

Interpenetrierende Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe mit isotropen und anisotropen Al_2O_3 -Verstärkungen

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau

der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Andreas Mattern
aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2004

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. A. Wanner

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) der Universität Karlsruhe. Die Durchführung wurde mir durch finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgesellschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Gradientenwerkstoffe* sowie der Landesstiftung Baden-Württemberg im Rahmen des Verbundprojekts *Interpenetrierte Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe (Preform-MMC) für thermisch und tribologisch hochbeanspruchte Leichtbauteile* ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Dr. M.J. Hoffmann für die wissenschaftliche Betreuung, Dr. R. Oberacker für viele fruchtbare Diskussionen sowie Professor Dr. A. Wanner für die Übernahme des Korreferats.

Die Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die gute Zusammenarbeit im gesamten Verbundprojekt. Neben allen Mitgliedern gilt mein Dank insbesondere Dr. A. Nagel, D. Staudenecker, B. Huchler und Dr. A. Neubrand. Tatkräftige Unterstützung erhielt ich weiterhin durch J. Reinshagen, O. Ulrich, I. Rudolph und M. Frehse.

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Studenten des IKMs für die kollegiale Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft, Unterstützung und gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Zu dieser haben auch die Gäste und Gastwissenschaftler beigetragen. Insbesondere Dr. P. Sajgalik und Dr. R. Cannon hatten immer Interesse, die neuesten Ergebnisse zu diskutieren.

In guten wie in schlechten Tagen konnte ich mich immer auf meine Frau Kalaivani verlassen, der ich gar nicht genug danken kann. Das gleiche gilt für meine Eltern und Großeltern, ohne deren Unterstützung ich es nie soweit geschafft hätte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Herstellung keramischer Preforms	4
2.1.1	Porenbildnerverfahren	6
2.1.2	Keramische Schäume	7
2.1.3	Freeze-Casting und Gefriertrocknung	9
2.2	Metallinfiltration	13
2.2.1	Benetzungsverhalten	13
2.2.2	Druckinfiltration	15
3	Experimentelle Durchführung	20
3.1	Untersuchte Materialien	20
3.2	Suspensionsaufbereitung	21
3.3	Herstellung keramischer Preforms	22
3.3.1	Porenbildnerverfahren	22
3.3.2	Replikaverfahren für Schaumkeramiken	23
3.3.3	Freeze-Casting	27
3.3.4	Externe Preforms	28
3.4	Schmelzinfiltration	29
3.4.1	Gasdruck	29
3.4.2	Direktes Squeeze-Casting und Druckguss	30
3.5	Preformcharakterisierung	31
3.5.1	Gefügecharakterisierung	31
3.5.2	Dichtebestimmung und Quecksilberporosimetrie	32
3.5.3	Druckfestigkeit	32
3.5.4	Permeabilität	33
3.6	MMC-Charakterisierung	34
3.6.1	Gefügecharakterisierung	34

3.6.2	Elastische Eigenschaften	34
3.6.3	Thermische Ausdehnung	35
3.6.4	Elektrische Leitfähigkeit	36
4	Preform-Processing, Gefügeausbildung und -eigenschaften	37
4.1	Porenbildnerverfahren	37
4.1.1	Einfluss des Porenbildners	37
4.1.2	Einfluss der Sintertemperatur	40
4.1.3	Processing	41
4.2	Replikaverfahren	43
4.2.1	Benetzungsversuche	43
4.2.2	Dispergatorauswahl	44
4.2.3	Gefügeausbildung	45
4.3	Freeze-Casting	46
4.3.1	Einfriervorgang	46
4.3.2	Porosität	47
4.3.3	Gefügeausbildung	49
4.3.4	Rohrgeometrie	59
4.4	Quecksilberporosimetrie	60
4.5	Festigkeit	62
4.5.1	Druckfestigkeit	62
4.5.2	Versagensverhalten	62
4.6	Permeabilität	67
4.6.1	Porenbildnerverfahren	67
4.6.2	Schaumkeramiken	69
4.6.3	Freeze-Casting	69
5	Diskussion Preform-Eigenschaften und Infiltrierbarkeit	72
5.1	Gefügeausbildung bei Freeze-Casting-Preforms	73
5.1.1	Analogiebetrachtung zu gerichtet erstarrten Eutektika	73
5.2	Preformfestigkeit	76
5.3	Preformpermeabilität	78
5.4	Infiltrationseignung	79
5.4.1	Strömungsbildung	79
5.4.2	Modell zur Infiltrierbarkeit	81
5.4.3	Bewertung der Preformvarianten	84

5.4.4	Vergleich zu realen Infiltrationsergebnissen	86
5.5	Bewertung der Processing-Eigenschaften	90
5.5.1	Porenbildner-Verfahren	91
5.5.2	Schaumkeramiken	92
5.5.3	Freeze-Casting	92
6	MMC-Gefügeausbildung und -eigenschaften	94
6.1	Gefügeausbildung	94
6.1.1	Gasdruckinfiltration	94
6.1.2	Squeeze-Casting	94
6.2	Fraktographie und Al-Al ₂ O ₃ -Grenzflächen	98
6.3	Elastizitätsmodul	103
6.4	Thermische Ausdehnung	106
6.5	Elektrische Leitfähigkeit	112
7	Diskussion MMCs	115
7.1	Gefügeausbildung	115
7.1.1	Gasdruckinfiltration	115
7.1.2	Squeeze-Casting	115
7.2	Mechanische Eigenschaften	116
7.2.1	Porenstruktur und Metall-Keramik-Grenzfläche	116
7.2.2	Freeze-Casting-Varianten	118
7.3	Elastische Eigenschaften	119
7.4	Thermische Ausdehnung und Thermospannungen	121
7.5	Elektrische Leitfähigkeit	124
8	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis	129

1 Einleitung

Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe (Metal Matrix Composites/MMCs) werden seit über 30 Jahren wissenschaftlich untersucht. Dabei sind eine ganze Reihe kommerzieller Anwendungen aufgrund der gesteigerten Materialeigenschaften umgesetzt worden [1–3]. Gerade in Leichtmetallen wie Aluminium und Magnesium bewirken Einschlüsse einer keramischen Phase eine Steigerung der Festigkeit, Härte, Steifigkeit und Verschleißbeständigkeit. Gleichzeitig wird der thermische Ausdehnungskoeffizient reduziert, was Thermospannungen bei Einsatz mit Materialpartnern wie Stahl vermindert. Hauptnachteile sind dabei die vergleichsweise hohen Herstellungskosten sowie der Duktilitätsverlust der Materialien.

Bei den hier untersuchten interpenetrierenden Werkstoffverbunden liegen beide Phasen kontinuierlich vor, wodurch sich erweiterte Verstärkungsmechanismen im Vergleich zu Werkstoffen ergeben, in denen eine der Phasen dispers vorliegt. Die Schmelzinfiltration poröser keramischer Formkörper, sog. Preforms, ist eine Möglichkeit zur Herstellung dieser interpenetrierenden Werkstoffverbunde [4, 5].

Ein Großteil der existierenden Arbeiten zu dispersen und interpenetrierenden Verbunden konzentriert sich dabei auf zwei Bereiche des Keramikanteils:

- partikel- und faserverstärkte Werkstoffe mit Keramikanteilen zwischen 5 und 30 Vol-% [1–3]
- porös gesinterte Preforms mit Keramikanteilen zwischen 50 und 80 Vol-% [4, 6–8].

Über den anwendungstechnisch interessanten Bereich mit Keramikanteilen zwischen 25 bis 50 Vol-% gibt es aufgrund der Probleme bei der Herstellung von Preforms mit solch hohen Porositäten relativ wenige Arbeiten. Im Bereich von Metallen arbeitende Forschergruppen sind normalerweise auf die Beschaffung von kommerziell erhältlichen Preforms angewiesen, welche in obige Porositätsbereiche fallen, während Arbeitsgruppen, die sich mit der Herstellung hochporöser Keramiken befassen, oft die Möglichkeiten zur Metallinfiltration fehlen. Im interdisziplinären Verbundprojekt *Interpenetrierte Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe*

(*Preform-MMC*) für thermisch und tribologisch hochbeanspruchte Leichtbauteile¹ konnten jedoch Experten aus beiden Fachrichtungen zusammengezogen und entsprechende Synergien genutzt werden. Somit konnten Erkenntnisse gewonnen und hier vorgestellt werden, die bisher nicht zugänglich waren.

Die Infiltration der Preforms ermöglicht eine lokale, auf den Funktionsbereich begrenzte Verbundlösung für Gussteile. Dies ist besonders wichtig, da Verbundwerkstoffe nicht nur die Vorteile der Partner kombinieren, sondern oft auch deren Nachteile, im Falle von MMCs neben den Kosten insbesondere ein Verlust an Duktilität. Daher ist es für Anwendungen interessant, die Verbunde nur dort einzusetzen, wo sie sinnvoll und notwendig sind. So ist z.B. bei einem Verbrennungsmotor nur die Zylinderlauffläche tribologisch hochbeansprucht und muss verstärkt werden, während der Rest des Motorblocks aus einem duktilen, reinen Metall ohne Verstärkung gefertigt werden kann. Dieses Prinzip wurde beispielsweise beim Porsche Boxster-Motor umgesetzt [9].

Gerade technisch hochinteressante Aluminiumlegierungen benetzen jedoch keramische Substrate nicht [10], so dass eine Schmelzinfiltration normalerweise nur druckunterstützt vollzogen werden kann [11]. Hierbei sind neben der im Labormaßstab häufig eingesetzten Infiltration unter Gasdruck vor allem technisch relevante Squeeze- und Druckgussverfahren interessant. Beim Squeeze-Casting handelt es sich um ein Verfahren mit langsamer Füllgeschwindigkeit (im Bereich von Zentimetern/Sekunde) und hohem Druck für qualitativ hochwertige Gussbauteile. Wirtschaftlich interessant für Großserien ist vor allem das Druckgießen, bei dem die Form in sehr kurzer Zeit gefüllt wird und es sich eher um ein Spritzen als ein Fließen handelt. Hierbei treten Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von Metern/Sekunde auf [12, 13]. Bei der Infiltration ist die Preform durch die Reibungskräfte der Strömung großen Belastungen ausgesetzt. Die Preform muss also über eine ausreichende Festigkeit bei gleichzeitig guter Durchströmbarkeit (Permeabilität) verfügen. Diese beiden Materialeigenschaften sind jedoch gegenläufig, da normalerweise eine hohe Porosität für eine gute Durchströmbarkeit nötig ist, die Festigkeit jedoch mit steigender Porosität abnimmt.

Dabei ist nicht nur die Gesamtporosität, sondern auch die Porenstruktur wichtig. Ein Problem der meisten Preform-Herstellungsverfahren ist die Entstehung von sogenannten Flaschenhalssporen, deren Permeabilität vergleichsweise gering ist, da sie von den kleinen Flaschenhalsdurchmessern kontrolliert wird. Im Hinblick auf

¹gefördert durch die Landesstiftung Baden-Württemberg

die Infiltrierbarkeit sind Porenkanäle ohne Querschnittsverengungen und ohne Umlenkungen deutlich besser geeignet. Hier bietet das in dieser Arbeit untersuchte Freeze-Casting-Verfahren neue und aussichtsreiche Ansatzpunkte als geeignetes Herstellungsverfahren für Preforms, die sich besonders gut infiltrieren lassen.

2 Grundlagen

2.1 Herstellung keramischer Preforms

Sog. keramische Preforms sind poröse keramische Formkörper, die die Basis für einen Metall-Keramik-Verbundwerkstoff bilden und Bauteile lokal verstärken können. Da sie mit Metallschmelze infiltriert werden, müssen sie über eine möglichst vollständig offene Porosität verfügen. Abgeschlossene Porenbereiche können bei der Schmelzinfiltration nicht gefüllt werden und bleiben als unverstärkte Poren im Komposit zurück. Bei nichtbenetzenden Metallschmelzen sind ferner Mindestdrücke erforderlich, um enge Porenradien zu füllen, wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt wird.

Kommerziell erhältlich sind vor allem keramische Fasern (z.B. Saffil®), deren Gewebe und Packungen einen Keramikanteil zwischen ca. 5-30 Vol-% [1–3, 14, 15] besitzen. Ferner gibt es porös gesinterte Keramiken, bei denen ein meist grobes Pulver nur angesintert und nicht vollständig verdichtet wird [1–3, 7, 16]. Keramische Fasern sind typischerweise aus SiC, Kohlenstoff oder Al₂O₃, letztere oft mit SiO₂-Anteilen [17]. Abbildung 2.1 zeigt eine porös gesinterte Preform eines relativ feinen Ausgangspulvers sowie eine Packung aus Saffil-Fasern.

Bei porösen Pulverpackungen kann durch Zugabe einer Binderphase bzw. eines feineren Pulvers die Festigkeit gesteigert werden, wobei der Binder selbst erheblichen Einfluss auf die Kompositeigenschaften und die Infiltrierbarkeit haben kann [18]. Durch Variation der Partikelgröße und des Pressdrucks sind verschiedene Porenradien und Keramikanteile zwischen ca. 50-80 Vol-% möglich. Die Porengrößen liegen dabei in der Größenordnung der Partikelgröße oder darunter und lassen sich in Grenzen durch die Wahl des Ausgangspulvers variieren [4, 7, 8]. Für monomodale Kugelpackungen unterschiedlicher Packungsdichte läßt sich nach [19] sowohl der Eintrittsdurchmesser in die Packung als auch die größte eingeschlossene Pore in Abhängigkeit des Kugeldurchmesseres berechnen. Die Faktoren sind in Tabelle 2.1 für die loseste und die dichteste Packung gegeben.

Für viele Anwendungen wären jedoch dickere Metall-Ligamente erwünscht, da sowohl theoretische als auch experimentelle Arbeiten [4, 20–22] von steigenden

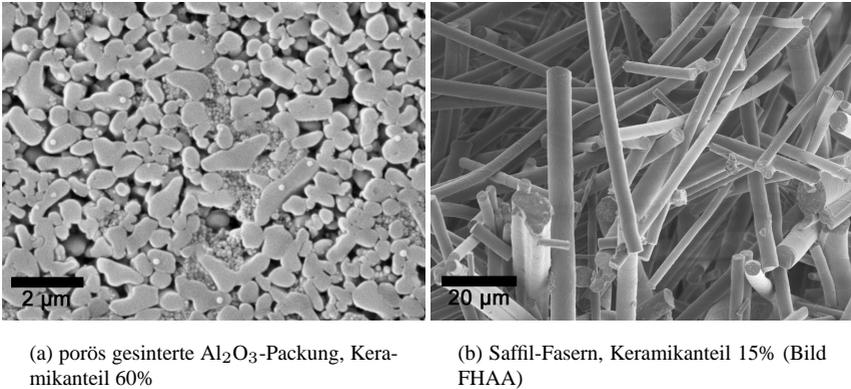


Abbildung 2.1: Typische konventionelle Preforms zur Herstellung von MMC-Verbundwerkstoffen

Tabelle 2.1: Eintrittsdurchmesser und Porengrößen monomodaler Kugelpackungen relativ zur Kugelgröße (nach [19])

	loseste Packung	dichteste Packung
Eintrittsdurchmesser	0,414-fach	0,155-fach
größter Porenraum	0,732-fach	0,414-fach

Bruchzähigkeiten mit steigenden Ligamentdurchmessern berichten. Ferner haben die kleinen Eintrittsdurchmesser sehr hohe Strömungswiderstände, die eine Metallinfiltration erschweren und somit eine Infiltration mit Druckguss unmöglich machen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Verfahren zur Preformherstellung untersucht, die sowohl eine stärkere Beeinflussung der Porenmorphologie —und somit der Metall-Ligamentmorphologie— als auch des Keramikanteils erlauben, um auch den technisch interessanten Bereich von ca. 30-50 Vol-% abzudecken.

2.1.1 Porenbildnerverfahren

Ein etabliertes Verfahren zur Erzeugung poröser Keramiken ist die Verwendung von sog. Porenbildnern. Dabei werden dem Keramikpulver vor der Formgebung meist pyrolysierbare Partikel beigegeben. Diese werden vor oder während des Sinterprozesses ausgebrannt, wobei Poren entsprechender Form und Größe im Gefüge zurückbleiben. Für Nichtoxid-Keramiken, bei denen keine Oxidation erfolgen darf, da sonst Sinteradditive wie z.B. Graphit verbrennen und die Keramikpulver mit einer Oxidschicht passiviert werden, können schmelzende Porenbildner wie Wachse oder sublimierende wie Naphtalin eingesetzt werden. Die Literatur berichtet von einem ganzen Spektrum an verwendeten Porenbildnern für verschiedene Anwendungen, so z.B. Kohlenstoff-Fasern [23] und -Flocken [24–26], Wachs [26], Stärke [27–30], Suspensions-PVC [31] und Polyethylen [27].

Das Verfahren ist sehr flexibel und Gesamtporositäten können durch den Anteil an Porenbildnern zwischen 0 bis ca. 70% eingestellt werden. Es kann mit dem oben angesprochenen partiellem Sintern kombiniert werden, so dass neben den durch das Ausbrennen erzeugte Makroporen noch Mikroporen in den Porenwänden vorliegen. Die mit Porenbildnern erzeugte Porosität ist nicht notwendigerweise offen, vor allem für niedrige Volumentanteile liegen die Poren weitgehend isoliert vor. Die Perkolationsschwelle, die zu einem durchgängigen Porennetzwerk führt, liegt abhängig von Partikelform und -größe sowie der Homogenität der Verteilung zwischen ca. 15 und 30%.

Hauptnachteil des Verfahrens ist, dass die Verbindungen zwischen den Poren an den Kontaktstellen der Porenbildner wesentlich kleiner als die Poren selbst sind (Flaschenhalsprinzip). Für eine Durchströmung ist jedoch der kleinste Querschnitt für den Druckverlust ausschlaggebend, so dass die Permeabilitäten deutlich geringer sind, als es die Größe der ausgebrannten Partikel erwarten ließe. Dieser Effekt ist relativ unabhängig von der Partikelform selbst. Ferner kann durch die Verbrennung die Temperatur im Grünkörper stark ansteigen und diesen durch eine inhomogene Temperaturverteilung sowie die Volumenexpansion der Verbrennungsgase zerstören, was langsame Aufheizraten erfordert.

Die eigentliche Formgebung der Mischung aus Keramikpartikeln und Porenbildnern kann sowohl durch Pressen als auch auf Suspensionsbasis erfolgen. Mit nassformgebenden Verfahren eröffnen sich jedoch weitere Möglichkeiten, die Mikrostruktur zu beeinflussen, z.B. durch Ausrichtung nicht-sphärischer Partikel im Filtrationsstrom oder durch Erzeugen eines funktionellen Porositätsgradienten unter

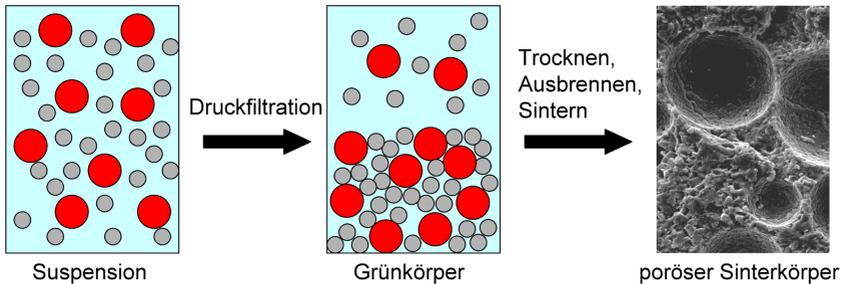


Abbildung 2.2: Verfahrensprinzip des Porenbildnerverfahrens mit Formgebung über Druckfiltration

Verwendung einer speziellen Druckfiltrationstechnik [32–34].

2.1.2 Keramische Schäume

Keramische Schäume bieten die Möglichkeit, den sehr hohen Porositätsbereich von ca. 80-95 Vol-% abzudecken. Sie werden kommerziell hergestellt, wobei die Hauptanwendungsfelder Filter für Heißgase und Metallschmelzen, Katalysatorträger sowie Brenner sind [35]. Für eine Verwendung als Preforms sind nur wenige Arbeiten bekannt [36, 37]. Zur Herstellung von Schaumkeramiken gibt es zwei hauptsächlich angewandte Verfahren:

Replikaverfahren

Beim sog. Replika- oder Schwartzwalderverfahren [38–43] wird ein offenzelliger Polymer-Schaumstoff (meist Polyurethan oder Polyester) in einer keramischen Suspension getränkt. Überschüssige Suspension wird z.B. durch Auspressen entfernt, so dass die Poren geleert werden, die Schaumstoff-Stege aber noch benetzt sind. Die rheologischen Suspensionseigenschaften sowie das Auspressen sind die Schlüsselschritte des Verfahrens, die entscheidenden Einfluss auf die Güte des keramischen Schaumes haben. Bleibt zu wenig Suspension auf den Stegen, werden diese zu dünn, bei unvollständiger Entfernung aus den Porenräumen bleiben die Fenster zwischen den Poren durch Suspensionsfilme geschlossen. Besonders für sehr feinporige Schaumstoffe ist dies problematisch. Die Porengröße ist durch die verfügbaren Schaumstoffe begrenzt und kann zwischen sehr groben Schäumen mit

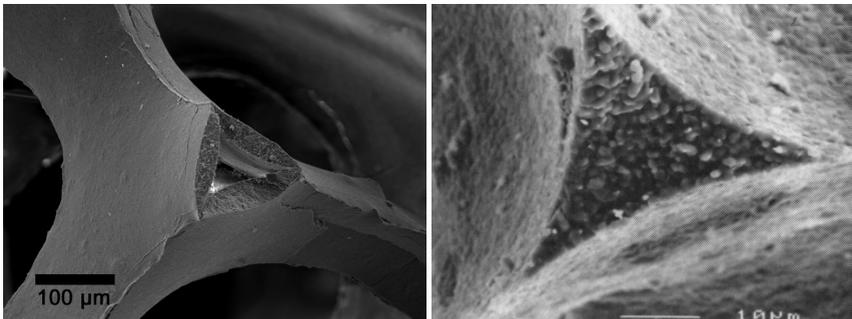
wenigen Poren pro Inch (ppi) bis hin zur unteren Grenze von ca. 100 ppi liegen. Dies entspricht einem Zelldurchmesser von ca. 250 μm und einem Fensterdurchmesser von ca. 100 μm .

Nach einem Trocknungsschritt wird der Schaumstoff sowie eventuell eingesetzte Binder ausgebrannt und das Keramikpulver gesintert. Es verbleibt ein exaktes Abbild des Schaumstoffes aus Keramik, wobei die Stege, wie in Abbildung 2.3(a) gezeigt, verfahrensbedingt innen hohl sind. Dies führt zu einer erheblichen Reduktion der Festigkeit, dem Hauptnachteil des Verfahrens. Vorteile sind die einfache Formgebung durch Fräsen des Ausgangsschaumstoffs, die kommerzielle Verfügbarkeit der Schaumkeramiken —zumindest mit relativ groben Poren— sowie die sehr homogene Struktur.

Direktes Aufschäumen

Bei diesem Verfahren wird durch die gasbildende Reaktion eines Treibmittels oder durch Einblasen von Luft eine hochkonzentrierte Suspension aufgeschäumt. Der Suspension ist ein Geliermittel wie Agar-Agar oder ein Monomer mit Initiator und Katalysator beigegeben, so dass während des Aufschäumens eine Vernetzung des Monomers stattfindet und die sich bildenden Blasen als Poren gefangen bleiben. Um eine offene Zellstruktur zu erzeugen, kann bei manchen Systemen wie beim analogen Herstellungsverfahren von Schaumstoffen ein Retikulierungsschritt erforderlich sein, der die Fenster zwischen den Poren öffnet. Danach folgen ein Entbinderungs- und Sinterprozess [38, 39, 43–49].

Hauptvorteil des Verfahrens ist eine im Vergleich zum Replikaverfahren deutlich gesteigerte Festigkeit, da die Stege, wie in Abbildung 2.3(b) gezeigt, innen dicht sind. Ferner können bei relativ hohen Feststoffkonzentrationen und Überspringen des Retikulierschrittes geschlossene Poren erzeugt werden, die z.B. gut für thermische Isolierungen, nicht jedoch für eine Verwendung als Preforms geeignet sind. Nachteile sind im Vergleich zum Replikaverfahren relativ kleine Fenster zwischen den Poren, was mit einer geringeren Permeabilität —jedoch mit erhöhter Festigkeit— verbunden ist, sowie eine deutlich geringere Homogenität des Gefüges. Der Aufschäumprozess ist auch bei kommerziell hergestellten Keramikschäumen noch nicht so gut unter Kontrolle wie der bei der Schaumstoffherstellung. Daher ist die Porengrößenverteilung breit und es kann Riesenporen im Gefüge geben. Dies ist für einige Anwendungen von geringer Relevanz, kann aber bei Verwendung als MMC-



(a) Steg bei Replikaverfahren, innen hohl

(b) Steg bei Aufschäumen, innen dicht [45]

Abbildung 2.3: Vergleich der Stege bei Replika- und Aufschäumverfahren

Preform zu großen, unverstärkten Materialbereichen führen.

2.1.3 Freeze-Casting und Gefriertrocknung

Formkörper mit isotropen Porenstrukturen

Sog. Freeze-Casting-Verfahren finden seit langer Zeit Anwendung zur Herstellung dreidimensionaler Formkörper [50]. Hierbei werden meist hochkonzentrierte, wässrige Suspensionen mit Keramik- oder Metallpartikeln in der gewünschten Form eingefroren und entformt, so dass ein fest gefrorener Grünkörper vorliegt. Es folgt ein Trocknungsschritt (bevorzugt Gefriertrocknung, um Formänderungen zu vermeiden), bevor die Grünkörper gesintert werden. Die Verfahren wurden hauptsächlich als Alternative zum Pulverspritzguss entwickelt, um hohe Spritzdrücke und Probleme beim Entbindern der üblicherweise verwendeten Polymer- oder Wachsmatrix zu vermeiden. Ziel sind zum einen möglichst dichte Formkörper, zum anderen jedoch auch poröse, in denen die Poren homogen und isoliert vorliegen sollen (z.B. für die Feuerfestindustrie). Deshalb dürfen beim Einfriervorgang keine großen Eiskristalle entstehen, welche als inhomogene Makroporen im Gefüge verbleiben [51]. Hierzu werden sog. Cryoprotektoren der Suspension zugefügt, die das Wachstum der Eiskristalle behindern. Dabei wird auf Erfahrungen aus der Cryo-Biologie, Pharmazie und Lebensmittelverfahrenstechnik zurückgegriffen, wo bei Konservierungs- und Gefriertrockenprozessen unkontrolliertes Eiskristallwachstum ebenfalls ein Problem

darstellt [52], da dadurch z.B. Zellwände zerstört werden. Auch außerhalb der Feuerfestindustrie werden Cryoprotectoren wie Glycerin in der Formgebung komplexer Bauteile eingesetzt [53, 54]. Eine weitere Möglichkeit unkontrolliertes Eiswachstum einzudämmen ist das Einfrieren einer gelierten Suspension, in der die Partikel in der Matrix nach dem Geliervorgang gebunden sind [9, 55]. Hierzu können Geliermittel wie z.B. Gelatine oder Agar-Agar benutzt werden. Diese Methode findet bei der Herstellung der Lokasil®-Silizium-Preforms für die Verstärkung von Zylinderlaufflächen beim Porsche Boxster Verwendung. Dies ist der einzig publizierte Fall, bei dem durch Freeze-Casting hergestellte Preforms zur lokalen Verstärkung von Gussteilen eingesetzt werden.

Insbesondere bei der Herstellung von Bauteilen mit höherer Porosität werden der Suspension Binder zugefügt, wobei sowohl organische (z.B. PVA) als auch anorganische Binder (z.B. SiO₂-Sole) benutzt werden. Hierbei wird bei Verwendung von kolloidalen SiO₂-Solen meist von einem Prozess des Gefriergelierens gesprochen. Durch die Anreicherung der SiO₂-Partikel an den Kristallgrenzen kommt es zu einer irreversiblen Gelbildung, so dass die Trocknung auch aus dem flüssigen Zustand möglich wird und keine Gefrietrocknung mehr erforderlich ist.

Freeze-Casting-Verfahren zum Erzeugen gerichteter Porenstrukturen

Neuere Entwicklungen zielen darauf ab, durch Anlegen eines Temperaturgradienten ein gerichtetes Kristallwachstum hervorgerufen, so dass nach dem Trocknungsprozess gerichtete Porenstrukturen im Gefüge zurückbleiben. Als potentielle Anwendungsgebiete in allen Arbeiten auf diesem Gebiet werden Filter, Katalysatorträger, Sensoren, Substrate und Bioreaktoren genannt. In keiner Publikation wurde bisher das Potential gerichteter Porenstrukturen für die Metallinfiltration erkannt und dieses wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. In der Literatur sind folgende Phänomene beim gerichteten Einfrieren wässriger Keramikuspensionen bekannt:

- Es werden kolumnare Porenstrukturen in Richtung des Temperaturgradienten erzeugt. Diese Lamellen treten unabhängig von der Feststoffkonzentration für alle bisher untersuchten Zusammensetzungen auf.
- Die Porenkanäle durchziehen ausgehend von der gekühlten Unterseite die ganze Probe und haben gestreckte, linsenförmige Querschnitte, die sich in Bereiche gleicher Orientierung anordnen. Die Poren haben Durchmesser im

Bereich von ca. 20-30 μm und Längen von bis zu mehreren hundert μm [56, 57].

- Die Gesamtporosität ist linear von der Suspensions-Feststoffkonzentration abhängig, wobei in publizierten Arbeiten ein Porositätsbereich zwischen ca. 30 % und 70% abgedeckt wurde [56–58]. Dabei wird die Gesamtporosität nicht von der Einfriertemperatur beeinflusst. Durch Variation der Sintertemperatur kann zusätzlich die Mikrostruktur der Porenwände beeinflusst werden, so dass diese mikroporös als auch dicht gesintert vorliegen können.
- Eine Variation der Einfriergeschwindigkeiten (gesteuert durch die Einfriertemperatur) ergibt für langsame Geschwindigkeiten grobe und unregelmäßige Porenstrukturen basierend auf dendritischen Eiskristallen. Für mittlere Einfriergeschwindigkeiten ergeben sich kolumnare, unidirektionale Porenkanäle in Richtung des Temperaturgradienten, deren Durchmesser mit steigender Geschwindigkeit abnehmen. Für extrem schnelle Einfrierbedingungen werden feine, nicht ausgerichtete Poren unregelmäßiger Morphologie beobachtet [59].
- Es wird von einer mikroporösen Randschicht an der gekühlten Platte von ca. einem Millimeter Dicke berichtet, in der eine spontane Kristallisation durch Unterkühlung stattfindet [60]. Dadurch findet dort kein ausgeprägtes Kristallwachstum statt und es liegen nur isotrope Mikroporen vor, welche in gerichtetes Wachstum übergehen. Die Dicke der Schicht wird als unabhängig von den Prozessbedingungen angegeben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es aufgrund des kontinuierlichen Übergangs von spontaner Kristallisation in gerichtetes Wachstum schwierig ist, eine Dicke objektiv zu bestimmen.

Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung ist ein etabliertes Verfahren vor allem in der Lebensmitteltechnologie und der Pharmazie. Sie wird hauptsächlich zur schonenden Stabilisierung und Trocknung meist hochwertiger bioaktiver oder temperaturempfindlicher Substanzen angewendet [61, 62]. Der Gefriertrocknungsprozess umfaßt 3 Hauptschritte, die in Abbildung 2.4 verfolgt werden können:

1. Einfrieren

Wie oben gezeigt, hat dieser Schritt einen entscheidenden Einfluss auf die sich ergebende Struktur und dadurch sowohl auf die Trocknungs- als auch Produkteigenschaften. Dieser Einfluss wird in der einschlägigen Literatur oft vernachlässigt bzw. das Gefrieren findet nicht unter kontrollierten Bedingungen statt, was Studien zu den Trocknungseigenschaften oft nur schwer vergleichbar macht [62].

2. Primärtrocknung

Die Primärtrocknung des kristallin gefrorenen Wassers erfolgt bei niedriger Temperatur und Unterdruck durch Sublimation. Dabei wird dem gefrorenen Gut Energie durch Erwärmung zugeführt, um die Sublimation voranzutreiben. Der sublimierende Wasserdampf wird an einem Kondensator abgeschieden, der die kälteste Stelle des Systems darstellt. Die sich nach dem Einfrieren ergebende Struktur hat auf diesen Schritt einen großen Einfluss, da aufgrund des niedrigen Drucks der entstehende Wasserdampf ein großes Volumen einnimmt. So erzeugt ein Kilogramm Eis bei -20°C (was einem Wasserdampf-Partialdruck von ca. 1 mbar entspricht) ca. 1130 m^3 Wasserdampf, bei -40°C / 0,13 mbar 8350 m^3 [61]. Dieses Volumen muss durch die Porenkanäle des getrockneten Guts und innerhalb des Gefriertrockners zum Kondensator hin geleitet werden. Kann der Dampf nicht schnell genug abgeführt werden, so kann es durch die ausbleibende Sublimationskühlung zum lokalen Aufschmelzen und somit der Zerstörung der Mikrostruktur kommen. Durch kontrollierte und spezielle Einfrierprozesse können mikroporöse Bereiche durch spontane Kristallisation vermieden und relativ große Porenkanäle mit geringem Strömungswiderstand erzeugt werden. Dies ermöglicht es, die Zykluszeiten der Gefriertrocknung zu verringern [63].

3. Sekundärtrocknung

Sekundärtrocknung nicht kristallin gebundenen Wassers (dem sog. *non-frozen water* bei niedrigem Druck und erhöhten Temperaturen. Dies ist Wasser, welches mit der Produktoberfläche in so starker Wechselwirkung steht, dass es nicht mehr zu Eis kristallisieren kann. Ferner sind Fremdstoffe wie Ionen und Polymere im Eis praktisch unlöslich, so dass sie sich durch das Kristallwachstum aufkonzentrieren und eine erhebliche Gefrierpunktserniedrigung bewirken. Dies ist einer der kolligativen

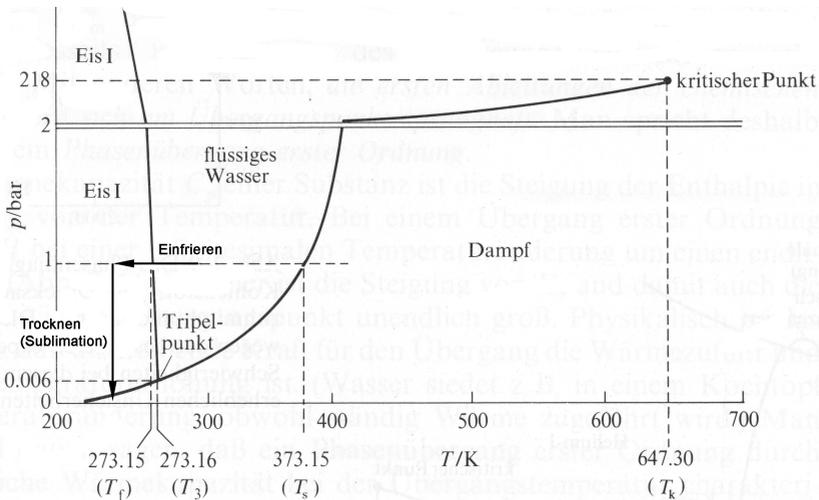


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Wasser (Niederdruckbereich) [64] mit den Prozess-Schritten Einfrieren und (Sublimations-)Trocknen

Effekte (die anderen sind die Siedepunkterhöhung und der osmotische Druck) [64]. Das nicht kristalline Wasser kann erhebliche Anteile des Gesamtvolumens haben und stellt in der Pharmazie und Lebensmitteltechnologie ein Problem dar, da es nur schwer vollständig zu entfernen ist (was die Haltbarkeit bioaktiver Substanzen verschlechtert) und die Trocknungszykluszeiten stark verlängert [65]. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche keramischer Pulver, den hohen Ionenkonzentrationen in den keramischen Suspensionen und den gelösten Polymeren (Dispergatoren, Binder) tritt es auch beim Freeze-Casting keramischer Suspensionen auf, wobei hier die vollständige Trocknung kein Problem darstellt und auch nach dem Gefrier-trocknungsschritt bei erhöhten Temperaturen (ggf. im Sinterofen) erfolgen kann.

2.2 Metallinfiltration

2.2.1 Benetzungsverhalten

Viele technisch interessante Leichtmetallschmelzen benetzen keramische Substrate nicht. Insbesondere die meisten Aluminiumlegierungen bilden weitgehend unabhängig vom Substratmaterial auch unter Vakuum eine Oxidschicht an der Oberflä-

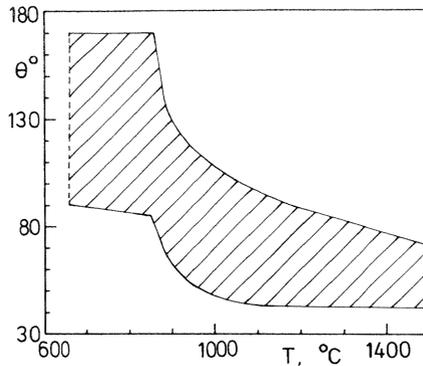


Abbildung 2.5: Bandbreite der Literaturangaben zum Benetzungswinkel θ von Aluminiumschmelze auf Aluminiumoxid in Abhängigkeit der Temperatur [10, 66]

che aus. Somit wird die Ausbildung einer echten Keramik-Aluminium-Grenzschicht verhindert. Der Benetzungswinkel ist daher für Temperaturen unter 900°C praktisch unabhängig von der Keramik [10] und wird sehr stark von den experimentellen Gegebenheiten und der Güte des Vakuums beeinflusst. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt, schwanken die Literaturangaben für den Benetzungswinkel von Aluminium auf Aluminiumoxid zwischen 90° und 170° bei 700°C in Vakuum. Ab ca. 900°C wird von einer Abnahme des Benetzungswinkels berichtet, wobei auch hier die Angaben starken Schwankungen unterliegen [66]. Durch Quenchen der Tropfen der sog. *sessile drop Versuche* und Analyse der Dicke der Oxidschicht wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Benetzungswinkel und Dicke der Oxidschicht gefunden. Extrapoliert man die in Abbildung 2.6 gezeigte Kurve auf eine verschwindende Oxidschicht, erhält man einen Benetzungswinkel von ca. 80° [67]. Ferner wird für eine spontane Infiltration unter statischen Bedingungen ein von der Packungsgeometrie und -dichte abhängiger Kontaktwinkel weit unterhalb von 90° benötigt [68]. Da bei technischen Infiltrationen die bei Benetzungsversuchen vorherrschenden Hochvakuumbedingungen nicht erreicht werden, ist in der Praxis mit fast vollständiger Nicht-Benetzung und einem Kontaktwinkel von mindestens 170° zu rechnen.

Drucklose Infiltration von Aluminium in keramische Preforms ist daher nur mit reaktiver Unterstützung unter sehr genau kontrollierten Bedingungen möglich. So

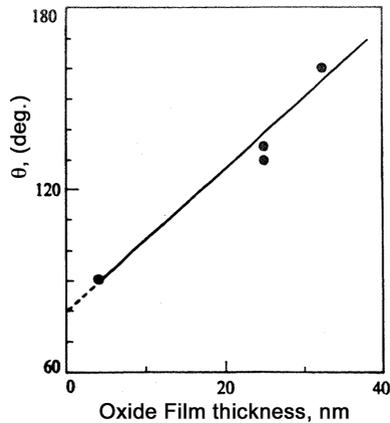


Abbildung 2.6: Einfluss der Al_2O_3 -Filmdicke auf den Kontaktwinkel zwischen Aluminium auf Saphir bei 800°C in Vakuum [10, 67]

kann z.B. durch eine Beschichtung von SiC mit K_2ZrF_6 eine exotherme Reaktion mit der Al_2O_3 -Passivierungsschicht erfolgen, die sowohl lokal die Temperatur anhebt und somit das Benetzungsverhalten steigert, als auch die Oxidschicht aufbricht [69, 70]. Eine andere Möglichkeit ist das Erzeugen einer stark reduzierenden Atmosphäre durch Verwendung magnesiumreicher Legierungen oder Beigabe von Magnesiumspänen [71–73]. Diese kann die Al_2O_3 -Schicht zu Aluminium reduzieren und eine drucklose Infiltration ermöglichen.

2.2.2 Druckinfiltration

Aufgrund des Nicht-Benetzens von Aluminium kann unter Normalbedingungen nur eine druckunterstützte Infiltration in keramische Partikelpackungen und Preforms erfolgen, worüber Garcia-Cordovilla einen sehr guten Übersichtsartikel publiziert hat [11]. Zur Druckinfiltration werden hauptsächlich Aufbringen von Gasdruck auf die Metallschmelze [7, 11, 24, 74] und direktes Squeeze-Casting [23, 30, 75] eingesetzt. Technisch und wirtschaftlich hochinteressant ist die Infiltration mit kommerziellen Druckgussanlagen, wozu es jedoch nur sehr wenige Studien gibt, die sich auf die Infiltration hochporöser Faserpreforms beschränken [14, 76]. Für die Infiltration solcher Faserpreforms durch Squeeze-Casting wurde ein Modell ent-

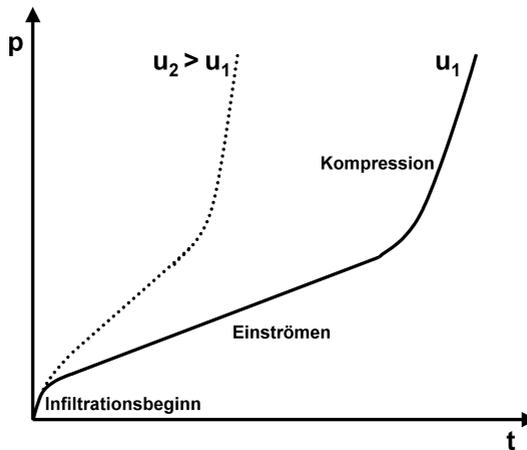


Abbildung 2.7: Druckverläufe bei einer Preforminfiltration mit zwei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten u

wickelt [77–79], dessen quantitativen Aussagen jedoch aufgrund der geometrischen Annahmen nur bedingt auf andere Preformtypen anwendbar sind. Qualitativ sind die in Abbildung 2.7 dargestellten Druckverläufe für zwei Infiltrationsgeschwindigkeiten u_1 und u_2 mit $u_2 > u_1$ auch für andere Preformvarianten übertragbar. Drei Phasen sind erkennbar:

1. Der Infiltrationsbeginn, sobald der Druck auf der Schmelze den kapillaren Eintrittsdruck der Packung erreicht.
2. Stetiges Einströmen, bei dem der Druck linear mit der Infiltrationstiefe ansteigt und die Makroporen im Gefüge gefüllt werden.
3. Kompression eingeschlossener Luftblasen und Füllen von Mikroporen.

Infiltrationsbeginn

Zum Infiltrieren eines porösen Systems durch eine nicht-benetzende Flüssigkeit muss ein Mindestdruck aufgebracht werden, der als kapillarer Eintrittsdruck p_0 bezeichnet wird. Mit der Oberflächenspannung der Schmelze σ_s , dem hydraulischen

Porenradius r_{hyd} und dem Benetzungswinkel θ berechnet er sich für zylindrische Kapillaren zu

$$p_0 = \frac{\sigma_s}{r_{hyd}} \cos \theta. \quad (2.1)$$

Unter Annahme von zylindrischen Poren in der Preform kann der minimal infiltrierte Porendurchmesser bei anlagenbedingtem Maximaldruck bzw. der zur Infiltration eines gegebenen Durchmessers benötigte Mindestdruck berechnet werden. Für Partikelpackungen kann mit Hilfe der in Tabelle 2.1 auf Seite 5 dargestellten Beziehungen oder bekannter verfahrenstechnischer Modelle, z.B. aus [80, 81], ein Äquivalentdurchmesser abgeschätzt werden.

Abbildung 2.8 zeigt diesen Zusammenhang für angenommene Benetzungswinkel von 120° und 180° , wobei unter Luftatmosphäre der letztere Wert, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, der Realität für statische Bedingungen näher kommt und eine Abschätzung für den ungünstigsten Fall des vollständigen Nicht-Benetzens erlaubt. Für die Oberflächenspannung wurde nach [82] ein Wert von 860 mJ/m^2 angenommen, der für unbehandeltes Reinaluminium an Luft gilt. Aus den Berechnungen ergibt sich ein Mindestdruck in der Größenordnung von einem MPa, um Porenkanäle mit Durchmessern im Mikrometerbereich zu infiltrieren. Dies deckt sich gut mit experimentellen Beobachtungen des kapillaren Eintrittsdrucks von Metallschmelzen in keramische Preforms [11, 74].

Dabei ist zu beachten, dass der Druck als Belastung auf die Preform wirkt und diese zerstören oder deformieren kann. Gerade bei hochporösen Strukturen mit geringer Festigkeit und insbesondere bei teilweise kompressiblen Fasergelegen ist diese Problematik relevant.

Stetiges Einströmen

Nach Überwinden des Eintrittsdrucks fließt die Metallschmelze in die Kapillaren der Preform. Für langsame Strömungsgeschwindigkeiten kann eine inhomogene Infiltrationsfront beobachtet werden, bei der die größten Porenkanäle zuerst gefüllt werden. Mit höheren Infiltrationsgeschwindigkeiten wird die Front glatter [11]. Während dieser Phase führen die hydrodynamischen Kräfte zu einem Druckverlust über die Preformhöhe und belasten diese, so dass es zum Materialversagen kommen kann. Für Infiltrationen mit konstantem Druck, z.B. durch Anlegen eines Gasdrucks, ist die Infiltrationsgeschwindigkeit vom angelegten Druck abhängig.

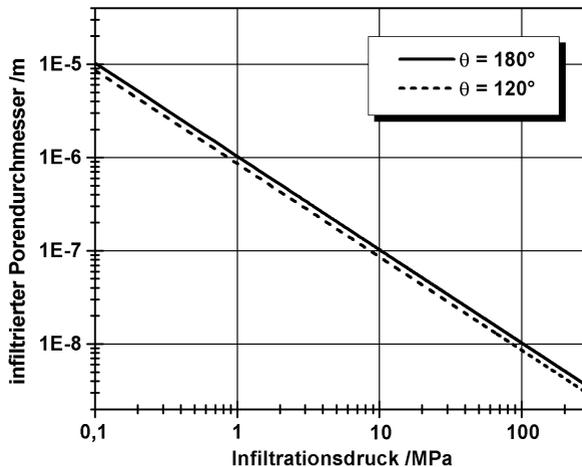


Abbildung 2.8: Infiltrierter Porendurchmesser in Abhängigkeit des Infiltrationsdrucks und des Benetzungswinkels nach Gleichung 2.1

Für Squeeze- und Druckgussinfiltration hingegen ist die Strömungsgeschwindigkeit durch die Kolbenbewegung vorgegeben und der Druckanstieg ist die Antwort des Systems. Dabei steigt der Druck bei Squeeze-Casting-Versuchen mit konstanter Kolbengeschwindigkeit linear mit der Zeit an. Wie in Abbildung 2.7 gezeigt, ist für höhere Geschwindigkeiten der Anstieg der Druckkurve steiler als bei langsameren [14]. Je besser eine Preform durchströmbar ist, d.h. je höher ihre Permeabilität ist, desto geringer ist der Druckanstieg.

Durch Beobachtung der Infiltrationsfront in Abhängigkeit eines auf die Schmelze aufbrachten Gasdrucks und der Infiltrationsdauer konnte für die Schmelzinfiltration von Partikelpackungen gezeigt werden, dass sich diese mit dem Darcy'schen Gesetz (siehe Gleichung 3.2 auf Seite 34) beschreiben lässt [11]. Die Infiltrationshöhe folgt dabei bei konstantem Druck einem Wurzel-Zeit-Verlauf. Diese Betrachtung ist dann möglich, wenn die Strömung durch die Packung laminar ist und eine Inkubationszeit vor Infiltrationsbeginn vernachlässigt wird.

Kompression

Nachdem die Makroporen der Preform über die gesamte Höhe gefüllt sind, kommt es zu einem steilen Druckanstieg. Bei diesem werden zunehmend kleinere Po-

ren und Partikelzwischenräume über dem gesamten Querschnitt gefüllt und eingeschlossene Gasblasen komprimiert. Dieser Abschnitt ist wieder von den oben diskutierten Kapillarkräften dominiert und die minimal gefüllten Porendurchmesser bei gegebenem Druck bzw. der benötigte Druck für vorliegende Porenstrukturen kann, wie oben diskutiert, abgeschätzt werden. Squeeze-Casting-Anlagen arbeiten normalerweise mit Drücken in der Größenordnung von 100 MPa während eine Gasinfiltration typischerweise bei 10-30 MPa stattfindet. Die Füllung der Mikroporen darf nicht zu langsam geschehen, da sonst kleine Poren durch frühzeitige Schmelzerstarrung abgeschlossen werden können. Ferner muss die Erstarrung unter angelegtem Druck erfolgen, um Kavitation und Delamination durch die Volumenabnahme bei der Erstarrung zu vermeiden und solange wie möglich Schmelze nachzuliefern.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Untersuchte Materialien

Im Rahmen der Arbeit wurden Werkstoffverbunde aus schmelzinfiltierten oxidkeramischen Preforms und der technischen Aluminiumgusslegierung AlSi12 untersucht. Dabei wurde sowohl der Volumenanteil der Bestandteile, als auch deren Morphologie durch verschiedene, in Kapitel 3.3 diskutierte Verfahren, variiert.

Keramische Ausgangsstoffe

Preforms wurden aus den in Tabelle 3.1 aufgelisteten Keramikpulvern hergestellt. Für die am IKM hergestellten Varianten wurde hierzu ausschließlich das Al_2O_3 Alcoa CT 3000SG verwendet (im folgenden als feines Pulver bezeichnet), für die in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Typen der FH Aalen das Al_2O_3 Alcoa CL 2500 (im folgenden als grobes Pulver bezeichnet) sowie das TiO_2 Kronos 3025.

Aluminium-Gusslegierung

Aluminium-Silizium-Legierungen gehören zu den am häufigsten eingesetzten Gusslegierungen. Silizium verbessert die Fließeigenschaften der Aluminiumschmelze

Tabelle 3.1: Keramische Ausgangspulver zur Preformherstellung (Herstellerangaben)

Pulver	Partikelgröße	Hersteller
Al_2O_3 CT 3000SG	$x_{50} = 0,7 \mu\text{m}$	Alcoa, Ludwigshafen
Al_2O_3 CL 2500 (Presspulver)	$x_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ (Primärpartikel) Agglomerate: 80% $> 63 \mu\text{m}$	Alcoa, Ludwigshafen
TiO_2 Kronos 3025	$x_{50} = 1,4 \mu\text{m}$	Kronos Titan GmbH, Leverkusen

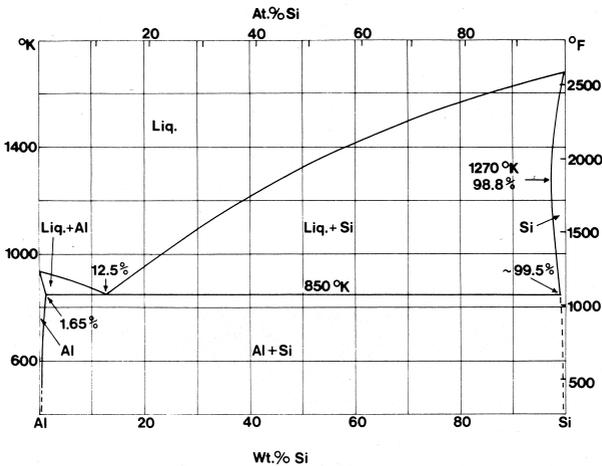


Abbildung 3.1: Phasendiagramm Aluminium-Silizium [83]

beim Gießen und Schweißen und erhöht mit zunehmendem Anteil Festigkeit, Elastizitätsmodul und Härte bei abnehmender Bruchdehnung. Ferner macht es Wärmebehandlungen möglich [83, 84]. Der eutektische Punkt liegt bei ca. 12,5 Ma-%, wobei die genaue Lage von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt und sich mit steigender Geschwindigkeit zu höheren Siliziumanteilen verschiebt. Auch die Si-Löslichkeit in der Al-Matrix steigt mit schnellerem Abkühlen und kann bei raschem Quenchen bis zu 17% betragen [83, 85]. Abbildung 3.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems. Im Rahmen der Arbeit wurde die technische Gußlegierung AlSi12 eingesetzt, die als Hauptverunreinigung ca. 0,7 Ma-% Eisen enthält und nahe am Eutektikum liegt.

3.2 Suspensionsaufbereitung

Grundlage für die im Folgenden diskutierten suspensionsbasierenden Herstellungsverfahren waren wässrige Suspensionen des Al_2O_3 -Pulvers CT 3000SG. Dieses wurde mit einer dem jeweiligen Verfahren angepassten Feststoffkonzentrationen unter Verwendung eines Dispergators in deionisiertem Wasser eindispersiert. Für das Porenbildner- und Freeze-Casting-Verfahren wurde hierfür der kommerzielle

Dispergator Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) mit einer Konzentration von 0,7 (Ultraschalldispergierung) bis 1,2 Ma-% (Attritormahlung) der Feststoffmasse eingesetzt. Zur Herstellung von Schaumkeramiken wurden, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, verschiedene kationische Dispergatoren verwendet.

Eine einfache Deagglomeration erfolgte durch Ultraschallbehandlung (Branson Sonifier 450). Hierbei wurden harte Agglomerate nicht vollständig zerstört, welche auch in den MMCs, wie in Kapitel 6.2 diskutiert, als versagensrelevante Fehlstellen im Gefüge wirkten. Daraufhin wurde auf eine Attritormahlung bei 2000 Umdrehungen/Minute für 2 Stunden umgestellt. Dabei fand eine kontinuierlich arbeitende Rührwerkskugelmühle (Dispermat SL-C50, VMA Getzmann, Reichshof) gefüllt mit Zirkonoxidkugeln mit 2 mm Durchmesser Verwendung.

3.3 Herstellung keramischer Preforms

3.3.1 Porenbildnerverfahren

Porenbildner verschiedener Größen und Morphologien wurden in die Al_2O_3 -Grund Suspensionen eindispergiert und die Feststoffkonzentration durch Zugabe von deionisiertem Wasser eingestellt. Danach erfolgte eine weitere Dispergierung mit Ultraschall und Evakuierung bei 60 mbar, bis keine Blasenbildung mehr erfolgte. Die Porosität der Preforms wurde durch Variation des Porenbildneranteils in der Suspension eingestellt. Bei den Kohlenstoff-Fasern wurde dabei zusätzlich der Dispergator Tween 80 (Merck, Darmstadt) mit einer Konzentration von 0,5 Ma-% bezogen auf das Fasergewicht eingesetzt.

Die verwendeten Porenbildner sind in Tabelle 3.2 aufgelistet, die Morphologie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilungen der sphärischen Partikel wurden mit Hilfe der Laserbeugung (Sympatec Helos) bestimmt und sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Zielvorgaben waren Poren kleiner ca. 100 μm mit einer Preformporosität nach dem Sintern zwischen 50 und 70% bei ausreichender Stabilität zum Handhaben.

Die Formgebung kleiner Proben zur Gefügestudie zur Bestimmung des benötigten Porenbildnergehalts erfolgte durch Schlickerguss auf Gipsplatten. Preforms wurden mit einer Labor-Druckgussanlage hergestellt, welche in [86, 87] näher beschrieben ist. Die Filtration erfolgte in Matrizen verschiedener Geometrie bei einem Gasdruck von 2 MPa. Die Grünkörper wurden mindestens drei Tage in einem Klimaschrank

Tabelle 3.2: Untersuchte Porenbildner

Porenbildner	Partikelmorphologie	Hersteller
Maisstärke Hylon VII	weitgehend sphärisch $d_{50} = 9 \mu\text{m}$, siehe Abb. 3.2	National Starch Neustadt a.d. Weinstraße
Kartoffelstärke	weitgehend sphärisch $d_{50} = 38 \mu\text{m}$, siehe Abb. 3.2	Toffena, Sünching
PMMA-Kugeln Plexidon M-527	ideal-sphärisch $d_{50} = 35 \mu\text{m}$, siehe Abb. 3.2	Röhm GmbH, Darmstadt
Kohlenstoff-Fasern Donacarlo S-241	glatte, gerade Fasern $\varnothing = 13 \mu\text{m}$, Länge $130 \mu\text{m} \pm 40$	Ashland-Südchemie, Hilden
Cellulose-Fasern div. Typen	unregelmäßige, gekrümmte Fasern	verschiedene Hersteller

(WTB Binder, Tuttlingen) bei 90% Luftfeuchtigkeit und 20°C vorgetrocknet und 2 Tage bei 80°C durchgetrocknet. Die Pyrolyse der Porenbildner erfolgte in einem VMK 135-Vac-Sonder-Ausbrennofen (Linn Highterm, Hirschbach-Eschenfelden) bei 750°C und 100 l/h Luftdurchsatz. Damit die Preforms nicht durch eine unkontrollierte Verbrennungsreaktion zerstört werden, erfolgte das Ausbrennen mit der sehr langsamen Aufheizrate von 0,5°C/min.

Das Sintern der Preforms erfolgte an Luft (Ofen Firma Gero, Neuhausen) bei 1300°C sowie 1550°C mit jeweils einer Stunde Haltezeit und einer Aufheizrate von 2°C/min.

3.3.2 Replikaverfahren für Schaumkeramiken

Suspensionsherstellung

Beim Versuch das Replikaverfahren zur Herstellung von Schaumkeramiken zu etablieren zeigte sich sehr schnell, dass die mit Dolapix CE 64 stabilisierten Suspensionen dafür ungeeignet sind. Sie benetzen die Polyester-Schaumstoffe nicht und perlen ab, ohne einen durchgängigen Belag auf den Stegen zu bilden. Zur Klärung wurden Benetzungsversuche durchgeführt, bei denen die Oberflächenladung der Al_2O_3 -Partikel in Vorzeichen und Betrag verändert wurde. Dies geschah durch Variation des pH-Wertes der Suspension zwischen 2 und 12. Die Ergebnisse sind

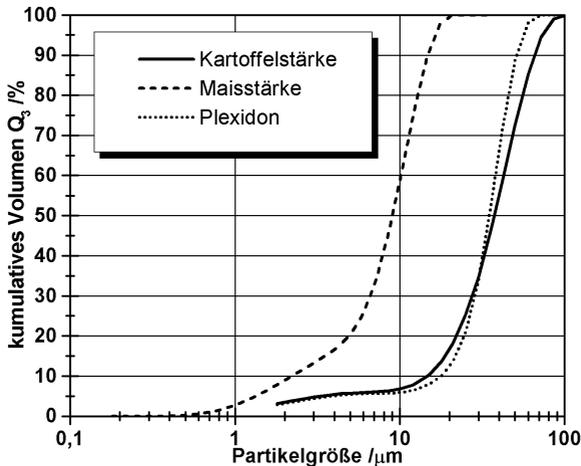
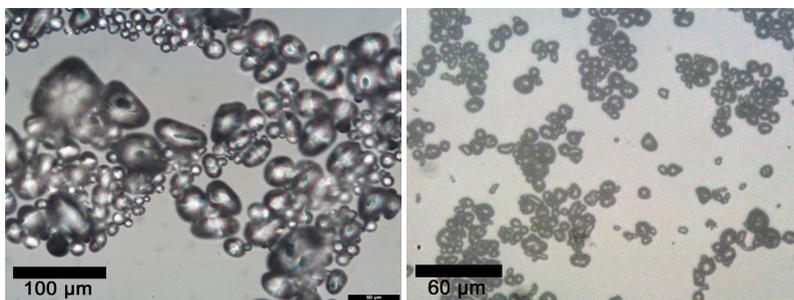


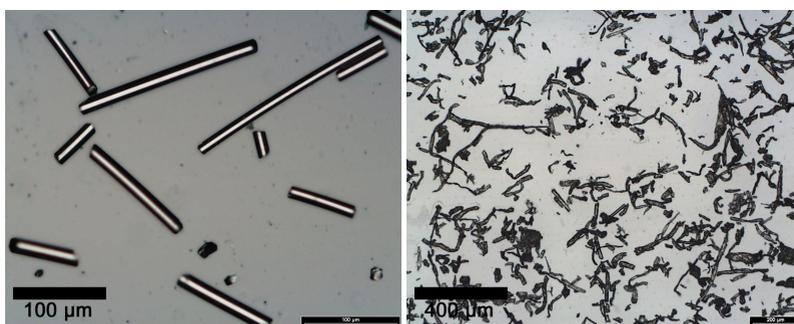
Abbildung 3.2: Partikelgrößenverteilungen der sphärischen Porenbildner

in Kapitel 4.2.1 zusammengestellt und zeigten, dass die Oberflächenladungen der Schaumstoff-Stege sowie der Keramikpartikel entgegengesetzt sein müssen. Oberhalb von ca. pH 3 ist die Oberflächenladung von Polyester negativ [88], so dass das Al_2O_3 -Pulver durch einen kationischen Dispergator stabilisiert werden muss. Typische bekannte Dispergatoren für Aluminiumoxid [89] sind wie das kommerziell erhältliche Dolapix CE 64 und andere Polyacrylsäuren anionischer Natur, wodurch die Partikel mit einer negativen Oberflächenladung stabilisiert werden und somit für diese Anwendung ungeeignet sind. Von einer rein elektrostatischen Dispergierung wurde aufgrund der Korrosivität sehr saurer Suspensionen und der begrenzten Volumenkonzentration, die sich elektrostatisch mit dem vergleichsweise unreinen CT3000SG einstellen lässt, abgesehen. Die Literatur berichtet von kationischer Stabilisierung von SiO_2 -Suspensionen mit Hilfe von Polyethylenimin [90]. Tests ergaben, dass sich diese auch für Al_2O_3 -Pulver verwenden lassen. Die in Tabelle 3.3 genannten Varianten wurden hierzu herangezogen und die rheologischen Eigenschaften der so stabilisierten Suspensionen mit einem Rotationsrheometer (Rheolab LC10, Physika, Stuttgart) ausführlich untersucht [91]. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.2.2 kurz zusammengefasst. Die Herstellung der Preforms erfolgte im Folgenden mit der Variante PEI 10000.



(a) Kartoffelstärke

(b) Maisstärke



(c) Kohlenstoff-Fasern

(d) Cellulose-Fasern

Abbildung 3.3: Morphologie der Porenbildner

Tabelle 3.3: Kationische Dispergatoren auf Basis von Polyethylenimin zur Herstellung von Schaumkeramiken über das Replikaverfahren

Bezeichnung	Molmasse /g/mol	Hersteller
Polymin SK	2.000.000 (verdünnte Lsg.)	BASF Ludwigshafen
PEI 600	600	Polysciences, Heidelberg
PEI 1.800	1800	Polysciences, Heidelberg
PEI 10.000	10.000	Polysciences, Heidelberg

Tabelle 3.4: Verwendete Schaumstoffe, Herstellerangaben der Firma Foampartner, Leverkusen

	Regicell 30	Regicell 45	Regicell 80
Poren pro Inch (ppi)	27-34	41-49	75-90
mittlerer Porendurchmesser / μm	850	560	320
Stauchhärte /kPa	3,0 \pm 1	3,0 \pm 1	3,0 \pm 1
Luftdurchlässigkeit /l/(m ² s)	3850	2850	1217

Schaumimprägnierung und Entfernen der Restsuspension

Drei verschieden grobe Polyester-Schaumstoffe wurden untersucht. Ihre Daten sind in Tabelle 3.4 angegeben. Platten der Stärke 10 mm wurden mit einem Heißdrahtschneider in der gewünschte Geometrie ausgeschnitten und in der Suspension getränkt. Die überschüssige Suspension wurde durch Auspressen zwischen Walzen mit verstellbarem Abstand entfernt. Dabei wurde der Walzenabstand so eingestellt, dass keine suspensionsgefüllten Poren mehr erkennbar und nur die Stege benetzt waren. Danach erfolgte eine Trockung bei 80°C.

Ausbrennen und Sintern

Das Ausbrennen der Polyester-Stege und Sintern des Al₂O₃-Pulvers erfolgte in einem Arbeitsschritt, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, bei 1550°C und einer Aufheizrate von 2°C. Ein getrenntes Ausbrennen im Ausbrennofen war aufgrund der geringen mechanischen Stabilität unmöglich, da ein Transport zum Sinterofen zur Zerstörung der filigranen, ungesinterten Strukturen führte. Die imprägnierten Schaumstoffe wurden dabei auf ein Pulverbett aus artgleichem Al₂O₃-Pulver gelegt, welches beim Sintern mitschwand. Beim Sintern auf einer planen Auflage konnte ein Anhaften der Preforms beobachtet werden, das zu deren Zerstörung führte.

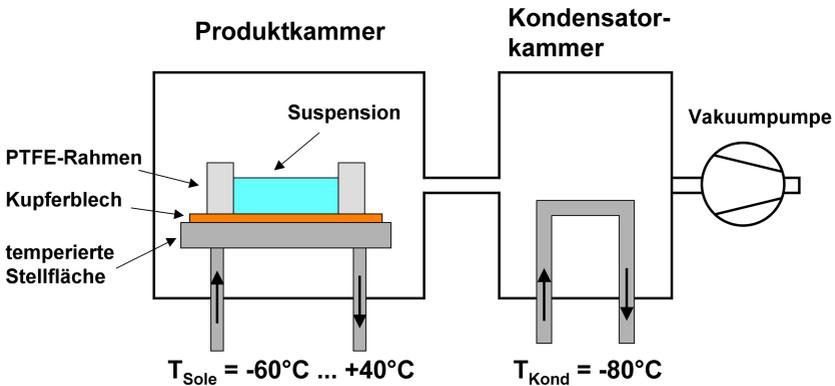


Abbildung 3.4: Schematischer Versuchsaufbau zum Freeze-Casting

3.3.3 Freeze-Casting

Suspensionsherstellung

Grundlage für die Herstellung von Freeze-Casting-Preforms sind die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Grundsuspensionen. Die Feststoffkonzentration wurde zwischen 10 und 50 Vol-% variiert. Den Suspensionen wurde ein Binder (Optapix PAF 60, Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) mit 10 Ma-% bezogen auf die Feststoffmasse zugegeben. Für das Einstellen der gewünschten Feststoffkonzentration wurde der Binder als Flüssigkeit gewertet und entsprechend weniger Wasser verwendet. Vor dem Einfrieren wurden die Suspensionen unter periodischem Rühren auf 5°C vorgekühlt und entgast.

Einfrieren und Trocknung

Das Einfrieren der Suspensionen und die Gefriertrocknung erfolgte in einem Gefriertrockner des Typs Sublimator 400K (Firma Zirbus technology, Bad Grund). Seine Stellflächen sind von -60°C bis +40°C temperierbar. Die Suspensionen wurden vorgekühlt in PTFE-Rahmen eingefüllt, die auf 1 mm starken Kupferblechen aufgeklebt waren. Diese wurden dann wie in Abbildung 3.4 gezeigt auf die temperierten Stellflächen gestellt und gerichtet eingefroren.

Die Probenbezeichnung erfolgt nach dem in Beziehung 3.1 gegebenen Schema,

so dass z.B. *FC15m30* für eine Preform steht, die durch das Einfrieren einer 15 Vol-%-igen Suspension bei -30°C hergestellt wurde.

$$\text{FC} \quad \underbrace{x}_{c_v \text{ Suspension}} \quad \text{m} \quad \underbrace{y}_{\text{Einfriertemperatur}} \quad (3.1)$$

Nach dem Durchfrieren erfolgte ein Gefriertrocknungsprozess, wobei die Stellflächen auf -7°C eingestellt wurden, um ein Antauen zu verhindern. Nach der Trocknung erfolgte ein Sintern bei 1550°C , wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.

Rohrgeometrie

Für verschiedene potentielle MMC-Anwendungen wie z.B. für Lager- oder Zylinderbuchsen werden Preforms in zylindrischer Geometrie benötigt. Daher wurden Proof-of-Concept-Versuche durchgeführt, um zu zeigen, dass sich mit geeigneten Matrizen und Abkühlbedingungen auch Rohre mit radial ausgerichteten Porenstrukturen erzeugen lassen. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, wurden zwei Rohre konzentrisch auf eine Trägerplatte in einem Behälter aufgeklebt und der Zwischenraum mit Suspension gefüllt. Durch Füllen des Behälters mit Flüssigstickstoff konnte ein Temperaturgradient erzeugt werden, welcher zu einem gerichteten Einfrieren in radialer Richtung nach innen führte. Analog wurde das innere Rohr gefüllt, was ein Kristallwachstum nach außen bewirkte. Nach dem Entformen im gefrorenen Zustand wurden die Grünkörper wie bei der Plattengeometrie gefriergetrocknet und gesintert.

3.3.4 Externe Preforms

Im Rahmen des Verbundprojektes wurden Al_2O_3 - und TiO_2 -Preforms durch den Projektpartner FH Aalen hergestellt. Keramische Ausgangspulver (siehe Tabelle 3.1) wurden dazu in einer Suspension mit faserförmigen Porenbildnern (Cellulose) gemischt, dispergiert und anschließend gefriergetrocknet. Zur Erhöhung der Festigkeit wurde bei einer Variante eine Glasfritte zugegeben, welche beim Sintern aufschmilzt und als zusätzlicher Binder zwischen den relativ groben Keramikpartikeln wirkt. Die Formgebung erfolgte durch Trockenpressen der gefriergetrockneten Pulvermischungen. Die Porosität wurde durch den Celluloseanteil, den Pressdruck und die Sintertemperatur variiert. Weitere Details sind in [92, 93] veröffentlicht.

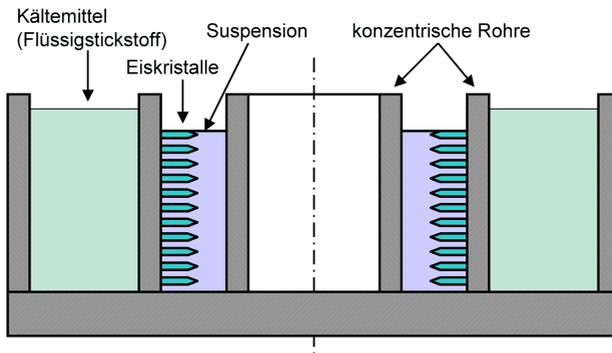


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau zur Herstellung von Zylindern mit radial ausgerichteten Poren

Die Preforms werden im Folgenden als Varianten mit grobem Pulver bezeichnet, die Porenwände selbst waren in allen Fällen mikroporös.

3.4 Schmelzinfiltration

3.4.1 Gasdruck

Eine Schmelzinfiltration erfolgte in einer ASEA QIH-6 Heißisostatpresse. Die Preforms wurden dazu, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, in einem mit Bornitrid-Spray beschichteten Bornitrid-Tiegel eingelegt. Dort wurden sie mit kleinen Al_2O_3 -Keilen fixiert, da sie sonst auf der Aluminiumschmelze aufschwimmen wrdren. Darauf wurden Stücke aus AlSi12 gelegt, der Tiegeldeckel geschlossen und die Tiegel in die Heißisostatpresse eingebaut. Nach einer zehnmntigen Evakuierung wurde die Abbildung 3.7 dargestellte Temperaturrampe gefahren. Gemäß des Phasendiagramms (Abbildung 3.1) begannen die Aluminiumstcke ab 577°C zu schmelzen. Zehn Minuten nach Erreichen der Solltemperatur von 800°C wurde ein Argondruck von 500 MPa auf die Oberfläche der Schmelze aufgebracht, der diese in die evakuierten Preformporen drückte. Nach einer Haltezeit von 30 Minuten bei Maximaldruck wurde der Ofen rasch abgekühlt, wobei der Gasdruck auch nach dem Unterschreiten der Solidustemperatur beibehalten wurde, um einer Lunkerbildung entgegenzuwirken.

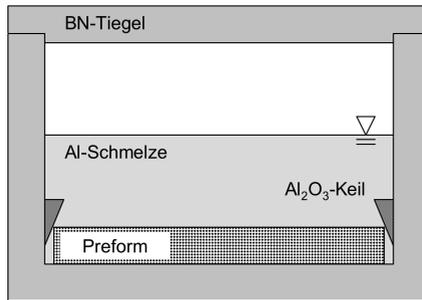


Abbildung 3.6: Aufbau zur Schmelzinfiltration der Preforms unter Gasdruck

3.4.2 Direktes Squeeze-Casting und Druckguss

Schmelzinfiltrationen durch direktes Squeeze-Casting erfolgten an der FH Aalen mit einer instrumentierten TP400 Labor-Plattenpresse (Firma Fontune, Niederlande) mit beheizbaren Platten und einem maximalen Pressdruck von 100 MPa. Die Matrize wurde vor der Infiltration mit Graphitspray beschichtet, um das Entformen zu erleichtern. Für den Prozess wurden Werkzeug und Preforms vorgeheizt und die Schmelze auf die in Tabelle 3.5 genannten Temperaturen überhitzt, um eine vorzeitige Schmelzerstarrung während der Infiltration zu vermeiden.

Eine Schmelzinfiltration mit hohen Infiltrationsgeschwindigkeiten erfolgte auf einer Kaltammerdruckgießmaschine GDK 200 von Müller Weingarten (Weingarten) am Europäischen Kompetenzzentrum Metallguss Aalen, mit den in Tabelle 3.5 genannten Bedingungen. Das benutzte Werkzeug war nicht für die Preforminfiltration optimiert und konnte vor der Infiltration nicht evakuiert werden.

Bei der ungerichteten Schmelzerstarrung beim Squeeze-Casting kam es trotz des angelegten Drucks von 100 MPa zu einer Lunkerbildung im Innern der Preform, da die Erstarrung von außen nach innen ablief und durch die somit verschlossenen Porenkanäle keine Schmelze ins Preforminnere nachgeliefert werden konnte (siehe Abbildung 6.4 auf Seite 97). Eine zweite Iteration des Presswerkzeuges verfügte über einen Zylinder aus einer Chrom-Kupfer-Legierung mit hoher Wärmeleitfähigkeit im Zentrum des Unterstempels, um eine gerichtete Erstarrung von unten nach oben zu erzielen. Somit konnte die Lunkerbildung reduziert und die Lage der Poren verlagert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden.

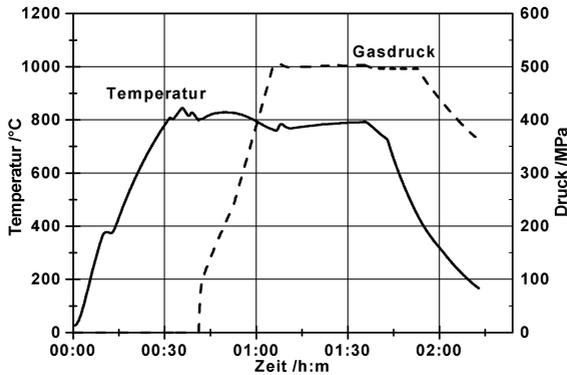


Abbildung 3.7: Temperatur- und Druckverlauf bei der Gasdruckinfiltration

Tabelle 3.5: Infiltrationsbedingungen beim direkten Squeeze-Casting und Druckguss

	Squeeze-Casting	Druckguss
Werkzeugtemperatur	450°C	250°C
Plattentemperatur	450°C	—
Preformtemperatur	800°C	800°C
Schmelztemperatur	800°C	750°C
Kolbengeschwindigkeit	14 mm/s	1-4 m/s

3.5 Preformcharakterisierung

3.5.1 Gefügecharakterisierung

Eine Gefügecharakterisierung der Preforms erfolgte an gesägten Flächen, was einen Einblick in die dreidimensionale Struktur ermöglicht, und an polierten Flächen eingebetteter Proben für eine quantitative Gefügeanalyse.

Bei durch Freeze-Casting hergestellten Proben wurden sowohl horizontale als auch vertikale Schnitte angefertigt. Die anderen Varianten sind isotrop und unabhängig von der Schnittebene. REM-Untersuchungen erfolgten in einem Leica Stereoscan

440, optische Mikroskopie an einem Olympus AX70 mit digitaler Bilderfassung. Quantitative Gefügeanalysen der durch Freeze-Casting hergestellten Preforms wurden mit der Software analySiS 3.1 (Soft Imaging System, München) durchgeführt. Dazu wurden polierte Schnittebenen senkrecht zur Einfrierrichtung in 5 mm Abstand vom unteren Rand angefertigt und für jede der zu bestimmenden Größen ca. 150 Messungen durchgeführt.

3.5.2 Dichtebestimmung und Quecksilberporosimetrie

Die Bestimmung der Preformporosität erfolgte in Übereinstimmung mit [94] nach dem Wassereindringverfahren. Die Porenstruktur ausgewählter Varianten wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie [95] analysiert. Hierbei wurden die Messungen der durch Ausbrennen von Stärke hergestellten Preforms mit einem Porosimeter vom Typ AutoPore IV im micromeritics-Applikationslabor, die der Freeze-Casting-Variante sowie der durch Ausbrennen von Cellulose hergestellten Varianten mit dem Typ AutoPore III an der University of Birmingham durchgeführt (beide Geräte Firma micromeritics, Mönchengladbach).

3.5.3 Druckfestigkeit

Bei der Schmelzinfiltration sind die Preforms Druckbelastungen ausgesetzt, sowohl vor Infiltrationsbeginn bis der kapillare Eintrittsdruck erreicht wird, als auch während des Einströmvorgangs, bei dem der Druckverlust über die Höhe abgebaut werden muss. Daher wurden zur Beurteilung der Infiltrationseignung Druckfestigkeiten bestimmt. Entgegen DIN ENV 658-2 [96], die schlanke Proben vorsieht, wurde eine plattenähnliche Geometrie von 16x16x8 mm gewählt, da diese der tatsächlichen Belastung bei der Infiltration näher kommt. Die Messung der Porenbildner- und Freeze-Casting Varianten erfolgte auf einer Universal-Prüfmaschine des Typs Instron 1362 (Firma Instron, Darmstadt), die der Schaumkeramiken auf einer UTS 10T (Firma UTS, Ulm). Die Ergebnisse wurden nach [97] statistisch ausgewertet. Aufgrund der Vielzahl zu vergleichender Preformvarianten und des hohen Materialbedarfs für die plattenähnliche Geometrie wurden jedoch in den meisten Fällen nur 6-10 Proben pro Variante geprüft.

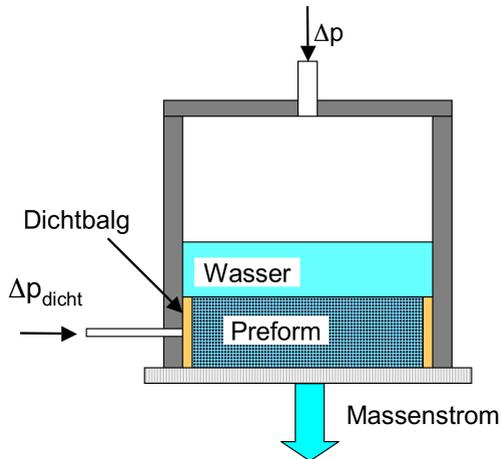


Abbildung 3.8: Aufbau der Drucknutsche zur Bestimmung der Preformpermeabilität

3.5.4 Permeabilität

Zur Charakterisierung der Durchströmbarkeit der Preforms wurden Permeabilitäten bei einer Flüssigkeitsdurchstömung gemessen. Für Porenbildner- und Freeze-Casting-Varianten erfolgte dies in einer Drucknutsche entsprechend Abbildung 3.8. Die Proben wurden unter Vakuum vollständig mit Wasser gesättigt und in die Nutsche eingebaut. Die Nutsche wurde mit Wasser gefüllt und ein Gasdruck aufgebracht, der das Wasser durch die Preform drückte. Der Massenstrom des Wassers wurde zusammen mit dem Druck aufgezeichnet. Über die Fluidichte war somit auch der Volumenstrom zugänglich.

Wie in Kapitel 4.3.3 gezeigt wird, haben die über Freeze-Casting hergestellten Preforms eine mikroporöse Randschicht, die z.B. für Filteranwendungen interessant ist. Daher wurden von diesen Varianten Proben sowohl mit dieser Schicht als auch solche gemessen, bei denen die Randschicht abgefräst wurde. Letzteres entspricht dem Präparationszustand, in dem sie metallinfiltriert wurden. Für diesen Probenotyp wurde nur der hydrostatische Druck des Wassers genutzt, wobei der Wasserspiegel konstant gehalten wurde. Für Schaumkeramiken war selbst dieses Verfahren ungeeignet und der Durchfluss zu stark, so dass für diese ein viskoses Pflanzenöl mit newtonischem Fließverhalten anstelle von Wasser verwendet wurde.

Die Berechnung der Permeabilität D in Abhängigkeit des Fluidvolumenstroms \dot{V} , der Preformfläche A , der Preformdicke l , der Druckdifferenz Δp und der dynamischen Viskosität η erfolgte nach [98] mit Gleichung 3.2:

$$D = \frac{\dot{V} l \eta}{A \Delta p} \quad (3.2)$$

3.6 MMC-Charakterisierung

3.6.1 Gefügecharakterisierung

Die qualitative und quantitative Charakterisierung der MMC-Proben erfolgte entsprechend der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Methodik zur Preformcharakterisierung. Hierbei wurde zusätzlich der BSE-Modus des Rasterelektronenmikroskops verwendet, um Massenktraste (wie z.B. Si-Ausscheidungen in der Al-Matrix) sichtbar zu machen.

3.6.2 Elastische Eigenschaften

Die dynamischen Elastizitätsmodule der MMCs und einiger Preforms wurden nach [99] durch Anregung einer Schwingung und Messung der Resonanzfrequenz bestimmt. Hierzu wurden Biegebruchstäbchen in 4x3x45 mm-Geometrie für MMCs und 8x3x45 mm für Preforms durch Anschlagen der Impulspunkte zum Schwingen gebracht. Als Auflager wurden scharfe Schneiden und Kunststoff-Stege unter den Noden als auch Schaumstoffplatten unter der ganzen Probe verwendet. Erstere eigneten sich vor allem für poröse Preforms, während MMCs auf Schaumstoff eine besser messbare Schwingung ergaben.

Die Schwingungen wurden sowohl mit einem Grindosonic Impuls Excitation Analyzer MK-5 (Firma Grindosonic, Leuven, Belgien) als auch an einem PC ausgewertet. Bei letzterem wurde der Klang über ein einfaches Mikrofon und eine Soundkarte (Creative Soundblaster 64) eingespeist und mit der Software audioTester 1.4h (www.audiotester.de) analysiert. Diese berechnet über eine Fourier-Transformation die frequenzabhängige Schallamplitude, bei der die Resonanzpeaks klar herausstehen und die zugehörigen Frequenzen bestimmt werden können. In beiden Fällen wurden kontaktfreie Mikrofone verwendet.

Mit den Resonanzfrequenzen, dem Probengewicht und den geometrischen Abmessungen wurde unter Verwendung der in [99] gegebenen Formeln der Elastizitätsmodul berechnet. Zum Vergleich der beiden Messgeräte wurden ca. 40 verschiedene Proben parallel untersucht (reines Al_2O_3 , reines AlSi12 , verschiedene Preforms und MMCs). Dabei lagen die Abweichungen unterhalb von zwei Prozent des berechneten Elastizitätsmoduls, so dass für spätere Messungen ausschließlich die PC-Lösung verwendet wurde.

Beim Projektpartner IWM Freiburg wurden zusätzlich die statischen Elastizitätsmodule einiger MMC-Varianten durch Zugversuche an Rundproben (Durchmesser 6 mm) ermittelt.

3.6.3 Thermische Ausdehnung

Für potentielle Anwendungen der MMC-Werkstoffe ist das thermische Ausdehnungsverhalten von großem Interesse. Ferner erlaubt es Rückschlüsse auf das Verstärkungsverhalten in Abhängigkeit von der Struktur der keramischen Phase. Daher wurde das Ausdehnungsverhalten für alle MMC-Varianten sowie der reinen Komponenten gemessen. Zum Einsatz kam ein Differenzdilatometer Typ DIL802 (Firma Bähr Thermoanalyse, Hüllhorst). Hierbei wurde die thermische Ausdehnung beim Erhitzen einer Probe sowie einer Referenz über ein Gestänge auf ein hochpräzises Wegaufnehmersystem aus Quarzglas übertragen und in Abhängigkeit von der Probertemperatur aufgezeichnet. Die Proben wurden in einem Ofen mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf ca. 470°C aufgeheizt und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Typ S-Thermoelement. Die thermische Ausdehnung des Mess-Systems selbst wurde mit Hilfe eines Referenzversuchs mit einem Saphir mit bekanntem Ausdehnungsverhalten korrigiert. Die untersuchten Proben wurden mit einer Geometrie von $3 \times 4 \times 10,5$ mm aus Biegebruchstäbchen herausgetrennt. Für die anisotropen MMCs auf Basis von Freeze-Casting-Preforms wurde dabei der Ausdehnungskoeffizient in einer Richtung senkrecht zur Richtung des Eiskristallwachstums gemessen und nicht entlang der Lamellen. Nach jedem Thermozyklus erfolgte zur Kontrolle eine Messung der Probengeometrie mit einer Mikrometerschraube und eine Dichtebestimmung über das Auftriebsverfahren.

Aus den gemessenen Ausdehnungskurven können die (temperaturabhängigen) thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewonnen werden. Dabei wird zwischen dem

physikalischen und dem technischen unterschieden: der physikalische Ausdehnungskoeffizient ist die Kurvensteigung, d.h. die Ableitung der Kurve und spiegelt das Materialverhalten bei der entsprechenden Temperatur wieder. Der technische ist die Steigung einer Verbindungslinie vom Ursprung zur betrachteten Temperatur und gibt somit die Ausdehnung wieder, die ein Bauteil beim Aufheizen auf eine diese Temperatur erfährt.

3.6.4 Elektrische Leitfähigkeit

In der Hoffnung durch die elektrische Leitfähigkeit bzw. den elektrischen Widerstand Aussagen über die Preform-Mikrostruktur (insbesondere die Tortuosität) gewinnen zu können, wurde der Widerstand an Biegebruchstäbchen ermittelt. Die Tortuosität ist ein Maß für die Verwindung der Porenstruktur (siehe [100]), d.h. die Länge eines Porenkanals im Vergleich zur Dicke der Probe, und somit nach Metallinfiltration für die Länge des elektrischen Leiters. Eine steigende Tortuosität ist folglich mit erhöhtem elektrischen Widerstand gekoppelt, so dass bei bekannten Widerständen Rückschlüsse auf die Tortuosität möglich sind. Die Messung erfolgte in einer Vierpunktanordnung zur Eliminierung des Einflusses von Übergangswiderständen an den Kontaktpunkten mit einem am IKM entwickelten LabView-Programm, das für eine Variation von Spannungen den fließenden elektrischen Strom misst und den Widerstand durch die Steigung einer Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte ermittelt.

4 Preform-Processing, Gefügeausbildung und -eigenschaften

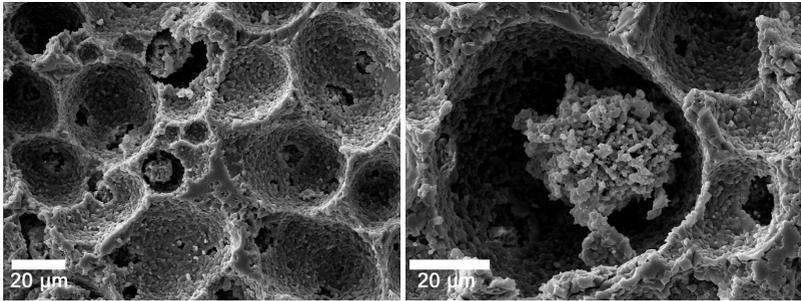
4.1 Porenbildnerverfahren

4.1.1 Einfluss des Porenbildners

Gefügeausbildung

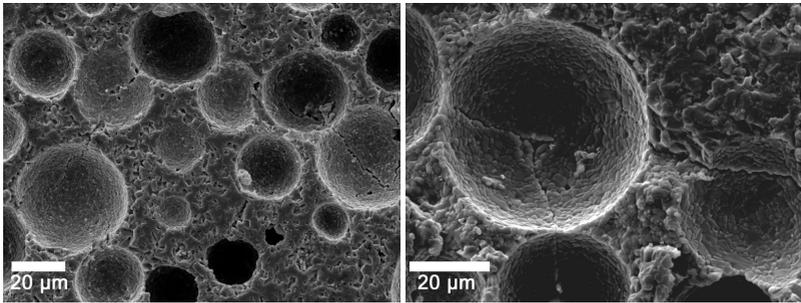
Abbildung 4.1 zeigt einen Überblick über die Mikrostrukturen von Preforms, die mit sphärischen Porenbildnern hergestellt wurden. Die Form und Größe der ausgebrannten Partikel wird prinzipiell gut nachgebildet, wobei die Porengrößenverteilung bedingt durch die Sinterschwindung der Materialien etwas kleiner als die der Ausgangspartikel ist. Für Maisstärke ist das Gefüge relativ fein und sehr homogen, während es für die größeren Porenbildner inhomogener ist. Die Poren bilden für ausreichend hohe Anteile (oberhalb der Perkolationschwelle) ein durchgehendes Netzwerk mit fast vollständig offener Porosität, wobei die Fenster, die die Hauptporen miteinander verbinden ca. eine Größenordnung kleiner sind als die eigentlichen Poren. Siehe hierzu auch Abbildung 4.22. Diese sog. Flaschenhalse sind ein bekanntes Problem für dieses Verfahren und limitieren die Permeabilität der Preforms erheblich.

Es wird jedoch auch deutlich, dass die Form und Größe der ausgebrannten Partikel nicht allein für die Gefügeausbildung verantwortlich sind, sondern es bei Nassformgebenden Verfahren in Abhängigkeit ihres Verhaltens in Wasser einen erheblichen Einfluss auf die sich ergebende Struktur gibt. Die verwendeten Kartoffelstärke- und PMMA-Partikel besitzen, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, praktisch die gleiche Partikelgröße. In den Abbildungen 4.1(b) und 4.1(d) erkennt man jedoch im Poreninneren der Kartoffelstärke-Preforms lose gesinterte Pulveragglomerate. Diese können in allen Poren gefunden werden, die oberhalb des Porenäquators geschnitten wurden. Bei einem Anschnitt unterhalb des Porenäquators fallen diese meist bei der Präparation heraus, was zeigt, dass sie nicht fest an die Wände gebunden sind. Bei PMMA-basierenden Proben konnten diese Strukturen nie beobachtet werden, wo-



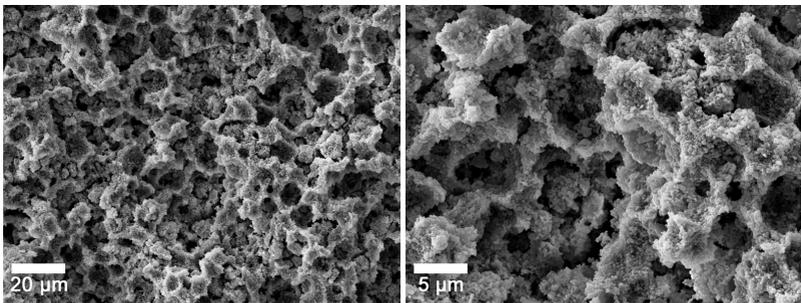
(a) Kartoffelstärke

(b) Kartoffelstärke, Agglomerat in Porenmitte



(c) PMMA-Kugeln

(d) PMMA-Kugeln, Risse in den Porenwänden



(e) Maisstärke

(f) Maisstärke, teilweise Agglomerate in den Poren

Abbildung 4.1: Vergleich der Preformgefüge bei Verwendung sphärischer Porenbildner

bei sie auch bei Maisstärke und Cellulose auftauchen. Im Gegensatz dazu zeigen die Wände der PMMA-Preforms Risse. Vergleicht man die Verbindungen zwischen den Poren, so erkennt man, dass diese für Kartoffelstärke größer und zahlreicher sind, d.h. die Einzelporen besser untereinander vernetzt sind.

Dieses Phänomen lässt sich durch das Verhalten der Stärke und Cellulose erklären, die in der Suspension Wasser aufnehmen und schwellen. Beim Trocknen der Grünkörper ist die Schwindung der Partikel größer als die Trockenschwindung der Matrix. Dabei nehmen sie an ihrer Oberfläche haftende Keramikpartikel mit, die nach dem Ausbrennen und Sintern als lose gesinterte Agglomerate in den Porenräumen verbleiben. Dadurch werden zusätzliche Verbindungen zwischen Poren geschaffen und bestehende Fenster vergrößert. Die PMMA-Partikel hingegen sind in Wasser inert und ändern ihre Größe nicht. Beim Trocknen des Grünkörpers schwindet die Keramikpulvermatrix auf die Porenbildner auf, was zu den beobachteten Rissen führt. Abbildung 4.2 zeigt die Bruchfläche von Grünkörpern auf Kartoffelstärke und PMMA-Basis und verdeutlicht dieses Phänomen. Bei trockengepressten Keramiken mit Stärke als Porenbildner wird das Phänomen nicht beobachtet. Gefügebilder poröser Strukturen auf Stärkebasis anderer Arbeitsgruppen zeigen das gleiche Verhalten, wobei in der Literatur bisher keine Erklärung dafür veröffentlicht wurde [27–29].

Aufgrund der geringen Interkonnektivität der Poren und dem rissbehafteten Gefüge der PMMA-basierenden Strukturen wurden diese nicht weiter charakterisiert und mit Metall infiltriert.

Abbildung 4.3 zeigt Gefügeausbildungen unter Verwendung faserförmiger Porenbildner. Wie in Abbildung 4.3(a) ersichtlich, werden die Kohlenstoff-Fasern perfekt im Gefüge nachgebildet und bilden praktisch ideale Porenkanäle, die jedoch untereinander nicht besonders gut vernetzt sind. Die eingezeichneten Pfeile markieren einige der sehr kleinen Fenster zwischen den Kanälen. Eine Vorzugsrichtung der Faserorientierung senkrecht zur Filtrationsrichtung bei der Formgebung ist erkennbar, wobei sich die steifen Fasern in der Suspension gegenseitig behindern und sich in weiten Bereichen weitgehend parallel ausrichten. Die Fenster zwischen den Porenkanälen selbst sind wiederum um ca. eine Größenordnung kleiner als die Kanäle selbst. Abbildung 4.3(b) zeigt ein Gefüge nach dem Ausbrennen von Cellulosefasern. Die Poren sind wesentlich unregelmäßiger und die Kanäle nicht so gerade wie bei den Kohlenstoff-Fasern, mit Knicken bis hin zu globulären Strukturen. Auch Cellulose nimmt, wie in Abschnitt 4.1.3 diskutiert, erheblich Wasser auf und

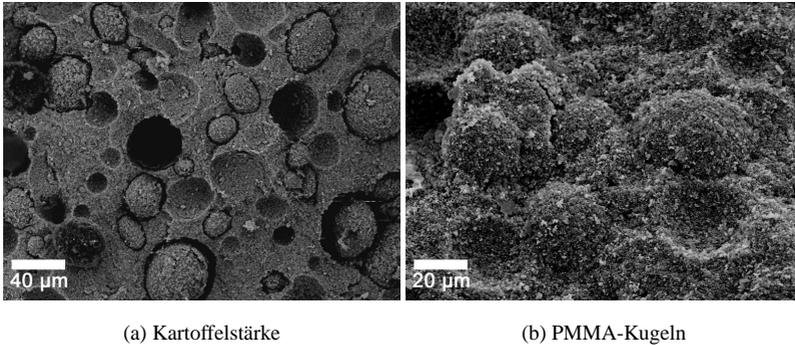
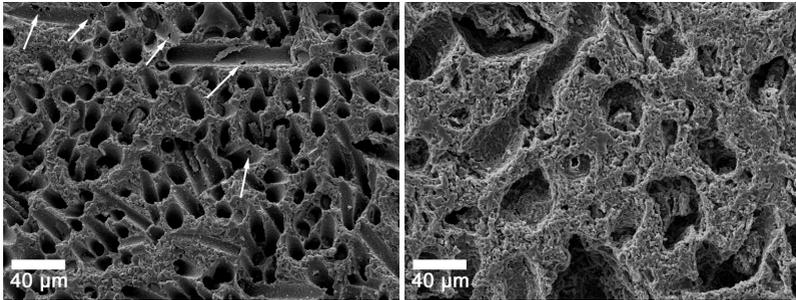


Abbildung 4.2: Vergleich Stärke und PMMA-Kugeln, Grünkörper nach dem Trocknen

schwindet entsprechend bei der Trocknung, so dass auch bei diesen Preforms teilweise lose Agglomerate in den Poren beobachtet werden können, jedoch auch mit den damit verbundenen größeren Fenstern zwischen den einzelnen Kanälen. Eine Vorzugsrichtung der Faserorientierung ist aufgrund ihrer unregelmäßigen Morphologie nicht erkennbar, sollte aber senkrecht zur Filtrationsrichtung existieren.

4.1.2 Einfluss der Sintertemperatur

Die Mikrostruktur der keramischen Matrix wurde über die Sintertemperatur variiert. Abbildung 4.4 zeigt Porenwände nach dem Sintern bei 1300°C und 1550°C. Bei 1300°C bilden die Keramikpartikel ein mikroporöses Gerüst, ohne dass ein erkennbares Kornwachstum eingesetzt hätte. Die Preforms haben eine bimodale Porenstruktur mit Makroporen in der Größenordnung der ausgebrannten Partikel und Sub-Mikrometer-Poren in Wänden. Siehe hierzu auch Abschnitt 4.4. Bei 1550°C sind die Wände dicht gesintert und ein erhebliches Kornwachstum ist zu erkennen. Eine geschlossene Restporosität von ca. 1-2 % verbleibt im Innern der Wände.



(a) Kohlenstoff-Fasern (Filtrationsrichtung nach unten, Pfeile: Verbindungen zwischen Kanälen)

(b) Cellulose

Abbildung 4.3: Gefüge bei Verwendung faseriger Porenbildner

4.1.3 Processing

Sphärische Porenbildner

Mit sphärischen Porenbildner konnte die Zielvorgabe von 50-70% Porosität erreicht werden. Die Suspensionen sind selbst mit sehr hohen Volumenanteilen an auszubrennenden Partikeln noch gut zu Handhaben und gießfähig. Dabei ist die in 4.1.1 diskutierte Wasseraufnahme der Stärke zu beachten und wirkt sich auf das Processing positiv aus, da es keine Trocknungsprobleme wie bei inerten PMMA-Kugeln gibt. Aufgrund der Risse in den Keramikwänden wurde diese Variante nicht weiterverfolgt. Allerdings liegt bei Stärke kein ideales Gefüge vor, da in den Porenräumen immer Keramikagglomerate aufzufinden sind.

Hauptproblem ist das Aufschwimmen der Porenbildner in der Suspension, wenn diese zu niedrigviskos ist und die Formgebung durch Gipsschlickerguss erfolgt. Dieser dauert bei Platten von ca. 10 mm Dicke mehrere Stunden, so dass durch eine Entmischung des Keramikpulvers und der Porenbildner eine Porositätsgradierung hervorgerufen wird. Bei dünneren, schlickergegossenen oder durch Druckfiltration hergestellten Platten tritt diese Problematik nicht auf.

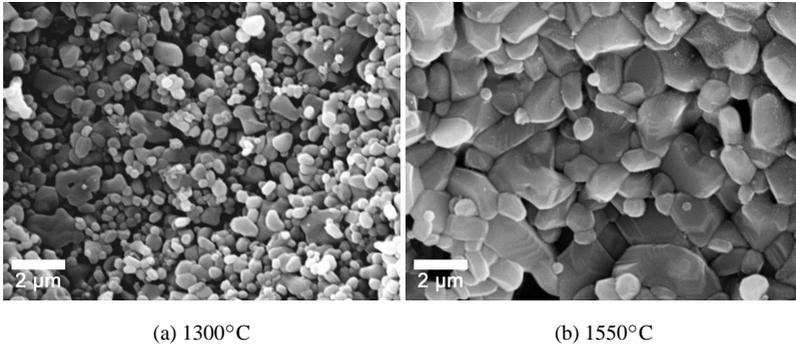


Abbildung 4.4: Mikrostruktur der Porenwände in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Kohlenstoff-Fasern

Mit Kohlenstoff-Fasern konnte die Porositätszielvorgabe nicht erreicht werden. Die relativ langen und steifen Fasern verhaken sich in der Suspension und verhindern das Zugeben eines ausreichenden Mengenanteils. Im Gefüge waren durch eingeschlossene Luftblasen hervorgerufene große Poren erkennbar, die sich auch durch Evakuieren der Suspension nicht entfernen ließen, da diese im Fasergewebe gefangen waren. Die Suspensionen sind selbst bei relativ niedrigen Feststoffkonzentrationen und hoher Verdünnung schwer gießbar. Ferner sind die Fenster zwischen den Porenkanälen sehr klein und das Ausgangsmaterial relativ teuer, so dass diese Variante nicht weiterverfolgt wurde.

Cellulose-Fasern

Verschiedene Arten von Cellulose-Fasern wurden getestet, wobei mit keiner eine Gesamtporosität von mehr als 55% durch Nassformgebung erreicht werden konnte. Die Fasern können mit sehr hohen Anteilen in gießbare Suspensionen eindispersiert werden. Cellulosefasern sind flexibler und besitzen eine wesentlich inhomogenere Morphologie als die Kohlenstoff-Fasern, so dass sie sich besser packen können. Hauptproblem ist die sehr starke Wasseraufnahme, die wesentlich höher als die von Stärke ist. Selbst chemisch modifizierte Varianten, die über eine für Stärke geringe Wasseraufnahme verfügen, nehmen noch das drei- bis vierfache des Eigen-

gewichts an Wasser auf (Auskunft Hersteller), andere bis zum achtfachen (Stärke ca. 10-20%), was mit entsprechendem Quellen beim Eindispersieren und vor allem Schrumpfen beim Trocknen verbunden ist. Dadurch, dass die Fasern nicht wie die Stärkekugeln isoliert vorliegen, sondern bei hohen Volumenanteilen ineinander verhakt sind, führt die Trockenschwindung selbst bei extrem vorsichtiger und langsamer Trocknung zu Rissen in den Platten. In Teilbereichen des Gefüges konnten also durchaus Porositäten von mehr als 60% erreicht werden, nicht jedoch für rissfreie Preforms in Plattengeometrie. Wie die an der FH Aalen hergestellten Preforms zeigen, ist es für trockenepresste Varianten möglich, mit Cellulose als Porenbildner Porositäten von mehr als 65% zu erzielen.

4.2 Replikverfahren

4.2.1 Benetzungsversuche

Abbildung 4.5 zeigt das Benetzungsverhalten von Al_2O_3 -Suspensionen auf Polyester-Schaumstoff. Zusammen mit Abbildung 4.6, die das Zetapotential des Al_2O_3 -Pulvers CT3000SG und Polyesters zeigt, wird deutlich, dass die Suspension die Stege nur dann benetzt, wenn diese eine den Partikeln entgegengesetzte Oberflächenladung besitzen. Aus diesen Versuchen ergab sich die Notwendigkeit, einen kationischen Dispergator für Al_2O_3 im basischen Bereich zu finden, da die üblicherweise verwendeten Polyacrylsäuren anionisch wirken.

Dispergierung	Oberfläche Al_2O_3	Oberfläche Polyester	Benetzung
pH 2	positiv	schwach positiv	unvollständig
pH 4	positiv	negativ	vollständig
pH 12	negativ	negativ	unvollständig
Dolapix CE 64	stark negativ	negativ	unvollständig

Tabelle 4.1: Benetzungsverhalten von Al_2O_3 -Suspension auf Polyester in Abhängigkeit der Oberflächenladungen

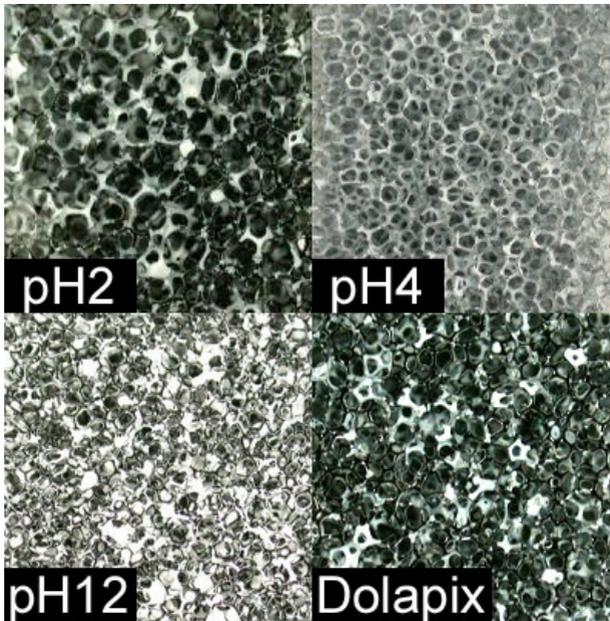


Abbildung 4.5: Benetzung der Schaumstoffe in Abhängigkeit der Suspensionsstabilisierung

4.2.2 Dispergatorauswahl

Die Auswahl eines geeigneten kationischen Dispergators erfolgte durch rheologische Untersuchungen. Abbildung 4.7 zeigt die Suspensionsviskosität bei konstanter Scherrate in Abhängigkeit des Dispergators und der Dispergatorkonzentration bezogen auf die Al_2O_3 -Oberfläche. Die Untersuchungen erfolgten bei pH 9, um sicherzustellen, dass die Polyesteroberfläche eine große negative Oberflächenladung besitzt. Die Scherrate wurde niedrig gewählt, da beim Auswalzen der Schaumstoffe nur geringe Scherungen vorliegen und eine bei hohen Scherraten auftretende Verflüssigung für die benötigte Anwendung uninteressant ist. Es ist ersichtlich, dass bis auf PEI 10000 kaum eine dispergierende Wirkung auftrat, die Suspensionsviskosität bei niedrigen Konzentrationen sogar erhöht wurde. Daraufhin wurden alle Preforms mit PEI 10000 bei einer Konzentration von 1 mg/m^2 hergestellt. Damit war es möglich Suspensionen mit einer Feststoffkonzentration von 52,5 Vol-% her-

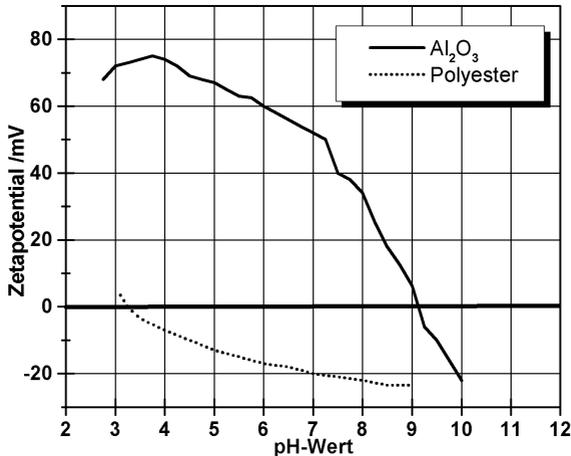


Abbildung 4.6: Oberflächenladung von Al_2O_3 und Polyester in Abhängigkeit des pH-Werts [88, 101]

zustellen, die noch ausreichend niedrigviskos waren, um durch Auspressen vollständig aus den Schaumstoffporen entfernt zu werden.

4.2.3 Gefügeausbildung

Wie in Abbildung 4.8 ersichtlich ist, bilden die Keramikschaume fast perfekt die zugrundeliegende Schaumstoff-Struktur ab. Durch Anpassen der Suspensionseigenschaften und der Auspressbedingungen gelang es, die Zellen vollständig zu entleeren, ohne dass geschlossene Porenbereiche auftreten. Dies ist auch für die feinsten kommerziell erhältlichen Schaumstoffe möglich. Nur an den Rändern der Schaumstoffplatten gibt es verfahrensbedingt vom Auspressen her einen ca. 1 mm breiten gefüllten Bereich, der auch bei kommerziellen Schaumkeramiken auftritt. Platten sind durch Heißdrahtschneiden der Ausgangsschaumstoffe in praktisch beliebige Geometrien herstellbar und können durch Sintern auf einem Pulverbett auch in großen Abmessungen rissfrei hergestellt werden.

Die Stege selbst sind, wie in Abbildungen 2.3(a) und 4.8(b) gut ersichtlich, innen hohl. Die Gesamtporosität der Schaumpreforms liegt unabhängig vom Ausgangsschaumstoff bei ca. 95%.

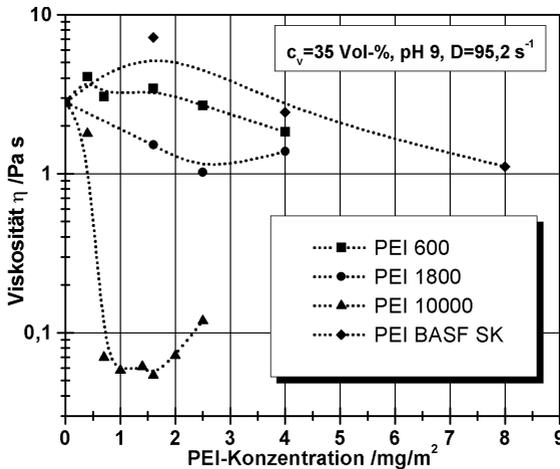


Abbildung 4.7: Suspensionsviskosität in Abhängigkeit des Dispergators und der Dispergatorkonzentration bezogen auf die Al_2O_3 -Oberfläche

4.3 Freeze-Casting

4.3.1 Einfriervorgang

Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf der Produkt- und Stellflächentemperatur sowie des Kammerdrucks eines Einfrier- und Gefriertrocknungszyklusses. Dabei wurde zur Verdeutlichung der Schritte eine relativ hohe Einfriertemperatur verbunden mit einem langsamen Gefrieren gewählt. Der Einfriervorgang ist dabei in Abbildung (a) ersichtlich. Die Suspension kühlt auf -2°C ab, bis am Punkt A die Kristallisation beginnt. Die relativ geringe Unterschreitung des Gefrierpunktes von nur -2°C deutet darauf hin, dass in der Suspension viele heterogene Keime vorhanden sind und nur eine geringe Unterkühlung zum Beginn der Kristallisation notwendig ist. Zum Vergleich: bei pharmazeutischen, partikelfreien Lösungen sind notwendige Unterkühlungen von -40°C keine Seltenheit [63]. Im Bereich B findet eine kontinuierliche Kristallisation im Phasengleichgewicht statt, bis im Bereich C die Suspension vollständig gefroren ist und das Eis durch die kalten Stellflächen unterkühlt wird. Gleichzeitig wird das Vakuum aufgebaut und mit dem Heizen der Stellflächen begonnen, bis am Punkt D ein rapider Temperaturabfall einsetzt. Dieser wird durch den Beginn der Sublimation und der damit verbundenen Kühlung hervorgerufen.

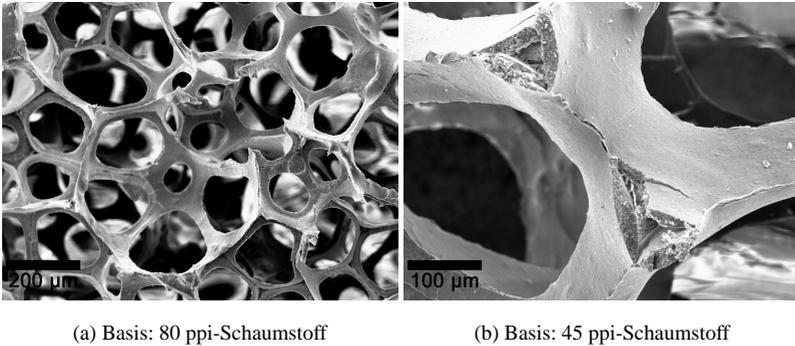
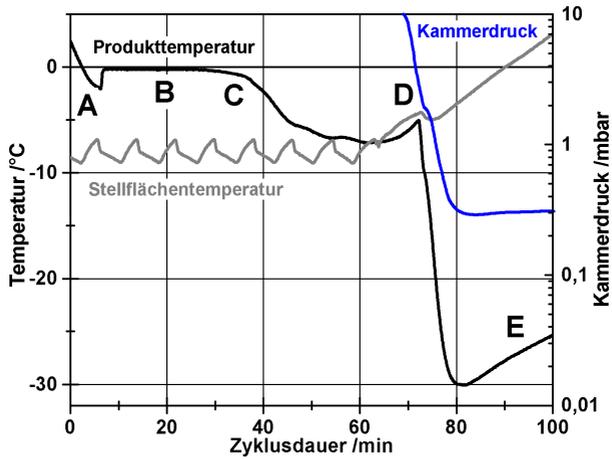


Abbildung 4.8: Mikrostrukturen von Schaumkeramikpreforms unter Verwendung verschiedener Ausgangsschaumstoffe

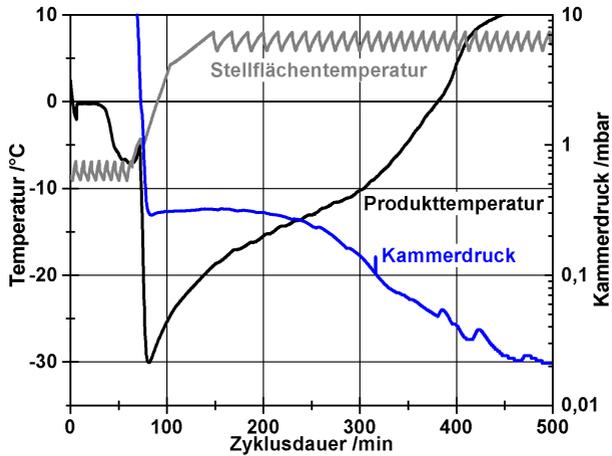
Der Trocknungsverlauf in Abbildung (b) ist von einer kontinuierlich ansteigenden Produkttemperatur und sinkendem Kammerdruck gekennzeichnet. Durch Schließen eines Ventils zwischen der Produkt- und Kondensatorkammer kann geprüft werden, ob die Trocknung vollständig abgeschlossen ist. Steigt bei geschlossenem Ventil der Druck in der Produktkammer an, so ist die Trocknung noch nicht beendet. Diese Tests wurden mehrfach während des Verlaufs der Trocknung durchgeführt und sind an den kurzzeitigen Anstiegen in der Druckkurve erkennbar. Bei der eigentlichen Preformherstellung wurde die Stellflächentemperatur auch bei der Trocknung unterhalb des Gefrierpunktes eingestellt, um ein Aufschmelzen zu verhindern.

4.3.2 Porosität

Abbildung 4.10 zeigt die Preformporosität in Abhängigkeit von der Suspensionsfeststoffkonzentration und der Einfriertemperatur. Dabei wird der extrem weitreichende Bereich von 15 bis 85% Porosität abgedeckt, der mit keinem anderen Verfahren zugänglich ist. Die Gesamtporosität ist praktisch linear von der Feststoffkonzentration abhängig. Bei Werten mit c_v von 45 und 50% wurde aufgrund der hohen Suspensionsviskosität weniger Binder zugegeben, die Werte bei 15% und -10 und -30°C zeigen eine geringe Abweichung. Die Einfriertemperatur hat bis auf die genannten Ausnahmen keinen Einfluss auf die Porosität, was sich mit den



(a) Einfriervorgang



(b) Gesamtzyklus

Abbildung 4.9: Temperatur- und Druckverlauf eines Gefriertrocknungszyklusses

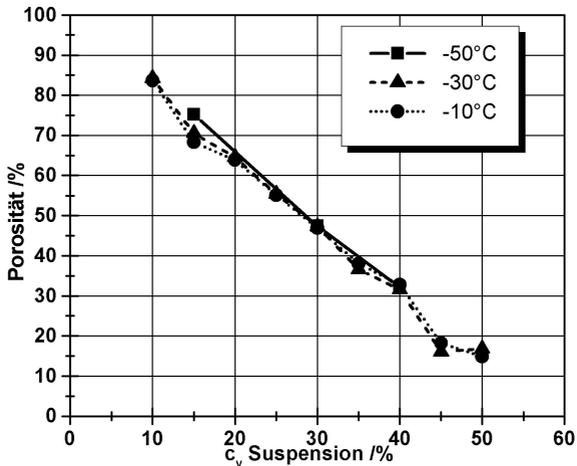


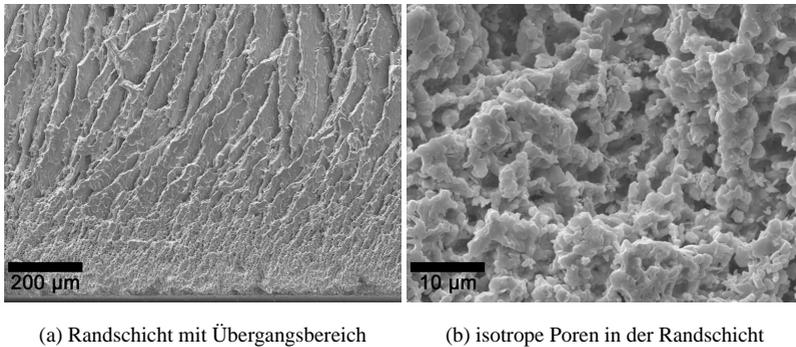
Abbildung 4.10: Preformporositäten in Abhängigkeit der Suspensionsfeststoffkonzentration und der Einfriertemperatur

publizierten Ergebnissen [56–58] deckt, den abgedeckten Porositätsbereich jedoch deutlich erweitert. Bis auf 1-2 % geschlossene Porosität in den Wänden ist die gesamte Porosität offen und somit einer Infiltration zugänglich.

4.3.3 Gefügeausbildung

Randschichtbildung

Zu Beginn der Kristallisation der Suspension, d.h. in der Randschicht in Kontakt mit der gekühlten Platte, findet innerhalb eines unterkühlten Suspensionsvolumens eine heterogene Keimbildung an den Keramikpartikeln statt. Durch die gleichzeitige Kristallisation an vielen Stellen kann kein ausgeprägtes Wachstum mehr stattfinden und ein isotropes Gefüge mit Poren im Mikrometerbereich entsteht. Die Dicke dieser Schicht kann sich bis auf einige hundert μm erstrecken. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.11 dargestellt, die die Randschicht an der Kupferplatte zeigt. Am Rande des Suspensionsvolumens, welches die für die einsetzende Kristallisation benötigte Unterkühlung hat, beginnen Kristalle mit günstiger Orientierung in die sich auf den Gefrierpunkt abkühlende Suspension zu wachsen, und die Randschicht geht kontinuierlich in einen Übergangsbereich über, in dem sich die Eiskristalle ge-



(a) Randschicht mit Übergangsbereich

(b) isotrope Poren in der Randschicht

Abbildung 4.11: Mikroporöse Randschicht, ungerichtete kleine Eiskristalle durch spontane Kristallisation, die sich beim Wachsen im Temperaturgradienten ausrichten

gegenseitig am ungestörten Wachstum behindern. Kristalle, die nicht ideal zur Wachstumsrichtung entlang des Temperaturgradienten ausgerichtet sind, orientieren sich in einer 1-2 mm dicken Übergangsschicht um und richten sich aus. Es bilden sich parallele Porenkanäle entlang der Einfrierrichtung, wie man in Abbildung 4.12 gut erkennen kann.

Die Dicke der homogenen Randschicht sowie der Übergangsschicht wurde nicht exakt bestimmt. Aufgrund der kontinuierlichen Übergänge ist es schwierig, reproduzierbare Kriterien für deren Messung festzulegen, da sich die Gefüge schon alleine mit der variablen Feststoffkonzentration und der in Abbildung 4.15 gezeigten Abhängigkeit vom Anschnittswinkel stark ändern. Entgegen dem Stand der Literatur [60] wurde jedoch festgestellt, dass die Dicke nicht konstant ist, sondern wahrscheinlich von den Unterkühlungsbedingungen abhängt. Eine systematische Messung wird ferner dadurch erschwert, dass die spontane Kristallisation nicht nur von der Einfriertemperatur und dem Keimangebot (d.h. der Feststoffkonzentration und Partikelmorphologie und -oberfläche) abhängt, sondern eventuell auch durch mechanische Schwingungen angeregt werden kann. Diese sind im bestehenden Versuchsaufbau durch die Vibration des Gefriertrockners durch die Kältepumpen nicht auszuschließen und nicht reproduzierbar.

Porenkanäle in Richtung des Temperaturgradienten

Abbildung 4.12 zeigt den Querschnitt einer ca. 10 mm hohen, durch Freeze-Casting hergestellten Platte. Im Kontakt zur gekühlten Kupferplatte bildet sich die gezeigte mikroporöse Randschicht von ca. 100 μm Dicke aus. Ausgehend von dieser Randschicht beginnen die Eiskristalle im Temperaturgradienten zu wachsen und sich parallel zu diesem auszurichten, wobei mit steigender Höhe eine Vergrößerung der Porenkanäle erkennbar ist. Einzelne Eiskristalle und somit Porenkanäle sind praktisch über die gesamte Plattenhöhe zu verfolgen. Dabei weisen die Wände selbst eine gewisse Rauheit und Strukturierung auf. Dies ist in Abbildung 4.13(a) verdeutlicht, die einen Sägeschnitt parallel zur Einfrierrichtung zeigt. Die flachen Wände der Porenkanäle sind mit dendritischen Strukturen des Eiskristallwachstums geprägt. Abbildung 4.13(b) zeigt einen Schnitt senkrecht zur Einfrierrichtung und somit den Blick in einen Porenkanal hinein. Dünne Stege überbrücken die Pore. Diese sind Reste von Keramikpartikeln bzw. eventuell in der Suspension vorliegenden Agglomeraten, die von der wachsenden Eisfront nicht in die Wände verdrängt, sondern in das Eis eingeschlossen wurden.

Querschnitt der Porenkanäle und Koloniebildung

Wasser kristallisiert ungehindert in der Struktur flacher Eissterne, deren Seitenzweige untereinander in einem Winkel von 60° angeordnet sind. Mit zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit werden die Zweige weniger ausgeprägt und gehen ineinander über, so dass bei sehr hohen Wachstumsgeschwindigkeiten nahezu kreisförmige Plättchen wachsen [61]. Beim Freeze-Casting in einem Temperaturgradient erfolgt das Wachstum mit einer fortschreitenden Kristallisationsfront. Ferner behindern sich die Kristalle gegenseitig, so dass gerichtete Porenkanäle mit plättchen- oder linsenförmigem Querschnitt entstehen, wie in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Dabei richten sich die Eiskristalle in Kolonien oder Domänen gleicher Orientierung aus, die sich über Bereiche von mehreren Millimetern erstrecken können und an sich räumlich durchdringenden Koloniegrenzen aufeinanderstoßen. Abbildung 4.14(b) zeigt einen solchen Grenzbereich. Auch im zweidimensionalen Schnitt senkrecht zur Einfrierrichtung kann das Durchdringen beobachtet werden. Ferner ist ersichtlich, dass mit zunehmender Feststoffkonzentration der Suspension die Wandstärke zunimmt.

Wie sich ein Anschneiden solcher Kolonien parallel zur Einfrierrichtung auswirkt,

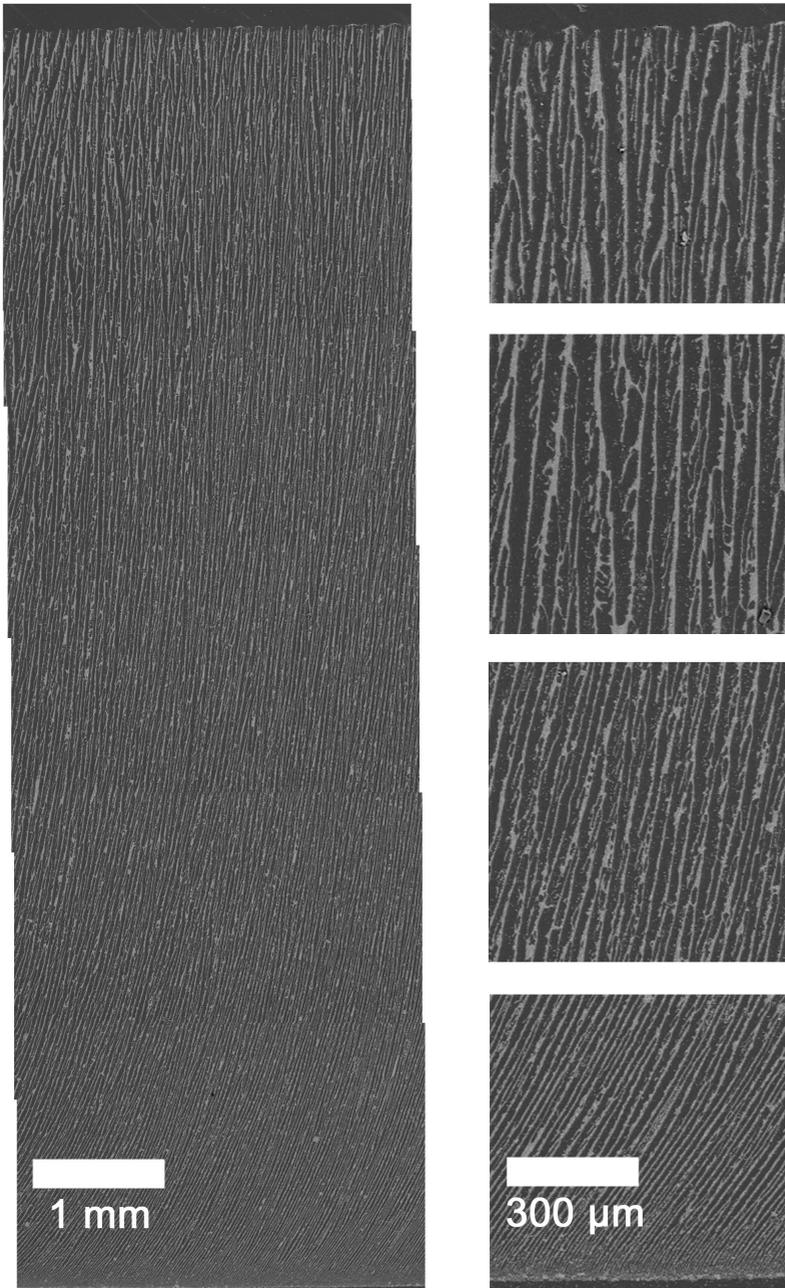
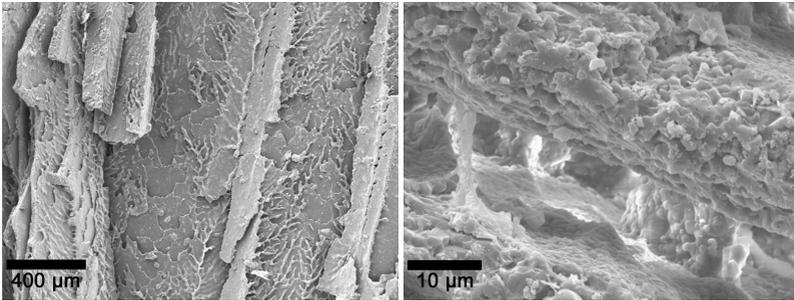


Abbildung 4.12: Querschnitt einer Freeze-Casting-Platte (poliert), $c_v = 15\%$, Einfriertemperatur -50°C , Einfrierrichtung von unten nach oben



(a) Strukturierung der Porenkanalwände, Sägeschnitt parallel zur Einfrierrichtung

(b) Blick in einen Porenkanal von oben

Abbildung 4.13: Strukturierung der Porenkanalwände

kann man in Abbildung 4.15 erkennen. Im linken Bildbereich liegt die Schnittebene nahezu senkrecht zur Kolonie-Vorzugsrichtung. Im mittleren Bereich wird eine Kolonie unter einem Winkel von ca. 45° geschnitten, was die Wände und Porenkanäle breiter als im senkrechten Bereich erscheinen lässt. Im Grenzbereich ist ein Durchdringen der Strukturen erkennbar. Rechts am Bildrand liegt die Schnittebene praktisch parallel zur Kolonienausrichtung und die Wände und Poren erscheinen noch breiter und inhomogener.

Durch dieses Bild wird klar, dass sich die Struktur in Schnittebenen parallel zur Einfrierrichtung nur schwer beurteilen lässt und eine quantitative Gefügeanalyse nur dann sinnvoll ist, wenn sichergestellt ist, dass die Lamellen möglichst im rechten Winkel angeschnitten sind. Zur verlässlichen Bestimmung der Porengeometrien müssen dementsprechend Schnitte senkrecht zur Einfrierrichtung angefertigt werden, so dass die Poren- und Stegabmessungen nur wenig verfälscht werden.

Einfluss der Einfriertemperatur

Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt, hat die Einfriertemperatur und damit gekoppelt die Geschwindigkeit des Eiskristallwachstums keinen Einfluss auf die Gesamtporosität der Preforms. Abbildung 4.16 macht jedoch deutlich, dass diese entscheidend die Mikrostruktur des Gefüges bestimmt. Bei langsamen Einfriergeschwindigkei-

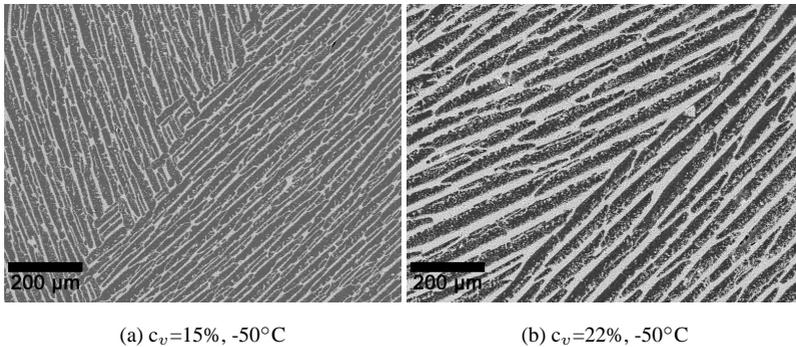


Abbildung 4.14: Linsenförmige Porenkanäle, angeordnet in Kolonien gleicher Orientierung, Schnittebene senkrecht zur Einfrierrichtung (polierte Proben)

ten wie in Abbildung bilden sich dendritische Eiskristalle, deren Äste teilweise fast horizontal und nicht vertikal in Richtung des Temperaturgradienten wachsen. Die Kristalldichte ist gering und einzelne Eiskristalle mit günstiger Orientierung können ungehindert wachsen, ohne von parallel wachsenden behindert zu werden. Die Folge ist ein inhomogenes Gefüge mit einer geringen Ausrichtung und einer sehr breiten Porengrößenverteilung. Ab einer noch zu bestimmenden kritischen Einfriertemperatur bzw. -geschwindigkeit geht die Morphologie in plättchenförmiges Wachstum über und deren Dichte ist so hoch, dass sie sich gegenseitig behindern und somit ein homogenes, gerichtetes Gefüge erzeugen. Mit steigender Wachstumsgeschwindigkeit wird dabei das Gefüge zunehmend feiner.

Abbildung 4.17 stellt diesen Zusammenhang quantitativ da. Die Porendimensionen wurden durch quantitative Gefügeanalyse an Schnitten senkrecht zur Einfrierrichtung in der Mitte der Preforms bestimmt. Mit niedrigerer Einfriertemperatur sinkt die Porenbreite und -länge, wobei die kleiner werdende Standardabweichung ein Maß für die zunehmende Homogenität des Gefüges darstellt. Die gleiche Tendenz gilt für steigende Feststoffkonzentration, wobei hier zwei Mechanismen für die Abnahme insbesondere der Porenbreite wirksam sind: Erstens steigt mit der Feststoffkonzentration der Keramikanteil und, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, die Stegbreite. Zweitens bewirkt bei gleicher Einfriertemperatur eine Erhöhung der Feststoffkonzentration eine schnellere Kristallisationsgeschwindigkeit, da weniger Kristallisations-

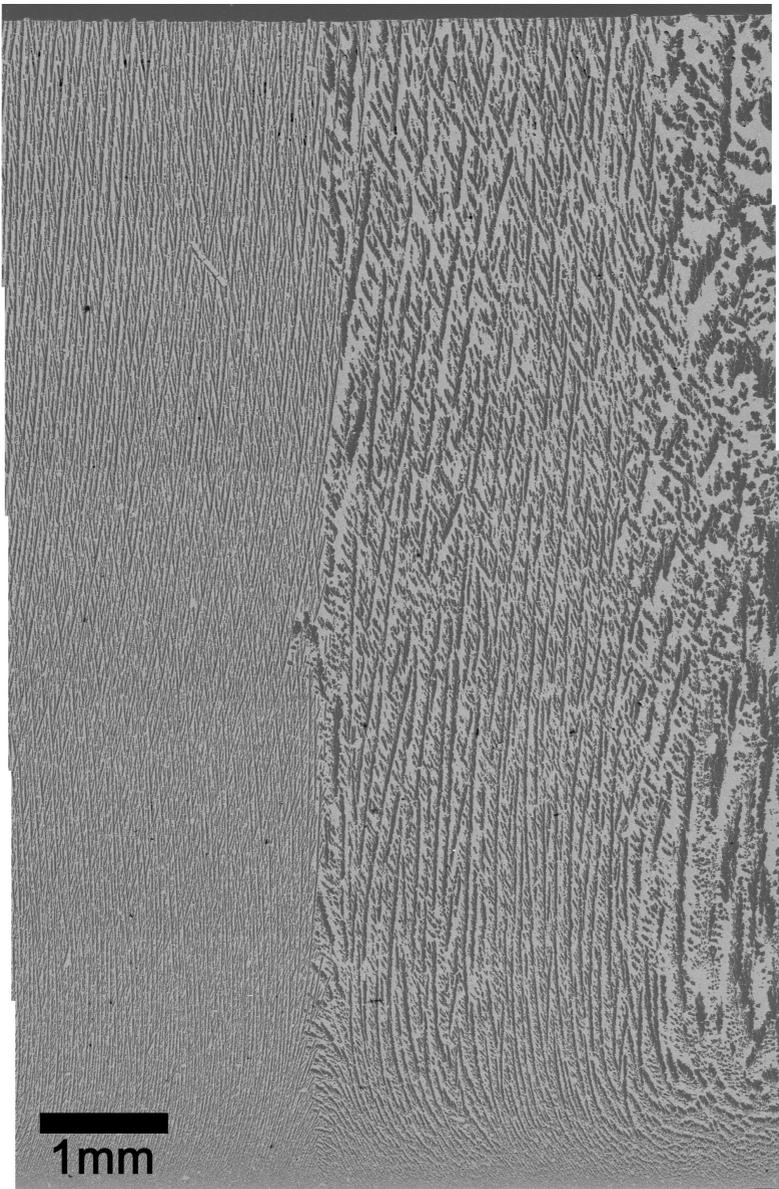


Abbildung 4.15: Querschnitt einer Freeze-Casting-Platte (poliert), $c_v = 30\%$, Einfriertemperatur -50°C , Einfrierrichtung von unten nach oben, 3 verschiedene Kolonien mit unterschiedlichen Winkeln angeschnitten (erkennbar an der scheinbaren Stegbreite)

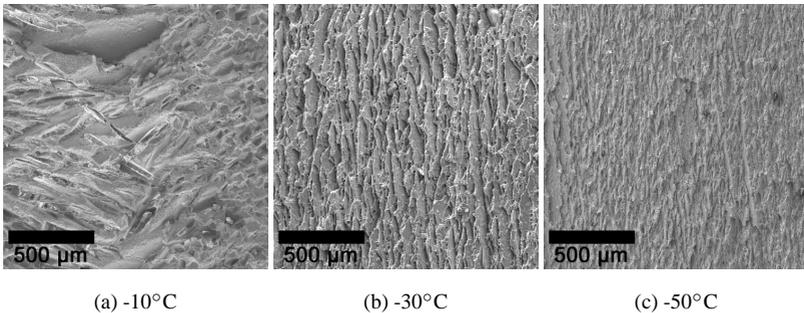


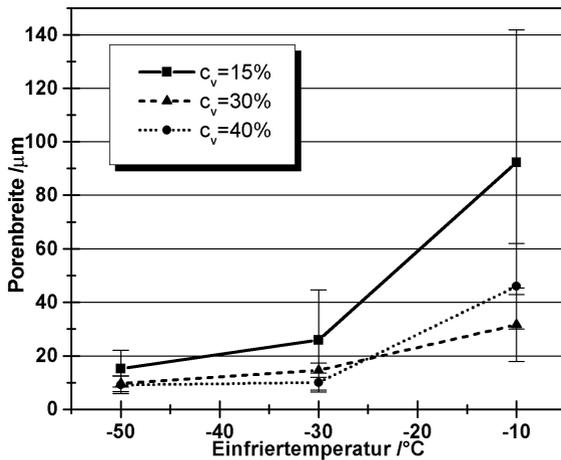
Abbildung 4.16: Einfluss der Einfrieretemperatur auf die Gefügeausbildung (Sägeschnitte), Schnittebene parallel zur Einfrierichtung, alle Proben $c_v=30\%$

onswärme abgeführt werden muss und die Wärmeleitfähigkeit der Keramikpartikel höher als die des Eises ist. Die Gefügeverfeinerung mit sinkender Einfrieretemperatur und steigendem Feststoffgehalt macht sich in einer deutlichen Erhöhung der Porendichte, d.h. der Anzahl der Poren pro Flächeneinheit bemerkbar, wie in Abbildung 4.19 gezeigt wird.

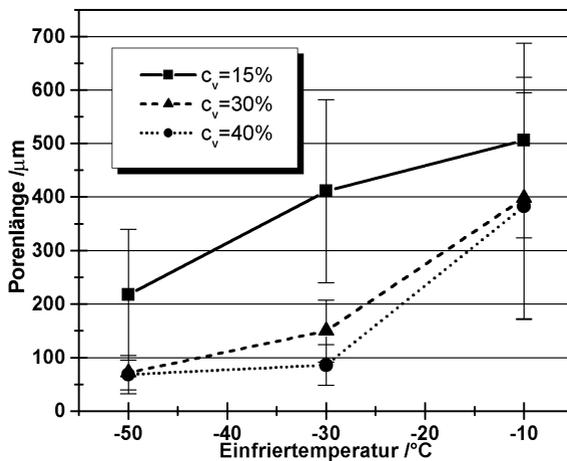
Übergang zu isotroper Morphologie

Für zu schnelles Wachstum können die Partikel in der Suspension an der Kristallisationsfront nicht mehr von den wachsenden Kristallen verdrängt werden und bleiben teilweise in der Eismatrix eingeschlossen, wobei ein zunehmend isotropes Gefüge entsteht und sich die anisotropen Porenkanäle nicht mehr ungehindert ausbilden können. Die zum Aufrechterhalten solcher Geschwindigkeiten benötigten Temperaturgradienten können jedoch aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Eis nicht über makroskopische Distanzen aufrecht erhalten werden.

Abbildung 4.20 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Sie zeigt ein Gefüge, welches durch Kühlung einer Suspension durch Flüssigstickstoff und anschließendem Gefriertrocknen erzeugt wurde. Die Struktur ist sehr fein, die einzelnen Porenkanäle selbst sind aber nicht so homogen ausgebildet wie bei langsameren Einfrierbedingungen und einzelne Partikel und Agglomerate wurden durch das schnelle Kristallwachstum im Eis eingeschlossen und befinden sich nach dem Sintern in den



(a) Porenweite



(b) Porenlänge

Abbildung 4.17: Einfluss der Suspensions-Feststoffkonzentration und der Einfrier-temperatur auf die Porenabmessungen

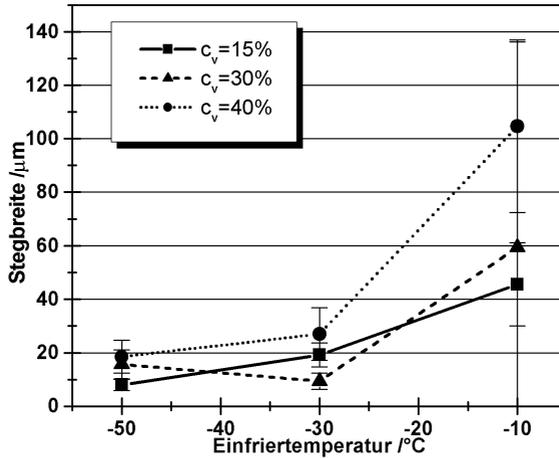


Abbildung 4.18: Einfluss der Suspensions-Feststoffkonzentration und der Einfrieretemperatur auf die Stegbreite

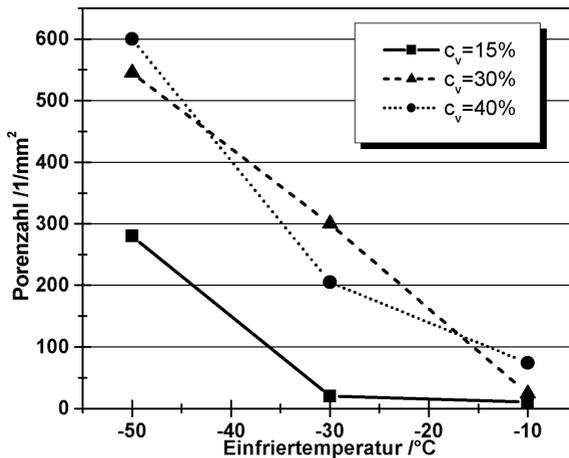


Abbildung 4.19: Einfluss der Suspensions-Feststoffkonzentration und der Einfrieretemperatur auf die Porenzahl

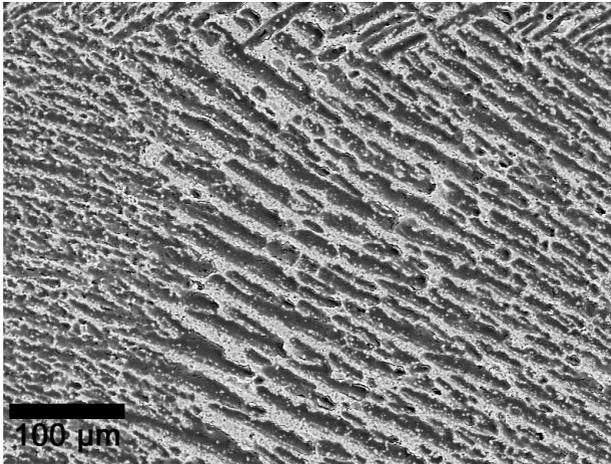


Abbildung 4.20: Auswirkung der Änderung der Einfriergeschwindigkeit auf die Porenstruktur, Kristallisation von rechts nach links mit unterbrochener Kühlung im mittleren Bereich

Poren. Zur Bildmitte hin vergrößert sich das Gefüge, wobei weniger Störungen in den Poren erkennbar sind. Dies wurde dadurch erzielt, dass der Flüssigstickstoff verbraucht war und der Temperaturgradient und somit die Wachstumsgeschwindigkeit rapide einbrach. Im linken Bildteil wiederum wurde durch erneute Zugabe von Stickstoff die Kühlung wieder aktiviert, wodurch das Gefüge sofort deutlich feiner und durch die zu hohe Geschwindigkeit inhomogener wurde.

4.3.4 Rohrgeometrie

Wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, wurden Preforms mit Rohrgeometrie durch gerichtetes Einfrieren von außen nach innen und umgekehrt hergestellt. Abbildung 4.21 zeigt beispielhaft die sich ergebende Porenmorphologie eines solchen Rohrstückes, auf Basis einer 15 Vol-%-igen Suspension und nach innen gerichtetem Kristallwachstum. Die radiale Ausrichtung der Porenkanäle ist deutlich zu erkennen, wobei sich auch in diesem Fall plättchenförmige Kristalle in Kolonien gleicher Orientierung ausbilden.

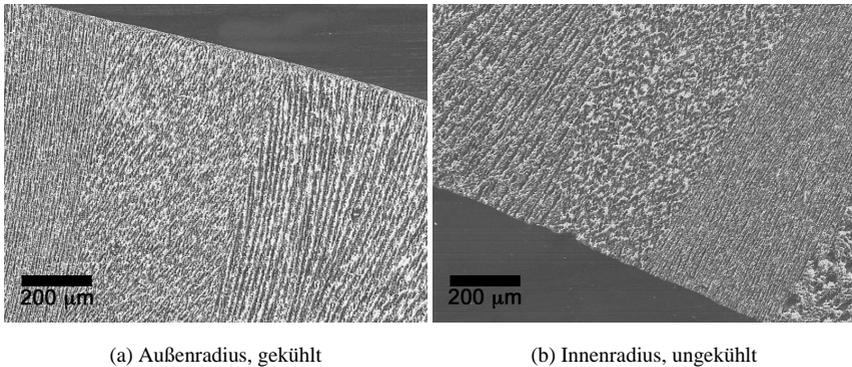


Abbildung 4.21: Preform in Rohrgeometrie mit radial ausgerichteten Porenkanälen, Blick von oben entlang der Rohrachse, Schnittebene parallel zur Einfrierrichtung

4.4 Quecksilberporosimetrie

Abbildung 4.22 zeigt die durch Quecksilberporosimetrie ermittelten Porenradien ausgewählter Preformvarianten. Für die gezeigten Porenbildner-Varianten fällt auf, dass die Peaks erwartungsgemäß nicht die eigentlichen Porengrößen wiedergeben, die ja bis auf die Sinterschwundung der Größenverteilung der Porenbildner (siehe Abbildung 3.2) entspricht, sondern nur die ca. eine Größenordnung kleineren Fenster zwischen den Poren. Die Durchgänge bei den kleineren Poren auf Maisstärkebasis sind deutlich schmaler als die mit Kartoffelstärke hergestellten. In beiden Fällen sind sie wesentlich kleiner als die Porendurchmesser der Freeze-Casting-Variante, wodurch bei dieser eine bessere Infiltrierbarkeit zu erwarten ist.

An der FH Aalen hergestellte Preforms mit Cellulose als Porenbildner und auf Basis eines gröberen Ausgangspulvers zeigen keinen Peak, der der Fenstergröße oder der Makroporengeometrie zugeordnet werden kann. Die Verteilung ist breit und fast kontinuierlich zwischen $0,4\ \mu\text{m}$ und $8\ \mu\text{m}$ (die beiden Nulldurchgänge direkt neben den Peaks der Kurve sind wahrscheinlich Artefakte der Messung).

Der Einfluss der Sintertemperatur wird beim Vergleich der Varianten auf Kartoffelstärkebasis sichtbar: die Größe der Makroporen deckt sich exakt, wobei die bei 1300°C gesinterte Preform eine bimodale Größenverteilung mit einem zweiten

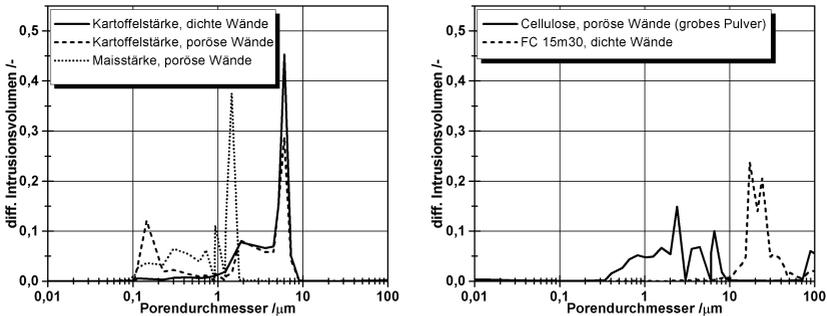


Abbildung 4.22: Porenradienverteilung verschiedener Preformvarianten

Peak zwischen 0,1 und 0,2 μm besitzt. Dieser Intrusionsdurchmesser in die nur angesinterte Pulverpackung der Porenwände deckt sich sehr gut mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen [19], der für eine dichte Packung aus sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 0,7 μm zu 0,1085 μm berechnet. Die Variante auf Basis des gröberen Al_2O_3 -Pulvers zeigt keinen so klaren Mikroporenpeak, die Mikroporen selbst sind jedoch aufgrund des gröberen Pulvers größer als die des feinen.

Die Freeze-Casting-Variante zeigt eine monomodale Verteilung zwischen ca. 5 und 40 μm , welche sich hervorragend mit der durch quantitative Gefügeanalyse ermittelte Porenbreite (siehe Abbildung 4.17) von 26 μm mit 19 μm Standardabweichung deckt. Die Quecksilberporosimetrie ist also insensitiv für die Porenlänge, gibt aber die Breite gut wieder und erlaubt somit den Vergleich der hier dargestellten Messungen mit Literaturangaben, die keine quantitative Gefügeanalyse sondern nur Intrusionsergebnisse beinhalten.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die Quecksilberporosimetrie bekanntermaßen für die Charakterisierung der echten Porenstruktur der bei Porenbildnerverfahren vorliegenden Flaschenhalssoren nur bedingt geeignet ist. Für die gegebene Problematik der Schmelzinfiltration, die ja durch die gleichen engen Porenfenster erfolgen muss, stellt sie jedoch ein gutes Instrument zur Beurteilung der Strukturen dar.

4.5 Festigkeit

4.5.1 Druckfestigkeit

Abbildung 4.23 zeigt die Weibullverteilung der Druckfestigkeiten verschiedener Preformvarianten auf Porenbildnerbasis. Die geringste Festigkeit von 5,1 MPa zeigt die Variante aus grobem Al_2O_3 -Pulver mit porös gesinterten Wänden. Weitere an der FH Aalen hergestellte Varianten, die auf dem gleichen Pulver und den gleichen Porenbildnern beruhen, besitzen ähnliche Festigkeiten zwischen 1 und 5 MPa. Preforms aus feinem Al_2O_3 mit mikroporösen Wänden besitzen erwartungsgemäß trotz geringerem Keramikanteil eine wesentlich höhere Festigkeit, 16,1 MPa für Maisstärke und 56,4 MPa für Kartoffelstärke. Bei dichtgesinterten Porenwänden ist wiederum mit 102 MPa für Maisstärke und 222 MPa für Kartoffelstärke ein weiterer erheblicher Festigkeitsgewinn ersichtlich. Auffällig ist, dass die auf Kartoffelstärke basierende Struktur bei einem niedrigeren Keramikanteil unabhängig von der Mikrostruktur der Porenwände eine höhere Festigkeit als die der Maisstärke zeigt.

In Abbildung 4.24 ist die Druckfestigkeit von Freeze-Casting-Preforms aufgetragen. Trotz der geringen Probenanzahl ist deutlich erkennbar, dass sich das Bruchverhalten dieser sehr untypischen Strukturen durch die Weibullverteilung beschreiben lässt. Gleiches gilt für die Schaumkeramik-Varianten, deren Festigkeiten bei 0,16 MPa für die groben, 0,18 für die mittleren und 0,69 MPa für die feinen Schäume liegen. Die Druckfestigkeiten aller geprüften Preformvarianten sind zusammenfassend in Abbildung 4.25 in Abhängigkeit des Keramikanteils aufgetragen. Die Festigkeiten sind erheblich sowohl von der Mikrostruktur der Porenwände als auch von der Morphologie der Makroporen abhängig, und nicht nur vom Keramikanteil.

4.5.2 Versagensverhalten

Die Mikrostruktur der Preforms hat nicht nur einen erheblichen Einfluss auf die Druckfestigkeiten, sondern auch auf das Belastungs- und Versagensverhalten. Abbildung 4.26 zeigt typische Druckspannungsverläufe in Abhängigkeit des Querschnitts (die Dehnung konnte nicht mit befriedigender Sicherheit bestimmt werden, das unterschiedliche Verhalten ist jedoch auch anhand des Querschnitts erkennbar).

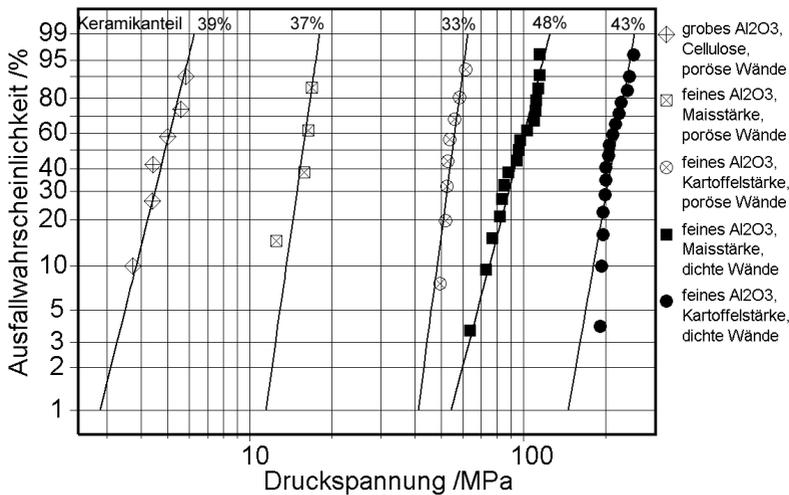


Abbildung 4.23: Weibullverteilung der Druckfestigkeiten verschiedener Porenbildner-Varianten

Porenbildner, Sprödbbruch

Die Kurve für die Preform auf Maisstärkebasis zeigt ein keramisch-sprödes Belastungs- und Versagensverhalten, wobei eine geringe Abflachung der Kurve kurz vor dem Bruch erkennbar ist. Dieser Kurvenverlauf ist typisch für Preforms auf Porenbildnerbasis mit festen, spröden Wänden, d.h. alle am IKM hergestellten sowie Varianten der FH Aalen, die mit hoher Sintertemperatur gesintert wurden. Abbildung 4.28(a) zeigt eine korrespondierende Bruchfläche hierzu. Die Probe versagt spontan katastrophal, wobei oft Stücke entlang Ebenen hoher Schubspannung herausbrechen und ein kerbartiges Bruchbild entsteht.

Porenbildner, quasi-plastisches Versagen

Im Gegensatz hierzu steht ein Versagensverhalten, das Preforms zeigen, die über mikroporöse Wände mit nur schwachen Sinterbrücken zwischen den Partikeln verfügen. Dies ist typisch für die meisten Varianten der FH Aalen, Abbildung 4.26 zeigt hierzu exemplarisch die Kurve von TiO₂. Ein linear-elastischer Teil der Kur-

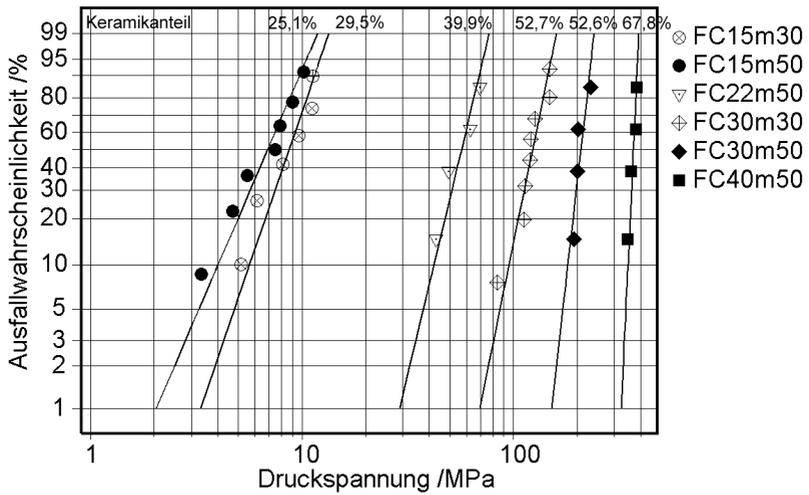


Abbildung 4.24: Weibullverteilung der Druckfestigkeiten von Freeze-Casting-Preforms

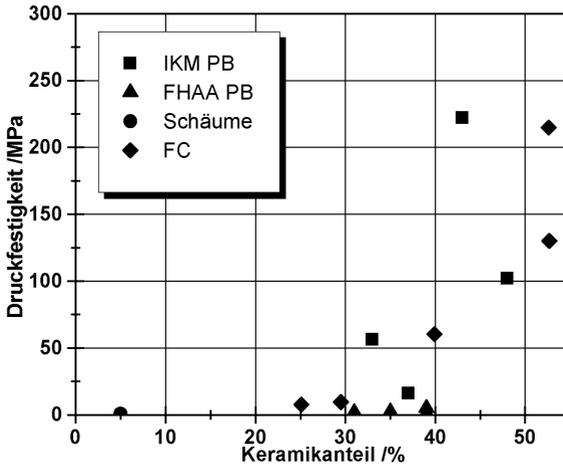


Abbildung 4.25: Druckfestigkeiten verschiedener Preformvarianten in Abhängigkeit des Keramikanteils

ve ist, wenn vorhanden, nicht besonders ausgeprägt, und geht oft kontinuierlich in einen quasi-plastisch abflachenden Verlauf über, bei dem sich die nur schwach gebundenen Partikel verschieben und umlagern, ohne dass es über einen weiten Deformationsbereich zu katastrophalem Versagen führt. Typische Bruchbilder sind in Abbildungen 4.28(c) und 4.28(d) dargestellt. Bei ersterer ist eine seitliche Scherung der gesamten Probe erkennbar (die eventuell nicht perfekt planparallel war), bei zweiter ein Herausbrechen von Bruchstücken entlang Ebenen hoher Scherspannung ähnlich wie beim oben beschriebenen Sprödbbruchversagen. Die Preforms sind nach der Belastung insgesamt brüchig bis pulvrig, was darauf hindeutet, dass unter der Deformation viele einzelne Sinterbrücken im gesamten Probenvolumen aufgebrochen wurden.

Freeze-Casting

Die Belastungskurve von Freeze-Casting-Preforms in Abbildung 4.26 zeigt einen nahezu linear-elastischen Beginn, der mit einem scharfen Knick in einen nur schwach ansteigenden Verlauf übergeht. Dabei unterscheidet sich das Bruchbild stark von Porenbildnervarianten. Dies wird aus Abbildung 4.28(b) deutlich. Man erkennt, dass die Probe entlang der Lamellen mit Bruchflächen parallel zur Druckbelastung aufgebrochen ist, was für den Knick im Kurvenverlauf verantwortlich ist. Eventuell liegt eine Art Knickversagen der Lamellen-Stege vor, die vergleichsweise leicht entlang ihrer nur kleinen Kontaktlinien voneinander abbrechen können. Es wurden keine Biegeversuche an Freeze-Casting-Preforms durchgeführt, dem Bruchbild nach zu urteilen sollten diese aber nur über eine sehr geringe Biegefestigkeit verfügen, da ein Riss sehr einfach entlang der Lamellengrenzen fortschreiten kann.

Schaumkeramiken

Schaumkeramiken (Abbildung 4.27) zeigen ein Verhalten, das für spröde zelluläre Strukturen typisch ist [38]. Nach einem weitgehend linear-elastischem Spannungsanstieg, bei dem sich die Stege elastisch durchbiegen, kommt es zu einem plötzlichen, spröden Materialversagen, bei dem erste Stege brechen. Der weitere Bruchverlauf findet schrittweise statt, so dass die Preforms Zellenebene für Zellenebene versagen, da einzelne Stege an den Auflagern abknicken, während die Probenmitte weitgehend unbeschadet bleibt. In der Spannungskurve spiegelt sich dieses schrittweise Versagen als Plateaubereich wieder, bei dem die Spannung bei Zunahme der

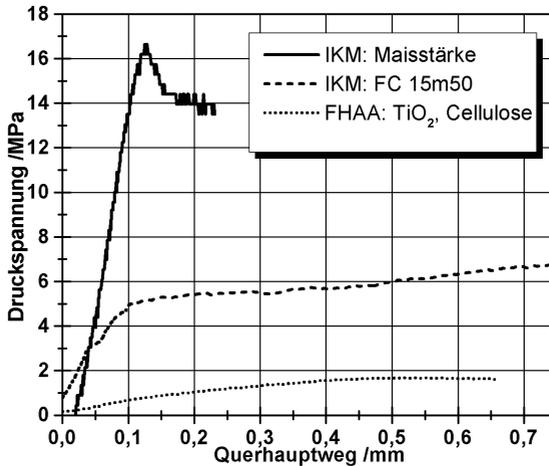


Abbildung 4.26: Typische Druckspannungsverläufe verschiedener Preformvarianten

Dehnung weitgehend konstant bis leicht ansteigend ist. Abgebrochene Schaumstege fallen in die Struktur hinein und wirken abstützend, was zu einer scheinbaren Verfestigung führt. Der steile Anstieg der Kurve zu Ende stellt die Kompression der Steg-Bruchstücke zwischen den Auflagern dar, wobei keine intakte zelluläre Struktur mehr vorhanden ist. Die Schaumkeramiken zeigen also bei makroskopisch homogener Beanspruchung eine durchaus hohe Festigkeit, die einzelnen Stege selbst besitzen jedoch eine sehr geringe individuelle Festigkeit bei inhomogener Last.

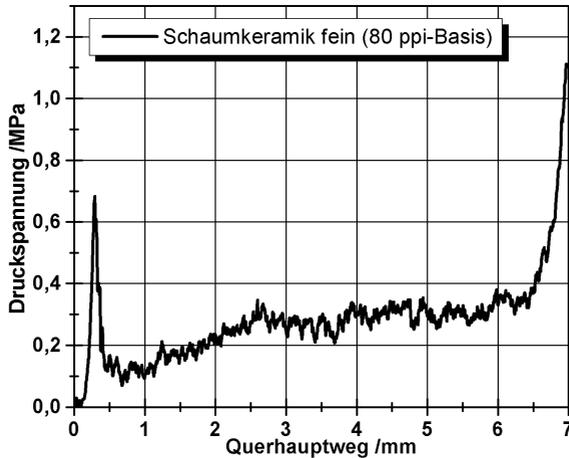


Abbildung 4.27: Typischer Druckspannungsverlauf einer Schaumkeramik

4.6 Permeabilität

Abbildung 4.29 zeigt das Auswertungsverfahren zur Bestimmung der Preformpermeabilitäten. In 4.29(a) ist der Wasserstrom durch die in der Drucknutzschleife eingespannte Preform in Abhängigkeit von der Zeit für variable Gasdrücke aufgetragen. Bei konstantem Druck ist der Verlauf linear, und aus dessen Steigung kann der Massen- und somit Volumenstrom berechnet werden. Aus diesem ergibt sich mit den sonstigen bekannten Versuchsbedingungen und Gleichung 3.2 die Permeabilität. Abbildung 4.29(b) zeigt diese für verschiedene Porenbildnervarianten mit verschiedenen Keramikanteilen in Abhängigkeit des angelegten Gasdrucks. Der Verlauf ist weitgehend druckunabhängig mit geringen experimentellen Schwankungen. Die im Folgenden gezeigten Permeabilitäten sind aus den Werten für verschiedene Drücke gemittelt.

4.6.1 Porenbildnerverfahren

Abbildung 4.30 zeigt die Preformpermeabilität in Abhängigkeit des Keramikanteils und des verwendeten Porenbildners. Preforms auf Kartoffelstärkebasis zeigen die höchsten Permeabilitäten, die bei gleichem Keramikanteil mehr als eine Größen-

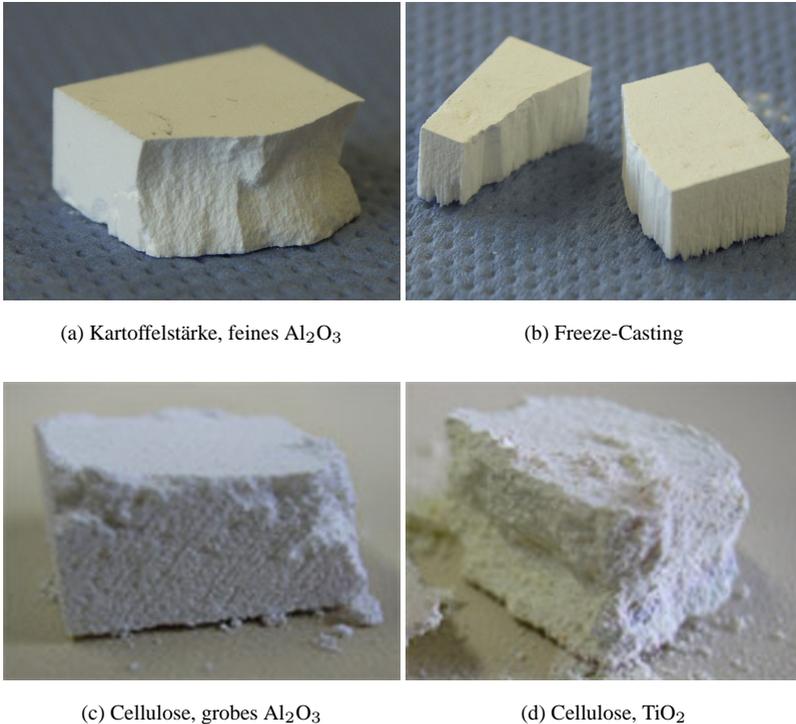


Abbildung 4.28: Typische Bruchbilder

ordnung über der auf Maisstärkebasis liegen, was die größeren Zellfenster zwischen den Makroporen widerspiegelt. Sie ist ferner höher als bei Preforms auf Cellulosebasis, wobei bei diesen der Anteil der Makroporen im Gefüge geringer ist (siehe auch Abbildung 6.2(c)).

Überraschend ist, dass die Mikrostruktur der Zellwände einen relativ großen Einfluss auf die Permeabilität hat und die porös gesinterten Mikroporen einen erheblichen Beitrag zur Durchströmung liefern. Ein weiterer Grund für den Abfall der Durchströmbarkeit bei dicht gesinterten Wänden sind die durch die Sinterschwindung kleineren Zellfenster (wobei dieser Effekt nicht in der Porengrößenverteilung aus der Quecksilberporosimetrie ersichtlich ist).

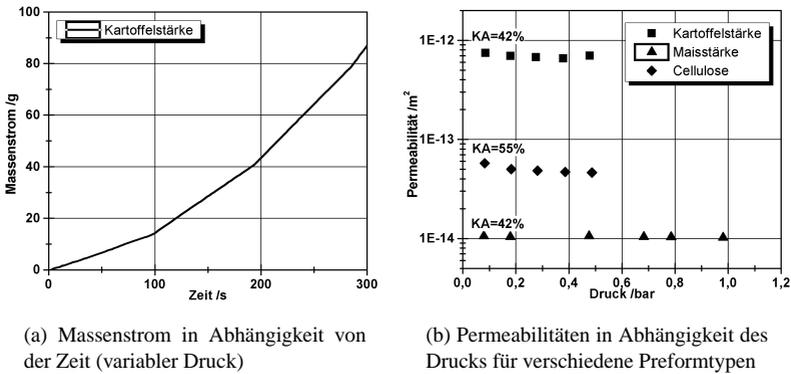


Abbildung 4.29: Auswertung zur Bestimmung der Preformpermeabilitäten

4.6.2 Schaumkeramiken

Abbildung 4.31 zeigt die Permeabilitäten der Schaumkeramiken im Vergleich zum Ausgangsschaumstoff. Mit zunehmender Gefügeverfeinerung steigt erwartungsgemäß der Durchströmungswiderstand. Er fällt um eine ganze Größenordnung von ca. $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ bei einem Ausgangsschaumstoff mit 30 Poren pro Inch (ppi) auf ca. $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ bei 80 ppi. Dieser Effekt beruht ausschließlich auf dem feineren Gefüge, denn alle Keramikschäume besitzen den gleichen Keramikanteil von 5%. Der Ausgangsschaumstoff mit 80 ppi verfügt über eine größere Permeabilität von ca. $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. Der Rückgang der Durchströmbarkeit wird durch die Abnahme der Porendurchmesser im Vergleich zum Ausgangsschaumstoff aufgrund der Sinterschwindung sowie der Dickenzunahme der Stege durch das darauf aufgebrauchte Al_2O_3 hervorgerufen. Insgesamt sind die Permeabilitäten jedoch mehr als drei Größenordnungen höher als Preforms auf Porenbildnerbasis.

4.6.3 Freeze-Casting

Abbildung 4.32 zeigt die Preformpermeabilitäten für Preforms auf Freeze-Casting-Basis in Abhängigkeit von der Suspensions-Feststoffkonzentration und der Einfrierbedingungen. Die gezeigten Werte sind für Platten, bei denen die mikroporöse Randschicht abgefräst wurde, d.h. der gleiche Typ, wie sie auch für die Metallinfiltration verwendet wurden. Es ist auffällig, dass die Permeabilitäten für die

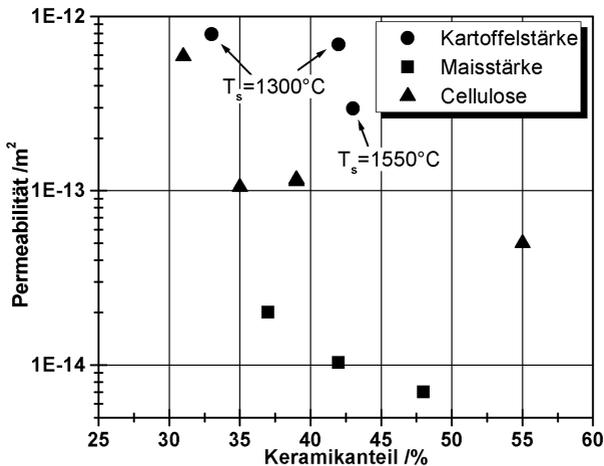


Abbildung 4.30: Permeabilitäten der Preformvarianten auf Porenbildnerbasis in Abhängigkeit des Porenbildnertyps und des Keramikanteils

Ausgangsfeststoffkonzentrationen von 15 und 30% fast deckungsgleich sind und hauptsächlich von der Einfriertemperatur abhängen, obwohl die Keramikanteile substantiell zwischen ca. 30 und 52% variieren. Die Werte selbst liegen zwischen ca. 10^{-11} m^2 und 10^{-10} m^2 , also mehr als eine Größenordnung über denen von Preforms mit vergleichbarem Keramikanteil, die über das Porenbildnerverfahren hergestellt wurden. Siehe hierzu auch Abbildung 5.4 auf Seite 79. Für eine Suspensions-Feststoffkonzentration von 40% sind die Permeabilitäten praktisch temperaturunabhängig zwischen ca. $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ und $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ (die bei -30°C eingefrorene Probe hatte einen Ausbruch am Rand, der vermutlich in der Drucknutzschicht nicht vollständig abgedichtet wurde und somit einen höheren Wert zeigt). Insgesamt ist zu erkennen, dass die Permeabilität mit steigender Einfriertemperatur (d.h. absinkender Einfriergeschwindigkeit) steigt, was mit der in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Gefügevergrößerung korreliert.

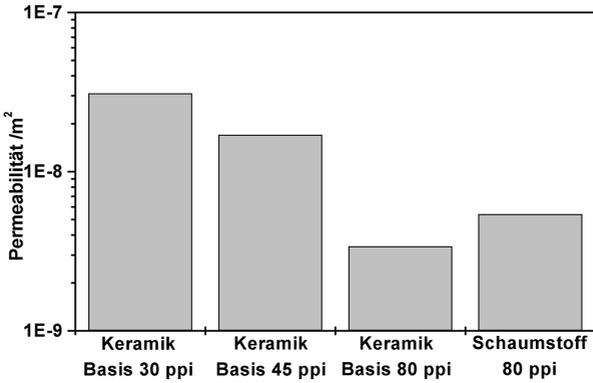


Abbildung 4.31: Permeabilitäten der keramischen Schäume und Vergleich mit Ausgangsschaumstoff

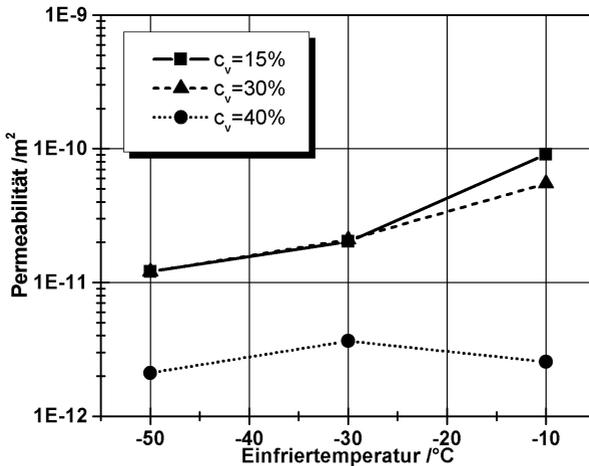


Abbildung 4.32: Permeabilitäten der Freeze-Casting-Preforms in Abhängigkeit der Einfriertemperatur und der Feststoffkonzentration (ohne mikroporöse Randschicht)

5 Diskussion Preform-Eigenschaften und Infiltrierbarkeit

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4 zeigen, gibt es mit den untersuchten Herstellungsverfahren sehr breite Variationsmöglichkeiten, um die Preformgefüge gezielt einzustellen. Die hauptsächlich zu berücksichtigenden und einstellbaren Gefügegesichtspunkte sind:

- Keramik (z.B. Al_2O_3 , TiO_2 , SiC)
- Preformporosität bzw. Keramikanteil
- Form, Größe und Anordnung der Makroporosität (z.B. isotrop/anisotrop, sphärisch/gestreckt)
- Mikrostruktur der Porenwände (z.B. dicht/mikroporös)

Im Folgenden werden die Preformeigenschaften im Bezug auf ihre Eignung zur Infiltrierbarkeit durch Metallschmelzen und Processing-Aspekte bewertet. Die für die Infiltrierbarkeit relevanten Hauptaspekte sind die Stabilität gegenüber der Beanspruchung durch den zur Infiltration notwendigen Druck (charakterisiert durch die Druckfestigkeit) sowie den Strömungswiderstand, der der Infiltration mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten entgegenwirkt (charakterisiert durch die Permeabilität).

Neue Erkenntnisse zur gezielten Gefügebeeinflussung gab es hauptsächlich beim Porenbildnerverfahren über die Nassformgebungsroute und bei den Freeze-Casting-Preforms. Bei ersteren hat das Schwinden der organischen Partikel bei der Trocknung einen wichtigen Einfluss auf das Gefüge, der zwar schon vorher in Gefügebildern publizierter Arbeiten beobachtet werden konnte, bisher jedoch nicht erklärt wurde. Die Auswirkungen auf die Preform- und MMC-Eigenschaften dieses Effekts werden in den entsprechenden Kapiteln angesprochen und nicht gesondert behandelt.

Weiterhin zeigt das Freeze-Casting-Verfahren sehr interessante Möglichkeiten auf, Gefüge zu erzeugen, die mit keiner anderen bekannten Herstellungsmethode zugänglich sind und die im Folgenden diskutiert werden.

5.1 Gefügeausbildung bei Freeze-Casting-Preforms

Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle von verschiedenen Forschergruppen bis dato publizierten Teilaspekte zur Gefügebeeinflussung zusammengetragen, reproduziert und oftmals erweitert werden. Bisher unbekannte anwendungsrelevante Eigenschaften konnten bestimmt und mit konventionellen Verfahren verglichen werden. Dadurch ergeben sich neue Erkenntnisse über das Gesamtverfahren die es ermöglichen Ansätze aufzuzeigen, wie der bisher hauptsächlich phänomenologische Wissensstand in zukünftigen Arbeiten mit Modellen quantifiziert und spezifiziert werden kann.

5.1.1 Analogiebetrachtung zu gerichtet erstarrten Eutektika

Abbildung 5.1 zeigt vergleichend die Gefüge gerichtet erstarrter eutektischer Legierungen und MMCs, die auf Freeze-Casting-Preforms basieren. Analogien in der Gefügeausbildung sind offensichtlich, insbesondere die zunehmende Homogenität und Verfeinerung der Struktur bei steigender Kristallisationsgeschwindigkeit. Die lamellare Gefügeausbildung bei gerichtet erstarrten Eutektika basiert auf zwei Transportvorgängen:

Wärmetransport: Die an der Erstarrungsfront freiwerdende Kristallisationsenthalpie muss durch den bereits kristallisierten Bereich zur Wärmesenke abgeführt werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Wärmesenke sowie die Dimension und Wärmeleitfähigkeit des erstarrten Bereichs bestimmen bei konstanter Kristallisationsenthalpie der Schmelze die Geschwindigkeit, mit der sich die Erstarrungsfront fortbewegt.

Stofftransport: An der Kristallisationsfront findet eine Diffusion der Spezies auf ihre Gitterplätze statt. Die zur Diffusion zur Verfügung stehende Zeit und somit der zurücklegbare Weg wird dabei maßgeblich von der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront limitiert. Somit führt eine schnelle Erstarrung zu einem feinen Gefüge.

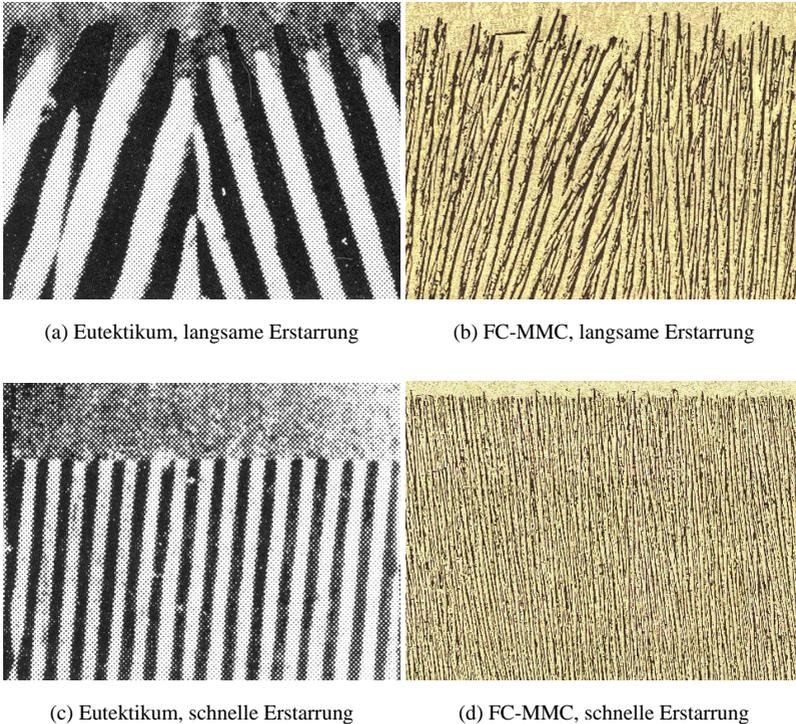


Abbildung 5.1: Vergleich gerichtet erstarrter eutektischer Legierungen und durch Freeze-Casting hergestellte Gefüge (Bilder der Eutektika aus [102])

Auch für das Gefrieren einer Suspension ist dieser Dualismus entscheidend, sowohl der Wärmetransport durch den bereits gefrorenen Bereich zur gekühlten Platte hin, als auch die Diffusion der Keramikpartikel an der Erstarrungsfront (die jedoch auf makroskopischer und nicht atomarer Größenskala stattfindet). Die Partikel verfügen über praktisch keine Löslichkeit in den Eiskristallen und werden somit von diesen zu einer dichten Packung zwischen den wachsenden Kristallen verschoben. Die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst hierbei die Strecke, die die Partikel in die Wände wandern können. Das in dieser Packung enthaltene Wasser hat aufgrund der gleichzeitig stattfindenden Aufkonzentrierung an gelösten Ionen und Polymeren einen niedrigeren Gefrierpunkt als reines Wasser. Es kristallisiert im Folgenden

erst bei weiterer Abkühlung mikrokristallin, da es durch die dichte Partikelpackung nicht die Möglichkeit des Kristallwachstums hat, oder bleibt als das sog. *non frozen water* bis zur Trocknung im Gefüge gebunden.

Somit ist die Gefügeausbildung nur sekundär von der Erstarrungstemperatur, sondern in erster Linie von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig. Anders als bei Legierungen ist beim Gefrieren von Suspensionen die Kristallisationsenthalpie nicht konstant, sondern hängt stark von der Feststoffkonzentration ab. Im Gegensatz zu eutektischen Legierungen tritt die Lamellenbildung beim Freeze-Casting bei jeder bisher beobachteten Feststoffkonzentration auf, und nicht nur an einem invarianten Punkt. Damit ist die Einfriereschwindigkeit nicht nur von der Plattentemperatur und der Wärmeleitung durch die gefrorene Schicht abhängig, sondern auch von der Feststoffkonzentration der Suspension. Die Wärmeleitung durch die Schicht selbst ist wiederum durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Eis und den Keramikpartikeln von deren Anteil abhängig (wobei die Leitfähigkeit der Partikel größer ist), so dass sich die Effekte überlagern und verstärken.

Der folgende Zusammenhang zwischen Kristallisationsgeschwindigkeit v und dem Lamellenabstand λ konnte bei eutektischen Legierungen gefunden werden:

$$\lambda v^2 = \text{const.} \quad (5.1)$$

Auch andere Invarianzen wie Monotektika und Peritektika bilden aufgrund der gleichen zugrundeliegenden Mechanismen bei gerichteter Erstarrung lamellare Gefüge aus, die obige Bedingung erfüllen [103–105]. Es ist zu vermuten, dass diese aufgrund der Analogien in den zugrundeliegenden Transportphänomenen auch für Strukturen gilt, die über gerichtetes Einfrieren von Suspensionen erzeugt wurden. Nicht nur die gerichteten Lamellen, sondern auch weitere in 4.3.3 für das Freeze-Casting diskutierten beobachteten Effekte treten bei Eutektika auf. Dies betrifft insbesondere

- homogene ungerichtete Gefüge bei extrem schnellen Abkühlbedingungen, bei denen die Spezies nicht die Zeit zur Diffusion haben
- inhomogene Gefüge mit dendritischen Strukturen bei zu langsamen Abkühlbedingungen
- Ausrichtung der Lamellen in Kolonien gleicher Orientierung mit makroskopischen Dimensionen

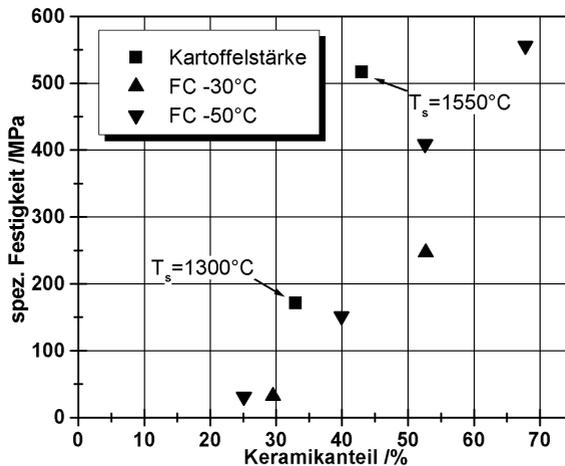


Abbildung 5.2: Spezifische, d.h. auf den Keramikanteil bezogene Preformdruckfestigkeit für Preforms auf Kartoffelstärke- und Freeze-Casting-Basis

Es ist somit sehr vielversprechend, für eine weitergehende Erforschung der Phänomene beim gerichteten Einfrieren von Suspensionen auf Erfahrungen und Modelle zur Beschreibung der Kristallisation von invarianten metallischen Systemen zurückzugreifen. Grundlage hierfür muss eine Korrelation der Gefügeausbildung (insbesondere des Lamellenabstands) mit der experimentell zu ermittelnden lokalen Einfriergeschwindigkeit sein.

5.2 Preformfestigkeit

Zur Bewertung des Mikrostruktureinflusses auf die Druckfestigkeit sind zusätzlich zu den in Kapitel 4.5.1 gezeigten Ergebnissen in Abbildung 5.2 die auf den Keramikanteil normierten Druckfestigkeiten für Preforms auf Freeze-Casting und Kartoffelstärkebasis und in Abbildung 5.3 für alle Varianten aufgetragen.

Bei der spezifischen Festigkeit bei gleichem Herstellungsverfahren ist eine Abhängigkeit vom Keramikanteil feststellbar, d.h. die Festigkeit nimmt überproportional mit zunehmendem Feststoffanteil zu. Wie in Abbildung 5.3 besitzen die Preforms mit mikroporösen Wänden auf Basis des groben Al_2O_3 -Pulvers die niedrigsten spezifischen Festigkeiten, die teilweise sogar noch unter den Schaumkeramiken mit

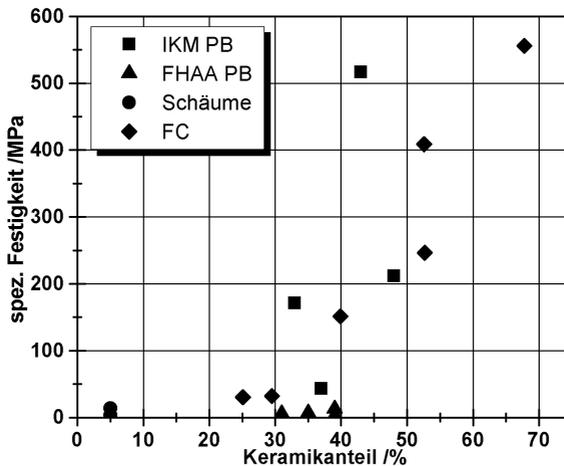


Abbildung 5.3: Spezifische, d.h. auf den Keramikanteil bezogene Preform-Druckfestigkeit aller untersuchten Varianten

nur 5% Keramikanteil liegen. Bei den Schaumkeramiken selbst zeigt die Variante auf Basis des feinen Schaumstoffs die höchste Druckfestigkeit. Die Tendenz, dass feinere Strukturen eine höhere spezifische Festigkeit haben, gilt auch für Freeze-Casting-Preforms, wie in Abbildung 5.2 ersichtlich (niedrigere Einfriertemperatur ist mit einer feineren Gefügebildung verbunden). Die Werte selbst liegen jedoch unterhalb von Preforms auf Kartoffelstärkebasis. Die höhere dreidimensionale Vernetzung dieser Variante führt zu einer vergleichsweise größeren Festigkeit als beim Freeze-Casting, wo die schlanken Wände nur an den Porenden miteinander verbunden sind, d.h. für einen Rissfortschritt vergleichsweise weniger Feststoffbrücken getrennt werden müssen.

Auffällig ist, dass, wie in Abbildung 4.23 gezeigt, die Varianten auf Maisstärkebasis eine geringere Festigkeit als die auf Kartoffelstärkebasis aufweisen. Dies ist auf den ersten Blick verwunderlich, da feinere Mikrostrukturen normalerweise über eine höhere Festigkeit verfügen. Die Erklärung hierfür liegt vermutlich im Schwindungsverhalten der Stärke begründet. Das beim Trocknen aus den Wänden herausgelöste Al_2O_3 -Pulver liegt nach dem Trocknen als lose Agglomerate im Poreninnern vor. Diese sintern jedoch nur schwach an die Wände an und haben kaum eine stützende Funktion, d.h. sie tragen praktisch nicht zur Festigkeit des Form-

körpers bei. Der tragende Keramikanteil ist bei den stärkebasierenden Varianten also geringer als der Gesamtanteil. Nimmt man für beide Stärkearten eine gleiche Schichtdicke der Pulverhaftung an, dann ist der Anteil aufgrund der kleineren Partikelgröße und somit größeren spezifischen Oberfläche bei Maisstärke größer. Dies wird in Bildern polierter Schnittflächen durch MMCs deutlich, wie in Abbildungen 6.2(a) und 6.2(b) auf Seite 96 erkennbar. Es ist leicht erkennbar, dass der Al_2O_3 -Agglomeratanteil (dunkle Phase) innerhalb der Poren bei der Maisstärkevariante deutlich höher als bei der Kartoffelstärkevariante ist. Für eine Preformherstellung über Trockenpressen ist also zu erwarten, dass die spezifische Festigkeit bei Verwendung von Maisstärke größer als mit Kartoffelstärke ist.

5.3 Preformpermeabilität

Abbildung 5.4 zeigt die Preformpermeabilität in Abhängigkeit des Keramikanteils aller untersuchten Varianten. Es ist auffällig, dass die Porenstruktur einen wesentlich größeren Einfluss als der Keramikanteil hat. Porenbildnerverfahren erreichen im besten Falle 10^{-12} m^2 , wobei Preforms auf Freeze-Casting-Basis bei gleichem Keramikanteil mindestens eine Größenordnung und bis zu zwei Größenordnungen höher liegen. Schaumkeramiken liegen (bei geringerem Keramikanteil) nochmals mehr als eine Dekade darüber. Die gemessenen Permeabilitäten erstrecken sich also über fast sieben Größenordnungen im gesamten Porositätsbereich und über mehr als vier bei gleichem Keramikanteil aber unterschiedlichen Porenstrukturen. Dies ist zwar sehr viel, jedoch nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, welchen Einfluss der Porendurchmesser auf die Durchströmbarkeit hat. Der Zusammenhang zwischen Durchströmbarkeit und Porenstruktur kann mit Hilfe des Gesetzes von Hagen Poiseuille [100] beschrieben werden. Dabei gilt, dass bei laminarer Strömung der Volumenstrom \dot{V} eines Fluids mit der dynamischen Viskosität η durch eine Kapillare der Länge l und des Radius r mit der Druckdifferenz Δp skaliert:

$$\dot{V} = \frac{r^4 \pi \Delta p}{8 \eta l} \quad (5.2)$$

Der Kapillarradius tritt in der vierten Potenz auf, so dass die Porenstruktur (und insbesondere die die Durchströmung limitierenden Flaschenhalse) einen extrem großen Einfluss auf die Durchströmbarkeit hat.

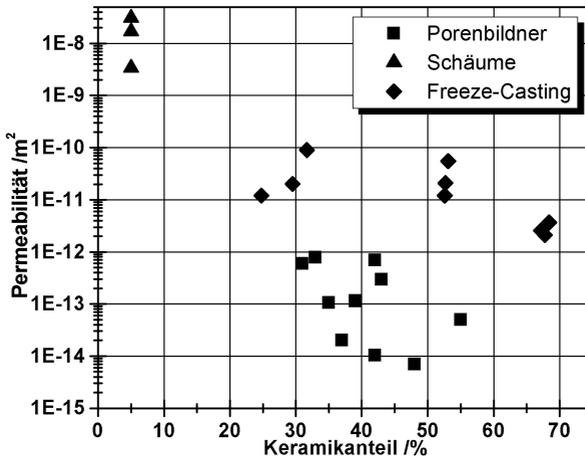


Abbildung 5.4: Preformpermeabilitäten verschiedener Herstellungsverfahren in Abhängigkeit des Keramikanteils

5.4 Infiltrationseignung

Wie bereits diskutiert wurde, sind die zwei hauptsächlich relevanten Eigenschaften zur Infiltrationseignung, die Festigkeit und die Permeabilität, in der Tendenz gegenläufig. Um eine quantitative Bewertung vorzunehmen, muss eine Wichtung erfolgen. Hauptproblem bei der Infiltration mit hohen Geschwindigkeiten der Schmelze ist die zweite Phase, das stetige Einströmen, nachdem der kapillare Eintrittsdruck überwunden ist. Um diesen Vorgang quantitativ beschreiben zu können, muss abgeschätzt werden, ob die Strömung laminar oder turbulent ausgebildet ist.

5.4.1 Strömungsbildung

Wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt, lässt sich die Infiltration einer Partikelpackung mit einer Schmelze unter konstantem Gasdruck mit dem Darcy'schen Gesetz beschreiben, so dass die Infiltrationshöhe einem Wurzel-Zeit-Verlauf folgt. Grundlage für die Anwendbarkeit des Darcy'schen Gesetzes ist eine laminare Strömung. Zur Bewertung der Art der Strömung zieht man die Reynoldszahl Re heran, die sich für die Durchströmung eines Rohres mit dem Durchmesser d mit einer Schmelze der Geschwindigkeit v_{Schmelze} , der dynamischen Viskosität η und der Dichte ρ be-

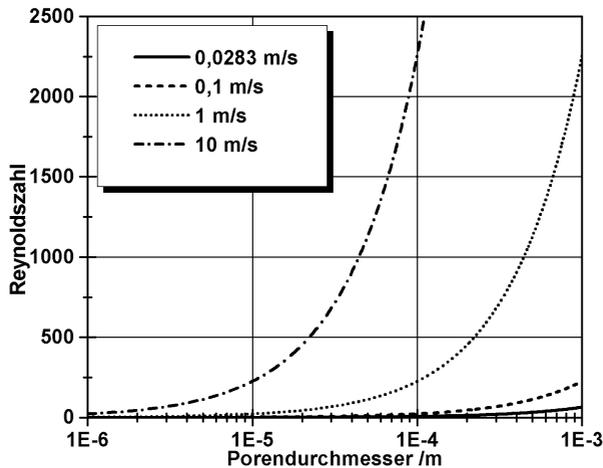


Abbildung 5.5: Reynoldszahl beim Einströmen der Schmelze in Abhängigkeit des Porendurchmessers und der Strömungsgeschwindigkeit

rechnet als:

$$Re = \frac{v_{Schmelze} d \rho}{\eta} \quad (5.3)$$

Durch die Querschnittsverengung der Packung im Vergleich zum Matrizendurchmesser findet eine Geschwindigkeitsüberhöhung der Schmelze statt. Somit berechnet sich die Schmelzgeschwindigkeit in der Preform der Porosität θ zu:

$$v_{Schmelze} = \frac{v_{Kolben}}{\theta} \quad (5.4)$$

Abbildung 5.5 zeigt die Reynoldszahl für verschiedene Schmelzgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Zur Berechnung wurde eine Dichte der Schmelze von 2400 kg/m^3 [83] und eine Viskosität von $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [74] angenommen. Dabei entspricht die Geschwindigkeit von $0,0283 \text{ m/s}$ den experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit für eine Preform mit 60% Porosität. Für glatte Rohre liegt bei Reynoldszahlen unterhalb von ca. 2300 [80] ein laminares Strömungsprofil vor. Bei der Infiltration von nicht glatten Porenstrukturen ist mit einem Umschlag zur Turbulenz bei weitaus geringeren Reynoldszahlen zu rechnen. Die berechneten Werte liegen jedoch selbst bei Strömungsgeschwindigkeiten von meh-

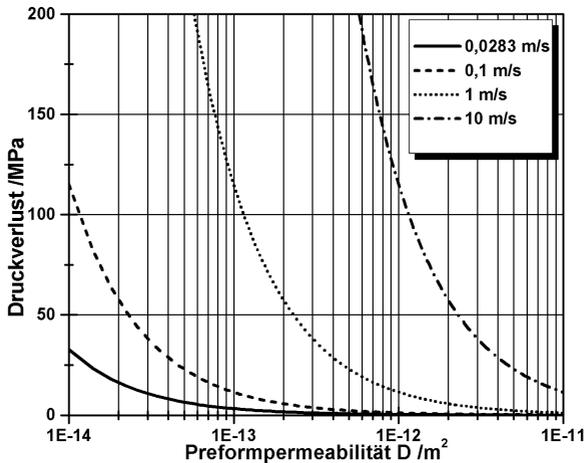


Abbildung 5.6: Berechneter Druckverlust bei Durchströmung einer Preform in Abhängigkeit der Permeabilität und der Strömungsgeschwindigkeit

renen m/s und im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Porendurchmessern so niedrig, dass für das weitere Vorgehen eine weitgehend laminare Strömung auch bei einer Druckgussinfiltration angenommen werden kann. Lokale Turbulenzen sind natürlich nicht vollständig auszuschließen, sollten aber den im weiteren betrachteten Druckverlust nicht zu stark vergrößern.

5.4.2 Modell zur Infiltrierbarkeit

Durch Umformung von Gleichung 3.2 kann bei bekannter Permeabilität und vorgegebenen experimentellen Bedingungen der bei der Durchströmung auftretende Druckverlust berechnet werden.

$$\Delta p = \frac{\dot{V} l \eta}{A D} \quad (5.5)$$

Dieser ist für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Preformpermeabilität in Abbildung 5.6 dargestellt. Mit Hilfe des Diagramms lässt sich u.a. abschätzen, ob der Anlagendruck einer Presse überhaupt ausreicht, um eine gegebene Preform mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu infiltrieren. Ferner er-

kennt man, dass bei der Infiltration mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten die Preforms großen Belastungen ausgesetzt sind. Bei einer idealen Einströmung ohne Kompression würde der Druckverlauf linear über die Preformhöhe h bis auf diesen Maximalwert ansteigen, wobei der vorher zu überwindende kapillare Eintrittsdruck Δp_0 aus Gleichung 2.1 auf den Gesamtdruck addiert werden muss.

$$\Delta p(h) = \underbrace{\Delta p_0}_{\text{statischer Anteil}} + \underbrace{\frac{h}{h_{max}} \cdot \frac{\dot{V} l \eta}{A D}}_{\text{dynamischer Anteil}} \quad (5.6)$$

Für hohe Infiltrationsgeschwindigkeiten ist der dynamische Anteil wesentlich größer als der statische, so dass dieser bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

Unter der Annahme, dass der über die Infiltrationshöhe abfallende Druckverlust als Druckspannung auf die Keramik wirkt, so überlebt diese, wenn die Druckfestigkeit σ mindestens so groß wie der auftretende Druckverlust ist:

$$\sigma \geq \Delta p \quad (5.7)$$

Der Volumenstrom der Schmelze \dot{V} lässt sich durch die Geschwindigkeit der Schmelze ausdrücken als:

$$\dot{V} = \frac{A t v_{Schmelze}}{t} = A v_{Schmelze} \quad (5.8)$$

Setzt man diesen Ausdruck zusammen mit der Überlebensbedingung in Gleichung 5.5 ein, so erhält man folgendes Überlebenskriterium:

$$\sigma D \geq l \eta v_{Schmelze} \quad (5.9)$$

Permeabilität und Druckfestigkeit sind also zur quantitativen Bewertung der Infiltrierbarkeit gleichgewichtet. Trägt man die Beziehung aus Gleichung 5.8 als Funktion der Infiltrationsgeschwindigkeit auf, so erhält man bei konstanter Schmelzviskosität den in Abbildung 5.7 dargestellten Verlauf. Die Gleichung ergibt eine Kurvenschar in Abhängigkeit der zu infiltrierenden Preformdicke l , die das Diagramm in einen Versagensbereich und einen Überlebensbereich aufteilt. Liegt das Produkt aus Preformfestigkeit und -permeabilität bei gegebener Dicke und Infiltrationsgeschwindigkeit oberhalb der entsprechenden Geraden, so ist mit einem Über-

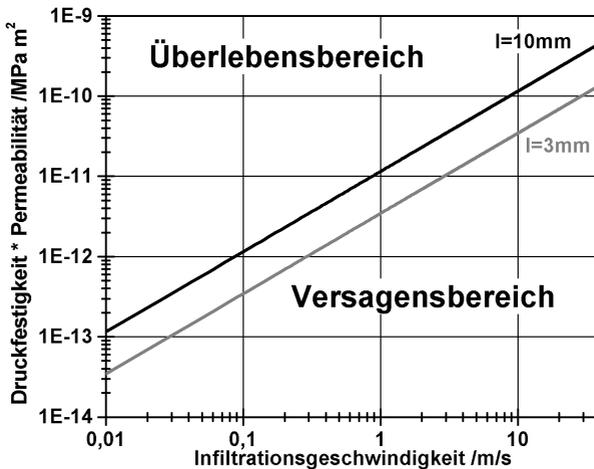


Abbildung 5.7: Diagramm zur Bewertung der Preform-Infiltrierbarkeit nach Gleichung 5.9

leben beim Infiltrationsvorgang zu rechnen. Man kann also für eine vorgegebene Infiltrationsgeschwindigkeit ablesen, welche Preformeigenschaften für eine erfolgreiche Infiltration mindestens vorliegen müssen, oder bei bekannten Eigenschaften abschätzen, bis zu welchen Geschwindigkeiten man maximal gehen kann.

Folgende Abweichungen zum realen Prozess liegen außer den oben erwähnten eventuell auftretenden Turbulenzen bei dieser Modellvorstellung vor:

- Das Modell geht von einer *Durchströmung* der gesamten Preformdicke aus und die Permeabilität wird für bereits flüssigkeitsgesättigte Strukturen gemessen. Bei der Infiltration handelt es sich jedoch um einen *Einström*vorgang. Bei dieser real auftretenden Zweiphasenströmung ist somit der reale Druckverlust größer als der berechnete.
- Da das Gusswerkzeug unterhalb der Schmelztemperatur ist, kann es auch bei vorgeheizten Preforms zu lokaler vorzeitiger Schmelzerstarrung kommen, wodurch Poren blockiert werden und der reale Druckverlust erhöht wird.
- Die Druckfestigkeit wurde an Platten mit einem Höhen- zu Dickenverhältnis von 0,5 bestimmt, welches bei den realen Preforms jedoch eher bei ca. 0,15

liegt. Bei Vorversuchen zur Bestimmung der Probengeometrie für die Messung der Druckfestigkeiten zeigte sich, dass mit abnehmendem Höhen- zu Dickenverhältnis die gemessene Druckfestigkeit zunimmt. Allerdings steht bei den zur Infiltration eingesetzten Platten ein höheres Bauteilvolumen unter Spannung, was bei gleicher Spannungsverteilung und ausreichender Probenanzahl über die Volumenabhängigkeit der Weibullverteilung berücksichtigt werden kann.

- Es handelt sich um eine makroskopische Vorstellung, bei der von einer homogenen Belastung des ganzen Bauteils unter Druck ausgegangen wird. In der Realität fällt der Druck jedoch über die Bauteilhöhe ab, so dass daraus eine andere Spannungsverteilung resultiert und ein geringeres Volumen unter maximaler Spannung steht. Somit ist die reale Ausfallwahrscheinlichkeit niedriger als beim Vergleich zu einem einfachen Drücken auf die Preform. Ferner kann es auf mikroskopischer Ebene zu einem Materialversagen kommen, was insbesondere für die Schaumkeramiken relevant ist, da diese zwar bei homogener Belastung eine relativ hohe Festigkeit aufweisen, die hohlen Einzelstege jedoch extrem leicht brechen und bei zentraler Belastung senkrecht zum Steg zusätzlich noch ein großes Biegemoment vorliegt.

Eine erste qualitative Validierung des zu erwartenden Preformversagens bei Druckgussinfiltration und eine quantitative, experimentelle Überprüfung der berechneten Druckverluste beim Squeeze-Casting ist in Kapitel 5.4.4 beschrieben.

5.4.3 Bewertung der Preformvarianten

Die folgenden Tabellen geben die gemessenen Werte für die verschiedenen Preformvarianten getrennt nach Herstellungsverfahren wieder, was den Vergleich innerhalb der Verfahren erlaubt. Bei den Porenbildnerverfahren in Tabelle 5.1 fällt auf, dass der Einfluss der Wand-Mikrostruktur dominiert und der Festigkeitsgewinn bei Verwendung des feineren Al_2O_3 eine erhebliche Verbesserung der Infiltrierbarkeit ergibt. Der Einfluss der Porenstruktur ist wesentlich geringer, da die vom Porenbildnertyp relativ unabhängigen Flaschenhalbsporen die Auswirkungen der Makroporenstruktur auf die Permeabilität überschatten. Bei den anderen untersuchten Herstellungsverfahren ist die Wandmikrostruktur gleich (zur Erinnerung: feines Pulver und dicht gesintert). Bei den Schaumkeramiken dominiert der Einfluss der Permeabilität in der Gewichtung untereinander. Bei den Freeze-Casting-Varianten

Tabelle 5.1: Produkt aus Permeabilität und Festigkeit untersuchter Porenbildner-Varianten

Pulver	Porenbildner	Wandstruktur	KA /%	σ /MPa	D /m ²	$\sigma \cdot D$ /MPa m ²
TiO ₂	Cellulose	porös	39	1	$1,16 \cdot 10^{-13}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$
grob	Cellulose	porös, Glasfritte	35	2,5	$1,05 \cdot 10^{-13}$	$2,61 \cdot 10^{-13}$
	Maisstärke	porös	37	16,1	$2 \cdot 10^{-14}$	$3,22 \cdot 10^{-13}$
grob	Cellulose	porös	39	5,1	$1,13 \cdot 10^{-13}$	$5,78 \cdot 10^{-13}$
fein	Maisstärke	dicht	48	102	$7 \cdot 10^{-15}$	$7,14 \cdot 10^{-13}$
grob	Cellulose	porös	31	1,9	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$
fein	Kartoffelst.	porös	33	56,4	$7,91 \cdot 10^{-13}$	$4,46 \cdot 10^{-11}$
fein	Kartoffelst.	dicht	43	222,2	$2,96 \cdot 10^{-13}$	$6,58 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 5.2: Produkt aus Permeabilität und Festigkeit der Schaumkeramikpreforms, ppi-Zahl der Ausgangsschaumstoffe

ppi	KA /%	σ /MPa	D /m ²	$\sigma \cdot D$ /MPa m ²
80	5	0,69	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,35 \cdot 10^{-9}$
45	5	0,18	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-9}$
30	5	0,16	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$4,96 \cdot 10^{-9}$

ist bei ähnlichen Keramikanteilen die jeweils langsamere Einfriergeschwindigkeit günstiger, d.h. der Permeabilitätsgewinn durch die Gefügevergrößerung ist größer als der damit verbundene Festigkeitsverlust. Dabei muss aber gerade in Bezug auf die MMC-Eigenschaften beachtet werden, dass langsamere Einfriergeschwindigkeiten mit inhomogeneren Gefügen verbunden sind.

Einen besseren Gesamtüberblick zum Vergleich der Verfahren untereinander gibt Abbildung 5.8, in der die in den Tabellen dargestellten Produkte als horizontale Linien in das in Kapitel 5.4.2 vorgestellte Versagensdiagramm eingetragen sind (einige Linien überdecken sich). Durch die Schnittpunkte mit der Versagenslinie kann abgeschätzt werden, bis zu welchen Schmelzgeschwindigkeiten die untersuchten Preformtypen infiltriert werden können.

Tabelle 5.3: Produkt aus Permeabilität und Festigkeit der Freeze-Casting-Preforms

Typ	KA /%	σ /MPa	D /m ²	$\sigma \cdot D$ /MPa m ²
15m50	25	7,7	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$9,24 \cdot 10^{-11}$
15m30	29	9,5	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
40m50	68	377	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$7,91 \cdot 10^{-10}$
22m50	40	60,4	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$
30m50	53	215	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$2,58 \cdot 10^{-9}$
30m30	53	130	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,73 \cdot 10^{-9}$

Es ergibt sich eine klare Staffelung der Infiltrierbarkeit, wonach Schaumkeramikpreforms am besten zu infiltrieren wären. Ihre Produkte aus Permeabilität und Festigkeit liegen bei $2 \cdot 10^{-9}$ MPa m² und darüber, was mit möglichen Infiltrationsgeschwindigkeiten bis hin zu 50 m/s und darüber korreliert.

Es folgt ein Bereich mit Werten zwischen ca. $9 \cdot 10^{-11}$ MPa m² und $2 \cdot 10^{-9}$ MPa m², der durch die Freeze-Casting-Varianten abgedeckt wird. Auch für diese wird eine Infiltrierbarkeit mit Schmelzgeschwindigkeiten von bis zu einigen Metern pro Sekunde erwartet. Daran schließt sich der Bereich der Porenbildner-Preform an, die sich zwischen ca. $1 \cdot 10^{-13}$ MPa m² und $6 \cdot 10^{-11}$ MPa m² erstrecken. Nur bei den höchsten Werten (Kartoffelstärke und feines Al₂O₃) wird mit einer unbeschädigten Infiltration bei Geschwindigkeiten von einigen Metern pro Sekunde gerechnet, die anderen Varianten haben nur eine Überlebenschance bis zu ca. 10 cm/s. Für die niedrigsten Werte werden nach dem Modell sogar Probleme bei einer Infiltration durch langsames Squeeze-Casting vorausgesagt, wo die Schmelzgeschwindigkeit bei ca. 3 cm/s liegt. Die Lücke, die zwischen den Preforms auf Basis des feinen Al₂O₃ und des groben Al₂O₃-Pulvers klafft, wird in dieser Darstellung besonders deutlich (ausgenommen die Verwendung von Maisstärke als Porenbildner, siehe jedoch die Diskussion zur damit verbundenen geringen Festigkeit in Kapitel 5.2).

5.4.4 Vergleich zu realen Infiltrationsergebnissen

Ein Vergleich mit realen Infiltrationsergebnissen ist schwierig, insbesondere mit quantitativen Daten. Die zum Squeeze-Casting verwendete Heißpresse an der FH

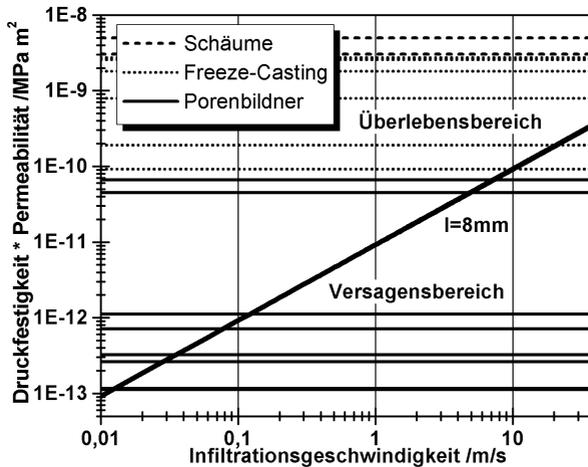
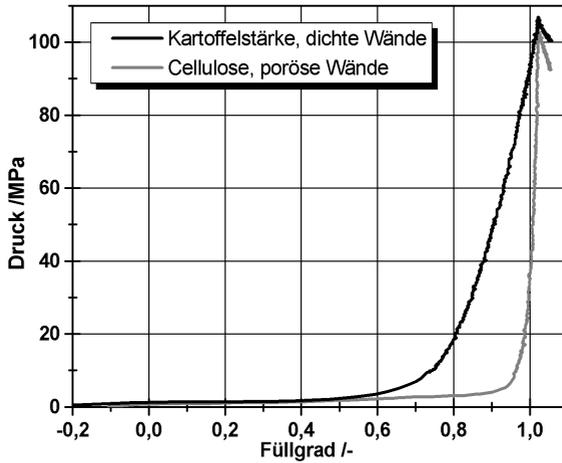


Abbildung 5.8: Versagensdiagramm getesteter Preformvarianten nach Gleichung 5.9

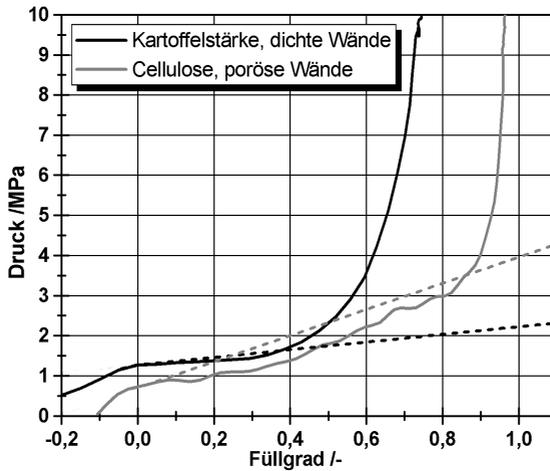
Aalen wurde im Laufe der Arbeiten instrumentiert, wobei noch nicht alle Probleme gelöst wurden. Die vorliegenden Ergebnisse bieten trotzdem einen Anhaltspunkt zur Bewertung der Modellierung. Abbildung 5.9 zeigt den Druckverlauf in Abhängigkeit des Füllgrads, wobei in 5.9(a) der gesamte Infiltrationsverlauf und in 5.9(b) die Anfangsphase dargestellt ist. Der Druckanstieg bei negativem Füllgrad wird durch eine Gaskompression im Werkzeug hervorgerufen, bevor der Oberstempel mit der Oberfläche der Schmelze in Kontakt kommt und der kapillare Eintrittsdruck rasch überwunden wird. Der Gesamtverlauf entspricht weitgehend den Erwartungen (Kapitel 2.2.2), wobei sowohl der Beginn der Kompressionsphase als auch deren Verlauf auch bei gleichen Preformvarianten noch nicht reproduzierbar ist. Dies liegt vermutlich an einer möglichen Gasentweichung über Spalten zwischen Matrize und Stempeln, die nicht nur von der (temperaturabhängigen) Passung, sondern auch der Größe und Lage der Preform im Werkzeug abhängt. Ist die Preformplatte klein (wie die gezeigte Kartoffelstärkevariante), so kann sie schon beim Eingießen der Schmelze umströmt werden, wobei diese ein Ausströmen des eingeschlossenen Gases durch den Spalt zum Unterstempel verhindert. Der sinkende Druck in der Endphase der Kompression wird durch die Schwindung bei der Erstarrung der Schmelze verursacht.

Abbildung 5.9(b) zeigt die Anfangsphase der Infiltration, in der das stetige Einstromen stattfindet. Die gestrichelten Linien stellen den berechneten Druck nach Gleichung 5.6 unter Verwendung von Gleichungen 5.4 und 5.8 dar. Dabei wurde die Infiltrationshöhe durch den Füllgrad ersetzt. Die kartoffelstärkebasierenden Preforms hatten eine Permeabilität von $2,96 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, die auf Cellulosebasis $1,44 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$. Die berechneten Verläufe decken sich relativ gut mit den weitgehend linearen Druckanstiegen vor dem Beginn der Kompression, wobei die erwartete steilere Steigung bei niedrigerer Permeabilität auch experimentell wiedergegeben wird. Die Schmelzgeschwindigkeiten in den gezeigten Beispielen betragen 3,3 bzw. 4 cm/s. Der Verlauf der Cellulose-Variante ist deutlich unstetiger als bei Kartoffelstärkebasis. Dies kann eventuell durch eine Erweiterung der Durchgänge zwischen den Makroporen beim Durchströmen durch Herausbrechen von Teilbereichen um die Fenster hervorgerufen werden, da diese über eine viel geringere Festigkeit verfügen als die bei dichten Porenwänden.

Der interessante Verlauf bei Geschwindigkeiten in der Größenordnung von m/s konnte leider nicht aufgenommen werden. Entsprechende Daten wurden bei der Druckgussinfiltration zwar aufgezeichnet, allerdings betrug das zu infiltrierende Porenvolumen nur ca. 5% des zu füllenden Werkzeugvolumens, so dass im Rahmen der Messungenauigkeiten keine Unterschiede zwischen leerem Werkzeug und Werkzeug mit Preform (geschweige denn zwischen Preforms mit verschiedenen Strukturen) beobachtet werden konnten. Es fanden Infiltrationsversuche mit Kolbengeschwindigkeiten zwischen 1 und 4 m/s statt, wobei die Schmelzgeschwindigkeit durch eine Querschnittserweiterung im Werkzeug darunter lag. Die infiltrierten MMC-Blöcke wurden anhand von Anschliffen und CT-Untersuchungen analysiert und die Querschnittskompression der Preform im Vergleich zum Ausgangszustand bestimmt. Abbildung 5.10 zeigt einen computertomographischen Schnitt durch einen MMC mit TiO_2 -Preform, der mit einer Kolbengeschwindigkeit von 1 m/s infiltriert wurde, weit mehr, als die Preform nach den Berechnungen überleben können sollte. Die weiche Preform (siehe Kapitel 4.5.1) wurde bei der Infiltration stark deformiert und komprimiert. Entsprechende Untersuchungen zeigten Kompressionen zwischen 10 und 30% für die Preformvarianten, die im unteren Bereich des vergleichenden Diagramms in Abbildung 5.8 liegen, wobei der Grad der Kompression mit steigender Schmelzgeschwindigkeit zunahm und teilweise Risse im Gefüge entstanden. Sehr weiche Preforms mit Festigkeiten in der Größenordnung des kapillaren Eintrittsdrucks zeigten ähnliche, jedoch deutlich geringere Defor-



(a) gesamte Infiltration



(b) Anfangsbereich

Abbildung 5.9: Druckverlauf bei der Infiltration zweier Preformvarianten durch Squeeze-Casting, gestrichelte Linie berechneter Druckverlauf ohne Kompression nach Gleichung 5.6

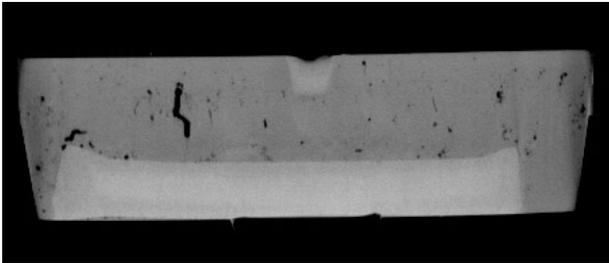


Abbildung 5.10: Deformierte Preform durch Belastung bei Druckguss-Infiltration. Infiltrationsrichtung von oben nach unten, heller Bereich MMC, CT-Aufnahme FHAA

mationen auch bei der langsamen Infiltration beim Squeeze-Casting, die jedoch wahrscheinlich von der statischen Belastung vor dem Infiltrationsbeginn verursacht wurden.

Preformvarianten im oberen Bereich des Diagramms zeigten geringe bis keine Querschnittsänderungen und überlebten erwartungsgemäß den Infiltrationsvorgang. Ausnahmen hiervon waren die Preforms auf Schaumkeramikbasis sowie die Freeze-Casting-Variante FC15m50 (gekennzeichnet durch sehr dünne Stege), die auf mikroskopischer Ebene versagten und zerstört wurden. Die Strukturen sind so filigran, dass sie bei inhomogener, mikroskopischer Beanspruchung graduell zerstört wurden. Somit konnte das Modell in Grundzügen für die meisten Preformvarianten verifiziert werden, solange die makroskopischen Annahmen zum Versagensverhalten zulässig sind.

5.5 Bewertung der Processing-Eigenschaften

Einer der Hauptgründe, weshalb MMCs in vergleichsweise wenigen kommerziellen Anwendungen eingesetzt werden sind die hohen Herstellungskosten. Diese gliedern sich in die Kosten der Preforms selbst als auch des Infiltrationsprozesses auf. Erstere sind von den Rohstoffkosten als auch dem Processing-Aufwand abhängig, während letztere durch Verwendung großtechnisch relevanter Verfahren wie Squeeze-Casting und Druckguss gesenkt werden können (insbesondere im Vergleich zu einer Infiltration unter Gasdruck).

5.5.1 Porenbildner-Verfahren

Die grundsätzlichen Vor- und Nachteile des Porenbildner-Verfahrens sowie deren Auswirkungen auf eine potentielle Anwendung als Preforms wurden in Kapitel 2.1.1 dargestellt. Neue Erkenntnisse zum Thema Processing wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich im Bezug auf Nassformgebung von Suspensionen mit quellenden Porenbildnern erarbeitet. Neben den bereits diskutierten Auswirkungen auf die Preformeigenschaften beeinflusst das Schrumpfen beim Trocknen auch substantiell das Processing, wobei der Effekt von der Partikelform abhängt:

isotrop: positiver Einfluss, da die Partikel stärker als die Pulvermatrix schwinden und somit ein Aufschrumpfen auf die Partikel und damit verbundene Rissbildung verhindert wird

anisotrop: negativer Einfluss bei hohen Anteilen, da die Cellulosefasern ineinander verhakt sind und es beim Schrumpfen zu einer Rissbildung kommt

Ein Vorteil gegenüber dem Trockenpressen besteht nur dann, wenn die anisotropen Partikel im Filtrationsstrom ausgerichtet werden sollen. Diese hätte vermutlich nur einen geringen Einfluss auf die Infiltrierbarkeit, könnte aber zu interessanten MMC-Eigenschaften mit gerichteten Ligamenten führen.

Die aufwendigere Nassformgebung (unabhängig vom Porenbildner) bietet Vorteile, wenn komplexere Preformgeometrien hergestellt werden müssen, die dem Trockenpressen nicht zugänglich sind. Einer der Hauptvorteile von MMCs auf Preformbasis ist die *lokale* Bauteilverstärkung, d.h. die Preforms müssen an die Geometrie des Bauteils angepasst werden.

Die Preformherstellung über Porenbildnerverfahren lassen sich relativ problemlos auch großtechnisch umsetzen, da vorgemischte Keramik-Porenbildner-Mischungen zumindest in Plattengeometrie einfach trocken gepresst werden können. Bei Schlickergussverfahren wäre das zwar aufwendiger als bei trockenpressbaren Geometrien, sollte aber durch die in der Sanitärkeramik etablierte Druckgusstechnologie auch in größerem Maßstab wirtschaftlich möglich sein. Dass die in dieser Arbeit vorgestellten gepressten Preforms der FH Aalen über wesentlich geringere Festigkeiten verfügten, ist nicht auf den Herstellungsprozess, sondern auf die Auswahl des wesentlich gröberen Ausgangspulvers zurückzuführen. Bei Verwendung eines ähnlich feinen Pulvers wie das bei der Druckfiltration verwendeten, sollten sich ähnliche Festigkeiten erzielen lassen.

5.5.2 Schaumkeramiken

Neben den bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Hauptvorteilen von Schaumkeramiken über das Replikaverfahren, der leichten kommerziellen Verfügbarkeit in praktisch beliebigen Geometrien, konnten keine besonderen neuen Erkenntnisse über das seit langem etablierte Verfahren gewonnen werden. Es zeigte sich lediglich, dass es für sehr feine Porengeometrien schwierig ist, die Porosität unterhalb 90-95% zu senken, ohne Inhomogenitäten und geschlossene Poren beim Entfernen der Restsuspension in Kauf zu nehmen. Für grobe Ausgangsschäume können durchaus Porositäten bis unterhalb von 80% mit entsprechend dicken Stegen erzielt werden, da hier das Auspressen kein Problem darstellt. Diese sind aber für Preformanwendungen uninteressant. Schaumkeramiken über Aufschäumverfahren wurden nicht untersucht, wobei hier noch Potential für Prozessverbesserungen, insbesondere bei der Steigerung der Homogenität besteht.

5.5.3 Freeze-Casting

Das Freeze-Casting zum Erzeugen gerichteter Poren ist ein neues Verfahren, bei dem eine kommerzielle Umsetzung noch nicht absehbar ist und noch weitergehende Grundlagenuntersuchungen ausstehen. Trotzdem kann schon jetzt abgeschätzt werden, dass es keine unüberwindbaren Probleme im Bereich des Processings für ein potentielles Scale-up sowohl der Probengeometrie als auch der -stückzahl gibt. Preforms mit ungerichteten Poren durch Gefrieren gelierter Suspensionen werden bereits großtechnisch für die Lokasil-Verstärkung in Porsche Boxster-Motoren hergestellt und eingesetzt. Gefriertrocknungsanlagen mit großem Durchsatz und für niedrige Einfriertemperaturen unterhalb von -40°C sind in der Pharma- und Lebensmittelbranche Stand der Technik. So sind auch kontinuierlich arbeitende Anlagen mit gekühlten Bändern erhältlich. Wie die Versuche mit Rohrgeometrie gezeigt haben, sind auch Zylindergeometrien bei entsprechender Formauslegung und Kühlung zumindest grundsätzlich herstellbar.

Hauptproblem im Processing für eine Umsetzung zur Preformherstellung ist die Robustheit des Prozesses, da die Mikrostruktur empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert. Ferner ist die mikroporöse Randschicht noch ungenügend untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese manuell abgefräst, was bei einem technischen Maßstab mit hohen Kosten verbunden wäre. Bei einer Infiltration von der anderen Richtung würde diese jedoch den Infiltrationsvorgang nur wenig stö-

ren und könnte eventuell interessante tribologische und mechanische Eigenschaften besitzen, allerdings das vorhandene anisotrope Werkstoffverhalten zusätzlich komplizierter machen. Ferner besteht eventuell die Möglichkeit, durch sehr rasches Abkühlen, der Einbringung von Kristallisationskeimen an der Oberfläche der Kühlplatte oder durch mechanische Schwingungen ein Kristallwachstum direkt an der Oberfläche zu induzieren, ohne dass es zu einer ausgeprägten unterkühlten Flüssigkeitsschicht kommt, in der die Kristallisation in einem relativ großen Volumen spontan einsetzt [63].

6 MMC-Gefügeausbildung und -eigenschaften

6.1 Gefügeausbildung

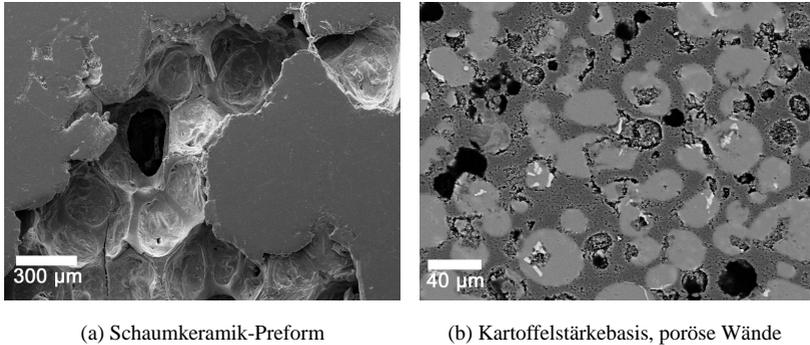
6.1.1 Gasdruckinfiltration

Die Gasdruckinfiltration mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Prozess war stark problembehaftet. Es kam zu Gasdurchbrüchen beim Druckaufbau, so dass die Preform nur unvollständig infiltriert werden konnte, da sich in einigen Poren ein Gegendruck aufbaute. Siehe hierzu Abbildung 6.1, die zwei Beispiele zeigt. Der Gasdurchbruch erfolgte vermutlich durch die aufgesprühte BN-Tiegelbeschichtung, auf die jedoch nicht verzichtet werden konnte, da es bei unbeschichteten Tiegeln zu einer Infiltration von Mikroporen an deren Oberfläche kam (obwohl die Tiegel nach Herstellerangaben vollständig dicht sein sollten). Beim Erstarren der Schmelze und der damit verbundenen Schrumpfung wurde durch diese formschlüssige Verbindung der Tiegel zerstört. Durch einen großen Schmelzüberstand (ca. 5x Preformhöhe) konnte dies behoben werden. Auch ohne Gasdurchbrüche kam es durch die ungerichtete Erstarrung zu einer starken Lunkerbildung im Preforminnern und an der Grenzfläche zum Aluminiumüberstand. Desweiteren waren die bauraumbegrenzten erzielbaren Probenvolumina nur für Gefügestudien ausreichend, so dass die folgenden Ergebnisse ausschließlich auf durch Squeeze-Casting hergestellten MMCs basieren.

6.1.2 Squeeze-Casting

Abbildung 6.2 zeigt typische MMC-Gefüge bei unterschiedlichen Preform-Mikrostrukturen, wobei die dunkle Phase Al_2O_3 und die helle $AlSi12$ ist. Die nadelförmigen fast weißen Ausscheidungen in Abbildungen 6.2(e) und 6.2(f) sind Silizium und intermetallische Phasen, auf die im Folgenden noch näher eingegangen wird. Für alle Varianten ist ersichtlich, dass interpenetrierende Werkstoffverbunde vorliegen und die Poren vollständig infiltriert wurden.

Bei den Verbunden mit Preforms auf Stärkebasis in Abbildungen 6.2(a) und 6.2(b) erkennt man sehr gut die schrumpfungsbedingten Keramikagglomerate in den Po-



(a) Schaumkeramik-Preform

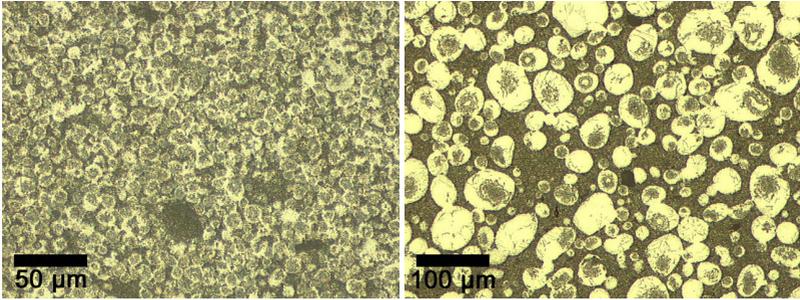
(b) Kartoffelstärkebasis, poröse Wände

Abbildung 6.1: Unvollständige Schmelzinfiltration aufgrund von Gasdurchbrüchen während des Prozesses

renniten, deren Anteil am Porenvolumen bei den feineren Maisstärkeporen größer ist (siehe hierzu auch die Diskussion zur reduzierten Preformfestigkeit in Kapitel 5.2). Das Gefüge auf Maisstärkebasis ist insgesamt feiner und homogener, wobei größere keramische Agglomerate sichtbar sind, weshalb bei späteren Chargen eine verbesserte Deagglomeration durch Mahlung bei der Suspensionsherstellung erfolgte. Abbildung 6.2(c) zeigt ein Gefüge mit Cellulose als Porenbildner, wobei die faserige Form der Ligamente im zweidimensionalen, polierten Schnitt nicht so gut ersichtlich ist wie im Sägeschnitt durch eine entsprechende poröse Preform (Abbildung 4.3(b) auf Seite 41). Trotzdem ist eine eher gestreckte Morphologie der Makroporen im Vergleich z.B. mit denen auf Kartoffelstärkebasis erkennbar. Die Wandstruktur dieser drei Preformvarianten war mikroporös und vollständig infiltriert, wie aus Abbildung 6.3 ersichtlich ist.

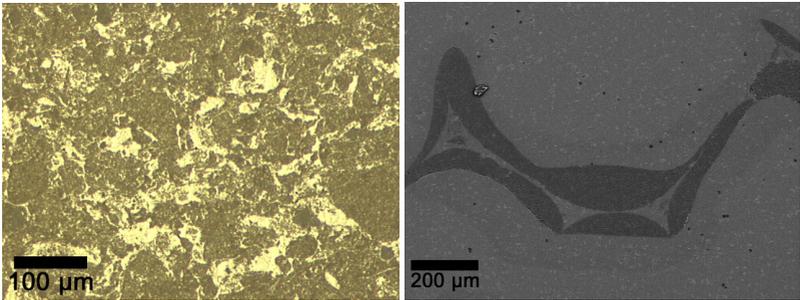
Eine infiltrierte Schaumkeramik (Basis: 45 ppi Schaumstoff) ist in 6.2(d) dargestellt, wobei eine angeschnittene halbe Zelle gezeigt ist. Man erkennt, dass die hohlen Steginnenräume vollständig mit Aluminium infiltriert wurden, entweder über bestehende Risse in den Wänden (z.B. durch Brechen einzelner Stege bei der Handhabung oder Thermoschock beim Transport vom Vorheizofen in die Gießpresse) oder durch ein Kollabieren der rohrähnlichen Struktur unter dem Schmelzdruck.

MMCs auf Basis von Freeze-Casting-Preforms sind in den Abbildungen 6.2(e) und 6.2(f) dargestellt. Im Schnitt senkrecht zur Einfrierrichtung (6.2(e)) sind die linsenförmigen Porenquerschnitte deutlich sichtbar. Das Bild zeigt eine Region, in der



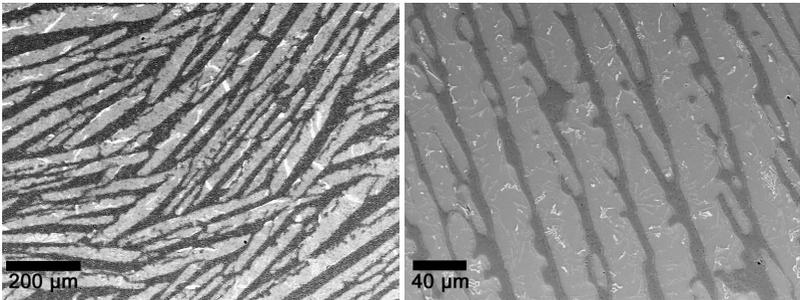
(a) Maisstärke (Bild FHAA)

(b) Kartoffelstärke (Bild FHAA)



(c) Cellulose (Bild FHAA)

(d) Schaumkeramik



(e) Freeze-Casting, FC22m30, senkrecht zur Einfrierichtung

(f) Freeze-Casting, FC15m50, parallel zur Einfrierichtung

Abbildung 6.2: Gefügeausbildung von MMCs auf Basis verschiedener Preformvarianten

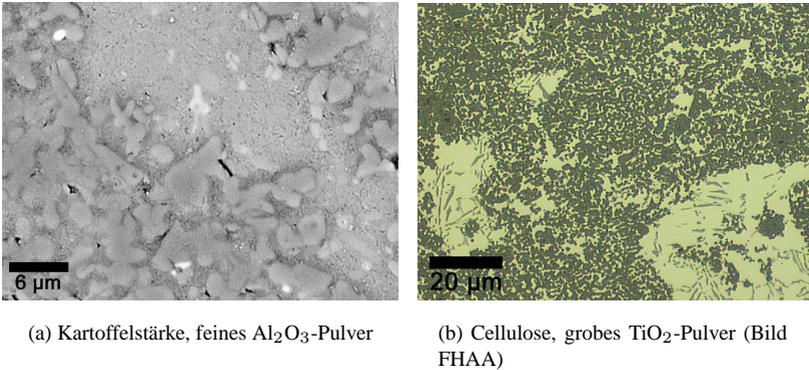


Abbildung 6.3: Infiltrierte mikroporöse Porenwände

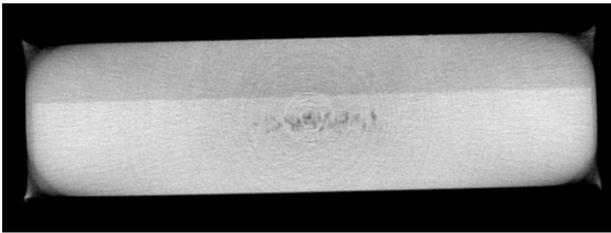


Abbildung 6.4: Lunkerbildung im Preform-Zentrum, CT-Aufnahme FHAA

zwei unterschiedlich ausgerichtete Kolonien aufeinandertreffen. Abbildung 6.2(f) zeigt eine Schnittebene parallel zur Richtung der Kristallisation. Die langgestreckten Poren mit ihrer Strukturierung sind gut erkennbar.

Auch beim Squeeze-Casting konnte eine Lunkerbildung im Innern der Preform, wie in Abbildung 6.4 gezeigt, nicht vollständig verhindert werden. Die Infiltration selbst war vollständig, bei der Erstarrung der Schmelze mit der damit verbundenen Schwindung kommt es jedoch zur Bildung von Kaviationsporen, sobald ein Porenabschluss in der Preform stattgefunden hat und der externe Druck keine Schmelze mehr nachliefern kann, um den Materialschwund auszugleichen. Durch eine gerichtete Erstarrung mit einer gezielten Wärmeableitung über den Unterstempel konnte die Porenbildung deutlich reduziert, wenn auch nicht vollständig beseitigt werden.

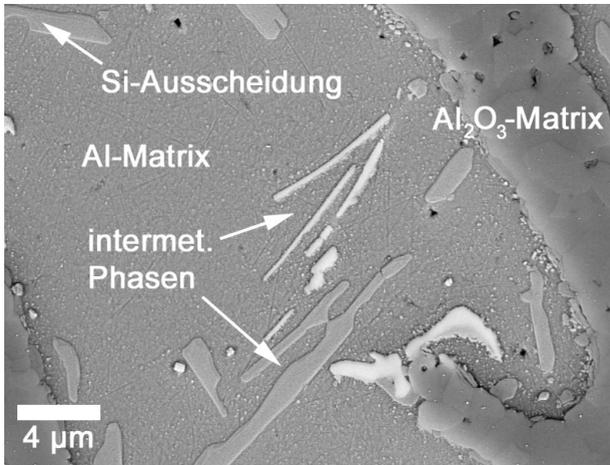


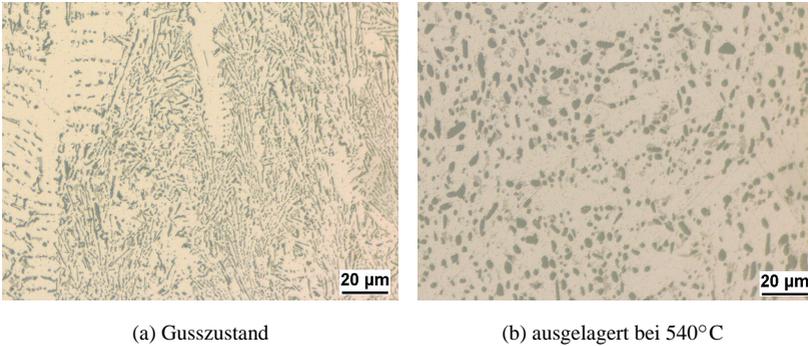
Abbildung 6.5: Ausscheidungen in der Aluminiumphase, MMC auf Freeze-Casting-Basis

Ausscheidungen

In den Abbildungen 6.2(e) und 6.2(f) erkennt man durch den Massenkontrast im BSE-Modus des Elektronenmikroskops nadelförmige Ausscheidungen. Eine vergrößerte Ansicht ist in Abbildung dargestellt, wobei man sie anhand der Helligkeit und Morphologie nach [83] unterscheiden kann. Bei den intermetallischen Phasen handelt es sich vorwiegend um FeSiAl_5 sowie Fe_2SiAl_5 , da die technische Gusslegierung ca. 0,7-1,0% Eisen enthält. Bei schneller Abkühlung sind die Ausscheidungen fein und nadelförmig und können durch eine Wärmebehandlung in eine gröbere, globuläre Morphologie überführt werden. Dies hat auch Auswirkungen auf das mechanische Verhalten der Legierung [84] und muss für MMCs, die erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, beachtet werden. Die Auswirkung des Glühens ist in Abbildung 6.6 für reines AlSi12 ohne keramische Verstärkung dargestellt.

6.2 Fraktographie und Al- Al_2O_3 -Grenzflächen

Biegefestigkeiten und Risszähigkeiten der MMCs wurden untersucht und entsprechende Ergebnisse in [92, 93] veröffentlicht, weitere Publikationen sind in Vorbereitung. Es konnten für die Porenbildner-Varianten Festigkeiten in der Größen-



(a) Gusszustand

(b) ausgelagert bei 540°C

Abbildung 6.6: Änderung der Ausscheidungsmorphologie durch Temperaturbehandlung (Bilder FHAA)

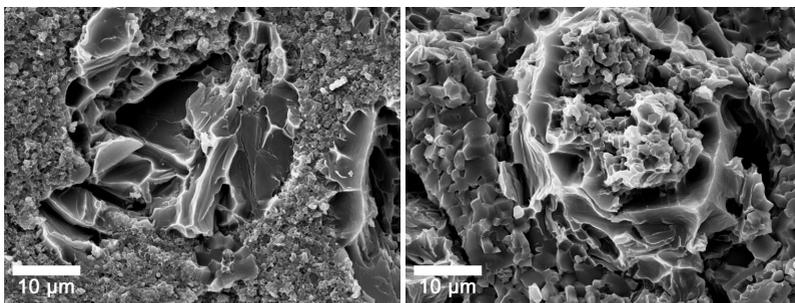
ordnung von 300–450 MPa erzielt werden, wobei Processingdefekte, insbesondere keramische Agglomerate und Lunker festigkeitsbestimmend wirkten. Eine Aussage über den Gefügeeinfluss auf die Festigkeit ist somit mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Allerdings können aus den Bruchflächen Informationen über den Bruchverlauf und den Einfluss der Mikrostruktur auf das Versagensverhalten gewonnen werden.

Die Abbildungen 6.7(a) und 6.7(b) zeigen die Auswirkungen der Wandporosität bei gleichen Makroporen auf Kartoffelstärkebasis. Bei porösen Wänden ist die Anbindung des Aluminiums an die Al₂O₃-Wände relativ gut und es gibt keine Ablösungen. Eine gewisse plastische Verformung des Metalls in den Makroporen ist erkennbar (wobei die Gusslegierung AlSi12 selbst relativ spröde ist). Bei dichten Wänden (Abbildung 6.7(b)) ist deutlich erkennbar, dass die AlSi12-Einlagerung zwar teilweise plastisch verformt ist, jedoch fast vollständig von der Wand abgelöst ist. Auf mikroskopischer Ebene ist die Grenzfläche in beiden Fällen zwar gleich stark, jedoch ist die Kontaktfläche bei den porösen Wänden um Größenordnungen höher, und es kommt durch die Infiltration zu einer formschlüssigen Verbindung, die aufgebrochen werden muss. Ferner ist in Abbildung 6.7(b) im Innern der Pore ein keramisches Agglomerat in Folge der Trockenschwindung der Stärke eingelagert, das die duktile Verformung der Metalleinlagerung stört. Diese MMC-Variante zeigte eine Bruchzähigkeit von nur $6,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ im SEVNB-Test [106]. Im Gegensatz

dazu ist bei der Variante aus grobem Al_2O_3 -Pulver und trocken gepresster Cellulose als Porenbildner (Abbildung 6.7(c)) ersichtlich, dass es sowohl keine Ablösung des Metalls von der infiltrierten Porenwand stattfindet, und dass das Metall-Ligament über die ganze Länge verformt ist, ohne von eingelagerten Agglomeraten gestört zu werden. Diese MMC-Variante zeigte eine Bruchzähigkeit von $9,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Andere MMCs auf Basis von Preforms aus groben Al_2O_3 -Pulver zeigen ähnliche Werte mit mehr als $9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Das Aluminium in diesen infiltrierten Porenwänden trägt weiterhin zur Verstärkung bei und kann sich in Grenzen duktil verformen, wie die Vergrößerung der Wandstruktur in Abbildung 6.9(b) zeigt. Die deutlich engeren infiltrierten Mikroporen bei Verwendung des feinen Al_2O_3 -Pulvers (siehe hierzu Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie in Kapitel 4.4) verhindern zwar weitgehend eine Ablösung des Aluminiums in den Makroporen, sind aber selbst so dünn, dass durch die starke geometrische Einschränkung praktisch keine Verformung beobachtet werden konnte.

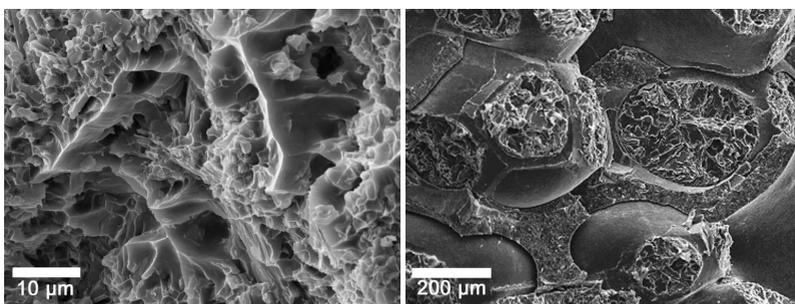
Die Auswirkungen der relativ schwachen Wandhaftung sieht man in Abbildung 6.8. Beim Vickers-Härteeindruck in 6.8(a) erkennt man, dass dieser bevorzugt dem Verlauf der Grenzfläche folgt und es zu einer Ablösung der Metall-Einlagerungen kommt. Abbildung 6.8(b) zeigt eine Einlagerung auf einer Bruchfläche, die komplett aus der Pore ausgelöst wurde. Die Aluminiumoberfläche ist zwar entsprechend der Körner der Keramikoberfläche strukturiert, plastische Verformung ist jedoch praktisch nur an den Flaschenhalsdurchgängen zu den Nachbarporen erkennbar, so dass nur ein geringer Teil des Aluminiums zur Verstärkung beigetragen hat.

Abbildung 6.7(d) zeigt die Bruchfläche eines MMCs auf Basis einer Schaumkeramik. Auch hier ist eine Ablösung der Grenzfläche und fast keine makroskopische plastische Verformung erkennbar. Noch drastischer werden die Auswirkungen der geringen Grenzflächenhaftung bei den relativ planen und glatten Ebenen der Freeze-Casting-Poren deutlich. Die Bruchflächen von Freeze-Casting-MMCs sind in den Abbildungen 6.7(e) und 6.7(f) dargestellt. Der Bruchverlauf des Verbundes ist dem der reinen Preform sehr ähnlich, der Riss läuft weitgehend entlang der Lamellen. So kommt es hauptsächlich zu einer Ablösung der Grenzfläche mit Sprödbrüchen der Keramikstege an den Enden der Porenkanäle. Für einen Rissfortschritt entlang der Lamellen muss somit nur die schwache Grenzfläche abgelöst werden und einige wenige Stege aufgebrochen werden, ohne dass es zu einer Verstärkung durch die Metallphase kommt. In Abbildung 6.7(f) ist praktisch keine plastische Verformung des AlSi12 erkennbar, während 6.10(a) zeigt, wie ein Riss



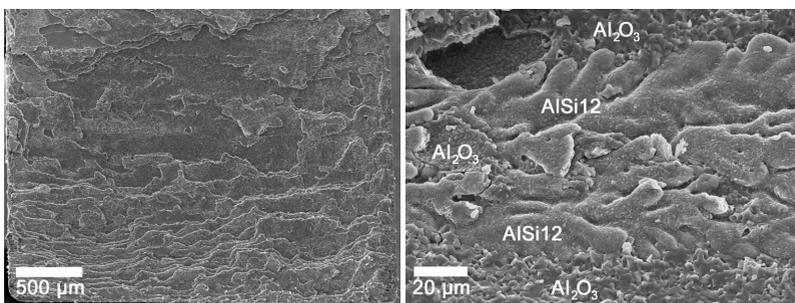
(a) Kartoffelstärkebasis, poröse Wände

(b) Kartoffelstärkebasis, dichte Wände



(c) Cellulosebasis, poröse Wände

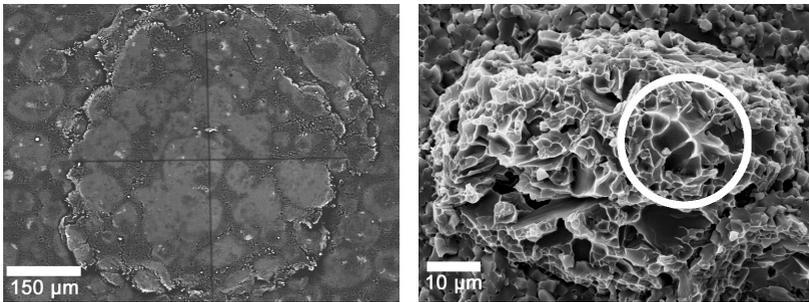
(d) Schaumkeramik (Bild IWM Freiburg)



(e) Freeze-Casting-Basis

(f) Freeze-Casting-Basis

Abbildung 6.7: Bruchflächen verschiedener MMC-Variaten, Einfluss der Makroporosität und der Wandstruktur



(a) Härteeindruck HV10 in MMC mit dichten Porenwänden, bevorzugter Rissverlauf entlang der Grenzflächen

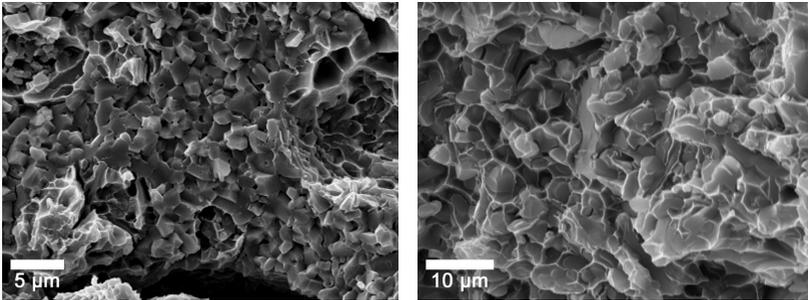
(b) Metalleinlagerung vollständig ausgelöst, plastische Verformung vorwiegend an Verbindungen zu Nachbarporen

Abbildung 6.8: Auswirkungen der schwachen, glatten Grenzfläche bei dicht gesinterten Porenwänden

der Lamellen-Orientierung folgt.

Dies führt zu einem hoch anisotropen Versagensverhalten, da ein sich ausbreitender Riss zwar sehr leicht der Lamellenausrichtung folgen kann, senkrecht dazu jedoch durch die zu überwindenden Metall-Ligamente gestoppt wird. Wie extrem sich dies auf das Materialverhalten auswirkt, zeigt eine SEVNB-Probe zur Bestimmung der Bruchzähigkeit in Abbildung 6.10(b). Trotz Vorkerbe startete ein Riss nicht an der Kerbspitze, sondern in einigen Millimetern Abstand davon an der Zugseite der Probe. Der Rissfortschritt war nicht gerade, sondern mit deutlichen Ablenkungen verbunden. Im Bild eingezeichnet ist die vermutliche Orientierung der Poren-Kolonien, die einen solchen Rissfortschritt bewirken könnten. Verschiedene andere SEVNB-Proben zeigten ein ähnliches Verhalten mit Rissen abseits der Vorkerbe oder drastischer Orientierungsänderung direkt nach der Kerbe und im weiteren Verlauf.

Dass Risse der sich ändernden Kolonienausrichtung wirklich folgen, zeigt Abbildung 6.11. Dabei handelt es sich um die Unterseite eines infiltrierten MMC-Blocks, wobei der einige Millimeter lange Riss bei der Abkühlung nach dem Abguss entstand und nicht künstlich eingebracht wurde. Auf der Unterseite erstarrte die Schmelze zuerst und wurde durch das spätere Erstarren des darüberliegenden Materials (insbesondere des unvermeidlichen Schmelzüberstandes, der mehr



(a) dichte Porenwände ohne Metall, glatter keramischer Sprödbbruch

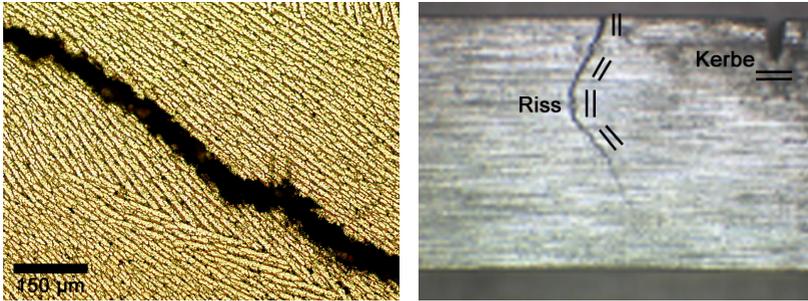
(b) Infiltrierte Porenwände auf Basis des groben Al_2O_3 -Pulvers, gewisse plastische Verformung der Ligamente

Abbildung 6.9: Bruchflächen der Porenwände in Abhängigkeit der Porosität

schwindet als die verstärkten Bereiche) unter Zugspannung gesetzt, was zu einer Ablösung der Grenzfläche und Rissausbreitung führte. Die Metallphase steht bei schmelzinfiltierten MMCs immer unter Zugspannung, wobei die Problematik bei den Freeze-Casting-Varianten besonders stark zum Tragen kommt (vergleiche Kapitel 6.4). Der Rissverlauf erfolgt entlang der Kolonienausrichtung. Kommt es zu einer Richtungsänderung wenn Kolonien aufeinandertreffen, so findet diese in treppenstufenartigen Sprüngen durch Keramik- und Metallphase statt, bis der Fortschritt wieder entlang der Grenzfläche verläuft. Dabei ist interessant, dass der Riss ungefähr in der Mitte der Kolonien verläuft und nicht entlang der Koloniengrenzen (siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 7.4).

6.3 Elastizitätsmodul

Abbildung 6.12 zeigt den dynamischen Elastizitätsmodul von MMCs in Abhängigkeit des Keramikanteils und der Preform-Mikrostruktur. Die im Diagramm eingezeichneten schwarz gestrichelten Linien stellen den berechneten Verlauf des E-Moduls nach den Mischungsregeln für Serien- und Parallelschaltung der Phasenteile $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ und x_{AlSi12} nach den Gleichungen 6.1 und 6.2 dar [2]. Für reale Werkstoffverbunde bilden diese beiden Linien die Grenzwerte für den effektiven Elastizitätsmodul. Grau gestrichelt ist der Mittelwert aus diesen beiden Verläufen.



(a) Rissverlauf entlang der Lamellen

(b) SEVNB-Probe zur K_{Ic} -Bestimmung mit vermutlicher Kolonien-Ausrichtung

Abbildung 6.10: Rissverlauf bei Freeze-Casting-MMCs entlang der Lamellen, dadurch abhängig von der Kolonien-Orientierung

Alle Messwerte liegen im Bereich zwischen Mittelwert und dem Grenzwert für die Parallelschaltung und folgen einem parabolischen Verlauf in Abhängigkeit des Keramikanteils. Für Keramikanteile über 30 Vol-% liegen die Werte zwischen ca. 120 und 160 GPa, was einer substantiellen Versteifung gegenüber dem reinen AlSi12 (78 GPa) entspricht.

$$E_{\text{seriell}} = x_{\text{AlSi12}} \cdot E_{\text{AlSi12}} + x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{E_{\text{parallel}}} = \frac{x_{\text{AlSi12}}}{E_{\text{AlSi12}}} + \frac{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{E_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (6.2)$$

Für die Varianten auf Porenbildnerbasis ist keine Abhängigkeit von der Preform-Mikrostruktur erkennbar. Die Werte zeigen Schwankungen, jedoch gibt es keine Tendenz, die sich auf die unterschiedlichen Porenbildner oder Porenwand-Mikrostrukturen zurückführen lässt. Alle Werte liegen im oberen Drittel zwischen Mittelwert und unterem Grenzwert. Die Schaumkeramik-Preform bewirkt nur einen geringen Anstieg von 5% gegenüber dem reinen Metall und der Wert liegt am unteren Grenzwert. Die Freeze-Casting-Preforms bewirken eine Erhöhung der Steifigkeit, die bei gleichem Keramikanteil schwächer ist als die auf Porenbildnerbasis, und die Werte sind näher am unteren Grenzwert. Dabei wurde eine zu erwartende Anisotropie der elastischen Eigenschaften aufgrund der anisotropen Al_2O_3 -Phase nicht

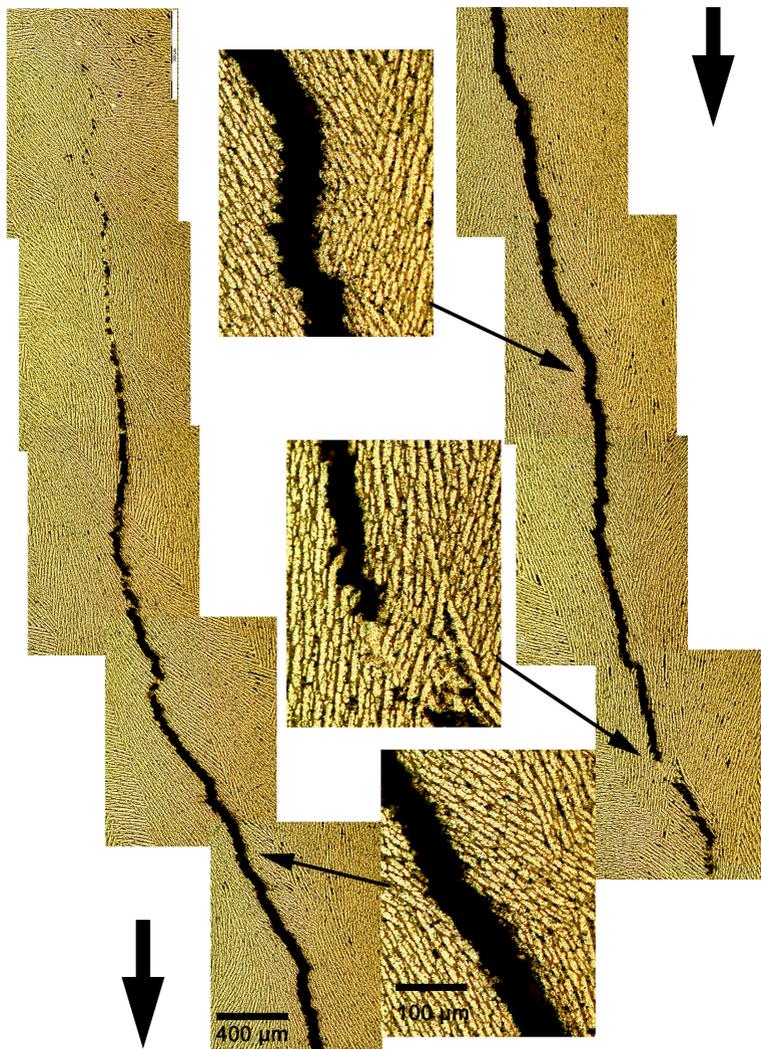


Abbildung 6.11: Makroskopischer Riss an der Oberfläche eines MMC-Blocks nach der Schmelzinfiltration

untersucht.

Diesen rein dynamischen Messungen mit im Idealfall infinitesimalen Spannungen durch die angeregten Schwingungen stehen die statischen Spannungs-Dehnungskurven aus Zugversuchen an Rundproben in Abbildung 6.13 gegenüber. Beide untersuchten MMC-Varianten hatten praktisch den gleichen dynamischen Elastizitätsmodul (133 GPa für die Kartoffelstärke-, 132 GPa für die Maisstärkevariante). Der hypothetische Kurvenverlauf auf Basis des dynamischen Wertes ist vergleichend in das Diagramm als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man erkennt, dass die Kurven der Zugversuche nichtlinear verlaufen und schon bei, im Vergleich zur Festigkeit kleinen, Spannungen unterhalb von 50 MPa vom linearen Verlauf abweichen. Bei einer Dehnung von 0,02% (bei ca. 23 MPa Zugspannung) ergeben sich aus der Kurvensteigung statische Elastizitätsmodule von 117 GPa für die Maisstärke- und 109 GPa für die Cellulose-Variante, die deutlich geringer sind als die dynamischen Werte. Die Kurvenverläufe werden mit zunehmender Dehnung flacher und beide versagen katastrophal mit einem Sprödbbruch bei ca. 300 bzw. 360 MPa Zugspannung. Der Kurvenverlauf für MMCs mit einer Preform auf Kartoffelstärkebasis und mit dem feineren Al_2O_3 -Pulver ist dabei etwas steiler.

6.4 Thermische Ausdehnung

Abbildung 6.14 zeigt das thermische Ausdehnungsverhalten der reinen Komponenten AlSi12 und Al_2O_3 . Werkstoffverbunde aus diesen Bestandteilen müssen zwischen diesen Kurven liegen. Auffällig ist, dass die Ausdehnung des reinen AlSi12 beim ersten Dilatometerzyklus (entsprechend Legende 0x zyklert) bei ca. 300°C abfällt und die Probe beim Abkühlen im Vergleich zum Gusszustand kürzer ist. Diese Längenänderung ist mit einer Mikrometerschraube nach dem Versuch messbar. Alle weiteren Zyklen sind deckungsgleich und es findet nur eine sehr geringe Verkürzung der Probe statt, die mit einer Mikrometerschraube nicht mehr zu erfassen ist. Es verbleibt eine geringe Hysterese der Kurven. Sie gehen beim Abkühlen nicht in den Nullpunkt zurück, sondern bleiben ganz leicht unterhalb der Aufheizkurve. Das Hysterese-Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass auch das reine AlSi12 ein mehrphasiges Material ist, in dem sich Ausscheidungen aus Silizium und intermetallischen Fe-Al-Si-Phasen verstärkend auswirken, da Silizium und Eisen einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Aluminium haben. Das sich deutlich weniger ausdehnende reine Aluminiumoxid zeigt keine Änderung des Ver-

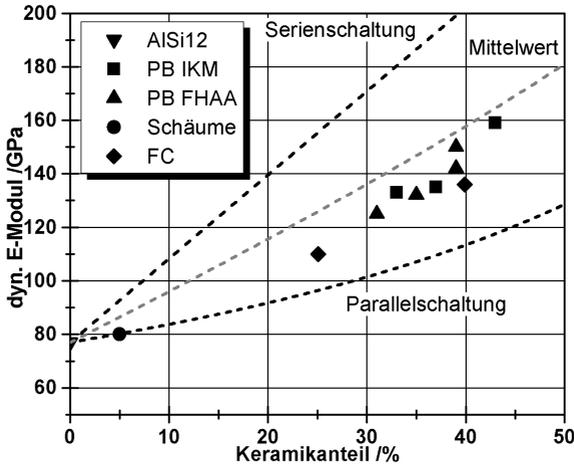


Abbildung 6.12: Dynamischer Elastizitätsmodul der MMCs in Abhängigkeit des Keramikanteils und der Preform-Mikrostruktur; schwarze gestrichelte Linien: theoretischer Verlauf nach Mischungsregeln für Serien-/ Parallelschaltung, grau gestrichelt: Mittelwert aus diesen.

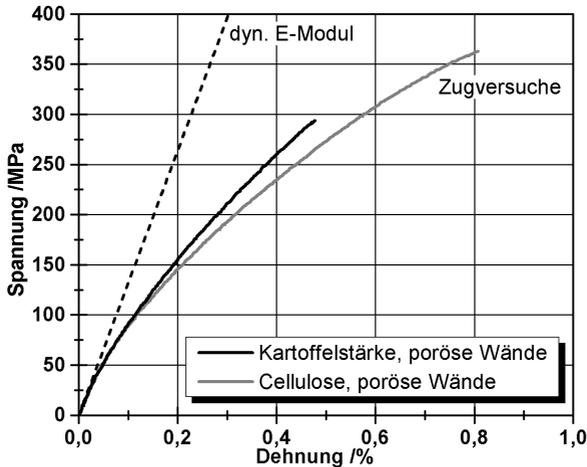


Abbildung 6.13: Spannungs-Dehnungs-Verlauf zweier MMC-Varianten aus Zugversuchen an Rundproben, Vergleich mit extrapoliertem Verlauf aus dynamischen E-Modul-Messungen (beide Varianten mit gleichem dynamischen E-Modul)

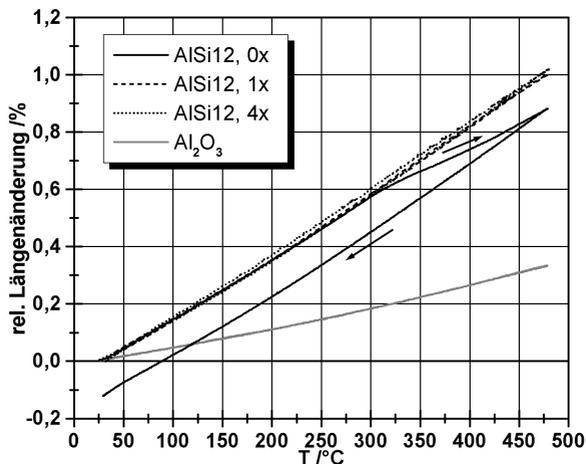


Abbildung 6.14: Thermisches Ausdehnungsverhalten des reinen AlSi12 und Al_2O_3 . Angegeben ist die Anzahl der Dilatometerzyklen, wobei 0x dem Gusszustand entspricht.

haltens bei mehreren Zyklen und auch keine messbare Hysterese.

Wie stark sich schon geringe Anteile von Al_2O_3 in der Aluminiummatrix auswirken, wird in Abbildung 6.15 deutlich. Obwohl der MMC auf Basis einer Schaumkeramikpreform nur 5 Vol-% Al_2O_3 als Verstärkung hat, dreht sich das Verhalten beim ersten Zyklus im Vergleich zum reinen AlSi12 komplett um: statt einer Verkürzung steigt die Ausdehnung bei ca. 250°C, bis die Kurve ab ca. 350°C wieder abflacht. Dabei kreuzen sich Aufheiz- und Abkühlkurven des ersten Zyklus bei ca. 300°C. Nach dem Abkühlen bleibt eine messbare Dehnung erhalten. Bei weiteren Zyklen ist eine geringe Hysterese messbar und die Kurve liegt nach dem Abkühlen, anders als beim reinen AlSi12, oberhalb des Nullpunktes, wobei die Dehnung zu gering ist, um sie mit einer Mikrometerschraube messen zu können. Die mit dieser Verlängerung verbundene Abnahme der Dichte ist zu klein, um sie mit dem verwendeten Auftriebsverfahren bestimmen zu können. Die Änderung liegt unterhalb des Messfehlers der Waage (Änderungen im Bereich von zehntausendstel Gramm).

Auch alle anderen MMCs zeigen beim ersten Zyklus ein analoges Verhalten: einen Anstieg der Ausdehnung bei ca. 250°C, eine Abflachung bei ca. 350°C und eine relativ lineare Abkühlkurve. Dies ist mit einer makroskopischen Verlängerung der

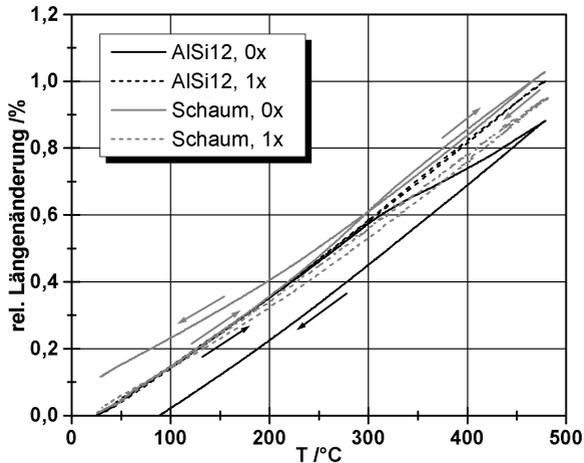


Abbildung 6.15: Vergleich des Ausdehnungsverhaltens von reinem AlSi12 und einem MMC auf Schaumkeramikbasis mit 5 Vol-% Al_2O_3 als Verstärkung

Probe verbunden. Bei allen weiteren Zyklen liegt eine Hysterese vor, wobei die Abkühlkurve leicht oberhalb des Nullpunktes endet. Die weiteren Kurven haben einen ähnlichen Verlauf und zeigen teilweise mit steigender Zyklenzahl eine Erweiterung der Hysterese (Abbildung 6.16). Dies deutet auf eine zunehmende Schädigung in der Mikrostruktur hin, die jedoch bei Gefügeanalysen nicht beobachtet werden konnte.

Wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben, kann aus den Kurvenverläufen der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden. Zur Beschreibung und Analyse des Materialverhaltens (insbesondere des ersten Aufheizens) wurde dieser abschnittsweise für drei Temperaturintervalle aus der mittleren (technischen) Steigung in diesen Intervallen berechnet: 30°C - 200°C , 200°C - 350°C sowie 350°C - 470°C . Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Dabei wurde für alle MMC-Varianten zwischen dem Gusszustand (0x zyklert) und nach einer Aufheizung auf 470°C (1x zyklert) unterschieden, um Auswirkungen der Temperaturbehandlung zu erkennen.

Erwartungsgemäß zeigt die dargestellte Preform-Variante praktisch das gleiche Ausdehnungsverhalten wie dichtes Al_2O_3 . Die verschiedenen geprüften Freeze-Casting-

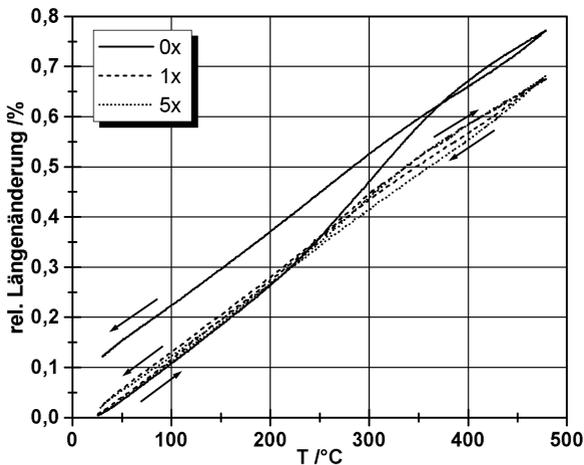


Abbildung 6.16: Ausdehnungsverhalten eines MMCs mit Preform auf Kartoffelstärkebasis bei mehrfacher Zyklisierung; Zunahme der Hysterese bei mehreren Zyklen

MMCs verhalten sich unterschiedlich, wobei insbesondere der Ausdehnungskoeffizient für die FC22m50-Variante in beiden Zyklen sehr hohe Werte annimmt, die deutlich über denen von Porenbildner-MMCs mit ähnlichem Keramikanteil liegen. Die anderen Freeze-Casting-MMCs fallen weniger aus der Reihe. Auffällig bei fast allen MMCs sind insbesondere die beim ersten Zyklus auftretenden Peaks im Temperaturintervall von 200°C-350°C. Diese waren auch in den Längenänderungskurven deutlich sichtbar. Sie reduzieren sich bei weiteren Zyklen. Bis auf zwei Ausnahmen auf Freeze-Casting-Basis ist der Ausdehnungskoeffizient nach der Thermozyklisierung geringer als im Gusszustand. Dies könnte bei diesen auf eine Schädigung des Materials beim Aufheizen hindeuten. Insgesamt ist eine abnehmende Tendenz des Ausdehnungskoeffizienten mit zunehmendem Keramikanteil erkennbar, was im Folgenden verdeutlicht wird.

Abbildung 6.18(a) zeigt Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall von 30°C-200°C in Abhängigkeit des Keramikanteils und der Preform-Mikrostruktur, Abbildung 6.18(b) die entsprechenden Werte für den Bereich zwischen 350°C und 470°C. In beiden Fällen sind die Werte für zyklisierte Proben aufgetragen. Als gestrichelte Linien sind die berechneten Werte für Serien- und Parallelschaltung nach

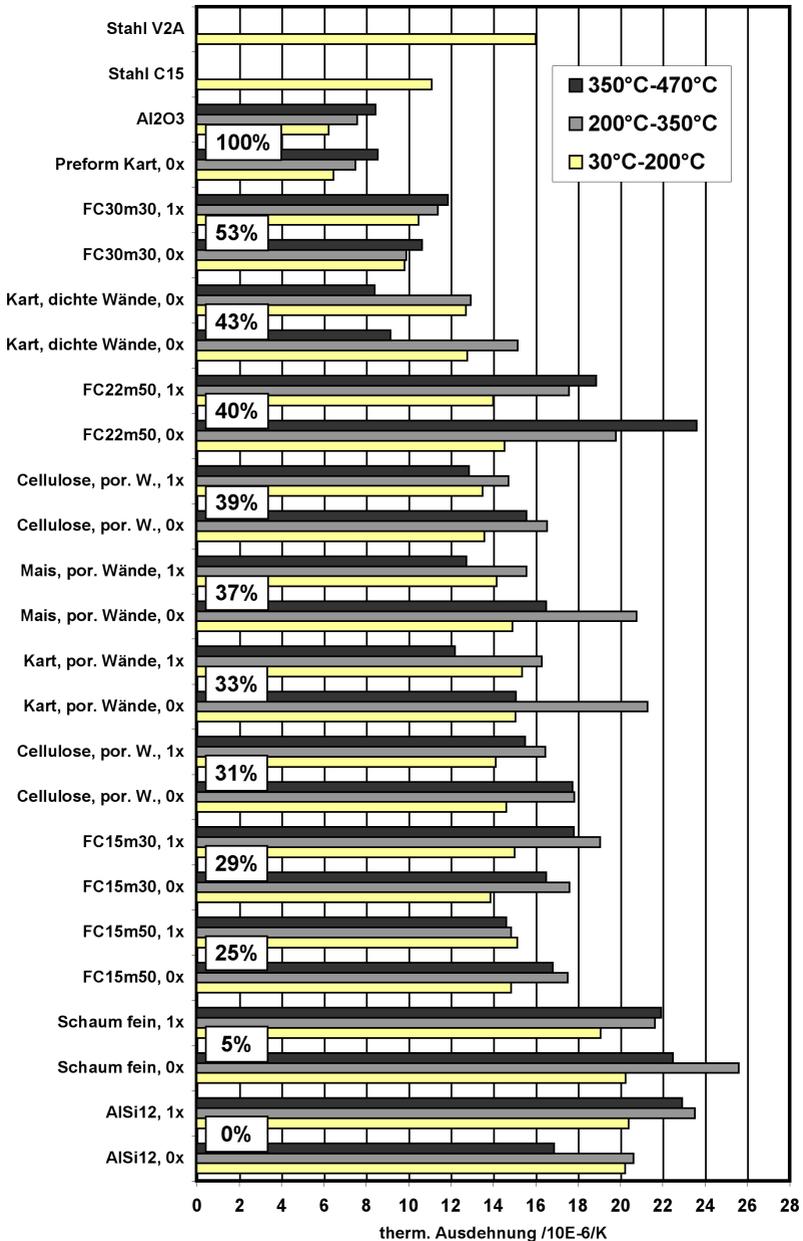


Abbildung 6.17: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Stählen, den Ausgangsstoffen sowie von MMCs mit verschiedenen Preformmikrostrukturen und Keramikanteilen in drei Temperaturintervallen, ohne (0x) und mit (1x) Thermozyklierung bis 470°C

den Gleichungen 6.1 und 6.2 eingezeichnet, wobei in den Gleichungen die Elastizitätsmodule E durch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α ersetzt wurden. Für das niedrigere Temperaturintervall liegen alle Werte innerhalb des von den Mischungsregeln vorgegebenen Bereichs und die Werte sinken mit zunehmendem Keramikanteil. Es ist keine klare Tendenz zwischen Ausdehnungskoeffizient und Preform-Mikrostruktur erkennbar.

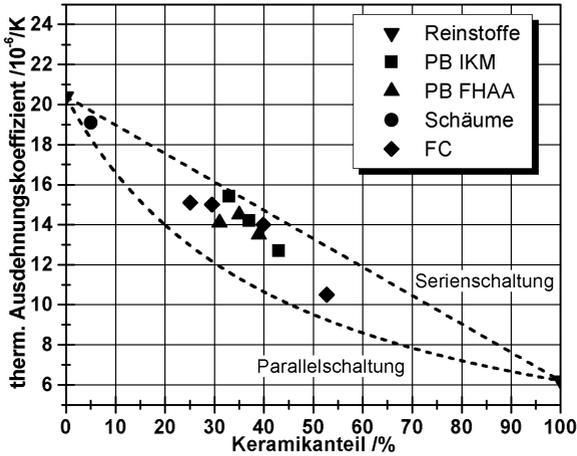
Für das Hochtemperaturintervall zwischen 350°C und 470°C verschiebt sich der Mischungsbereich nach oben, da die Ausdehnungskoeffizienten der Ausgangsstoffe steigen. Für die MMCs auf Porenbildnerpreform-Basis ist erkennbar, dass für die Varianten mit einer hohen Preformfestigkeit (d.h. die auf Basis des feinen Al_2O_3 als auch die Varianten der FH Aalen mit einem höheren Keramikanteil) die Ausdehnung der keramischen Komponente dominiert und der Verbund sich weniger ausdehnt als im Niedertemperaturbereich, obwohl die Ausdehnung der einzelnen Komponenten steigt. Dabei unterschreitet der Ausdehnungskoeffizient einiger Varianten sogar die Kurve für die Parallelschaltung.

Für die sehr weiche Porenbildner-Preform mit nur 31% Keramikanteil sowie die meisten Freeze-Casting-Varianten steigt der Ausdehnungskoeffizient bei den erhöhten Temperaturen. Insbesondere die FC22m50-Probe mit einem Keramikanteil von 40% steigt stark an und liegt sogar oberhalb der berechneten Serienschaltung. Der MMC auf Schaumkeramikbasis hat mit 5% nur einen sehr geringen Keramikanteil und wird klar durch den Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten des AISi12 dominiert, wobei die relative Lage innerhalb des Mischungsbereichs nahezu gleich bleibt und sich nur leicht nach oben verschiebt.

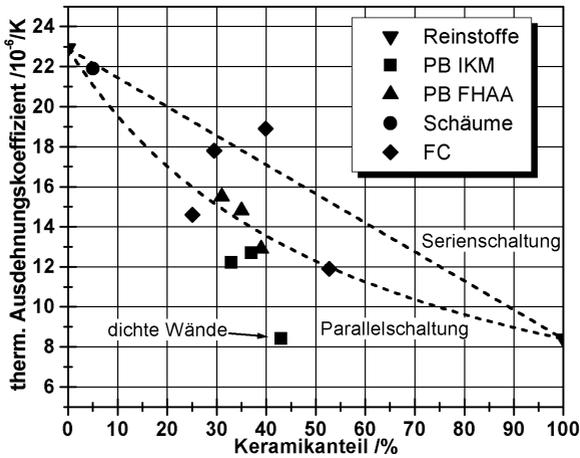
Insgesamt ist die Streuung der Werte deutlich größer als im Niedertemperaturbereich und der Einfluss der Preform-Mikrostruktur wird größer als der Einfluss des Keramikanteils. Selbst die einfachen Mischungsregeln auf Basis von Serien- und Parallelschaltung reichen nicht mehr, um das Verbundverhalten abzuschätzen.

6.5 Elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 6.19 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand einiger MMC-Varianten. Mit zunehmendem Anteil an isolierender Keramikphase steigt dieser erwartungsgemäß an, wobei jedoch keine Abhängigkeit der Makroporenstruktur erkennbar ist. Allerdings hat die Mikrostruktur der Porenwände einen großen Einfluss. Sind diese dicht gesinter, steigt der Widerstand im Vergleich zu infiltrierten Wän-



(a) 30°C-200°C



(b) 350°C-470°C

Abbildung 6.18: Thermische Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit des Keramikanteils und der Preform-Mikrostruktur für zwei Temperaturintervalle (thermozyklierte Proben); gestrichelte Linien: berechnete Werte nach Mischungsregeln für Serien-/ Parallelschaltung.

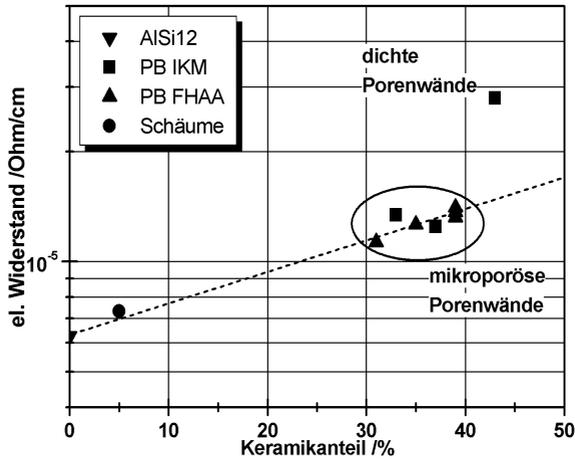


Abbildung 6.19: Elektrischer Widerstand der MMCs in Abhängigkeit des Keramikanteils und der Preform-Mikrostruktur

den stark an.

7 Diskussion MMCs

7.1 Gefügeausbildung

7.1.1 Gasdruckinfiltration

Die Gasdruckinfiltration hat sich mit den gegebenen experimentellen Möglichkeiten als unpraktisch erwiesen. Abgesehen von lösbaren Problemen wie Gasdurchbrüchen und Anhaftung der erstarrenden Schmelze an den Tiegelwänden erscheint die Lunkerbildung in der Preform bei ungerichteter Erstarrung mit einem fixen Versuchsaufbau nicht vermeidbar. Mit speziell für eine Gasdruckinfiltration entwickelten Öfen mit beweglichen Einbauten, mit denen die Probe nach der Infiltration aus der Schmelze gehoben werden kann, konnten jedoch bessere Ergebnisse erzielt werden [107]. Ferner kann bei Gasdruckinfiltration mit höheren Temperaturen gearbeitet werden, die beim Squeeze-Casting und Druckguss nicht mehr zugänglich sind. Somit werden auch Verbunde mit Metallen mit deutlich höheren Schmelzpunkten möglich. Jedoch ist der Prozess in allen Fällen teuer und langsam und scheint für die meisten Serienfertigungen ungeeignet.

7.1.2 Squeeze-Casting

Die Infiltration durch direktes Squeeze-Casting hat sich als praktikabel erwiesen. Es konnten ausreichende MMC-Platten für umfangreiche mechanische und noch laufende thermomechanische Untersuchungen bereitgestellt werden. Die Lunkerproblematik konnte nicht vollständig eliminiert werden, scheint jedoch bei optimierter Prozessführung kein unlösbares Problem darzustellen. Durch die Instrumentierung der Gießpresse können zusätzliche Informationen über das Benetzungs- und Infiltrationsverhalten gewonnen werden, die mit einer Gasdruckinfiltration in der Heißisostatpresse nicht zur Verfügung stehen.

Alle untersuchten Preforms konnten vollständig infiltriert werden, wobei nur bei sehr weichen Varianten eine gewisse Deformation und Kompression unter dem kapillaren Eintrittsdruck stattfindet. Wie die Mikrostrukturanalyse und die in Kapitel

7.5 diskutierte elektrische Leitfähigkeit gezeigt haben, sind auch die Mikroporen in den Porenwänden vollständig infiltriert. Dies entspricht den Erwartungen nach Kapitel 2.2.2, wo in Abbildung 2.8 für einen Infiltrationsdruck von 100 MPa eine Infiltration von Poren bis zu ca. 10 nm vorhergesagt wird. Die Mikroporen selbst liegen nach den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie in Abbildung 4.22 jedoch mindestens eine Größenordnung darüber.

7.2 Mechanische Eigenschaften

Wie aus den Kurven der Zugversuche in Abbildung 6.13 ersichtlich, liegt auch bei den hier untersuchten hohen Metallgehalten ein Spröbruchverhalten vor. Dies gilt selbst für Biegebruchversuche an den MMCs mit Schaumkeramikpreforms und nur 5% Keramikanteil. Somit sind wie bei keramischen Werkstoffen Defekte in der Mikrostruktur und die Bruchzähigkeit ausschlaggebend für die gemessenen Festigkeiten.

7.2.1 Porenstruktur und Metall-Keramik-Grenzfläche

Die Ergebnisse zum Bruchverhalten zeigen deutlich, dass sowohl die Morphologie der Makroporen als auch die Mikrostruktur der Porenwände einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und insbesondere die Bruchzähigkeit haben, während der Metallanteil von sekundärer Bedeutung ist. Viel wichtiger ist, welcher Anteil des Metalls wirklich zur Verstärkung z.B. durch Rissüberbrückung beiträgt. Vergleicht man die erzielten K_{Ic} -Werte mit Literaturangaben, so wurden z.B. für MMCs auf der Basis porös gesinterter grober Pulver ohne Porenbildner mit einem Keramikanteil von 65% [7] höhere Werte erzielt, als bei den hier vorliegenden Verbunden mit Keramikanteilen von 35% (wobei reines Aluminium und nicht das hier verwendete AlSi12 zum Einsatz kam, welches wesentlich duktiler ist und eine fünfmal so hohe Bruchdehnung besitzt [83]). Neben der Makroporenform kommt der Grenzfläche zwischen den Phasen eine entscheidende Bedeutung zu, um zu beurteilen, wie effektiv die Verstärkung ist.

Die beobachteten Ablösungen an der AlSi12-Al₂O₃ Grenzfläche bei dicht gesinterten, also relativ glatten Al₂O₃-Oberflächen, sowohl unter mechanischer Beanspruchung als auch durch Thermospannungen beim Abkühlen zeigen, dass diese Grenzfläche nicht besonders stark ist. Ist sie zu schwach, kommt es schon bei ge-

ringen Lasten oder durch Thermospannungen zu einer Ablösung, und die metallische Phase kann nur wenig zu einer Erhöhung der Festigkeit und Bruchzähigkeit beitragen. Betrachtet man z.B. das aus der Pore herausgelöste Aluminium in Abbildung 6.8(b), so haben praktisch nur die aufgebrochenen Verbindungen durch die Porenfenster zu den Nachbarporen zur Rissüberbrückung beigetragen. Der Rest des Metalls hätte bis auf die zur Ablösung von den Wänden notwendige Energie auch eine Pore sein können. Im Gegensatz dazu hatte z.B. das gesamte AlSi12 in der Cellulosepore in Abbildung 6.2(c) einen Beitrag zur Rissüberbrückung geleistet.

Die spezifische Grenzflächenfestigkeit ist bei gegebener Schmelztemperatur und ohne reaktive Legierungszusätze oder Preforms (eventuell auch durch deren Beschichtung) als konstant anzusehen. Der Verbund zwischen den Makroligamenten und den Porenwänden kann somit nur durch eine Vergrößerung der Grenzfläche (z.B. erhöhte Oberflächenrauigkeit) und durch eine formschlüssige Verbindung durch infiltrierte Mikroporen in den Porenwänden erfolgen. Das Metall in diesen kann selbst zur Verfestigung beitragen, wobei bei zu engen Porenkanälen die geometrische Einengung eine plastische Verformung verhindert. Dies kann neben den gestreckten Makroporen und den fehlenden Keramikagglomeraten in Stärkeporen die höheren K_{Ic} -Werte bei Verwendung des groben Pulvers im Vergleich zum feinen Al_2O_3 mit porösen Wänden erklären.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Empfehlung für Anwendungsfälle mit hoher mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur ein Gefüge mit mikroporösen Wänden einzusetzen, bei denen die Makroporen hauptsächlich zur homogenen Infiltration mit geringem Infiltrationswiderstand beitragen. Dabei scheinen die sich aus dem feinen Al_2O_3 ergebenden Mikroporen zu klein zu sein, um substantiell zur Erhöhung der Bruchzähigkeit beizutragen und somit gröbere Mikroporen empfehlenswert sind. Für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen, bei denen die Metallphase erweicht, ist jedoch anhand der Beobachtungen zum thermischen Ausdehnungsverhalten zu erwarten, dass die weiche Preform kein ausreichendes Stützgerüst bietet und die Warmfestigkeiten und die Kriechbeständigkeit bei dieser Preformmikrostruktur nur sehr gering sind. Dabei ist von der Herstellungsseite allerdings zu beachten, dass diese Preforms nur über sehr geringe Festigkeiten verfügen und eventuell nicht mit Druckgussverfahren infiltrierbar sind, und sie auch beim weniger anspruchsvollen Squeeze-Casting durch den kapillaren Eintrittsdruck deformiert werden können. Die Infiltrierbarkeit könnte durch eine Verwendung des Freeze-Casting-Verfahrens verbessert werden, wobei für sehr niedrige Keramikan-

teile unter 35% ohne zusätzliche Binderphasen die Festigkeiten vermutlich für eine Handhabung zu gering sein werden.

7.2.2 Freeze-Casting-Varianten

Für die anisotropen Gefüge mit Freeze-Casting-Preforms ist die Situation sehr komplex. In Richtungen senkrecht zu den Lamellen ist ein Rissfortschritt stark behindert, während parallel dazu besonders bei den bisher untersuchten Wand-Mikrostrukturen eine Delamination der Grenzfläche ausreicht, um einen Riss voranzutreiben. Wie sich gezeigt hat, kann diese bereits durch die Schwindung bei der Schmelzerstarrung sowie die Spannungen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen ausgelöst werden. Es gibt jedoch einige Möglichkeiten, wie in zukünftigen Arbeiten auf diesem sehr unerforschten Gebiet diese Probleme zumindest gemindert werden können. Durch ein besseres Verständnis der Processing-Parameter und ihren Einfluss auf die Gefügeausbildung kann dieses in Grenzen an die Beanspruchung angepasst werden. Viele Möglichkeiten der Beeinflussung des Kristallwachstums, wie z.B. die Zugabe von Keimen, Cryoprotectoren oder Stoffen, die gezielt das Wachstum von Kristallflächen behindern, wurden bisher noch nicht untersucht.

Prinzipiell erscheint es günstig, die Kolonidimensionen möglichst zu verkleinern oder idealerweise diese gezielt z.B. durch eine Strukturierung der gekühlten Oberfläche auszurichten. Weiterhin kann der Streckungsgrad der Porenkanalquerschnitte verringert oder die Grenzfläche beispielsweise durch infiltrierbare Mikroporosität oder eine reaktive Beschichtungen gestärkt werden. Ferner können bessere Verbindung der Porenkanäle untereinander geschaffen werden, so dass eine rein flächige Delamination nicht mehr ausreicht, um einen Riss voranzutreiben. Eine Verkleinerung der Koloniengröße würde hier helfen, da in den Bereichen, in denen unterschiedliche Kolonien aufeinandertreffen, teilweise ein stärkeres, dreidimensionales Durchdringungsgefüge vorliegt, wie z.B. in Abbildung 4.14(a) auf Seite 54 erkennbar ist. Sehr vielversprechend erscheint in dieser Hinsicht auch eine Kombination mit dem Porenbildnerverfahren, d.h. Porenbildner, die einen größeren Durchmesser als die Wandstärke der Porenkanäle haben mit einzufrieren und durch ein Ausbrennen Fenster zwischen den Kanälen zu schaffen. Da die Preforms zumindest unter Druckbeanspruchung hauptsächlich an den Enden der Linsen aufbrechen und die eigentlichen Porenwände nur wenig beansprucht werden, sollte

dies mit keiner allzustarken Festigkeitsreduzierung verbunden sein und die Infiltrierbarkeit fördern.

7.3 Elastische Eigenschaften

Die neu eingeführte Methode zur Bestimmung der Resonanzfrequenzen auf der Basis einer einfachen und günstigen PC-Lösung hat sich sehr gut bewährt. Bei Kosten von ca. 100 Euro für Soundkarte, Mikrofon und Software und einem vorhandenen Standard-PC stehen mehr Informationen über das Materialverhalten zur Verfügung als mit dem vorher verwendeten Grindosonic-Gerät für ca. 10.000 Euro. Natürlich darf man die Aussagekraft des dynamischen Elastizitätsmoduls (insbesondere bei Verbundwerkstoffen) nicht überbewerten. Mit geringem Aufwand können jedoch zusätzliche Informationen über das Material gewonnen werden, insbesondere wenn Standard-Biegebruchstäbchen zur Verfügung stehen und für die Elastizitätsmodulmessung verwendet werden. Allerdings ist mit diesen der Schubmodul nicht zugänglich, dessen Messung mit flacheren Geometrien möglich ist.

Die gemessenen Elastizitätsmodule zeigten für die Porenbildner-Preforms keine Abhängigkeit von deren Makroporenmorphologie und Porenwandmikrostruktur. Dies gilt zumindest für die dynamischen Messungen bei Raumtemperatur, bei denen es nach den Ergebnissen hauptsächlich auf den Keramikanteil ankommt, und nicht wie steif das keramische Gerüst ist.

Auch die Schaumkeramik-Preform zeigte nur eine Steigerung von ca. 5% (was dem Keramikanteil entspricht), wobei nach [36, 108] erwartet wurde, dass die zusammenhängende Schaumstruktur eine überproportionale Versteifung bewirkt, was sich leider nicht bestätigt hat. Somit macht eine Verwendung der bisher vorliegenden Schaumpreforms keinen Sinn. Der Keramikanteil müsste dafür mindestens verdoppelt werden, ohne zu viele geschlossene Poren zu erzeugen. Bei gröberen Schaumstrukturen ist dies problemlos möglich, wobei dabei für viele Anwendungen die Zellgröße und somit die unverstärkten Bereiche eventuell zu groß werden. Die Werte der MMCs mit Freeze-Casting-Preforms lagen etwas unter den Porenbildner-Varianten und zeigten eine größere Streuung der experimentellen Werte. Dafür gibt es zwei Gründe: zum einen kann es durch die hohen Spannungen beim Abkühlen zu Delamination der Metallphase in einigen Porenkanälen gekommen sein, so dass schon eine Schädigung vorliegt. Zum anderen ist die Situation durch das besondere Gefüge deutlich komplexer als bei isotropen Porenbildner-Varianten.

Dabei gibt es nicht nur die Anisotropie in Richtung des Eiskristallwachstums und senkrecht dazu, sondern zusätzlich noch die Anisotropie durch die Kolonienanordnungen der linsenförmigen Porenkanäle. In Richtung der Lamellen innerhalb einer Kolonie sowie entlang der Porenkanäle (also in Richtung des Kristallwachstums) besteht für Eigenschaften wie Elastizitätsmodul und thermischer Ausdehnungskoeffizient praktisch eine Parallelschaltung, während senkrecht zu den Lamellen in einer Kolonie eine nahezu perfekte Serienschaltung mit entsprechenden Unterschieden in den Verbundeigenschaften besteht. Dies ist, wie in Kapitel 7.4 diskutiert, insbesondere für Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten relevant. Für ausreichend große Probengeometrien sollte sich die Anisotropie durch die verschiedenen Kolonienorientierungen makroskopisch ausgleichen, wobei mikroskopisch immer noch Unterschiede bestehen. Allerdings sind bei Kolonienabmessungen in Größenordnungen bis hin zu Millimetern diese Voraussetzungen bei den geprüften Biegebruchstäbchen nicht gegeben, so dass sich, je nach Kolonienanordnung, in den Stäbchen Unterschiede untereinander ergeben können. Für ein grundlegendes Materialverständnis wäre es daher wünschenswert, gezielte Untersuchungen zu den Eigenschaften an Einzelkolonien durchzuführen.

Insgesamt lagen bei den dynamischen Messungen alle Werte innerhalb der Bereiche für Serien- und Parallelschaltung. Diese Grenzen sind relativ weit gefasst und eignen sich nur für eine grobe Vorhersage des Materialverhaltens. Allerdings lagen alle Werte zwischen Mittelwert und der Linie für Parallelschaltung, so dass das Intervall halbiert wurde. Es ist wahrscheinlich, dass ähnliche Materialien diesem Verhalten folgen und auch in diesen Bereich fallen. Für exaktere Voraussagen existieren eine ganze Reihe von Modellen, um die elastischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen zu berechnen. Eine vergleichende Evaluation unter Verwendung der hier vorliegenden Ergebnisse mit Porenbildner- und Schaumpreforms sowie einiger anderer MMCs mit deutlich abweichenden Keramikanteilen wurde in [109] durchgeführt und veröffentlicht.

Es ist wichtig zu beachten (insbesondere für eine potentielle Bauteilauslegung), dass die dynamischen Elastizitätsmodule praktisch nur für den lastfreien Zustand gelten und die Spannungs-Dehnungskurve des Verbundwerkstoffs schon bei vergleichsweise geringen Lasten vom linearen Verlauf abweicht. Dies ist typisch für MMCs [2, 110], da in diesen sehr komplexe Eigenspannungszustände in den Phasen herrschen. Im Mittel steht die Metallphase aufgrund der normalerweise höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter Zugspannung, während die Keramik-

phase unter Druckspannung steht. Wie sich in den Kurven der Zugversuche zeigt, sind substantielle Werkstoffbereiche unter solch hohen Zugspannungen, dass sie nahe an der Fließgrenze des AlSi12 liegen und sich bei schon geringen zusätzlichen Spannungen durch äußere Deformation plastisch verformen. Aufgrund der Ergebnisse zum thermischen Ausdehnungsverhalten ist dabei zu erwarten, dass sich der Werkstoff nach einer Wärmebehandlung anders verhalten wird, da bei dieser Spannungsspitzen abgebaut werden. Ferner ist anhand des Vergleichs der beiden Kurven in Abbildung 6.13 zu erwarten, dass die Preform-Struktur für das Verformungsverhalten unter Last und bei erhöhten Temperaturen eine wichtigere Rolle spielt als bei den dynamischen Messungen. Das stabilere Keramikgerüst wie das der gezeigten Kartoffelstärke-Variante aus feinem Al_2O_3 -Pulver zeigt bei zunehmender Dehnungen eine höhere Steifigkeit als das auf Basis der weichen Cellulose-Preform aus grobem Al_2O_3 . Bei erhöhten Temperaturen, bei denen die AlSi12-Phase (wie aus den Kurven der thermischen Ausdehnung ersichtlich) erweicht, wird dieser Effekt vermutlich noch wichtiger sein.

7.4 Thermische Ausdehnung und Thermospannungen

Das Werkstoffverhalten beim ersten Aufheizzyklus deutet in Analogie zu den oben diskutierten Spannungs-Dehnungskurven darauf hin, dass die Aluminiumphase im Mittel unter hohen Zugspannungen steht. Dies ist einerseits durch die Volumenabnahme bei der Schmelzerstarrung begründet, die nach Porenabschluss nicht mehr durch Nachspeisung von zusätzlicher Schmelze ausgeglichen werden kann und die für die beobachteten Lunker verantwortlich ist. Zum anderen ist es der große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der für das AlSi12 mehr als dreimal so groß ist wie für das Al_2O_3 und folglich bei der Abkühlung wesentlich mehr schwindet. Wie aus den Ausdehnungskurven ersichtlich ist, erweicht das Aluminium bei ca. 250°C und die bestehenden Spannungen werden abgebaut. Dies führt zu einer überproportionalen Verlängerung der Probe beim ersten Zyklus. Diese Beobachtungen decken sich mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, z.B. [16, 107, 111]. Die hier beschriebenen Veränderungen im Material sind wichtig, da das Material nach dieser Wärmebehandlung nicht nur ein anderes thermisches Ausdehnungsverhalten hat, sondern der Abbau der Eigenspannungen vermutlich auch zu anderen mechanischen und elastischen Eigenschaften (insbesondere unter Belastung) führen wird. Alle hier gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf den

Gusszustand.

Dass die gemessenen Ausdehnungskoeffizienten bei erhöhten Temperaturen nicht mehr durch die einfachen Mischungsregeln abgedeckt werden können, ist nicht verwunderlich. Durch das Erweichen der Metallphase und den hohen Thermospannungen, verbunden mit plastischer Verformung des Metalls auch bei tieferen Temperaturen, ist das Verhalten sehr komplex. Eine analytische Beschreibung auch mit fortgeschritteneren Modellen ist praktisch nicht mehr möglich, wie Untersuchungen hierzu gezeigt haben [107]. Aus dem beobachteten Verhalten kann jedoch abgeleitet werden, dass bei erhöhten Temperaturen die Preformstruktur zunehmend an Bedeutung gewinnt und das Verbundverhalten durch die Keramik dominiert wird. Dies sieht man besonders deutlich in Abbildung 6.18(b) auf Seite 113. Der Verbund mit der Porenbildner-Preform mit dichten Wänden (die auch bei weitem über die höchste Preformfestigkeit verfügt hat) weist fast den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie reines Al_2O_3 , obwohl der Keramikanteil nur 42% beträgt. Daher ist zu vermuten, dass auch andere Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Festigkeit und insbesondere Kriechbeständigkeit bei höheren Temperaturen (oberhalb der Erweichung ab ca. 200°C - 250°C) wesentlich stärker von der Preformstruktur beeinflusst werden als bei Raumtemperatur. Insbesondere die sehr weichen, mikroporösen Strukturen aus grobem Al_2O_3 werden sich hier vermutlich schlechter verhalten als die festeren Gerüste aus feinem Al_2O_3 .

Für potentielle Anwendungen, z.B. im Automobilbereich zeigt ein Vergleich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der MMCs mit den Werten für Stähle in Abbildung 6.17, dass es durch Kombination von Keramikanteil und Mikrostruktur möglich ist, das Verhalten von MMCs an das der Stähle anzupassen und somit bei einer MMC-Stahl-Materialpaarung für Anwendungen bei erhöhter Temperatur auftretende Thermospannungen deutlich zu reduzieren. Dabei ist für Anwendungen im Bereich oberhalb von ca. 250°C eventuell eine vorangehende Glühbehandlung erforderlich, um die Effekte der MMC-Längung beim ersten Temperaturzyklus auszugleichen.

Freeze-Casting-Preforms

Für MMCs mit Freeze-Casting-Preforms ist das thermische Verhalten nochmals komplexer, da —wie schon in Kapitel 7.3 diskutiert— nicht nur eine Anisotropie in Richtung der Porenkanäle, sondern auch noch zwischen unterschiedlich ausge-

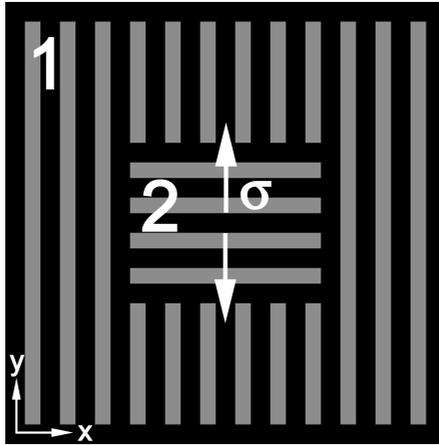


Abbildung 7.1: Modellgefüge für Freeze-Casting-Gefüge mit zwei Kolonien unterschiedlicher Orientierung und anisotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, was zu Spannungen beim Abkühlen aus der Schmelze führt

richteten Kolonien besteht. Dies ist insbesondere bei den derzeitig untersuchten relativ ebenen und schwachen Grenzflächen wichtig, wo schon durch Abkühlen Risse durch Delamination entstehen können. Dieser Zusammenhang sei mit Hilfe von Abbildung 7.1 verdeutlicht. Sie zeigt modellhaft einen Bereich 1 bestehend aus mehreren Kolonien mit einer bevorzugten Orientierung in y-Richtung, in dem ein Bereich 2 mit einer Kolonie mit bevorzugter x-Orientierung liegt.

Die Kolonien haben in x- und y-Richtung unterschiedliche Eigenschaften. Aus den Mischungsregeln für Serien- und Parallelschaltung folgt für die richtungsabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 der Bereiche 1 und 2:

$$\alpha_{1,x} > \alpha_{2,x}$$

$$\alpha_{1,y} < \alpha_{2,y}$$

Bei einer Abkühlung nach der Schmelzerstarrung führt das insbesondere dazu, dass sich der Bereich 2 in y-Richtung stärker zusammenziehen will als der Bereich 1, was im Innern zu Zugspannungen in y-Richtung führt. Diese stehen senkrecht auf der Metall-Keramik-Grenzfläche, was zu einer Delamination entlang der Lamellen

führen kann. Ähnliches kann im Bereich 1 in x-Richtung geschehen. Dabei ist mit einer Spannungskonzentration in der Mitte der Kolonien zu rechnen, was den in Abbildung 6.11 auf Seite 105 beobachteten Rissverlauf bevorzugt durch die Kolonienmitten miterklären könnte.

7.5 Elektrische Leitfähigkeit

Aus den gemessenen elektrischen Widerständen war es nicht möglich, auf die Tortuosität der Porenstruktur zu schließen, da die Methode bei den vorliegenden, meist porösen Porenwänden nicht sensitiv für die Morphologie der Makroporen war. Anders als z.B. bei einer Fluiddurchströmung, die bevorzugt den größten Durchmessern folgt, ist es für den gemessenen elektrischen Strom egal, ob er durch infiltrierte Mikro- oder Makroporen fließt. Somit wird er bei porösen Wänden praktisch nur vom Keramikanteil beeinflusst, nicht aber von der Verteilung.

Andererseits ist dies ein weiteres Zeichen, dass die Mikroporen vollständig metallinfiltriert wurden, da Poren als Nichtleiter im Gefüge wirken würden und somit den Widerstand wie geschlossene Wände erhöhen würden. Der stark erhöhte Wert bei der Probe mit geschlossenen Porenwänden deutet darauf hin, dass für solche Mikrostrukturen mit verschiedenen Makroporen Rückschlüsse auf die Tortuosität möglich sind.

Die Leitfähigkeit von Freeze-Casting basierenden MMCs wurden nicht untersucht. Hier ist jedoch eine extrem starke Anisotropie zu erwarten, die mit der gegebenen Versuchsanordnung und Probengeometrie nicht zugänglich war. Es ist mit einer sehr guten Leitfähigkeit entlang der infiltrierte Porenkanäle und einer sehr schlechten senkrecht dazu zu rechnen. Dies könnte für verschiedene Anwendungen interessant sein, z.B. für die Kontaktierung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, bei denen MMCs eingesetzt werden und bei denen eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit geringer thermischer Ausdehnung gefordert wird. Freeze-Casting-MMCs haben ihre höchste elektrische Leitfähigkeit in der Achse, in der sie erwartungsgemäß die geringste thermische Ausdehnung haben. In beiden Fällen liegt idealisiert eine Parallelschaltung der Eigenschaften vor, wobei das lamellare Gefüge sehr nahe am Modellgefüge von parallelen Platten aus verschiedenen Phasen ist.

8 Zusammenfassung

Preformherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei vollkommen unterschiedliche Verfahren zur Herstellung oxidkeramischer poröser Preforms erarbeitet und eingesetzt:

1. Das Porenbildnerverfahren, bei dem pyrolysierbare Partikel mit dem Keramikpulver vermischt und anschließend ausgebrannt werden, wobei Poren entsprechen der Morphologie im Gefüge verbleiben.
2. Das Replikaverfahren, bei dem die Struktur von Schaumstoffen durch Tränken in keramischen Suspensionen nachgebildet wird.
3. Das sog. Freeze-Casting, bei dem das gerichtete Eiskristallwachstum in wässrigen Suspensionen durch das Anlegen eines Temperaturgradienten zum Erzeugen anisotroper Porenkanäle genutzt wird.

Neben der durch das Herstellungsverfahren erzeugten Makroporenstruktur wurde durch eine Variation der Sintertemperatur und des keramischen Ausgangspulvers zusätzlich die Mikroporenstruktur in den Porenwänden beeinflusst.

Preformcharakterisierung und Bewertung, Infiltrationsmodell

Die Mikrostruktur der Preforms wurde charakterisiert und Korrelationen zu mechanischen Eigenschaften sowie Permeabilität abgeleitet, welches die hauptsächlich relevanten Größen für eine druckunterstützte Schmelzinfiltration sind. Anhand eines einfachen Modells auf Basis einer laminaren Durchströmung erfolgte eine Bewertung der Preformeigenschaften und der Auswirkungen auf die Infiltrierbarkeit mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Mit diesem Modell kann für bestehende Preforms die maximal mögliche Infiltrationsgeschwindigkeit abgeschätzt werden, bzw. bei gegebenen Geschwindigkeiten können geeignete Preforms ausgewählt werden, die der Belastung bei der Druckinfiltration widerstehen. Das Modell wurde in ersten Versuchen weitgehend validiert, wobei Schaumkeramikpreforms durch die geringe Einzelstegfestigkeit bei hohen Schmelzgeschwindigkeiten auf Mikroebene versagen und die vorhergesagten maximalen Geschwindigkeiten für

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der Preform-Herstellungsverfahren und ihre Charakteristika in Bezug auf Infiltrierbarkeit und Processing

	Porenbildner	Replikaschäume	Freeze-Casting
Porosität	0 - 70% ^a	90 - 95% ^b	15 - 85%
Wandstruktur	dicht oder porös	dicht	dicht oder porös ^c
Morphologie	isotrop	isotrop ^d	anisotrop
Permeabilität /m ²	10 ⁻¹⁵ – 10 ⁻¹²	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁸	10 ⁻¹² – 10 ⁻¹⁰
$\sigma \cdot D$ /MPa m ²	10 ⁻¹³ – 5 · 10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹ – 5 · 10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰ – 3 · 10 ⁻⁹
max. $v_{Schmelze}$ nach Modell	ca. 3 cm/s ^e ca. 5 m/s ^f	50 m/s ^g	20-30 m/s ^h
Beeinflussbarkeit Porenstruktur	sehr gut	eingeschränkt	in Grenzen möglich
Prozessreife, Verfügbarkeit	relativ etabliert	kommerziell verfügbar	Entwicklungs- stadium
Hauptproblem	Flaschenhalsporen	sehr geringe Einzelstegfestigkeit	Robustheit, unerforscht

^amax. ca. 60% bei dichten Wänden, Perkolationsschwelle ca. 15 - 30%, hier nur über 50% untersucht

^bniedriger bei groberen Poren (uninteressant für MMCs) oder wenn geschlossene Poren in Kauf genommen werden

^cMikroporöse Wände wurden nicht hergestellt, sind aber in der Literatur bekannt (mit vermutlich sehr schlechten mechanische Eigenschaften bei hohen Porositäten)

^dselbst bei feinsten verfügbaren Schäumen relativ große unverstärkte Bereiche

^egrobes Pulver, ohne Kompression

^ffeines Pulver, dichte Wände

^gtheoretisch, vorher Versagen auf Mikroebene

^hfür sehr dünne Porenwände vorher Versagen auf Mikroebene

diese nicht gültig sind. Die für eine Schmelzinfiltration wichtigsten Eigenschaften der drei Herstellungsverfahren sind vergleichend in Tabelle 8.1 dargestellt.

Preformprocessing und Ausblick

Die Porenbildner- und Replikaverfahren sind weitgehend etabliert, so dass bei diesen nur teilweise neue Erkenntnisse zur Gefügeausbildung gewonnen werden konnten. Insbesondere das Aufquellen von Stärke in Wasser und der damit verbundenen großen Trockenschwindung hat durch das Anhaften von Keramikpartikeln beim Trocknen bis dahin unbekannte Auswirkungen auf die Mikrostruktur und Eigenschaften. Beim relativ unerforschten Freeze-Casting konnten jedoch eine Vielzahl

interessanter neuer Aspekte und Potentiale aufgezeigt werden. Das Verfahren verfügt aufgrund der gerichteten Porenkanäle über die beste Infiltrierbarkeit, wobei die spezielle asymmetrische Mikrostruktur mit ihrer hohen Permeabilität auch für andere Anwendungen wie Filter oder Katalysatorträger sehr gut geeignet ist. Die der Gefügeausbildung zugrundeliegenden Mechanismen konnten identifiziert und Ansätze für weitergehende Forschung auf diesem Gebiet aufgezeigt werden.

Schmelzinfiltration

Für die Schmelzinfiltration wurden drei Verfahren angewand: Gasdruckinfiltration in einer Heißisostatpresse, wobei bei dieser durch die ungerichtete Erstarrung eine starke Lunkerbildung auftrat und die bauraumbegrenzte Probengeometrie nur für Gefügestudien ausreichend war; direktes Squeeze-Casting mit Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von cm/s zur Herstellung von MMC-Platten für mechanische Untersuchungen, sowie mit industriellen Druckgussmaschinen mit Geschwindigkeiten im Bereich von m/s, um zu sehen, welche Preforms diese Belastungen überstehen.

MMC-Eigenschaften

Einige wichtige Auswirkungen der Preformmikrostruktur auf die MMC-Eigenschaften konnten aufgezeigt werden, wobei neben der Makroporenform insbesondere die Metall-Keramik-Grenzfläche bzw. die Mikroporenstruktur der Porenwände eine große Bedeutung hatte. Für hohe K_{Ic} -Werte war es vorteilhaft, wenn diese mikroporös waren. Die Oberfläche bei dicht gesinterten Wänden ist vergleichsweise klein und es kam zu Delaminationen der Al-Einlagerungen (insbesondere bei Freeze-Casting-Preforms), so dass der zur Rissüberbrückung beitragende und somit verstärkend wirkende Metallanteil bei diesen gering war. Anhand der Ergebnisse zum thermischen Ausdehnungsverhalten ist jedoch zu vermuten, dass die Hochtemperatureigenschaften bei mikroporösen und vergleichsweise weichen Preforms schlechter sind. Die Struktur der Preforms hatte nur geringe Auswirkungen auf die dynamischen Elastizitätsmodule, wobei die Spannungs-Dehnungskurven im Zugversuch stark nichtlinear waren und festere Preforms die Steifigkeit des Verbunds unter Last länger aufrecht erhielten. Die Verstärkung durch Schaumkeramikpreforms war zu gering, um anwendungsrelevant zu sein. Die thermische Ausdehnung der MMCs konnte in weiten Bereichen durch Keramikanteil und Preformstruktur eingestellt (und so z.B. an Stahl angepasst) werden, wobei sich das Ausdehnungsverhalten bei einer Thermozyklierung durch den Abbau von Mikrospannungen insbesondere

beim ersten Aufheizen stark änderte. Im Temperaturintervall bis ca. 200°C hatte die Preformstruktur nur geringe Auswirkungen auf das Ausdehnungsverhalten und der Haupteinfluss war der Keramikanteil. Bei höheren Temperaturen, bei denen die Al-Matrix erweichte, dominierte der Keramikeinfluss bei den Preformvarianten mit höherer Festigkeit, wobei wiederum die Mikrostruktur der Porenwände einen entscheidenden Einfluss hatte.

Literaturverzeichnis

- [1] LLOYD, D. J.: *Particle Reinforced aluminium and magnesium matrix composites*. International Materials Reviews, 39:1–23, 1994.
- [2] CLYNE, T.W. und P.J. WITHERS: *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press, Cambridge, 1. Auflage, 1993.
- [3] CLYNE, T.W.: *Metal Matrix Composites: Matrices and Processing*, Kapitel 3.7.12. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology. Pergamon, 2001.
- [4] KNECHTEL, M., H. PRIELIPP, H. MÜLLEJANS, N. CLAUSSEN und J. RÖDEL: *Mechanical properties of Al/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ composites with interpenetrating networks*. Scripta Metallurgica et Materialia, 31:1085–1090, 1994.
- [5] CLARKE, DAVID R.: *Interpenetrating Phase Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 75:739–759, 1992.
- [6] EVANS, A.G.: *Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 73:187–206, 1990.
- [7] PRIELIPP, H., M. KNECHTEL, N. CLAUSSEN, S.K. STREIFFER, H. MÜLLEJANS, M. RÜHLE und J. RÖDEL: *Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks*. Material Science and Engineering, A197:19–30, 1995.
- [8] SKIRL, S., M. HOFFMAN, K. BOWMAN, S. WIEDERHORN und J. RÖDEL: *Thermal expansion behavior and macrostrain of Al₂O₃/Al composites with interpenetrating networks*. Acta Materialica, 46:2493–2499, 1998.
- [9] LENKE L., G. RICHTER und D. ROGOWSKI: *Ceramic Engineering with Preforms for Locally Reinforced Light Metal Components*. 7th Int. Symp. Cer. Mat. and Comp. for Engines, Seiten 383–386, 2001.

- [10] LI, J.G.: *Wetting of Ceramic Materials by Liquid Silicon, Aluminium and Metallic Melts Containing Titanium and Other Reactive Elements: A Review*. Ceramics International, 20:391–412, 1994.
- [11] GARCIA-COROVILLA, C., E. LOUIS und J. NARCISO: *Overview No. 134 - Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals*. Acta Materialia, 47:4461–4479, 1999.
- [12] GHOMASHCHI, M.R. und A. VIKHROV: *Squeeze casting: an overview*. Journal of Materials Processing Technology, 101:1–9, 2000.
- [13] H. KAUFMANN: *Squeeze-Casting und Druckguß: Eigenschaftsvergleich anhand eines Lenkgehäuses*. Giesserei, 82:143–148, 1995.
- [14] LONG, S., O. BEFFORT, G. MORET und P. THEVOZ: *Processing of Al-based MMCs by indirect squeeze infiltration of ceramic preforms on a shot-control high pressure die casting machine*. Aluminium, 76:82–89, 2000.
- [15] ZWERSCHKE, S.P., A. WANNER und E. ARZT: *Evolution of Fiber Fragmentation in a Short-Fiber-Reinforced Metal-Matrix Composite during Tensile Creep Deformation – An Acoustic Emission Study*. Metallurgical and Materials Transactions A, 33:1549–1558, 2002.
- [16] ELOMARI, S., R. BOUKHILI, C. SAN MARCHI, A. MORTENSEN und D.J. LLOYD: *Thermal expansion response of pressure infiltrated SiC/Al metal matrix composites*. Journal of Materials Science, 32:2131–2140, 1997.
- [17] STACEY, M.H.: *Production and characterisation of fibres for metal matrix composites*. Materials Science and Technology, 4:227–230, 1988.
- [18] CHIOU, JENG-MAW und D.D.L. CHUNG: *Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using an acid phosphate binder*. Journal of Materials Science, 28:1435–1446, 1993.
- [19] CUMBERLAND, D.J. und R.J. CRAWFORD: *The Packing of Particles*. Elsevier, Amsterdam, 1. Auflage, 1987.
- [20] EVANS, A.G. und R.M. MCMEEKING: *On the toughening of ceramics by strong reinforcements*. Acta metall., 34:2435–2441, 1986.

- [21] SIGL, L.S., P.A. MATAGA, B.J. DALGLEISH, R.M. MCMEEKING und A.G. EVANS: *On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase*. Acta metall., 36:945–953, 1988.
- [22] THOULESS, M.D.: *A re-examination of the analysis of toughening in brittle matrix composites*. Acta metall., 37:2297–2304, 1989.
- [23] LANGE, F. F., B.V. VELAMAKANNI und A.G. EVANS: *Method for Processing Metal-Reinforced Ceramic Composites*. Journal of the Ceramic Society, 73:388–393, 1990.
- [24] XU, Y. und D.D.L. CHUNG: *Low-volume-fraction particulate preforms for making metal-matrix composites by liquid metal infiltration*. Journal of Materials Science, 33:4707–4709, 1998.
- [25] CORBIN, STEPHEN F., JOYCEE LEE und XIN QIAO: *Influence of Green Formulation and Pyrolyzable Particulates on the Porous Microstructure and Sintering Characteristics of Tape Cast Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 84:41–47, 2001.
- [26] DRÖSCHEL, M.: *Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile*. Dissertation Institut für Keramik im Maschinenbau Universität Karlsruhe, 1998.
- [27] CORBIN, STEPHEN F. und PRASAD S. APTE: *Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates*. Journal of the American Ceramic Society, 82:1693–1701, 1999.
- [28] DAVIS, J.B., A. KRISTOFFERSSON, E. CARLSTRÖM und W.J. CLEGG: *Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers*. Journal of the American Ceramic Society, 83:2369–2374, 2000.
- [29] GALASSI, C., E. RONCARI, C. CAPIANI, G. FABBRI, A. PIANCASTELLI, M. PESELLI und F. SILVANO: *Processing of Porous PZT Materials for Underwater Acoustics*. Ferroelectrics, 268:47–52, 2002.
- [30] MATTERN, A., R. OBERACKER und M.J. HOFFMANN: *Preparation of Interpenetrating Ceramic-Metal-Composites*. Journal of the European Ceramic Society, 24:3399–3408, 2004.

- [31] LOPES, R.A. und A.M. SEGADAES: *Microstructure, permeability and mechanical behaviour of ceramic foams*. Materials Science and Engineering, 209:149–155, 1996.
- [32] DRÖSCHEL, M., M. J. HOFFMANN, R. OBERACKER, H. V. BOTH, W. SCHALLER, Y. Y. YANG und D. MUNZ: *SiC-Ceramics with Tailored Porosity Gradients for Combustion Chambers*. Engineering Ceramics: Multifunctional Properties - New Perspectives, Trans Tech Publications: Key Engineering Materials, 175-176:149–162, 2000.
- [33] MATTERN, A., R. OBERACKER und M.J. HOFFMANN: *Multi-Phase Ceramics by Computer-Controlled Pressure Filtration*. Journal of the European Ceramic Society, 24:3219–3225, 2004.
- [34] MATTERN, A., R. OBERACKER und M.J. HOFFMANN: *Tailored Microstructures by Multi-Component Pressure Filtration*. In: *Proceedings of the 8th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Band 264-268 der Reihe *Key Engineering Materials*, Seiten 169–172, 2004.
- [35] ADLER, J. und G. STANDKE: *Offenzellige Schaumkeramik, Teil 2*. Keramische Zeitschrift, 55:786–792, 2003.
- [36] PENG, H.X., Z. FAN und J.R.G. EVANS: *Novel MMC microstructure prepared by melt infiltration of reticulate ceramic preforms*. Materials Science and Technology, 16:903–907, 2000.
- [37] WEISE, J., W. JUNG und G. STANDKE: *Herstellung von MMC durch Infiltration offenporöser SiC-Keramikstrukturen*. Werkstoffe in der Fertigung, 5, 2002.
- [38] GIBSON, L. J. und M.F. ASHBY: *Cellular Solids*. Cambridge University Press, 2. Auflage, 1997.
- [39] GREEN, D. J. und P. COLOMBO: *Cellular Ceramics: Intriguing Structures, Novel Properties, and Innovative Applications*. MRS Bulletin, 28:296–300, 2003.
- [40] SCHWARTZWALDER, K. und A.V. SOMERS: *Patent US 3090094: Method of Making Porous Ceramic Articles*, 1963.

- [41] SAGGIO-WAYANSKY, J. und C.E. SCOTT: *Processing of Porous Ceramics*. American Ceramic Society Bulletin, 71:1674–1682, 1992.
- [42] P.K.TANTRY, S.N. MISRA und A.L. SHASI MOHAN: *Developmental studies on Porous Alumina Ceramics*. In: ISHIZAKI, K. (Herausgeber): *Ceramic Transactions 31: Porous Materials*, 1993.
- [43] ADLER, J. und G. STANDKE: *Offenzellige Schaumkeramik, Teil 1*. Keramische Zeitschrift, 55:694–703, 2003.
- [44] POWELL, S.J. und J.R.G. EVANS: *The Structure of Ceramic Foams Prepared from Polyurethane- Ceramic Suspensions*. Materials and Manufacturing Processes, 10:757–771, 1995.
- [45] SEPULVEDA: *Gelcasting Foams for Porous Ceramics*. The American Ceramic Society Bulletin, 76:61–65, 1997.
- [46] PENG, H.X., Z. FAN, J.R.G. EVANS und J.J.C. BUSFIELD: *Microstructure of ceramic foams*. Journal of the European Ceramic Society, 20:807–813, 2000.
- [47] BINNER, J.: *Break out the bubbly – new ceramic foams*. Materials World, Seiten 13–15, 2002.
- [48] COLOMBO, P.: *7th Conference of the European Ceramic Society in Key Engineering Materials*. In: TRANS TECH PUBLICATIONS, SWITZERLAND (Herausgeber): *Key Engineering Materials Vols. 206-213*, 2002.
- [49] MOUAZER, R., I. THIJS, S. MULLENS und J. LUYTEN: *SiC Foams Produced by Gel Casting: Syntehsis and Characterization*. Advanced Engineering Materials, 6:340–343, 2004.
- [50] NESBIT, R.A.: *US Patent 2,765,512: Formation of ceramic, etc., articles*, 1956.
- [51] WEAVER, G.Q. und B.G. NELSON: *Patent DE 3211083 C2: Schlicker-Gießverfahren*, 1982.
- [52] WOLFE, J. und G. BRYANT: *Cellular cryobiology: thermodynamics and mechanical effects*. Int. J. Refrigeration, 24:1459–1464, 2001.

- [53] SOFIE, S.W. und F. DOGAN: *Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol*. Journal of the American Ceramic Society, 84:1459–1464, 2001.
- [54] F.DOĞAN und S.W. SOFIE: *Microstructural Control of Complex-Shaped Ceramics Processed by Freeze Casting*. cfi/Ber. DKG, 79:35–38, 2002.
- [55] NAGEL, A.: *Keramische Innovationen im Fahrzeugbau*. Keramische Zeitschrift, 52:406–411, 2000.
- [56] FUKASAWA, T. und M. ANDO: *Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing*. Journal of the American Ceramic Society, 84:230–232, 2001.
- [57] FUKASAWA, T., Z.Y. DENG, M. ANDO, T. OHJI und Y. GOTO: *Pore Structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process*. Journal of Materials Science, 36:2523–2527, 2001.
- [58] 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, 85:2151–2155, 2002.
- [59] STATHAM, M.J., F. HAMMETT, B. HARRIS und R.G. COOKE: *Net-Shape Manufacture of Low-Cost Ceramic Shapes by Freeze-Gelation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13:171–175, 1998.
- [60] KOCH, D., L. 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, 26:149–152, 2003.
- [61] OETJEN, G. W.: *Gefriertrocknen*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1997.
- [62] JENNINGS, T.A.: *Lyophilization: Introduction and Basic Principles*. CRC Press, Boca Raton, 1. Auflage, 1999.
- [63] KRAMER, M.: *Innovatives Einfrierverfahren zur Minimierung der Prozesszeit von Gefriertrocknungszyklen*. Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999.

- [64] ATKINS, PETER W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1990.
- [65] WOLFE, J., G. BRYANT und K.L. KOSTER: *What is Unfreezable Water; How Unfreezable is it and How Much is There*. *CryoLetters*, 23:157–166, 2002.
- [66] LI, J.G.: *Wettability of alumina by molten aluminium*. *Rare Metals*, 10:255–261, 1991.
- [67] WEURIACH, D.A.: *A reappraisal of wetting in the system Al-Al₂O₃ from 750-1000°C*. In: PASK, J.A. und A.G. EVANS (Herausgeber): *Ceramic Microstructure '86: Role of Interfaces*, Seiten 329–339, New York, 1987. Plenum Press.
- [68] YANG, X.F. und X.M. XI: *Critical wetting angle for spontaneous liquid infiltration into orderly packed fibres or spheres*. *Journal of Materials Science*, 30:5099–5102, 1995.
- [69] SCHAMM, S., R. FEDOU, J.P. ROCHER, J.M. QUENISSET und R. NASLAIN: *The K₂ZrF₆ Wetting Process: Effect of Surface Chemistry on the Ability of a SiC-Fiber Preform to be Impregnated by Aluminium*. *Metallurgical Transactions*, 22 A:2133–2139, 1991.
- [70] ALONSO, A., J. NARCISO, A. PAMIES, C. GARCIA-CORDOVILLA und E. LOUIS: *Effect of K₂ZrF₆ Coatings on Pressure Infiltration of Packed SiC Particulates by Liquid Aluminium*. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29:1559–1564, 1993.
- [71] AGHAJANIAN, M.K., M.A. ROCAZELLA, J.T. BURKE und S.D. KECK: *The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique*. *Journal of Materials Science*, 26:447–454, 1991.
- [72] SRINIVASA RAO, B. und V. JAYARAM: *New technique for pressureless infiltration of Al alloys into Al₂O₃ preforms*. *J. Mater. Res.*, 16:2906–2912, 2001.
- [73] SRINIVASA RAO, B. und V. JAYARAM: *Pressureless infiltration of Al-Mg based alloys into Al₂O₃ preforms: mechanism and phenomenology*. *Acta Materialia*, 49:2373–2385, 2001.

- [74] KAUFMANN, H. und P. SCHULZ: *Filling of continuous fiber preforms during isothermal gas pressure infiltration*. Aluminium, 76:75–79, 2000.
- [75] COUPARD, D., J. GONI und J.F. SYLVAIN: *Fabrication and squeeze casting infiltration of graphite/alumina preforms*. Journal of Materials Science, 34:5307–5313, 1999.
- [76] KAUFMANN, H., R. AUER-KNÖBEL und H.P. DEGISCHER: *Elevated Temperature Properties of Short-fiber Reinforced AlSi9Cu3 Produced by Pressure Die-casting*. Zeitschrift für Metallkunde, 85:241–248, 1994.
- [77] LONG, S., Z. ZHANG und H.M. FLOWER: *Characterization of Liquid Metal Infiltration of a Chopped Fibre Preform Aided by External Pressure — I. Visualization of the Flow Behaviour of Aluminium Melt in a Fibre Preform*. Acta metall. mater., 43:3489–3498, 1995.
- [78] LONG, S., Z. ZHANG und H.M. FLOWER: *Characterization of Liquid Metal Infiltration of a Chopped Fibre Preform Aided by External Pressure — II. Modelling of Liquid Metal Infiltration Process*. Acta metall. mater., 43:3499–3509, 1995.
- [79] LONG, S., Z. ZHANG und H.M. FLOWER: *Characterisation of Liquid Metal Infiltration of a Chopped Fibre Preform Aided by External Pressure — III. Model Validation and Quantification*. Acta mater., 44:4233–4240, 1996.
- [80] LÖFFLER, F. und J. RAASCH: *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Vieweg, 1. Auflage, 1992.
- [81] STAHL, WERNER: *Kurs Fest-Flüssig-Trennung (Skriptum zur Vorlesung)*, 1998.
- [82] KALAZHOKOV, KH. KH., Z. KH. KALAZHOKOV und KH. B. KHOKONOV: *Surface Tension of Pure Aluminum Melt*. Technical Physics, 48:141–142, 2003.
- [83] MONDOLFO, L.F.: *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. Butter Worths, 1. Auflage, 1976.

- [84] MÜLLER, KATRIN: *Möglichkeiten der Gefügebeeinflussung eutektischer und naheutektischer Aluminium-Silizium-Gußlegierungen unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften*. Reihe 5: Grund- und Werkstoffe 424, Fortschrittsberichte VDI, 1996.
- [85] HELLAWELL, A.: *The Growth of Eutectics with Silicon and Germanium*. Proc. Mater. Sci., 15:1–78, 1970.
- [86] OBERACKER, R., A. TRENDLER und A. GEYER: *Optimierter Schlickerdruckguß als Formgebungsverfahren für additivarme Siliziumnitrid-Hochtemperaturwerkstoffe*. In: ZIEGLER, G., H. CHERDRON, W. HERMEL, J. HIRSCH und H. KOLASKA (Herausgeber): *Werkstoffwoche '96: Symposium 6: Werkstoff- und Verfahrenstechnik*, Seiten 551–556, 1997.
- [87] BOTH, H. VON: *Druckfiltration und Eigenschaften von Siliciumcarbid-Suspensionen mit eingelagerten Porenbildnern*. Dissertation am Institut für Keramik im Maschinenbau Universität Karlsruhe, 2000.
- [88] VRIJENHOEK, E.M., S. HONG und M. ELIMELECH: *Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science, 188:115–128, 2001.
- [89] HIDBER, PRIMIN C., THOMAS J. GRAULE und LUDWIG J. GAUCKLER: *Influence of the Dispersant Structure on Properties of Electrostatically Stabilized Aqueous Alumina Suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 17:239–249, 1997.
- [90] DIETRICH, ASTRID und ACHIM NEUBRAND: *Effect of Particle Size and Molecular Weight of Polyethylenimine on Properties of Nanoparticulate Silicon Dispersions*. Journal of the American Ceramic Society, 84:806–812, 2001.
- [91] FREHSEL, M.: *Herstellung und Charakterisierung von Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen auf Basis von Al-infiltrierten Schaumkeramiken*. Diplomarbeit am Institut für Keramik im Maschinenbau Universität Karlsruhe, 2003.

- [92] NAGEL, A., B. HUCHLER, D. STAUDENECKER, G. SCHNEIDER, I. PFEIFER-SCHÄLLER, F. KLEIN, A. MATTERN und A. NEUBRAND: *Keramische Verstärkung von Druckgussbauteilen*. Druckgusspraxis, 4:169–174, 2003.
- [93] NAGEL, A., B. HUCHLER, D. STAUDENECKER, A. MATTERN, A. NEUBRAND, R. WESTERHEIDE und B. THIELICKE: *Herstellung und mechanische Eigenschaften von Preform-MMCs auf Aluminiumbasis*. In: DERGISCHER, H.P. (Herausgeber): *Tagungsband 14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Seiten 85–90. Wiley VCH, 2003.
- [94] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN ENV 1389: Hochleistungskeramik – Keramische Verbundwerkstoffe – Physikalische Eigenschaften – Bestimmung der Dichte und Porosität*, 1994.
- [95] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Din 66 133: Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*, 1993.
- [96] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN ENV 658 Teil 2: Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur – Bestimmung der Druckfestigkeit*, 1993.
- [97] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *Din 51 110: Prüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen - 4-Punkt-Biegeversuch - Statistische Auswerten - Ermittlung der Weibull-Parameter*, 1993.
- [98] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN 30911 Teil 6: Sintermetalle – Sint-Prüfnormen (SPN) – Prüfung der Filtereigenschaften*, 1990.
- [99] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: *ASTM E 1876 - 99: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, 1999.
- [100] DULLIEN, F.A.L.: *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic Press, Inc., San Diego, 2. Auflage, 1992.
- [101] REINSHAGEN, J.: *Rheologie und Druckgussverhalten bimodaler Aluminiumoxid- Suspensionen*. Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe, 1999.

- [102] G. LÖBLICH: *Untersuchung über den Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit und des Temperaturgradienten an der Phasengrenze auf die eutektische Erstarrung*. Doktorarbeit, TU Clausthal, 1976.
- [103] W. KURZ AND P.R. SAHM: *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe : Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von In-situ-Verbundwerkstoffen*. Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage, 1975.
- [104] LIU, Y.C., G.C. YANG, X.F. GUO, J. HUANG und Y.H. ZHOU: *Coupled growth behaviour in the rapidly solidified Ti-Al peritectic alloys*. Journal of Crystal Growth, 222:645–654, 2001.
- [105] RABINOVITCH, M., J.F. STOHR, T. KHAN und H. BIBRING: *Directionally Solidified Composites for Application at High Temperature*, Kapitel VI., Seiten 295–372. Handbook of Composites. Elsevier, 1983.
- [106] BLUMENAUER, HORST und GERHARD PUSCH: *Technische Bruchmechanik*. Deutscher Verlag für Grundstoffchemie, Leipzig, 3. Auflage, 1993.
- [107] SKIRL, S.: *Mechanische Eigenschaften und Thermisches Verhalten von Al_2O_3/Al und Al_2O_3/Ni_3Al Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge*. Reihe 5: Grund- und Werkstoffe 536, Fortschrittsberichte VDI, 1998.
- [108] FAN, Z., P. TSAKIROPOULOS und A.P. MIDOWNIK: *Prediction of Young's modulus of particulate two phase composites*. Materials Science and Technology, 8:922–929, 1992.
- [109] MOON, R. J., M. TILBROOK, M. HOFFMAN und A. NEUBRAND: *Al- Al_2O_3 Composites with Interpenetrating Network Structures: Composite Modulus Estimation*. accepted for publication in: Journal of the American Ceramic Society, 2004.
- [110] MCDANELS, D.L.: *Analysis of Stress-Strain, Fracture, and Ductility Behaviour of Aluminium Matrix Composites Containing Discontinuous Silicon Carbide Reinforcements*. Metallurgical Transactions A, 16:1105–1115, 1985.

- [111] BALCH, D.K., T.J. FITZGERALD, V.J. MICHAUD, A. MORTENSEN, Y.L. SHEN und S. SURESH: *Thermal Expansion of Metals Reinforced with Ceramic Particles and Microcellular Foams*. Metallurgical and Materials Transactions A, 27:3700–3717, 1996.

Lebenslauf

Name Andreas Mattern
geboren am 4. September 1973 in Ludwigshafen am Rhein
Nationalität deutsch
Familienstand verheiratet

Schulausbildung

1980-1984 Langgewann-Grundschule Ludwigshafen
1984-1993 Abitur am Max-Planck-Gymnasium Ludwigshafen

Wehrdienst

1993-1994 Luftwaffe in Budel (Niederlande), Heubach und Karlsruhe

Akademische Ausbildung

1994-2000 Studium der Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH)
1999-2000 Diplomarbeit am Institut für Keramik im Maschinenbau
Festigkeit und Risszähigkeit von schlickergegossenen
Al₂O₃-Grünkörpern mit unterschiedlichen Restfeuchtegehalten
2000-2004 Promotion am Institut für Keramik im Maschinenbau

Berufstätigkeit

1995-1999 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für
Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
1998-1999 Freiberuflicher Übersetzer technischer Patente
2000-2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik
im Maschinenbau
2002-2004 Gewerbebetrieb: Andreas Mattern - Computer:
Beratung, Verkauf, Service
seit 2004 Wissenschaftler bei der Robert Bosch GmbH (Gerlingen)