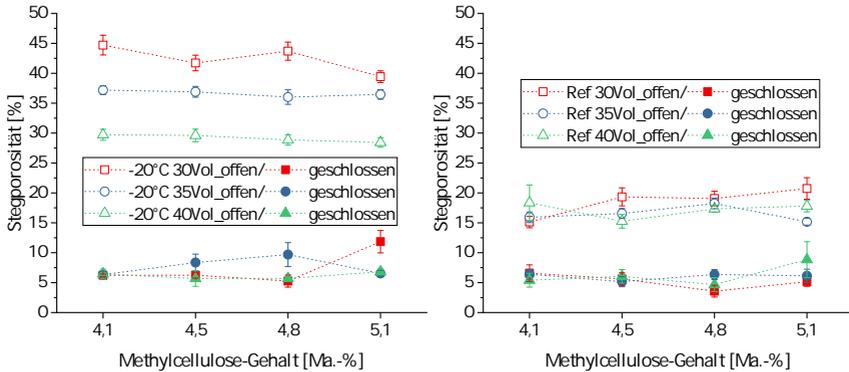


Abbildung 5.33 Offene und geschlossene Stegporosität von Proben **links**: nach Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen und **rechts**: nach Trocknung bei Raumtemperatur (Ref); beide Serien mit unterschiedlichem Methylcellulose-Gehalt; alle Proben nach Sintern bei 1650°C ; 30/35/40Vol: 30/35/40 Vol.-% Al_2O_3 (CT3000SG, $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$) in der keramischen Dispersion.

bei den Proben mit dem niedrigsten Feststoffanteil und nimmt mit zunehmendem Feststoffanteil auf etwa 28 % ab. Der Gehalt an Methylcellulose in den Dispersionen hat hier nur einen geringen Einfluss, wobei die Probenserie mit 30 Vol.-% Feststoffanteil eine Ausnahme bildet: hier steigt der Anteil an offener Stegporosität mit abnehmendem Methylcellulose-Gehalt geringfügig von 40 % bei der Probenserie mit 5,1 Ma.-% Methylcellulose auf 45 % bei der Probenserie mit 4,1 Ma.-% Methylcellulose, vgl. Abbildung 5.33 (links). Bei den Referenzproben, vgl. Abbildung 5.33 (rechts), die bei Raumtemperatur getrocknet und mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% hergestellt wurden, ist der Einfluss des Anteils an Methylcellulose auf die offene Stegporosität in umgekehrter Richtung ausgeprägt: hier sinkt der Anteil an offenen Stegporen von etwa 20 % auf etwa 15 % bei Verringerung des Methylcellulose-Gehalts von 5,1 Ma.-% auf 4,1 Ma.-%. Der Anteil an geschlossener Stegporosität bei gefrorenen und gefriergetrockneten Proben, siehe Abbildung 5.33 (links), liegt zwischen 5 % und 10 % und somit geringfügig über den Werten der bei Raumtemperatur getrockneten Proben. Für die bei Raumtemperatur getrockneten Schaumproben liegen die Unterschiede der geschlossenen Stegporosität im Bereich um 5 %; die Referenzproben weisen eine offene Porosität der Stege zwischen 15 % und 20 % auf.

Somit kann festgehalten werden, dass mit steigendem Feststoffanteil und nahezu unabhängig vom Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion die offene Stegporosität abnimmt und der Anteil an geschlossener Stegporosität nahezu konstant bleibt. Für die bei Raumtemperatur getrockneten Proben ist die offene Stegporosität bei sich veränderndem Feststoffgehalt nahezu konstant.

Variation der Gefriertemperatur

Um den Einfluss beider Gefriertemperaturen auf die Stegporosität zu ermitteln, wurden Proben mit 30 Vol.- % bis 40 Vol.- % Aluminiumoxid und einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.- % nach Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung nach dem Sintern miteinander verglichen. In Abbildung 5.34 ist der Anteil an offener und geschlossener Stegporosität in den Schaumproben bei beiden Gefriertemperaturen dargestellt. Aus Abbildung

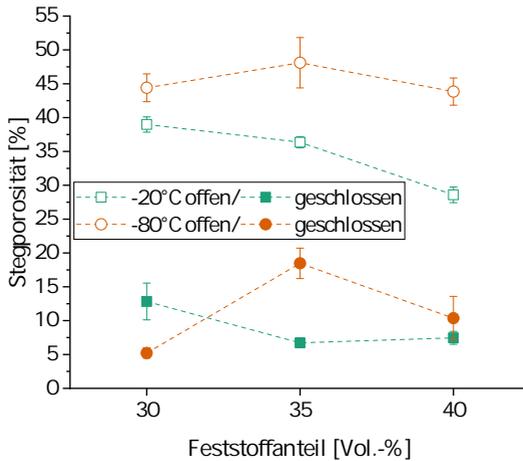


Abbildung 5.34 Offene und geschlossene Stegporosität nach Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung; einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.- % und variabler Feststoffanteile (CT3000SG, $d_{50} = 0,5\text{ }\mu\text{m}$); nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.34 wird deutlich, dass sich die offene Stegporosität mit Absenkung der Gefriertemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ von 38 % auf 45 % bei der Probenserie mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.- % erhöht. Während der Anteil der offenen Stegporosität bei den bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen Proben mit zunehmendem Feststoffanteil abnimmt, liegt die offene Stegporosität bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefroren

Proben nahezu unabhängig vom Feststoffgehalt bei etwa 45 %. Als Grund für den höheren Anteil offener Stegporen bei niedrigerer Gefriertemperatur wird die mit abnehmender Temperatur steigende Zahl an Kristallisationskeimen und eine verminderte Wachstumsrate der Eiskristalle, vgl. Abschnitt 2.5.1, angenommen.

Bei Betrachtung des Anteils geschlossener Stegporen fällt auf, dass sich vermehrt geschlossene Poren bei Proben mit mittlerem Feststoffgehalt, hier 35 Vol.-%, in der keramischen Dispersion bei niedrigerer Gefriertemperatur bildeten, diese beträgt etwa 18 %. Zur Ursache wird in Abschnitt 5.2.5 berichtet. Generell liegt der Anteil geschlossener Stegporen in einem Größenbereich von etwa 5 % bis etwa 10 % und ist somit vergleichbar mit Proben, die bei -20°C gefroren und gefriergetrocknet wurden.

Variation des keramischen Pulvers

In Abbildung 5.35 sind die Ergebnisse des Anteils an offener und geschlossener Stegporosität von Proben aus Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße, siehe Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.2, mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung (links), einem Feststoffgehalt der keramischen Dispersion von 30 Vol.-% und variierendem Methylcellulose-Anteil im Vergleich zu den Stegporositäten bei den Referenzproben (Ref) mit variierendem Feststoffanteil, in Abbildung 5.35 (rechts), die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, dargestellt. Abbildung 5.35 (links) zeigt für die Auswirkung der unterschiedlichen Al_2O_3 -Pulver auf die Stegporositäten ein differenziertes Bild: Während bei niedrigen Methylcellulose-Anteilen das Pulver mit den kleineren Partikeln, TM-DAR ($d_{50} = 100\text{ nm}$), zu einer niedrigeren offenen Stegporosität führt als das Pulver mit größeren Partikeln, CT3000SG ($d_{50} = 500\text{ nm}$), kehrt sich dieser Effekt bei hohen Methylcellulose-Gehalten um. Der Verlauf der geschlossenen Stegporosität als Funktion des Methylcellulose-Gehalts ist dem Verlauf der offenen Stegporosität jeweils gegenläufig: die geschlossene Stegporosität nimmt mit Zunahme des Methylcellulose-Anteil bei kleinerer Partikelgröße ($d_{50,\text{TM-DAR}} = 100\text{ nm}$) zu und bei größerer Partikelgröße ($d_{50,\text{CT3000SG}} = 500\text{ nm}$) ab. Im Vergleich mit den Referenzproben ergibt sich etwa eine Verdopplung der offenen Stegporosität, wobei die Proben mit 40 Vol.-% Al_2O_3 -Pulver niedrigere offene Stegporositäten aufweisen als Proben mit 30 Vol.-% Al_2O_3 -Pulver.

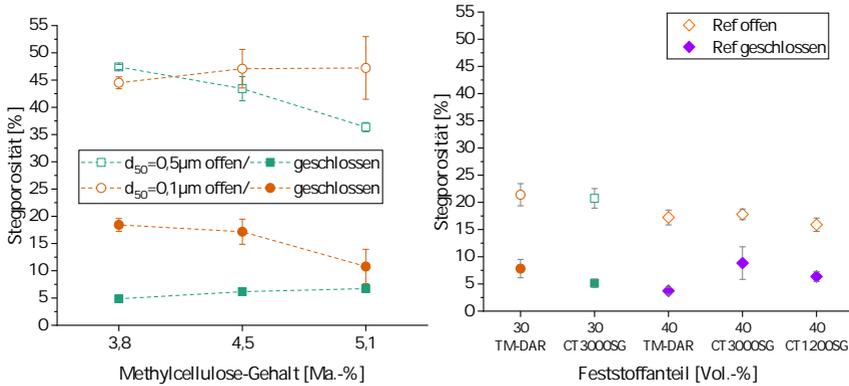


Abbildung 5.35 Offene und geschlossene Stegporosität von Proben aus Al_2O_3 -Pulvern mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung und unterschiedlichem Methylcellulose-Anteil im Beschichtungssystem; **links:** Proben nach Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt und **rechts:** Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur (Ref) mit einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.-%; nach Sintern bei 1650°C ; $d_{50} = 0,1\mu\text{m}$: TM-DAR; $d_{50} = 0,5\mu\text{m}$: CT3000SG; CT1200SG; $d_{50} = 1,3\mu\text{m}$.

Ein Einfluss der Partikelgröße auf offene und geschlossene Stegporosität ist bei den Referenzproben ebenso erkennbar, siehe Abbildung 5.35 (rechts). Der Anteil an geschlossenen Poren innerhalb der Schaumstege ist bei Verwendung des TM-DAR-Pulvers ($d_{50} = 100\text{ nm}$) höher, mit steigendem Methylcellulose-Gehalt sinkt dieser von etwa 18 % für 3,8 Ma.-% Methylcellulose auf etwa 10 % bei 5,1 Ma.-% Methylcellulose. Als Grund wurden Luft einschüsse in Form von Blasen vermutet, wie unter anderem die Untersuchung der Mikrostruktur in Abschnitt 5.2.5 zeigen wird.

Zusammenfassend wird zum Anteil der offenen und geschlossenen Porosität in den Schaumstegen als Funktion der Prozessparameter Gefriertemperatur, Aluminiumoxid-Partikelgröße, Aluminiumoxid- und Methylcellulose-Anteil folgendes festgestellt: die den gefrorenen und gefriergetrockneten Schäumen inhärente Stegporosität ist maßgeblich vom in der keramischen Dispersion befindlichen Feststoffgehalt und der Gefriertemperatur abhängig. Hierbei gilt: je höher der Feststoffgehalt und je höher die Gefriertemperatur, desto niedriger ist die offene Stegporosität der Proben; bei Proben mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% liegt die offene Stegporosität zwischen 38 %

und 47 %. Dies entspricht etwa einer Verdopplung der offenen Stegporosität im Vergleich mit den Referenzproben; deren Wert liegt bei etwa 20 %.

Weiterhin beeinflussen sowohl der Anteil an Methylcellulose und die Partikelgrößenverteilung des Keramikpulvers die Stegporosität der mit Gefrieren und Gefriertrocknen hergestellten Proben; hier bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% und mit dem Effekt der Erhöhung des Anteils offener Stegporosität bei kleiner werdender Partikelgrößenverteilung bei hohen Methylcellulose-Gehalten.

Auch die geschlossene Stegporosität wird durch die Größenverteilung der Al_2O_3 -Partikel in der keramischen Dispersion beeinflusst, und zwar steigt diese für kleiner werdende Partikelgrößen deutlich an. Die Stegporosität der Referenzproben ist nahezu unabhängig davon. Mit verringerter Partikelgröße des keramischen Pulvers wurde hier ebenfalls eine geringfügige Erhöhung der geschlossenen Stegporosität beobachtet.

Demzufolge führen folgende Prozessparameter bzw. deren Änderungen zur Erhöhung der offenen Stegporosität:

- niedrige Gefriertemperatur,
- niedriger Feststoffanteil der Dispersion,
- kleine Partikel des keramischen Pulver und
- niedriger Gehalt an Methylcellulose in der Dispersion (bei Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt).

Eine Zusammenfassung aller Porositätswerte als Funktion der Prozessparameter, die in diesem Abschnitt untersucht wurden, befindet sich im Anhang [A.3.9](#) in den Tabellen [A.7](#) bis [A.9](#).

5.2.3 Steglamellenbreiten, Fenster- und Zellgrößenverteilung der keramischen Schäume

Neben dem Feststoffgehalt sollte vor allem der Gehalt an Methylcellulose im Beschichtungssystem die Stegdicken-, Fenster- und Zellgrößenverteilung der Schäume beeinflussen. Dafür wurden gefrorene und gefriergetrocknete Schäume und Referenzschäume mikrocomputertomographisch (μ -CT) untersucht, bezüglich der Größenverteilung dieser Strukturelemente charakterisiert und miteinander verglichen; es wurden komplette Schaumproben und Einzelstege charakterisiert. Die nach Rekonstruktion der μ -CT-Datensätze

erhaltenen Schaumstrukturen mit ihren Strukturelementen sind in Abbildung 5.36 für eine Schaumstruktur, wie sie für gefrorene, gefriergetrocknete und gesinterte Schäume typisch ist, siehe Abbildung 5.36 (links), und wie sie für bei Raumtemperatur getrocknete Schäume typisch ist, siehe Abbildung 5.36 (rechts), dargestellt. Es handelt sich um Schaumproben mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% und einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.-%; das Gefrieren des stegporösen Schaums erfolgte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Vergleich bei-

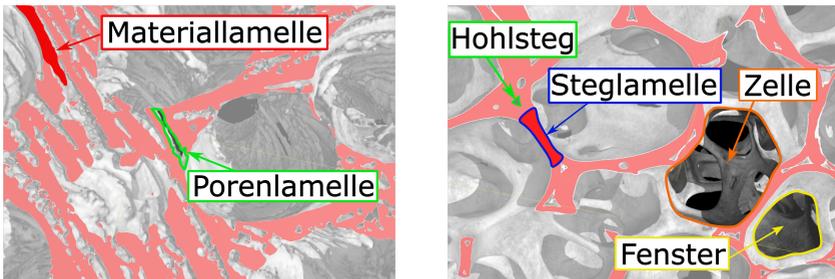


Abbildung 5.36 Detailillustration der μ -CT-Rekonstruktion eines bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten Schaums (30 Vol.-% Al_2O_3 , 5,1 Ma.-% Methylcellulose), **links** und seines bei Raumtemperatur getrockneten Referenz-Pendants, **rechts**; beide Schäume nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

der Schäume fällt die Referenzprobe, siehe Abbildung 5.36 (rechts), durch dünnere Stege und größere Schaumzelldurchmesser auf. Dieses qualitative Merkmal wird durch die nachgelagerten Analysen der μ -CT-Daten zur Charakterisierung der Strukturelemente quantitativ bestätigt. Im folgenden werden der Einfluss des Methylcellulose-Anteils und der Gefriertemperatur diskutiert. Die graphischen Darstellungen der Messdaten sind im Anhang A.3.3 in den Abbildungen A.11 bis A.14 zu finden.

Variation des Methylcellulose-Gehalts

In Abbildung 5.37 sind die Größen der unterschiedlichen Strukturelemente der Schäume nach Rekonstruktion und Analyse der μ -CT-Daten; zu den μ -CT-Einstellungen und Analysealgorithmen, vgl. Abschnitt 4.4.4; dargestellt. Abbildung 5.37 (links) zeigt die Verteilung der Steglamellenbreiten, vergleiche auch Abbildung 2.4 in Abschnitt 2.4.1, für Proben mit drei unterschiedlichen Aluminiumoxid-Anteilen (30 Vol.-%, 35 Vol.-% und 40 Vol.-%), einem Methylcellulose-Gehalt von 5,1 Ma.-% für bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und

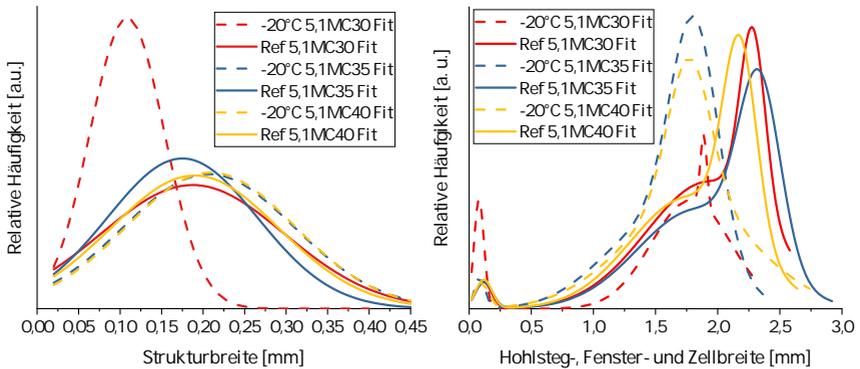


Abbildung 5.37 Gauß-Anpassungen (Fit) der μ -CT-Messwerte aus ganzen Schäumen mit (-20°C) und ohne (Ref) Poren durch Gefrieren Gefriertrocknung von **links:** Steglamellenbreite und **rechts:** Hohlsteg-, Fenster- sowie Zellgröße; Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose, 30/35/40: 30/35/40 Vol.- % Feststoffgehalt.

gefriergetrockneten Proben, je nach Sintern bei 1650°C . Während sich bei den bei Raumtemperatur getrockneten Proben und den gefrorenen und gefriergetrockneten Proben mit 35 Vol.- % und 40 Vol.- % Aluminiumoxid-Anteil eine je ähnliche Verteilung der Steglamellenbreite ergibt, ist bei der gefriergetrockneten Probe mit 30 Vol.- % eine Verschiebung dieser Größe hin zu deutlich kleineren Werten zu verzeichnen. Die Ursache dafür liegt in den größeren Stegporen dieser Probe: Die kleineren Poren der gefrorenen und gefriergetrockneten Proben mit den höheren Aluminiumoxid-Gehalten wurden mit den μ -CT-Messungen nicht mehr aufgelöst, folglich werden die Steglamellen undifferenziert bzgl. Porosität und Material erfasst; bei der Probe mit den größeren Poren, 30 Vol.- %, gefroren bei -20°C und gefriergetrocknet, erfolgt hingegen eine Differenzierung und somit Erfassung der Materiallamellen von den Poren getrennt. Um bei den anderen Proben ebenso eine Differenzierung zu erreichen, wurden einzelne Stege computertomographisch analysiert.

In Abbildung 5.37 (rechts) sind die Verteilungen der Hohlstegporen, der Zellfenster und der Zelldurchmesser der Schäume dargestellt. Die Peaks bei etwa 0,1 mm repräsentieren dabei die Poren der Hohlstege, die bei den gefrorenen und gefriergetrockneten Proben entsprechend ihrer höheren Peakin-

tensität einen größeren Anteil aufweisen und mit einer Peakmaximumlage von 0,08 mm etwas kleiner sind als die Poren bei der bei Raumtemperatur getrockneten Referenzproben. Die Fenster der Schaumzellen sind als Schulter links der Peaks der Schaumzellen sichtbar, wobei die Maxima der Schaumzellen selbst zwischen 2,0 mm und 2,5 mm für die bei Raumtemperatur getrockneten und bei etwa 1,7 mm für die gefrorenen und gefriergetrockneten Proben liegen. In Abbildung 5.38 (links) sind die Verteilungen

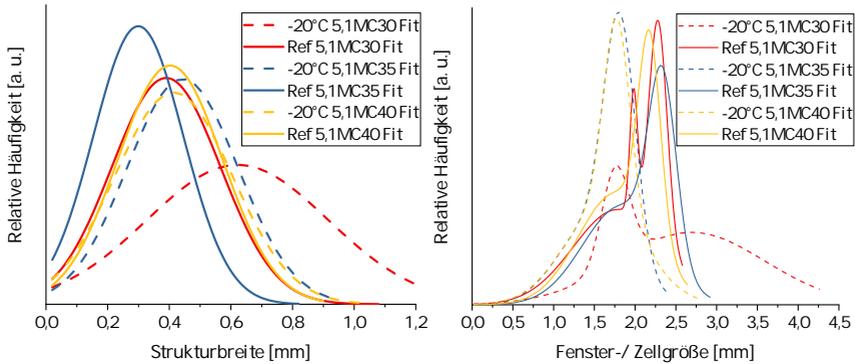


Abbildung 5.38 Gauß-Anpassungen (Fit) der μ -CT-Messwerte aus ganzen Schäumen mit (-20°C) und ohne (Ref) Poren durch Gefrieren und Gefriertrocknung von **links:** Steglamellenbreite und **rechts:** Fenster- sowie Zellgröße; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose, 30/35/40: 30/35/40 Vol.- % Feststoffgehalt.

der Steglamellenbreiten der bei Raumtemperatur getrockneten und der bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten Proben nach Sintern bei 1650°C dargestellt. Im Vergleich der beiden Probenserien sind die Steglamellen der bei Raumtemperatur getrockneten Proben kleiner als die der bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten Proben. Dies ist auf das größere Volumen des Beschichtungsschlickers nach dem Gefrieren zurückzuführen: In die Steglamellen wird neben dem Feststoff Aluminiumoxid auch Wasser (Eis) und Verdicker eingelagert, was einerseits zur Ausbildung der lamellar-porösen Struktur der Steglamellen bzw. Stege führt, siehe auch Abbildung 5.36 (links), andererseits ein höheres Stegvolumen ergibt als bei Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Der größte Effekt ist bei der Probe mit 30 Vol.- % Al_2O_3 -Pulver zu beobachten; diese weist folglich die größten

Steglamellen auf.

In Abbildung 5.38 (rechts) sind die Verteilungen der Zellfenster und der Zelldurchmesser der Schäume dargestellt. Die Peaks bei etwa 0,1 mm sind, wie in Abbildung 5.37 (rechts), nun nicht mehr zu sehen, da die Poren durch Gefrieren und Gefriertrocknen, aber auch die Kavitäten durch die Hohlstegge, nicht Bestandteil der Strukturgrößen bei der Messung waren. Auch hier sind die Fenster der Schaumzellen als Schulter links der Peaks der Schaumzellen sichtbar, wobei die Maxima der Schaumzellen unverändert zwischen 2,0 mm und 2,5 mm für die bei Raumtemperatur getrockneten und bei etwa 1,7 mm für die gefrorenen und gefriergetrockneten Proben sichtbar werden. Abbildung 5.39 zeigt Maxima und Abweichungen der durch Gaußanpassung ermittelten Größenverteilungen aus Daten, die in Abbildung A.13 (Steglamellen) und in Abbildung A.14 (Hohlsteg-, Fenster- und Zellgröße) in Anhang A.3.3 von Ergebnissen aus μ -CT-Messungen kompletter Schaumproben zu finden sind; es wurde der Einfluss des Methylcellulose-Anteils auf bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorene und gefriergetrocknete und von bei Raumtemperatur getrockneten Schäumen nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ verglichen. Die Maxima

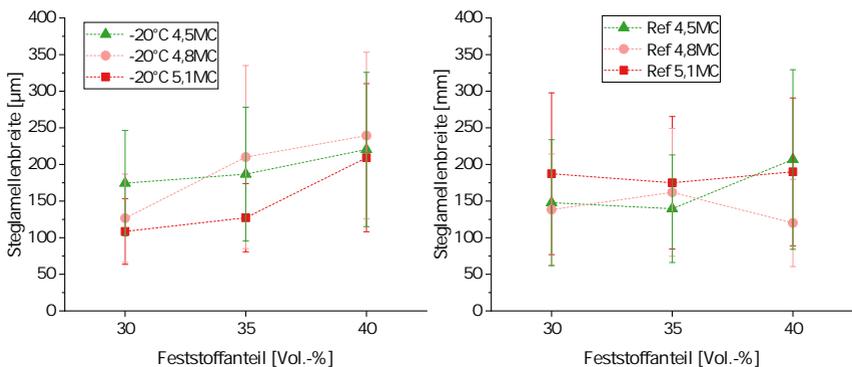


Abbildung 5.39 Maxima und Abweichungen der Gauß-Verteilungen der Steglamellenbreite aus μ -CT-Daten von kompletten **links**: bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten und **rechts**: bei Raumtemperatur getrockneten Schäumen, die Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 4,5/4,8/5,1MC: 4,5/4,8/5,1 Ma.- % Methylcellulose; nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

der Steglamellenbreite zeigen für Proben nach Gefrieren und Gefriertrocknung, siehe Abbildung 5.39 (links), eine proportionale Abhängigkeit vom

Feststoffgehalt, dies ist bei den Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, nicht der Fall, siehe Abbildung 5.39 (rechts). Ein detaillierter Vergleich der Maxima von Steglamellenbreiten bezüglich des Feststoffanteils der keramischen Dispersion, siehe Abbildung 5.39 (links), zeigt, dass deren Breite für die gewählten Anteile an Methylcellulose von etwa 150 μm auf etwa 220 μm steigt. Bei Betrachtung der Steglamellenbreite von Schäumen, die bei -20°C gefroren und gefriergetrocknet wurden, fällt weiterhin auf, dass es bei Verringerung des Anteils an Methylcellulose in der keramischen Dispersion mit verringertem Feststoffgehalt (30 Vol.-% und 35 Vol.-%) zu einer Verbreiterung der Steglamellen kommt. Bei maximalem Feststoffgehalt ist dies nicht der Fall, dort bleibt die Breite nahezu konstant bei etwa 220 μm , siehe auch Anhang A.3.3, bspw. Abbildung A.13.

Für die bei Raumtemperatur getrockneten Referenzproben, siehe auch Abbildung 5.39 (rechts), kann dies nur für den niedrigsten Anteil an Methylcellulose (4,5 Ma.-%) beobachtet werden, hier ist eine Steigerung von etwa 150 μm auf etwa 220 μm erkennbar. Bei den Proben mit 5,1 Ma.-% und 4,8 Ma.-% Methylcellulose bleibt die Steglamellendicke annähernd konstant, etwa 190 μm für 5,1 Ma.-% Methylcellulose bei allen Feststoffgehalten; oder die Steglamellenbreite nimmt für einen Methylcellulose-Gehalt von 4,8 Ma.-% von etwa 150 μm für Feststoffgehalte von 30 Vol.-% und 35 Vol.-% auf etwa 110 μm für einen Feststoffgehalt von 40 Vol.-% ab, siehe auch Abbildung ?? (Mitte) in Anhang A.3.3.

In Abbildung 5.40 sind die Maxima und Abweichungen der Gaußanpassungen von Zelldurchmessern, dargestellt. Die Messdaten sind in Abbildung A.14 in Anhang A.3.3 zu finden. Da die Zellgrößen beim Replika-Verfahren durch die Dimensionen der PU-Templatzellen vorgezeichnet sind, ist es naheliegend, dass diese in erster Näherung im gleichen Größenbereich für beide Schaumherstellungsrouten liegen, siehe Abschnitt 2.4.1, wie in Abbildung 5.40 gezeigt (etwa 1,5 mm bis 3 mm). Die Zellgrößen der Proben mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen, siehe Abbildung 5.40 (links), liegen in einem sehr engen Größenverteilungsbereich mit einem Maximum um 1,8 mm und sind nahezu unabhängig von Feststoff- wie auch Methylcellulose-Anteil im Beschichtungssystem. Ausnahmen bilden die Proben mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.-%. Diese zeigen eine Abnahme der Zellgröße mit

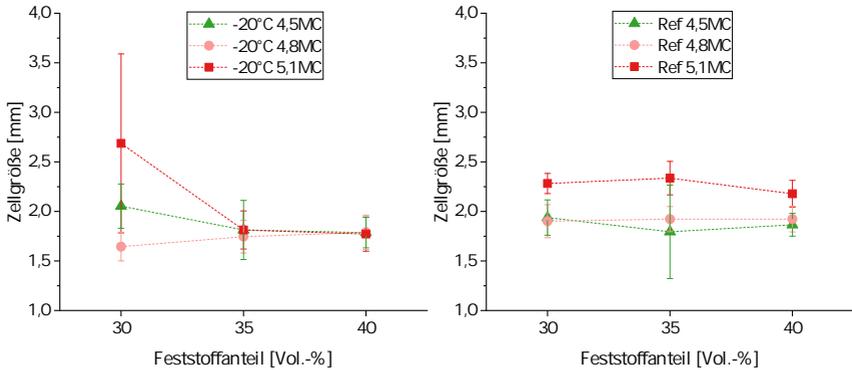


Abbildung 5.40 Maxima und Abweichungen der Gauß-Verteilungen der aus μ -CT-Daten errechneten Zelldurchmesser kompletter Schäume mit Differenzierung zwischen Material und Porosität; **links:** bei -20°C gefrorene und gefriergetrocknete Schäume; **rechts:** bei Raumtemperatur getrocknete Schäume; die Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 4,5/4,8/5,1MC: 4,5/4,8/5,1 Ma.-% Methylcellulose; beide Serien nach Sintern bei 1650°C .

sinkendem Anteil an Methylcellulose und zum Teil große Abweichungen, insbesondere für den höchsten Methylcellulose-Gehalt. Die Werte schwanken zwischen etwa 1,4 mm für den niedrigsten Anteil an Methylcellulose bis etwa 2,7 mm für den höchsten Methylcellulose-Gehalt. Dahingegen ist die Größe der Schaumzellen bei den Referenzproben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, siehe Abbildung 5.40 (rechts), abhängig vom Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion, jedoch nicht vom Feststoffgehalt. So nimmt deren Durchmesser bei sinkendem Gehalt an Methylcellulose von etwa 2,3 mm auf etwa 1,8 mm ab.

Zusammenfassend zeigen sich für bei -20°C gefrorene und gefriergetrocknete Schäume im Vergleich mit bei Raumtemperatur getrockneten und gesinterten Schäumen kleinere Zelldurchmesser, insbesondere bei maximalem Gehalt an Methylcellulose, Ausnahme zeigen hier die Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt.

Variation der Gefriertemperatur

In Abbildung 5.41 sind die Maxima der Steglamellenbreiten (links) wie auch Zellgrößen (rechts) von Schäumen mit verringerter Gefriertempera-

tur (-80°C) im Vergleich mit Proben, die bei -20°C gefroren und jeweils gefriergetrocknet wurden, gezeigt.

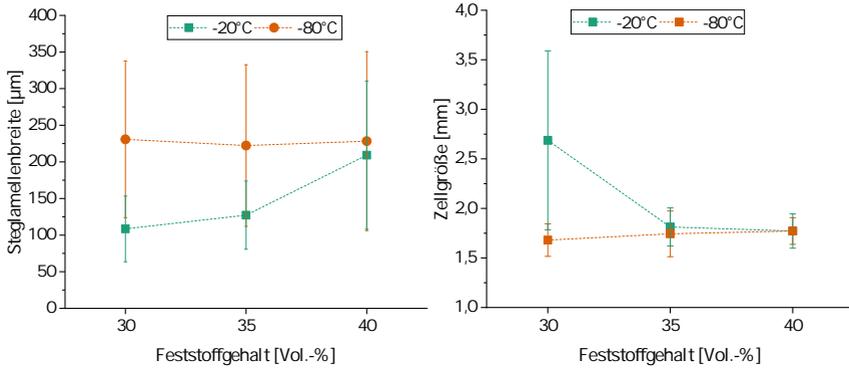


Abbildung 5.41 Maxima und Abweichungen der Gauß-Verteilungen von aus μ -CT-Daten errechneten Steglamellenbreiten (**links**) und Zelldurchmessern (**rechts**) gefrorener, gefriergetrockneter und gesinterter Schäume mit Betrachtung der Stegporosität; die Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C , -80°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung, Methylcellulose-Gehalt: 5,1 Ma.- %; Gefriertemperatur: -20°C und -80°C ; alle Serien nach Sintern bei 1650°C .

In Abbildung 5.41 (links) ist zu erkennen, dass sich die Steglamellenbreite durch das Verringern der Gefriertemperatur für gefrorene und gefriergetrocknete Proben mit 30 Vol.-% und 35 Vol.-% Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion verändert. Die bei -20°C gefrorenen Schaumproben, siehe Abbildung 5.41 (links), weisen eine geringere Steglamellenbreite, siehe auch Anhang A.3.3, Abbildung A.13, durch die ausreichend großen und offensichtlich durch das μ -CT als Poren erkannte Steglamellenporen auf. Die Steglamellenbreiten der Proben mit einem höheren Feststoffgehalt von 40 Vol.-%, siehe auch Anhang A.3.3, Abbildung A.13, und der bei -80°C gefrorenen Proben waren nicht voneinander unterscheidbar. Nach Abbildung 5.41 (links) liegt die Breite der Steglamellen für Proben mit einer Gefriertemperatur -80°C bei etwa $230\ \mu\text{m}$, wobei die Abweichung der Gaußanpassung vergleichsweise hoch ausfällt.

Bezüglich der Zellgrößenverteilung gibt es kaum einen Unterschied in Bezug auf die Gefriertemperatur. So ist deren Maximum verglichen mit der bei -20°C gefrorenen Probe, siehe Abbildung 5.41 (rechts), für einen Feststoffgehalt von 30 Vol.-% in der keramischen Dispersion mit etwa $2,2\ \text{mm}$

zwar geringer, aber für alle Feststoffgehalte nahezu gleichbleibend bei etwa 1,8 mm (-80°C). Die $\mu\text{-CT}$ -Messdaten sind in Abbildung A.18 in Anhang A.3.3 für die bei -80°C gefrorenen und gefriergetrockneten Proben gezeigt.

5.2.4 Dickenverteilung von lamellaren Poren und Materiallamellen bei gefrorenen, gefriergetrockneten und gesinterten keramischen Schäumen

Die Untersuchung der Dickenverteilung von lamellaren Poren und Materiallamellen wurde an Bruchstücken und Einzelstegen durchgeführt, da eine verringerte Voxelgröße zu höheren Auflösungen der $\mu\text{-CT}$ -Messungen führt. Abbildung 5.42 zeigt beispielhaft den Vergleich einer 3D-Rekonstruktion mit einer Voxelgröße von $10\ \mu\text{m}^3$ (links) im Vergleich zu einer Voxelgröße von $3,5\ \mu\text{m}^3$ (rechts).

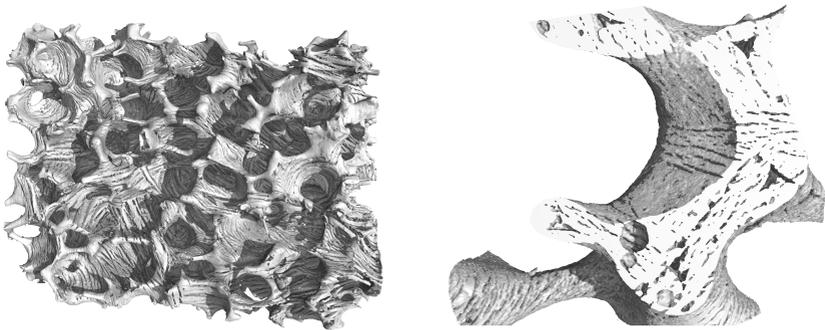


Abbildung 5.42 3D-Rekonstruktion einer bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten, 30 Vol.-% Aluminiumoxid-Pulver und 5,1 Ma.-% Methylcellulose enthaltenden Probe mit einer Voxelgröße von links: $10\ \mu\text{m}^3$ und rechts: $3,5\ \mu\text{m}^3$.

Während es anhand von Messungen kompletter Schäume mit einer Voxelgröße von $10\ \mu\text{m}^3$ möglich ist, Steglamellenbreite, Hohlsteg-, Fenster- und Zellgrößenverteilung zu ermitteln, siehe Abschnitt 5.2.3, erlaubt die Einstellung einer Voxelgröße von $3,5\ \mu\text{m}^3$, siehe Abbildung 5.42 (rechts), die Ermittlung der Dicke von Material- und Porenlamellen, siehe Abbildung 5.36 (links).

Die Dicke der sich bildenden **Poren und Material-(Al_2O_3)-lamellen**

sollte erwartungsgemäß von den variierten Prozessparametern Gefriertemperatur, Feststoffgehalt und Methylcellulose-Gehalt, wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, abhängen.

Einfluss der Methylcellulose-Anteile auf die Poren- und Al_2O_3 -Lamellendicke

In Abbildung 5.43 sind die Maxima und Abweichungen von Material- (links) und Porenlamellendicke (rechts) von bei $-20^\circ C$ gefrorenen, gefriergetrockneten und gesinterten Schäumen dargestellt, vgl. auch Anhang A.3.4, Abbildung A.19 und Abbildung A.20. Die Verbreiterung der Materiallamellen mit

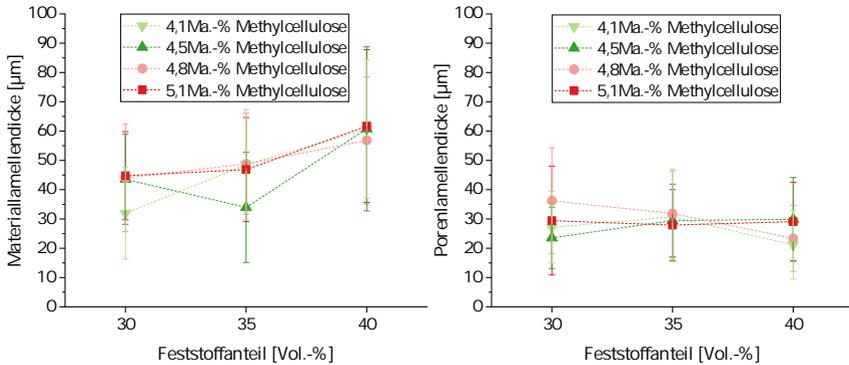


Abbildung 5.43 Maxima und Abweichungen der Gauß-Verteilungen aus μ -CT-Daten ermittelte Materiallamellen- (**links**) und Porenlamellendicken (**rechts**) von bei $-20^\circ C$ gefrorenen, gefriergetrockneten und gesinterten Schäumen; Messungen an Bruchstücken und Stegen, variiertes Methylcellulose- und Feststoffanteil.

steigendem Feststoffgehalt ist klar erkennbar; der Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion hingegen übt einen deutlich geringeren Einfluss auf die Dickenverteilungen aus. Die Dicke der Materiallamellen steigt mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt von etwa $30\ \mu m$ bis $45\ \mu m$ bei Schäumen mit 30 Vol.-% Aluminiumoxid auf etwa $60\ \mu m$ bei einem Al_2O_3 -Anteil von 40 Vol.-% an.

Für die Dicke der Porenlamellen, siehe Abbildung 5.43 (rechts), zeigt sich eine geringfügige Schwankung beim Vergleich der Probenserien, welche zwischen etwa $25\ \mu m$ und etwa $38\ \mu m$ liegt, wobei die Proben mit dem geringsten Feststoffanteil die größte Schwankungsbreite aufweisen. Darüber hinaus

scheint die Dicke der Porenlamellen jedoch keinem eindeutigen Trend zu folgen. Auch bezüglich der Probenserien gleichen Feststoffgehalts lässt sich keine direkte Abhängigkeit erkennen.

Um die Porendurchmesser exakter messen zu können, wurden diese mittels Quecksilber (Hg)-Intrusion bestimmt, siehe Anhang A.3.4, Abbildung A.21, jedoch nur für Proben mit dem niedrigsten und dem höchsten Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion (4,1 Ma.- % und 5,1 Ma.- %). Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 5.44 die Maxima der Verteilungen aus Hg-Intrusion und die Maxima der Porenlamellenverteilung aus μ -CT-Untersuchungen, siehe Abbildung 5.43, gemeinsam dargestellt. Die Dicke der Porenlamellen zeigt bei beiden Gehalten an Me-

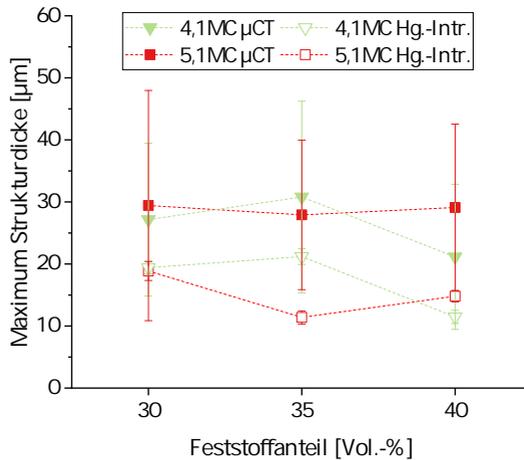


Abbildung 5.44 Vergleich der Maxima der Gauß-Verteilungen von μ -CT-Untersuchungen und Hg-Intrusion zur Ermittlung der Porengrößen von Proben mit variiertem Methylcellulose- und Feststoffanteil; gefroren bei -20°C , gefriertrocknet und gesintert bei 1650°C ; 4,1/5,1MC: 4,1/5,1 Ma.- % Methylcellulose.

thylcellulose; 4,1 Ma.- % und 5,1 Ma.- %; Abbildung 5.44, den gleichen Verlauf bezüglich des Feststoffgehalts für die beiden Porenerfassungsmethoden (μ -CT und Hg-Intrusion), jedoch wird die Dicke der Porenlamellen durch das μ -CT scheinbar geringfügig überschätzt. So bleibt die Dicke der Porenlamellen bei einem Methylcellulose-Gehalt von 5,1 Ma.- % fast unabhängig vom Feststoffgehalt mit etwa $30\ \mu\text{m}$ nach μ -CT und etwa $20\ \mu\text{m}$ nach Hg-Intrusions-Datenauswertung nahezu konstant, wobei mittels Hg-Intrusion

eine leichte Reduzierung des mittleren Porenöffnungsdurchmessers bei den Proben mit 35 Vol.-% Feststoffgehalt auf etwa 10 μm gemessen wurde.

Für den geringeren Anteil an Methylcellulose von 4,1 Ma.-% zeigt sich eine leichte Abhängigkeit der Porenlamellendicke vom Feststoffgehalt, aber die gleiche Diskrepanz bezüglich der beiden Messmethoden. Für Proben mit 30 Vol.-% und 35 Vol.-% Feststoffgehalt zeigt die μ -CT-Messung wieder ähnliche Porenlamellendicken von etwa 30 μm , die Messung mittels Hg-Intrusion ergab einen mittleren Porenöffnungsdurchmesser von etwa 20 μm ; bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% zeigte sich mit beiden Methoden eine Reduzierung der Porenlamellendicken auf 20 μm (μ -CT) bzw. 10 μm (Hg-Intrusion).

Zur Überprüfung der Porengrößenverteilung in einem Keramikschaum mit größeren Abmessungen (50 x 20 x 50) mm^3 wurden die Porenöffnungsdurchmesser mittels Hg-Intrusion wie auch die lamellaren Porendicken mittels μ -CT an einer bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten Probe mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% bestimmt. Eine fotografische Abbildung mit markierten Messbereichen wie auch die Messergebnisse sind im Anhang [A.3.5](#) in [Abbildung A.24](#) und in [Abbildung A.25](#) gezeigt. Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Porenstrukturen durch das Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen auch in einem größeren Probenvolumen produziert werden können, ohne dass die Porendicken signifikanten Schwankungen unterliegen.

Erniedrigung der Gefriertemperatur auf -80°C

Durch Absenken der Temperatur des Gefrierprozesses auf -80°C wurde eine Hemmung des Eiskristallwachstums und damit einhergehend eine Verkleinerung der Strukturgrößen in den Stegen erwartet, vgl. Abschnitt [2.5.1](#). Es wurden Poren- und Materiallamellendicken mittels μ -CT und Porenlamellendicken mittels Hg-Intrusion bestimmt und mit den Ergebnissen aus der μ -CT-Messung verglichen, siehe auch [Abbildung A.22](#) und [Abbildung A.23](#) (links) in [Anhang A.3.4](#). In [Abbildung 5.45](#) ist deutlich erkennbar, dass die Verringerung der Gefriertemperatur auf -80°C zu einer Reduzierung der Porenlamellendicke führt. Die Porengröße beträgt unabhängig vom Feststoffgehalt der Dispersion etwa 3 μm bis 4 μm .

Die Dicke der Materiallamellen liegt hingegen für Proben mit einem Fest-

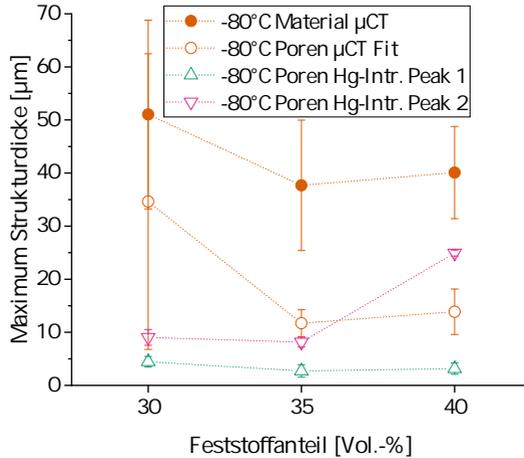


Abbildung 5.45 Vergleich der Maxima der Gaußanpassung von μ -CT-Untersuchungen und Hg-Intrusion zur Ermittlung der Porengrößen von Proben mit einem Methylcellulose-Gehalt von 5,1 Ma.-% und variiertem Feststoffanteil; gefroren bei -80°C , gefriertrocknet und gesintert bei 1650°C .

stoffgehalt von 30 Vol.-% in einem Größenbereich zwischen $50\ \mu\text{m}$ und $40\ \mu\text{m}$ bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-%.

Einfluss der Partikelgröße auf die Poren- und Materiallamellendicke

Ergänzend zu den Untersuchungen mit dem Ausgangspulver CT3000SG, $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$, wurde der Einfluss von nanoskaligen Keramikpartikeln auf die Lamellenstruktur in den Stegen untersucht. Dazu wurde das Ausgangspulver TM-DAR mit $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$ herangezogen, vgl. auch Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.2. Die Größenverteilungen von Poren- und Materiallamellen sind in Abbildung 5.46 als Funktion des Anteils von TM-DAR im Beschichtungsschlicker dargestellt. Weitere Ergebnisse sind im Anhang A.3.4 in Abbildung A.23 (rechts) zu finden. Aus Abbildung 5.46 wird ersichtlich, dass sich bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-% drei unterscheidbare Porengrößen ausbilden, diese haben einen Öffnungsdurchmesser von etwa $13\ \mu\text{m}$, etwa $20\ \mu\text{m}$ und etwa $35\ \mu\text{m}$. Die Poren mit einem Öffnungsdurchmesser von $35\ \mu\text{m}$ wurden in Kombination mit lichtmikroskopischen Aufnahmen auf die Bildung von Blasen zurückgeführt, siehe auch Abschnitt 5.2.5. Bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% nimmt die Porengröße auf etwa $10\ \mu\text{m}$ (Hg-Intrusion) bzw. etwa $20\ \mu\text{m}$ (μ -CT-Messung) ab.

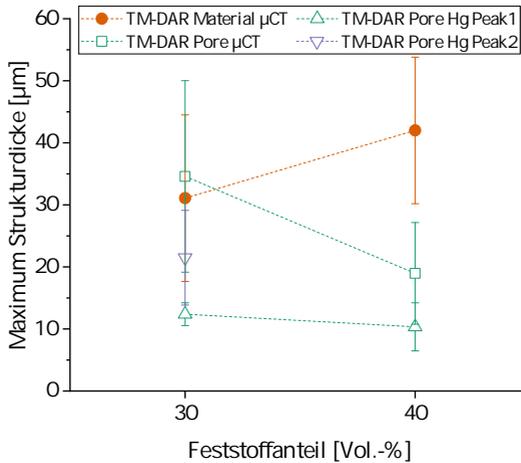


Abbildung 5.46 Maxima und Abweichungen von Materiallamellendicke und Porengröße von Proben mit unterschiedlichen TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$)-Feststoffgehalten, gefroren bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, gefriertrocknet und gesintert, Strukturgrößenermittlung mittels $\mu\text{-CT}$ und mittels Hg-Intrusion; 5,1 Ma.- % Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Dicke der Materiallamellen ist bei Verwendung des TM-DAR-Pulvers bei 30 Vol.- % Feststoffgehalt im Vergleich zum CT3000SG-Pulver etwas verringert (von etwa $46 \mu\text{m}$ auf etwa $32 \mu\text{m}$). Bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.- % beträgt die Materiallamellendicke etwa $32 \mu\text{m}$. Daraus wurde geschlossen, dass bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.- % des keramischen Pulvers TM-DAR, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$, dünnere und in Bezug auf ihre Anzahl mehr Lamellen entstehen, was eine höhere offene Stegporosität, vgl. Abschnitt 5.2.2, erklärt.

Der Einfluss der Prozessparameter Feststoffanteil, Verdickeranteil, Gefrier-temperatur und Partikelgröße auf Poren- und Materiallamellendicke lässt sich wie folgt zusammenfassen: Den größten Einfluss übt die Gefrier-temperatur auf die Stegstrukturgrößen aus. Je niedriger die Gefrier-temperatur ist, desto kleiner sind die Porenlamellendicken. Etwas weniger stark ausgeprägt ist der Einfluss des Feststoffanteils. Während ein Anteil von 30 Vol.- % zu größeren Porenlamellen und kleineren Materiallamellen führt, sind Porenlamellendicken bei Feststoffgehalten von 40 Vol.- % kleiner und Materiallamellendicken größer als diese bei 30 Vol.- %. Die Partikelgröße des Pulvers übt den geringsten Einfluss auf die Strukturgrößen aus. Mit TM-DAR entstan-

den kleinere, mit CT3000SG entstanden größere Poren- und Materiallamellendicken; die d_{50} -Werte betragen für TM-DAR 0,1 μm und für CT3000SG 0,5 μm . Als herausfordernd zeigte sich die Strukturelementeanalyse für die bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten Proben, da sich in den Stegen zusätzlich Luftblasen bildeten. Die Einflüsse der Prozessparameter auf die Strukturgrößen Poren- und Materiallamellendicke der Schaumstege ist in Abbildung 5.63 zusammenfassend dargestellt.

5.2.5 Mikrostrukturuntersuchung der keramischen Schäume mittels REM und Lichtmikroskop

Ergänzend zur Mikrostrukturcharakterisierung mittels μ -CT und nachgelagerter Auswerteverfahren und Hg-Intrusion wurden die direkten bildgebenden Verfahren Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie, überwiegend an eingebetteten, geschliffenen und polierten Proben, eingesetzt. Nachfolgend sind typische Mikrostrukturen der verschiedenen Probenserien beispielhaft dargestellt und zu den Herstellungsparametern in Bezug gesetzt.

Einfluss des Methylcellulose-Gehalts

Abbildung 5.47 zeigt lichtmikroskopische Abbildungen von Proben mit unterschiedlichem Methylcellulose-Gehalt; einfrieren erfolgte bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, der Anteil des CT3000SG-Pulvers betrug 30 Vol.-%. Es ist zu erkennen, dass bei höherem Methylcellulose-Anteil die Dicke der Materiallamellen teilweise zu- und die Dicke der Porenlamellen abnimmt. Darüber hinaus ist bei beiden Proben erkennbar, dass sich die Lamellen durch die Stege hindurchziehen und somit Zugang zum Inneren der Stege ermöglichen. Bei Erhöhung des Feststoffanteils werden die Strukturgrößen, insbesondere die Porenlamellen, kleiner. Weitere Abbildungen sind in Anhang A.3.6, Abbildung A.26 und Abbildung A.27, zu finden.

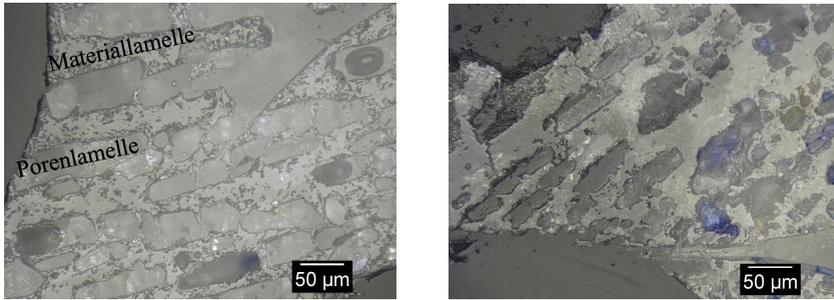


Abbildung 5.47 Lichtmikroskopische Aufnahmen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumproben gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriertrocknet, 30 Vol.-% Feststoffgehalt, unterschiedliche Methylcellulose-Gehalte, beide bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert; **links:** 5,1 Ma.-% Methylcellulose; **rechts:** 4,5 Ma.-% Methylcellulose; matte Bildbereiche: Al_2O_3 , glänzende Bildbereiche: Poren.

Einfluss der Gefriertemperatur

Die Hohlsteg-Mikrostruktur für zwei bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorene Proben ist beispielhaft in Abbildung 5.48 dargestellt. Die lichtmikroskopischen Abbildungen bestätigen die Befunde der μ -CT- und der Hg-Intrusions-Untersuchungen: Es bilden sich dünnere Poren- und Materiallamellen aus; mit Tendenz zur Dendritenausbildung, vgl. mit Abbildung 5.47. Im Vergleich beider Proben, einmal mit 30 Vol.-% und einmal mit 35 Vol.-% Feststoffgehalt, beides mit CT3000SG und 5,1 Ma.-% Methylcellulose als Verdicker, ist bei der Probe mit höherem Feststoffgehalt (rechts) zu erkennen, dass sich die Porenlamellendicken verkleinerten und die Materiallamellendicken vergrößerten im Vergleich zur Probe mit 30 Vol.-% Feststoffanteil (links). Weiterhin ist in Abbildung 5.48 (rechts) im oberen Bildbereich ein Hohlraum mit rundlicher Form zu erkennen, welcher auf einen Lufteinschluss zurückgeführt wurde. Bruchflächen von Schäumen beider Probenserien wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und sind in Abbildung 5.49 dargestellt. In Abbildung 5.49 (oben links) ist die lamellare Struktur im Wechsel von Poren und Material gut erkennbar, die höhere Auflösung in Abbildung 5.49 (oben rechts) lässt die Poreneingänge erkennen, beide Proben mit 30 Vol.-% Feststoffanteil. Abbildung 5.49 (unten links) zeigt die Bruchfläche eines Steges und Abbildung 5.49 (unten rechts) bestätigt die hohe Porosität der Probe; beide Abbildungen zeigen Proben mit 35 Vol.-% Feststoffanteil.

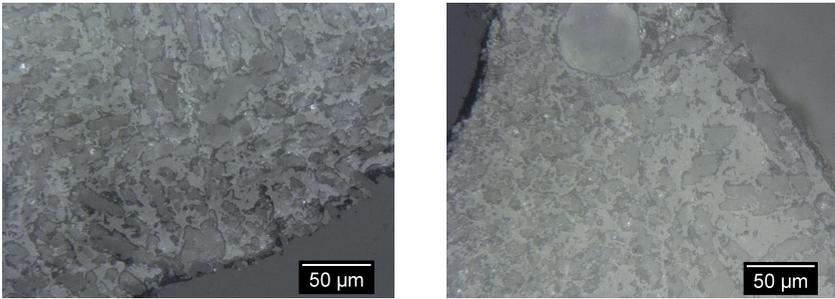


Abbildung 5.48 Lichtmikroskopische Aufnahmen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumproben mit einem Methylcellulose-Gehalt von 5,1 Ma.-% nach Gefrieren bei -80°C , Gefriertrocknen und Sintern bei 1650°C ; **links:** 30 Vol.-% und **rechts:** 35 Vol.-% Feststoffgehalt.

Einfluss der Partikelgröße des keramischen Pulvers

Zum Vergleich mit Proben aus CT3000SG- Al_2O_3 -Pulver ($d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$), siehe Abbildung 5.47 (links), sind in Abbildung 5.50 Proben aus TM-DAR- Al_2O_3 -Pulver mit $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$ dargestellt, links mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.-%, rechts mit einem Feststoffanteil von 40 Vol.-%, je nach Gefrieren bei -20°C , Gefriertrocknen und Sintern bei 1650°C .

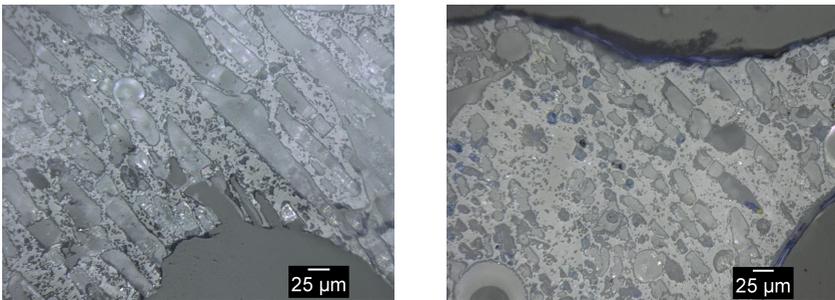


Abbildung 5.50 Lichtmikroskopische Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumproben nach Sintern bei 1650°C ; gefroren bei -20°C , gefriergetrocknet; Methylcellulose-Gehalt: 5,1 Ma.-%, TM-DAR-Feststoffgehalt ($d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$) von **links:** 30 Vol.-%, **rechts:** 40 Vol.-%.

Die Porengröße nimmt mit steigendem Feststoffgehalt ab, die Form verbleibt lamellar. In Abbildung 5.50 (rechts) sind neben Material- und Porenlamellen im unteren und oberen linken Bildbereich runde größere Poren

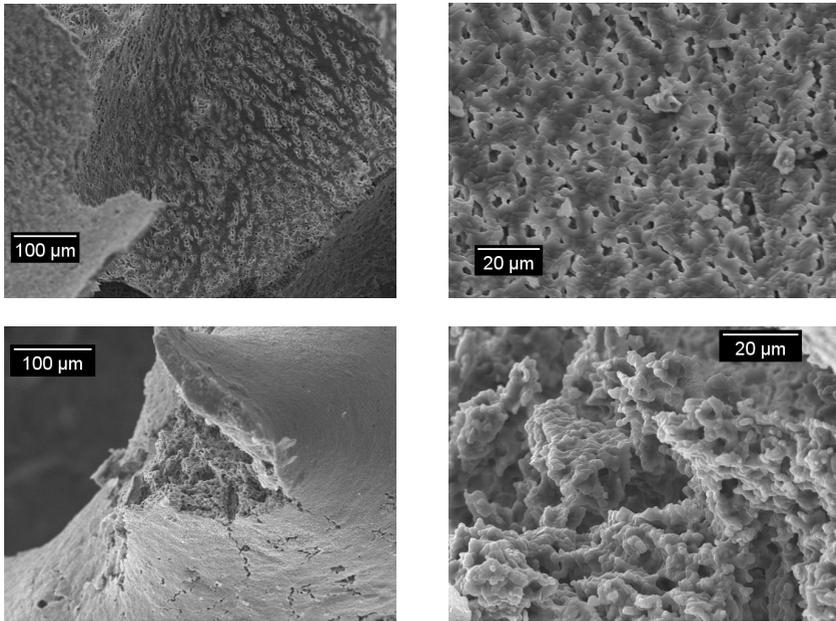


Abbildung 5.49 REM Abbildungen von Bruchflächen von Schäumen, gefroren bei -80°C , gefriergetrocknet, gesintert bei 1650°C und einem Feststoffgehalt der keramischen Dispersion von **obere Reihe**: 30 Vol.-%, **untere Reihe**: 35 Vol.-%; weitere Parameter siehe Bildunterschrift zu Abbildung 5.48.

zu erkennen, die auf Lufteinschlüsse bzw. Luftblasen zurückgeführt wurden. Das TM-DAR-Pulver führt darüber hinaus zu weniger Brüchen der Materiallamellen und zeigt weniger dendritische Poren, was bei einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% ausgeprägter ist (insbesondere im Vergleich mit aus CT3000SG-Pulver, $d_{50} = 0,5\ \mu\text{m}$, hergestellten Proben) als bei einem Feststoffgehalt von 30 Vol.-%, vgl. auch Abbildung A.27 in Anhang A.3.6 mit Abbildung 5.50. Als Ursache wird der durch das Pulver mit der kleineren Partikelgröße bedingte, größere Umfang heterogener Keimbildung angenommen.

Um einen direkten Vergleich der lamellaren Poren durch beide Pulver zu ermöglichen, sind in Abbildung 5.51 die Schliiffbilder von Proben mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt aus CT3000SG- (links) und TM-DAR-Pulver (rechts) vergleichend dargestellt. Kleinere Partikelgrößen der Ausgangspulver erlauben es, im Gefrier- und anschließendem Gefriertrocknungsprozess feinere Poren

zu generieren, damit ist die Anzahl der Poren- und Materiallamellen größer und deren Dicke geringer. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der μ -CT- und der Hg-Intrusions-Untersuchungen gut überein, vgl. Abschnitt 5.2.4.

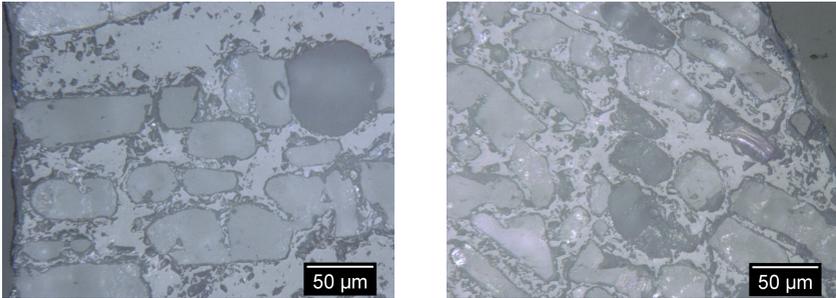


Abbildung 5.51 Lichtmikroskopische Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumproben; gefroren bei -20°C , gefriergetrocknet; Methylcellulose-Gehalt: 5,1 Ma.- %; Feststoffgehalt: 30 Vol.- %; **links:** aus CT3000SG- ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) und **rechts:** aus TM-DAR- ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) Pulver; beide Proben bei 1650°C gesintert.

In Bezug auf die Verwendung des TM-DAR-Pulvers ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) wurde festgestellt, dass die Poren im Probenvolumen bis an die Außenseiten der Schäume reichen, dies war für das CT3000SG-Pulver nicht immer zutreffend, siehe Abbildung A.28 in Anhang A.3.6.

Dies trifft allerdings nur auf den unteren Bereich der Probe zu, welcher sich am nächsten zum Boden des Kühlmediums befand und weitreichend in Bezug auf das gesamte Probenvolumen ist dies auch nicht. Beispielhaft ist dies in Abbildung A.29 (links) in Anhang A.3.6 für die gleiche Probe aus CT3000SG-Pulver mit 30 Vol.- % Feststoffgehalt, die bei -20°C gefroren und danach gefriergetrocknet wurde, wie in Abbildung A.28 (links), gezeigt. Etwa $300 \mu\text{m}$ weiter in Richtung Innenbereich der Probe, Abbildung A.29 (links), sind bereits Poren durch das Gefrieren und die Gefriertrocknung vorhanden.

Auch gilt dies nicht für die weiteren Randbereiche der Proben, die zusätzlich eingebrachten Poren reichen bis zu den übrigen Rändern, siehe Abbildung A.29 (rechts).

Die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen lassen sich wie folgt zu-

sammenfassen: Die wichtigsten die Mikrostruktur der Keramikschaume beeinflussenden Parameter sind der *Feststoffgehalt*, die *Gefriertemperatur* und die *Partikelgröße des keramischen Ausgangspulvers*. Ein niedriger bis mittlerer Feststoffanteil führt zur Bildung von lamellaren Poren, wohingegen sich bei höherem Feststoffgehalt vermehrt dendritische Poren ausbilden; eine Ausnahme bildete das TM-DAR-Pulver, welches mit $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$ die kleinste Partikelgröße aufwies. Die Wachstumsrichtung der Eiskristalle und somit die Ausrichtung der lamellaren Poren ist über kurze Distanzen gleichläufig, über große jedoch nicht, womit es zur Ausbildung von Richtungsdomänen kommt.

In Bezug auf die Gefriertemperatur wurde festgestellt, dass sich Poren mit lamellaren Dicken im Bereich einiger zehn Mikrometer für alle untersuchten Feststoffanteile ausbilden, das Wachstum der als Porentemplate wirkenden Eiskristalle jedoch bei Verringerung der Gefriertemperatur auf -80°C eingeschränkt ist, sodass die Poren, abhängig vom Feststoffgehalt, nur noch teilweise lamellare Formen und bei hohem Feststoffgehalt zunehmend eine dendritische Morphologie aufweisen.

Die Partikelgröße des *keramischen Ausgangspulvers* beeinflusst die Morphologie der entstehenden Poren nur geringfügig, allerdings wird eine verlässliche Bildung der Porenstruktur innerhalb des gesamten Probenvolumens (einschließlich der Unterseite) lediglich bei Verwendung des TM-DAR-Pulvers ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) sichergestellt, siehe Anhang [A.3.6](#).

Der Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion übt ebenfalls einen nur untergeordneten Einfluss auf die Mikrostruktur der Schäume aus, wobei dieser jedoch bei Proben mit geringem und mittlerem Feststoffgehalt, 30 Vol.-% und 35 Vol.-%, geringfügig stärker ausgeprägt ist. Bei Verringerung des Anteils an Methylcellulose wurde eine geringfügige Reduzierung der Strukturicken (Poren- und Materiallamellen) festgestellt, wobei deren Anzahl zunahm.

Dass die Morphologie der Stege, welche abwechselnd aus Material- und Porenlamellen bestehen, bereits im Grünkörper vor dem Sintern der Schäume vorhanden war, zeigen lichtmikroskopische Abbildungen in [Abbildung A.30](#) in Anhang [A.3.6](#) am Beispiel von Proben aus CT3000SG- (links, $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) und TM-DAR- (rechts, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) Pulver mit 30 Vol.-% Feststoffanteil und höchstem Methylcellulose-Gehalt (5,1 Ma.-%) nach Gefrieren bei -20°C

und Gefriertrocknen.

5.2.6 Mechanische Druckfestigkeit der keramischen Schäume

Einfluss des Methylcellulose-Anteils

In diesem Abschnitt wurde die Wirkung der Menge an Methylcellulose in der keramischen Dispersion auf die mechanische Festigkeit der gesinterten Keramischäume mit variierenden Feststoffgehalten auf die bei -20°C gefrorenen und gefriergetrockneten sowie auf die Referenzproben untersucht. Um die Abhängigkeit der Druckfestigkeit vom Gehalt an Methylcellulose darzustellen, wurden die Messwerte der unterschiedlichen Probenserien, siehe Abbildungen 5.52 bis 5.54, mittels doppelt-logarithmischer Auftragung, der Darstellung nach Gibson und Ashby gemäß Gleichung 24 in Abschnitt 4.4.9 [1], dargestellt.

Die zur Datenanpassung verwendeten Parameter wurden nach Vorbild aus der Literatur [1] auf $C = 0,2$ und $n = 1,5$ festgelegt; siehe auch Abbildung 4.7 in Abschnitt 4.4.9.

Es wurde festgestellt, dass die Druckfestigkeit der Proben vom Feststoffgehalt und von den Bedingungen während der Trocknung abhängig ist. Im Allgemeinen besitzen Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, eine höhere Druckfestigkeit als Schäume mit zusätzlichem Porensystem durch Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung, vgl. Abbildungen 5.52 bis 5.54.

Der wichtigste Einflussfaktor auf die Druckfestigkeit für alle in Abbildung 5.52 bis 5.54 dargestellten Messwerte ist der Feststoffgehalt. Dieser beeinflusst primär den Anteil an zusätzlichen Stegporen für gefrorene und gefriergetrocknete Proben und die Steglamellenbreite.

Folgende Schlussfolgerungen wurden daraus gezogen:

Die Proben mit der höchsten Druckfestigkeit sind nicht zwingend diejenigen mit dem größten Anteil an Methylcellulose, das wird aus den Abbildungen 5.52 bis 5.54 deutlich. Aus den Festigkeitswerten der Proben mit 30 Vol.-% und 40 Vol.-% Feststoffgehalt wird deutlich, dass der Methylcellulose-Anteil die Druckfestigkeit der Schäume mit zusätzlichen Stegporen kaum beeinflusst. Geringfügige Zunahmen lassen sich durch Anpassung des

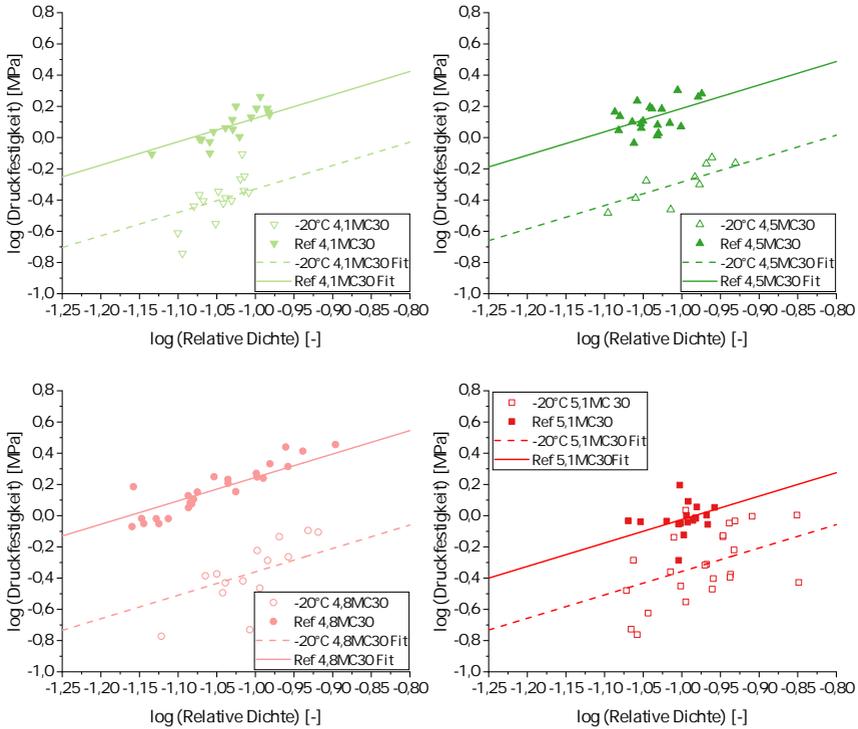


Abbildung 5.52 Doppelt-logarithmische Auftragung der Druckfestigkeit über relativer Dichte von Proben gefroren bei -20°C und gefriergetrocknet und Referenzproben (getrocknet bei Raumtemperatur), variierender Methylcellulose-Gehalt: jeweils **links oben:** 4,1 Ma.-%, **rechts oben:** 4,5 Ma.-%, **links unten:** 4,8 Ma.-% und **rechts unten:** 5,1 Ma.-%; alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

Methylcellulose-Gehalts erzielen. Die Proben mit mittlerem Feststoffgehalt (35 Vol.-%) weisen eine stärkere Abhängigkeit in Bezug auf den Anteil an Methylcellulose in der keramischen Dispersion auf. Hierbei sinkt die Druckfestigkeit der Proben mit abnehmendem Anteil an Methylcellulose, eine Ausnahme bildet die Probe mit dem höchsten Gehalt an Methylcellulose (5,1 Ma.-%).

Für die Referenzproben wirkt sich ein niedrigerer Anteil an Methylcellulose positiv auf deren Festigkeit aus. So zeigen Proben mit einem Methylcellulose-Anteil von 4,1 Ma.-% die höchsten Festigkeitswerte bei 35 Vol.-% und 40 Vol.-% Feststoffgehalt. Als Grund wurde das Fließverhalten der keramischen Dispersion angenommen, siehe auch Abschnitt 5.2.1, die Visko-

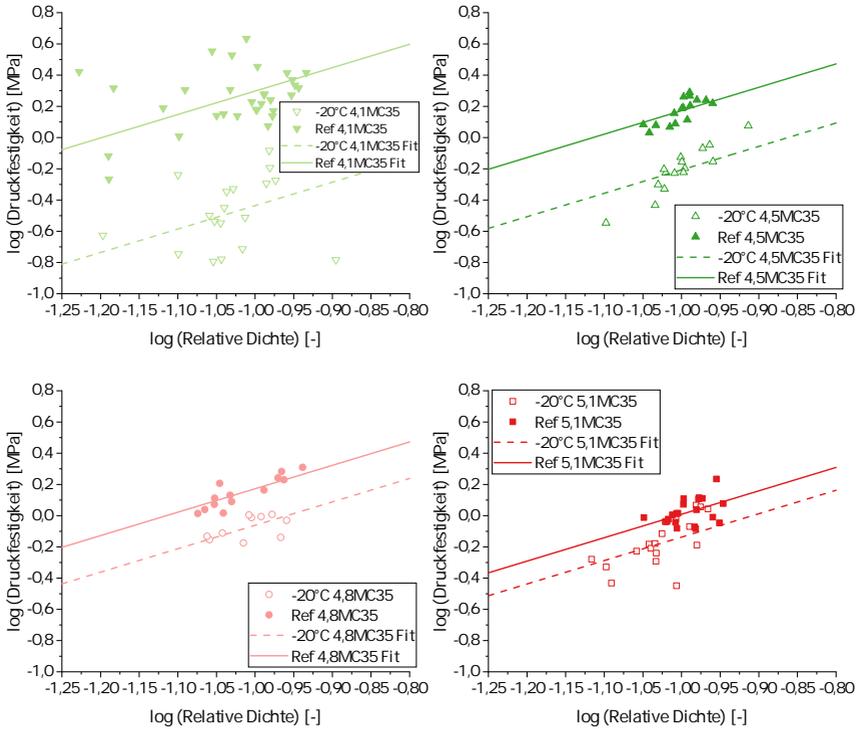


Abbildung 5.53 Doppelt-logarithmische Auftragung der Druckfestigkeit über relativer Dichte; Details siehe Bildunterschrift 5.52; Feststoffanteil: 35 Vol.-%; alle Proben nach Sintern bei 1650 °C.

sität der keramischen Dispersionen war deutlich höher als die Viskosität vergleichbarer Standarddispersionen [60]. Die Proben mit 30 Vol.-% Feststoffanteil zeigen die höchste Druckfestigkeit bei einem Gehalt an Methylcellulose von 4,8Ma.-%, da hierbei der geringere Feststoffgehalt eine Verbesserung des Fließvermögens (siehe Abschnitt 5.2.1) nach sich zog.

Aus den Abbildungen 5.52 bis 5.54 geht hervor, dass Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknung eine niedrigere Druckfestigkeit, hier fast ausnahmslos bei den niedrigsten Anteilen an Methylcellulose, aufweisen. Es fällt jedoch auch auf, dass sich die Festigkeiten bei Proben 30 Vol.-% und 40 Vol.-% in einem sehr engen Größenbereich bewegen, was keine Korrelation mit dem Methylcellulose-Anteil zulässt.

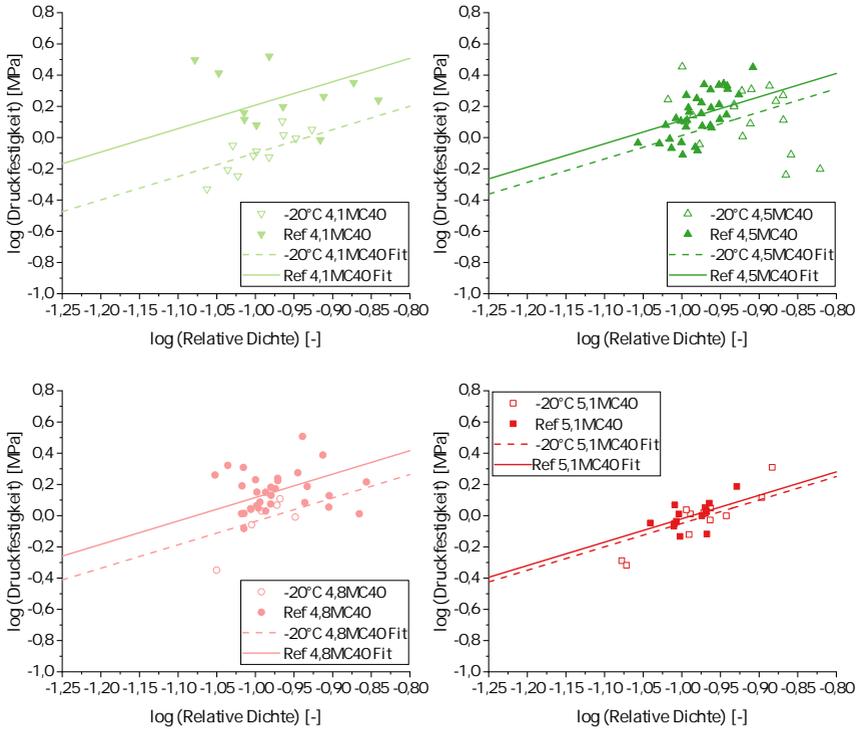


Abbildung 5.54 Doppelt-logarithmische Auftragung der Druckfestigkeit über relativer Dichte; Details siehe Bildunterschrift 5.52; Feststoffanteil: 40 Vol.-%; alle Proben nach Sintern bei 1650 °C.

Unter den bei Raumtemperatur getrockneten Referenzproben zeigt sich ein anderes Festigkeitsverhalten: alle Schaumproben mit höchstem Gehalt an Methylcellulose weisen die niedrigsten Druckfestigkeiten auf, besonders auffällig ist dies bei den Proben mit 40 Vol.-% Feststoffanteil und deren niedrigster Druckfestigkeit über alle Referenzproben.

Druckfestigkeit bei 90 % Gesamtschaumporosität mit der Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials

Mit Hilfe des Gibson-Ashby-Modells gemäß Gleichung 24 [1] ist es möglich, die Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials σ_{fs} abzuschätzen, was Rückschlüsse auf die Porosität und die Richtigkeit des Modells erlaubt. Eine solche Abschätzung wurde mittels Datenanpassung durchgeführt, welche zu

Beginn des Kapitels, siehe Abschnitt 4.4.9, Gleichung 24, definiert wurde. Diese so erhaltenen Biegefestigkeiten sind im Anhang A.3.8 in Abbildung A.32 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials für gefrorene und gefriergetrocknete Proben stark vom Feststoffgehalt abhängig ist, die Messwerte der Referenzproben korrelieren deutlich mit dem Anteil an Methylcellulose.

Aus den approximierten Werten der Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials ließ sich die Druckfestigkeit berechnen. Diese ist in Abbildung 5.55 für Schäume mit einer relativen Dichte von 0,1; dies entspricht einer Gesamtschaumporosität von 90 %, dargestellt. Wie in Abbildung 5.55 (links)

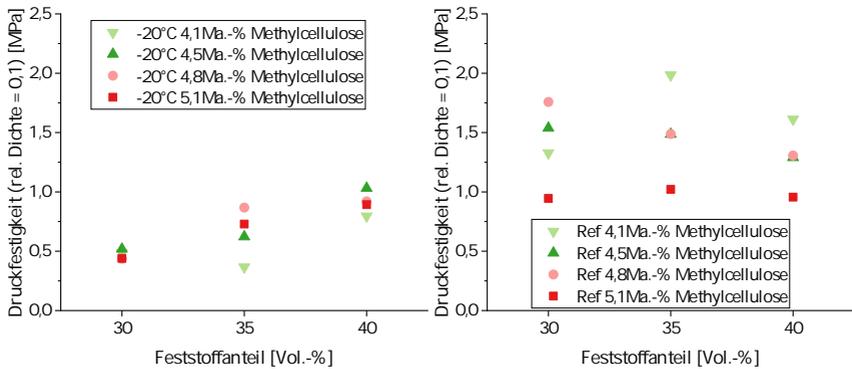


Abbildung 5.55 Aus abgeschätzter Biegefestigkeit des Stegmaterials σ_{fs} nach Gleichung 24 nach [1] berechnete Druckfestigkeit für bei -20°C gefrorene und gefriergetrocknete Proben (links) und Referenzproben (rechts); alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

erkennbar, steigt die Druckfestigkeit bei einer relativen Dichte von 0,1 mit Erhöhung des Feststoffgehalts in Verbindung mit der Verringerung des Anteils an offener Stegporosität, siehe Abschnitt 5.2.2. Im Mittel wird die Druckfestigkeit bei Erhöhung des Feststoffanteils von 30 Vol.-% auf 40 Vol.-% von etwa 0,4 MPa auf etwa 1,0 MPa mehr als verdoppelt. Ebenso ist der Einfluss des Methylcellulose-Anteils in der keramischen Dispersion erkennbar, der bei mittlerem Feststoffgehalt besonders relevant zu sein scheint, hier zeigen die Werte der Druckfestigkeit Streuungen zwischen 0,4 MPa bis 0,9 MPa.

Werden die Referenzproben in diese Betrachtung mit einbezogen, so ist ein deutlicher Einfluss des Methylcellulose-Anteils und ein eher untergeordne-

ter Einfluss des Feststoffgehalts sichtbar. Referenzproben mit dem höchstem Methylcellulose-Anteil weisen eine Druckfestigkeit vergleichbar mit den Schäumen der Serie mit 40 Vol.- % Feststoffanteils und zusätzlichen Stegporen, die bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefroren und gefriergetrocknet wurden, von etwa 1,0 MPa, auf. Mit sinkendem Anteil an Methylcellulose (4,8 Ma.- % und 4,5 Ma.- % Methylcellulose) steigt die Druckfestigkeit für Schaumproben mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.- % auf etwa 1,7 MPa und etwa 1,3 MPa für Proben mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.- %. Die Druckfestigkeit schwankt für einen Methylcellulose-Anteil von 4,1 Ma.- % zwischen etwa 1,3 MPa für Proben mit einem Feststoffgehalt von 30 Vol.- %, etwa 2,0 MPa für Proben mit einem Feststoffgehalt von 35 Vol.- % und etwa 1,6 MPa für einen Feststoffgehalt von 40 Vol.- %.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Druckfestigkeiten von Schäumen mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.- % in der Dispersion und zusätzlicher Stegporosität durch das Gefrieren und Gefriertrocknen, besonders bei einem Methylcellulose-Gehalt von 4,5 Ma.- %, die höchsten Werte, etwa um 1 MPa, ausweisen, Abbildung 5.55 (links).

Verglichen mit Proben aus Dispersionen mit 30 Vol.- % und 35 Vol.- % Feststoffgehalt und zusätzlichen Stegporen durch Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung zeigte sich, dass ein steigender Anteil an Feststoff (hier: 40 Vol.- %) zu stabileren Proben führt, bedingt durch den geringeren Anteil an offener Stegporosität, siehe Abschnitt 5.2.2, kleinere Porengrößen, siehe Abschnitt 5.2.4 und damit weniger und kleinere Fehlstellen im Probenvolumen, siehe Abschnitt 4.4.9.

Bei künftiger Optimierung bzw. Erhöhung der Druckfestigkeit muss folglich dem Gehalt an Methylcellulose und Feststoff eine besondere Bedeutung zukommen.

Alle hier gezeigten Ergebnisse wurden an Proben gemessen, welche während der Messung **flach** ausgerichtet waren. Dies geht hier mit einer Ausrichtung der Poren durch das PU-Templat in Längsrichtung einher.

Einfluss der Gefriertemperatur

Es wird vermutet, dass die Proben, welche bei geringerer Temperatur gefroren wurden, eine höhere Druckfestigkeit besitzen als solche, deren Poren bei höheren Temperaturen entstanden sind, da die bei geringeren Tempe-

raturen gefrorenen Proben nachweislich kleinere Durchmesser haben, siehe Abschnitt 5.2.4. Ob dies zutreffend ist und wie sich der veränderliche Feststoffgehalt hier auswirkt, wird in Abbildung 5.56 gezeigt. Aus Abbil-

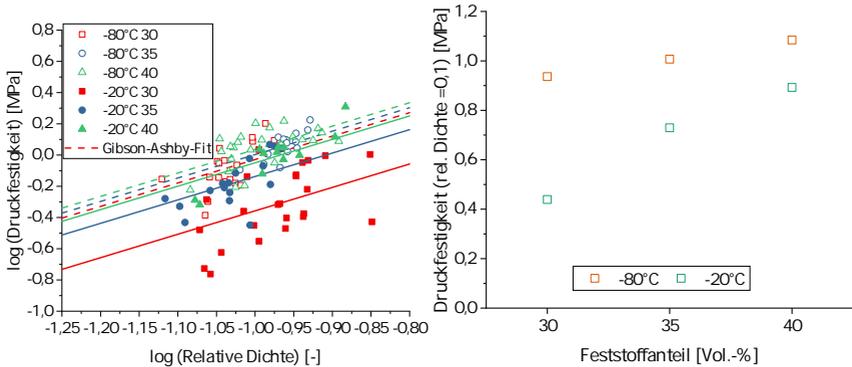


Abbildung 5.56 links: Druckfestigkeit über relativer Dichte bei variierendem Feststoffgehalt mit Gefrieren bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung mit Datenanpassung gemäß Gleichung 24 aus [1]; 30/35/40: 30/35/40 Vol.- % Feststoffgehalt; **rechts:** berechnete Druckfestigkeit aus approximierter Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials nach Gleichung 24 aus [1] bei einer relativen Dichte von 0,1; alle Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

dung 5.56 (links) ist ersichtlich, dass die Druckfestigkeiten der Proben mit 40 Vol.- % Feststoffgehalt und bei der Gefriertemperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, vgl. auch Anhang A.3.8, Abbildung A.33, am größten sind; wesentliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt sind jedoch nicht feststellbar. In Abbildung 5.56 (rechts) ist zu sehen, dass die bei niedrigerer Gefriertemperatur ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) prozessierten Proben eine Druckfestigkeit von etwa 1,0 MPa aufweisen, wobei die Zunahme der Festigkeit mit zunehmendem Feststoffgehalt, siehe Abbildung 5.56 (rechts), ebenso erkennbar ist.

Die bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen Proben besitzen eine niedrigere Abhängigkeit der Festigkeit vom Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion, somit beeinflusst die größere offene Stegporosität, vgl. Abschnitt 5.2.2, die Druckfestigkeit der Schäume nur gering.

Einfluss des keramischen Pulvers

Ergänzend zu den bislang untersuchten Einflüssen auf die Festigkeit wurde eine Versuchsreihe mit TM-DAR-Pulver ($d_{50} = 0,1\text{ }\mu\text{m}$), 30 Vol.- % Fest-

stoffgehalt und variiertem Methylcellulose-Anteil sowie eine Probenserie mit einem Feststoffgehalt von 40 Vol.-% TM-DAR-Pulver ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$) und 5,1 Ma.-% Methylcellulose vergleichend zu Proben aus CT3000SG-Pulver ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), betrachtet. Abbildung 5.57 zeigt die Ergebnisse der Proben mit 30 Vol.-% und 40 Vol.-% Feststoffgehalt aus TM-DAR-Pulver nach Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung sowie die Referenzproben, beide Serien nach Sintern bei 1650°C . Aus Abbildung 5.57 wird für alle Proben

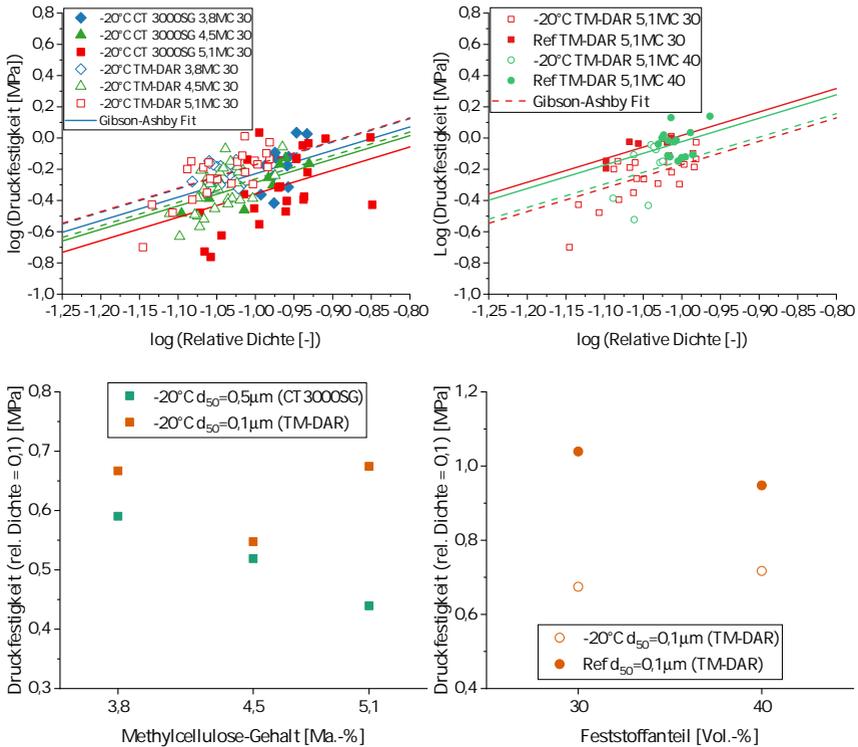


Abbildung 5.57 **oben:** Doppelt-logarithmische Darstellung der Druckfestigkeit über relativer Dichte der Proben mit **oben links:** einem Feststoffanteil von 30 Vol.-% und variiertem Methylcellulose-Anteil, $d_{50,\text{TM-DAR}} = 0,1 \mu\text{m}$; $d_{50,\text{CT3000SG}} = 0,5 \mu\text{m}$ mit Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung; **oben rechts:** variiertem Feststoffanteil, Methylcellulose-Anteil: 5,1 Ma.-%; Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknung, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur; **unten:** berechnete Druckfestigkeit aus approximierter Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials bei einer relativen Dichte von 0,1 von Proben mit **unten links:** 30 Vol.-% Feststoffgehalt und variiertem Methylcellulose-Gehalt; **unten rechts:** 30 Vol.-% und 40 Vol.-% Feststoffgehalt, Methylcellulose-Gehalt: 5,1 Ma.-%; Datenanpassung gemäß Gleichung 24 aus [1].

ein geringer Einfluss des Methylcellulose-Anteils auf die Festigkeit deutlich; der Feststoffgehalt beeinflusst die Festigkeit der Proben aus dem TM-DAR-Pulver ebenfalls nur geringfügig.

In den Abbildungen 5.57 (obere Reihe) führt die Erhöhung des Feststoffgehalts zu einer leichten Steigerung der Druckfestigkeit für Proben, die bei -20°C gefroren und gefriergetrocknet wurden (0,75 MPa). Diese liegt jedoch nur leicht über der Druckfestigkeit von Proben mit geringstem (3,8 Ma.-%) und maximalem (5,1 Ma.-%) Gehalt an Methylcellulose mit 30 Vol.-% Feststoff mit 0,65 MPa, siehe Abbildung 5.57 (untere Reihe, links). Die graphische Auftragung der approximierten Biegefestigkeit ist in Abbildung A.33 in Anhang A.3.8 zu finden. Die bei Raumtemperatur getrockneten Referenzproben, vgl. Abbildung 5.57 (untere Reihe, rechts), zeigen insgesamt eine höhere Druckfestigkeit und erreichen Werte von etwa 1,0 MPa nahezu unabhängig vom Feststoffgehalt.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich die Prozessparameter der Herstellung auf die Druckfestigkeit der Keramikschaume auswirken. Dabei ergibt sich folgendes Bild:

Niedrige Gefriertemperaturen führen im Vergleich mit hohen Gefriertemperaturen bei ansonsten gleichen Prozessparametern zu deutlich höheren Festigkeiten der Schäume. Das wird mit den kleineren Poren, die in den Stegen vorhanden sind und somit kleineren Fehlergrößen, begründet. Pulver mit kleineren Partikeldurchmessern führen im Vergleich mit solchen mit größeren Partikeldurchmessern ebenfalls zu höheren Festigkeiten. Hier zeigen sich bereits bei höheren Gefriertemperaturen (-20°C vs. -80°C) höhere Festigkeiten, da die lamellaren Strukturelemente der Stege bereits bei -20°C kleinere Abmessungen der Strukturgrößen aufweisen.

Ein steigender Anteil an Feststoff in der keramischen Dispersion führt insbesondere nach Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen zu höheren Festigkeiten der Schäume. Dies wird mit dem geringeren Anteil an offener Stegporosität sowie kleineren Porengrößen und somit weniger und kleineren Fehlstellen im Probenvolumen begründet. Welch entscheidende Rolle die geringere Porengröße hierbei spielt, zeigt sich in der trotz gesteigerter offener Stegporosität erhöhten Druckfestigkeit der bei -80°C gefrorenen und gefriergetrockneten Proben von bis zu 1,1 MPa.

Der Anteil an Methylcellulose beeinflusst die Festigkeit der bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten Proben nur untergeordnet, so führt eine Verringerung des Methylcellulose-Gehalts auf 4,1 Ma.- % lediglich bei Proben mittleren Feststoffgehalts zu verringerten Festigkeiten.

Im Hinblick auf die Referenzschäume, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, zeigt sich eine Erhöhung der Festigkeiten mit Verringerung des Gehalts an Methylcellulose. Dies wird mit der erhöhten Viskosität des keramischen Beschichtungssystems begründet, welche über derjenigen von Standarddispersionen mit maximalem Feststoffgehalt, siehe Abschnitt 4.1.1, Tabelle 4.4 oder Abschnitt 5.2.1 [60], liegt.

5.2.7 Wärmeleitfähigkeit von bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten Schäumen und Referenzschäumen

Als eine der für wärmetechnische Anwendungen wichtige Eigenschaft wurde die Wärmeleitfähigkeit beispielhaft an bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen, gefriergetrockneten und gesinterten Schäumen im Vergleich mit bei Raumtemperatur getrockneten und gesinterten Schäumen mit je einem Feststoffanteil von 40 Vol.- % im Beschichtungssystem, untersucht. Die Gesamtporosität P_{ges} der gefriergetrockneten Schäume betrug 87 %, was einer offenen Stegporosität von bis zu 28 % entspricht. Die Stegporosität der Referenzproben lag bei etwa 18 %.

Über alle Messungen hinweg gemittelt ergab sich für die bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefrorenen und gefriergetrockneten Proben ein Mittelwert der Wärmeleitfähigkeit von $1,3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und für die bei Raumtemperatur getrockneten Referenzschäume von $1,8\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.58 im Einzelnen dargestellt. In Abbildung 5.58 ist demgemäß klar zu erkennen, dass die über Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung eingebrachte, zusätzliche Stegporosität die Wärmeleitfähigkeit der Schaumproben von rund $1,8\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ für die bei Raumtemperatur getrockneten Referenzproben auf rund $1,3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei gefrorenen und gefriergetrockneten Proben sinken lässt. Anschließend wurden die in der Literatur verfügbaren Modelle zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit auf ihre Anwendbarkeit für hochporöse Schäume hin überprüft. In Abbildung 5.59 sind die Ergebnisse für die Modelle nach Maxwell-Eucken, nach Rayleigh und nach Landauer, vgl.

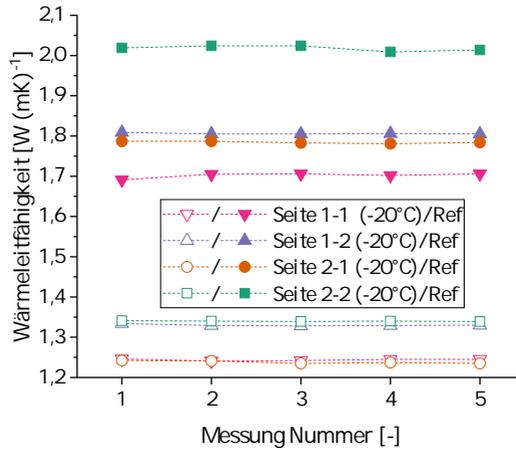


Abbildung 5.58 Wärmeleitfähigkeit der Schaumproben mit 40 Vol.-% Feststoffgehalt nach Trocknung bei Raumtemperatur und bei -20 °C und Gefriertrocknung; Methylcellulose-Anteil: 5,1 Ma.-%; Messung je Probe in unterschiedlichen Richtungen; Seite 1: Oberseite, Seite 2: Unterseite der Schaumprobe.

Abschnitt 4.4.10, dargestellt.

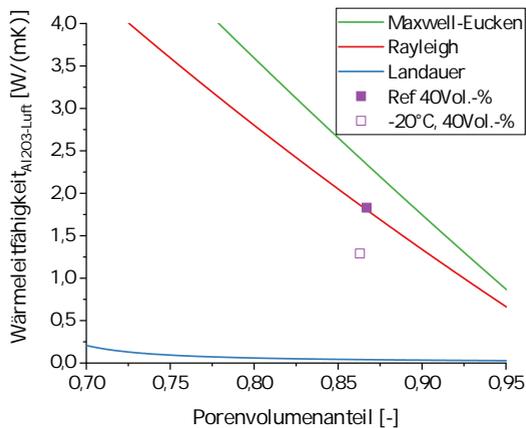


Abbildung 5.59 Abgleich der gemessenen Wärmeleitfähigkeit mit den Modellen von Maxwell-Eucken, von Rayleigh und von Landauer (je mit gemessenen Porositätswerten berechnet) für Referenzschäume und für bei -20 °C gefrorene und gefriergetrocknete Schäume; Feststoffgehalt: 40 Vol.-%, Methylcellulose-Gehalt je 5,1 Ma.-%; Proben nach Sintern bei 1650 °C.

Aus Abbildung 5.59 ergibt sich eine gute Korrelation der Wärmeleitfähigkeit der Referenzproben mit dem Modell von Rayleigh. Die Wärmeleitfähigkeits-

werte der Schaumproben mit zusätzlichen Stegporen durch Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen liegen jedoch zwischen den Modellen von Rayleigh und Landauer. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass die Poren mit ihrer lamellaren Form einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit ausüben. Damit kann angenommen werden, dass sich eine Erhöhung der lamellaren Stegporosität auch stärker auf die Wärmeleitfähigkeit auswirkt.

5.2.8 Zusammenfassende Darstellung der Herstellungs- und Prozess-Mikrostruktur-Beziehungen gefrorener und gefriergetrockneter keramischer Schäume

Im Rahmen der vorangegangenen Untersuchungen sind wichtige Korrelationen zwischen den Parametern des Herstellungsprozesses und der daraus resultierenden Mikrostruktur sowie den untersuchten Eigenschaften Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit gefrorener und gefriergetrockneter Schäume aufgedeckt worden.

Als Eingangsparameter mit merklichem Einfluss auf die Mikrostruktur der Schaumstege wurde die Zusammensetzung des Beschichtungssystems mit dem relativen Anteil der Komponenten Aluminiumoxid-Feststoffgehalt und den relativen Anteilen der Verdicker-Komponente identifiziert. In Voruntersuchungen wurde gefunden, dass sich Methylcellulose als Verdicker besonders gut eignet. Ein weiterer Beschichtungssystem-Parameter ist die Partikelgröße der verwendeten Ausgangspulver. Auf Prozessseite wurde die Temperatur, mit der die Schaumproben nach der Polyurethan-Templatbeschichtung und vor der Gefriertrocknung gefroren wurden, identifiziert.

Ausgangsseitig wurden die Strukturgrößen der Mikrostruktur der Schaumstege – Steglamellenbreite, Anzahl und Dicke der lamellaren Poren und Materiallamellen – beeinflusst. Diese wirkten sich wiederum auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit aus. Als Bezugsgrößen wurden Referenzschäume mit gefrorenen Schäumen je gleicher Zusammensetzung verglichen. Aus diesen Vergleichen ließen sich allgemeine Eigenschaftsänderungen ableiten, im Vergleich von Schäumen innerhalb einer Probenreihe konnten diese Eigenschaftsänderungen quantitativ erfasst werden. Nachfolgend werden die wesentlichen Einflüsse der Prozessparameter auf die Mikrostruktur, die Festigkeit und die Wärmeleit-

fähigkeit zusammengefasst.

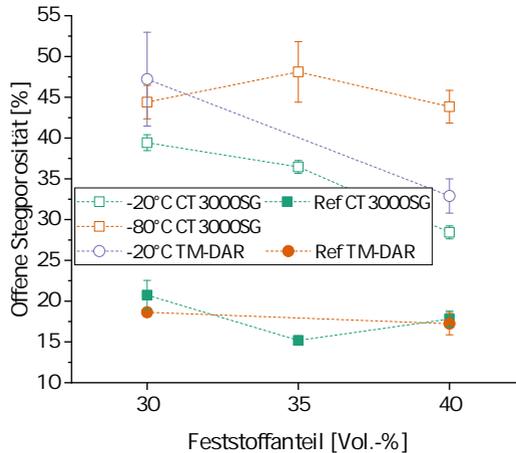


Abbildung 5.60 Mittelwerte der offenen Stegporosität für bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit Al_2O_3 -Pulvern mit $d_{50, \text{TM-DAR}} = 0,1\ \mu\text{m}$ und $d_{50, \text{CT3000SG}} = 0,5\ \mu\text{m}$ hergestellten, und für bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, mit $d_{50, \text{CT3000SG}} = 0,5\ \mu\text{m}$, gefrorene und gefriertrocknete Proben und Referenzproben aus beiden Al_2O_3 -Pulvern; variierender Feststoffgehalt; Methylcellulose-Gehalt je 5,1 Ma.-%; Ref: Referenzproben bei Raumtemperatur getrocknet; alle Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die offene Stegporosität, siehe Abbildung 5.60, bei Referenzproben etwa 18 %, wurde durch Gefrieren der beschichteten Polyurethan-Template bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf bis zu 47 % erhöht. Dabei ergab sich bei gleicher Gefriertemperatur und Verringerung der Ausgangspartikelgröße oder bei Beibehaltung der Partikelgröße und Reduzierung der Gefriertemperatur eine größere Stegporosität, so beispielsweise von 38 % auf 47 %, wenn bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Partikel mit d_{50} -Werten von $0,1\ \mu\text{m}$ (TM-DAR) statt $0,5\ \mu\text{m}$ (CT3000SG) eingesetzt wurden bzw. wenn die Gefriertemperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Beibehaltung der Partikel mit dem größeren d_{50} -Wert verwendet wurden.

Die Dicken der lamellaren Poren und der Materiallamellen wurden ebenfalls durch die Prozessparameter bestimmt. Allgemein nahm die Materiallamellendicke mit steigendem Feststoffgehalt zu. Diese liegt bei niedrigen Feststoffgehalten zwischen $30\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$, bei hohen Feststoffgehalten zwischen $40\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$. Hierbei gilt: niedrigere Gefriertemperaturen, kleinere Ausgangspartikel und weniger Methylcellulose führen zu einer hö-

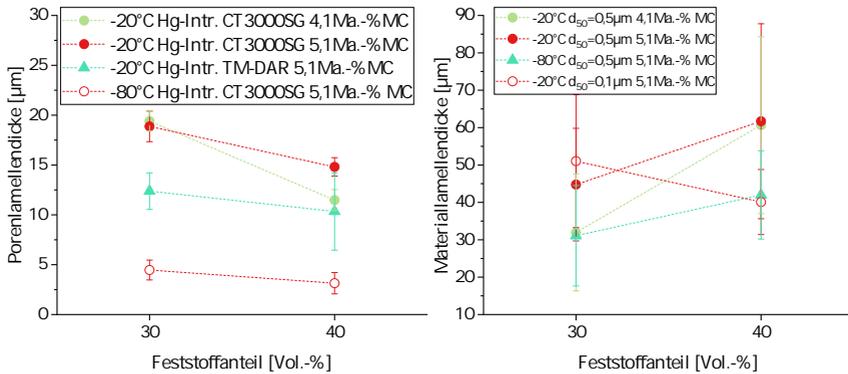


Abbildung 5.61 links: Dicken der Porenlamellen und rechts: Dicken der Materiallamellen von Proben mit variierendem Feststoffgehalt, Gefriertemperatur, Al₂O₃-Pulver und Methylcellulose-Gehalt; Hg.-Intr.: Quecksilber-Intrusion, MC: Methylcellulose; alle Proben nach Sintern bei 1650 °C.

heren Anzahl an Poren und Materiallamellen mit kleineren Abmessungen. Die Steuerung der Größe der Materiallamellen gelingt damit im Bereich zwischen 30 µm und 60 µm, die Größe der lamellaren Poren lässt sich zwischen 4 µm und 20 µm einstellen.

Der Einfluss der Prozessparameter auf die Festigkeit lässt sich wie folgt zusammenfassen: Die Festigkeit, hier auf eine relative Dichte von 0,1 bezogen, nimmt mit zunehmendem Feststoffanteil im Beschichtungssystem gleichgerichtet zu, dieses Verhalten ist mit Ausnahme des niedrigsten Methylcellulose-Anteils bei allen Methylcellulose-Gehalten im Beschichtungssystem zu beobachten. Die Festigkeit liegt bei niedrigen bis mittleren Feststoffgehalten zwischen 0,4 MPa und 0,8 MPa und nimmt bei hohen Feststoffgehalten Werte von etwa 1,0 MPa an. Eine Zunahme der Festigkeit wurde auch beim Übergang zu Aluminiumoxid-Pulvern mit kleineren Partikelgrößen mit d₅₀-Werten von 0,1 µm auf etwa 0,65 MPa bei geringem Feststoffgehalt sowie bei niedrigerer Gefriertemperatur unter Beibehaltung der Partikel mit dem größeren d₅₀-Wert von 0,5 µm auf 0,95 MPa beobachtet. Dies erlaubt, Porosität und Festigkeit mittels der Eingangsgrößen Partikelgröße und Gefriertemperatur zu optimieren. Interessanterweise ergeben sich für die Proben gleicher Porosität nicht zwingend Übereinstimmungen bei den Festigkeitswerten. So zeigt beispielsweise eine Probenreihe mit einer offenen Stegporosität von

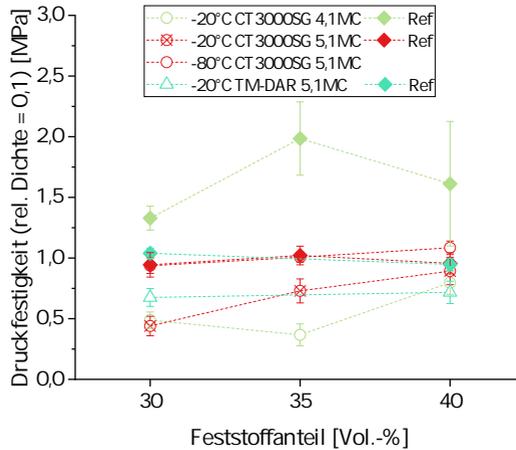


Abbildung 5.62 Berechnete Druckfestigkeit aus approximierter Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials bei relativer Dichte von 0,1 für bei -20°C , mit Al_2O_3 -Pulvern mit d_{50} , $\text{TM-DAR} = 0,1\ \mu\text{m}$ und d_{50} , $\text{CT3000SG} = 0,5\ \mu\text{m}$ hergestellten, und für bei -80°C , nur mit d_{50} , $\text{CT3000SG} = 0,5\ \mu\text{m}$, gefrorene und gefriergetrocknete Proben und Referenzproben aus beiden Al_2O_3 -Pulvern; variierender Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt; Ref: Referenzproben bei Raumtemperatur getrocknet, 4,1MC/5,1MC: 4,1/5,1 Ma.- % Methylcellulose; alle Proben nach Sintern bei 1650°C ; Datenanpassung gemäß Gleichung 24 nach [1].

46 %, die aus TM-DAR-Pulver ($d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$) mit 30 Vol.- % Feststoffanteil und einem Methylcellulose-Gehalt von 5,1 Ma.- %, die bei -20°C gefroren, gefriergetrocknet und bei 1650°C gesintert wurde, mit 0,65 MPa eine höhere Festigkeit als eine Probenserie mit geringerer offener Stegporosität von 39 %, die ebenfalls mit 30 Vol.- % Feststoffgehalt und einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.- % bei -20°C gefroren, gefriergetrocknet und bei 1650°C gesintert, aber aus Pulver mit einem d_{50} -Wert von $0,5\ \mu\text{m}$ hergestellt wurde, und zwar 0,4 MPa. Als Ursache für die höhere Festigkeit wurden die kleineren Stegstrukturgrößen Material- und Porenlamellendicke identifiziert, die Probenserie mit der höheren Festigkeit wurde mit dem Ausgangspulver mit kleinerer Partikelgröße (TM-DAR, $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$) hergestellt. Ihre Materiallamellendicke betrug $30\ \mu\text{m}$, die Porenlamellendicke lag bei $12\ \mu\text{m}$. Im Vergleich: die Materiallamellendicke der weniger festen Probe betrug $45\ \mu\text{m}$ und die Porenlamellen wiesen eine Dicke von $20\ \mu\text{m}$ auf.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde exemplarisch an einer Probenserie verglichen

mit einer Referenzprobenserie gemessen. Es zeigte sich mit $1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eine um etwa 28 % niedrigere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu der Referenzprobenserie, die eine Wärmeleitfähigkeit von $1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zeigte. Dies wurde auf die höhere Stegporosität zurückgeführt. Damit liegt die Wärmeleitfähigkeit für die bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gefrorene, gefriergetrocknete und bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte Schaumprobe zwischen den Modellen von Rayleigh und von Landauer. Die Referenzprobe hingegen kann gut mit dem Modell von Maxwell-Eucken beschrieben werden.

Die Werte der Strukturgrößen und die Festigkeitswerte sind mit Bezug zu den Herstellparametern in den Übersichtstabellen A.7 bis A.9 in Anhang A.3.9 dargestellt. Abbildung 5.63 zeigt zusammenfassend semiquantitativ den Einfluss der Ausgangs-(Prozess-)parameter auf die Strukturgrößen der Steglamellen und die resultierende Festigkeit der Schäume.

Es sei angemerkt, dass es sich, auch wenn nicht immer darauf hingewiesen wurde, ausschließlich um Schäume nach dem Sinterprozess handelt.

Mit den gefundenen Wirkungen der Prozessparameter auf die Strukturgrößen der Steglamellen ist es möglich, offene Stegporosität und Festigkeit in vergleichsweise breiten Bereichen zu optimieren.

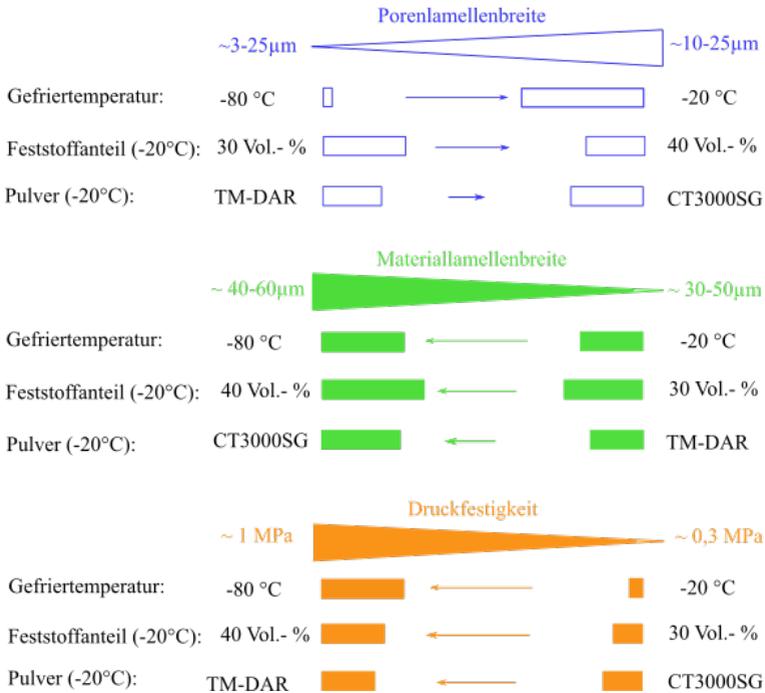


Abbildung 5.63 Einfluss der Prozessparameter der Aluminiumoxid-Schaumherstellung nach einer Kombination aus Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungs-Verfahren auf die Dicke der Porenlamellen, die Dicke der Materiallamellen und die Druckfestigkeit der Schäume.

5.3 Direktkristallisation auf gefrorene, gefriergetrocknete und gesinterte keramische Schäume mit Silicalite-I

Die Untersuchungen zur Aufkristallisation des Zeoliths Silicalite-I auf gefrorene und gefriergetrocknete Schäume und Referenzschäume haben orientierenden Charakter. Es sollte herausgefunden werden, ob sich die größere Oberfläche von Aluminiumoxid-Schäumen auf die Massenzunahme durch die Zeolithaufnahme auswirkt. Dazu wurden Probenserien mit einem Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.- % im Beschichtungssystem aus CT3000SG-Pulvern mit 30 Vol.- % und 35 Vol.- % und 4,8 Ma.- % bei 40 Vol.- % Feststoffanteil, die initial bei -20 °C gefroren wurden, sowie Probenserien mit einem Feststoffanteil von 30 Vol.- %, 35 Vol.- % und 40 Vol.- %, die bei -80 °C

gefroren und einen Methylcellulose-Anteil von 5,1 Ma.-% enthielten sowie Proben mit 30 Vol.-% und 40 Vol.-% Aluminiumoxid, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden und einen Methylcellulose-Anteil von 4,8 Ma.-% im Beschichtungssystem enthielten, mit einem hydrothermalen Direktkristallisationsverfahren über 72 Stunden bei 150 °C unter autogenem Druck mit Silicalite-I belegt und miteinander verglichen. Die Erfassung der Mikrostruktur erfolgte mittels röntgenpulverdiffraktometrischer und rasterelektronenmikroskopischer Analyse. Die Massenzunahme wurde durch Wägung vor und nach der Kristallisation ermittelt. Die Details des Kristallisationsverfahrens und der Nachbehandlung sind in Abschnitt 4.2.3 dargestellt.

5.3.1 Röntgenographische Strukturanalyse

Um sicherzustellen, dass es sich bei den Kristalliten tatsächlich um Silicalite-I (MFI-Struktur) handelt, wurde das synthetisierte Überschuss-Zeolithpulver mittels XRD untersucht, und zwar vor und nach dem Kalzinieren.

Die Datenanpassung wurde mit Hilfe des Pawley-Fits durchgeführt. Es zeigte sich, vgl. Abbildung 5.64, dass nach dem Kalzinieren die Kristallstruktur etwas verändert ist, es sich jedoch nach wie vor um Silicalite-I-Kristallite handelt. Abbildung 5.64 zeigt Röntgendiffraktogramme nach Trock-

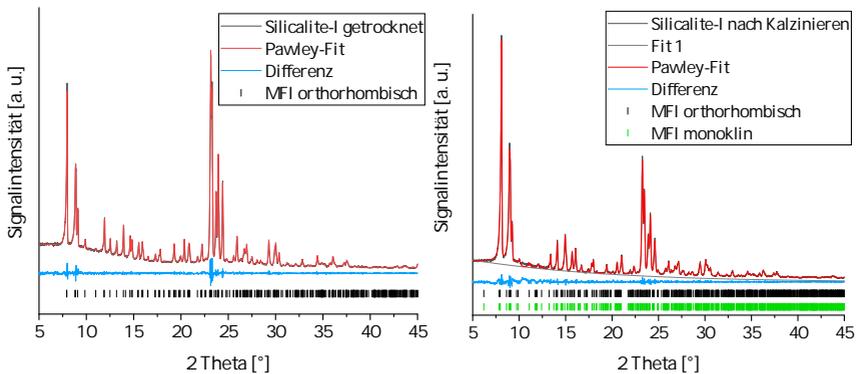


Abbildung 5.64 Röntgenpulverdiffraktogramme von Silicalite-I Überschusspulver nach Kristallisation auf einem Aluminiumoxid-Schaum (Schaum: Feststoffgehalt: 40 Vol.-%, bei -20 °C gefroren); Überschusspulver aus dem Bodensatz vor (links) und nach (rechts) Kalzinieren bei 600 °C; Kristallisationsansatz nach [37].

nung/vor Kalzinieren (links) und nach Kalzinieren (rechts) von Silicalite-I

Überschusspulvern am Autoklavenboden. Das Pulver wurde als Silicalite-I ohne merkliche Anteile an Nebenphasen identifiziert. Abbildung 5.65 zeigt beispielhaft die Röntgendiffraktogramme von Überschusspulver am Autoklavenboden weiterer Kristallisationsansätze. In den Diffraktogrammen sind keine nennenswerten Unterschiede zu erkennen, so dass für diese Schaumserien festgehalten werden kann, dass sich Silicalite-I auf ihren Stegoberflächen gebildet hat.

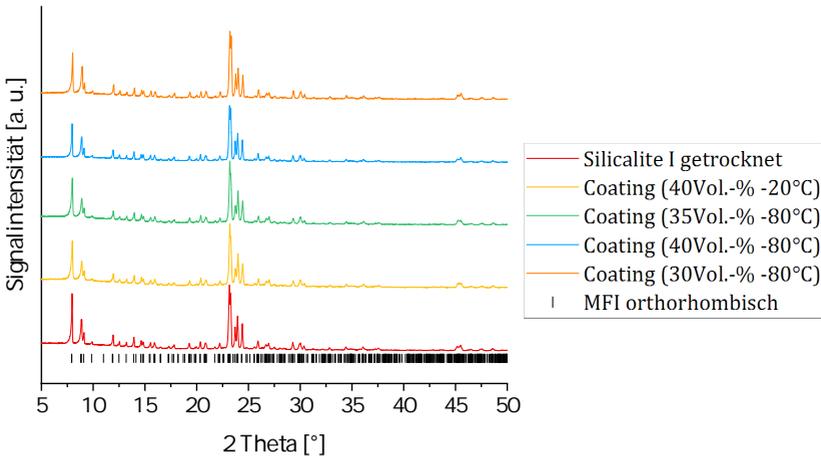


Abbildung 5.65 Röntgenpulverdiffraktogramme von Silicalite-I Überschusspulver nach Kristallisation auf einem Aluminiumoxid-Schaum (Schaum: Feststoffgehalt: 40 Vol.-%, bei -20 °C gefroren); Überschusspulver aus dem Bodensatz vor (**links**) und nach (**rechts**) Kalzinieren bei 600 °C; Kristallisationsansatz nach [37].

5.3.2 Morphologie und Gefüge

Morphologie des Zeoliths vor und nach dem Kalzinieren

Abbildung 5.66 (obere Reihe) zeigt beispielhaft eine Silicalite-I-Schicht auf einem bei -20 °C gefrorenen Schaum mit 40 Vol.-% Al₂O₃-Pulver im Beschichtungssystem vor (links) und nach (rechts) dem Kalzinieren bei 600 °C. Es ist gut zu erkennen, dass die Morphologie des Zeoliths erhalten blieb.

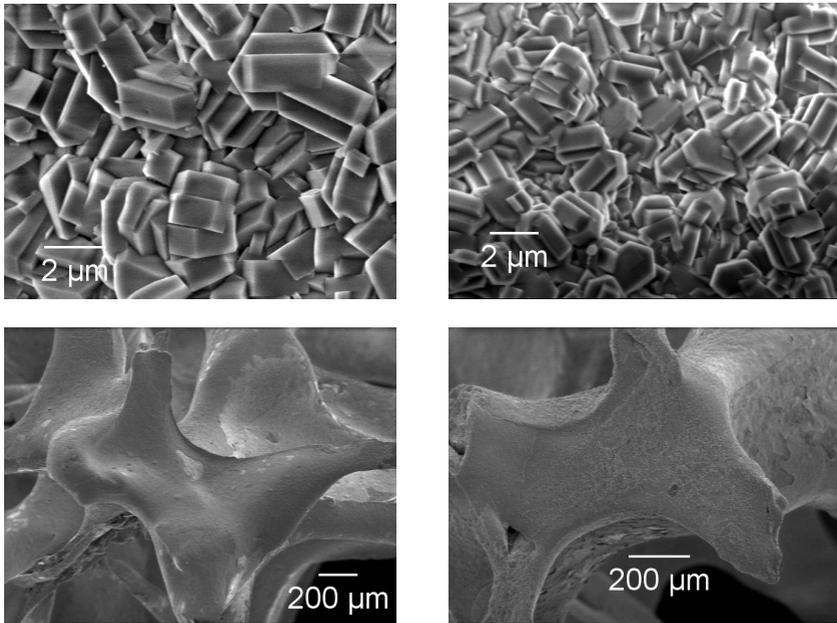


Abbildung 5.66 REM-Aufnahme der Silicalite-I-Kristallite auf einem Schaum (40 Vol.-% Al_2O_3 ; untere Reihe: -20°C vs. Referenzprobe) vor (**links oben**) und nach (**rechts oben**) dem Kalzinieren (Probe zu XRD-Reflexmuster Abbildung 5.64); **links unten**: Übersichtsaufnahme eines mit Silicalite-I beschichteten Referenzschaums, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde (helle Bereiche: unbeschichteter Trägerschaum; dunklere Bereiche: mit Silicalite-I belegte Bereiche), **rechts unten**: Übersichtsaufnahme eines mit Silicalite-I beschichteten Schaums nach Gefrieren bei -20°C und Gefrier Trocknung; beide Schäume nach Kalzinieren.

Wie in Abbildung 5.66 erkennbar, ändert sich die Struktur der Silicalite-I-Kristallite durch die notwendige Wärmebehandlung zum Templatausbrand (Kalzinieren) nicht.

Silicalite-I auf gefrorenen und gefriergetrockneten Trägerschäumen

Schäume nach Gefrieren bei -20°C

In den folgenden Abbildungen 5.67 bis 5.69 sind REM-Aufnahmen von Proben-trägern mit aufkristallisiertem Silicalite-I aus Dispersionen unterschiedlichen Feststoffgehalts, die bei -20°C gefroren und anschließend gefriergetrocknet wurden, gezeigt.

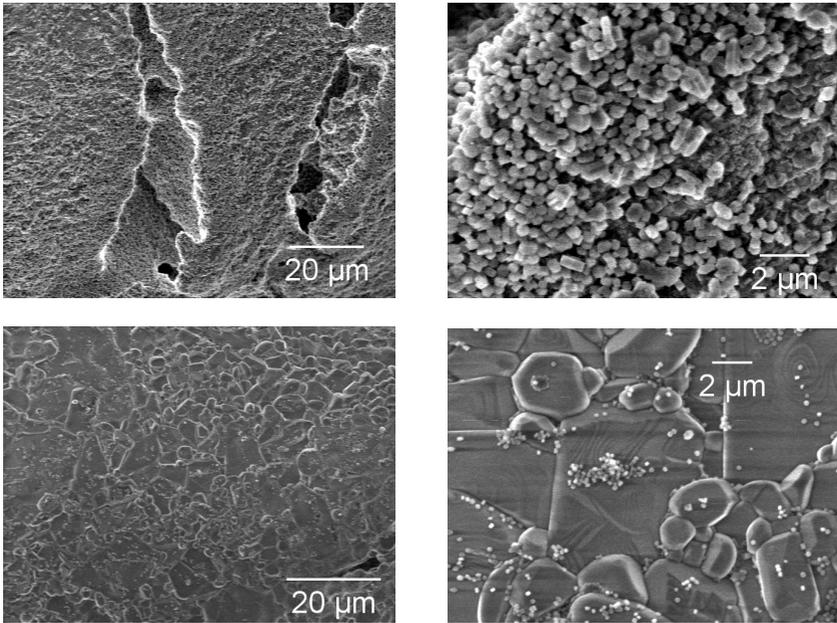


Abbildung 5.67 REM-Aufnahmen mehrerer Al_2O_3 -Trägerschaumproben (35 Vol.- % Feststoffgehalt, -20°C , getrocknet) beschichtet mit Silicalite-I.

In Abbildung 5.67 ist erkennbar, dass zwei Formen des Silicalits auftreten, die verzwilligte, sargähnliche Form (obere Reihe, Morphologie 1) und eine zweite Form, welche kleinere Kristallite gebildet hat (untere Reihe, Morphologie 2). Dies trat in weiteren Proben auf, wie bspw. Abbildung 5.68 zeigt.

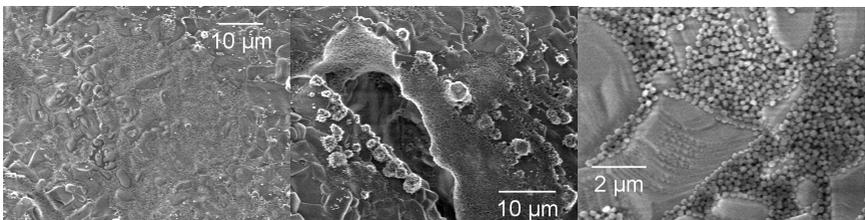


Abbildung 5.68 REM-Aufnahme einer Al_2O_3 -Trägerschaumprobe (40 Vol.- % Feststoffgehalt, -20°C , Gefrieren und Gefrieretrocknen, getrocknet) beschichtet mit Silicalite-I (Coating 40 Vol.- %, -20°C in Abbildung 5.65).

Die in dieser Abbildung 5.68 und der vorherigen Abbildung 5.67 (untere Reihe) dargestellten Kristallite weisen nicht die verzwilligte, sargähnliche Form auf, wie in Abbildung 5.66 oder auch Abbildung 5.67 (obere Reihe) (Morphologie 1) dargestellt. Vielmehr erscheinen die Ecken und Kanten abgerundet (Morphologie 2). Beide Morphologien traten im zufälligen Wechsel auf, jedoch nie in einer Probe gleichzeitig, unabhängig von der Schaumzusammensetzung und der Trocknungsbehandlung. Der Effekt wurde sowohl bei Referenzproben als auch bei gefrorenen und gefriergetrockneten Proben beobachtet.

Schäume nach Gefrieren bei -80°C

Ergänzend zu den REM-Aufnahmen der bei -20°C gefrorenen und mit Silicalite-I belegten Schäume sind in Abbildung 5.69 bei -80°C gefrorene, gefriergetrocknete und mit Silicalite-I belegte Keramikschäume dargestellt.

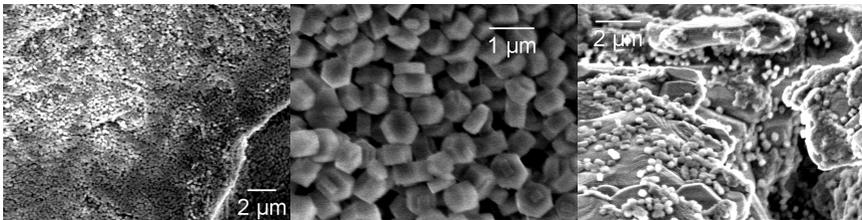


Abbildung 5.69 REM-Aufnahmen mehrerer Al_2O_3 -Trägerschaumproben (-80°C , Gefrieren und Gefriertrocknen) beschichtet mit Silicalite-I: **links:** 30 Vol.-% (Coating 30 Vol.-%, -80°C); **Mitte:** 35 Vol.-% (Coating 35 Vol.-%, -80°C); **rechts:** 40 Vol.-% (Coating 40 Vol.-%, -80°C) in Abbildung 5.65.

Bei dieser Probenserie traten ebenfalls beide morphologische Formen des Silicalite-I auf. Für beide Probenserien, bei -20°C und -80°C gefrorene und gefriergetrocknete Schäume, wurde anhand von REM-Aufnahmen festgestellt, dass die Silicalite-I-Kristallite mit der kantigen Morphologie einen höheren Anteil auf den Schaumstegen ausmachen als ihre rundlichen Pendants.

5.3.3 Massenzuwachs nach Direktkristallisation

Durch mehrfache Bestimmung der trockenen Schaummassen (jeweils vor und nach der Direktkristallisation) konnte die Masse an Silicalite-I-Kristalliten, die sich nach der Beschichtung auf den Trägern befand, ermittelt werden. Ein Überblick aller gewonnenen Ergebnisse ist in Abbildung 5.70 zusammenfassend dargestellt.

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 5.70 wird deutlich, dass die Menge an Silicalite-I-Kristalliten auf den Schaumträgern für alle Proben mit Gefrieren und Gefrieretrocknen im Mittel gegenüber den bei Raumtemperatur getrockneten Probenträgern erhöht ist, und zwar unabhängig von Feststoffgehalt und Gefriertemperatur.

Die Kristallstruktur des Überschusspulvers konnte in jedem der beiden Fälle als „MFI“ identifiziert werden, siehe Abbildung 5.65 in Abschnitt 5.3.1. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass es sich um eine Massenbestim-

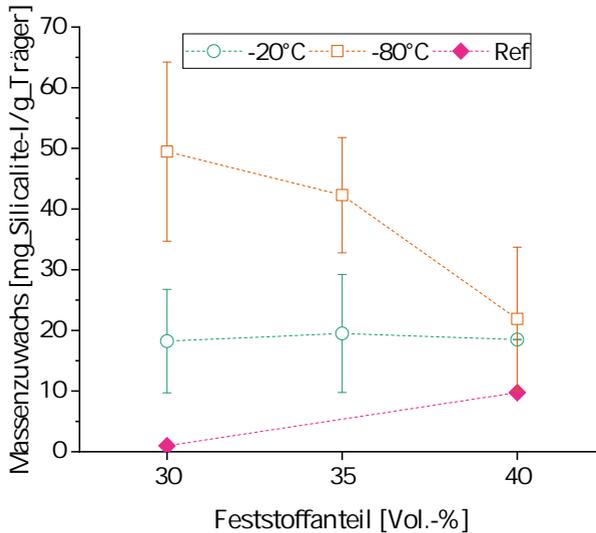


Abbildung 5.70 Massenzuwachs auf hergestellten Schaumträgern mit variierendem Feststoffgehalt und Stegporosität vor Kalzinieren getrockneter Proben; -20 °C/-80 °C: bei -20 °C bzw. -80 °C gefrorene und gefriergetrocknete Proben, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur; alle Trägerschäume nach Sintern bei 1650 °C.

mung von Schaumträgern mit teilweise geringer Druckfestigkeit handelt, weshalb es auch zu Stegabbrüchen oder Ähnlichem während des Arbeitens

mit den Schaumproben kam. Dies sollte durch Drehen und leichtes Klopfen der Schaumträger vor Wiegen und Beschichtung vermieden werden, dennoch war dies nicht gänzlich auszuschließen.

5.3.4 Spezifische Oberfläche des Silicalite-I-Überschusspulvers

Die Oberfläche der durch das Replika-Verfahren hergestellten Schaumproben ist mit und ohne Modifikation der Prozessroute (Gefrieren und Gefrieretrocknen) zu klein und die vorhandenen Poren der Schaumträger zu groß, als dass sie mittels Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorption verlässlich bestimmbar wäre, siehe Abschnitte 2.4.1 und 4.4.3. Diese konnte durch die Messung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses an Probenbruchstücken mittels μ -CT abgeschätzt werden, siehe Anhang A.3.7, Abbildung A.31 für bei -20°C gefrorene und gefriergetrocknete Proben. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit lediglich die Oberfläche des hergestellten Silicalite-I-Überschusspulvers vom Autoklavenboden nach Kalzinieren mit Hilfe der Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorption bestimmt. Das Ergebnis der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Messung ergab $424,28\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Die gemessene Isotherme ist in Anhang A.4 in Abbildung A.35 zu finden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Replika-Verfahren zur Herstellung offenzelliger Keramikschaume mit zusätzlichen Verfahrensschritten oder Verfahren zu kombinieren, um die ursprünglich teilgeschlossenen Hohlstege mit Poren bis in das Steginnere, den templatbedingt verbleibenden Hohlraum, zu versehen. Damit sollte es möglich sein, diesen Raum für die Belegung mit mikroporösen Materialien wie Zeolithen und metallorganischen Gerüstverbindungen zu nutzen und somit beispielsweise die Kapazität zur Aufnahme dieser Aktivkomponenten zu erhöhen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden orientierende Untersuchungen zur Eingrenzung der infrage kommenden Möglichkeiten zur Porositätserhöhung in den Schaumstegen durchgeführt - als Keramikpulver wurde Aluminiumoxid unterschiedlicher Provenienz eingesetzt - die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- Die Verwendung von über einen Sol-Gel Prozess hergestellten nanoskaligen Aluminiumoxid-Pulvern führt zu einer Verdopplung der offenen Stegporosität und kann bis zu 55 % erreichen, die Größe der Stegporen lag im Bereich von 120 nm bis 220 nm. Die im Vergleich zu Schäumen mit dichten, teilzugänglichen Hohlstegen deutliche Reduzierung der Druckfestigkeit auf etwa 0,14 MPa ließ keine sichere Handhabung der Schäume zu.
- Die Verwendung von Reis und Kartoffelstärke, die während des Templatausbrands ebenfalls oxidativ entfernt wurden, führte opferpartikelgrößen- und anteilabhängig zu einer Erhöhung der Stegporosität auf bis zu 40 % bei Verwendung von Reis, die höchsten offenen Stegporositäten bei Verwendung von Kartoffelstärke lagen bei nur 22 % bei teilweise heterogenen Porengrößen. Die Poren von Proben mit homogener Porengrößenverteilung lagen im Bereich um 23 μm , die Festigkeit der Proben mit opferwerkstoff-induzierter Porosität lag im Bereich zwischen 0,2 MPa und 0,7 MPa. Aufgrund heterogener Porengrößen sowie deren ungleichmäßiger Verteilung im Keramikschaum und teilweise sehr niedriger Druckfestigkeiten wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.
- Um die Stegporosität über einen Gefrier- und anschließenden Gefrier-

trocknungsschritt zu erhöhen, erfolgten orientierende Untersuchungen zur Identifizierung eines geeigneten Verdickungsmittels. Unter den verwendeten Verdickern – Guarkernmehl, Tapetenleim, Speisestärke und Methylcellulose – wurde Methylcellulose als am besten geeignet identifiziert: Methylcellulose führte zu gut ausgeprägten Materiallamellen und lamellaren Poren, nur wenigen Blasen (rundlichen Poren) in den Schaumstegen und vergleichsweise hohen mechanischen Festigkeiten. Der Temperaturbereich des Einfrierens umfasste $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$; der Temperaturbereich für weiterführende Untersuchungen wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingegrenzt.

- Neben den Untersuchungen mit Aluminiumoxid als Keramik wurden vergleichende Probenserien mit dem präkeramischen Polymer Silres[®] MK über die Kombination aus Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungsprozess ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) hergestellt. Es zeigte sich auch in diesem System, dass sich eine zusätzliche Stegporosität mit deutlich ausgeprägten Poren und Materiallamellen erzeugen lässt. Diese Schäume zeigten jedoch mit maximal $0,17\text{ MPa}$ eine für die weitere Handhabung nicht ausreichende Druckfestigkeit; diese Prozessroute wurde deshalb nicht weiterverfolgt, bietet jedoch Ansätze für weitere Untersuchungen.

Mit dem Ergebnis der Eignung von Methylcellulose als Verdickungsmittel in der Verfahrenskombination von Replika- und Gefrier- und Gefriertrocknungsprozess und den Orientierungen zur Steuerung von Lamellendicke und Porengröße – niedrige Gefriertemperaturen führen zu kleineren Poren, Erhöhung des Feststoffanteils im Templatbeschichtungssystem führt zu dickeren Materiallamellen und ebenfalls kleineren Poren – wurde der Einfluss der Prozessparameter *Gefriertemperatur*, *Feststoff- und Verdickungsmittel-Gehalt* und *Partikelgröße* des Aluminiumoxids auf die Strukturgrößen *Steglamellenbreite*, *Materiallamellendicke* und *lamellare Porendicke* im Detail untersucht. Da Porosität und Porengröße die Festigkeit und die Wärmeleitfähigkeit maßgeblich beeinflussen, erfolgte ergänzend die Untersuchung dieser beiden Eigenschaften, die Festigkeit für alle Probenserien, die Wärmeleitfähigkeit exemplarisch für eine ausgewählte Probenserie mit folgenden Ergebnissen:

- Die offene Stegporosität, bei Referenzproben etwa 18% und über-

wiegend aus dem Hohlsteginneren bestehend, kann durch einen Gefrierschritt und anschließende Gefriertrocknung im Temperaturbereich zwischen -20°C und -80°C auf bis zu 47 % erhöht werden. Dabei führt die höhere Gefriertemperatur, im Beispiel -20°C , mit 38 % zu niedrigerer offener Stegporosität.

- Bei gleicher Gefriertemperatur, hier für -20°C untersucht, führt eine kleinere Partikelgröße des Ausgangspulvers mit $d_{50} = 0,1\ \mu\text{m}$ im Vergleich zu Aluminiumoxid-Pulver mit einem d_{50} -Wert von $0,5\ \mu\text{m}$ zu einer offenen Stegporosität von 47 %. Die Mikrostruktur der Porenlamellen war hierbei mit $12\ \mu\text{m}$ und durch eine geringere Materiallamellendicke mit $30\ \mu\text{m}$ im Vergleich zu Schäumen, die mit dem gröberen Pulver hergestellt wurden, gekennzeichnet; hier betrug die Dicke der Materiallamellen $40\ \mu\text{m}$ und die Dicke der lamellaren Poren $20\ \mu\text{m}$.
- Einen weiteren Einfluss auf die Lamellen-Mikrostruktur der Steglamellen übt der Feststoffgehalt und der Gehalt an Methylcellulose als Verdickungsmittel aus. Hierbei ist der Einfluss des Feststoffgehalts größer als der Einfluss des Verdickungsmittels. Mit zunehmendem Feststoffgehalt im Beschichtungssystem nimmt die Dicke der Materiallamellen zu. Bei Feststoffgehalten von 30 Vol.- % lag die Materiallamellendicke, abhängig von der weiteren Zusammensetzung und der Gefriertemperatur, zwischen $30\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$ und nahm mit Zunahme des Feststoffgehalts auf 40 Vol.- % auf $40\ \mu\text{m}$ bis $60\ \mu\text{m}$ zu. Die Porenlamellendicke wurde durch Variation von Zusammensetzung und Gefriertemperatur zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ variiert, wobei niedrigere Gefriertemperaturen, kleinere Partikelgrößenverteilungen und höhere Feststoffgehalte zu niedrigeren Porengrößen führen.
- Die Druckfestigkeit der gefrorenen und gefriergetrockneten Proben zeigte bei niedrigem Feststoffgehalt niedrige und bei hohem Feststoffgehalt höhere Werte und lag bei Variation dieses Parameters zwischen $0,4\ \text{MPa}$ und $1,0\ \text{MPa}$. Hierbei zeigte sich auch der Einfluss der Methylcellulose, die mit zunehmendem Gehalt ebenfalls eine Festigkeitszunahme bewirkte. Beides, Zunahme der Festigkeit mit Zunahme des Feststoffanteils und mit Zunahme des Verdickeranteils, gilt für Proben mit ihrer unmittelbar daraus resultierenden Porosität, es gilt jedoch auch für die auf eine festgelegte Standardporosität von 90 % berech-

- neten Festigkeiten des Stegmaterials.
- An Probenreihen, die bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ prozessiert wurden, konnten im Vergleich zu bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ teilprozessierten Proben höhere Festigkeiten – diese betragen bis zu $1,1\text{ MPa}$ – ermittelt werden. Dieser Effekt wird auf die kleineren Strukturgrößen der Steglamellen, dünnere lamellare Poren, zurückgeführt; mit kleineren Strukturgrößen reduziert sich die Fehlergröße im Gefüge und beeinflusst somit die Festigkeit weniger stark im Vergleich zu größeren Strukturgrößen (hier: lamellare Poren).
 - Die im Vergleich mit Referenzproben ermittelte Wärmeleitfähigkeit gefrorener und gefriergetrockneter Proben lag mit $1,3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ um etwa 28 % niedriger. Die Anpassung an die gängigen Modelle zur Wärmeleitfähigkeit poröser Materialien hat eine gute Übereinstimmung der Referenzproben mit dem Modell von Rayleigh ergeben, während die Wärmeleitfähigkeit der gefrierprozessierten Schäume mit keinem der Modelle übereinstimmte; deren Wert lag zwischen dem Modell von Rayleigh und dem Modell von Landauer.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen die Steuerung der Stegporosität gefrorener und gefriergetrockneter Aluminiumoxid-Replika-Schäume in weiten Grenzen erlauben. Für künftige und potentielle Anwendung dieser wurde anhand der Direktkristallisation ansatzweise gezeigt, dass sich der Zeolith Silicalite-I auf - aber auch in die Stegporen hinein - kristallisieren lässt. Unklar ist hingegen, wie die Porengrößen für eine optimale Zeolith-Beladung in den Stegporen, aber auch im Inneren der Hohlstege, gestaltet sein müssen. Hier können weiterführende Arbeiten zum optimalen Prozessdesign für die Beladung mit Aktivkomponenten ansetzen.

Die Ansätze zur Steuerung der Stegporosität können auf weitere Keramiken übertragen werden. Dabei sollte das Augenmerk auf die Sinteraktivität des entsprechenden Systems gerichtet sein, um gegebenenfalls damit einen weiteren Steuerparameter erschließen zu können. Der Versuch der Anpassung an die Modelle der Wärmeleitfähigkeit zeigt die Notwendigkeit auf, diese Modelle mit dem lamellaren Mikrostrukturaufbau der Stege abzugleichen.

Literatur

- [1] GIBSON, L. J. und M. F. ASHBY: *Cellular Solids*. 1997.
- [2] RICHARDSON, J. T., Y. PENG und D. REMUE: *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*. Applied Catalysis A: General 204, Seiten 19–32, 2000.
- [3] LIU, P. S.: *Porous materials: Processing and applications*. Elsevier, Waltham MA, 1st edition Auflage, 2014.
- [4] ADLER, J., R. KRIEGEL, U. PETASCH, H. RICHTER, I. VOIGT und M. WEYD: *Keramik für Filtrationsanwendungen*. Keramische Zeitschrift, 68(03):172–178, 2016.
- [5] INNOCENTINI, M. D. M., P. SEPULVEDA, V. R. SALVINI und V. C. PANDOLFELLI: *Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques*. Journal of the American Chemical Society, 81(12):3349–3352, 1998.
- [6] INNOCENTINI, M. D. M., V. R. SALVINI, V. C. PANDOLFELLI und J. R. COURRY: *The Permeability of Ceramic Foams*. The American Ceramic Society Bulletin, Seiten 78–84, 1999.
- [7] COLOMBO, P.: *Engineering porosity in polymer-derived ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 28(7):1389–1395, 2008.
- [8] NETTLESHIP, I.: *Applications of Porous Ceramics*. Key Engineering Materials, 122-124:305–324, 1996.
- [9] SCHEFFLER, M. und P. COLOMBO: *Cellular ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications*. John Wiley distributor, Chichester, 2005.
- [10] BETKE, U. und A. LIEB: *Micro-Macroporous Composite Materials - Preparation Techniques and Selected Applications: A Review*. Advanced Engineering Materials, 20(9):1800252, 2018.
- [11] SCHWIEGER, W., A. G. MACHOKE, T. WEISSENBERGER, A. INAYAT, T. SELVAM, M. KLUMPP und A. INAYAT: *Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity*. Chemical Society reviews, 45(12):3353–3376, 2016.
- [12] CZICHOS, H., B. SKROTZKI und F.-G. SIMON: *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [13] SALMANG, H., H. SCHOLZE und R. TELLE: *Keramik (German Edition)*. Springer, Dordrecht, 2007.
- [14] FRITZ, G. und B. RAABE: *Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V: Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 286:149–167, 1956.

- [15] POPPER, P. (Herausgeber): *The Preparation of Phosphorous-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids*, Special Ceramics. Academic Press and New York, 1960.
- [16] POPPER, P. (Herausgeber): *Inorganic Polymers and Ceramics*. Special Ceramics. Academic Press and New York, 1965.
- [17] YAJIMA, S., J. HAYASHI und M. OMORI: *Continuous Silicone Carbide Fiber of High Tensile Strength*. Chemistry Letters, Seiten 931–934, 1975.
- [18] YAJIMA, S., Y. HASEGAWA, J. HAYASHI und M. IIMURA: *Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus*. Journal of Materials Science, 13:2569–2576, 1978.
- [19] SEYFERTH, D., G. H. WISEMAN und C. PRUD HOMME: *A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride*. Communications of the American Ceramic Society, Seiten 13–14, 1983.
- [20] MILLER, R. D. und J. MICHL: *Polysilane high polymers*. Chemical Reviews, Seiten 1359–1410, 1989.
- [21] MILLER, R. D.: *Polysilanes—A New Look at Some Old Materials*. Angewandte Chemie, 101(12):1773–1780, 1989.
- [22] BOURY, B., L. CARPENTER und R. J. P. CORRIU: *Ein neuer Weg zu SiC-Keramik-Vorstufen durch katalytische Synthese von präkeramischem Polymer*. Angewandte Chemie, 102(7):818–820, 1990.
- [23] CORRIU, R. (Herausgeber): *Tailor made silicon oxygen compounds: From molecules to materials*. Vieweg, Braunschweig, 1996.
- [24] CHOJNOWSKI, J. und M. CYPRYK: *Synthesis of Linear Polysiloxanes*. In: JONES, RICHARD G., WATARU ANDO und JULIAN CHOJNOWSKI (Herausgeber): *Silicon-Containing Polymers*, Seiten 3–41. Springer Netherlands, Dordrecht and s.l., 2000.
- [25] COLOMBO, P. (Herausgeber): *Polymer derived ceramics: From nanostructure to applications*. A DEStech Publications book. DEStech Publications, Lancaster, Pa., 2010.
- [26] WANG, X-F., J-C. LIU, F. HOU, J-D. HU, X. SUN und Y-C. ZHOU: *Synthesis of ZrC-SiC Powders from Hybrid Liquid Precursors with Improved Oxidation Resistance*. Journal of the American Ceramic Society, 98(1):197–204, 2015.
- [27] TRAVITZKY, N., H. WINDSHEIMER, T. FEY und P. GREIL: *Preceramic Paper-Derived Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 91(11):3477–3492, 2008.
- [28] COLOMBO, P. und J. R. HELLMANN: *Ceramic foams from preceramic polymers*. Materials Research Innovations, 6(5-6):260–272, 2002.

- [29] COLOMBO, P.: *Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers*. Composites Science and Technology, 63(16):2353–2359, 2003.
- [30] BORCHARDT, L., C. HOFFMANN, M. OSCHATZ, L. MAMMITZSCH, U. PETASCH, M. HERRMANN und S. KASKEL: *Preparation and application of cellular and nanoporous carbides*. Chemical Society reviews, 41(15):5053–5067, 2012.
- [31] ZHU, S., S. DING, H. XI und R. WANG: *Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding*. Materials Letters, 59(5):595–597, 2005.
- [32] NANGREJO, M. R., X. BAO und M. J. EDIRISINGHE: *Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from preceramic polymers*. Journal of the European Ceramic Society, Seiten 1777–1785, 2000.
- [33] EOM, J.-H., Y.-W. KIM, I.-H. SONG und H.-D. KIM: *Processing and properties of polysiloxane-derived porous silicon carbide ceramics using hollow microspheres as templates*. Journal of the European Ceramic Society, 28(5):1029–1035, 2008.
- [34] SONG, I.-H., I.-M. KWON, H.-D. KIM und Y.-W. KIM: *Processing of micro-cellular silicon carbide ceramics with a duplex pore structure*. Journal of the European Ceramic Society, 30(12):2671–2676, 2010.
- [35] NANGREJO, M. R. und M. J. EDIRISINGHE: *Porosity and Strength of Silicon Carbide Foams Prepared Using Preceramic Polymers*. Journal of Porous Materials, 9:131–140, 2002.
- [36] SCHMIDT, H., D. KOCH und P. COLOMBO: *Micro-/Macroporous Ceramics from Preceramic Precursors*. Journal of the American Ceramic Society, 84(10):2252–2255, 2001.
- [37] ZAMPIERI, A., P. COLOMBO, G. T. P. MABANDE, T. SELVAM, W. SCHWIEGER und F. SCHEFFLER: *Zeolite Coatings on Microcellular Ceramic Foams: A Novel Route to Microreactor and Microseparator Devices*. Advanced Materials, 16(910):819–823, 2004.
- [38] KAPPA, M., A. KEBIANYOR und M. SCHEFFLER: *A two-component preceramic polymer system for structured coatings on metals*. Thin Solid Films, 519(1):301–305, 2010.
- [39] WOITON, M., M. HEYDER, A. LASKOWSKY, E. STERN, M. SCHEFFLER und C. J. BRABEC: *Self-assembled microstructured polymeric and ceramic surfaces*. Journal of the European Ceramic Society, 31(9):1803–1810, 2011.
- [40] LALE, A., M. SCHMIDT, M. D. MALLMANN, A. V. A. BEZERRA, E. D. ACOSTA, R. A. F. MACHADO, U. B. DEMIRCI und S. BERNARD: *Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis*. Surface and Coatings Technology, 350:569–586, 2018.

- [41] LI, Y-L., H. FAN, D. SU, C. FASEL und R. RIEDEL: *Synthesis, Structures, and Properties of Bulk Si(O)C Ceramics from Polycarbosilane*. Journal of the American Ceramic Society, 92(10):2175–2181, 2009.
- [42] TAVAKOLI, A. H., M. M. ARMENTROUT, M. NARISAWA, S. SEN und A. NAVROTSKY: *White Si-O-C Ceramic: Structure and Thermodynamic Stability*. Journal of the American Ceramic Society, 98(1):242–246, 2015.
- [43] HARSHE, R., C. BALAN und R. RIEDEL: *Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 24(12):3471–3482, 2004.
- [44] ZOLI, L., D. SCITI, L-A. LIEW, K. TERAUDS, S. AZARNOUSH und R. RAJ: *Additive Manufacturing of Ceramics Enabled by Flash Pyrolysis of Polymer Precursors with Nanoscale Layers*. Journal of the American Ceramic Society, 99(1):57–63, 2016.
- [45] ZOCCA, A., P. COLOMBO, C. M. GOMES und J. GÜNSTER: *Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities*. Journal of the American Ceramic Society, 98(7):1983–2001, 2015.
- [46] JONES, R. G., W. ANDO und J. CHOJNOWSKI (Herausgeber): *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht and s.l., 2000.
- [47] BANEY, R. H., M. ITOH, A. SAKAKIBARA und T. SUZUKI: *Silsesquioxanes*. Chem. Rev., 95:1409–1430, 1995.
- [48] BUYL, F. DE: *Silicone sealants and structural adhesives*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 21:411–422, 2001.
- [49] RIEDEL, R., G. MERA, R. HAUSER und A. KLONCZYNSKI: *Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - A Review*. Journal of the Ceramic Society of Japan, Seiten 425–444, 2006.
- [50] MONTARNARO, L., Y. JORAND, G. FANTOZZI und A. NEGRO: *Ceramic Foams by Powder Processing PII: S0955-2219(98)00063-6*. Journal of the European Ceramic Society, (18):1339–1350, 1998.
- [51] SCHWARTZWALDER, K. und A. SOMERS: *METHOD OF MAKING POROUS CERAMIC ARTICLES*, 1963.
- [52] FEY, T., U. BETKE, S. RANNABAUER und M. SCHEFFLER: *Reticulated Replica Ceramic Foams: Processing, Functionalization, and Characterization*. Advanced Engineering Materials, 19(10):1700369, 2017.
- [53] GEEN, H. C. und W. A. RICE: *Process for bonding and/or reticulation*, 1965.

-
- [54] KAUTZ, R. und M. FRANK: *Verfahren zur Herstellung eines offenzelligen, vernetzten Polyolefinschaumes*, 2006.
- [55] VAN PUYENBROECK, N. und T. SCHEERS: *Process for the reticulation of a polymeric foam by thermal plasma, apparatus therefor and foam thus produced*, 31.10.2013.
- [56] YUKUTA, T., K. YAGURA und N. FUCHIGAMI: *1498384579150359319-04259452*, 1981.
- [57] NELLES, M. und H. HARTMANN (Herausgeber): *6. Abscheider-Fachgespräche: Partikeabscheider in häuslichen Feuerungen*, Leipzig, 2015.
- [58] ADLER, J., U. PETASCH, D. HAASE und W. HARK: *Vorrichtung und Verfahren zur Behandlung von Abgasen in Einzelraumfeuerungsanlagen*, 2017.
- [59] ALTENBACH, H. und A. ÖCHSNER: *Cellular and porous materials in structures and processes*, Band no. 521 der Reihe *CISM courses and lectures*. Springer Verlag, Wien and New York, 2010.
- [60] BETKE, U., S. DALICHO, S. RANNABAUER, A. LIEB, F. SCHEFFLER und M. SCHEFFLER: *Impact of Slurry Composition on Properties of Cellular Alumina: A Computed Tomographic Study*. *Advanced Engineering Materials*, 19(10):1700138, 2017.
- [61] WANG, M., H. DU, A. GUO, R. HAO und Z. HOU: *Microstructure control in ceramic foams via mixed cationic/anionic surfactant*. *Materials Letters*, 88:97–100, 2012.
- [62] STUDART, A. R., U T. GONZENBACH, E. TERVOORT und L. J. GAUCKLER: *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6):1771–1789, 2006.
- [63] C. TUCK und J. R. G. EVANS: *Porous ceramics prepared from aqueous foams*. *Journal of Materials Science Letters*, Seiten 1003–1005, 1999.
- [64] REDINGTON, W., J. LONERGAN, G. LE GONIDEC, A. DÍAZ, H. BILGEN und S. HAMPSHIRE: *Controlled Porosity in Silicon Nitride*. *Materials Science Forum*, 383:19–24, 2001.
- [65] SOFIE, S. W. und F. DOGAN: *Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol*. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7):1459–1464, 2001.
- [66] WEGST, U. G. K., M. SCHECTER, A. E. DONIUS und P. M. HUNGER: *Biomaterials by freeze casting*. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368(1917):2099–2121, 2010.
- [67] FUKASAWA, T., M. ANDO, T. OHJI und S. KANZAKI: *Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing*. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1):230–232, 2001.

- [68] WETTLAUFRER, J. S., M. G. WORSTER und H. E. HUPPERT: *Natural convection during solidification of an alloy from above with application to the evolution of sea ice*. Journal of Fluid Mechanics, 344:291–316, 1997.
- [69] DEVILLE, S.: *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*. Advanced Engineering Materials, 10(3):155–169, 2008.
- [70] ZHANG, X. Y., Y. ZHANG und D. ZHANG: *Effect of Particle Size on the Lamellar Pore Microstructure of Porous Al₂O₃ Ceramics Fabricated by the Unidirectional Freezing*. Applied Mechanics and Materials, 184-185:818–825, 2012.
- [71] TANG, Y., S. QIU, Q. MIAO und C. WU: *Fabrication of lamellar porous alumina with axisymmetric structure by directional solidification with applied electric and magnetic fields*. Journal of the European Ceramic Society, 36(5):1233–1240, 2016.
- [72] TANG, Y. F., K. ZHAO, J. Q. WEI und Y. S. QIN: *Fabrication of aligned lamellar porous alumina using directional solidification of aqueous slurries with an applied electrostatic field*. Journal of the European Ceramic Society, 30(9):1963–1965, 2010.
- [73] MILLER, S. M., X. XIAO und K. T. FABER: *Freeze-cast alumina pore networks: Effects of freezing conditions and dispersion medium*. Journal of the European Ceramic Society, 35(13):3595–3605, 2015.
- [74] DEVILLE, S., E. SAIZ und A. P. TOMSIA: *Ice-templated porous alumina structures*. Acta Materialia, 55(6):1965–1974, 2007.
- [75] TANG, Y., Q. MIAO, S. QIU, K. ZHAO und L. HU: *Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure*. Journal of the European Ceramic Society, 34(15):4077–4082, 2014.
- [76] FUKASAWA, T., Z.-Y. DENG und M. ANDO: *Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process*. Journal of Materials Science, Seiten 2523–2527, 2001.
- [77] TAN, Y. M., O. CERVANTES, S. W. NAM, J. D. MOLITORIS und J. P. HOOPER: *Dynamic fragmentation of cellular, ice-templated alumina scaffolds*. Journal of Applied Physics, 119(2):024901, 2016.
- [78] GUO, R.-F., P. SHEN, C. SUN, Y.-J. FU, Y.-H. LIU, Z.-A. REN und Q.-C. JIANG: *Effects of composition and sintering temperature on the structure and compressive property of the lamellar Al₂O₃-ZrO₂ scaffolds prepared by freeze casting*. Journal of Materials Science, 50(14):5039–5046, 2015.
- [79] LIU, G., D. ZHANG, C. MEGGS und T. W. BUTTON: *Porous Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by an ice template method*. Scripta Materialia, 62(7):466–468, 2010.

- [80] PREISS, A., B. SU, S. COLLINS und D. SIMPSON: *Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting*. Journal of the European Ceramic Society, 32(8):1575–1583, 2012.
- [81] PEKOR, C., B. GROTH und I. NETTLESHIP: *The Effect of Polyvinyl Alcohol on the Microstructure and Permeability of Freeze-Cast Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 93(1):115–120, 2010.
- [82] YOON, H-J., U-C. KIM, J-H. KIM, Y-H. KOH, W-Y. CHOI und H-E. KIM: *Macroporous Alumina Ceramics with Aligned Microporous Walls by Unidirectionally Freezing Foamed Aqueous Ceramic Suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2010.
- [83] F.TANG, Y., Q. MIAO, Y. LIU, Z. X. WU, W. ZHANG und K. ZHAO: *Fabrication and Biological Properties of Bionic Structure Porous Alumina Ceramics with Spherical/Lamellar Pores*. Materials Science Forum, 815:367–372, 2015.
- [84] CARLESSO, M., R. GIACOMELLI, S. GÜNTHER, D. KOCH, S. KROLL, S. ODENBACH und K. REZWAN: *Near-Net-Shaped Porous Ceramics for Potential Sound Absorption Applications at High Temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 96(3):710–718, 2013.
- [85] ZHANG, Y., K. ZHOU, J. ZENG und D. ZHANG: *Control of pore structures and sizes in freeze cast ceramics*. Advances in Applied Ceramics, 112(7):405–411, 2013.
- [86] ZHANG, Y., L. HU, J. HAN und Z. JIANG: *Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics*. Ceramics International, 36(2):617–621, 2010.
- [87] HU, L., Y. ZHANG, S. DONG, S. ZHANG und B. LI: *In situ growth of hydroxyapatite on lamellar alumina scaffolds with aligned pore channels*. Ceramics International, 39(6):6287–6291, 2013.
- [88] TALLÓN, C., R. MORENO und I. M. NIETO: *Shaping of porous alumina bodies by freeze casting*. Advances in Applied Ceramics, 108(5):307–313, 2009.
- [89] LEBRETON, K., J. M. RODRÍGUEZ-PARRA, R. MORENO und M. I. NIETO: *Effect of additives on porosity of alumina materials obtained by freeze casting*. Advances in Applied Ceramics, 114(5):296–302, 2015.
- [90] HAN, J., L. HU, Y. ZHANG und Y. ZHOU: *Fabrication of Ceramics with Complex Porous Structures by the Impregnate-Freeze-Casting Process*. Journal of the American Ceramic Society, 92(9):2165–2167, 2009.
- [91] LU, K.: *Freeze cast carbon nanotube-alumina nanoparticle green composites*. Journal of Materials Science, 43(2):652–659, 2008.

- [92] MUNCH, E., E. SAIZ, A. P. TOMSIA und S. DEVILLE: *Architectural Control of Freeze-Cast Ceramics Through Additives and Templating*. Journal of the American Ceramic Society, 92(7):1534–1539, 2009.
- [93] LAUNEY, M. E., E. MUNCH, D. H. ALSEM, H. B. BARTH, E. SAIZ, A. P. TOMSIA und R. O. RITCHIE: *Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity*. Acta Materialia, 57(10):2919–2932, 2009.
- [94] ZENG, J., Y. ZHANG, K-C. ZHOU und D. ZHANG: *Effects of alcohol additives on pore structure and morphology of freeze-cast ceramics*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(3):718–722, 2014.
- [95] FUKUSHIMA, M., S. TSUDA und Y.-I. YOSHIZAWA: *Fabrication of Highly Porous Alumina Prepared by Gelation Freezing Route with Antifreeze Protein*. Journal of the American Ceramic Society, 96(4):1029–1031, 2013.
- [96] NAKATA, M., K. TANIHATA, S. YAMAGUCHI und K. SUGANUMA: *Fabrication of Porous Alumina Sintered Bodies by a Gelatine-Freezing Method*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 113(11):712–715, 2005.
- [97] LIU, X., W. XUE, C. SHI und J. SUN: *Fully interconnected porous Al₂O₃ scaffolds prepared by a fast cooling freeze casting method*. Ceramics International, 41(9):11922–11926, 2015.
- [98] BOUVILLE, F., E. MAIRE und S. DEVILLE: *Lightweight and stiff cellular ceramic structures by ice templating*. Journal of Materials Research, 29(2):175–181, 2014.
- [99] OHJI, T. und M. SINGH (Herausgeber): *Porous Alumina Ceramics by Novel Gelate Freezing Method: Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials*. John Wiley & Sons, 2008.
- [100] CHOI, H. J., T. Y. YANG, S. Y. YOON, B. K. KIM und H. C. PARK: *Porous alumina/zirconia layered composites with unidirectional pore channels processed using a tertiary-butyl alcohol-based freeze casting*. Materials Chemistry and Physics, 133(1):16–20, 2012.
- [101] LI, D. und M. LI: *Preparation of porous alumina ceramic with ultra-high porosity and long straight pores by freeze casting*. Journal of Porous Materials, 19(3):345–349, 2012.
- [102] TANG, Y., S. QIU, C. WU, Q. MIAO und K. ZHAO: *Freeze cast fabrication of porous ceramics using tert-butyl alcohol–water crystals as template*. Journal of the European Ceramic Society, 36(6):1513–1518, 2016.
- [103] YOON, B-H., W-Y. CHOI, H-E. KIM, J-H. KIM und Y.-H. KOH: *Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering*. Scripta Materialia, 58(7):537–540, 2008.

- [104] MOON, Y-W., I-J. CHOI, Y-H. KOH und H-E. KIM: *Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/micro-porous structure using three-dimensional (3-D) ceramic/camphene-based extrusion*. *Ceramics International*, 41(9):12371–12377, 2015.
- [105] MOON, Y-W., K-H. SHIN, Y-H. KOH, S-W. YOON, C-M. HAN und H-E. KIM: *Novel Ceramic/Camphene-Based Co-Extrusion for Highly Aligned Porous Alumina Ceramic Tubes*. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(6):1803–1806, 2012.
- [106] KIM, K. H., D. H. KIM, S. C. RYU, S. Y. YOON und H. C. PARK: *Porous mullite/alumina-layered composites with a graded porosity fabricated by camphene-based freeze casting*. *Journal of Composite Materials*, 54(12):1527–1534, 2020.
- [107] SOON, Y-M., K-H. SHIN, Y-H. KOH, W-Y. CHOI und H-E. KIM: *Assembling unidirectionally frozen alumina/camphene bodies for aligned porous alumina ceramics with larger dimensions*. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(3):415–419, 2011.
- [108] DEVILLE, S., E. MIRANDA, E. SAIZ und A. P. TOMSIA: *Fabrication of Porous Hydroxyapatite Scaffolds*. *Proceedings of MSEC2006*, 2006.
- [109] DEVILLE, S., E. SAIZ, R. K. NALLA und A. P. TOMSIA: *Freezing as a Path to Build Complex Composites*. *Science (New York, N.Y.)*, 311(5760):515–518, 2006.
- [110] DEVILLE, S., E. SAIZ und A. P. TOMSIA: *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*. *Biomaterials*, 27(32):5480–5489, 2006.
- [111] DEVILLE, S., E. MAIRE, A. LASALLE, A. BOGNER, C. GAUTHIER, J. LÉLOUP und C. GUZARD: *Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process*. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9):2507–2510, 2010.
- [112] DEVILLE, S.: *Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities*. *Materials*, 3(3):1913–1927, 2010.
- [113] DEVILLE, S.: *Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing*. *Journal of Materials Research*, 28(17):2202–2219, 2013.
- [114] DEVILLE, S.: *Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [115] FUKASAWA, T., M. ANDO und T. OHJI: *Filtering Properties of Porous Ceramics with Unidirectionally Aligned Pores*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110(7):627–631, 2002.
- [116] FUKASAWA, T., Z.-Y. DENG, M. ANDO, T. OHJI und S. KANZAKI: *Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-Drying Process*. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(9):2151–2155, 2002.

- [117] LI, W. L., K. LU und J. Y. WALZ: *Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution*. International Materials Reviews, 57(1):37–60, 2012.
- [118] NELSON, I. und S. E. NALEWAY: *Intrinsic and extrinsic control of freeze casting*. Journal of Materials Research and Technology, 8(2):2372–2385, 2019.
- [119] ZHANG, H.: *Ice Templating and Freeze-drying for Porous Materials and their Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2018.
- [120] SCOTTI, K. L. und D. C. DUNAND: *Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net*. Progress in Materials Science, 94:243–305, 2018.
- [121] ZHANG, H., J. LONG und A. I. COOPER: *Aligned porous materials by directional freezing of solutions in liquid CO₂*. Journal of the American Chemical Society, 127(39):13482–13483, 2005.
- [122] ZHANG, H., I. HUSSAIN, M. BRUST, M. F. BUTLER, S. P. RANNARD und A. I. COOPER: *Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles*. Nature materials, 4(10):787–793, 2005.
- [123] KÖRBER, C., G. RAU, M. D. COSMAN und E. G. CRAVALHO: *INTERACTION OF PARTICLES AND A MOVING ICE-LIQUID INTERFACE*. Journal of Crystal Growth, Seiten 649–662, 1985.
- [124] ISHIGURO, H. und B. RUBINSKY: *Mechanical Interactions between Ice Crystals and Red Blood Cells during Directional Solidification*. Cryobiology, (31):483–500, 1994.
- [125] ASTHANA, R. und S. N. TEWARI: *The engulfment of foreign particles by a freezing interface*. Journal of Materials Science, 28:5414–5425, 1993.
- [126] GAY, G. und M. A. AZOUNI: *Forced Migration of Nonsoluble and Soluble Metallic Pollutants ahead of a Liquid–Solid Interface during Unidirectional Freezing of Dilute Clayey Suspensions*. Crystal Growth & Design, 2(2):135–140, 2002.
- [127] ZAMANIAN, A., S. FARHANGDOUST, M. YASAEI, M. KHORAMI und M. HAFEZI: *The Effect of Particle Size on the Mechanical and Microstructural Properties of Freeze-Casted Macroporous Hydroxyapatite Scaffolds*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 11(1):12–21, 2014.
- [128] MULLINS, W. W. und R. F. SEKERKA: *Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy*. Journal of Applied Physics, 35(2):444–451, 1964.
- [129] HADJI, L.: *Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface*. The European Physical Journal B - Condensed Matter, 37(1):85–89, 2004.

- [130] HADJI, L. und A. M. J. DAVIS: *The influence of insoluble spherical particles on the stability of a planar solidifying interface*. Journal of Crystal growth, 191:889–896, 1998.
- [131] DEVILLE, S., E. MAIRE, A. LASALLE, A. BOGNER, C. GAUTHIER, J. LELOUP und C. GUIZARD: *In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions-Part I: Initial Instants*. Journal of the American Ceramic Society, 92(11):2489–2496, 2009.
- [132] DEVILLE, S., E. MAIRE, A. LASALLE, A. BOGNER, C. GAUTHIER, J. LELOUP und C. GUIZARD: *In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particles Suspensions. Part II: Steady State*. Journal of the American Ceramic Society, 92(11):2497–2503, 2009.
- [133] HUNGER, P. M., A. E. DONIUS und U. G. K. WEGST: *Structure-property-processing correlations in freeze-cast composite scaffolds*. Acta biomaterialia, 9(5):6338–6348, 2013.
- [134] BAI, H., A. POLINI, B. DELATTRE und A. P. TOMSIA: *Thermoresponsive composite hydrogels with aligned macroporous structure by ice-templated assembly*. Chemistry of materials : a publication of the American Chemical Society, 25(22):4551–4556, 2013.
- [135] GHAZANFARI, S. M. H. und A. ZAMANIAN: *Phase transformation, microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite/alumina nanocomposite scaffolds produced by freeze casting*. Ceramics International, 39(8):9835–9844, 2013.
- [136] WALTER, C., S. BARG, N. NI, R. C. MAHER, E. GARCIA-TUÑÓN, M. MUZZAFAR, Z. ISMAIL, F. BABOT und E. SAIZ: *A novel approach for the fabrication of carbon nanofibre/ceramic porous structures*. Journal of the European Ceramic Society, 33(13-14):2365–2374, 2013.
- [137] NAGLIERI, V., H. A. BALE, B. GLUDOVATZ, A. P. TOMSIA und R. O. RITCHIE: *On the development of ice-templated silicon carbide scaffolds for nature-inspired structural materials*. Acta Materialia, 61(18):6948–6957, 2013.
- [138] SHANTI, N. O., K. ARAKI und J. W. HALLORAN: *Particle Redistribution During Dendritic Solidification of Particle Suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 89(8):2444–2447, 2006.
- [139] PORTER, M. M., R. IMPERIO, M. WEN, M. A. MEYERS und J. MCKITTRICK: *Bioinspired Scaffolds with Varying Pore Architectures and Mechanical Properties*. Advanced Functional Materials, 24(14):1978–1987, 2014.
- [140] DEVILLE, S., J. ADRIEN, E. MAIRE, M. SCHEEL und M. DI MICHIEL: *Time-lapse, three-dimensional in situ imaging of ice crystal growth in a colloidal silica suspension*. Acta Materialia, 61(6):2077–2086, 2013.

- [141] DEVILLE, S., E. MAIRE, G. BERNARD-GRANGER, A. LASALLE, A. BOGNER, C. GAUTHIER, J. LELOUP und C. GUIZARD: *Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions*. *Nature materials*, 8(12):966–972, 2009.
- [142] PETRENKO, V. F. und R. W. WHITWORTH: *Physics of Ice*. Oxford University Press, 2002.
- [143] HAN, J., C. HONG, X. ZHANG, J. DU und W. ZHANG: *Highly porous ZrO₂ ceramics fabricated by a camphene-based freeze-casting route: Microstructure and properties*. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(1):53–60, 2010.
- [144] ARAKI, K. und J. W. HALLORAN: *Room-Temperature Freeze Casting for Ceramics with Nonaqueous Sublimable Vehicles in the Naphthalene–Camphor Eutectic System*. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(11):2014–2019, 2004.
- [145] ARAKI, K. und J. W. HALLORAN: *New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles*. *Journal of the American Ceramic Society*, Seiten 1859–1863, 2004.
- [146] HONG, C., X. ZHANG, J. HAN, J. DU und W. ZHANG: *Camphene-based freeze-cast ZrO₂ foam with high compressive strength*. *Materials Chemistry and Physics*, 119(3):359–362, 2010.
- [147] KOH, Y.-H., I.-K. JUN, J.-J. SUN und H.-E. KIM: *In situ Fabrication of a Dense/Porous Bi-layered Ceramic Composite using Freeze Casting of a Ceramic-Camphene Slurry*. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2):763–766, 2006.
- [148] KOH, Y.-H., E.-J. LEE, B.-H. YOON, J.-H. SONG, H.-E. KIM und H.-W. KIM: *Effect of Polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Aligned Pore Channels*. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12):3646–3653, 2006.
- [149] KOH, Y.-H., J.-H. SONG, E.-J. LEE und H.-E. KIM: *Freezing Dilute Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Completely Interconnected Pore Networks*. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10):3089–3093, 2006.
- [150] LEE, E.-J., Y.-H. KOH, B.-H. YOON, H.-E. KIM und H.-W. KIM: *Highly porous hydroxyapatite bioceramics with interconnected pore channels using camphene-based freeze casting*. *Materials Letters*, 61(11-12):2270–2273, 2007.
- [151] LEE, S.-H., S.-H. JUN, H.-E. KIM und Y.-H. KOH: *Fabrication of Porous PZT-PZN Piezoelectric Ceramics With High Hydrostatic Figure of Merits Using Camphene-Based Freeze Casting*. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9):2807–2813, 2007.

- [152] MACCHETTA, A., I. G. TURNER und C. R. BOWEN: *Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method*. Acta biomaterialia, 5(4):1319–1327, 2009.
- [153] SOON, Y-M., K-H. SHIN, Y-H. KOH, J-H. LEE und H-E. KIM: *Compressive strength and processing of camphene-based freeze cast calcium phosphate scaffolds with aligned pores*. Materials Letters, 63(17):1548–1550, 2009.
- [154] YOON, B-H., Y-H. KOH, C-S. PARK und H-E. KIM: *Generation of Large Pore Channels for Bone Tissue Engineering Using Camphene-Based Freeze Casting*. Journal of the American Ceramic Society, 90(6):1744–1752, 2007.
- [155] YOON, B-H., E-J. LEE, H-E. KIM und Y-H. KOH: *Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution*. Journal of the American Ceramic Society, 90(6):1753–1759, 2007.
- [156] YOON, B-H., C-S. PARK, H-E. KIM und Y-H. KOH: *In-situ fabrication of porous hydroxyapatite (HA) scaffolds with dense shells by freezing HA/camphene slurry*. Materials Letters, 62(10-11):1700–1703, 2008.
- [157] NAVIROJ, M., S. M. MILLER, P. COLOMBO und K. T. FABER: *Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting of preceramic polymers*. Journal of the European Ceramic Society, 35(8):2225–2232, 2015.
- [158] NAVIROJ, M., P. W. VOORHEES und K. T. FABER: *Suspension- and solution-based freeze casting for porous ceramics*. Journal of Materials Research, 32(17):3372–3382, 2017.
- [159] CHEN, R., C.-A. WANG, Y. HUANG, L. MA und W. LIN: *Ceramics with Special Porous Structures Fabricated by Freeze-Gelcasting: Using tert-Butyl Alcohol as a Template*. Journal of the American Ceramic Society, 90(11):3478–3484, 2007.
- [160] ZHANG, Y., K. ZHOU, Y. BAO und D. ZHANG: *Effects of rheological properties on ice-templated porous hydroxyapatite ceramics*. Materials science & engineering. C, Materials for biological applications, 33(1):340–346, 2013.
- [161] ZUO, K. H., Y-P. ZENG und D. JIANG: *Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics*. Materials science & engineering. C, Materials for biological applications, 30(2):283–287, 2010.
- [162] ZHANG, Y., K. ZUO und Y-P. ZENG: *Effects of gelatin addition on the microstructure of freeze-cast porous hydroxyapatite ceramics*. Ceramics International, 35(6):2151–2154, 2009.
- [163] CLEARFIELD, D. und M. WEI: *Investigation of structural collapse in unidirectionally freeze cast collagen scaffolds*. Journal of materials science. Materials in medicine, 27(1):15, 2016.

- [164] HIDBER, P. C., T. J. GRAULE und LUDWIG J. GAUCKLER: *Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 79(7):1857–1867, 1996.
- [165] GLICKSMAN, M. E.: *Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts*. Springer New York, New York, NY, 2011.
- [166] EDWARD, J. T.: *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. Journal of Chemical Education, 47(4):261–270, 1970.
- [167] NALEWAY, S. E., C. F. YU, R. L. HSIONG, A. SENGUPTA, P. M. IOVINE, J. A. HILDEBRAND, M. A. MEYERS und J. MCKITTRICK: *Bioinspired intrinsic control of freeze cast composites: Harnessing hydrophobic hydration and clathrate hydrates*. Acta Materialia, 114:67–79, 2016.
- [168] NALEWAY, S. E., C. F. YU, M. M. PORTER, A. SENGUPTA, P. M. IOVINE, M. A. MEYERS und J. MCKITTRICK: *Bioinspired composites from freeze casting with clathrate hydrates*. Materials & Design, 71:62–67, 2015.
- [169] MAO, W. L., H-K. MAO, A. F. GONCHAROV, V. V. STRUZHKIN, Q. GUO, J. HU, J. SHU, R. J. HEMLEY, M. SOMAYAZULU und Y. ZHAO: *Hydrogen clusters in clathrate hydrate*. Science (New York, N.Y.), 297(5590):2247–2249, 2002.
- [170] GHOSH, D., M. BANDA, H. KANG und N. DHAVALA: *Platelets-induced stiffening and strengthening of ice-templated highly porous alumina scaffolds*. Scripta Materialia, 125:29–33, 2016.
- [171] GHOSH, D., M. BANDA, S. AKURATI, H. KANG und V. O. FAKHARIZADEH: *On the brittle fracture characteristics of lamella walls of ice-templated sintered alumina scaffolds and effects of platelets*. Scripta Materialia, 138:139–144, 2017.
- [172] HUNGER, P. M., A. E. DONIUS und U. G. K. WEGST: *Platelets self-assemble into porous nacre during freeze casting*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 19:87–93, 2013.
- [173] FRANK, M. B., S. H. SIU, K. KARANDIKAR, C.-H. LIU, S. E. NALEWAY, M. M. PORTER, O. A. GRAEVE und J. MCKITTRICK: *Synergistic structures from magnetic freeze casting with surface magnetized alumina particles and platelets*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 76:153–163, 2017.
- [174] DHAINAUT, J., S. DEVILLE, I. AMIROUCHE und M. KLOTZ: *A Reliable Method for the Preparation of Multiporous Alumina Monoliths by Ice-Templating*. Inorganics, 4(1):6, 2016.
- [175] DHAINAUT, J., G. PIANA, S. DEVILLE, C. GUIZARD und M. KLOTZ: *Freezing-induced ordering of block copolymer micelles*. Chemical communications (Cambridge, England), 50(83):12572–12574, 2014.

- [176] NALEWAY, S. E., K. C. FICKAS, Y. N. MAKER, M. A. MEYERS und J. MCKITTRICK: *Reproducibility of ZrO₂-based freeze casting for biomaterials*. Materials science & engineering. C, Materials for biological applications, 61:105–112, 2016.
- [177] REN, L., Y-P. ZENG und D. JIANG: *Fabrication of Gradient Pore TiO₂ Sheets by a Novel Freeze-Tape-Casting Process*. Journal of the American Ceramic Society, 90(9):3001–3004, 2007.
- [178] SOFIE, S. W.: *Fabrication of Functionally Graded and Aligned Porosity in Thin Ceramic Substrates With the Novel Freeze-Tape-Casting Process*. Journal of the American Ceramic Society, 90(7):2024–2031, 2007.
- [179] DEVILLE, S. und G. BERNARD-GRANGER: *Influence of surface tension, osmotic pressure and pores morphology on the densification of ice-templated ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 31(6):983–987, 2011.
- [180] Y. YANG, T., W. Y. KIM, S. Y. YOON und H. C. PARK: *Macroporous silicate ceramics prepared by freeze casting combined with polymer sponge method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71(4):436–439, 2010.
- [181] L. J-H., H-J. CHOI, S-Y. YOON, B-K. KIM und H-C. PARK: *Processing of porous hydroxyapatite scaffolds containing calcium phosphate glass-ceramic for bone tissue engineering*. Journal of Ceramic Processing Research, 14(4):544–548, 2013.
- [182] SCHELM, K., T. FEY, K. DAMMLER, U. BETKE und M. SCHEFFLER: *Hierarchical-Porous Ceramic Foams by a Combination of Replica and Freeze Technique*. Advanced Engineering Materials, 21(6):1801362, 2019.
- [183] DAMMLER, K., K. SCHELM, D. KNIEP, G. HASEMANN und M. SCHEFFLER: *Pre-ceramic polymer-derived ceramic foams with lamellar strut porosity*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 882:012005, 2020.
- [184] DAMMLER, K., K. SCHELM, U. BETKE, T. FEY und M. SCHEFFLER: *Open-Cellular Alumina Foams with Hierarchical Strut Porosity by Ice Templating: A Thickening Agent Study*. Materials, 14(5):1060, 2021.
- [185] CARSTENS, S., K. DAMMLER, M. SCHEFFLER und D. ENKE: *Reticulated Alumina Replica Foams with Additional Sub-Micrometer Strut Porosity*. Advanced Engineering Materials, 21(12):1900791, 2019.
- [186] MISHRA, A. K.: *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [187] PILLAI, S. C. und S. HEHIR: *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [188] PIERRE, A. C.: *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer International Publishing, Cham, 2020.

- [189] DORCHEH, A. S. und M. H. ABBASI: *Silica aerogel; synthesis, properties and characterization*. Journal of Materials Processing Technology, 199(1-3):10–26, 2008.
- [190] FLORY, P. J.: *Introductory Lecture*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 57:7–18, 1974.
- [191] RESCHKE, V., A. LASKOWSKY, M. KAPPA, K. WANG, R. K. BORDIA und M. SCHEFFLER: *Polymer derived ceramic foams with additional strut porosity*. Materials Science Anyagtudomány, (63):57–60, 2011.
- [192] BETTGE, M., H. NICULESCU und P. J. GIELISSE: *28th International Spring Seminar on Electronics Technology: Meeting the Challenges of Electronics Technology Progress, 2005: May 19 - 20 [i.e. May 19 - 22], 2005, [Wiener Neustadt, Austria*. IEEE Operations Center, Piscataway, NJ, 2005.
- [193] TWIGG, M. V. und J. T. RICHARDSON: *Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(12):4166–4177, 2007.
- [194] MUKAI, S. R., H. NISHIHARA und H. TAMON: *Formation of monolithic silica gel microhoneycombs (SMHs) using pseudosteady state growth of microstructural ice crystals*. Chemical communications (Cambridge, England), (7):874–875, 2004.
- [195] MOON, J.-W., H. J. HWANG, M. AWANO, K. MAEDA und S. KANZAKI: *Preparation of Dense Thin-Film Solid Electrolyte on Novel Porous Structure with Parallel Pore Channel*. Journal of the Ceramic Society of Japan, Seiten 479–484, 2002.
- [196] MOON, J.-W., H. J. HWANG, M. AWANO und K. MAEDA: *Preparation of NiO-YSZ tubular support with radially aligned pore channels*. Materials Letters, Seiten 1428–1434, 2003.
- [197] DING, S., Y.-P. ZENG und D. JIANG: *Fabrication of Mullite Ceramics With Ultrahigh Porosity by Gel Freeze Drying*. Journal of the American Ceramic Society, 90(7):2276–2279, 2007.
- [198] NISHIHARA, H., S. R. MUKAI, D. YAMASHITA und H. TAMON: *Ordered Macroporous Silica by Ice Templating*. Chemistry of Materials, 17(3):683–689, 2005.
- [199] NISHIHARA, H., S. R. MUKAI, Y. FUJII, T. TAGO, T. MASUDA und H. TAMON: *Preparation of monolithic SiO₂-Al₂O₃ cryogels with interconnected macropores through ice templating*. J. Mater. Chem., 16(31):3231–3236, 2006.
- [200] MUKAI, S. R., H. NISHIHARA und H. TAMON: *Porous properties of silica gels with controlled morphology synthesized by unidirectional freeze-gelation*. Microporous and Mesoporous Materials, 63(1-3):43–51, 2003.

- [201] DENG, Z.-Y., H. R. FERNANDES, J. M. VENTURA, S. KANNAN und JOSÉ M. F. FERREIRA: *Nano-TiO₂-Coated Unidirectional Porous Glass Structure Prepared by Freeze Drying and Solution Infiltration*. Journal of the American Ceramic Society, 90(4):1265–1268, 2007.
- [202] KOH, Y.-H., J.-J. SUN und H.-E. KIM: *Freeze casting of porous Ni-YSZ cermets*. Materials Letters, 61(6):1283–1287, 2007.
- [203] ARAKI, K. und J. W. HALLORAN: *Porous Ceramic Bodies with Interconnected Pore Channels by a Novel Freeze Casting Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 88(5):1108–1114, 2005.
- [204] MORITZ, T. und H.-J. RICHTER: *Ice-mould freeze casting of porous ceramic components*. Journal of the European Ceramic Society, 27(16):4595–4601, 2007.
- [205] MORITZ, T. und H.-J. RICHTER: *Ceramic Bodies with Complex Geometries and Ceramic Shells by Freeze Casting Using Ice as Mold Material*. Journal of the American Ceramic Society, 89(8):2394–2398, 2006.
- [206] OCCELLI, M. L. (Herausgeber): *Synthesis of microporous materials: Molecular Sieves*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [207] OCCELLI, M. L. und H. E. ROBSON (Herausgeber): *ACS Symposium Series: Zeolite Synthesis*. Washington, DC, 1989.
- [208] CRONSTEDT, A. F.: *An Essay towards a System of Mineralogy*. Seiten 1–458, 1788.
- [209] TREACY, M. M. J. und J. B. HIGGINS: *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites: Fifth Revised Edition*. Elsevier B. V., 5 Auflage, 2007.
- [210] KULPRATHIPANJA, S. (Herausgeber): *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [211] PAYARA, P. und P. K. DUTTA: *Zeolites: A Primer*. In: AUERBACH, SCOTT M., KATHLEEN A. CARRADO und PRABIR K. DUTTA (Herausgeber): *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [212] WONG, T. W. (Herausgeber): *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications*. Nova Science Publishers, 2009.
- [213] FLANIGEN, E. M., J. M. BENNETT, R. W. GROSE, J. P. COHEN, R. L. PATTON, R. M. KIRCHNER und J. V. SMITH: *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*. Nature, 271(9):512–516, 1978.
- [214] LIEBAU, F., H. GIES, R. P. GUNAWARDANE und B. MARLER: *Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate type tectosilicates: a proposal*. ZEOLITES, 6:373–377, 1986.

- [215] ANDREYEV, M. K. und O. L. ZUBKOV: *Zeolites: Synthesis, chemistry, and applications*. Chemical engineering methods and technology. Nova Science Publishers, New York, 2012.
- [216] ANDREYEV, M. K. und O. L. ZUBKOV: *Zeolites: Synthesis, chemistry, and applications*. Nova Science Publishers, Hauppauge N.Y., 2012.
- [217] BAERLOCHER, C., L. B. McCUSKER und D. H. OLSON: *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, 6 Auflage, 2007.
- [218] AUERBACH, S. M., K. A. CARRADO und P. K. DUTTA (Herausgeber): *Handbook of Zeolite Science and Technology*. M. Dekker, Inc., 2003.
- [219] ALYOSEF, H. A., H. ROGGENDORF, D. SCHNEIDER, A. INAYAT, J. WELSCHER, W. SCHWIEGER, T. MÜNSTER, G. KLOESS, S. IBRAHIM und D. ENKE: *Comparative Study between Direct and Pseudomorphic Transformation of Rice Husk Ash into MFI-Type Zeolite*. *Molecules* (Basel, Switzerland), 23(1), 2017.
- [220] ALYOSEF, H. A., H. ROGGENDORF, D. SCHNEIDER, A. INAYAT, J. WELSCHER, W. SCHWIEGER, T. MÜNSTER, G. KLOESS, S. IBRAHIM und D. ENKE: *MFI-type zeolites from natural materials: a comparative study of MFI-type zeolites generated from different diatomite species (part I)*. *Journal of Porous Materials*, 23(6):1609–1618, 2016.
- [221] COKER, E. N., J. C. JANSEN, J. A. MARTENS, P. A. JACOBS, F. DIRRENZO, F. FAJULA und A. J. R. SACCO: *The synthesis of zeolites under micro-gravity conditions: a review*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23(1 - 2):119–136, 1998.
- [222] VAN BEKKUM, H., E. M. FLANINGEN und J. C. JANSEN (Herausgeber): *studies in surface science and catalysis 58: introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 1991.
- [223] CEJKA, J. und H. VAN BEKKUM (Herausgeber): *Studies in Surface Science and Catalysis: Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects*, Band 157. Elsevier, 2005.
- [224] G.B.F. SEIJGER, O. L. OUDSHOORN, W.E.J. VAN KOOTEN, J. C. JANSEN, H. VAN BEKKUM, C. M. VAN DEN BLEEK und H.P.A. CALIS: *In situ synthesis of binderless ZSM-5 zeolitic coatings on ceramic foam supports*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39:195–204, 2000.
- [225] BUCIUMAN, F.-C. und B. KRAUSHAAR-CZARNETZKI: *Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts*. *Catalysis Today*, 69:337–342, 2001.
- [226] SCHEFFLER, M., P. GREIL, A. BERGER, E. PIPPEL und J. WOLTERS-DORF: *Nickel-catalyzed in situ formation of carbon nanotubes and turbostratic carbon in polymer-derived ceramics*. *Materials Chemistry and Physics*, 84(1):131–139, 2004.

- [227] ALMATIS PREMIUM ALUMINA: *Reactive and Calcined Aluminas for the Ceramic Industry*.
- [228] CARSTENS, S., C. SPLITH und D. ENKE: *Sol-gel synthesis of alpha-Al₂O₃ with enhanced porosity via dicarboxylic acid templating*. *Naturerforschung*, (9), 2019.
- [229] BRENNAN, J. G. und T. WÜSTENBERG (Herausgeber): *Food processing handbook*. Wiley-VCH, Weinheim, [2. ed.] Auflage, 2012.
- [230] BRAUN, DAVID B. und MEYER R. ROSEN: *Rheology modifiers handbook: Practical use and application*. William Andrew Pub, Norwich N.Y., 2000.
- [231] MEZGER, T. G.: *The Rheology Handbook: 4th Edition*. European Coatings TECH FILES. Vincentz Network, Hannover, 4th ed. Auflage, 2014.
- [232] MEWES, H. und P. HAAKE: *Rheologie und Rheometrie mit Rotationsviskosimetern: Unter besonderer Berücksichtigung von Rotovisko und Visotester von W. Heinz*. Springer Verlag Berlin, 2 Auflage, 1965.
- [233] BARNES, H. A.: *A handbook of elementary rheology*. Univ. of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [234] CHEVALLEY, J.: *Rheology of Chocolate*. *Journal of Texture Studies*, 6:177–196, 1975.
- [235] BECKETT, S. T.: *The science of chocolate*. RSC Publishing, Cambridge UK, 2nd ed. Auflage, 2008.
- [236] BROWN, D. und D. J. GREEN: *Investigation of Strut Crack Formation in Open Cell Alumina Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, (77):1467–1472, 1994.
- [237] JIANG, D. L. und X. W. ZHU: *Preparation and Properties of Silicon Carbide Reticulated Porous Ceramics*. *Key Engineering Materials*, 247:19–26, 2003.
- [238] ZHU, X., D. JIANG und S. TAN: *The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics*. *Materials Research Bulletin*, (37):541–553, 2002.
- [239] OSTWALD, W.: *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme, I*. *Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, Seiten 99–115, 1925.
- [240] PRÄVE, P.: *Handbuch der Biotechnologie*. 2 Auflage, 1994.
- [241] RAO, M. A.: *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*. Springer US, Boston, MA, 2014.
- [242] HERSHEL, W. H. und R. BULKLEY: *Konsistenzmessungen von Gummi-Benzolloesungen*. *Kolloid-Zeitschrift*, 39:291–300, 1926.

- [243] GABBOTT, P. (Herausgeber): *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing Ltd., London and Bristol Pa., 2008.
- [244] DIN: *Bestimmung der Dichte fester Stoffe: Teil 1: Grundlagen*, November 2003.
- [245] DIN: *DIN EN 623 - Hochleistungskeramik Monolithische Keramik - Allgemeine und strukturelle Eigenschaften: Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität*, November 1993.
- [246] KLEIN, L., M. APARICIO und A. JITIANU: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [247] GIANCOLI, D. C.: *Physik: Lehr- und Übungsbuch*. ph - Physik. Pearson Studium, München and Boston and San Francisco and Harlow, England and Don Mills, Ontario and Sydney and Mexico City and Madrid and Amsterdam, 3., aktualisierte Auflage Auflage, 2010.
- [248] WASHBURN, E. W.: *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*. *Physics*, 7:115–116, 1921.
- [249] BUZUG, T. M.: *Einführung in die Computertomographie: Mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion*. Springer Berlin Heidelberg, 1 Auflage, 2004.
- [250] ALKADHI, H., S. LESCHKA, P. STOLZMANN und H. SCHEFFEL: *Wie funktioniert CT? Eine Einführung in Physik, Funktionsweise und klinische Anwendungen der Computertomographie*. Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [251] BRUNAUER, S., L. S. DEMING, W. E. DEMING und E. TELLER: *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. *Journal of the American Chemical Society*, 62:1723–1732, 1940.
- [252] CARTER, C. B. und M. G. NORTON: *Ceramic materials: Science and engineering*. Springer, New York, 2007.
- [253] PECHARSKY, V. K. und P. Y. ZAVALIJ: *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, New York, 2005.
- [254] ROOS, E. und K. MAILE: *Werkstoffkunde für Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [255] LI, L. und M. AUBERTIN: *A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials*. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 30(4):644–658, 2003.
- [256] BALSHIN, M. Y.: *Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials*. *Doklady Akad. Sci. U.S.S.R.*, 5(67):831–834, 1949.

- [257] BROWN, S. D., R. B. BIDDULPH und P. D. WILCOX: *A Strength–Porosity Relation Involving Different Pore Geometry and Orientation*. Journal of the American Ceramic Society, 47(7):320–322, 1964.
- [258] KNUDSEN, F. P.: *Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size*. Journal of the American Ceramic Society, 42(8):376–387, 1959.
- [259] ASHBY, M. F. und M. R. F. MEDALIST: *The mechanical properties of cellular solids*. Metallurgical Transactions A, 14A:1755–1769, 1983.
- [260] GIBSON, L. J. und M. F. ASHBY: *The mechanics of three-dimensional cellular materials*. Proceedings of the Royal Society London A, 382:43–59, 1982.
- [261] BREZNY, R., D. J. GREEN und C. Q. DAM: *Evaluation of Strut Strength in Open-Cell Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 72(6):885–889, 1989.
- [262] BREZNY, R. und D. J. GREEN: *The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials*. Acta metall. mater., 38(12):2517–2526, 1990.
- [263] WEIBULL, W.: *A Statistical Distribution Function of Wide Applicability*. Journal of Applied Mechanics, Seiten 293–297, 1951.
- [264] JONES, D. R. und M. F. ASHBY: *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design: An introduction to Properties, Applications and Design*. Elsevier, Oxford, 5 Auflage, 2019.
- [265] GUSTAFSSON, S. E.: *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials*. Review of Scientific Instruments, 62(3):797–804, 1991.
- [266] ABIDI, S., B. NAIT-ALI, Y. JOLIFF und C. FAVOTTO: *Impact of perlite, vermiculite and cement on the thermal conductivity of a plaster composite material: Experimental and numerical approaches*. Composites Part B: Engineering, 68:392–400, 2015.
- [267] GRANDJEAN, S., J. ABSI und D. S. SMITH: *Numerical calculations of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs*. Journal of the European Ceramic Society, 26(13):2669–2676, 2006.
- [268] NAIT-ALI, B., K. HABERKO, H. VESTEGHEM, J. ABSI und D. S. SMITH: *Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 27(2-3):1345–1350, 2007.
- [269] SCHNEIDER, C. A., W. S. RASBAND und K. W. ELICEIRI: *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. Nature methods, 9(7):671–675, 2012.
- [270] VOIGT, C., C. G. ANEZIRIS und J. HUBÁLKOVÁ: *Rheological Characterization of Slurries for the Preparation of Alumina Foams via Replica Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 98(5):1460–1463, 2015.

- [271] ZHENG, J., D. SALAMON, L. LEFFERTS, M. WESSLING und L. WINNUST: *Ceramic microfluidic monoliths by ice templating*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1-3):216–219, 2010.
- [272] WASCHKIES, T., R. OBERACKER und M. J. HOFFMANN: *Control of Lamellae Spacing During Freeze Casting of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route*. *Journal of the American Ceramic Society*, 92([8]):S79–S84, 2009.
- [273] LYU, S. W., D. S. HAN, Y. M. PARK, T. Y. YANG, J. M. LEE und H. C. PARK: *Fracture Strength and Damage Resistance of Freeze Cast Alumina/Zirconia Layered Composites*. *Key Engineering Materials*, 324-325:351–354, 2006.
- [274] FU, Y., P. SHEN, Z. HU, C. SUN, R. GUO und Q. JIANG: *The role of CuO–TiO₂ additives in the preparation of high-strength porous alumina scaffolds using directional freeze casting*. *Journal of Porous Materials*, 23(2):539–547, 2016.
- [275] KOCH, D., T. ANDRESEN, T. SCHMEDDERS und G. GRATHWOHL: *Evolution of Porosity by Freeze Casting and Sintering of Sol-Gel Derived Ceramics*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003.
- [276] PETRINI, M., M. FERRANTE und B. SU: *Fabrication and characterization of biomimetic ceramic/polymer composite materials for dental restoration*. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 29(4):375–381, 2013.
- [277] RODRÍGUEZ-PARRA, J., R. MORENO und I. NIETO: *Effect of cooling rate on the microstructure and porosity of alumina produced by freeze casting*. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(12):1775–1785, 2012.
- [278] MORITZ, T. und H-J. RICHTER: *Freeze Casting of Ceramic Components Using Ice Cores and Ice Moulds*. *Advances in Science and Technology*, 45:391–396, 2006.
- [279] LAUNEY, M. E., E. MUNCH, D. H. ALSEM, E. SAIZ, A. P. TOMSIA und R. O. RITCHIE: *A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites*. *Journal of the Royal Society, Interface*, 7(46):741–753, 2010.
- [280] SCHELM, K., K. DAMMLER, U. BETKE und M. SCHEFFLER: *Tailoring of the Wetting Behavior of Alumina Dispersions on Polymer Foams by Methylcellulose Addition: A Route Toward Mechanically Stable Ceramic Replica Foams*. *Advanced Engineering Materials*, 21(12):1900635, 2019.
- [281] MOOK, G. und K. MIEDLIG (Herausgeber): *16. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen: Magdeburg, 08. und 09. September 2017*. Universitätsbibliothek, Magdeburg, korrigierte Auflage Auflage, 2017.

A Anhang

A.1 Literaturdaten zum freeze casting

Tabelle A.1 Al₂O₃-basierte Untersuchungen zum freeze casting (Wasser, TBA, Camphen)

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, dp)	Probengeometrie [mm]/Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
Wasser - keine Additive, reines Al₂O₃									
-	-10 bis -60	33 Vol.-%	α Al ₂ O ₃ (0,3 μ m), γ Al ₂ O ₃ (40 nm)	PE-Zylinder (d = 12); Gefrieren/Trock- nen bei Raumtemp.; isotrop	20-60 nm (-30 °C)	-	-	-	[271]
-	-70 bis < 50	5/10/22/ 30 Vol.-%	1 μ m	Acrylglaszylinder/- box (d/h = 30/40; 40x50x40); doppel- /einseitige Küh- lung; kein Sintern; gerichtet	40-250; 120- 140; 55-80	-	-	-	[272]
-	-30 bis -190	10/20/30/ 40 Vol.-%	Al ₂ O _{3,μ} (0,6 μ m), Al ₂ O _{3,n} (20 nm)	PDMS-Zylinder (d/h = 10/15), Kupferbo- den; gerichtet	10 Vol.-%, -190 °C: 20 (Al ₂ O _{3,μ}); 2- 10 (Al ₂ O _{3,n})	3 (10 Vol.- %, -190 °C Al ₂ O _{3,μ}); 20 (Al ₂ O _{3,n})	1-6 (Al ₂ O _{3,μ}); 14-26 (Al ₂ O _{3,n})	80-30 (Al ₂ O _{3,μ}); 50-10 (Al ₂ O _{3,n})	[70]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, dp)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
-	-30	30 Vol.-%	1 μ m	vorgekühlte Platte; gerichtet	≈90 bis 55 (elektro- statisches Feld)	-	40; 9 – 18	50	[71]
-	-20	30 Vol.-%	1 μ m	PE-Zylinder (d/h = 10/15); Kup- ferstab; gerichtet; elektrostatisches Feld	≈53 – 278	-	-	78 Vol.-%	[72]
-	(-10 bis -45); (-5 bis -25)	23 Vol.-%	0,35 μ m	PEX-Form (d=22); TE-gesteuerte Iso- lation außen; TE- gekühlte kalte Platte; gerichtet	49,5 – 25,8	19,7 – 28,6	-	64 – 61	[73]
-	0,1 bis 10 K/min	variierend	0,4 μ m/ <100 nm	Teflon-Zylinder (d/h = 18/30); 2 Kupfer- stäbe (N ₂); gerichtet	86 – 5	44 – 2	-	64	[74]
-	-40	20/30/ 40 Vol.-%	1 μ m	Kupferzylinder (d/h = 8,16;2,4;48); Kühl- platte (-40 °C); ge- richtet (vgl. mit klas- sischem (kl.) FC)	-	-	neu (kl.): 22 (19); 47 (33); 87 (82)	57 (58); 43 (38); 25 (30)	[75]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
-	-20 ; -50 ; -80	28 bis 45 Vol.-%	Al-160SG4	Fluorkohlen- wasserstoff-Zylinder; Metallplatte; gerich- tet	51; 40; 21	-	-	53; 46; 36	[76]
-	-50	33,3; 40 Vol.-%	Al-160SG4	Fluorharz-Zylinder; Metallplatte (Ethanol-Bad); gerichtet	30; 10	-	-	62; 47	[67]
-	-30	30 Vol.-%	1 µm	Gussform (≈ 15x15x15); ge- kühlt von: unten, plus zwei Seiten, plus elektrisches/ magnetisches Feld	88; 82; 52 (Magn.feld: 11, 12, 13kGs)	-	40 (ohne Feld); 8 bis 17,6 (mit el. Feld)	50	[71]
-	1 K/min	-	0,4 µm	Teflon-Form; Kupfer- stab; gerichtet	38; 35; 14	34; 12; 6	-	75; 60; 46	[77]
Wasser - keine Additive, Al₂O₃ und TiO₂/ZrO₂									
-	-196	52,5 Vol.-%	0,57 µm; ZrO ₂ (0,28 µm)	Silikonkautschukform (30x60x25)mm ³ ; schichtweise Formfüll- lung	-	-	-	-	[273]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
-	-20	30 Vol.-%	5 μ m; 3 Ma.- % TiO ₂ (20 bis 30 nm) und ZrO ₂ (1,2 μ m)	Teflon-Zylinderform (d/h = 15/25); Kupferstab; gerichtet	$\lambda \approx 130 - 20$		48 - 105	63 - 33	[78]
-	-196	40/50/ 60/70/ 80 Ma.-%	0,7 μ m; ZrO ₂ (0,1 μ m); (20:80)	transparenter Silikon- Zylinder (d/h = 12/ 13,5); Edelstahlstab; gerichtet	-	17; 12; 7; 4	15 - 81	74 - 35	[79]
-	1/2 K/min	15/25/ 35 Vol.-%	0,5 μ m; ZrO ₂ (0,3 μ m, 90:10)	PTFE-Zylinder mit Glasfenster; 2 Kup- ferstäbe (oben und unten); gerichtet	88; 48; 33	12; 17; 37	-	-	[80]
Wasser – keine Additive, Al₂O₃ und andere Pulver									
-	-20	30 Vol.-%	0,3 μ m; CuO (3 μ m); TiO ₂ (30 nm)	PE-Zylinderform (d/ h = 18/30); Kupfer- stab; gerichtet	18; 14; 12	30; 26; 24	48; 120; 140	48 - 37	[274]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
-	-20; -40	45 bis 65/ 62,5 bis 74,5 Vol.-%	0,7 µm; SiO ₂ - Sol; Mullit (80 µm)	Metallform, Sol-Gel; einseitige Kühlung; gerichtet	d ₅₀ : 50 bis 5 (62,5% Al ₂ O ₃); 42 bis 5 (68,4% Al ₂ O ₃); 5 bis 32 (74,5% Al ₂ O ₃)	-	-	65 – 42	[275]
-	-10	10 Vol.-%	20% White Sapphire; 80% Al ₂ O ₃ - Plättchen (<16 µm)	d/h = 16/65; 2 Kup- ferstäbe (oben und unten); Infiltration mit Exoxid-Harz; gerichtet	43 – 23	78 – 21	140 – 220	-	[276]
-	1/4K/min	15 Vol.-%	50mm; Hy- droxyapatit (1,69 µmu)	PTFE-Zylinder; kal- ter Stab; gerichtet	52 – 19	-	0,26 – 4,01	85 – 78	[135]
-	-25	20 Vol.-%	1 µm	Silikon-Kautschuk- Zylinderform (d/h = 15/35); gekühlte Platte; gerichtet	-	-	24	80	[102]

Wasser – PVA (bis 20 Ma.-%) und Opferwerkstoff als Additiv

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
PVA (bis 20 Ma.-% vom Fest- stoff)	-70	25 Vol.-%	0,4 µm	Polymer-Zylinder- form (d/h=13/20); Al-Folienboden; Al- Gefrierblock; gerich- tet	25 (0 Ma.-% PVA), 7 (20 Ma.-% PVA)	-	-	77 – 73	[81]
PVA (0 bis 8 Ma.-%)	-70	50 Ma.-%	0,3 µm	PE-Form (d = 20) in Ethanol-Bad; Di- rekschaum und FC; gerichtet, Eintauch- geschwindigkeit: 0,5 mm/s	Makroporen: 460±164 bis 222±50	-	4,6±1,6	91	[82]
Harz-Mi- krokugeln (0,6 g/mL)	-30	30 Vol.-% innen, 40 Vol.-% außen	0,96 µm	doppellagige Zy- linderform (d _a = 14; d _i = 6/8/10); vorgekühlte Platte; gerichtet	-	-	9,5 – 34,7	72 – 65	[83]
PS-Kugeln (d = 2 bis 5 mm)	-150	43 bis 63 Vol.-%	0,5 bis 0,8 µm; Mul- lit (45 µm); Silica-Sol (45 Vol.-% SiO ₂)	Al-Gussform in PS- Box; Gefrier-Ge- lierung; isotrop (Raumtemp.-Trock- nung)	-	-	0,27 – 0,68	80 – 77	[84]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	\varnothing [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] / Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
Epoxidharz, Ethylen- glykoldi- glycidyl- ether, Po- lyamidfaser (rund, y- förmig)	1 bis 20 K/min (bis -100)	10/20/30/ 40 Vol.-%	0,3 µm/50 nm	PDMS-Zylinder (d/h = 10/15); Kühlung von unten (kälter) und oben (kalt); ge- richtet	44; 28; 16 (1, 5, 15 K/min)	6; 11; 23 (1, 5, 15 K/min)	-	53; 44; 39 (1, 5, 15 K/min)	[85]
Glycerol als Additiv									
Glycerol (0/ 10 Ma.-%; G ₀ /G ₁₀)	6 K/min	20/30 Vol.-%	0,4 µm	PE-Zylinder (d/h = 20/15); gekühlte Platte; gerichtet	20 Vol.-%: 15 - 20 (G ₀), 5 - 18 (G ₁₀)	-	20 Vol.-%: 96 (G ₀) - 127 (G ₁₀); 30 Vol.-%: 194 (G ₀) - 255 (G ₁₀)	64 - 48	[86]
Glycerol	-19	50/75/80/ 82,5 Ma.-%	0,4 µm; ZrO ₂ (40 nm)	Zylinderform (Eis- form) d/h = 40/5 - 7; isotrop	80 nm; 1 - 10 µm	-	-	-	[205]
Glycerol (20 Ma.-%)	-196	35 Vol.-%	0,4 µm	Plastikzylinder mit Metallboden; Kup- ferstab; gerichtet	4,6	-	-	< 40 % Poren	[277]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, dp)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
Glycerol (10 Ma.- %)	-20	20 Vol.- %	0,4 μ m	PE-Zylinder (d/h = 40/15); gerichtet	19	-	\approx 117	64	[87]
Glycerol (10/ 20 Ma.- %)	-20 ; -196	20/35/ 50 Vol.- %	0,35 μ m	Plastikform; gerich- tet/ isotrop	-196°C: 9; 30 bis 40 (20 Vol.- %); 6 (35 Vol.- %); 0,9 (50 Vol.- %); -20°C: 90 – 8 (35 Vol.- %)	-	-	50; 41; 23/43	[88]
Weitere Additive									
PVA (2/4/ 6 Ma.- %), Glycerol (10 Ma.- %)	-60 (1 K/min)	35 Vol.- %	0,35 μ m	Plastik-Zylinder (d/ h = 50/30); Kupfer- Zylinder, Boden ge- kühlt; gerichtet	4,6 (Glyce- rol); 31 – 25	-	-	35,4 (Glyce- rol); 49 – 37	[89]
Glycerol (10 Ma.- %), PU- Schäume	6 K/min	20 Vol.- %	0,4 μ m	PE-Zylinder (d/h = 20/20); PU-Templat und Guss	\approx 15 – 9	\approx 9 – 15	62 – 74	66	[90]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, dp)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
Glycerol (10 Ma.- %), CNTs	-35	20 Vol.-% (CNTs: 0 - 0,8 Vol.-% , 40 Vol.-% %)	26 nm; CNTs (d/l = 10 - 30 nm/0,5 - 40 μ m);	PDMS-Zylinder (d = 22,2); Füllung mit Einweg-Plastikpipet- te; isotrop	-	-	-	54 - 48	[91]
Glycerol, Aceton, Ammoniak	-21	81/82 Ma.- %	0,4 μ m; ZrO ₂ (40 nm)	Eisform d/h=40/5-7	1 - 3; 15 (Aceton)	-	-	-	[278]
Sucrose (4 Ma.-%)	1 und 10 K/min.	50 Ma.-% (20 Vol.-%)	Al ₂ O ₃	Zylinderform (d/h = 50); Kupferstab; ge- richtet	-	25 und 10	-	64	[279]
Sucrose, Trehalose, Glycerol, Ethanol, Natrium- chlorid, Gelatine, Zitronen- säure	-196 (1, 5, 10 K/min)	-	0,4 μ m	Teflon-Form (d/h = 18/30); Kupferstab; gerichtet	-	15 - 5	12; 8 - 42	64	[92]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _P)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
Sucrose (4 Ma.-%), PMMA	-80 (1 bis 20 K/min)	50 Ma.-%	SM08	Teflon-Form (d/h = 25 - 50); Kupferstab, zerkratzte Oberfläche (SiC) und Vibration	≈5 (10 °C/min), ≈20 (1 °C/min)	≈5 (10 °C/min), ≈20 (1 °C/min)	-	64	[93]
Ethanol, 1-Propanol (10/ 30 Ma.- %)	-196	10 Vol.-%	0,5 µm	PDMS-Form (d/h = 10/15); Kupferstab; gerichtet	10 - 80 (10 % Ethanol); 5 - 10 (30 % Ethanol)	-	13,4 - 18,2 (0 - 30 % Ethanol); 13,5 - 15 (0 - 30 % 1- Propanol)	74,4 - 68,5 (Etha- nol); 74,4 - 73,7 (1- Propanol)	[94]
Anti-Free- ze-Protein (AFP: 0/ 25/50 %); Gelatine- Lösung	-20; -40	10 Vol.-%	0,2 µm	Gelbildungs-Gefrie- ren	-20 °C; 102±33 (AFP0); 38±14 (AFP25); 13±8 (AFP50)	-	-	86	[95]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _p)	Probengeometrie [mm] / Prozess	Porengröße [µm]	Lamellen- dicke [µm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
Polyethy- leneimin (Geliermit- tel, 3 bis 15 Ma.-%)	-20	20/33/ 40 Vol.-%	0,3 µm	isotrop (Gefrier- schrank/Devar- Gefäß), unidirek- tional (Al-Platte, Seitenwände aus Harz); Gelierungs- Gefrieren	30; runde Poren: 80; 60; 140	-	-	70 – 30	[96]
Nodium- hexameta- phosphat (SHMP: 0,1 0,5 Ma.- %), PVA (1 - 3 Ma.-%)	-55	23,5 Vol.-%	0,4 bis 0,8 µm	Gussform; kalter Gefriertrockner; iso- trop (Fast-Cooling FC)	10 (0,1 SHMP); 14 (0,3/0,5 SHMP)	50 b- 100 (PVA: 3 %, SHMP: 0,3 %)	-	68,5 64,5	[97]
Zirkonium- acetat (20 g/L), Glasphase (5, 10 Vol.- % von Al ₂ O ₃)	1 K/min	13 Vol.-%	Al ₂ O ₃ -Plätt- chen (d/ h = 8 µm/ 500nm); Al ₂ O ₃ -Parti- kel	Silikon-Form (d/ h=20/21); Kupfer- platte; gerichtet	30	10	2 – 15	86 – 80	[98]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, dp)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
Polyethyl- enimine	-20	10/20 Vol.- %	Al-160SG4	PVC-Form in Ge- frierschrank; Gelati- ne-Gefrier-Methode; isotrop	30	-	-	71,7 55,3	[99]
TBA-basiert									
-	-196	10/15/20/ 25 Vol.-%	0,57 μ m; Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ (0,28 μ m,); (95/5; 85/15)	Epoxid-Zylinder (d = 25); Edelstahl-Kühl- platte; Schichten; ge- richtet	139; 70; 40; 28	14; 13; 12; 11	60; 120; 220; 325	63; 52; 42; 30	[100]
-	0	10/15/ 20 Vol.-%	0,3 μ m	PE-Zylinder (d = 8); Kühlplatte; gerichtet	-	-	2,6; 20; 37	82; 73; 65	[101]
-	-25	20 Vol.-%	Al ₂ O ₃ (1 μ m)	Silikon-Kautschuk- Form (d/h = 15/35); Kühlplatte; gerichtet	-	-	52	66	[102]
Camphen-basiert									
-	20	5/10/15/ 20 Vol.-%	AKP-30	PE-Zylinder; Wasser- bad; gerichtet	-	-	-	65 – 90	[149]
-	3	1 bis 25 Ma.-%	Al ₂ O ₃	PE-Zylinder (d=12,5mm); Kup- ferplatte	210 – 102	-	11 – 95	82,5 – 57	[103]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al_2O_3 Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al_2O_3 -Pulver (Handelsna- me, d_p)	Probengeometrie [mm] /Prozess	Porengröße [μm]	Lamellen- dicke [μm]	Druckfestig- keit [MPa]	Pges [%]	Quelle
-	50 bis -70	22 Vol.-%	0,35 μm	PEX-Zylinder (d = 2,2 cm); TE-gesteuerte Isolation außen; Form auf TE-gekühlter Platte; gerichtet	54,9 – 31,1	-	-	64 – 61	[73]
-	-20	15/20/ 25 Vol.-%	0,3 μm	3D-Extrusion (d = 20); 3D-Ceramic Camphene-based Extrusion; gerichtet	20; 5; 4	-	9,5; 13; 29	77 – 67	[104]
-	33	15 Vol.-%	0,3 μm	Zylinder mit Kern aus Camphen (CK) ($d_{\text{Zylinder}} = 20$; $d_{\text{Kern}} = 10$); CK-Co-Extrusion (Al_2O_3 -Zylinder (d = 5)	54 – 5	-	21 – 61	74	[105]
-	-196	30/40/ 50 Ma.-%	Kohleflug- Asche (SiO_2 , Al_2O_3 (1,16; 33,75 μm))	PE-Zylinder (d/h = 30/15); Edelstahlplatte, 3 Schichten; gerichtet	21; 19; 15	12; 14; 21	33; 50; 80	51; 58; 31	[106]
PS (5 bis 20 Vol.-%)	33	10 Vol.-%	0,3 μm	PE-Zylinder (d = 12,5); Kupferstab	237 \pm 74 155 \pm 39	-	2,5 – 16 (parallel), 4 (normal)	79 – 83	[107]

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt

Tabelle A.1 Literaturdaten: freeze casting mit Al₂O₃ Fortsetzung

Additiv	ϑ [°C]/ Kühlrate	Feststoff- gehalt	Al ₂ O ₃ -Pulver (Handelsna- me, d _P)	Probengeometrie [mm] / Prozess	Porengröße [μ m]	Lamellen- dicke [μ m]	Druckfestig- keit [MPa]	P _{ges} [%]	Quelle
PS (10/20/ 30 Vol.-%)	20	5 Vol.-%	AKP-30	PE-Zylinder (d = 12,5); Kühlung (Was- serbad); gerichtet	-	-	-	≈ 90	[148]

Ende der Tabelle

A.2 Daten zu den Voruntersuchungen

A.2.1 Daten Al₂O₃-Pulver



Thermally Reactive Aluminas for Ceramics

unground		CT 1200									
Properties / method	Unit				typical	Min	Max				
Specific Surface Area / BET	[m ² /g]				1.2	1.0	1.4				
Partide Size / sieve > 63 µm	[%]				75.0	50.0	95.0				
Chemical Analysis											
Al ₂ O ₃ by difference	[%]				99.85						
Na ₂ O	[%]				0.06		0.08				
Fe ₂ O ₃	[%]				0.02		0.03				
SiO ₂	[%]				0.01		0.03				
CaO	[%]				0.01		0.03				
superground		CT 3000 SG			CT 1200 SG			CT 530 SG			
Properties / method	Unit	typical	Min	Max	typical	Min	Max	typical	Min	Max	
Specific Surface Area / BET	[m ² /g]	7.5	6.5	8.5	3.1	2.8	4.0	4.9	4.0	5.5	
Partide Size / D50 Cilas	[µm]	0.5	0.3	0.6	1.3	1.0	1.5	1.5	1.1	1.8	
Partide Size / D90 Cilas	[µm]	2.0		3.0	3.2		3.6	4.6	3.8	5.4	
Chemical Analysis											
Na ₂ O	[%]	0.08		0.10	0.06		0.08	0.09		0.10	
Fe ₂ O ₃	[%]	0.02		0.03	0.02		0.03	0.02		0.03	
SiO ₂	[%]	0.03		0.07	0.05		0.08	0.03		0.07	
CaO	[%]	0.02		0.03	0.04		0.05	0.03		0.05	
MgO	[%]	0.07	0.05	0.10	0.07	0.05	0.10	0.04	0.02	0.06	
Ceramic Properties											
Press Density / 90 MPa	[g/cm ³]	2.25			2.38			2.60			
Fired Density	[g/cm ³]	3.90	3.88		3.92	3.86		3.90	3.86		
Firing Temperature/1h soak time	[°C]		at 1540				at 1670			at 1670	
Shrinkage	[%]	16.8			15.6			13.0			

The typical product properties are based upon the actual averages from production data.
The min-max data show our standard product specification data for these products.

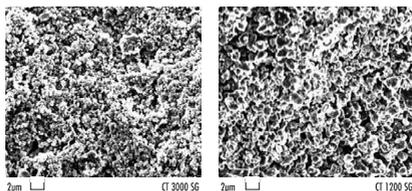


Abbildung A.1 Datenblatt Almax Al₂O₃-Pulver

6. Technical data

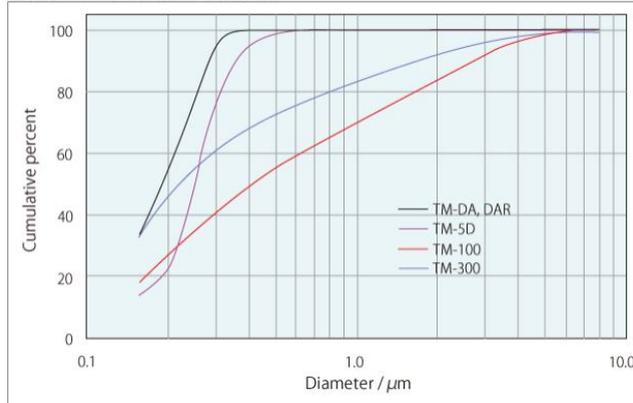
Purity and Typical analysis

Alumina content of "TAIMICRON" is over 99.99% / Measured by ICP-AES

Al ₂ O ₃ (%)	Impurities(ppm)										
	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	U	Th
>99.99	10	8	8	3	3	2	1	<1	<1	<0.004	<0.005

Transition alumina series are after 1000°C for 1Hr. calcination

Particle size distributions of each grade



Particle size distributions of each grade / Measured by Laser light diffraction

Abbildung A.2 Partikelgrößenverteilung TM-DAR Al₂O₃-Pulver

A.2.2 Dispersion mit Opferwerkstoff Kartoffelstärke

Die Zugabe von Binder und Verflüssiger (jeweils 1,5 Ma.-% des Feststoffgehalts) sowie Entschäumer (0,1 Ma.-% des Feststoffs) erfolgte analog zu den Dispersionen mit Reis als Opferwerkstoff (siehe Abschnitt 4.1 Tabelle 4.6).

Tabelle A.2 Dispersionszusammensetzung: *Porenbildner Kartoffelstärke (KS)*

Bezeichnung	15 Vol.-%	20 Vol.-%	25 Vol.-%	Kartoffelstärke (KS)	Anteil KS	Anteil Wasser
Bestandteil	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Bezeichnung	Ma.-%	Ma.-%
Al ₂ O ₃				KS gering	4,76	95,24
(CT3000SG)	39,65	49,62	56,77	KS mittel	9,09	90,91
Wasser und KS	60,35	50,38	43,23	KS hoch	13,04	86,96

A.2.3 Abbildungen zu Voruntersuchungen mit porösem Al₂O₃-Pulver und der Verwendung von Opferwerkstoffen

Sol-Gel-Pulver Schaumproben

Mikrostruktur CT3000SG-Replika-Schaumproben nach Sintern bei 1350 °C und 1650 °C

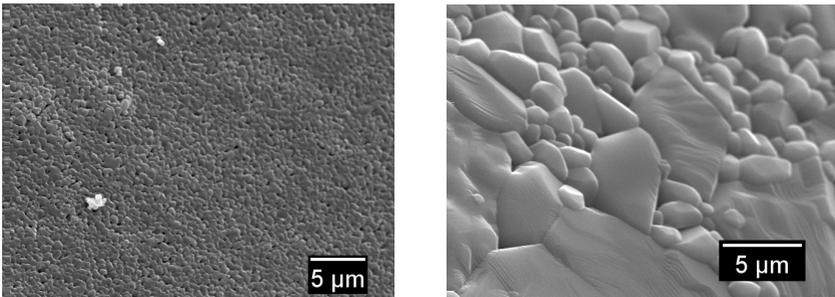


Abbildung A.3 Mikrostruktur der Replika Schaumproben aus CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$)-Pulver bei einer Sintertemperatur von **links:** 1350 °C, **rechts:** 1650 °C für jeweils drei Stunden.

Stegdicke und Zellgröße der Proben mit dem Opferwerkstoff Reis

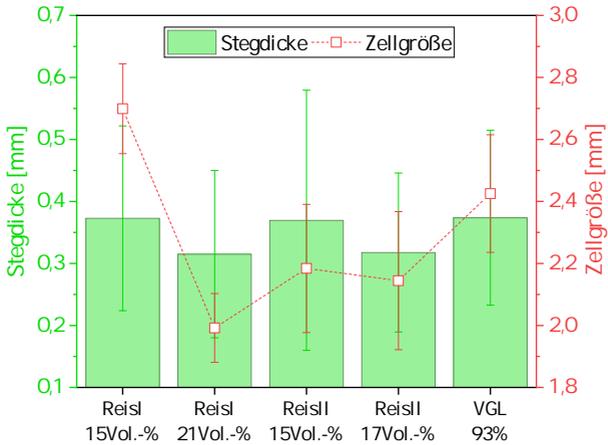


Abbildung A.4 Maxima und Abweichungen der Stegdicken- und Zellgrößenverteilung der Proben mit Opferwerkstoff Reis I ($d_{50} = 35,43 \mu\text{m}$) und Reis II ($d_{50} = 426,52 \mu\text{m}$) unterschiedlicher Reispartikelgröße und unterschiedlichem Anteil Reis; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen.

A.2.4 μ -CT-Daten zu Voruntersuchungen zum Gefrieren und Gefriertrocknen

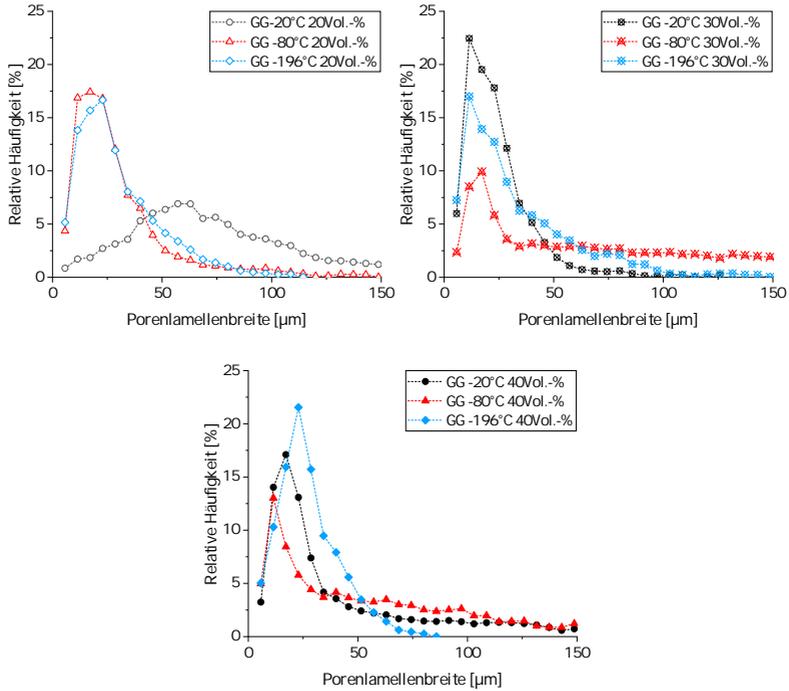


Abbildung A.5 Häufigkeitsverteilung der Porenlamellendicke von Schaumproben nach Gefrieren bei variierender Gefriertemperatur, Gefriertrocknen und Sintern bei 1650 °C mit **oben links**: 20 Vol.-%, **oben rechts**: 30 Vol.-%, **unten**: 40 Vol.-% Feststoffgehalt.

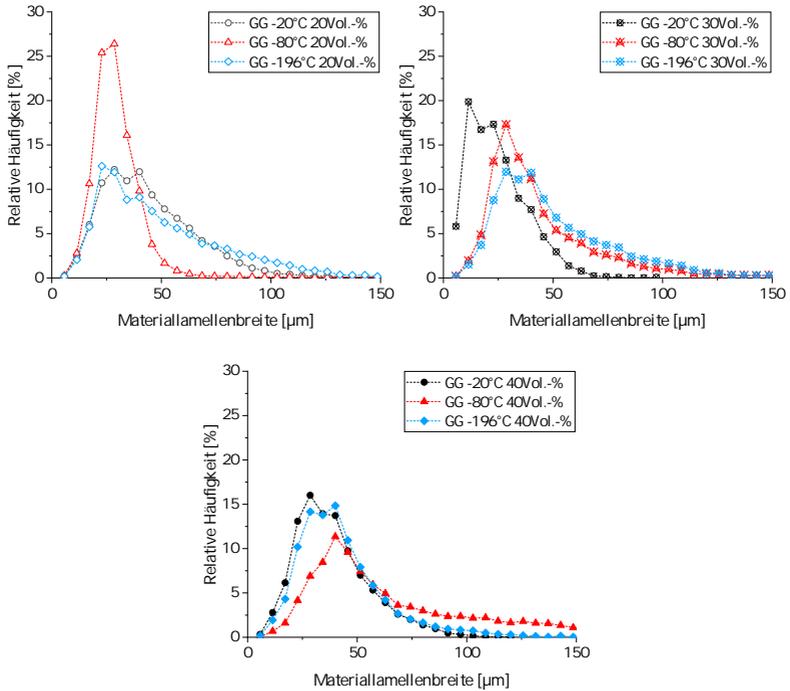


Abbildung A.6 Häufigkeitsverteilung der Materiallamellendicke von Schaumproben nach Gefrieren bei variierender Gefriertemperatur, Gefriertrocknen und Sintern bei 1650 °C mit **oben links:** 20 Vol.-%, **oben rechts:** 30 Vol.-%, **unten:** 40 Vol.-% Feststoffgehalt.

Tabelle A.3 Zusammenfassung μ -CT-Daten und Anpassungsparameter Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Feststoff- gehalt	Maximum Daten	Maximum Gauß- Anpassung	R ² (Bestimmt- heitsmaß)	FWHM (Halbwerts- breite)	Maximum		R ² (Bestimmt- heitsmaß)	FWHM (Halbwerts- breite)
					Daten	Gauß- Anpassung		
Vol.-%	μm	μm	-	μm	μm	μm	-	μm
Materiallamellen								
-20 °C Gefriertemperatur								
20	28,6; 40,0	38,2	0,9353	43,4	63,0	62,9	0,9552	57,4
30	45,7	40,0	0,9230	63,4	22,84	36,4	0,9299	50,9
30	40,00	41,6	0,9541	40,4	22,9	30,8	0,9464	38,5
40	28,6	34,2	0,9519	31,7	17,2	18,0	0,9294	18,7
40	51,43; 57,1	54,7	0,9946	43,6	17,2; 28,6; 40,0	35,5	0,9584	83,1
-80 °C Gefriertemperatur								
20	29,0	27,2	0,9822	19,0	17,0	20,3	0,9248	28,8
30	-	-	-	-	17,2	16,3	0,7332	14,4
40	40,0	43,2	0,8997	33,1	11,0	13,8	0,3397	14,7
-196 °C Gefriertemperatur								
20	23,0	37,7	0,8093	53,1	23,0	21,7	0,9061	36,7
30	28,6; 40,0	38,0	0,8964	36,0	11,4	16,4	0,9048	43,2
40	29,0; 34,0	36,9	0,9614	33,9	17,0; 29,0	23,6	0,9385	28,2

Tabelle A.4 Zusammenfassung μ -CT-Daten und Anpassungsparameter Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen Verdickungsmittel -20 °C

Feststoff- gehalt	Maximum Daten	Maximum Gauß- Anpassung	R ² stimmtheits- maß)	(Be- stimmtheits- maß)	FWHM (Halbwerts- breite)	Maximum Daten	Maximum Gauß- Anpassung	R ² stimmtheits- maß)	(Be- stimmtheits- maß)	FWHM (Halbwerts- breite)
Vol.-%			-		μm			-		μm
				Materiallamellen					Porenlamellen	
				Kleister						
30	45,7; 51,4	50,0	0,8973		38,5	22,9	27,5	0,9487		38,6
40	62,6; 74,3	70,3	0,9971		50,8	11,4; 22,9	-	-		-
				Methylcellulose						
30	40,0	40,7	0,9691		35,9	22,9; 28,6	29,4	0,9508		33,5
40	80,0; 97,1	90,1	0,9694		100,3	22,9	7,0	0,8950		120,9

Tabelle A.5 Zusammenfassung μ -CT-Daten und Anpassungsparameter Voruntersuchungen Gefrieren und Gefriertrocknen Silres® MK (MK) -20 °C

Feststoff- gehalt	Maximum Daten	Maximum Gauß- Anpassung	R ² stimmtheits- maß)	(Be- stimmtheits- maß)	FWHM (Halbwerts- breite)	Maximum Daten	Maximum Gauß- Anpassung	R ² stimmtheits- maß)	(Be- stimmtheits- maß)	FWHM (Halbwerts- breite)
Vol.-%			-	-	-			-	-	-
			Materiallamellen					Porenlamellen		
			MK nass gemahlen							
20	36,0	36,1	0,9916		29,5	27,0	30,0	0,9788		31,3
30	56,0	59,3	0,9889		40,1	28,0; 56,0	7,9 ; 18,1	0,9943		5,3; 69,1
40	36,0	37,5	0,9936		28,6	36,0	37,6	0,9617		35,6
			MK trocken gemahlen							
30	56,0	58,8	0,9846		57,4	28,0	46,9	0,9963		74,3

A.2.5 Abbildungen zu Voruntersuchungen Gefrieren und Gefrier-trocknen

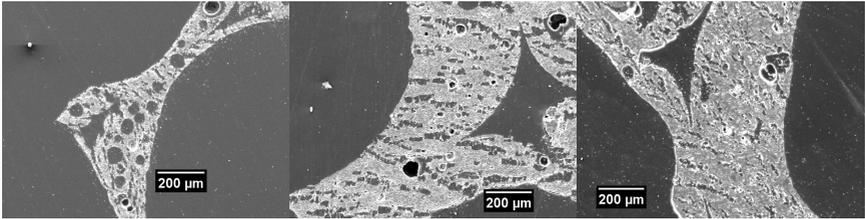


Abbildung A.7 REM-Aufnahmen eingebetteter, geschliffener und polierter Schaumproben; gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriergetrocknet, 40 Vol.-% Feststoffgehalt, nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit **links:** Guarkernmehl, **Mitte:** Tapetenleim und **rechts:** Methylcellulose.

A.3 Daten zur Herstellung poröser Keramiksäume durch Replika-Verfahren und Gefrieren und Gefriertrocknen

A.3.1 Viskosität der Schlicker für Replika-Verfahren und Gefrieren und Gefriertrocknen

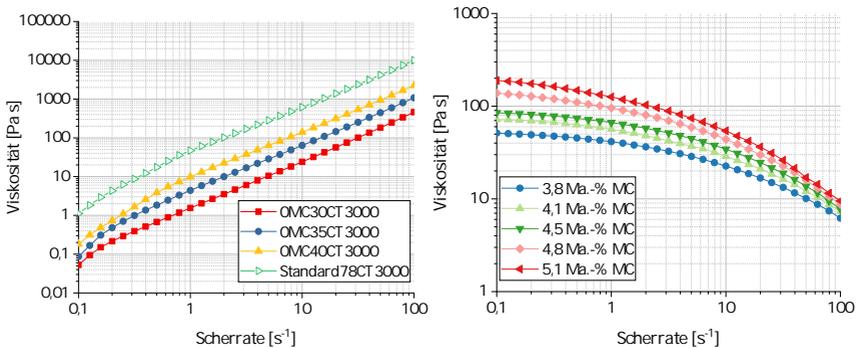


Abbildung A.8 links: Viskosität von Al_2O_3 -Pulver (CT3000SG) und Additiven in Wasser **ohne** Methylcellulose und der optimierten Standarddispersion, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.9 und 4.4: 30CT3000: 61,63 Ma.-% Al_2O_3 ; 36,51 Ma.-% Wasser; 35CT3000: 65,93 Ma.-% Al_2O_3 ; 32,09 Ma.-% Wasser; 40CT3000: 70,88 Ma.-% Al_2O_3 ; 26,99 Ma.-% Wasser; Standardschlicker: 78,06 Ma.-% Al_2O_3 ; 19,52 Ma.-% Wasser; unterschiedliche Feststoffgehalte; **rechts**: Fließverhalten von Methylcellulose-Wasser Systemen 24 h nach Einrühren der Methylcellulose in Wasser, Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.10: 3,8 Ma.-% MC: 3,8 Ma.-% Methylcellulose, 96,2 Ma.-% Wasser; 4,1 Ma.-% MC: 4,1 Ma.-% Methylcellulose, 95,9 Ma.-% Methylcellulose; 4,5 Ma.-% MC: 4,5 Ma.-% Methylcellulose, 95,5 Ma.-% Wasser; 4,8 Ma.-% MC: 4,8 Ma.-% Methylcellulose, 95,2 Ma.-% Wasser; 5,1 Ma.-% MC: 5,1 Ma.-% Methylcellulose, 94,9 Ma.-% Wasser; OMC: keine Methylcellulose, 100 Ma.-% Wasser.

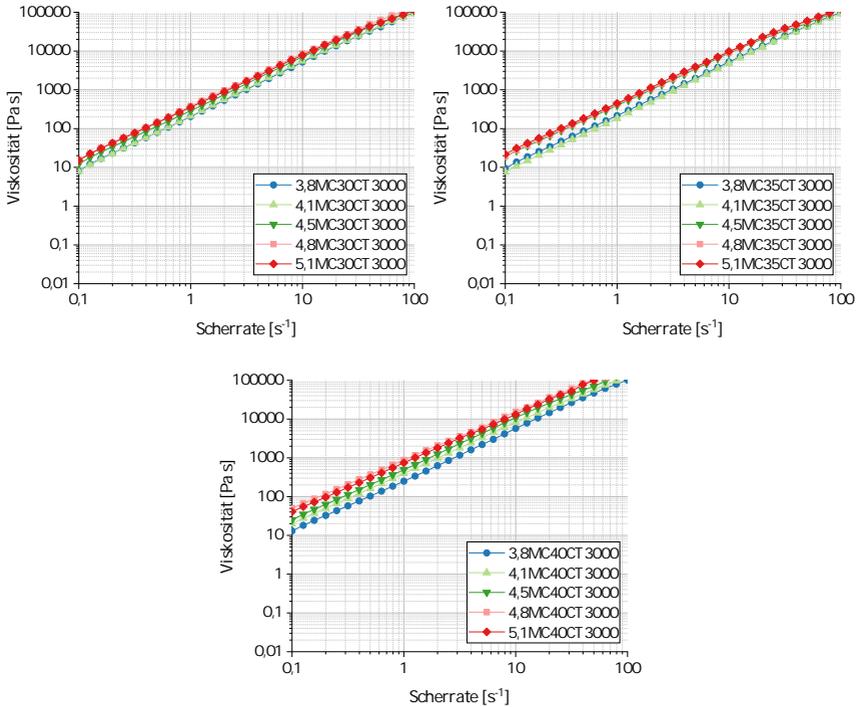


Abbildung A.9 Viskosität von Dispersionen, vgl. Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 mit einem Feststoffgehalt von **oben links**: 30CT3000: 61,60 Ma.- % Al_2O_3 ; 36,49 Ma.- % Wasser und Methylcellulose **oben rechts**: 35CT3000: 65,88 Ma.- % Al_2O_3 ; 32,07 Ma.- % Wasser und Methylcellulose und **unten**: 40CT3000: 70,83 Ma.- % Al_2O_3 ; 26,97 Ma.- % Wasser und Methylcellulose; Zusammensetzungen vgl. Tabelle 4.10: 3,8MC: 3,8 Ma.- % Methylcellulose, 96,2 Ma.- % Wasser; 4,1MC: 4,1 Ma.- % Methylcellulose, 95,9 Ma.- % Methylcellulose; 4,5MC: 4,5 Ma.- % Methylcellulose, 95,5 Ma.- % Wasser; 4,8MC: 4,8 Ma.- % Methylcellulose, 95,2 Ma.- % Wasser; 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose, 94,9 Ma.- % Wasser.

A.3.2 Gesamtschaumporosität von Proben mit Gefrieren (-20 °C) und Gefrietrocknen und Referenzschäumen

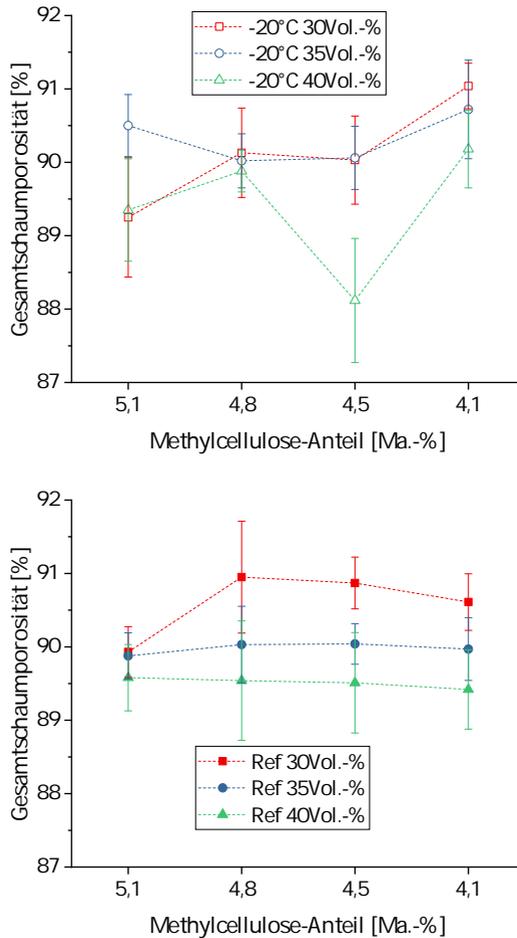


Abbildung A.10 Gesamtschaumporosität der Proben mit variierendem Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt **oben**: gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet und **unten**: getrocknet bei Raumtemperatur (Referenz); 30/35/40 Vol.-%: 30/35/40 Vol.-% Feststoffgehalt; alle Proben nach Sintern bei 1650 °C; -20 °C: Proben gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur.

A.3.3 Steglamellenbreite, Hohlsteg-, Fenster- und Zellgröße sowie Schnittbilder μ -CT von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen

Gemessene μ -CT-Daten (Steglamellenbreiten und Hohlsteg-, Fenster- sowie Zellgrößen) ganzer Schaumproben

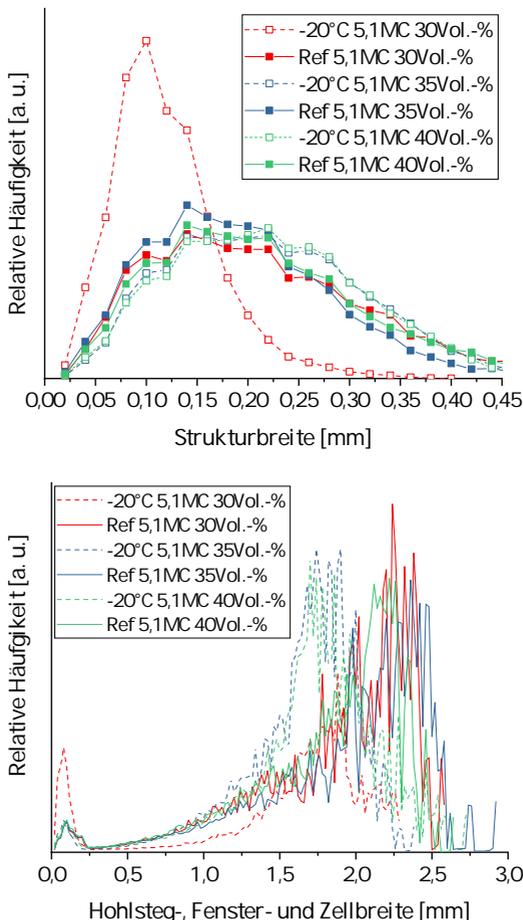


Abbildung A.11 μ -CT-Daten (Porosität ist Bestandteil der Strukturgrößen) aus **ganzen Schäumen** mit und ohne Poren durch Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen mit variierendem Feststoffgehalt; **oben:** Stegdicke und **unten:** Hohlsteg-, Fenster- sowie Zellgröße; Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 5,1MC: 5,1 Ma.-% Methylcellulose, 30/35/40 Vol.-%: 30/35/40 Vol.-% Feststoffgehalt; alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

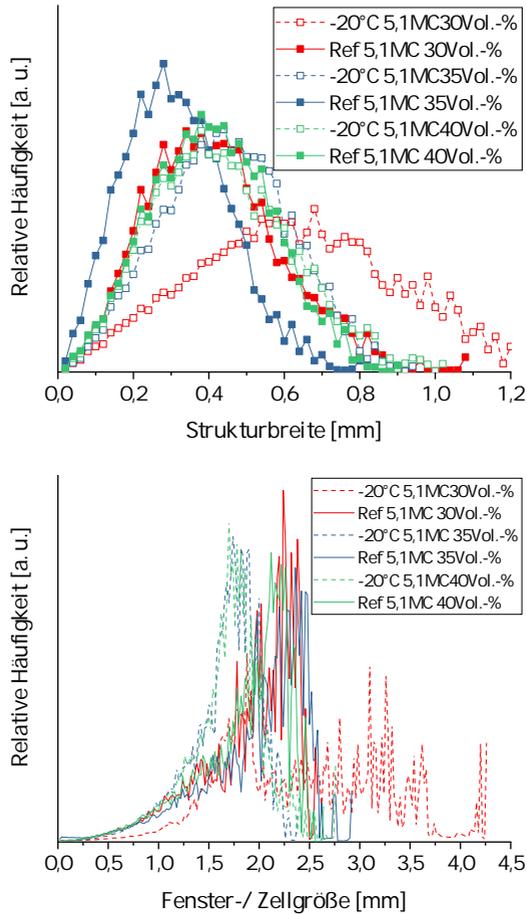


Abbildung A.12 μ -CT-Daten aus **ganzen Schäumen** mit und ohne Poren durch Gefrieren bei -20°C und Gefriertrocknen mit variierendem Feststoffgehalt; **oben**: Stegdicke und **unten**: Fenster- und Zellgröße; Porosität ist nicht Bestandteil der Strukturgrößen; -20°C : Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose, 30/35/40 Vol.-%: 30/35/40 Vol.-% Feststoffgehalt; alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

Variation des Gehalts an Methylcellulose

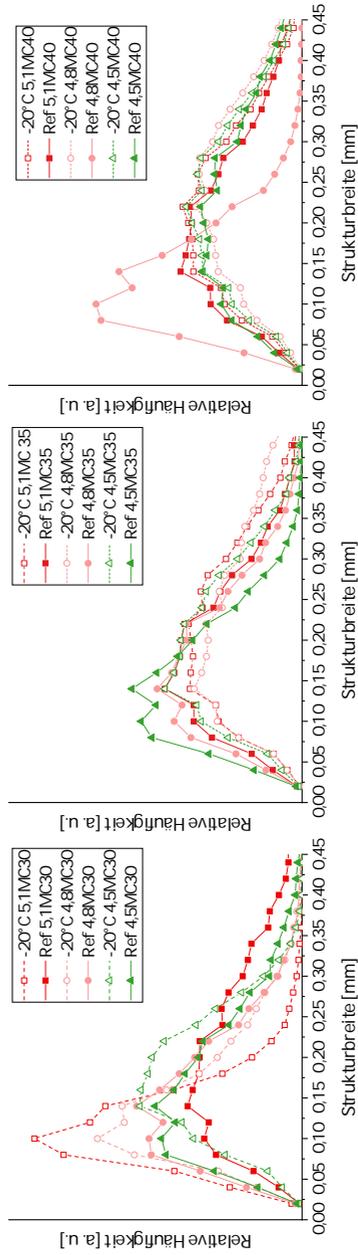


Abbildung A.13 μ -CT-Daten der Stieglamellendicke aus **ganzen Schäumen** mit Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefrier-trocknen und Referenzproben; **links:** 30 Vol.-% Feststoffgehalt; **Mitte:** 35 Vol.-% Feststoffgehalt; **rechts:** 40 Vol.-% Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion; Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: Proben mit Gefrieren und Gefrier-trocknen, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 4,5/4,8/5,1Ma.- % Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

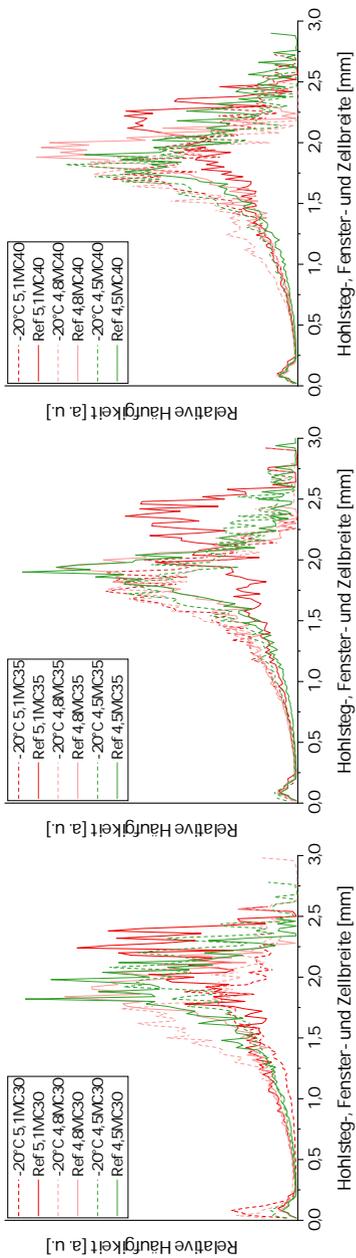


Abbildung A.14 μ -CT-Daten der Hohlsteg-, Fenster- und Zellgröße aus **ganzen Schäumen** mit Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknen und Referenzproben **links**: 30: 30 Vol.-% Feststoffgehalt; **Mitte**: 35: 35 Vol.-% Feststoffgehalt und **rechts**: 40: 40 Vol.-% Feststoffgehalt in der keramischen Dispersion; Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen, Ref: Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur, 4,5/4,8/5,1MC: 4,5/4,8/5,1 Ma.-% Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Schnittbilder μ -CT

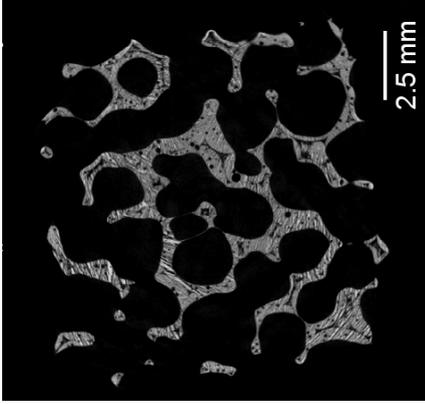
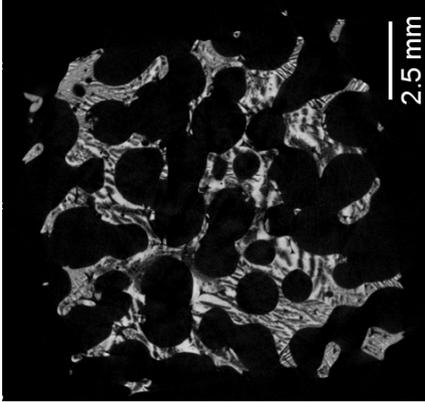
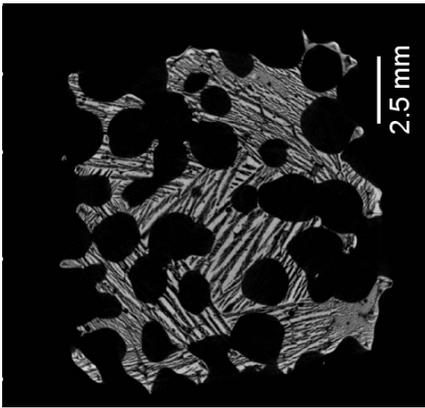


Abbildung A.15 μ -CT-Schnittbilder aus der Mitte des Probenvolumens je einer Schaumprobe mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt, gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; Gefrierrocknung und variierendem Anteil an Methylcellulose von **links:** 5,1 Ma.-%; **Mitte:** 4,8 Ma.-% und **rechts:** 4,5 Ma.-% in der keramischen Dispersion; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

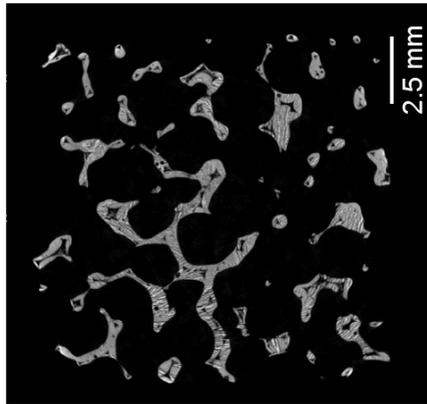
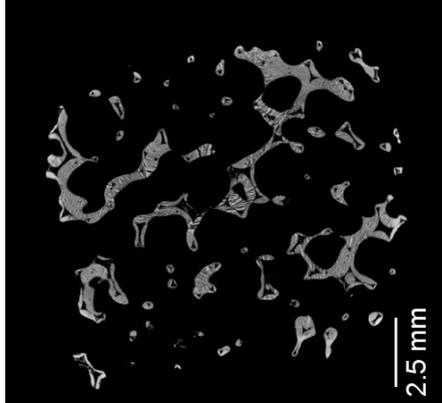
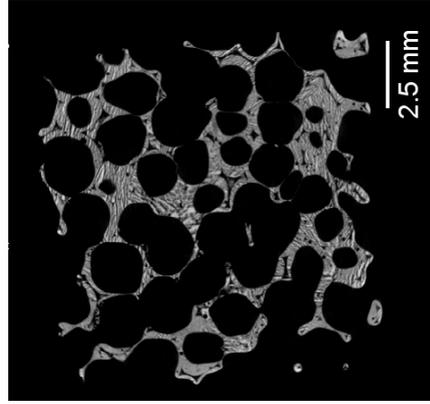


Abbildung A.16 μ -CT-Schnittbilder aus der Mitte des Probenvolumens je einer Schaumprobe mit 35 Vol.-% Feststoffgehalt, gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gefriertrocknung und variierendem Anteil an Methylcellulose von **links**: 5,1 Ma.-%; **Mitte**: 4,8 Ma.-% und **rechts**: 4,5 Ma.-% in der keramischen Dispersion; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

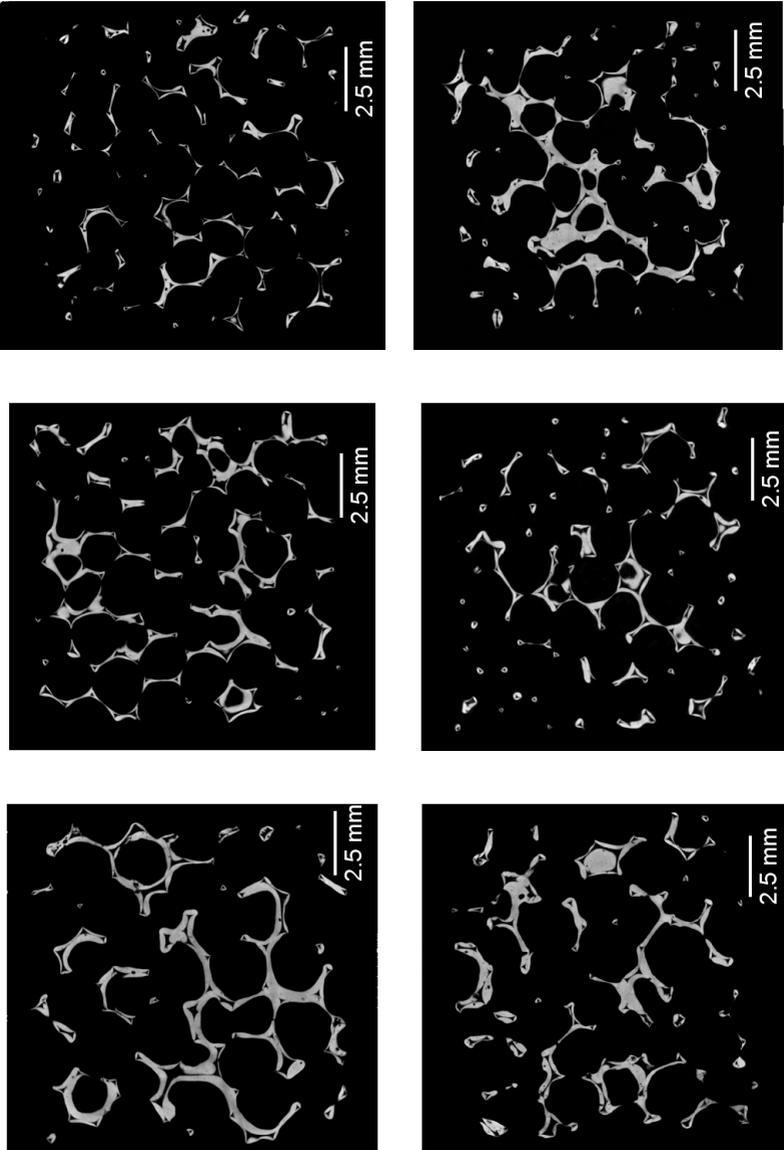


Abbildung A.17 μ -CT-Schnittbilder aus der Mitte des Probenvolumens je einer Schaumprobe mit **obere Reihe:** 30 Vol.-% und **untere Reihe:** 40 Vol.-% Feststoffgehalt, Trocknung bei Raumtemperatur und variierendem Anteil an Methylcellulose von **links:** 5,1 Ma.-%; **Mitte:** 4,8 Ma.-% und **rechts:** 4,5 Ma.-% in der keramischen Dispersion; Proben nach Sintern bei 1650 °C.

Variation der Gefriertemperatur

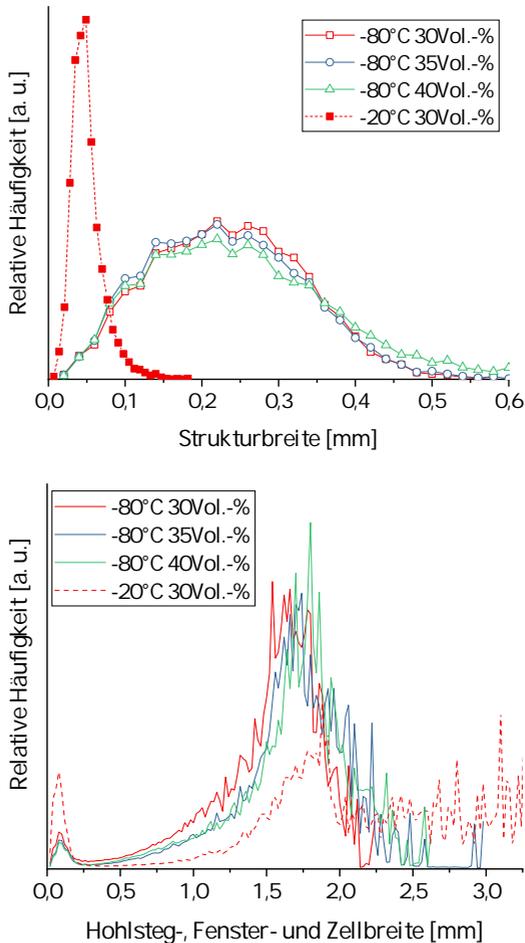


Abbildung A.18 μ -CT-Daten aus **ganzen Schäumen** nach Gefrieren bei -80°C und Gefriertrocknen mit variierendem Feststoffgehalt (30/35/40 Vol.-%) in der keramischen Dispersion; zum Vergleich die Ergebnisse einer bei -20°C gefrorenen und gefriertrockneten Probe mit 30 Vol.-% Feststoffgehalt der **oben**: Steglamellenbreite und **unten**: Hohlsteg-, Fenster- und Zellgröße; Porosität wurde separat erfasst und ist Bestandteil der Strukturgrößen; 5,1 Ma.-% Methylcellulose; Proben nach Sintern bei 1650°C .

A.3.4 Material- und Porenlamellen von Schäumen mit Gefrieren und Gefrietrocknen

-20 °C

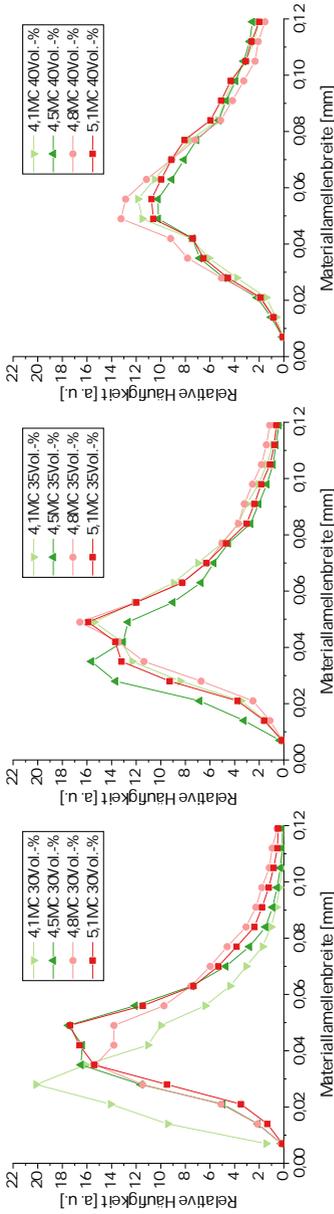


Abbildung A.19 μ -CT-Daten der Messung der Materiallamellendicken von Proben mit Gefrieren bei -20 °C und Gefrietrocknen, variierter Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt, **links:** 30 Vol.-%, **Mitte:** 35 Vol.-%, **rechts:** 40 Vol.-% Feststoffgehalt; 4,1/4,5/4,8/5,1MC: 4,1/4,5/4,8/5,1 Ma.- % Methylcellulose; Proben nach Sintern bei 1650 °C.

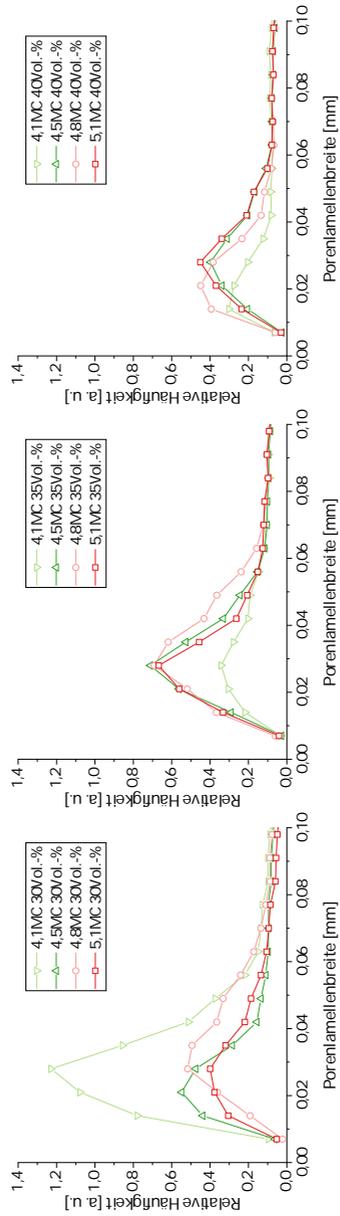


Abbildung A.20 μ -CT-Daten der Messung der Porenlamellendicken von Proben mit Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefrier-trocknen, variiertes Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt, **links**: 30 Vol.-%, **Mitte**: 35 Vol.-%, **rechts**: 40 Vol.-% Feststoffgehalt; 4,1/4,5/4,8/5,1MC: 4,1/4,5/4,8/5,1 Ma.-% Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

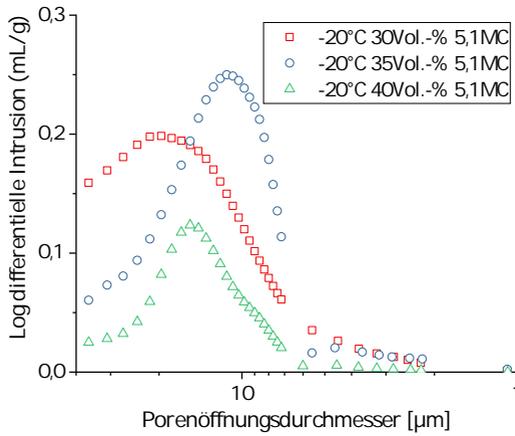
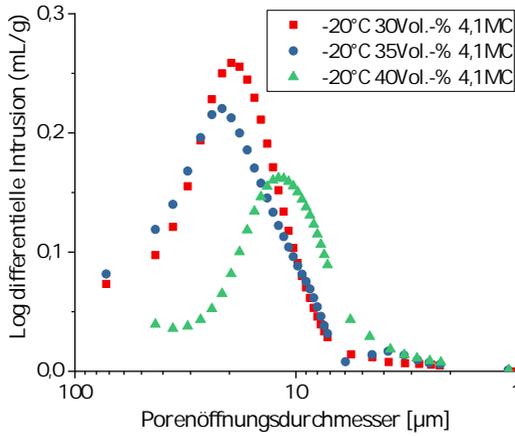


Abbildung A.21 Hg-Intrusionsdaten der Porenöffnungsdurchmesser der Porenlamellen der Proben nach Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung mit variierendem Feststoffanteil und mit **oben**: 4,1 Ma.-% und **unten**: 5,1 Ma.-% Methylcellulose in der keramischen Dispersion; 30Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-%: 30 Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-% Feststoffgehalt; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

-80 °C und Variation des Al₂O₃-Pulvers: -20 °C

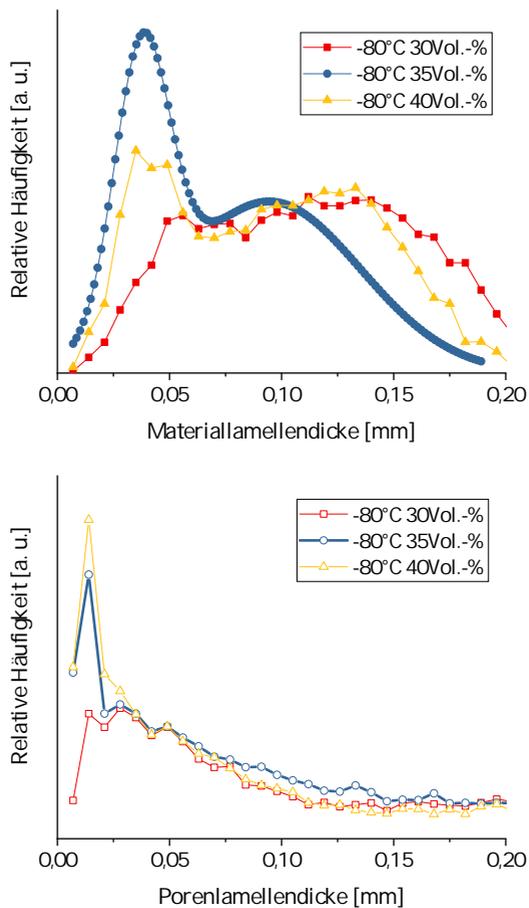


Abbildung A.22 μ -CT-Daten der Dicke der **oben:** Material- und **unten:** Porenlamellen bei einer Gefriertemperatur von -80 °C und Gefriertrocknung bei variierendem Feststoffanteil; 30Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-%: 30 Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-% Feststoffgehalt; Proben nach Sintern bei 1650 °C.

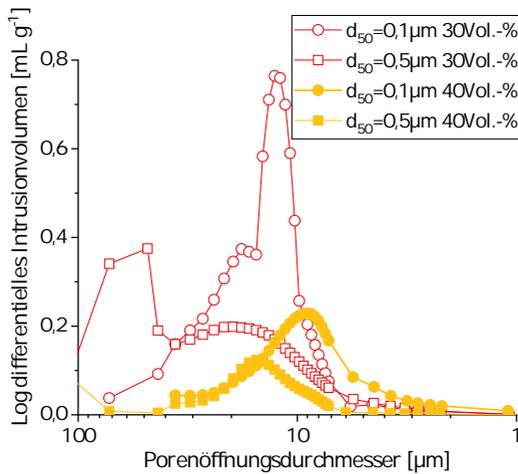
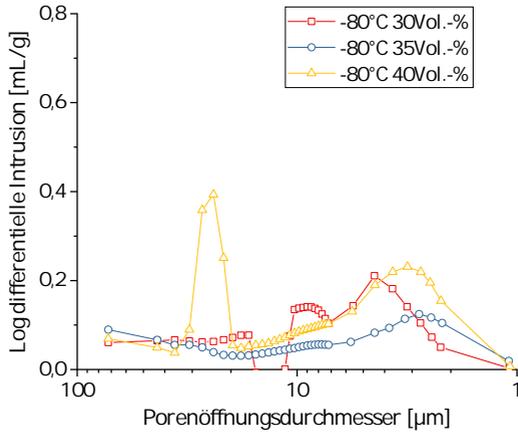


Abbildung A.23 Dicke der Porenlamellen von Proben mit variierendem Feststoffgehalt, 5,1 Ma.-% Methylcellulose; **oben:** bei -80 °C gefrorene und gefriergetrocknete Proben aus CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) und **unten:** bei -20 °C gefrorene und gefriergetrocknete Proben aus TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$); 30Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-%: 30 Vol.-%/35Vol.-%/40Vol.-% Feststoffgehalt.

A.3.5 Größeneffekte des Probenvolumens einer Probe mit Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknen

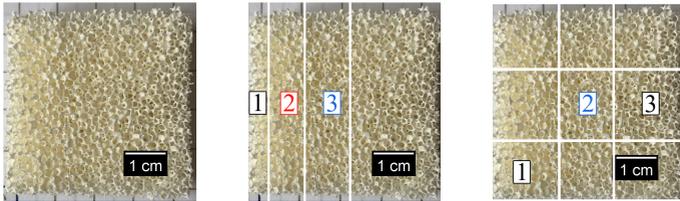


Abbildung A.24 Fotografische Abbildung einer Al_2O_3 -Probe mit größeren Abmessungen ($50 \times 20 \times 50$) mm^3 mit 5,1 Ma.- % Methylcellulose, 40 Vol.- % Feststoffgehalt und Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknung, nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$; **links**: Fotografische Abbildung, **Mitte**: Fotografische Abbildung mit Messpunkten für μ -CT-Messung und **rechts**: Fotografische Abbildung mit Messpunkten für Hg-Intrusion eingefügt.

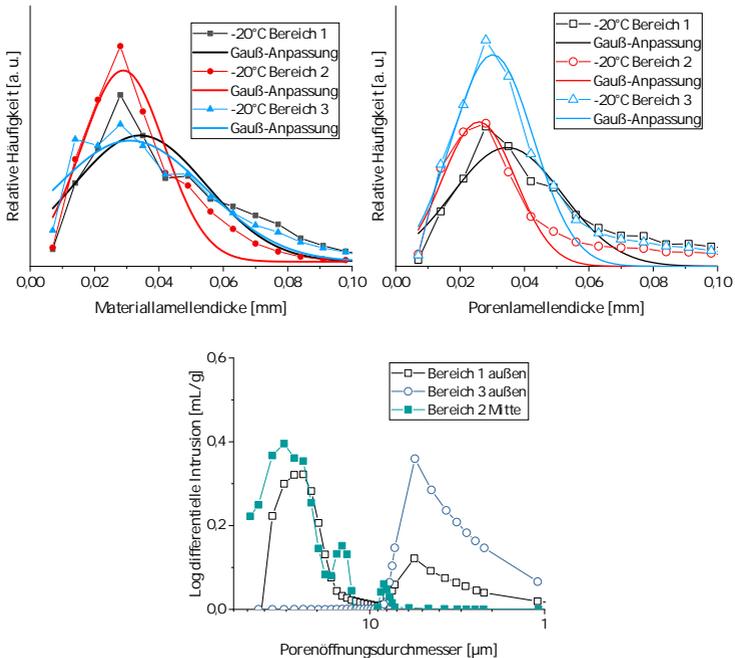


Abbildung A.25 μ -CT-Daten der Materiallamellendicke (**oben links**), Porenlamellendicke (**oben rechts**) und Hg-Intrusionsdaten (Porenöffnungsdurchmesser) der Porenlamellendicke (**unten**) einer ($50 \times 20 \times 50$) mm großen Probe mit 30 Vol.- % Feststoffgehalt, 5,1 Ma.- % Methylcellulose, gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriergetrocknet; Probe nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A.3.6 Mikrostruktur weiterer Proben mit Gefrieren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Gefriertrocknen

Variation des Gehalts an Methylcellulose für Proben mit 35/40 Vol.- % Feststoffgehalt

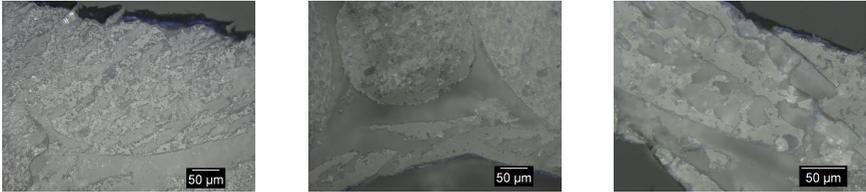


Abbildung A.26 Lichtmikroskopische Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Proben, gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriergetrocknet, 35 Vol.- % Feststoffgehalt mit variierendem Gehalt an Methylcellulose, **links:** 5,1 Ma.- % Methylcellulose, **Mitte:** und **rechts:** 4,5 Ma.- % Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

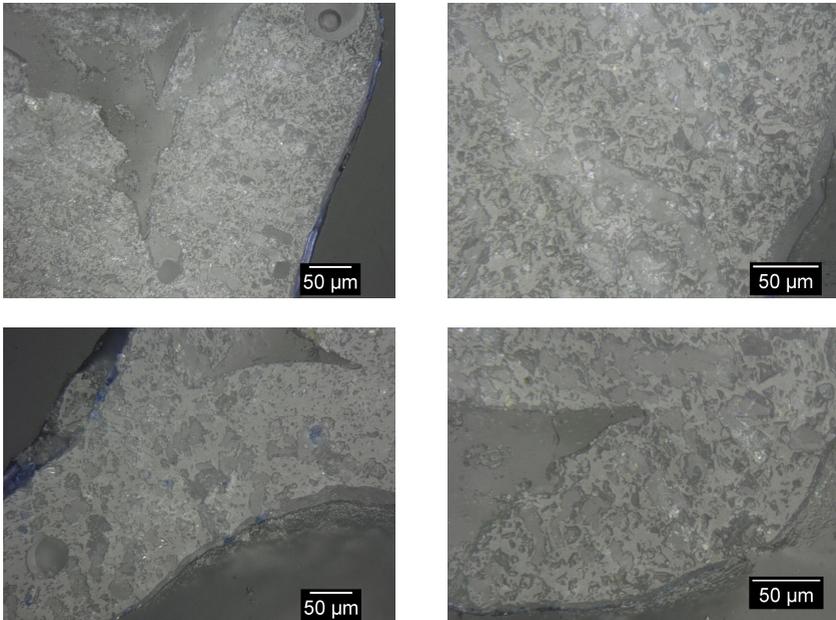


Abbildung A.27 Lichtmikroskopische Abbildungen eingebetteter, geschliffener und polierter Proben gefroren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gefriergetrocknet, 40 Vol.- % Feststoffgehalt mit variierendem Gehalt an Methylcellulose, **obere Reihe:** 5,1 Ma.- % Methylcellulose, **untere Reihe:** 4,5 Ma.- % Methylcellulose; Proben nach Sintern bei $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Morphologie der Poren im Probenvolumen (TM-DAR vs. CT3000SG, -20 °C)

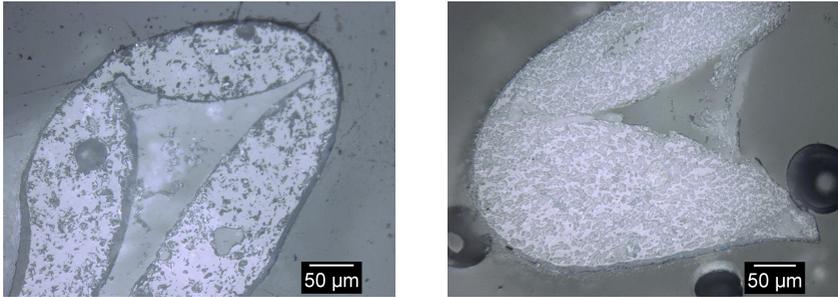


Abbildung A.28 Lichtmikroskopische Abbildungen der Außenkanten eingebetteter, geschliffener und polierter Proben gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet, Variation der Partikelgröße des Al₂O₃-Pulvers (TM-DAR: d₅₀ = 0,1 µm vs. CT3000SG: d₅₀ = 0,5 µm), 30 Vol.- % Feststoffgehalt und 5,1 Ma.- % Methylcellulose **links:** CT3000SG (d₅₀ = 0,5 µm), **rechts:** TM-DAR (d₅₀ = 0,1 µm)

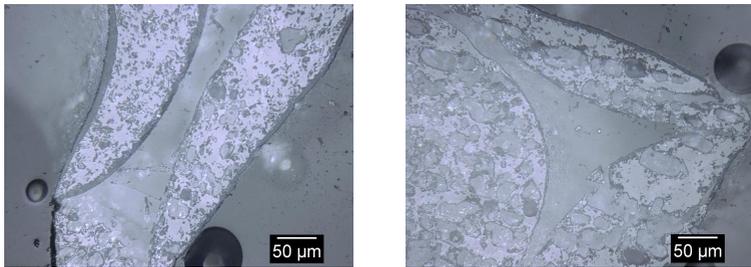


Abbildung A.29 Lichtmikroskopische Abbildungen der Außenbereiche (unten/Seite) eingebetteter, geschliffener und polierter Proben gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet mit 30 Vol.- % Feststoffgehalt (CT3000SG, d₅₀ = 0,5 µm) und 5,1 Ma.- % Methylcellulose **links:** unterer Bereich der Probe etwas weiter nach innen, **rechts:** seitliche Außenkante des Schaumes.

Probenmorphologie nach dem Gefrieren (-20 °C) und Gefriertrocknen vor Sintern

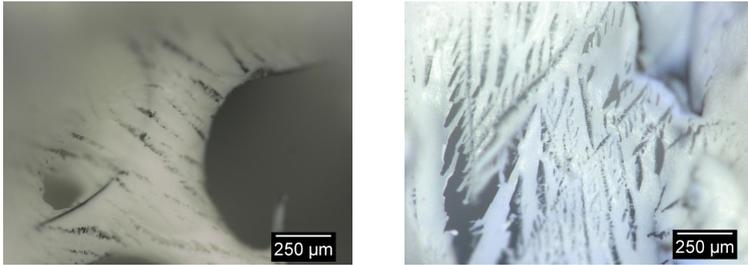


Abbildung A.30 Lichtmikroskopische Abbildungen der Proben nach Gefrieren bei -20 °C und Gefriertrocknen (Oberseite der Probe) mit 30 Vol.- % Feststoff- und 5,1 Ma.- % Methylcellulose-Gehalt links: CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$), rechts: TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$).

A.3.7 Bestimmung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses von Schäumen mit Gefrieren (-20 °) und Gefriertrocknen (Variation des Gehalts an Methylcellulose)

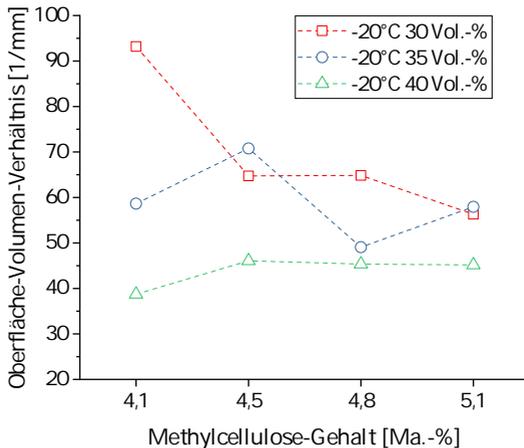


Abbildung A.31 Oberfläche-zu-Volumenverhältnis von Schaumstücken gemessen mit μ -CT, Proben gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet, variierender Feststoff- und Methylcellulose-Gehalt; -20 °C: Gefrieren und Gefriertrocknen, 30 Vol.- %/35 Vol.- %/40 Vol.- %: 30 Vol.- %/35 Vol.- %/40 Vol.- % Feststoffgehalt nach Sintern bei 1650 °C.

A.3.8 Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen

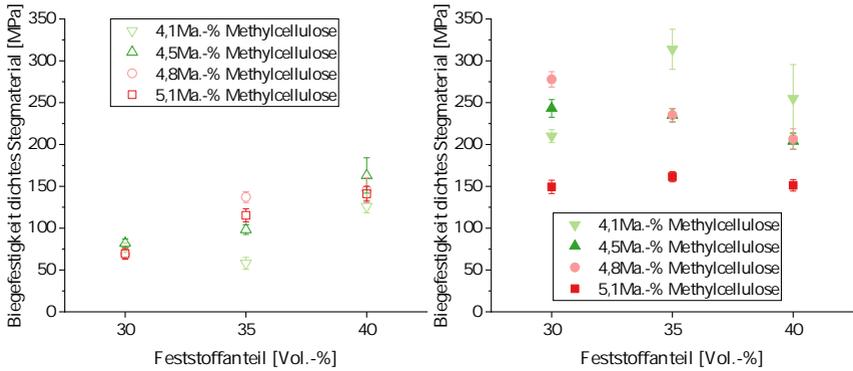


Abbildung A.32 Mittels Modell gemäß Gleichung 24 aus [1] abgeschätzte Biegefestigkeit des als dicht angenommenen Stegmaterials bei Variation von Feststoffgehalt und Methylcellulose-Anteil; **links:** bei -20°C gefrorene und gefriertrocknete Proben, **rechts:** Referenzproben; alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

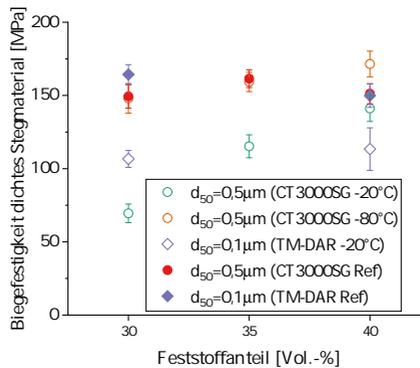


Abbildung A.33 Mittels Modell gemäß Gleichung 24 aus [1] abgeschätzte Biegefestigkeit des als dicht angenommenen Stegmaterials bei Variation des Feststoffgehalts (30/40 Vol.-%), des Al_2O_3 -Pulvers und der Gefriertemperatur (-20°C , -80°C); Methylcellulose-Anteil: 5,1 Ma.-%; Ref: Referenzproben, getrocknet bei Raumtemperatur; alle Proben nach Sintern bei 1650°C .

A.3.9 Zusammenfassung: Daten von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Referenzschäumen

Tabelle A.6 Zusammenfassung: Daten des Fließverhaltens aus vertiefenden Untersuchungen zum Gefrieren und Gefriertrocknen

Feststoff-/Methylcellulose-Gehalt	0 Ma.- %	3,8 Ma.- %	4,1 Ma.- %	4,5 Ma.- %	4,8 Ma.- %	5,1 Ma.- %
	Fließ- oder Konsistenzkoeffizient K_{FI} - CT3000SG					
30 Vol.- %	1,45 ± 0,03	227,57 ± 7,01	242,22 ± 10,40	328,67 ± 12,61	408,08 ± 12,51	391,81 ± 15,80
35 Vol.- %	3,92 ± 0,11	235,02 ± 6,32	206,23 ± 7,30	437,30 ± 17,15	471,90 ± 19,48	500,70 ± 20,27
40 Vol.- %	8,36 ± 0,31	272,77 ± 7,08	424,12 ± 10,31	543,92 ± 16,03	898,41 ± 23,09	759,49 ± 15,69
	Fließeigenschaftsindex n_{FI} - CT3000SG					
30 Vol.- %	0,238 ± 0,006	0,336 ± 0,009	0,324 ± 0,012	0,296 ± 0,011	0,284 ± 0,009	0,258 ± 0,012
35 Vol.- %	0,215 ± 0,008	0,330 ± 0,008	0,350 ± 0,010	0,239 ± 0,012	0,237 ± 0,013	0,231 ± 0,012
40 Vol.- %	0,215 ± 0,012	0,307 ± 0,007	0,256 ± 0,007	0,255 ± 0,009	0,202 ± 0,008	0,233 ± 0,006
	Fließ- oder Konsistenzkoeffizient K_{FI} - TM-DAR					
30 Vol.- %	1,53 ± 0,03	-	-	226,21 ± 4,84	-	341,01 ± 9,87
40 Vol.- %	15,03 ± 0,41	-	-	434,67 ± 6,46	-	494,11 ± 2,69
	Fließeigenschaftsindex n_{FI} - TM-DAR					
30 Vol.- %	0,287 ± 0,006	-	-	0,283 ± 0,006	-	0,251 ± 0,009
40 Vol.- %	0,205 ± 0,009	-	-	0,199 ± 0,005	-	0,194 ± 0,002
	Fließ- oder Konsistenzkoeffizient K_{FI} - CT1200SG					
30 Vol.- %	0,081 ± 0,002	-	-	-	-	340,97 ± 16,78
40 Vol.- %	1,47 ± 0,05	-	-	-	-	688,38 ± 10,49
	Fließeigenschaftsindex n_{FI} - CT1200SG					
30 Vol.- %	0,608 ± 0,005	-	-	-	-	0,298 ± 0,014
40 Vol.- %	0,289 ± 0,009	-	-	-	-	0,030 ± 0,004

Tabelle A.7 Zusammenfassung: weitere Daten aus vertiefenden Untersuchungen mit CT3000SG, gefroren bei -20 °C und gefriergetrocknet

Parameter	P _{offen}	P _{geschl}	d _{Steglamelle}	d _{Zelle}	d _{Material}	d _{ore}	d _{Porc Hg}	σ^*	σ_{cr}	σ_{fs}
Einheit	[%]	[%]	[μ m]	[mm]	[μ m]	[μ m]	[μ m]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
	-20 °C Gefrieren und Gefriertrocknen d ₅₀ =0,5 μ m (CT3000SG) - 30 Vol.-% Feststoffanteil									
3,8 Ma.-% MC	47,4 ± 0,5	4,9 ± 0,5	-	-	-	-	-	0,59 ± 0,11		93 ± 8
4,1 Ma.-% MC	44,7 ± 1,7	6,2 ± 0,2	-	-	32 ± 16	27 ± 12	19,4 ± 1,0	0,49 ± 0,07		77 ± 5
4,5 Ma.-% MC	41,7 ± 1,3	6,2 ± 0,5	174 ± 72	2,05 ± 0,22	44 ± 15	24 ± 10	-	0,52 ± 0,06		82 ± 5
4,8 Ma.-% MC	43,7 ± 1,5	5,3 ± 1,0	127 ± 60	1,64 ± 0,14	44 ± 18	36 ± 18	-	0,44 ± 0,08		69 ± 7
5,1 Ma.-% MC	39,4 ± 1,0	11,8 ± 1,9	109 ± 45	2,69 ± 0,90	45 ± 15	29 ± 19	18,9 ± 1,5	0,44 ± 0,08		69 ± 6
	-20 °C Gefrieren und Gefriertrocknen d ₅₀ =0,5 μ m (CT3000SG) - 35 Vol.-% Feststoffanteil									
4,1 Ma.-% MC	37,2 ± 0,7	6,3 ± 0,6	-	-	49 ± 19	31 ± 15	21,2 ± 1,3	0,37 ± 0,09		58 ± 7
4,5 Ma.-% MC	36,9 ± 0,9	8,4 ± 1,4	187 ± 91	1,81 ± 0,30	34 ± 19	29 ± 12	-	0,62 ± 0,07		98 ± 6
4,8 Ma.-% MC	36,0 ± 1,2	9,7 ± 2,0	210 ± 125	1,75 ± 0,17	49 ± 17	32 ± 15	-	0,87 ± 0,08		137 ± 7
5,1 Ma.-% MC	36,5 ± 0,8	6,5 ± 0,5	127 ± 47	1,81 ± 0,19	47 ± 18	28 ± 12	11,4 ± 1,1	0,73 ± 0,10		115 ± 8
	-20 °C Gefrieren und Gefriertrocknen d ₅₀ =0,5 μ m (CT3000SG) - 40 Vol.-% Feststoffanteil									
4,1 Ma.-% MC	29,7 ± 0,8	6,5 ± 0,8	-	-	61 ± 24	21 ± 12	11,5 ± 1,1	0,80 ± 0,10		126 ± 8
4,5 Ma.-% MC	29,6 ± 1,1	5,7 ± 1,3	220 ± 105	1,79 ± 0,15	61 ± 28	30 ± 14	-	1,03 ± 0,27		163 ± 21
4,8 Ma.-% MC	28,9 ± 0,9	5,7 ± 0,3	239 ± 114	1,79 ± 0,17	57 ± 22	23 ± 11	-	0,92 ± 0,19		145 ± 15
5,1 Ma.-% MC	28,4 ± 0,8	6,8 ± 0,5	209 ± 101	1,77 ± 0,17	62 ± 26	29 ± 13	14,8 ± 0,9	0,89 ± 0,11		141 ± 9

Tabelle A.8 Zusammenfassung: weitere Daten aus vertiefenden Untersuchungen zu Gefrieren und Gefriertrocknen (CT3000SG) - Referenzproben getrocknet bei Raumtemperatur

Probe	P _{offen} [%]	P _{geschl} [%]	d _{Steglamelle} [µm]	dzelle [mm]	σ* _{cr} [MPa]	σ _{fs} [MPa]
Einheit						
	Referenzproben d ₅₀ = 0,5 µm (CT3000SG) - 30 Vol.-% Feststoffanteil					
4,1 Ma.- % MC	15,1 ± 1,0	6,6 ± 1,4	-	-	1,33 ± 0,10	210 ± 8
4,5 Ma.- % MC	19,3 ± 1,5	5,6 ± 1,0	148 ± 86	1,94 ± 0,18	1,54 ± 0,13	243 ± 11
4,8 Ma.- % MC	19,1 ± 1,2	3,6 ± 1,0	138 ± 76	1,90 ± 0,17	1,76 ± 0,12	278 ± 9
5,1 Ma.- % MC	20,7 ± 1,8	5,1 ± 0,7	187 ± 110	2,28 ± 0,10	0,94 ± 0,10	149 ± 8
	Referenzproben d ₅₀ = 0,5 µm (CT3000SG) - 35 Vol.-% Feststoffanteil					
4,1 Ma.- % MC	15,9 ± 0,9	6,4 ± 0,8	-	-	1,98 ± 0,30	314 ± 24
4,5 Ma.- % MC	16,6 ± 0,8	5,2 ± 0,8	140 ± 73	1,79 ± 0,47	1,49 ± 0,10	235 ± 8
4,8 Ma.- % MC	18,2 ± 0,9	6,4 ± 0,8	162 ± 87	1,92 ± 0,13	1,49 ± 0,10	235 ± 8
5,1 Ma.- % MC	15,2 ± 0,6	6,1 ± 1,1	175 ± 90	2,34 ± 0,17	1,02 ± 0,09	161 ± 6
	Referenzproben d ₅₀ = 0,5 µm (CT3000SG) - 40 Vol.-% Feststoffanteil					
4,1 Ma.- % MC	18,4 ± 3,0	5,4 ± 1,2	-	-	1,61 ± 0,51	255 ± 41
4,5 Ma.- % MC	15,3 ± 1,1	6,1 ± 1,1	207 ± 123	1,87 ± 0,12	1,29 ± 0,12	204 ± 10
4,8 Ma.- % MC	17,3 ± 0,6	4,7 ± 1,2	120 ± 60	1,92 ± 0,13	1,31 ± 0,15	207 ± 12
5,1 Ma.- % MC	17,8 ± 1,0	8,8 ± 3,0	190 ± 101	2,18 ± 0,13	0,96 ± 0,09	151 ± 7

Tabelle A.9 Zusammenfassung: weitere Daten aus vertiefenden Untersuchungen zu Gefrieren und Gefriertrocknen CT3000SG ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$; -80°C) und TM-DAR ($d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$; -20°C und Referenz (Raumtemperatur))

Probe Einheit	P _{offen} [%]	P _{geschl} [%]	d _{Steglamelle} [μm]	d _{Zelle} [mm]	d _{Material} [μm]	d _{Pore} [μm]	d _{Pore Hg} [μm]	σ^* _{cr} [MPa]	σ^* _{fs} [MPa]
-80 °C Gefrieren und Gefriertrocknen, $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ (CT3000SG), 5,1 Ma.-% Methylcellulose									
30 Vol.-%	44,4 ± 2,1	5,2 ± 0,8	231 ± 107	1,68 ± 0,16	51 ± 18	35 ± 28	4,47 ± 0,99	0,94 ± 0,06	148 ± 10
35 Vol.-%	48,1 ± 3,7	18,5 ± 2,3	222 ± 110	1,74 ± 0,23	38 ± 12	12 ± 3	2,72 ± 1,12	1,01 ± 0,04	159 ± 7
40 Vol.-%	43,8 ± 2,0	10,4 ± 3,2	228 ± 122	1,77 ± 0,13	40 ± 9	14 ± 4	3,14 ± 1,07	1,08 ± 0,06	171 ± 9
-20 °C, Gefrieren und Gefriertrocknen, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$ (TM-DAR), 30 Vol.-%									
3,8 Ma.-% MC	44,5 ± 1,1	18,4 ± 1,2	-	-	-	-	-	0,67 ± 0,05	105 ± 4
4,5 Ma.-% MC	47,1 ± 3,5	17,2 ± 2,3	-	-	-	-	-	0,55 ± 0,06	87 ± 4
5,1 Ma.-% MC	47,2 ± 5,8	10,8 ± 3,2	-	-	31 ± 13	29 ± 19	12,38 ± 1,83	0,67 ± 0,07	107 ± 6
Referenzproben, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$ (TM-DAR), 30 Vol.-%, 5,1 Ma.-% Methylcellulose									
5,1 Ma.-%	18,6 ± 0,5	10,4 ± 0,5	-	-	-	-	-	1,04 ± 0,04	164 ± 7
Referenzproben, $d_{50} = 0,1 \mu\text{m}$ (TM-DAR), 40 Vol.-%, 5,1 Ma.-% Methylcellulose									
-20 °C	32,9 ± 2,1	16,3 ± 3,0	-	-	42 ± 12	29 ± 13	10,34 ± 3,88	-	113 ± 15
Raumtemperatur	17,2 ± 1,4	16,3 ± 3,0	-	-	-	-	-	0,95 ± 0,05	150 ± 8
Referenzproben, $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ (CT1200SG), 5,1 Ma.-% Methylcellulose									
35 Vol.-%	18,0 ± 2,1	5,7 ± 0,5	-	-	-	-	-	-	-
40 Vol.-%	15,9 ± 1,2	6,4 ± 0,9	-	-	-	-	-	-	-

A.3.10 Vergleich Druckfestigkeit von Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen und Proben aus Standarddispersion getrocknet bei Raumtemperatur

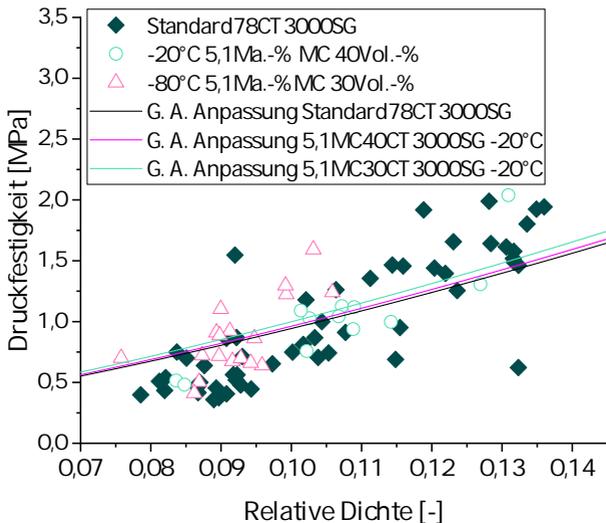


Abbildung A.34 Messdaten der Druckfestigkeit und Datenanpassung nach Gibson-Ashby ([1], Gleichung 24) von Vergleichsproben aus Standardschlicker (78 Ma.- % Feststoffgehalt, Zusammensetzung siehe Tabelle 4.4) und Proben mit Gefrieren und Gefriertrocknen (40 Vol.- %: 40 Vol.- % Feststoffgehalt, -20 °C und 30 Vol.- %: 30 Vol.- % Feststoffgehalt, -80 °C); 5,1MC: 5,1 Ma.- % Methylcellulose-Gehalt in der keramischen Dispersion; Zusammensetzung siehe Tabelle 4.9, alle Proben aus CT3000SG-Al₂O₃-Pulver, d₅₀ = 0,5 μm, nach Sintern bei 1650 °C.

A.4 Daten zur Beschichtung hergestellter Al_2O_3 -Träger mit MFI

A.4.1 Adsorptions-, Desorptionsisotherme MFI (BET-Messung)

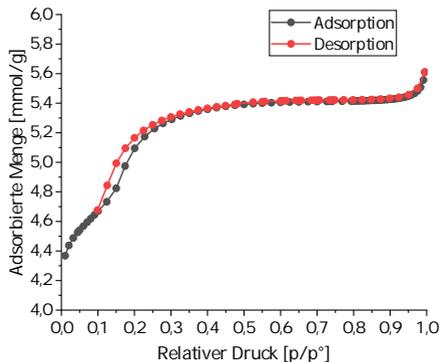


Abbildung A.35 Isotherme aus der Stickstoff-Tiefsttemperaturadsorptionsmessung zur Oberflächenbestimmung (BET-Messung) des Silicalite-I-Überschusspulvers nach Kalzinieren.

A.4.2 Thermogravimetrie (TG) zum Templatausbrand des Zeoliths MFI (Silicalite-I)

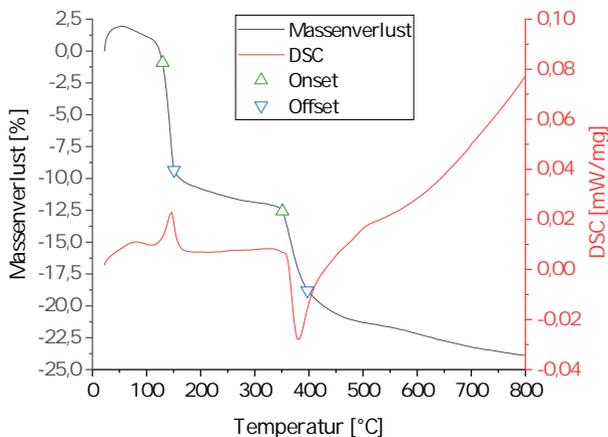


Abbildung A.36 Ergebnis der TG-Messung des getrockneten MFI-Überschusspulvers während des Templatausbrands.

A.4.3 Massen der Schaumträger nach Direktkristallisation mit Zeolith MFI (Silicalite-I)

Tabelle A.10 Massenzuwachs Probenträger getrocknet nach Direktkristallisation von Silicalite-I

Probe/ Parameter Einheit	$m_{\text{Probe, trocken vor Beschichtung}}$ [g]	Zuwachs [Ma.- %]	$m_{\text{Beschichtung}}$ [mg/g _{Probe}]
-20 °C (30 Vol.- %)	1,05±0,04	1,73±0,80	18,2±8,5
-20 °C (35 Vol.- %)	1,00±0,02	1,09±0,82	19,5±9,7
-20 °C (40 Vol.- %)	1,04±0,05	1,80±1,14	18,5±0,0
-80 °C (30 Vol.- %)	0,96±0,02	5,24±1,71	49,5±14,8
-80 °C (35 Vol.- %)	1,03±0,02	4,11±0,90	42,3±9,5
-80 °C (40 Vol.- %)	1,07±0,03	2,12±1,22	21,9±11,8
RT (30 Vol.- %)	0,97±0,00	1,01±0,0	9,9±0,0
RT (40 Vol.- %)	1,13±0,13	0,97±0,13	9,7±0,0

Eidesstattliche Erklärung

„Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Verwendete fremde und eigene Quellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ich habe insbesondere nicht wissentlich:

- Ergebnisse erfunden oder widersprüchliche Ergebnisse verschwiegen,
- statistische Verfahren absichtlich missbraucht, um Daten in ungerechtfertigter Weise zu interpretieren,
- fremde Ergebnisse oder Veröffentlichungen plagiiert,
- fremde Forschungsergebnisse verzerrt wiedergegeben.

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen das Urheberrecht Unterlassungs- und Schadenersatzansprüche des Urhebers sowie eine strafrechtliche Ahndung durch die Strafvollzugsbehörden begründen kann.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Dissertation ggf. mit Mitteln der elektronischen Datenverarbeitung auf Plagiate überprüft werden kann.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.“

Magdeburg, den 01. Juli 2021



Kathleen Dammler

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name:	Kathleen Dammler
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Geburtsdatum:	23.04.1988
Geburtsort:	02694 Bautzen

Studium

Okt. 2007 – Okt. 2008	Studium der Indologie, Tibetologie, Mongolistik (Universität Leipzig)
Okt. 2008 – Dez. 2016	Studium der Biosystemtechnik (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg)
Okt. 2014	Bachelor of Science; Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof.in Dr. B. König; Thema: „Eignung des Uni-vero-Testsystems zur Detektierung von Bakterien“
Okt. 2014 – Dez. 2016	Studium der Nachhaltigen Energiesysteme (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg)
Dez. 2016	Master of Science; Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof.in Dr. F. Scheffler; Thema „Die Herstellung freitragender thermoelektrischer Dünnschichten“
Feb. 2017 – Jul. 2021	Promotion am Lehrstuhl von Prof. Dr. M. Scheffler zum Thema „Keramikschaume mit hoher Stegporosität“
26. Juli 2021	Disputation

Auszeichnungen

Feb. 2017 – Apr. 2021	Förderung der Promotion durch den Europäischen Strukturfonds (ESF) im Rahmen des Graduiertenkollegs <i>Medical engineering and engineering materials (MEMoRIAL)</i>
-----------------------	---

Liste der Veröffentlichungen:

K. DAMMLER, K. Schelm, U. Betke, T. Fey, M. Scheffler *Open-Cellular Alumina Foams with Hierarchical Strut Porosity by Ice Templating: A Thickening-Agent Study*, *Materials*, **2021** [184],

K. DAMMLER, K. Schelm, D. Kniep, M. Scheffler *Pre-ceramic polymer-derived ceramic foams with lamellar strut porosity*, *IOP*, **2020** [183],

S. Carstens, K. DAMMLER, M. Scheffler, D. Enke, *Reticulated alumina replica foams with additional sub-micrometer strut porosity*, *Advanced Engineering Materials*, **2019** [185],

K. Schelm, K. DAMMLER, U. Betke, M. Scheffler, *Tailoring of the Wetting Behavior of Alumina Dispersions on Polymer Foams by Methylcellulose-Addition: A Route Toward Mechanically Stable Ceramic Replica Foams*, *Advanced Engineering Materials*, **2019** [280],

K. Schelm, T. Fey, K. DAMMLER, U. Betke, M. Scheffler, *Hierarchical-Porous Ceramics foams by a Combination of Replica and Freeze Technique*, *Advanced Engineering Materials*, **2019** [182],

K. Schelm, K. DAMMLER, X. Chen, U. Betke, S. Rannabauer, S. Scheffler, *Keramische Schäume - Herstellung und Funktionalisierung*, 16. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen: Magdeburg, 08. und 09. September 2017, **2017** [281]

Tagungsbeiträge

K. Dammler: *Stegporosität in keramischen und metallischen Replikaschäumen*, Fachausschuss Zellulare Werkstoffe, Wien **2018** (Vortrag).

K. Dammler: *Sintering nanopowder*, CellMat, Bad Staffelstein **2018** (Vortrag).

K. Dammler: *Freeze cast alumina foams with hierarchical strut porosity*, CellMat, Bad Staffelstein **2018** (Vortrag).

K. Dammler: *Preliminary Considerations, Sample Fabrication and Sample Preparation*, Autumn School MEMoRIAL, Erlangen **2018** (Vortrag).

K. Dammler: *Al₂O₃-Retikulatschäume mit lamellar aufgebauten Stegen: Kombination von Schwartzwalder- Prozess und Gefriertrocknung*, DGM Fachausschuss Zellulare Werkstoffe, Leipzig **2019** (Vortrag).

K. Dammler: *Polymerabgeleitete Keramikschäume mit lamellarer Stegporosität*, DGM Fachausschuss Zellulare Werkstoffe, Online-Sitzung **2020** (Vortrag).

K. Dammler: *Polymer-derived ceramic foams with hierarchical porosity from polymer-demixing processes*, E-CellMath, Online-Sitzung **2020** (Vortrag).