

Verwendung von Kapillarsuspensionen als Precursor für die Herstellung hochporöser Sinterwerkstoffe

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Jens Dittmann
aus Hangard bei Neunkirchen / Saar

Referent: Prof. Dr. Norbert Willenbacher
Korreferent: Prof. Dr. Michael Hoffmann
Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT, ehemals Universität Karlsruhe (TH)), im Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, in der Arbeitsgruppe Angewandte Mechanik von November 2010 bis April 2014 angefertigt.

Großer Dank gilt meinem Doktorvater und Erstgutachter Prof. Dr. Norbert Willenbacher, der mir über die gesamte Zeit großes Vertrauen entgegen gebracht hat. Dies hat sehr zum produktiven und kreativen Arbeiten beigetragen. In vielen Diskussionen wurden die Ergebnisse konstruktiv erörtert, Praxis und Theorie zusammengeführt, was mir immer sehr viel Freude bereitet hat. Auch möchte ich Prof. Dr. Michael Hoffmann von Institut für angewandte Materialien des KIT für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Gern denke ich an die vielen hilfreichen Diskussionen mit Dr. Claudia Bucharsky und Dr. Günter Schell speziell am Anfang meiner Zeit am KIT zurück und ich bei der einen oder anderen Anlaufschwierigkeit stets ein offenes Ohr vorfand.

Spannend war auch der Transfer von der Grundlagenforschung zum industriellen Prototypenprojekt, wobei ich speziell Dr. Iris Kräuter für die Unterstützung bei patentrechtlichen Fragestellungen und Dr. Nico Schultz für die Unterstützung von Industrieseite aus danken möchte.

Vielen Dank auch an Dr. Bernhard Hochstein für die Hilfe bei organisatorischen Fragen, sowie den technischen Mitarbeitern Karsten Sasso, Thomas Lebe, Klaus Hirsch und den studentischen Mitarbeitern, die mich tatkräftig bei der Umsetzung von Konstruktionen und der Durchführung von Messungen unterstützt haben.

Großer Dank gilt meinen Eltern Monika und Ferdinand, meinen Großeltern Herbert und Margot, sowie meiner Liebsten Lilia, die mich jederzeit unterstützt haben und ohne die ich mein Studium und die Promotionszeit nicht in dieser Art und Weise hätte durchziehen können.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird die Formulierung von Kapillarsuspensionen mit einem Dreiphasengrenzwinkel $\theta_{12} < 90^\circ$ und deren Verwendung als Precusormaterial zur Herstellung hochporöser Sinterwerkstoffe betrachtet. Neben der Verfahrensentwicklung wurden Grundlagenuntersuchungen am Pastensystem sowie daraus hergestellter Sinterteile durchgeführt. Am Beispiel eines keramischen Modellsystems ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) werden wesentliche Eigenschaften von Kapillarsuspensionen mittels systematischer Parametervariation evaluiert. Die Umnetztheorie disperser Systeme (fest-flüssig-flüssig) wird auf Kapillarsuspensionen angewendet und als Randbedingung für das Ausbilden einer Kapillarsuspension mit $\theta_{12} < 90^\circ$ eingeführt. Mittels rheologischer Untersuchungen am Pastensystem wird ausführlich auf die scheinbare Fließgrenze σ_y und die Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ eingegangen und anhand von mikrostrukturellen Erkenntnissen auf das makroskopische Verhalten rückgeschlossen. Mittels systematischer Parametervariation hergestellte Kapillarsuspensionen wurden zu Sinterteilen mittels des neu entwickelten Verfahrens weiterverarbeitet. Es wird aufgezeigt wie sich Porosität ϵ und Porengröße x_3^{pore} bzw. die Porengrößenverteilung $q_3(x_3^{\text{pore}})$ gezielt beeinflussen lassen. Des weiteren wird ausführlich auf die mechanischen Eigenschaften der Sinterteile eingegangen. Die Abhängigkeit der Druck- und Biegefestigkeit (σ_c , σ_f), bzw. des E-Moduls von Porosität und Porengröße wird erläutert und das Werkstoffverhalten mit typischen, aus der Literatur bekannten, Modellen beschrieben. Ebenfalls wird aufgezeigt, wie Kapillarsuspensionen geschickt zur Festigkeitssteigerung („tailored engineering“) eingesetzt werden können. Abschließend wurden die Erkenntnisse aus dem keramischen Modellsystem im Rahmen einer Prototypenentwicklung auf Borosilikatglas übertragen, Filtermembranen aus Kapillarsuspensionen hergestellt und gegeneinander getestet.

Abstract

As part of the present dissertation, suitability of capillary suspensions with $\theta_{12} < 90^\circ$ as precursor material for the production of highly porous sintering materials have been tested. In addition to process development, basic investigations at the paste system and at sintered parts were carried out. At a ceramic model system ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) essential stability criteria of capillary suspensions have been evaluated by systematic parameter variation. The rewetting theory of three phase systems was applied on capillary suspensions and introduced as a necessary

boundary condition for the creation of such suspensions with $\theta_{12} < 90^\circ$. Yield stress σ_y and the flow function $\eta(\dot{\gamma})$ of capillary suspensions are investigated by rheological experiments and on the basis of micro structural results the bulk behavior concluded. Capillary suspensions produced by systematic parameter variation subsequent have been processed to sintered parts with the new processing method. It will be shown how porosity ε , pore size x_3^{pore} and the pore size distribution $q_3(x_3^{\text{pore}})$ of sintered parts can be changed systematically. Also the mechanical properties will be discussed in detail. The dependence of compressive (σ_c) and flexural strength (σ_f), respectively the Young's modulus (E) on porosity and pore size will be constituted and the material behavior is described with typical models from literature. Furthermore it will be shown, how capillary suspension can be used for tailored engineering to increase the mechanical strength. Finally, the results from the ceramic model system are transferred to borosilicate glass, filtration membranes from capillary suspensions are produced and benchmarked against each other.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Zielsetzung der Arbeit.....	2
1.2	Poröse Sinterwerkstoffe: Anwendungsfelder und Stand der Technik	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wechselwirkungskräfte in Suspensionen.....	7
2.1.1	Umnetzspannungen	10
2.1.2	Fließgrenze von Kapillarsuspensionen.....	11
2.1.3	Differenzierung zu Pickering Emulsionen und Umbenetzungsagglomeration ..	13
2.2	Kapillarsuspensionen als Precursormaterial poröser Sinterwerkstoffe.....	14
2.2.1	Verfahrensentwicklung.....	15
2.2.2	Auswahl der Stoffsystemkomponenten.....	19
3	Materialien und experimentelle Methoden	21
3.1	Ausgangsmaterialien	21
3.1.1	Feststoffe	21
3.1.2	Hauptphasen	25
3.1.3	Zweitphasen.....	25
3.1.4	Additive	25
3.2	Probenherstellung.....	26
3.2.1	Pastenherstellung	26
3.2.1.1	Standardaufbereitung und Standardaufbereitung mit zusätzlichem Kugelmühlenschritt.....	28
3.2.2	Formgebung und Teilentbindern	29
3.2.3	Thermisches Entbindern und Sintern	32
3.3	Analysemethoden.....	34
3.3.1	Grenzflächenphysikalische Eigenschaften	34
3.3.2	Rheologische Pastencharakterisierung	36
3.3.3	Porosimetrie.....	38
3.3.4	Mikrostrukturanalyse.....	39
3.3.4.1	Porengröße: Line-Intercept-Count-Methode.....	41
3.3.4.2	Flockenstruktur: Moore-Neighbourhood-Algorithmus.....	43
3.3.5	Mechanische Eigenschaften	44
3.3.5.1	Biegefestigkeit und E-Modul	45
3.3.5.2	Druckfestigkeit.....	47
3.3.5.3	Ermittlung der Weibull-Verteilung und Weibull- Parameter	48
3.3.6	Permeabilitätsmesszelle.....	49
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Umnetzvorgänge für $\theta_{12} < 90^\circ$	52
4.2	Rheologische Charakterisierung	55
4.2.1	Zweitphasenanteil und empirisches 3 Zonen Modell für $\theta_{12} < 90^\circ$	55
4.2.2	Partikelgrößeneinfluss	59
4.2.2.1	Mehrmodale Verteilungen	60
4.2.3	Grenzflächenspannung und Tensideinfluss	62

4.3	Mikrostrukturelle Untersuchungen an Sinterteilen	63
4.3.1	Flockenbildung und strukturelle Dimension	64
4.3.2	Porosität, Porengröße und Porengrößenverteilung	68
4.3.3	Korrelation von Pasten- und Sinterteileigenschaften	73
4.3.4	Kinetik von Kapillarsuspensionen	76
4.4	Bruchmechanik	78
4.4.1	Generelles Werkstoffverhalten	78
4.4.2	Abhängigkeit der Festigkeit von Porosität und Porengröße	80
4.4.2.1	Streuung mechanischer Eigenschaften und Bauteilreproduzierbarkeit	81
4.4.3	Werkstoffmodellierung	83
4.4.3.1	Mischphasenmodelle nach Voigt-Reuss	83
4.4.3.2	Das Minimum Solid Area Modell	85
4.4.3.3	Das Nielsen –Modell	88
4.4.3.4	Zelluläre Materialien nach Gibson & Ashby	90
4.4.4	Tailored Engineering mit kapillaren Suspensionen	94
4.5	Prototypenprojekt zur Glasfilterherstellung	99
5	Zusammenfassende Betrachtung und Ausblick	105
5.1	Kapillarsuspensionen mit $\theta_{12} < 90^\circ$	105
5.2	Poröse Sinterwerkstoffe aus kapillaren Suspensionen als Precursormaterial	107
5.3	Weiterführende Untersuchungen	109
6	Symbolverzeichnis	111
7	Quellen	113
8	Anhang	120
8.1	Matlab Programmierung Teil 1: Mechanische Prüfmethode	120
8.1.1	Biegefestigkeit	120
8.1.2	Druckfestigkeit	124
8.2	Matlab Programmierung Teil 2: Porengrößen- und Flockenstrukturanalyse	127
8.2.1	Hauptprogramm	127
8.2.2	Unterprogramm 1	128
8.2.3	Unterprogramm 2	141

1 Einleitung

Die Fließeigenschaften disperser Systeme werden zum einen durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Brown'sche Molekularbewegung und sterische Wechselwirkungen beeinflusst^[1-3]. Zum anderen wirkt sich die Feststoffvolumenkonzentration, Partikelgröße und Partikelform auf die rheologischen Eigenschaften aus^[4]. Aber auch Kapillarkräfte nehmen wesentlichen Einfluss auf die Fließeigenschaften von Suspensionen, was von *Koos & Willenbacher* erstmals gezeigt wurde und in Analogie zu feuchten Schüttgütern betrachtet werden kann^[5-8]. Die Zugfestigkeit feuchter Schüttgüter ist eine Funktion des Sättigungsgrades an Feuchte im Haufwerk. Die Feuchte liegt dann als Zwickelflüssigkeit in den Kapillaren der Schüttung vor und bildet Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln aus. Wie gut oder schlecht die Flüssigkeitsbrücken ausgebildet werden hängt vom Benetzungsverhalten der Flüssigkeit zum Feststoff ab^[9]. Ähnlich verhalten sich kapillare Suspensionen: Kapillarsuspensionen sind dreiphasige Systeme, die aus einer festen und zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen bestehen^[5]. Die in Bezug auf das Gesamtvolumen dominierende Flüssigkeit wird als Hauptphase, die zweite nur in geringer Menge (~ 1%) zugegebene Flüssigkeit wird als Zweitphase bezeichnet. Als Flüssigkeiten werden hier auch Materialien definiert, welche im schmelzflüssigen Zustand (Polymere, Wachse, etc.) verarbeitet werden und bei Raumtemperatur erstarrt vorliegen. Gibt man eine geringe Menge Zweitphase zu einer niedrig konzentrierten Suspension ($\phi_{\text{solid}} = 10\text{-}25 \text{ vol}\%$) hinzu, kann sich das Fließverhalten, wie in Abbildung 1 dargestellt, drastisch ändern.

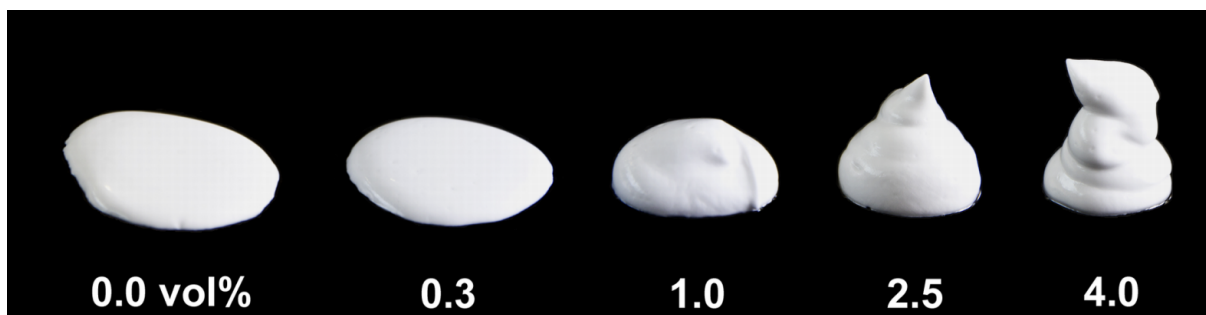


Abbildung 1: Änderung der makroskopischen Textur von flüssig zu pastös durch Zugabe einer zweiten, nicht mischbaren Flüssigkeit ($\phi_{\text{sec}} = 0,3 \dots 4,0 \text{ vol}\%$) zur Suspension mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$. Das Stoffsystem besteht aus Al_2O_3 als Feststoff ($x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$) in Paraffinöl als kontinuierliche flüssige Phase (= Hauptphase) und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853M) als disperse flüssige Phase (= Zweitphase).

Ist bei einer Suspension schon eine Fließgrenze vorhanden, so kann diese durch Zweitphasenzugabe um mehrere Dekaden erhöht oder der Übergang von einem schwachen zu einem stark gelartigen Verhalten beobachtet werden. Liegt bei der Suspension keine Fließgrenze vor, so

kann man durch Zweitphasenzugabe eine Fließgrenze erzeugen. Der Grund hierfür ist eine Strukturbildung, welche per Zweitphasenzugabe induziert wird ^[7]. Unter Strukturbildung ist hier eine partikuläre Netzwerkbildung zu verstehen. Die Partikel der niedrig konzentrierten Suspension werden homogen über das gesamte Probenvolumen durch die zugegebene Zweitphase stabilisiert und Sedimentation zuverlässig verhindert. Die Zweitphase liegt dabei aufgrund der Kapillarkraft als Zwickelflüssigkeit zwischen den Partikeln vor. So hergestellte Kapillarsuspensionen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Precursormaterial verwendet, um hochporöse Sinterwerkstoffe herzustellen ^[6,10,11].

1.1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation werden grenzflächenphysikalische Eigenschaften von Kapillarsuspensionen betrachtet. Hierbei werden Umnetzphänomene mehrphasiger Systeme erläutert und speziell auf die Berechnung von Umnetzspannungen eingegangen. Es wird ausführlich das rheologische Verhalten von Kapillarsuspensionen dargestellt und wesentliche Einflussparameter hinsichtlich der Pastenfließgrenze herausgearbeitet.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird eine Verfahrenskette am Beispiel keramischer Materialien entwickelt, um Kapillarsuspensionen zu hochporösen Sinterteilen weiter zu verarbeiten. Resultierende Bauteileigenschaften werden systematisch evaluiert und mit den Ergebnissen herkömmlicher Herstellungsverfahren verglichen. Unter Verfahrensentwicklung sind hierbei Pastenaufbereitung, Formgebung, thermisches Entbindern und Sintern zu zählen, wobei verschiedene Verfahrensalternativen aufgezeigt werden. Mittels systematischer Parametervariation wird anschließend herausgearbeitet, wie sich die Pastenzusammensetzung auf makroskopische Sinterteileigenschaften wie Porosität, Porengröße und die Porengrößenverteilung auswirkt. Zum besseren Verständnis dieser Parameter auf der Makroskala wird auf Strukturbildungsmechanismen in der Mikroskala eingegangen. Ebenso werden die mechanischen Eigenschaften gesinterter Kapillarsuspensionen ausführlich beschrieben. Die Abhängigkeit von Porosität und Porengröße wird aufgezeigt, sowie das Korrelationsverhalten mit typischen, in der Literatur beschriebenen Werkstoffmodellen untersucht. Des Weiteren wird aufgezeigt, wie Kapillarsuspensionen besonders vorteilhaft zur Herstellung maßgeschneiderter Materialien, mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, verwendet werden können ("Tailored Engineering").

Auf der Grundlage der zuvor ermittelten Parameterstudien werden Kapillarsuspensionen aus keramischem Material und Borosilikatglas hergestellt. Diese Pasten wurden im Rahmen eines

Prototypenprojektes zu Filtermembranen weiterverarbeitet. Mittels Permeabilitätsmessungen wird abschließend evaluiert, ob das Membranmaterial aus Borosilikatglas anwendungstechnische Vorteile im Vergleich zu keramischen Membranen aufweist.

1.2 Poröse Sinterwerkstoffe: Anwendungsfelder und Stand der Technik

Poröse Sinterwerkstoffe werden in unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt. Ein wichtiges Anwendungsfeld sind Filter in der Abgas- bzw. Abwasseraufbereitung. So ist z.B. die Filtration in vielen Technologie- und Wirtschaftsbereichen ein entscheidender Verfahrensschritt. Der Weltmarkt für Filtrationsmembranen wird für 2011 auf US\$ 13.5 Mrd. geschätzt. Großteile des Marktes entfallen dabei auf den Ersatz existierenden Membranen sowie Anlagen mit neuen, originären Membranen in weniger entwickelten Ländern wie China, Indien, etc. Der Membranmarkt erzielte 2011 in den USA eine Größe von US\$ 1,5 Mrd. ^[12]. Weitere Massenprodukte sind Partikelfilter in Dieselmotoren, nahezu jedes neu hergestellte Fahrzeug wird mit solch einem Filter ausgeliefert ^[13]. Weitere Anwendungsfelder sind u.a. Katalysatorträger bei chemischen Prozessen, Sensor- oder Separatormaterialien in der Batterietechnik, sowie Scaffolds in der Medizintechnik oder Leichtbaumaterialien, um nur einige zu nennen ^[14-18].

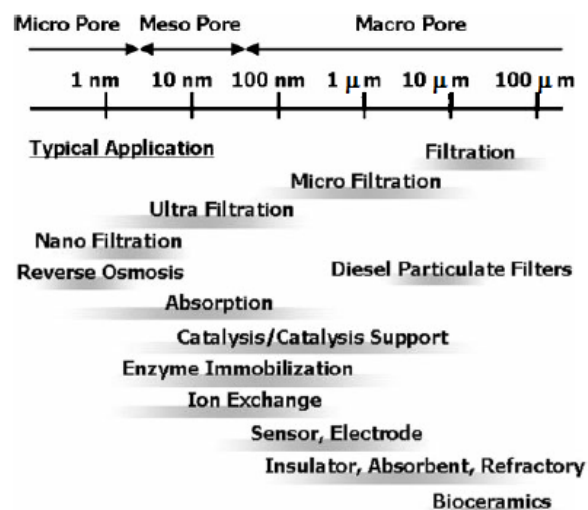


Abbildung 2: Klassifikation poröser Materialien hinsichtlich der Porengröße und der davon abhängigen Anwendungsgebiete. ^[13]

Eine wesentliche Klassifizierung poröser Materialien besteht in der mittleren Porengröße des jeweiligen Materials. Man unterscheidet zwischen Nano-, Meso- und Makroporosität. Als Nanoporen sind Poren kleiner 2 nm, Mesoporen zwischen 2 und 50 nm und Makroporen grö-

ßer 50 nm definiert ^[13,19]. Die Porengröße ist ein wichtiger Faktor für den Anwendungsbereich des jeweiligen Materials, was aus Abbildung 2 ersichtlich wird. Dargestellt ist die Klassifikation poröser Materialien hinsichtlich der Porengröße und dem Anwendungsgebiet. Anhand der Klassifikation wird deutlich, dass der überwiegende Anteil typischer Anwendungen im Bereich makroporöser Materialien vorkommt, worauf sich auch der Inhalt der vorliegenden Arbeit konzentriert. Typische Verfahren bei der Herstellung makroporöser Sinterwerkstoffe sind das partielle Sintern, die Replikatechnik, das Platzhalterverfahren, sowie das Direktschäumen und Emulgieren ^[13,20-22]. Die Parameter Porengröße und Porosität sind unabhängig, bei konstanter Porosität kann die Porengröße variieren und umgekehrt. Es ist jedoch zu beachten, dass das gewünschte Verhältnis von Porengröße zu Porosität durch das jeweilige Verfahren limitiert ist, was in Tabelle 1 für typische Kenngrößen zusammengefasst ist.

Herstellungsverfahren	Typische Porengrößen µm	Typische Porositäten %
Partielles Sintern	< 10	< 50
Platzhaltermethode	10 - 3000	25 - 95
Replikatechnik	1 - 700	20 - 90
Direktschäumen, Emulgieren	35 - 1200	40 - 97

Tabelle 1: Resultierende Porengrößen und Porositäten verschiedener Herstellungsverfahren. ^[13,20,21]

I. Partielles Sintern

Das am weitesten verbreitete und angewendete Verfahren zur Herstellung poröser Sinterwerkstoffe ist das partielle Sintern. Pulverförmige Feststoffe werden hierbei in Form gepresst und der entstandene Grünling gesintert. Wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt, wird das Gefüge durch den Sintervorgang verdichtet. Festphasensintern wird dem Flüssigphasensintern vorgezogen, um ein zu starkes verdichten des Sinterkörpers zu vermeiden. Zur Erzeugung eines porösen Körpers wird der Sintervorgang abgebrochen, bevor das Formteil durch den fortschreitenden Sintervorgang vollständig verdichtet ist. Die resultierende Porosität im Sinterteil hängt somit im wesentlichen vom Fortschritt des Sintervorgangs, der Feststoffvolumenkonzentration und dem Pressdruck bei der Grünteilherstellung ab. Über die Partikelgröße des Pulvers wird die mittlere Porengröße des Sinterteils eingestellt. Weitere Einflussfaktoren auf die resultierende Struktur sind neben dem Druck und der Atmosphäre während des Sintervorganges die Zugabe entsprechender Sinteradditive ^[13,22].

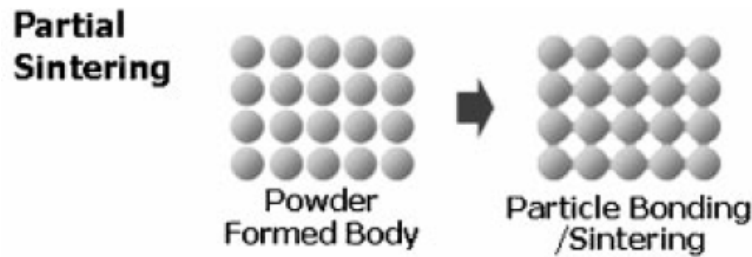


Abbildung 3: Partielles Sintern: Nicht vollständiges Sintern einer Partikelschüttung. ^[13]

II. Replikatechnik

Bei der Herstellung poröser Sinterkörper mittels Replikatechnik wird die poröse Struktur einer organischen Vorlage („Replika Template“) verwendet. Diese Templates werden zunächst mit einer Suspension des zu sinternden Materials infiltriert, anschließend getrocknet, die Struktur thermisch entbindert und gesintert, was in Abbildung 4 dargestellt ist. Als Replica Templates werden sowohl synthetische Templates (hochporöse Polymerschwämme), als auch natürliche Templates (Holz, Korallen, etc.), verwendet ^[13,21]. Die im Sinterteil resultierende Porengröße und Porosität hängt von der Maschenweite bzw. dem Porenvolumen des Templates ab.

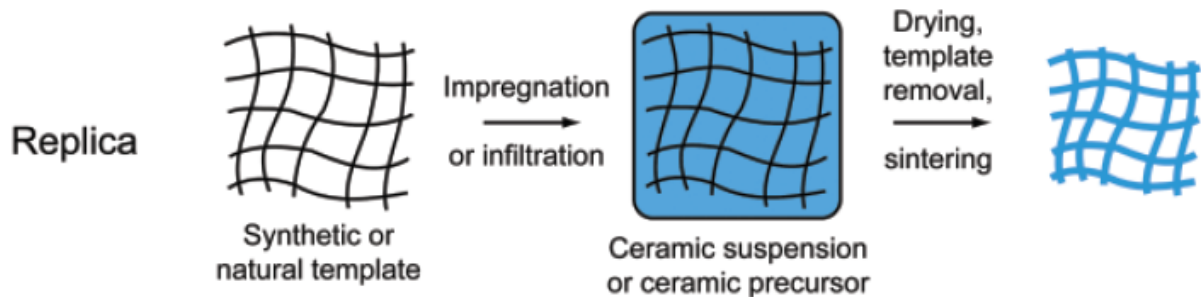


Abbildung 4: Replikatechnik: Infiltrieren eines Replikatemplates mit Suspension und anschließendem Trocknen, thermischen Entbinders und Sintern. ^[21]

III. Platzhaltermethode

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung poröser Sintermaterialien ist die Platzhaltermethode. Hierbei wird bei der Pulveraufbereitung (trocken oder nass) eine Platzhalterphase untergemischt, welche nach der Formgebung durch entsprechende thermische- oder Lösemittelprozesse entfernt wird. Nach Entfernen der porenbildenden Phase erfolgt das Versintern der Partikel, was schematisch in Abbildung 5 dargestellt ist. Als porenbildende Materialien werden beispielsweise Salze (NaCl), natürliche (Cellulose) und synthetische Polymere (PA, PVC, PP,

etc) verwendet ^[13,20,21]. Porengröße und Porosität werden dabei durch die Größe und den Volumenanteil der Platzhalterpartikel festgelegt.

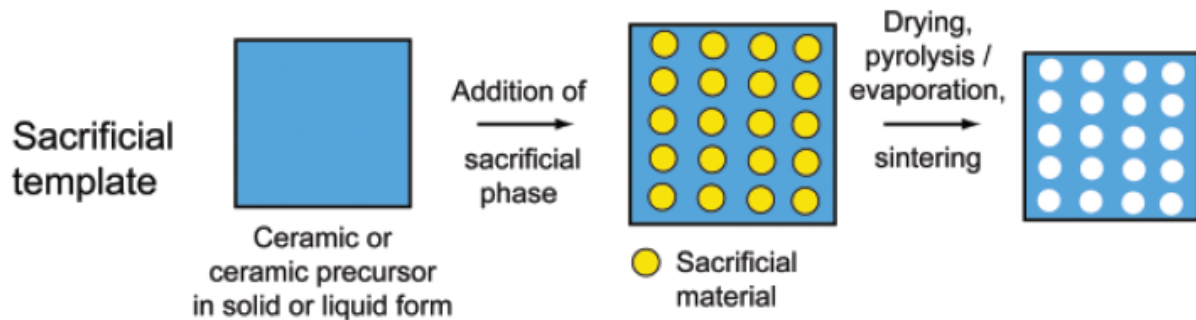


Abbildung 5: Platzhaltermethode: Einbringen von Platzhalterpartikel (organisch) in eine Suspension oder trockene Aufbereitung, thermisches Entfernen der Platzhalter und abschließendem Sintern. ^[21]

IV. Direktes Schäumen und Emulgieren

Beim Direktschäumen wird eine Suspension aus dem zu sinternden Material mittels eingebrachter gasförmiger Dispersphase (Luft oder Inertgase) aufgeschäumt. Nach der anschließenden Trocknung des Schaumes erfolgt das thermische Entbindern und Sintern, was in Abbildung 6 zu sehen ist. Um Koaleszenz der Gasblasen im Schaum zu verhindern, wird dieser durch grenzflächenaktive Substanzen oder kolloidale Partikel stabilisiert. Diese lagern sich an der Grenzfläche zwischen der Gas- und Flüssigphase an und verhindern bzw. verlangsamen das Blasenwachstum ^[21,23]. Die Vorgehensweise beim Emulgieren ist die gleiche wie bei dem Direktschäumen, jedoch liegt die disperse Phase hier flüssig vor ^[37,38]. Porengröße und Porosität sind dabei von der Größe der Gasblasen und dem Dispersphasenvolumen abhängig.

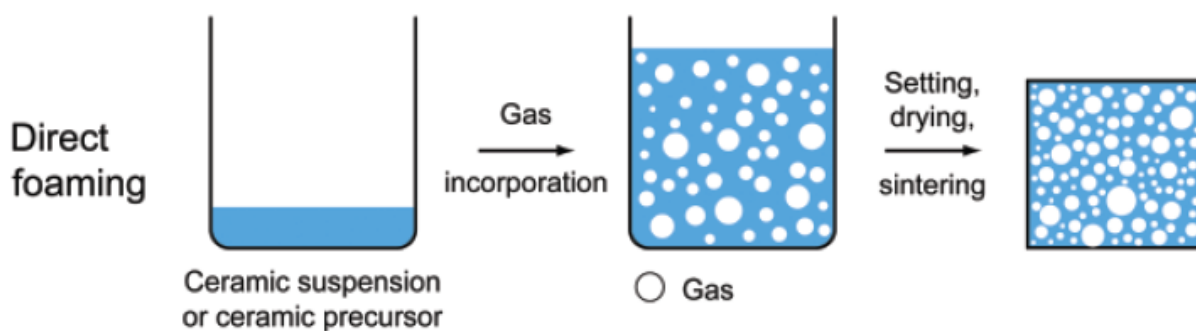


Abbildung 6: Schlickerschäumen: Schäumen einer Suspension durch Gaseintrag, entfernen der flüssigen Phase sowie thermisches Entbindern und abschließendem Sintern. ^[21]

Weitere Verfahren zur Herstellung hochporöser Sinterwerkstoffe sind das Sol-Gel-Verfahren, sowie das Gefrier gießen, worauf an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen wird ^[25,26].

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wechselwirkungskräfte in Suspensionen

Unter dispersen Systemen sind Mehrphasensysteme zu verstehen, wobei eine oder mehrere Phasen feinverteilt in einem Dispersionsmittel (kontinuierliche Phase) vorliegen. Der Aggregatzustand der dispersen bzw. kontinuierlichen Phase ist dabei fest, flüssig oder gasförmig. Disperse Systeme werden des weiteren als kolloidal bezeichnet, wenn der charakteristische Durchmesser der dispersen Phase $< 1\mu\text{m}$ ist ^[27,28]. Beispiele für typische zweiphasige Systeme sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Bezeichnung	kontinuierliche Phase	disperse Phase
Dunst, Nebel	gasförmig	flüssig
Rauch	gasförmig	fest
Schaum	flüssig	gasförmig
fester Schaum	fest	gasförmig
Emulsion	flüssig	flüssig
feste Emulsion	fest	flüssig
Suspension, Dispersion, Schlicker, Paste	flüssig	fest
Legierung	fest	fest

Tabelle 2: Zweiphasige disperse Systeme und deren Differenzierung. ^[27,28]

Als Suspension ist dabei der Zustand feinverteilter Partikel (disperse Phase) in einer Flüssigkeit (kontinuierliche Phase) zu verstehen. Liegt hingegen eine Flüssigkeit feinverteilt in einer anderen Flüssigkeit vor, so bezeichnet man dies als Emulsion ^[27,28]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen kapillaren Suspensionen bestehen hingegen aus dem System fest, flüssig, flüssig und sind somit dreiphasige Systeme, wobei die beiden flüssigen Phasen nicht miteinander mischbar sind ^[5]. Die auf das Gesamtvolumen bezogen dominierende flüssige Phase wird als Hauptphase (kontinuierliche Phase) und die zweite flüssige Phase als Zweitphase (disperse flüssige Phase) bezeichnet. Als Flüssigkeiten werden hier auch Materialien definiert, welche im schmelzflüssigen Zustand (Polymere, Wachse, etc.) verarbeitet werden und bei Raumtemperatur erstarrt vorliegen. Das Gesamtvolumen V_{ges} der Probe setzt sich aus

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{solid}} + V_{\text{bulk}} + V_{\text{sec}} \tag{Gl. 1}$$

zusammen, wobei V_{bulk} für das Volumen der kontinuierlichen Phase, V_{solid} für das Feststoffvolumen und V_{sec} für das Zweitphasenvolumen in absoluten Werten stehen. Bei vorgegebe-

nem Gesamt- und Zweitphasenvolumen V_{ges} , V_{sec} wird mit der entsprechenden Materialdichte der prozentuale Zweitphasenanteil ϕ_{sec} als

$$\phi_{\text{sec}} = \frac{V_{\text{sec}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_{\text{sec}} / \rho_{\text{sec}}}{V_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 2}$$

geschrieben. Der prozentuale Feststoffvolumenanteil ϕ_{solid} ist demnach gemäß

$$\phi_{\text{solid}} = \frac{V_{\text{solid}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_{\text{solid}} / \rho_{\text{solid}}}{V_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 3}$$

definiert. Typische Konzentrationsbereiche für Feststoff- und Zweitphasenvolumen sind hierbei $\phi_{\text{solid}} = 5 \dots 40 \text{ vol\%}$, bzw. $\phi_{\text{sec}} = 0,01 \dots 10 \text{ vol\%}$. Des weiteren wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit im wesentlichen mit grobdispersen Systemen gearbeitet, d.h. der charakteristische Durchmesser liegt bei $x_{\text{particle}} > 1\mu\text{m}$. Auf die Partikel wirkt hierbei die Gewichtskraft F_G [27,28]

$$F_G = \frac{\pi}{6} (\rho_{\text{solid}} - \rho_{\text{liquid}}) g x_{\text{particle}}^3 \quad \text{Gl. 4}$$

was bei niedrig konzentrierten Suspensionen zur Sedimentation und somit zu Phasentrennung im Stoffsystem führt. Dabei ist ρ_{solid} die Feststoffdichte, g die Erdbeschleunigung (= 9,81 N/kg) und x_{particle} der Partikeldurchmesser. Je nach Anwendung ist Sedimentation als Folge der Gewichtskraft F_G unerwünscht und muss durch kontrollierte Strukturbildung verhindert werden. Strukturbildung kann in Suspensionen durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln hervorgerufen werden. Als Wechselwirkung sind Kräfte zu verstehen, welche auf oder von den in der kontinuierlichen Phase vorliegenden Partikeln ausgeübt werden. Als Wechselwirkungskräfte sind in der Literatur beschrieben [1-4]:

- van-der-Waals-Kräfte,
- elektrostatische Kräfte,
- Brown'sche Molekularbewegung,
- sterische und formschlüssige Wechselwirkungen

Des Weiteren wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die

- Kapillarkraft

zur Strukturbildung, wie von *Koos & Willenbacher* erstmals beschrieben, eingeführt [5]. Des weiteren werden folgende Vereinfachungen getroffen, welche sich anhand der nachfolgend verwendeten Materialien orientieren:

- Partikel weisen keinen kolloidalen Charakter auf
→ keine Brown'sche Molekularbewegung
- kontinuierliche Phase der Suspension ist unpolar

- elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln sind vernachlässigbar
- Partikeloberfläche ist nicht modifiziert
 - keine sterischen Wechselwirkungen
- Partikel werden als kugelförmig angenommen und neigen nicht zum Formschluss
 - keine formschlüssigen Wechselwirkungen

Hierdurch reduziert sich die Liste der in Fragen kommenden Wechselwirkungsarten zur Stabilisierung der Suspension, welche der Gewichtskraft F_G entgegen wirken auf die van-der-Waals Kraft F_{vdW} und die Kapillarkraft F_K . Unter der van-der-Waals-Kraft F_{vdW} ist das Resultat der Dipol-Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen benachbarter Partikel zu verstehen. Van-der-Waals-Kräfte sind Kräfte mit kurzer Reichweite im Nanometerbereich und bei einem Zweikugelmodell näherungsweise gegeben durch ^[29]

$$F_{vdW} = \frac{A_H}{24} \frac{x_{particle}}{h^2} \quad \text{Gl. 5}$$

wobei A_H die vom Feststoff abhängige Hamakerkonstante, h der Partikelabstand und $x_{particle}$ wiederum der Partikeldurchmesser ist, was in Abbildung 7 veranschaulicht wird.

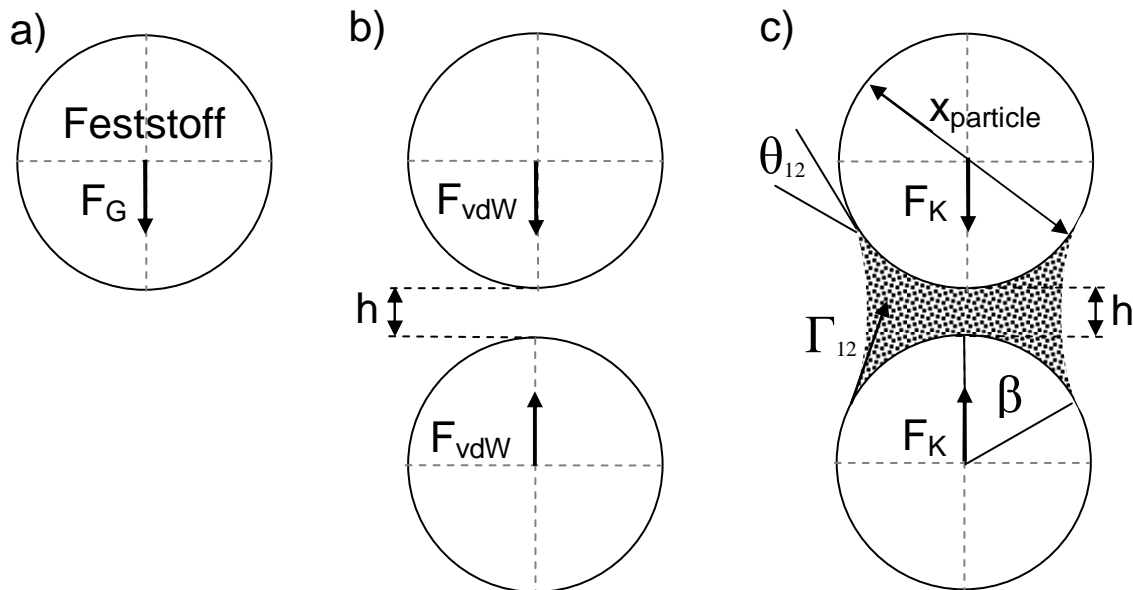


Abbildung 7: (a): An einem Partikel angreifende Gewichtskraft F_G , (b) und (c) zeigt die Modellvorstellung eines Zweikugelmodells zur Beschreibung der van-der-Waals-Kraft F_{vdW} sowie der Kapillarkraft F_K . Die Partikel sind jeweils in der kontinuierlichen Phase (Flüssigkeit 1) dispergiert, in (c) liegt die Zweitphase als Zwickelflüssigkeit vor.

Aus Gl. 5 kann entnommen werden, dass F_{vdW} quadratisch vom Partikelabstand h abhängig ist und somit bei steigendem h schnell vernachlässigbar gering wird.

Die Kapillarkraft F_K ist eine direkte Folge des kapillaren Unterdruckes zwischen den Partikeln und wird geschrieben als ^[8,9,31]

$$F_K = g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*) \frac{x_{\text{particle}}}{2} \Gamma_{12} \cos \theta_{12} \quad \text{Gl. 6}$$

Der funktionelle Zusammenhang $g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*)$ beschreibt die Abhängigkeit der Kapillarkraft vom Volumen der Kapillarbrücke und dem Abstand der Partikel, wobei ϕ_{sec}^* für das normierte Zwickelflüssigkeitsvolumen mit $\phi_{\text{sec}}^* = V/(x_{\text{particle}}/2)^3$ und h^* für den normierten Partikelabstand $h^* = h/(x_{\text{particle}}/2)$ steht. Die Grenzflächenspannung zwischen Hauptphase (1) und Zweitphase (2) wird durch Γ_{12} beschrieben, θ_{12} steht für den Dreiphasengrenzwinkel und β ist der halbe Zentriwinkel der kapillaren Flüssigkeitsbrücke (s. Abbildung 7). Wie aus Gl. 6 ersichtlich wird, wächst F_K mit größer werdendem $g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*)$, x_{particle} , Γ_{12} und $\cos \theta_{12}$. Sedimentation und Phasentrennung kann somit verhindert werden, in dem die Bedingung

$$(a) \quad F_G < F_{\text{vdW}} \quad \text{oder} \quad (b) \quad F_G < F_K \quad \text{Gl. 7}$$

erfüllt wird.

Der Dreiphasengrenzwinkel θ_{12} kann mittels der modifizierten *Young-Dupré*-Gleichung ^[8,30]

$$\theta_{12} = \arccos\left(\frac{\Gamma_{2a} \cos \theta_{2a} - \Gamma_{1a} \cos \theta_{1a}}{\Gamma_{12}}\right) \quad \text{Gl. 8}$$

berechnet werden. Die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel auf dem Feststoff der jeweiligen Flüssigkeit gegen Luft wird mit Γ_{1a} und Γ_{2a} bzw. θ_{1a} und θ_{2a} beschrieben, wodurch θ_{12} experimentell leicht zugänglich ist. Der Dreiphasengrenzwinkel θ_{12} kann Werte von $\theta_{12} < 90^\circ$ (besser benetzender Fall) und $\theta_{12} > 90^\circ$ (schlechter benetzender Fall) annehmen, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur der Fall $\theta_{12} < 90^\circ$ betrachtet wird ^[5].

2.1.1 Umnetzspannungen

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die im Folgenden erläuterte Umnetztheorie auf dreiphasige Stoffgemische mit $\theta_{12} < 90^\circ$ bezogen ist. Soll ein Flüssigkeitstropfen auf einer Feststoffoberfläche fixiert werden, welche bereits von einer anderen, nicht mischbaren Flüssigkeit benetzt ist, so muss der Flüssigkeitstropfen in der Lage sein, die bereits vorhandene Flüssigkeit von der Feststoffoberfläche zu verdrängen. Dieser Vorgang wird als Umnetzen bezeichnet, was in Abbildung 10 (a) schematisch dargestellt ist ^[32,33]. Kommt es nicht zum Umnetzen, so ist Phasentrennung zu beobachten, da der Flüssigkeitstropfen nicht auf der Feststoffoberfläche fixiert wird. Kommt es zum Umnetzvorgang, so verdrängt die zugegebene disperse flüssige Phase die kontinuierliche flüssige Phase von der Feststoffoberfläche und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, wie in Abbildung 10 (b) gezeigt. Hierbei stehen die

einzelnen Benetzungsspannungen der beiden flüssigen Phasen zur festen Phase, sowie die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten miteinander im Gleichgewicht.

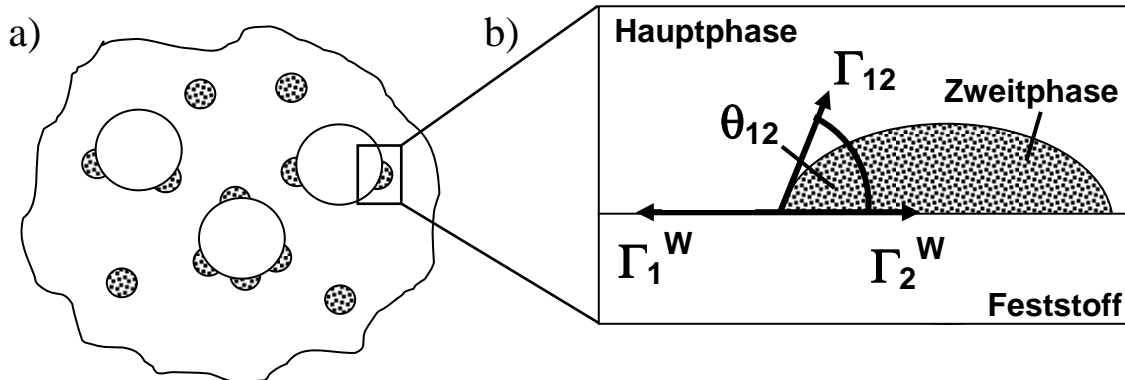


Abbildung 8: (a) Umnetzvorgang an der Partikeloberfläche: Zur Suspension zugegebene Zweitphase verdrängt die kontinuierliche Phase von der Oberfläche des Feststoffs. (b) Detaillierte Darstellung des sich einstellenden Gleichgewichtszustandes nach dem Umnetzen der Hauptphase durch die Zweitphase auf der Partikeloberfläche.

Das Umnetzen stellt somit eine notwendige Randbedingung zum Ausbilden der kapillaren Flüssigkeitsbrücken für $\theta_{12} < 90^\circ$ dar. Die allgemeine Formulierung der Benetzungsspannung Γ_i^W lautet ^[32,33]

$$\Gamma_i^W = \Gamma_{ia} \cos \theta_{ia} \quad \text{Gl. 9}$$

wobei Γ_{ia} die Oberflächenspannung der entsprechenden Flüssigkeit gegen Luft und θ_{ia} der Randwinkel der jeweiligen Flüssigkeit gegen Luft auf dem Feststoff beschreiben. Hieraus kann nach *Schwuger* die Formulierung der Spannungsdifferenz (= Umnetzspannung) ^[32]

$$\Delta\Gamma^W = \Gamma_{2a} \cos \theta_{2a} - \Gamma_{1a} \cos \theta_{1a} \quad \text{Gl. 10}$$

gebildet werden, woraus die Fallunterscheidung

$$(a) \quad \Delta\Gamma^W > 0 \quad \text{oder} \quad (b) \quad \Delta\Gamma^W < 0 \quad \text{Gl. 11}$$

resultiert. Ist $\Delta\Gamma^W < 0$ kommt es nicht zum Umnetzen der Haupt- durch die zugegebene Zweitphase. Ist jedoch $\Delta\Gamma^W > 0$ und somit die Randbedingung des Umnetzens erfüllt, kann die Hauptphase von der Feststoffoberfläche durch die zweite flüssige Phase verdrängt werden und es kommt zur Ausbildung kapillarer Flüssigkeitsbrücken.

2.1.2 Fließgrenze von Kapillarsuspensionen

Ist für den Fall $\theta_{12} < 90^\circ$ die Randbedingung $\Delta\Gamma^W > 0$ erfüllt (s. Gl. 8 und Gl. 11) und es kommt zur Ausbildung einer kapillaren Suspension, dann ist die Pastensteifigkeit, beschrieben durch die Fließgrenze, von Interesse. Die makroskopische Steifigkeit des Systems ist ab-

hängig von der Zugfestigkeit der einzelnen kapillaren Flüssigkeitsbrücken. Die Zugfestigkeit σ_y^{KK} der kapillaren Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln mit dem Durchmesser x_{particle} (s. Abbildung 7) ist definiert als ^[9,34-36]

$$\sigma_y^{KK} = \frac{F_K}{x_{\text{particle}}^2} \quad \text{Gl. 12}$$

Auf die Gesamtheit des Probenvolumens, ergibt sich somit für σ_y ^[8]

$$\sigma_y = f(\phi_{\text{solid}}) \frac{F_K}{x_{\text{particle}}^2} \quad \text{Gl. 13}$$

wobei $f(\phi_{\text{solid}})$ eine Funktion darstellt, welche von der Anzahl aller Partikel-Partikel-Kontakte abhängt. Dies steht in Analogie zur Zugfestigkeit feuchter Schüttgüter, wie z.B. von *Rumpf* beschrieben ^[34,35]. Setzt man Gl. 6 in Gl. 12 ein, dann ergibt sich

$$\sigma_y = f(\phi_{\text{solid}}) g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*) \frac{\Gamma_{12} \cos \theta_{12}}{2 x_{\text{particle}}} \quad \text{Gl. 14}$$

Aus Gl. 14 wird ersichtlich, dass die rheologischen Eigenschaften von Kapillarsuspensionen neben dem Feststoffvolumengehalt ϕ_{solid} und dem Kugeldurchmesser x_{particle} , stark von den Grenzflächeneigenschaften des Systems beeinflusst werden. Hohe Fließgrenzen verbessern hierbei die Precusoreigenschaften, da Entmischung und somit Verdichtung durch Sedimentation vermindert wird. Ist $\phi_{\text{solid}} = \text{const.}$, $\phi_{\text{sec}} = \text{const.}$ und $x_{\text{particle}} = \text{const.}$ sind somit möglichst hohe Werte für Γ_{12} vorteilhaft. Aber auch hier wird der Einfluss der Spannungsdifferenz $\Delta\Gamma^W$ nach Gl. 10 ersichtlich. Durch Einsetzen von Gl. 8 in Gl. 14 erhält man

$$\sigma_y = f(\phi_{\text{solid}}) g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*) \frac{\Gamma_{2a} \cos \theta_{2a} - \Gamma_{1a} \cos \theta_{1a}}{2 x_{\text{particle}}} \quad \text{Gl. 15}$$

Aus Gl. 15 geht hervor, dass eine hohe Spannungsdifferenz $\Delta\Gamma^W$ zu steigendem σ_y führt. Die Zugfestigkeit σ_y wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit der Pastenfließgrenze gleichgesetzt. Die Rechtfertigung hierfür ergibt sich aus folgender Überlegung: Die maximale Zugfestigkeit legt den Zugspannungswert fest, bei dem es zu einem Versagen der kapillaren Flüssigkeitsbrücke kommt. Als Fließgrenze σ_y wird wiederum der maximale Zugspannungswert definiert, bei dem aufgebaute Überstrukturen viskoelastischer Materialien zerstört werden und Materialfließen einsetzt. Das Materialverhalten wechselt dabei von elastisch zu plastischem Fließen, was mittels rheologischer Methoden gut zu bestimmen ist ^[56]. Die Fließgrenze σ_y beschreibt also auch den Spannungswert, bei dem es zum Versagen der kapillaren Flüssigkeitsbrücke kommt. Des weiteren ist es nicht möglich aus Gl. 14 Absolutwerte der Pastenfließgrenze zu vorauszuberechnen, da der genaue funktionelle Zusammenhang von $f(\phi_{\text{solid}})$

und $g(\phi_{\text{sec}}^*, h^*)$ unbekannt ist. Allerdings eignet sich der Ausdruck um Parameterstudien durchzuführen und daraus das Materialverhalten abzuschätzen.

2.1.3 Differenzierung zu Pickering Emulsionen und Umbenetzung-sagglomeration

Pickering Emulsionen bestehen in Analogie zur kapillaren Suspension ebenfalls aus dem dreiphasigen System fest-flüssig-flüssig, wobei die beiden flüssigen Phasen wiederum nicht miteinander mischbar sind. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Pickering Emulsion und kapillarer Suspension ist dabei das Verhältnis der Tropfengröße der dispersen flüssigen Phase zur Feststoffpartikelgröße. Bei Pickering Emulsionen ist die Partikelgröße um Größenordnungen kleiner als die Tropfengröße der dispersen flüssigen Phase und die Partikel weisen kol-loidalen Charakter auf (s. Abbildung 9 (b)) ^[21,23,24]. Bei Kapillarsuspensionen ist jedoch die Partikelgröße gleich groß bzw. größer als die Tropfengröße der Zweitphase (s. Abbildung 9 (a)) ^[5-8]. Des Weiteren ist der grundlegende Wirkmechanismus bei Pickering Emulsion und Kapillarsuspension verschieden. Wie aus Abbildung 9 ersichtlich wird, lagern sich im Fall der Pickering Emulsion die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase an ^[24]. Bei der kapillaren Suspension bildet die disperse flüssige Phase jedoch kapillare Flüssigkeitsbrücken zwischen den Feststoffpartikeln aus ^[5].

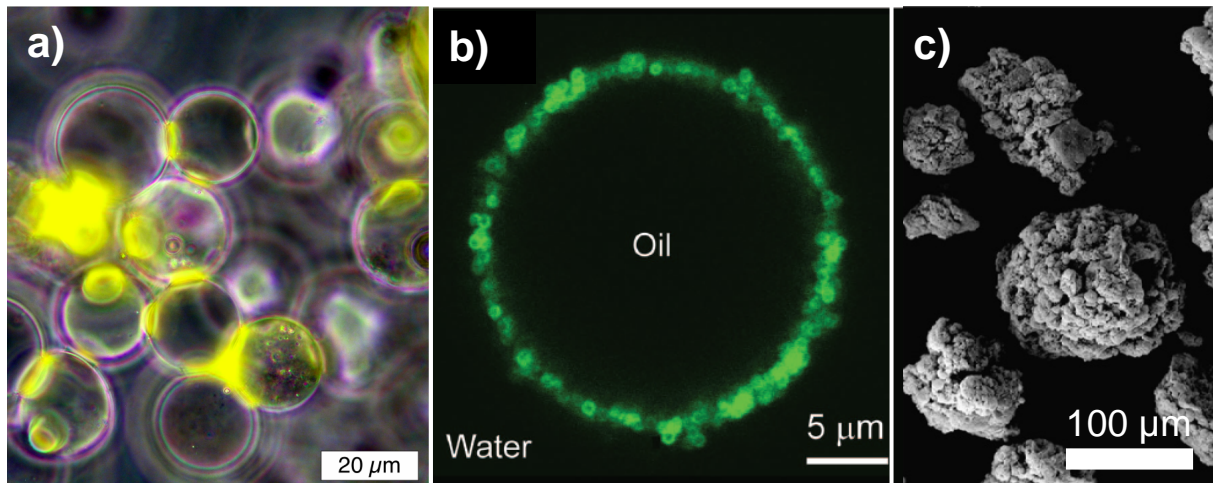


Abbildung 9: Kapillarsuspension aus Borosilikatglaspartikel in Diisononylphthalat als Hauptphase und H_2O als fluoreszierende Flüssigkeitsbrücke (a), Pickering Emulsion aus fluoreszierenden Borosilikatglaspartikel an der Öl / H_2O Grenzfläche mit Öl als disperser Phase und H_2O als kontinuierlicher Phase (b), kompakte Agglomerate aus Chitosan hergestellt per Umbenetzungssagglomeration (c). ^[8,24,41]

Eine weitere Unterscheidung ergibt sich aus dem Dispersphasenvolumen. Bei Pickeringemulsionen beträgt $\phi_{\text{sec}} = 20 \dots 80 \text{ vol\%}$ während bei Kapillarsuspensionen im Bereich $\phi_{\text{sec}} = 0,01 \dots 10 \text{ vol\%}$ liegt ^[5,11,23]. Auch bei der Umbenetzungsagglomeration wird mit zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten und Feststoffpartikeln gearbeitet. Die Umbenetzungsagglomeration ist eine Aufbauagglomeration mit dem Hintergrund Partikel in flüssiger Umgebung durch die Zugabe einer Bindeflüssigkeit zu agglomerieren. Das Resultat sind Kugelagglomerate mit einer hohen Packungsdichte. Der Aufbau von Überstrukturen ist im Gegensatz zu kapillaren Suspensionen nicht erwünscht, was in Abbildung 9 (c) gezeigt wird. Bei vergleichbarer Primärpartikelgröße wird bei der Umbenetzungsagglomeration mit deutlich geringeren Feststoffvolumenbrüchen ϕ_{solid} und gleichzeitig höheren Bindeflüssigkeitsmengen ϕ_{sec} gearbeitet. Dies resultiert in dichten Kugelagglomeraten und im Gegensatz zu kapillaren Suspension wird übergeordneter Strukturaufbau verhindert ^[39-41].

2.2 Kapillarsuspensionen als Precursormaterial poröser Sinterwerkstoffe

Wie zuvor aufgezeigt, können Feststoffpartikel in der kontinuierlichen Phase mittels kapillarer Flüssigkeitsbrücken verknüpft werden (s. Abbildung 9 (a)). Dieser Effekt soll nun verwendet werden, um Partikel einer niedrig konzentrierten Suspension zu stabilisieren und Sedimentation zu verhindern, was in Abbildung 10 schematisch gezeigt wird. Kommt es zur Sedimentation, was einem Verdichten der Struktur entspricht, so ist mit niedrigeren resultierenden Porositäten im Sinterteil zu rechnen.

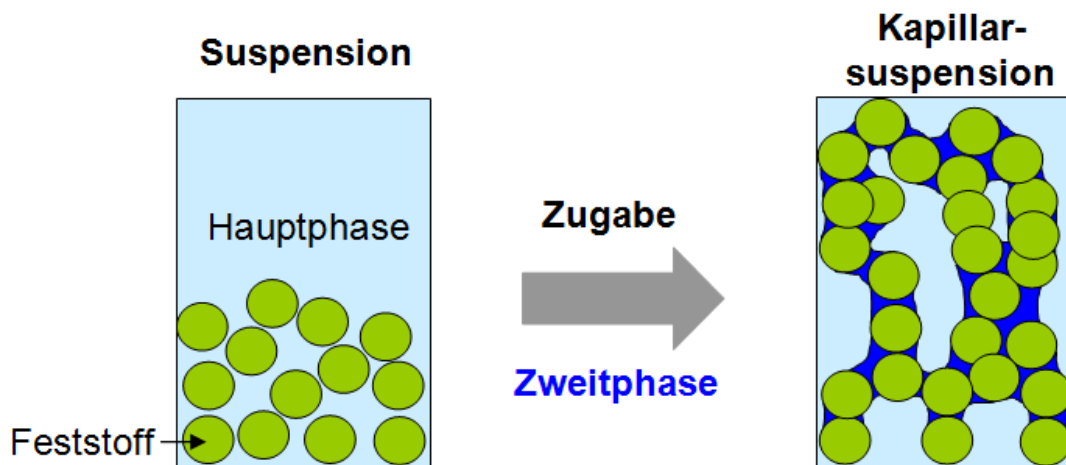


Abbildung 10: Kapillarsuspension als Precursor zur Herstellung hochporöser Sintermaterialien: Zweitphasenzugabe zur Suspension induziert ein Partikelnetzwerk aufgrund kapillarer Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln, welches homogen das gesamte Probenvolumen ausfüllt und als Kapillarsuspension bezeichnet wird.

Gelingt es hingegen die Partikel homogen über das gesamte Probenvolumen mittels kapillarer Flüssigkeitsbrücken zu stabilisieren („kapillares Partikelnetzwerk“), so äußert sich dies in deutlich höheren Porositäten. Eine wesentliche Herausforderung wird dabei an die Verfahrensführung gestellt, um die im pastösen Zustand eingestellten strukturellen Eigenschaften bei der Pastenweiterverarbeitung nicht zu zerstören.

2.2.1 Verfahrensentwicklung

Das schematische Grundfließbild des entwickelten Verfahrens zur Herstellung hochporöser Sinterkörper unter Verwendung von Kapillarsuspensionen ist in Abbildung 11 dargestellt. Der in Pulverform vorliegende Feststoff wird in einem ersten Verfahrensschritt homogen in die Hauptphase eingemischt (I.). Hierzu wird per schnell drehender Dissolverscheibe vorgemischt und falls notwendig eine Kugelmühle verwendet um noch vorhandene Agglomerate aufzubrechen. Handelt es sich um einen Feststoff mit der Tendenz zur Reagglomeration, so wird dies durch die Hinzugabe von Additiven (Tenside, Netzmittel) verhindert. Anschließend wird bei hohen Drehzahlen mittels Dissolverscheibe die vorliegende Suspension dispergiert und die Zweitphase hinzugegeben, sodass eine Kapillarsuspension entsteht (II.). In Schritt (II.) wird das zuvor beschriebene kapillare Partikelnetzwerk erzeugt. Treten Inhomogenitäten auf, wird erneut mittels Kugelmühle homogenisiert (III.). Die so entstandene Paste wird im nächsten Schritt zu Formkörpern weiterverarbeitet (IV.). Formgebungsverfahren sind z.B. das Niederdruckspritzgießen, Extrusion oder der Siebdruck. Die so hergestellten Formkörper werden nun selektiv entbindert, d.h. zuerst wird die Hauptphase (V.) und im Anschluss die Zweitphase (VI.) entfernt. Da die Hauptphase vor der Zweitphase entweicht, wird Hohlraumvolumen geschaffen, durch welches die Zweitphase und Reste der Hauptphase anschließend entweichen können. Dies ermöglicht ein schonendes Entfernen der Bulk- und Zweitphase, ohne die eingestellte Struktur zu zerstören. Zum Entfernen der Hauptphase findet u.a. Lösemittelextraktion, Trocknen bzw. kapillares Entbindern mittels Absorbermaterialien Anwendung. Das Entfernen der Zweitphase und eventueller Reste der Hauptphase erfolgt mittels thermischer Zersetzung. Durch die Verwendung schonender Heizraten entweicht die Zweitphase durch Diffusion über das entstandene Hohlraumvolumen. Auch hier werden die Parameter so gewählt, dass die eingestellte Struktur möglichst nicht gestört wird. Im letzten Schritt wird das Partikelgerüst, mit einem auf den Feststoff angepassten Sinterprofil und spezifischer Sinteratmosphäre versintert, sodass ein poröser Formkörper mit entsprechender Festigkeit entsteht (VII.). Wie oben erwähnt gibt es mehrere Strategien zum Entfernen der Hauptphase aus dem

Grünteil (= Probenteil nach der Formgebung). Das Entfernen der Hauptphase wird im Folgenden auch als Hauptphasen- oder Vorentbinderung bezeichnet. Die richtige Entbindungsstrategie ist anhand des verwendeten Materials der Hauptphase auszuwählen, welche wiederum von der Art der Formgebung abhängig ist ^[10,11].

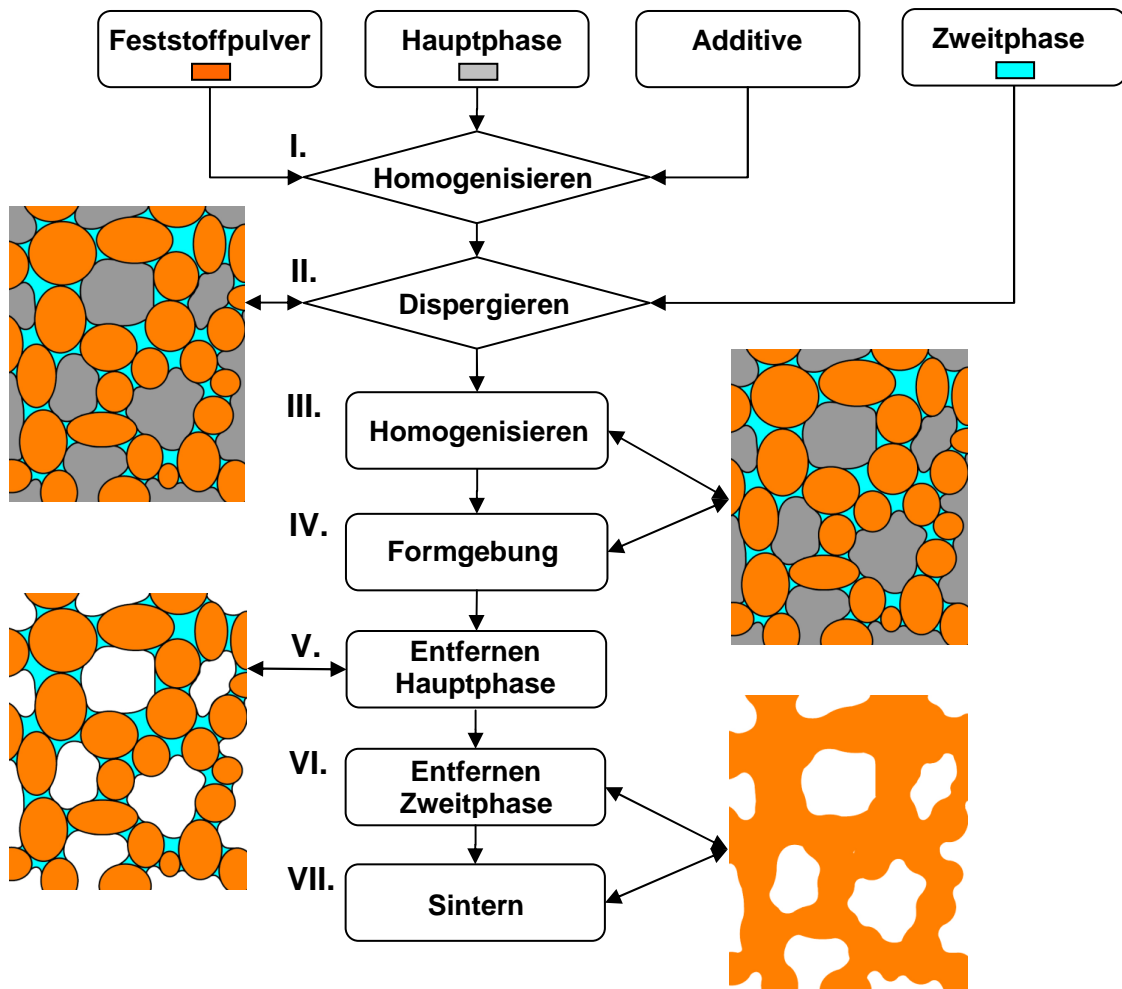


Abbildung 11: Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte zur Herstellung hochporöser Sintermaterialien auf der Basis von Kapillarsuspensionen.

a) Flüssigkeiten: Kapillare Extraktion

Werden Öle oder sonstige bei Raumtemperatur flüssige Materialien als Hauptphase verwendet, welche nicht oder nur schwer verdampft werden können, findet die kapillare Extraktion Anwendung. Hierbei wird das Grünteil auf eine saugfähige Unterlage gebettet, wobei durch die Kapillarkraft der porösen Unterlage die Hauptphase aus dem Probenteil entweicht. Dazu muss die Kapillarkraft der Poren in der Unterlage die Kapillarkraft des Zwischenraumvolumens vom Probenmaterial, worin sich die Hauptphase befindet, übertreffen. Dies kann durch

entsprechend kleine Poren in der saugfähigen Unterlage realisiert werden, da die Kapillarkraft proportional mit abnehmendem Porendurchmesser zunimmt. Es muss somit die Bedingung

$$x_{\text{pore, Unterlage}} < x_{\text{pore, Probenkörper}}$$

Gl. 16

erfüllt sein [28,42].

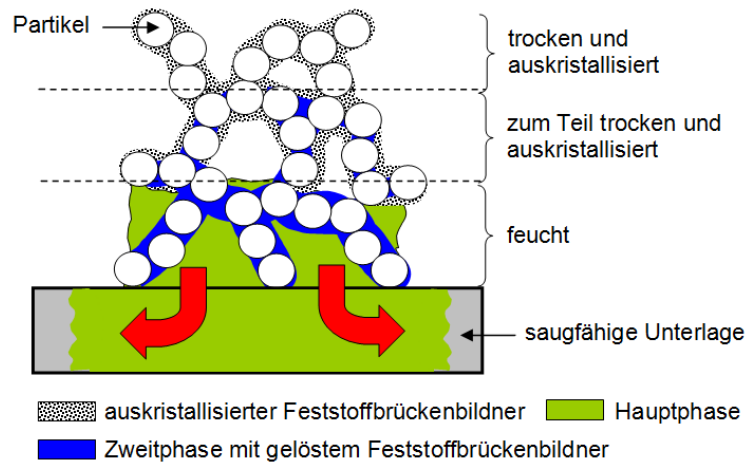


Abbildung 12: Entbinderungs- und Aushärtevorgang bei der kapillaren Extraktion: Die Hauptphase wird von der saugfähigen Unterlage aufgrund der wirkenden Kapillarkraft aufgenommen. Im bereits entbindernten Bereich entweicht die Zweitphasenflüssigkeit mittels Trocknung. In der Zweitphase gelöste Feststoffbrückenbildner kristallisieren aus und stabilisieren somit die Feststoffpartikel zur besseren Probenhandhabung vor der thermischen Entbinderung.

Bei der kapillaren Extraktion empfiehlt es sich Feststoffbrückenbildner in der Zweitphase zu lösen, um eine bessere mechanische Festigkeit und somit eine gute Probenhandhabung im teilentbindernten Zustand zu gewährleisten.

b) Flüssigkeiten: Trocknung

Werden Öle oder sonstige bei Raumtemperatur flüssige Materialien als Hauptphase verwendet, welche leicht verdampft werden können, findet die Trocknung Anwendung.

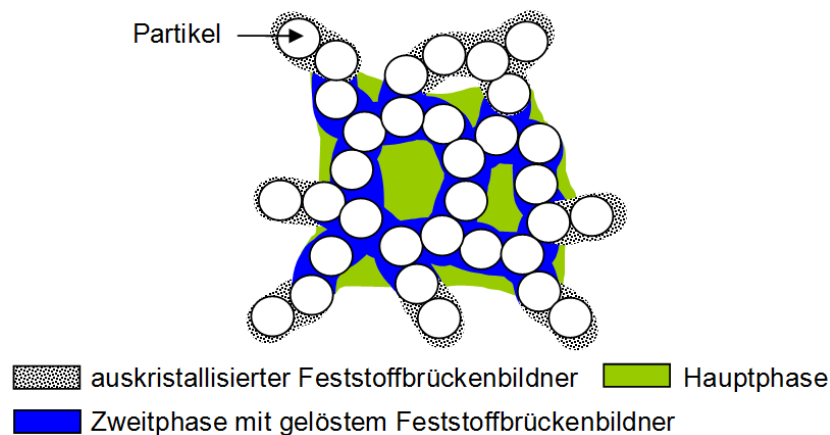


Abbildung 13: Trocknung von Kapillarsuspensionen: Die Trocknungsparameter sind so zu wählen, dass zuerst die Hauptphase und anschließend die Zweitphasenflüssigkeit aus dem Bauteil entweicht, sowie die in der Zweitphase gelösten Feststoffbrückenbildner auskristallisieren, um eine bessere Probenhandhabung zu gewährleisten.

Dies geschieht bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur und entsprechend der Temperatur angepasstem Systemdruck. Die Trocknungsparameter sind so zu wählen, dass die Hauptphase vor der Zweitphase verdampft, um Destrukturierung am Partikel-Partikelkontakt zu vermeiden. Es empfiehlt sich daher auch hier wieder Feststoffbrückenbildner in der Zweitphase zu lösen, um die mechanischen Eigenschaften im teilentbinderten Zustand zu verbessern.

c) Erstarnte Materialien: Kapillare Extraktion oder Lösemittlextraktion

Werden Wachse oder sonstige bei Raumtemperatur erstarrt vorliegende Materialien als Hauptphase verwendet, so kann diese mittels kapillarer Extraktion (s. auch a)) bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt der Hauptphase oder per Lösemittlextraktion bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Hauptphase aus dem Grünteil entfernt werden.

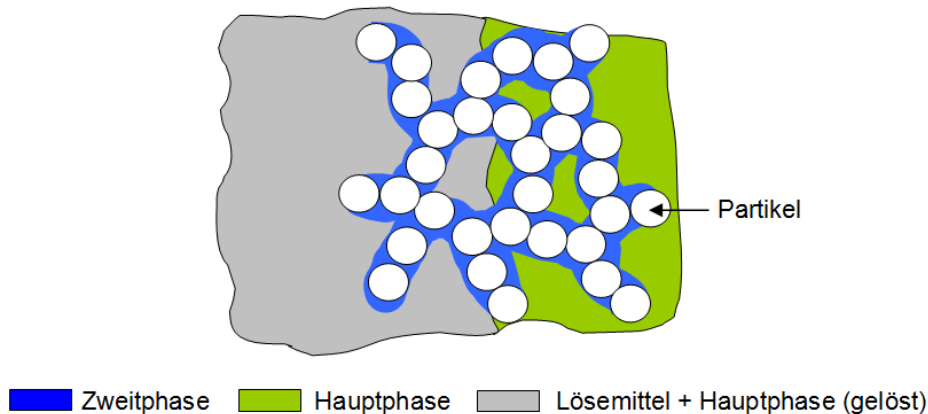


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Lösemittellentbinderungsprozesses: Das Lösemittel löst aufgrund der unterschiedlichen Polarität von Zweit- und Hauptphase selektiv nur die Hauptphase aus dem Bauteil. Die Zweitphase ist umgekehrt polar als die Hauptphase und verbleibt somit ungelöst im Probenmaterial.

Da die Polarität des Lösemittels die Löslichkeit der organischen Bestandteile im Bauteil bestimmt, besteht die Möglichkeit selektiv, d.h. nur die Hauptphase zu entbindern. Die Zweitphase verbleibt in den Zwickeln zwischen den Partikeln da diese nicht vom Lösemittel gelöst wird. Handelt es sich bei der Zweitphase ebenfalls um eine schmelzflüssige Komponente, so ist es nicht notwendig Feststoffbrückenbildner in der Zweitphase zu lösen. Die mechanische Festigkeit der Zweitphase im erstarrten Zustand ist dann in der Regel ausreichend. Handelt es sich jedoch um eine bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegende Zweitphase, so besteht auch hier wieder die Möglichkeit Feststoffbrückenbildner zuzusetzen und somit die mechanische Festigkeit im teilentbinderten Zustand zu verbessern.

Im teilentbinderten Probenteil verbliebene Anteile an Hauptphase, Lösemittelreste und Feststoffbrückenbildner werden bei der anschließenden thermischen Zersetzung entfernt. Hier-

bei ist unbedingt die Verwendung schonender Heizraten zu beachten, um ein spontanes Abbrennen organischer Bestandteile zu verhindern, da dies zu Rissen und Destrukturierung im Bauteil führt. Durch das Verwenden schonender Heizraten entweichen die organischen Bestandteile diffusiv aus dem Bauteil, wodurch die Mikrostruktur erhalten bleibt. Diese Vorgehensweise beim thermischen Zersetzen organischer Bestandteile ist in der Pulvertechnologie hinlänglich bekannt ^[42].

2.2.2 Auswahl der Stoffsystemkomponenten

Als Feststoff des im Rahmen dieser Arbeit neu eingeführten Verfahrens zur Herstellung hochporöser Sintermaterialien auf der Basis von Kapillarsuspensionen kommen sämtliche metallische (z.B. Fe, Al, Mg, etc.), nichtmetallisch anorganisch (z.B. Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Ca₃(PO₄)₂, SiC, etc.) und nichtmetallisch organische Materialien (z.B. PVC, PA, PTFE, etc.) in Frage. In Tabelle 3 ist eine Übersicht für verschiedene Materialien zur Verwendung als Haupt- und Zweitphase dargestellt, wobei zwischen polarem und unpolarem Charakter sowie in Abhängigkeit des Formgebungsverfahrens unterschieden wird.

Materialien zur Verwendung als Haupt- und Zweitphase	Formgebungsverfahren		
	Niederdruck-spritzguss	Extrusion	Siebdruck
polar			
H ₂ O		x	x
H ₂ O + Saccharose		x	x
H ₂ O + Polyvinylpyrrolidon		x	x
H ₂ O + Polyethylenglycol (HM)		x	x
H ₂ O + Polyvinylalkohol (HM)		x	x
Polyethylenglycol (MM)	x	x	x
Polyethylenglycol (LM)		x	x
unpolar			
Paraffinöl		x	x
Paraffinwachs	x	x	x
Carnaubawachs	x	x	x
Montanwachs	x	x	x
Polyethylenwachs	x	x	x
Polypropylenwachs	x	x	x
Polyamidwachs	x	x	x
n-Octanol		x	x
Silikonöl		x	x
Diisononylphthalat		x	x

Tabelle 3: Übersicht über verschiedene polare und unpolare Materialien für die Verwendung als Haupt- oder Zweitphase zur Herstellung von Kapillarsuspensionen in Abhängigkeit des verwendeten Formgebungsverfahrens.

Als Haupt bzw. Zweitphase kommen generell sämtliche polare (Wasser, wässrige Polysaccharid- und Polymerlösungen, polare Polymere etc.) und unpolare (Öle, Wachse, unpolare Polymere) Materialien im flüssigen oder schmelzflüssigen Zustand bzw. deren Lösungen in Betracht, welche miteinander nicht mischbar sind und geeignete Benetzungseigenschaften hinsichtlich der verwendeten Feststoffe aufweisen. Unter schmelzflüssigen Materialien sollen hier Materialien verstanden werden, welche bei Raumtemperatur erstarrt vorliegen und über dem Schmelzpunkt bei höheren Temperaturen als der Raumtemperatur verarbeitet werden müssen. Dies ist notwendig, um auch bei diesen Materialien den Kapillareffekt zu erzielen. Die Auswahl der Haupt- und Zweitphase orientiert sich neben den Benetzungseigenschaften in erster Linie an der Art des Formgebungsverfahrens. Kommen z.B. für den Siebdruck und das Extrudieren noch alle oben genannten Materialien in Frage, muss beim Niederdruck-spritzgießen mit schmelzflüssigen Materialien (z.B. Wachse) gearbeitet werden, da diese nur im erstarrten Zustand aus dem Spritzgießwerkzeug entformt werden können. Für die Probenhandhabung sind vor allem schmelzflüssig vorliegende Materialien interessant, da hier die Grünkörperfestigkeit von den Festigkeiten der erstarrten Stoffsystemkomponenten von Haupt- und Zweitphase nach dem Formgebungsschritt positiv beeinflusst wird. Werden anstatt schmelzflüssiger Materialien polare und unpolare Flüssigkeiten als Haupt- und Zweitphase verwendet, so empfiehlt sich die Verwendung von Feststoffbrückenbildnern (z.B. Saccharose oder sonstige Polymere), welche in der jeweiligen Flüssigkeit gelöst werden. Dies verbessert die Probenhandhabung nach der Formgebung, da am Partikel-Partikelkontakt ausgebildete temporäre Feststoffbrücken die Grünkörperfestigkeit erhöhen und somit die Probenhandhabung deutlich vereinfachen.

3 Materialien und experimentelle Methoden

3.1 Ausgangsmaterialien

Zunächst werden die Ausgangsmaterialien, d.h. die verwendeten Feststoffpulver, Haupt- und Zweitphasen, sowie entsprechende Additive charakterisiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird mit keramischen Materialien bzw. Glas als Modellsystem gearbeitet, welche zur Werkstoffklasse der nichtmetallisch-anorganischen Materialien gehören. Dies bedeutet jedoch keine Einschränkung des im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu eingeführten Verfahrens zur Herstellung hochporöser Sintermaterialien hinsichtlich metallischer oder organischer Materialien, welche sinterfähig sind.

3.1.1 Feststoffe

1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Als Feststoff wurde für die überwiegende Anzahl der durchgeführten Versuche $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Reinheit > 99,8 %, Almatis, Deutschland) verwendet. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird auch als Korund bezeichnet und ist thermodynamisch stabil. Der Schmelzpunkt wird mit 2050°C und die Dichte ρ_{solid} mit 3,94 g/cm³ bei Raumtemperatur angegeben. Die Biegefestigkeit σ_f von dicht gesintertem Material (> 99,5%) liegt bei 400 MPa bei einem E-Modul von 400GPa und die Druckfestigkeit σ_c beträgt 4000 MPa [43]. In Abbildung 15 ist eine Übersicht der verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver dargestellt. Wie aus der Partikeldichteverteilung (Abbildung 15 (a)) hervorgeht, handelt es sich jeweils um breit verteiltes Pulver (Fraunhofer-Beugung, Helos H0309, Sympatec, Deutschland). Die gemessenen Medianwerte $x_{50.3}^{\text{particle}}$ der Pulver liegen für CT19FG bei 5,76 μm , für CT1200SG bei 1,67 μm und für CT3000SG bei 0,7 μm . Aus den dazugehörigen REM-SE2-Aufnahmen in Abbildung 15 (b), (c) und (d) wird die scharfkantige und ursprünglich anisotrope Korundstruktur ersichtlich, welche durch den vom Hersteller durchgeführten Mahlprozess in isotroperen Partikelstrukturen bei abnehmendem $x_{50.3}^{\text{particle}}$ resultiert. Typische Anwendungsfelder für Bauteile aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik sind z.B. Membranen für die Filtration chemischer Abwässer oder partikelbeladener Heißgasströme aufgrund der guten Korrosions- und Hitzebeständigkeit. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist ebenfalls gute Eigenschaften hinsichtlich Biokompatibilität auf, weshalb der Werkstoff auch in der Medizintechnik z.B. als Scaffold Anwendung findet [44].

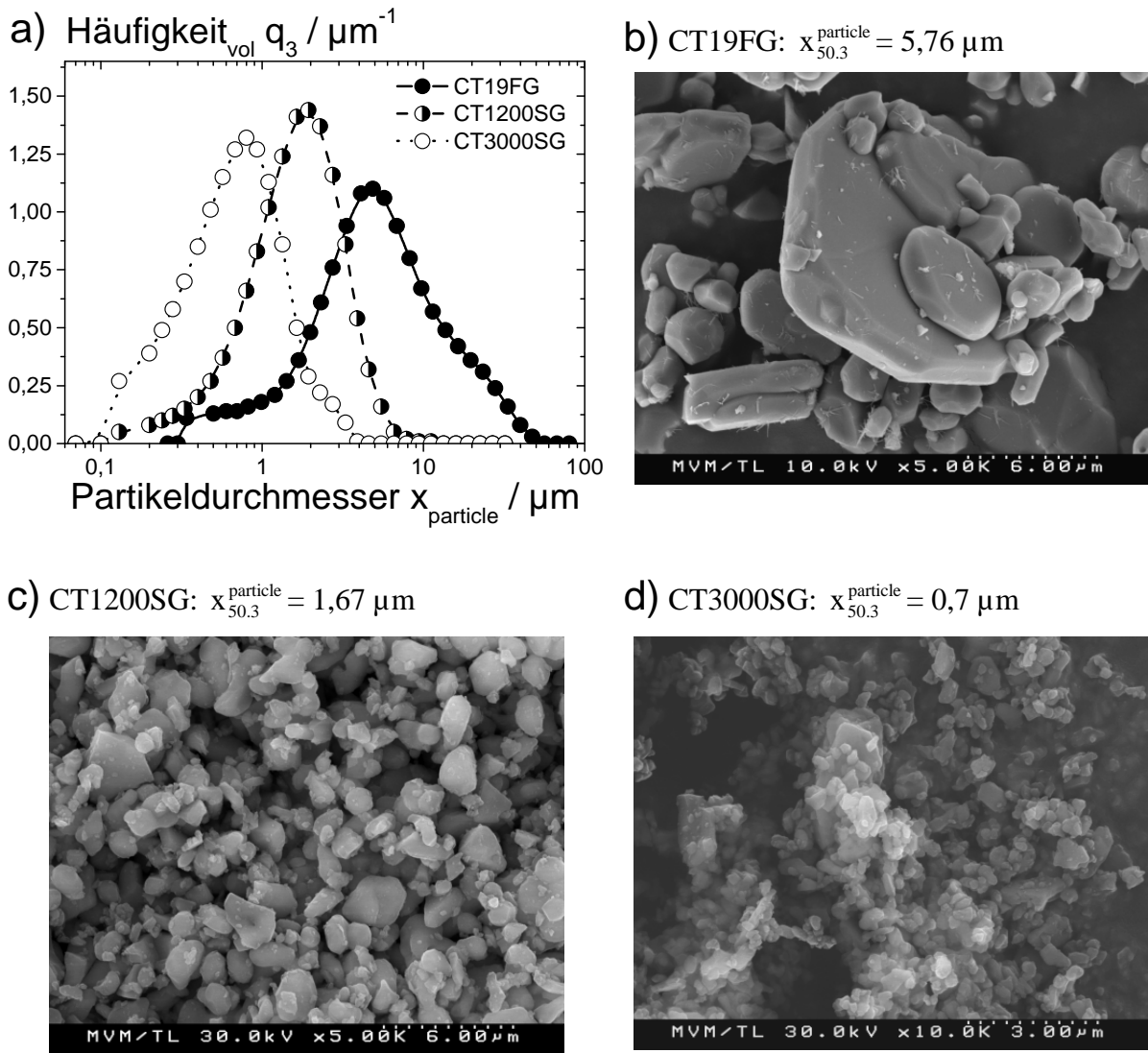


Abbildung 15: Gegenüberstellung der verwendeten Pulver aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. In (a) sind die volumenbezogenen Partikeldichteverteilungen q_3 vs. x_{particle} der verwendeten Pulver dargestellt (Fraunhofer-Beugung). In (b), (c) und (d) werden die dazugehörigen REM-SE2 Aufnahmen gezeigt.

II) $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Des Weiteren wurde mit polykristallinem Zirkonoxid (TZP-Keramik), d.h. $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ gearbeitet. Bei $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ handelt es sich um tetragonal stabilisiertes ZrO_2 . Durch die Dotierung des ZrO_2 mit 3 mol% Y_2O_3 entsteht ein Mischkristall (t), wodurch eine Volumenausdehnung von $\sim 4\text{vol}\%$ als Folge der Phasenumwandlung von tetragonaler (t) zu monokliner (m) Struktur beim Abkühlvorgang unter 950°C unterdrückt und somit spannungsinduzierte Rissausbreitung vermieden wird ^[45]. Der Schmelzpunkt des verwendeten Zirkonoxid liegt bei ca. 2150°C , das Material hat eine Dichte ρ_{solid} von 6.05 g/cm^3 bei Raumtemperatur. Die Biegefestigkeit σ_f von dicht gesintertem Material liegt bei 1000 MPa bei einem E-Modul von 210 GPa und die Druckfestigkeit σ_c beträgt 2200 MPa ^[44]. In Abbildung 16 (a) ist die Partikeldichteverteilung des verwendeten $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Pulvers (TZ-3YS-E, Tosoh, Japan) und in

Abbildung 16 (b) die dazugehörige REM-SE2 Aufnahme dargestellt. Aus der Dichteverteilung wird die breite Verteilung des Pulvers ersichtlich, der Medianwert $x_{50.3}^{\text{particle}}$ beträgt 0,67 μm . Beim betrachten von Abbildung 16 (b) fällt auf, dass es sich bei dem Pulver um Sekundärpartikel handelt, welche aus vielen einzelnen Primärpartikeln aufgebaut und versintert sind, was zu einer schroffen und scharfkantigen Oberfläche führt. Neben verschiedenen Anwendungen aus gesintertem t-ZrO₂(Y₂O₃) als Vollmaterial wird t-ZrO₂(Y₂O₃) u.a. zu Al₂O₃ als Dotiermaterial zugemischt. Mit t-ZrO₂(Y₂O₃) verstärktes Al₂O₃ als Kompositwerkstoff weißt gegenüber nahezu reinem Al₂O₃ bessere mechanische Eigenschaften aufgrund gesteigerter Risszähigkeit auf [43,44].

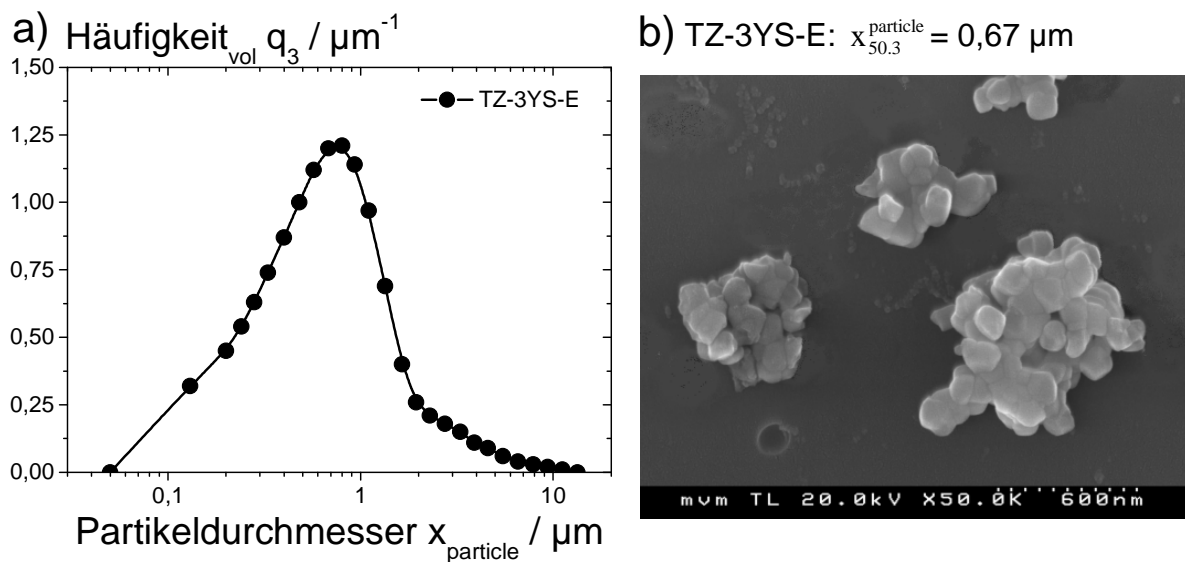


Abbildung 16: Volumenbezogene Partikeldichteverteilung q_3 vs. x_{particle} (a) des verwendeten t-ZrO₂(Y₂O₃), ermittelt per Fraunhofer-Beugung und dazugehörige REM-SE2 Aufnahme (b).

III) Borosilikatglas (Abk. BSG)

Im Rahmen der Filtermembranherstellung wurde des weiteren mit Borosilikatglas gearbeitet (Schott, Deutschland). Die Dichte ρ_{solid} von Borosilikatglas bei Raumtemperatur ist 2,75 g/cm^3 und der Schmelzpunkt liegt bei 950°C. Die Biegefestigkeit σ_f beträgt 40-60 MPa bei E-Moduln von 70 GPa und einer Druckfestigkeit σ_c von 900 MPa [47]. Die Medianwerte $x_{50.3}^{\text{particle}}$ der verwendeten Pulver liegen bei 0,63 μm , 1,16 μm und 10,6 μm und jeweils breiter Partikeldichteverteilung (s. Abbildung 17). Borosilikatglas hat den Vorteil einer hohen Korrosionsbeständigkeit und weist im Vergleich zu keramischem Material niedrigere Sintertemperaturen auf.

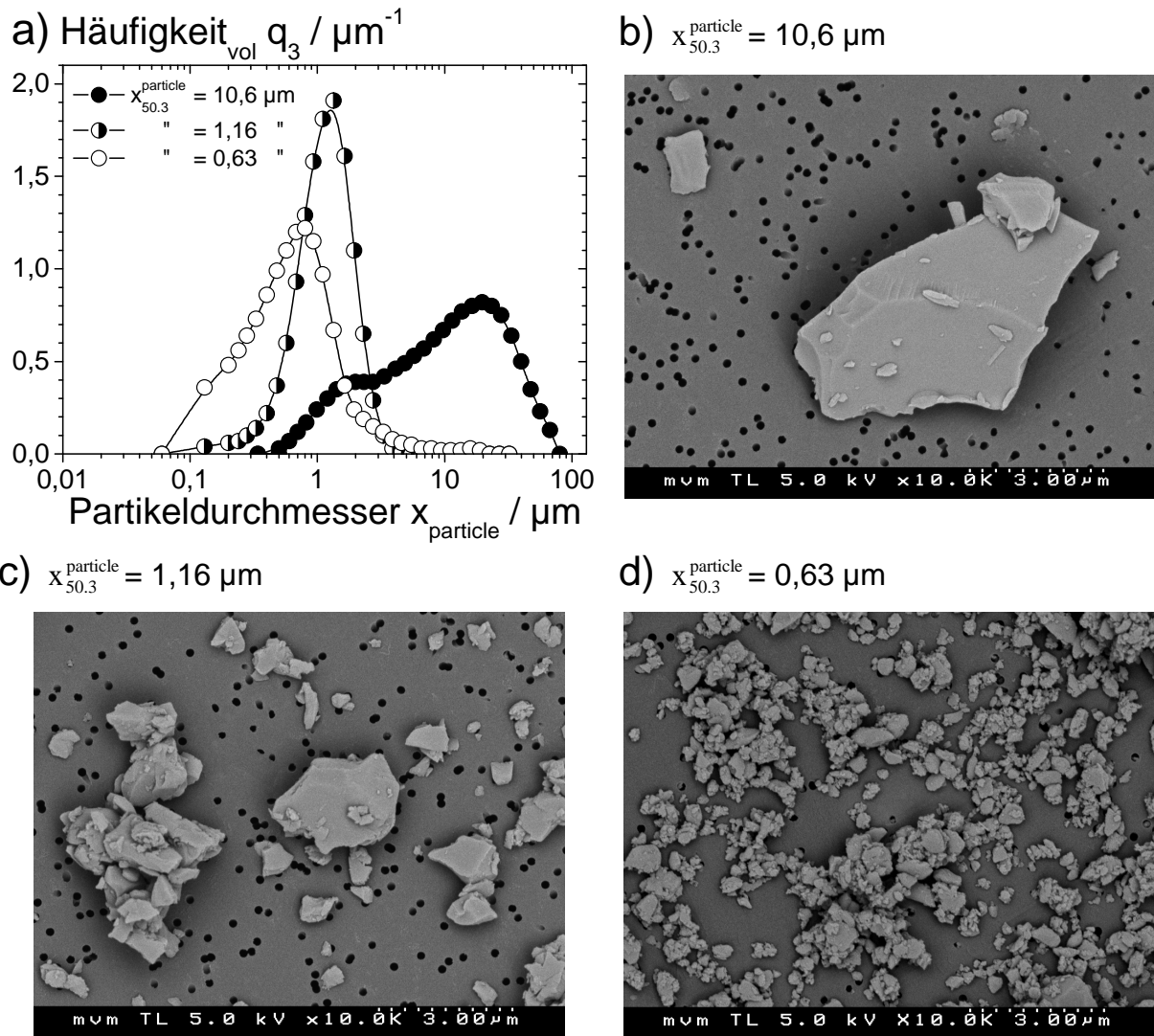


Abbildung 17: Volumenbezogene Partikeldichteverteilungen q_3 vs. x_{particle} (a) ermittelt per Fraunhofer Beugung und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (b,c,d) der verwendeten Borosilikatgaspulver.

IV) Zusammenfassung

In Tabelle 4 sind alle oben genannten Kennwerte der verwendeten Feststoffe im direkten Vergleich dargestellt.

Material	$T_{\text{schmelz}} / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	σ_f / MPa	E / GPa	σ_c / MPa	$x_{50.3}^{\text{particle}} / \mu\text{m}$
Al_2O_3	2025	3,94	400	400	4000	5,76
	"	"	"	"	"	1,67
	"	"	"	"	"	0,70
t- $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$	2150	6,05	1000	210	2200	0,67
Borosilikatglas	950 ¹⁾	2,75	40-60	70	900	10,6
	"	"	"	"	"	1,16
	"	"	"	"	"	0,63

Tabelle 4: Zusammenfassende Darstellung charakteristischer Kennwerte der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Feststoffe.^[43-47]

¹⁾ Keine Schmelzpunkt, sondern Glastransformationstemperatur

3.1.2 Hauptphasen

Als Hauptphase wurde für die überwiegende Anzahl der Versuche Paraffinöl (Carl Roth, Deutschland) mit einer dynamischen Viskosität η von 0,03 Pas und einer Dichte ρ_{liquid} von $0,85 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur verwendet. Des weiteren kam Paraffinöl mit $\eta = 0,21 \text{ Pas}$ und $\rho_{\text{liquid}} = 0,88 \text{ g/cm}^3$ zur Anwendung. Paraffinöl zeigt Newton'sches Fließverhalten, die thermische Zersetzung beginnt bei $T \approx 200^\circ\text{C}$ [48].

Neben Paraffinöl wurde auch Paraffinwachs (Sasol Wax GmbH, Deutschland) mit einem Schmelzpunkt von 52°C und $\rho_{\text{liquid}} = 0,764 \text{ g/cm}^3$ bei 60°C verwendet. Im geschmolzenen Zustand zeigt Paraffinwachs ebenfalls Newton'sches Verhalten mit $\eta = 0,008 \text{ Pas}$ bei 60°C . Paraffinwachs ist sehr gut löslich in n-Hexan, die thermische Zersetzung beginnt ebenfalls bei $T \approx 200^\circ\text{C}$ [49].

3.1.3 Zweitphasen

Als Zweitphase wurde überwiegend eine wässrige Saccharoselösung verwendet (α -D Saccharose, Carl Roth, Deutschland). Bei Raumtemperatur beträgt die Dichte ρ_{solid} von Saccharose $1,57 \text{ g/cm}^3$ und bei einer dynamischen Viskosität η der Lösung (1,853 molar) von 0,08 Pas und Newton'schem Fließverhalten. Die thermische Zersetzung startet bei $T \approx 160^\circ\text{C}$ [50]. Für H_2O ist $\rho_{\text{liquid}} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$ und $\eta = 0,001 \text{ Pas}$ bei ebenfalls Newton'schem Fließverhalten.

Als weitere Zweitphasenflüssigkeit wurde mit wässrigen Glycerinlösungen gearbeitet (Glycerin, Carl Roth, Deutschland). Bei Raumtemperatur beträgt die Dichte von Glycerin $\rho_{\text{liquid}} = 1,26 \text{ g/cm}^3$, η liegt bei 1,41 Pas und zeigt Newton'sches Fließverhalten. Die thermische Zersetzung beginnt bei $T \approx 191^\circ\text{C}$ [51].

3.1.4 Additive

Um unkontrollierte Agglomeration der Partikel zu vermeiden, wurde teilweise mit Tween 20 (Carl Roth, Deutschland) als Netzmittel gearbeitet. Tween 20 ist ein nichtionisches Tensid mit $\rho_{\text{liquid}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ bei einem HLB-Wert von 16,7, d.h. hydrophilem Charakter. Die Zersetzung beginnt bei $T \approx 149^\circ\text{C}$ [52].

3.2 Probenherstellung

Im Folgenden wird auf die Probenherstellung eingegangen. Die Herstellung der Pasten wird erläutert, sowie auf die verwendeten Parameter weiterer Prozessschritte, wie das Entbindern der Haupt- bzw. Zweitphase und das abschließende Sintern beim Herstellen der porösen Teile, eingegangen.

3.2.1 Pastenherstellung

Die Herstellung der Pasten stellt den ersten Verfahrensschritt in der Prozesskette zur Herstellung hochporöser Sinterkörper auf der Basis von Kapillarsuspensionen dar. Hier ist besonders auf die Homogenität der hergestellten Pasten zu achten, unkontrollierte Agglomeration vor oder nach Zweitphasenzugabe ist zu vermeiden. Inhomogenitäten als Ergebnis unkontrollierter Agglomeration führen zu einer Verschlechterung der resultierenden Bauteileigenschaften, wie z.B. der mechanischen Festigkeit oder einer ungleichmäßigen Porenverteilung im gesinterten Teil. Um ein optimales Ergebnis hinsichtlich der Pastenhomogenität zu erzielen, ist die jeweilige Stoffsystemzusammensetzung auf die Prozesstechnik, bzw. umgekehrt, abzustimmen (s. Abbildung 18).

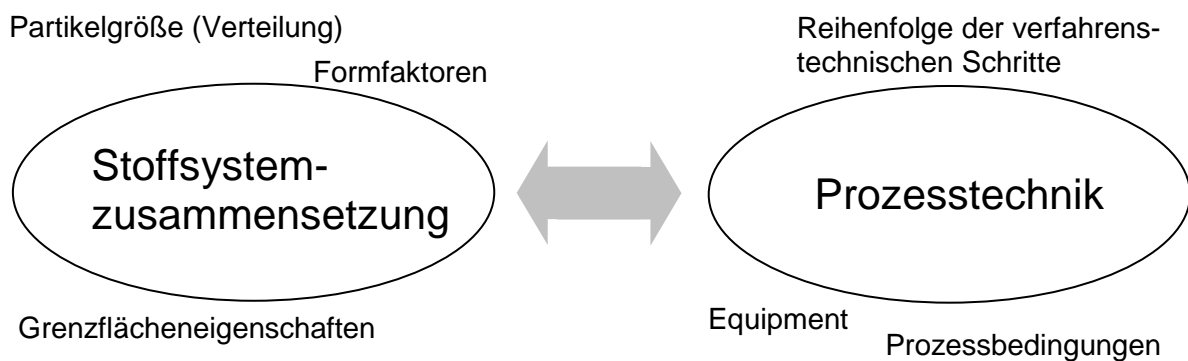


Abbildung 18: Gegenseitige Abhängigkeit von Stoffsystemzusammensetzung und Prozesstechnik.

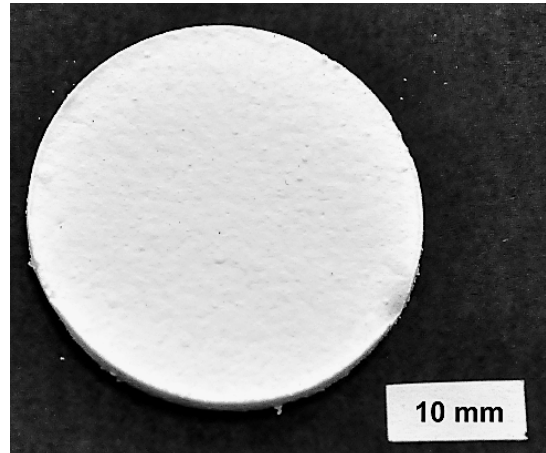
Einflussparameter auf Seite der Stoffsystemzusammensetzung sind hier z.B. die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Formfaktoren oder etwa Grenzflächeneigenschaften. Auf der Seite der Prozesstechnik sind entscheidende Einflussparameter u.a. das verfahrenstechnische Equipment, die Reihenfolge der Prozessschritte oder etwa die Prozessbedingungen. Die Abstimmung von Stoffsystemzusammensetzung und Prozessierung schlägt sich somit direkt im Ergebnis der Pastenaufbereitung nieder, was in Abbildung 19 verdeutlicht wird. Im Folgenden ist mit Standardaufbereitung (S) bzw. Standardaufbereitung mit zusätzlichem Kugelmühlen-

schritt (SK) die Art der Pastenhomogenisierung nach Zugabe der Zweitphase zur Suspension gemeint, was Schritt (III) in Abbildung 11 entspricht.

a) Dissolverhomogenisierung, kein Tensid



b) Dissolverhomogenisierung, Tensid



c) Kugelmühlhomogenisierung, kein Tensid

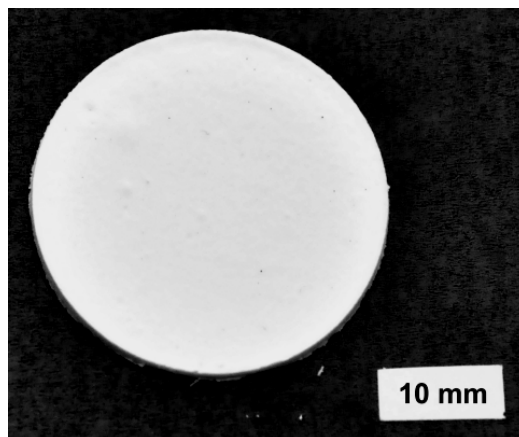


Abbildung 19: Gegenüberstellung unterschiedlicher Aufbereitungsarten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$) in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung als Zweitphase, jeweils mit $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ und $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$. Dissolveraufbereitung ohne Tensid (a), Dissolveraufbereitung mit Tensidzugabe (b), Kugelmühlhomogenisierung ohne Tensidzugabe (c).

In Abbildung 19 sind unterschiedliche Aufbereitungsarten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$) in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase ($\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$) dargestellt. Verwendet man kein Tensid und bereitet mit dem Dissolver auf, so tritt starke Agglomeration ein, was zu deutlichen Inhomogenitäten führt (s. Abbildung 19 (a)). Unter Hinzugabe einer geringen Menge Tensid lässt sich unkontrollierte Agglomeration verhindern und man erhält eine deutlich homogenere Paste (s. Abbildung 19 (b)). Soll auf die Zugabe von Tensid verzichtet werden, so muss man das verfahrenstechnische Equipment zum Homogenisieren der Paste wechseln. Bereitet man die Kapillarsuspension per Kugelmühle auf, so kann auf das Netzmittel verzichtet werden und man erhält trotz-

dem eine homogene Paste (s. Abbildung 19 (c)). Im Folgenden wird auf die spezifischen Parameter der Standardaufbereitung (S) sowie der Standardaufbereitung mit zusätzlichem Kugelmühlenschritt (SK) eingegangen.

3.2.1.1 Standardaufbereitung und Standardaufbereitung mit zusätzlichem Kugelmühlenschritt

Bei der Standardaufbereitung (S) werden das Feststoffpulver, die Hauptphase und sowie die Additive in einer Kugelmühle für 24h vorhomogenisiert. Dies ist vor allem bei Pulvern mit Partikelgrößen $x_{\text{particle}} \leq 1\mu\text{m}$ notwendig, um schon im Pulver vorhandene Agglomerate aufzubrechen. Anschließend wurde die Paste vor der Zweitphasenzugabe für 15 min mit einem DissolVERRührer bei einer Drehzahl von $n = 1200\text{ s}^{-1}$ weiter homogenisiert. Die Homogenisierzeit von 15 min wurde durch das Aufzeichnen von Drehmoment-Zeit-Verläufen (Rührwerk RZR 2102, Heidolph, Deutschland) bei konstanter Drehzahl ermittelt, was exemplarisch in Abbildung 20 gezeigt wird und sich für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Zusammensetzungen als ausreichend erwiesen hat.

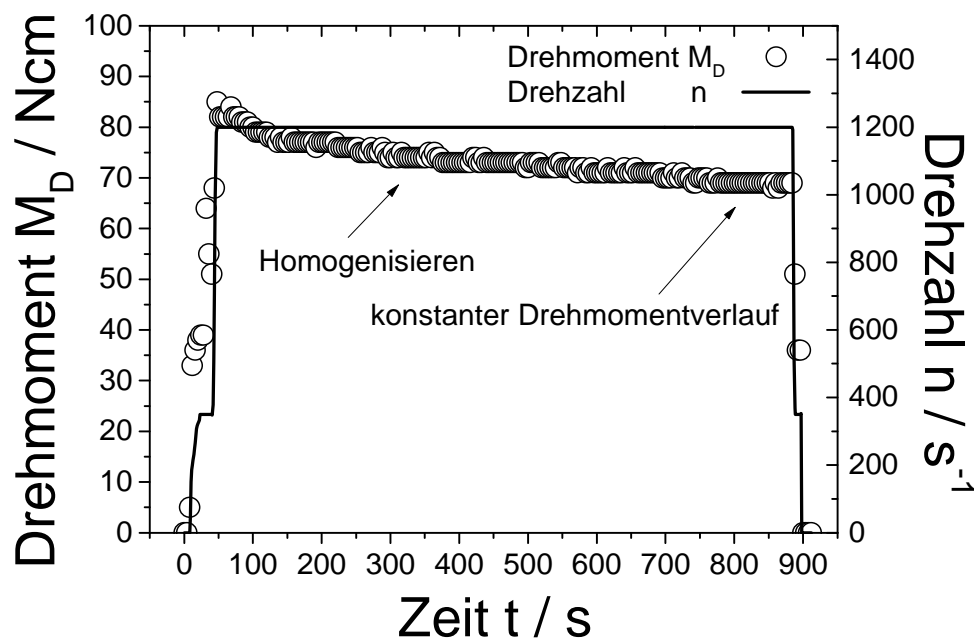


Abbildung 20: Exemplarischer Drehmoment-Zeit-Verlauf bei konstanter Drehzahl ($n = 1200\text{ s}^{-1}$) zur Homogenisierung einer Suspension mittels DissolVERRührer vor Zweitphasenzugabe.

Es ist ein Abfallen des Drehmomentes über der Mischzeitzeit zu beobachten, bis sich schließlich ein nahezu konstantes Drehmoment einstellt. Dies bedeutet, dass die Paste nun eine ausreichende Homogenität aufweist und die Zweitphasenzugabe erfolgen kann. Nach der Zweitphasenzugabe wird für weitere 2 min gerührt um den vollständigen Aufbau des Partikelnetz-

werkes zu gewährleisten. Im Fall der Standardaufbereitung (S) wird die Paste nun im Formgebungsschritt weiter verarbeitet. Die Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlenhomogenisierung (SK) unterscheidet sich von (S), dass nach der Zweitphasenzugabe und anschließendem Rühren für 2 min ein zusätzlicher Aufbereitungsschritt mit der Kugelmühle durchgeführt wird (s. Abbildung 21).

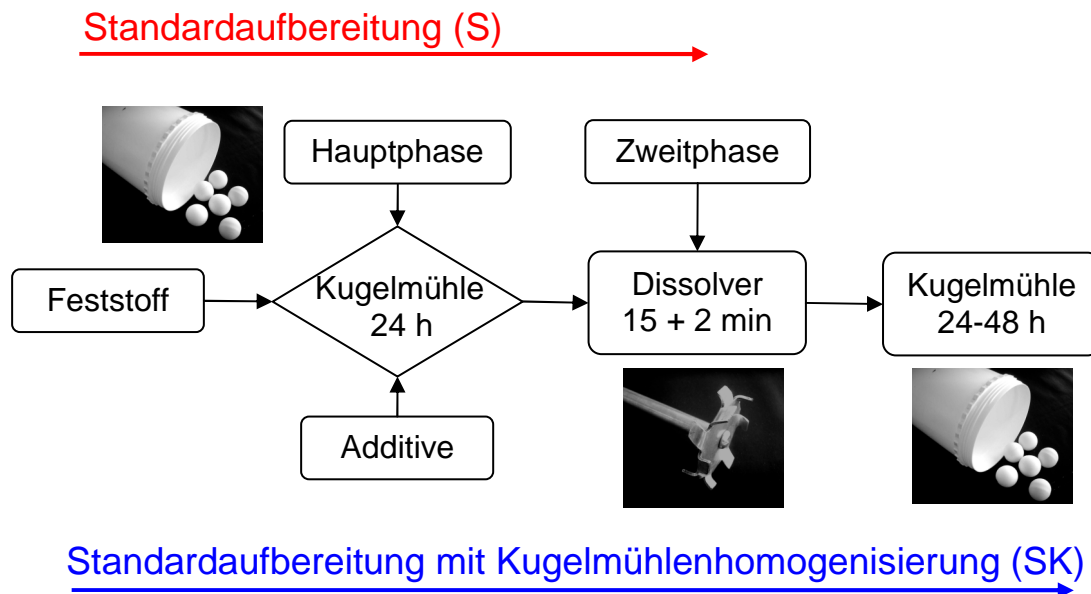


Abbildung 21: Verfahrensfliessbild für die Dissolver- und Kugelmühlenhomogenisierung. Standardaufbereitung ohne (rot) und mit zusätzlicher Kugelmühlenhomogenisierung (blau) nach Zweitphasenzugabe.

Die Aufbereitungszeit für diesen zweiten Kugelmühlenschritt betrug in Abhängigkeit von Partikelgröße und Feststoffvolumenkonzentration 24-48 h. Je kleiner x_{particle} bzw. höher ϕ_{solid} , desto länger ist die Aufbereitungszeit im zweiten Kugelmühlenschritt. Stellt die Tensidzugabe kein Problem bei der Pastenaufbereitung dar, so ist die Standardaufbereitung (S) ohne zusätzliche Kugelmühlenhomogenisierung zu wählen. Ist jedoch keine Tensidzugabe erwünscht, muss unbedingt ein zweiter Kugelmühlenschritt (SK) nach der Zweitphasenzugabe erfolgen.

3.2.2 Formgebung und Teilentbindern

Alle hergestellten Materialien wurden händisch mit einem an den Siebdruck angelehnten Verfahren zu Formkörpern verarbeitet (s. Abbildung 22). Die Einzelschritte hierzu lassen sich schematisch in A. Formfüllung, B. Rakeln und C. Entformen zusammenfassen. Hierzu wurden Rechteck- und Kreisformen verwendet, welche in eine Edelstahlplatte gefräst sind. Die Form wurde mit der zu verarbeitenden Paste gefüllt und anschließend händisch der Überstand

mittels Rakel abgestrichen. Die geometrischen Abmessungen der Rechteckteile betrug 50x10x5 mm, runde Probenteile wiesen die Abmessungen 30x5 mm auf. Nach dem Abstreichen des Überstandes wurden die Teile unmittelbar im Anschluss händisch durch Anheben der Probenplatte entformt. Die Probenplatte wurde auf eine Unterlage gebettet, welche sich an der Art der Vorentbinderung orientiert, welche wiederum von der verwendeten Hauptphase abhängt (s. Kap. 2.2.1).

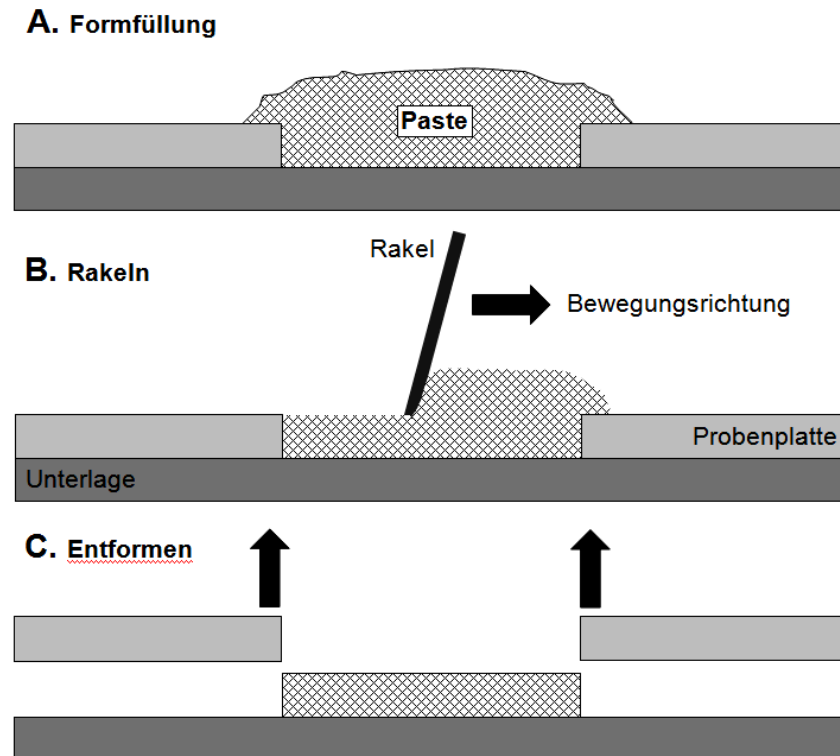


Abbildung 22: Schematisch Darstellung des Formgebungsprozesses in Anlehnung an das Siebdruckverfahrens mit den Teilschritten A. Formfüllung, B. Rakeln und C. Entformen.

a) Teilentbinderung durch kapillare Extraktion

Wurde mit Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung als Zweitphase gearbeitet, ist die kapillare Extraktion als Vorentbinderung zum Entfernen der Hauptphase verwendet worden. Hierzu wurde die Probenplatte im Formgebungsprozess direkt auf eine saugfähige Unterlage (z.B. Vliestücher, Papier, Kartonage etc.) gebettet. Durch die Kapillarkraft der saugfähigen Unterlage entweicht dabei das Paraffinöl aus dem Probekörper. Als Unterlage wurde in der Regel kommerzielles Druckerpapier verwendet. Bei kommerziellem Druckerpapier ist x_{pore} in der Regel $x_{\text{pore}} < 1 \mu\text{m}$ was sich für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Entbinderungsversuche nach Gl. 16 als ausreichend herausgestellt hat ^[53]. Die Verweildauer der Probenteile auf der Unterlage bei Raumtemperatur orientiert sich am Stoffsystem und betrug minimal 48 h, maximal jedoch 120 h. Die Vorentbinderung ist abgeschlossen,

wenn ausreichend viel Hauptphase aus dem Probesteil entwichen ist. Dies ist daran zu erkennen, dass es zu einem „Aushärten“ des Probesteils aufgrund der auskristallisierenden Saccharose kommt. Die auskristallisierte Saccharose bildet Feststoffbrücken zwischen den Partikeln und gibt dem Probesteil eine ausreichende mechanische Festigkeit, sodass sich dieses gut handhaben lässt. Teilentbinderte Probesteile wurden nun auf porösen Sinterunterlagen zur thermischen Entbinderung platziert.

a) Teilentbinderung durch Lösemittel

Probesteile mit Wachs als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung als Zweitphase wurden per Lösemittelextraktion teilentbindert. Die Probesteile wurden im Formgebungsprozess auf Alufolie als Unterlage gebettet. Nach dem Erstarren der Hauptphase wurden die Probesteile in eine Soxhlet-Apparatur zur Lösemittelzirkulation gegeben, sodass immer frisches n-Hexan als Lösemittel zur Verfügung stand. Das Paraffinwachs löst sich während des Entbinderungsvorganges im n-Hexan, da jedoch die wässrige Saccharoselösung in n-Hexan vollständig unlöslich ist, bleibt das Partikelnetzwerk erhalten. Beim anschließenden Trocknungsvorgang entweicht zum einen das im Probesteil verbliebene n-Hexan, zum anderen kommt es zum Auskristallisieren der Saccharose und somit zur Bildung von Feststoffbrücken zwischen den Partikeln. Zur Analyse des Entbinderungsverhaltens wurde der Entbinderungsfortschritt als Funktion der Zeit systematisch mittels gravimetrischer Messungen ermittelt (s. Abbildung 23 (a, b)).

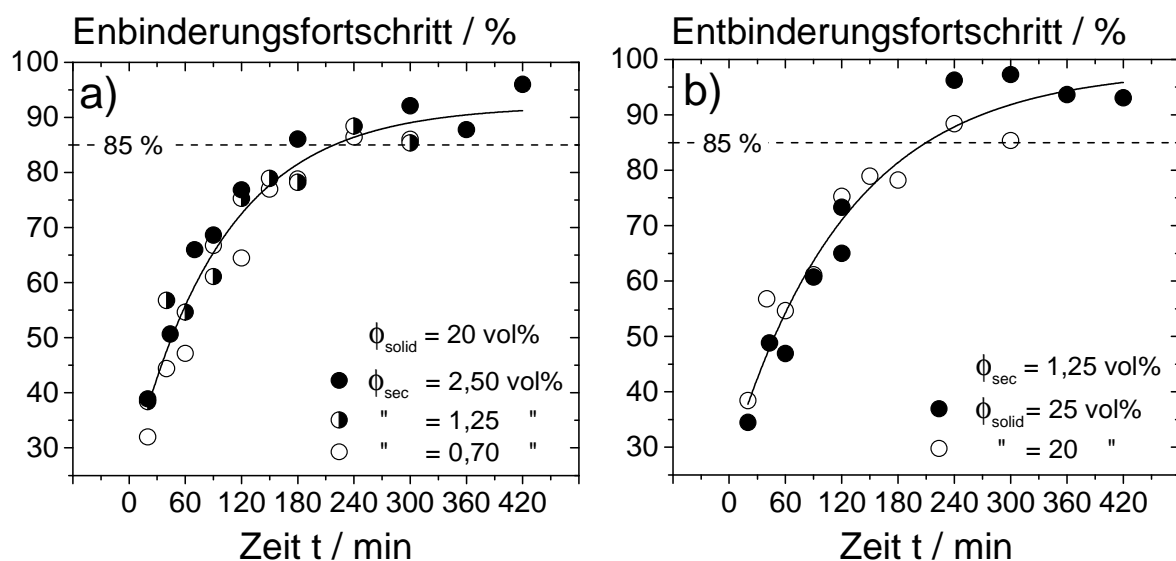


Abbildung 23: Systematische Untersuchung des Entbinderungsverhaltens bei konstantem Feststoffgehalt $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und variiertem ϕ_{sec} (a), bzw. konstantem $\phi_{\text{sec}} = 1,25 \text{ vol\%}$ und variiertem ϕ_{solid} (b).

Hierzu wurden die Grünteile in Abhängigkeit der Verweilzeit aus dem n-Hexan entnommen, getrocknet und anschließend die Massedifferenz zum Anfangsgewicht für verschiedene Probenzusammensetzungen bestimmt. Es wird ersichtlich, dass unabhängig von der Probenzusammensetzung bereits nach 4 h ein Entbinderungsfortschritt von 85 % erzielt wird. Die Verweildauer der Proben im Lösemittelbad wurde auf 16 h (über Nacht) bei 30°C, mit anschließender Trocknung von 8h bei Raumtemperatur festgelegt. So hergestellte Probenkörper wiesen eine gute Probenhandhabung auf und wurden auf porösen Sinterunterlagen für die nachfolgende thermische Entbinderung platziert.

3.2.3 Thermisches Entbindern und Sintern

Die per kapillarer Extraktion und Lösemittelentbinderung teilentbinderten Probekörper wurden auf einer saugfähigen α -Al₂O₃-Sinterunterlage (Kerafol (Keralpor 99) bzw. Friatec (Degussit AL25), Deutschland) platziert und feststoffspezifisch thermisch entbindert und gesintert. Unter thermischer Entbinderung ist dabei das Ausbrennen organischer Bestandteile aus dem Probekörper zu verstehen. Die Sinterunterlage muss porös sein, um noch im Probekörper vorhandenes organisches Material von Haupt- und Zweitphasenkomponenten aufnehmen zu können, welche durch die thermische Behandlung in flüssiger Form aus dem Bauteil austreten. Auch bei der Auswahl der Sinterunterlagen muss Gl. 16 erfüllt sein. Thermisch entbindert (Nabertherm (LVT 04/17), Deutschland) und gesintert (Nabertherm (LHT 04/17), Deutschland) wurde immer in zwei unterschiedlichen Öfen. Dies ist notwendig, um den Sinterofen nicht mit Ruß und sonstigen Verbrennungsrückständen zu verunreinigen und somit das Sinterverhalten der Materialien ungewollt zu beeinflussen. Thermisch entbindert und gesintert wurde unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei Normaldruck.

a) α -Al₂O₃, α -Al₂O₃ [grob] + α -Al₂O₃ [fein] und α -Al₂O₃ [grob] + t-ZrO₂(Y₂O₃) [fein]

Zur thermischen Entbinderung von α -Al₂O₃ (CT19FG, CT1200SG) wurde das schnelle Entbinderungsprofil nach Abbildung 24 (a) A verwendet. Bei α -Al₂O₃ [grob] + α -Al₂O₃ [fein] (CT19FG+CT3000SG) [fein] kam das langsame Entbinderungsprofil B zum Einsatz. Dies ist aufgrund der kleineren Partikelzwischenräume als Folge des feinen Pulveranteils notwendig, wodurch ein schonenderes Entbindern der Proben erreicht wird. Die beiden Profile unterscheiden sich in der Steigung der Heizraten. Es sind jeweils Haltestufen bei 200°C (30min) und 500°C (60min) vorgegeben. Es hat sich gezeigt, dass hier organische Materialien zum Großteil aus dem Probekörper als Verbrennungsgas entweichen^[42]. Die Pulvermischungen

Al_2O_3 [grob] + t- $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] wurden des weiteren mit einem Vorsinterschritt bei 1100°C für 1,5h leicht angesintert, da hier ein Wechsel der Sinterunterlagen vor dem eigentlichen Sinterschritt notwendig ist (Entbinderungsprofil C). Gesintert wurde jeweils wie in Abbildung 24 (c) dargestellt, wobei die Sintertemperatur und Haltezeit je nach relativer Sinterdichte variierten und im Ergebnisteil entsprechend genannt werden. Die jeweiligen Heizraten können Abbildung 24 entnommen werden.

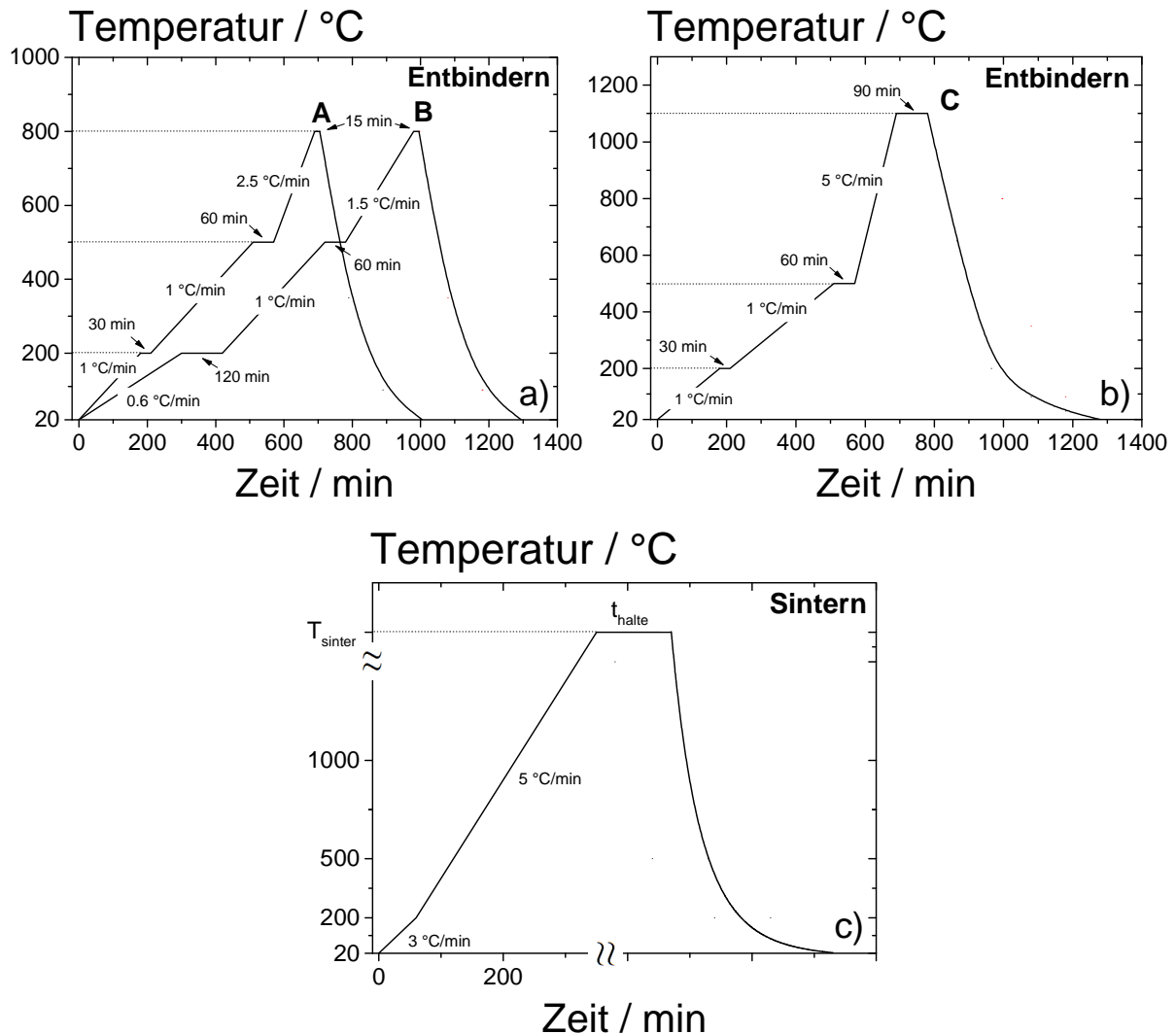


Abbildung 24: Schnelles (A) und langsames (B) Entbinderungsprofil zur thermischen Entbinderung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvermischungen (a) und (C) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{t-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Pulvermischungen (b), sowie prinzipielles Sinterprofil (c).

a) Borosilikatglas

Zum Entbindern von Proben mit Borosilikatglas wurde das Entbinderungsprofil D nach Abbildung 25 (a) verwendet und orientiert sich am Heizprofil von Abbildung 24 (a) A. Die Maximaltemperatur liegt bei 500°C um genügend Abstand zum Erweichungspunkt des verwendeten Borosilikatglas von 950°C zu wahren und somit jegliche Sinteraktivität zu vermei-

den. Die Heizraten sind Abbildung 25 (a) zu entnehmen. Das Sinterprofil für Borosilikatglas wird in Abbildung 25 (b) gezeigt, Sinter- und Haltezeit variierten auch hier je nach relativer Sinterdichte und werden im Ergebnisteil ebenfalls genannt.

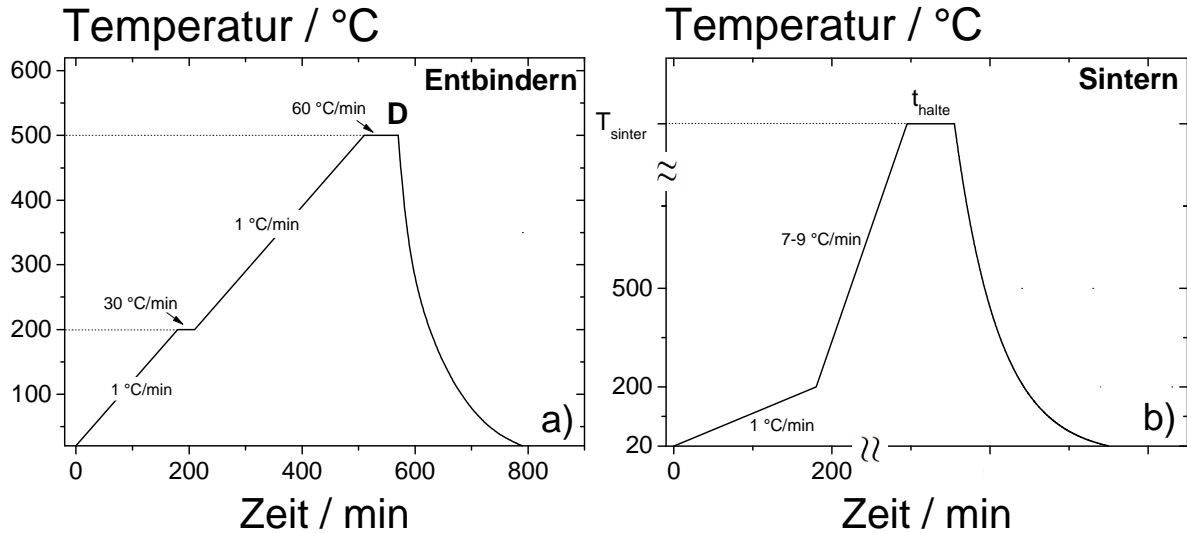


Abbildung 25: Profil zur thermischen Entbinderung (a) und zum Sintern (b) von Borosilikatglas.

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Grenzflächenphysikalische Eigenschaften

Die Ober- und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten wurde per hochpräzisem, elektrodynamischem Kompensations-Wägesystem (Dataphysics (DCAT 11), Deutschland) und Wilhelmy-Platte (= Vertikalplattenmethode) als Messgeometrie (angerautes Platin) ermittelt. Die Auswertung der gemessenen Kraftwerte wurde mittels kommerzieller Software SCAT (Dataphysics, Deutschland) durchgeführt.

a) Oberflächenspannung Γ_{ia}

Als Oberflächenspannung wird die Spannung Γ_{ia} zwischen Flüssigkeit und Luft (Hauptphase-Luft mit $i=1$, Zweitphase-Luft mit $i=2$) definiert. Zur Messung von Γ_{ia} ist die Wilhelmy-Platte mit bekannter Masse m_{WP} am Kraftaufnehmer des Wägesystems angebracht (s. Abbildung 26). Taucht das Plättchen in die zu vermessende Flüssigkeit ein, so steigt ein dünner Flüssigkeitsfilm daran empor und zieht dieses als Folge von Γ_{ia} in die Flüssigkeit was als Kraft F_{ia} detektiert wird. Γ_{ia} berechnet sich dann gemäß

$$\Gamma_{ia} = \frac{1}{2} \frac{F_{ia}}{(a+b) \cos \theta_{ia}} \quad \text{Gl. 17}$$

wobei $2(a+b)$ der Umfang des Plättchens und θ_{ia} der Randwinkel zwischen Plättchen, Flüssigkeit und Luft ist.

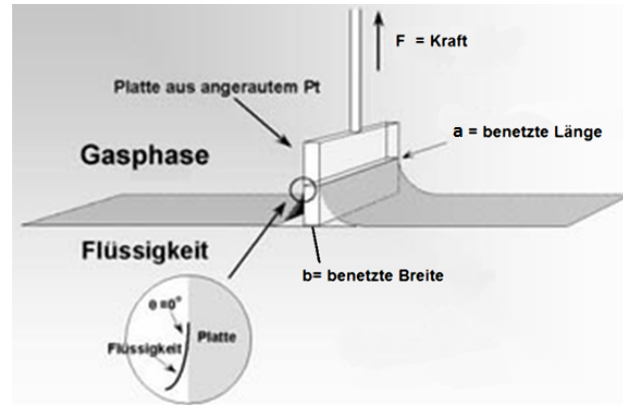


Abbildung 26: Schematische Darstellung zur Messung der Oberflächenspannung Γ_{ia} mittels Wilhelmy-Platte (= Vertikalplattenmethode).^[54]

Verwendet man als Plättchen angerautes Platin, so kann $\theta_{ia} = 0^\circ$ angenommen werden. Da das Plättchen nur Linienkontakt mit der Flüssigkeit aufweist, ist eine Korrektur des Auftriebs nicht notwendig^[32,33,54].

a) Grenzflächenspannung Γ_{12}

Das Bestimmen der Grenzflächenspannung Γ_{12} zwischen Haupt- und Zweitphase funktioniert ähnlich der Ermittlung von Γ_{ia} . Die umgebende Phase ist nun nicht Luft sondern die Flüssigkeit mit der geringeren Dichte. Γ_{12} wird dann über

$$\Gamma_{12} = \frac{1}{2} \frac{F_{12}}{(a+b) \cos \theta_{12}} \quad \text{Gl. 18}$$

berechnet. Verwendet man auch hier wieder angerautes Platin als Messplättchen, so kann erneut $\theta_{12} = 0^\circ$ angenommen werden. Da sich beim Messen der Grenzflächenspannung die Messgeometrie komplett in der Flüssigkeit befindet, muss die gemessene Kraft F_{12} als Folge der Grenzflächenspannung um die Auftriebskraft korrigiert werden^[32,33,54].

c) Kontaktwinkel θ_{ia}

Für das Messen des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit θ_{ia} (Hauptphase $i=1$, Zweitphase $i=2$) auf dem entsprechenden Substrat gegen Luft wurde die „Sessile Drop“-Methode (Dataphysics (OCA15), Deutschland) verwendet. Hierzu wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine dichtgesin-

terte Substratplatte pipettiert und die Tropfenkontur von einer hochauflösenden Kamera aufgenommen. Der Randwinkel wird anschließend mittels Young-Laplace-fit numerisch berechnet. Die numerische Auswertung erfolgte mit Hilfe der kommerziellen Software „Drop Shape Analysis“ (Krüss (DSA), Deutschland) ^[32,33,55].

3.3.2 Rheologische Pastencharakterisierung

Zur Ermittlung rheologischer Parameter wurde von den hergestellten Pasten die Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ und die scheinbare Fließgrenze σ_y mittels Scherrheometer bestimmt.

a) Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$

Zum beschreiben der Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ wir das in Abbildung 27 (a) dargestellte vereinfachte Modell betrachtet, wobei η die dynamische Viskosität ist und eine Materialfunktion darstellt. Es wird von einem Volumenelement eines homogenen Mediums ausgegangen, welches sich zwischen zwei Platten befindet. Die untere Platte befindet sich dabei in Ruhe, die obere Platte bewegt sich mit der Geschwindigkeit u als Folge der angreifenden Tangentialkraft F_T .

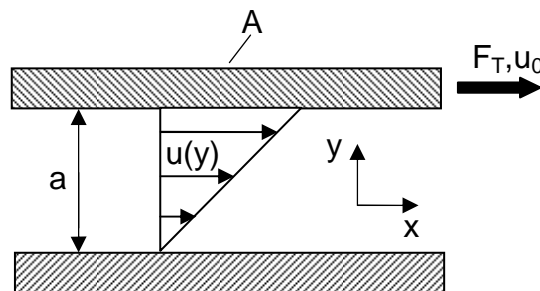


Abbildung 27: Prinzipieller Aufbau des Schversuches zur Ermittlung der Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$. ^[56,60]

Ist die Haftbedingung erfüllt, werden als resultierende Größen nach Abbildung 27 (a) die Schubspannung σ , die Scherung γ und die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ definiert als ^[56,60]

$$\sigma = \frac{F_T}{A} \quad \text{Gl. 19}$$

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad \text{Gl. 20}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u_0}{a} \quad \text{falls} \quad \frac{dx}{dt} = u = \text{const.} \quad \text{und} \quad u(y) = u_0 \frac{y}{a} \quad \text{Gl. 21}$$

Aus den Größen τ und $\dot{\gamma}$ wird dann die Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

berechnet. Die Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ wurde für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessenen Suspensionen mit Hilfe eines Rotationsrheometers (Thermo Scientific (Mars II), Deutschland) und Platte-Platte-Messgeometrie (PP 35, 0,3 mm Plattenabstand) mittels Schubspannungsvorgabe ermittelt. Hierbei wurde eine Schubspannungsrampe $\sigma(t)$ vorgegeben (s. Abbildung 28 (a)), $\dot{\gamma}$ ermittelt und $\eta(\dot{\gamma})$ mit der kommerziellen Software „RheoWin 4“ (Thermo Scientific, Deutschland) berechnet.

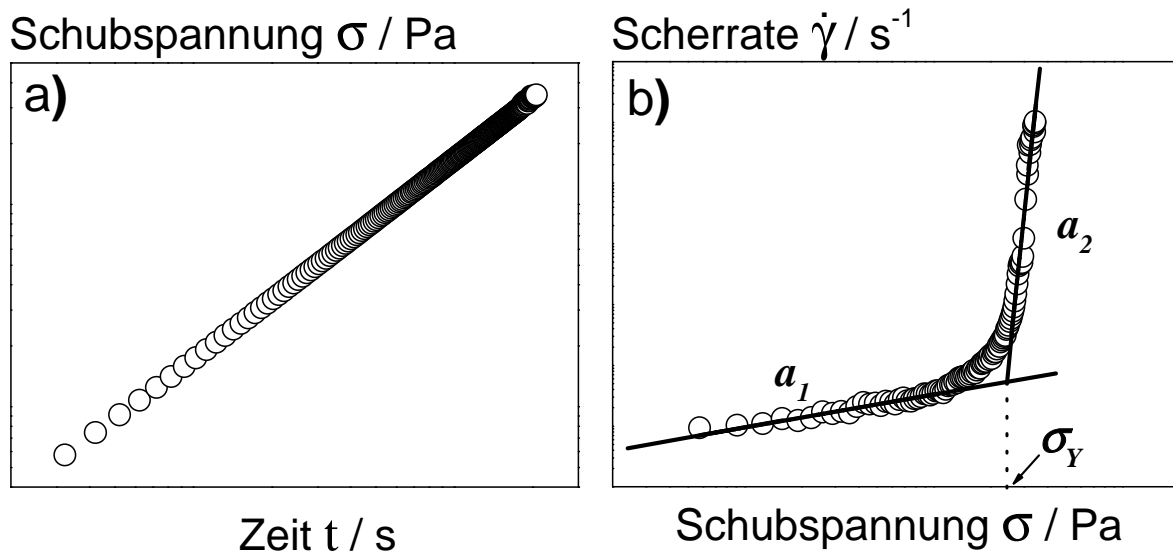


Abbildung 28: Schematische Darstellung einer Schubspannungsrampe $\sigma(t)$ bei Schubspannungsvorgabe (a) und Ermittlung der scheinbaren Fließgrenze σ_y mittels Tangentenmethode durch Ermittlung des Schnittpunktes von a_1 und a_2 (b).

b) Scheinbare Fließgrenze σ_y

Bei Überschreiten einer kritischen Schubspannung σ wird die Ruhestuktur der Probe zerstört und das Material fängt an zu fließen. Diese kritische Schubspannung heißt scheinbare Fließgrenze σ_y . Die hier untersuchten Kapillarsuspensionen können ähnlich wie viele andere Materialien der weichen Materie zugeordnet werden, da ständig Anlagerungs- und Dissipationsvorgänge stattfinden, was zu geringen aber messbaren, irreversiblen Deformationen führt. Dies ist der Fall, wenn die externen, auf die Probe einwirkenden Kräfte größer werden als die internen Kräfte, welche die Ruhestuktur der Probe aufrecht erhalten ^[56]. Hier wurde die scheinbare Fließgrenze σ_y mittels Flügelgeometrie im Zylinderbecher Z20 DIN durch die Vorgabe einer Schubspannungsrampe $\sigma(t)$ und Auftragen von $\sigma(\dot{\gamma})$ per Tangentenschnittpunktmethod ermittelt (s. Abbildung 28 (b)). Die scheinbare Fließgrenze σ_y ergibt sich dann

aus dem zum Schnittpunkt von a_1 und a_2 gehörenden Schubspannungswert ^[56,58]. Der Abstand von Anfangs- und Endwert jeder Schubspannungsrampe wurde für $\Delta t = 5$ min so gewählt, dass σ_y weitestgehend unbeeinflusst von der Wahl der Messparameter war. Es konnte kein Unterschied zwischen Schubspannungsrampe bzw. Schubspannungstreppe festgestellt werden. Da sich die Schubspannungsrampe als praktikabler herausgestellt hat, wurde diese der Schubspannungstreppe bevorzugt.

3.3.3 Porosimetrie

Unter der Gesamtporosität ε eines Körpers wird das Verhältnis des gesamten Hohlraumvolumens bezogen auf das Gesamtvolumen des Körpers bezeichnet. ε lässt sich wiederum in die offene ε_o und geschlossene ε_g Porosität unterteilen. ε_o stellt hierbei das frei zugängliche Porenvolumen, ε_g das nicht frei zugängliche Porenvolumen dar. Es gilt

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \varepsilon_g \quad \text{Gl. 23}$$

ε_o wird des Weiteren in durchgängige und nicht durchgängige (= Sackpore) Porosität unterschieden ^[28]. Die Bestimmung von ε wurde nach DIN EN 993-1 sowie DIN EN 993-18 durchgeführt und ergibt sich aus ^[62,63]

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{solid}} - \rho_{\text{roh}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad \text{Gl. 24}$$

mit ρ_{roh} als Rohdichte (= Archimedes Dichte), welche über

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_{\text{liquid}} \quad \text{Gl. 25}$$

mit ρ_{liquid} als Dichte der Messflüssigkeit berechnet wird. m_1 ist dabei das Trockengewicht nach Ausheizen des Probenkörpers $> 100^\circ\text{C}$ unter Vakuum, m_2 das Gewicht des Probekörper nach Infiltrieren unter Vakuum mit der Messflüssigkeit und m_3 die scheinbare Masse des infiltrierten Probekörpers in der Messflüssigkeit. Als Messflüssigkeit wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit H_2O bei Raumtemperatur gearbeitet. Die offene Porosität ε_o berechnet sich aus ^[62,63]

$$\varepsilon_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \quad \text{Gl. 26}$$

Des Weiteren wird die relative Sinterdichte ρ_{rel} als

$$\rho_{\text{rel}} = 1 - \varepsilon \quad \text{Gl. 27}$$

definiert.

3.3.4 Mikrostrukturanalyse

Zur Analyse der Porengröße, Porengrößenverteilung und Mikrostruktur der gesinterten Teile wurden Probenanschliffe hergestellt und anschließend per Bildanalyse ausgewertet.

a) Schliffbildherstellung

Das zu präparierende Probenmaterial wurde mit flüssigem Epoxidharz unter Vakuum infiltriert und anschließend bei 70°C für 24h im Trockenschrank zum Aushärten ausgelagert. Das ausgehärtete Epoxidharz dient als Stützstruktur für den Sinterkörper, um einem Herausbrechen von Material beim Schleifen und Polieren entgegen zu wirken, da dies die Porenstruktur verfälscht ^[64]. Im nachfolgenden, dreistufigen Schleifschritt (Bühler (SiC-Schleifpapier P320, P600, P1200), Deutschland) wurde eine planare Oberfläche erzeugt. Die angeschliffenen Proben wurden im Anschluss mit Diamand-Paste (Bühler (MetaDi 9 µm, 3 µm, 0,25 µm), Deutschland) ebenfalls dreistufig endpoliert. Die endpolierten Proben wurden dann mit Pt besputtert und im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einem Rückstreudetektor (BSE) abgebildet (Hitachi (S4500), Deutschland). Der BSE-Detektor ist aufgrund der Rückstreuung elektronen sensitiv auf die Massezahl von Elementen und bietet einen hohen Bildkontrast (= Massekontrast) ^[65]. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien lässt sich somit sehr gut zwischen Porenvolumen und Feststoff unterscheiden.

b) Schliffbildanalyse

Im Rahmen der Schliffbildanalyse stellt die Segmentierung einen wesentlichen Schritt in der Bildverarbeitung dar. Unter Segmentierung wird das Erkennen von Objekten mit Hilfe entsprechender Segmentierungsverfahren verstanden. Das Ziel ist die Trennung von Objekt und Hintergrund (=Nichtobjekt) oder die Vereinzelung unterschiedlicher Objekte voneinander. Hierzu wird der Begriff der Klassifizierung auf Pixelebene eingeführt, d.h. es wird zwischen Objektpixel und Nichtobjektpixel mittels spezifischer Klassifizierungsmerkmale durch Schwellwertbildung unterschieden. Das Resultat der Segmentierung ist ein logisches Bild (=Binärbild) worin Objekte den Wert 1 und Nichtobjekte den Wert 0 einnehmen ^[66-68]. Geht man nun von einem Graubild aus, in dem die Bildpixel P Werte zwischen 0 bis 255 einnehmen, so kann dies in einem Grauwert histogramm dargestellt werden, was in Abbildung 29 gezeigt wird. Dieses Grauwert histogramm weist zwei charakteristische Maxima G_1 und G_2 auf, welche die dunklen (G_1) und hellen (G_2) Bereiche des Bildes und somit die Objekte bzw. Nichtobjekte beschreiben. Eine Möglichkeit der Schwellwertbildung S besteht darin, die Differenz $G_2 - G_1$ zu bilden, woraus sich $S = G_1 + 1/2 (G_2 - G_1)$ ergibt. Hieraus folgt die Segmen-

tierungsvorschrift zur Berechnung des Binärbildes aus dem Graubild mit $P \leq S \rightarrow P = 0$ und $P > S \rightarrow P = 1$. Die Lage von G_1 und G_2 ist abhängig vom eingestellten Kontrast-Helligkeitsverhältnis (KH-Verhältnis).

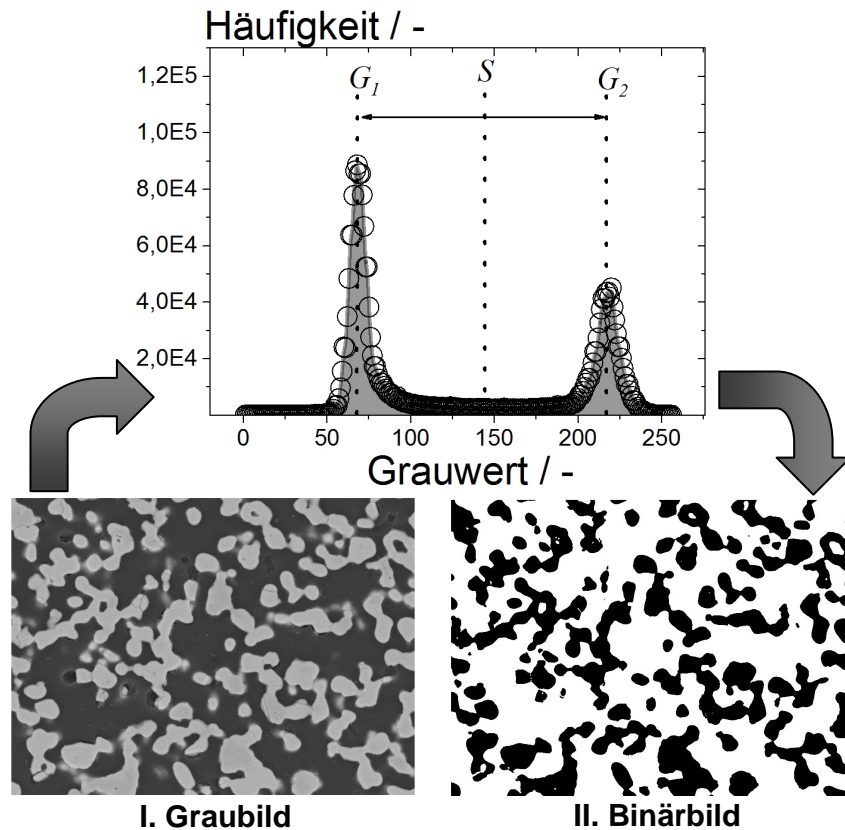


Abbildung 29: Systematische Vorgehensweise bei der Binarisierung von Grau- zu Binärbildern mittels Schwellwertbildung als Segmentierungsmethode.

Bei variierendem KH-Verhältnis kommt es zu einer Verschiebung von G_1 und G_2 auf der Grauwertachse zu kleineren oder größeren Werten von G_1 und G_2 . Da die Berechnung von S in direkter Abhängigkeit von G_1 und G_2 steht, hat ein ungünstiges KH-Verhältnis eine Über- oder Untersegmentierung von Objekten zur Folge. Als Resultat einer Über- oder Untersegmentierung erscheinen Objekte im binarisierten Bild größer bzw. kleiner. Binarisierte Graubilder stellen die Grundlage für alle nachfolgenden Berechnungen der Bildanalyse wie z.B. der Porengröße etc. dar, weshalb eine Über- bzw. Untersegmentierung von Objekten kritisch zu betrachten ist. Um Über- oder Untersegmentierung zu vermeiden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der in Abbildung 30 gezeigte Algorithmus verwendet. Es handelt sich dabei um ein iterierendes Verfahren, in dem in diskreten Schritten k das KH-Verhältnis von kleinen zu großen Werten verschoben wird. Als Randbedingung wird die durch Gl. 24 berechnete Gesamtporosität ε verwendet. In jedem Schleifendurchlauf $k+1$ wird vom Binärbild die Bildporosität $\varepsilon_{\text{Bild}} = \Sigma(P=1) / P_{\text{ges}}$ berechnet und mit ε abgeglichen. Ist das Abbruchkriterium $\varepsilon_{\text{Bild}} \geq \varepsilon$ erfüllt, wird der Iterationsvorgang beendet, da nun von einem korrekten KH-

Verhältnis ausgegangen wird. Auf der Grundlage des so berechneten Binärbildes wurden alle folgenden statistischen Berechnungen durchgeführt.

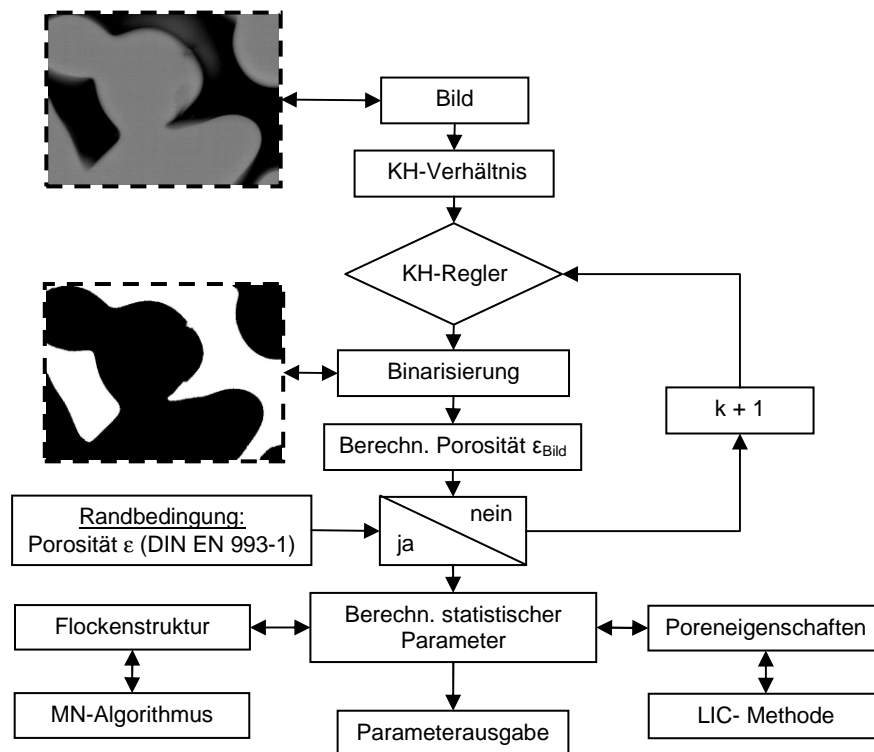


Abbildung 30: Algorithmus für die Mikrostrukturanalyse gesinterter Probesteile zur Vermeidung von Über- und Untersegmentierung aufgrund schlechter Kontrast-Helligkeits (KH)-Verhältnisse. Die Berechnung der statistischen Parameter erfolgte per Moore-Neighbourhood-Algorithmus und Line-Intercept-Count-Methode.

3.3.4.1 Porengröße: Line-Intercept-Count-Methode

Zur Berechnung der Porengrößen wurde die Line-Intercept-Count-Methode (LIC-Methode) verwendet. Die LIC-Methode ist eine Messmethode der klassischen Stereologie und wird zur Bestimmung von Objektgrößen auf 2 dimensionaler Ebene verwendet ^[69,70]. Hierzu wird das binarisierte Bild mittels horizontaler und vertikaler Linien gerastert (s. Abbildung 31). Im Binärbild ist jedes Objekt ($P = 1$) durch seine Grenze d.h. die äußersten Pixel mit $P=1$, eindeutig von einem Nichtobjekt ($P = 0$) zu unterscheiden. Durchläuft eine Linie ein Objekt, so wird die Anzahl der Pixel entlang der Linie gezählt, woraus eine virtuelle Länge des Objektes resultiert, welche per Skalierung in eine physikalische Länge umgerechnet wird. Aus der so gewonnenen Datengrundlage wird durch Klassieren aller Objektlängen a in horizontaler (x_{pore}^H) und vertikaler (x_{pore}^V) Richtung in j Intervalle die Häufigkeitsverteilung $q_r(x_{\text{pore}})$ ^[28]

$$q_{r,j}(x_{\text{pore},j}) = \frac{\Delta\mu_j}{\mu_{\text{ges}} \Delta x_{\text{pore},j}} \quad \text{Gl. 28}$$

berechnet, wobei $r = 0$ ist, da es sich um eine anzahlbezogene Dichteverteilung in der Ebene (= Schlifffläche) handelt. Die Teilmenge im Intervall j wird mit $\Delta\mu_j$ beschrieben, μ_{ges} stellt die Gesamtmenge dar und Δx_{pore} definiert die Intervallbreite. Unter Verwendung von

$$\text{I. stetig : } M_{k,r} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x_{pore}^k q_r(x_{pore}) dx_{pore} \quad \text{II. diskret : } M_{k,r} = \sum_{i=1}^n x_{pore,j}^{-k} q_{r,j} \Delta x_{pore,j} \quad \text{Gl. 29}$$

als statistisches Moment, kann jede beliebige Verteilung $q_r(x_{pore})$ in eine anders bezogene Verteilung $q_k(x_{pore})$ umgerechnet werden [28,71].

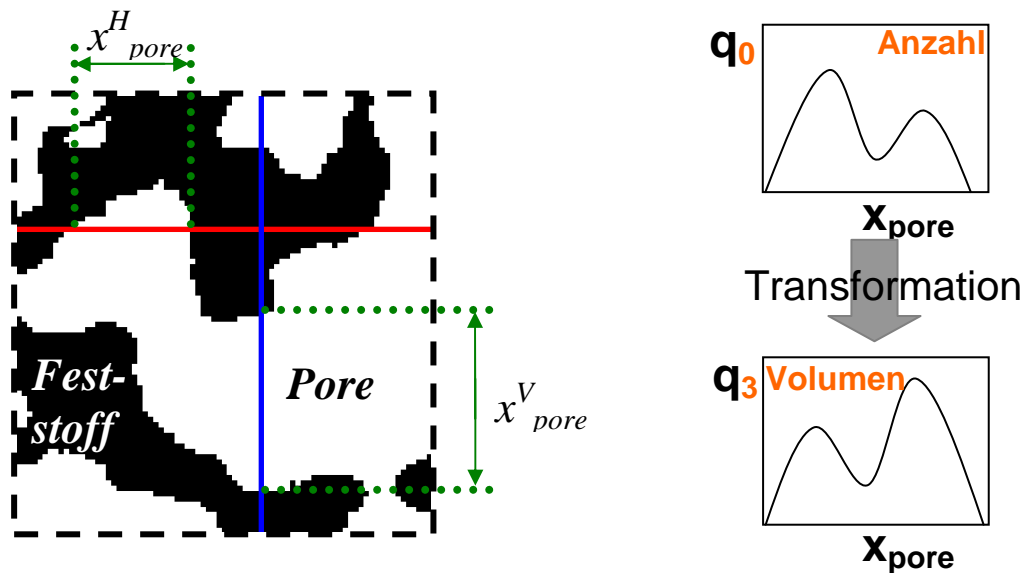


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Line-Intercept-Count-Methode zur Ermittlung der Porengröße binarisierter 2-D-Schliffbildern und anschließende Umrechnung von gemessener Anzahldichteverteilung $q_0(a)$ zu volumenbasierten Dichteverteilung $q_3(a)$.

Die Vorschrift zur Transformation von $q_r(x_{pore})$ zu $q_k(x_{pore})$ lautet

$$q_{k,j}(x_{pore,j}) = \frac{x_{pore}^{k-r} q_{r,j}(x_{pore,j})}{M_{k-r,r}} \quad \text{Gl. 30}$$

Unter Verwendung von $k = 3$ ist es somit möglich, die volumenbezogene Verteilung $q_3(x_{pore})$ aus der anzahlbezogenen Verteilung $q_0(x_{pore})$ zu berechnen. Des Weiteren sind unter Verwendung statistischer Momente die statistischen Kennwerte $x_{3,3}^{pore}$, x_{32}^{pore} und S_V definiert als [71]

$$x_{3,3}^{pore} = M_{4,0} / M_{3,0} \quad \rightarrow \text{vol. bez. mittlerer Durchmesser} \quad \text{Gl. 31}$$

$$x_{32}^{pore} = \frac{1}{f} M_{3,0} / M_{2,0} \quad \text{mit } f = 1 \text{ (Kugel)} \quad \rightarrow \text{Sauterdurchmesser} \quad \text{Gl. 32}$$

$$S_V = 6f M_{2,0} / M_{3,0} \quad \text{mit } f = 1 \text{ (Kugel)} \quad \rightarrow \text{spezifische Oberfläche} \quad \text{Gl. 33}$$

3.3.4.2 Flockenstruktur: Moore-Neighbourhood-Algorithmus

Die Analyse der Flockenstruktur wurde ebenfalls auf der Grundlage von Binärbildern durchgeführt. Hierzu wurden im ersten Berechnungsschritt zusammenhängende Objektgebiete, getrennt voneinander vorliegender Objekte (= Flocken), bestimmt. Dies ist möglich, da jedes Objekt ($P = 1$) logisch vom Nichtobjekt ($P = 0$) bzw. Nachbarobjekt ($P = 1$) separiert vorliegt. Zur Berechnung der Objekgebiete wurde der Moore-Neighborhood-Algorithmus (MN-Algorithmus) mit 8-facher Pixelkonnektivität verwendet. Beim MN-Algorithmus handelt es sich um ein Spursuchverfahren zellulärer Automaten^[72,73]. Hierbei wird ein Startpixel mit $P = 1$ definiert und die Zellinhalte der direkten Umgebung des Startpixels (= 8 Nachbarzellen) hinsichtlich des logischen Wertes überprüft. Direkt aneinander grenzende Zellen gleicher Wertigkeit ergeben so ein zusammenhängendes Gebiet, was in Abbildung 32 als zusammenhängende Pixelfläche dargestellt ist. Somit kann jedem zusammenhängenden Gebiet eine virtuelle Fläche zugeordnet werden, welche per Skalierung in eine physikalische Fläche A_{Fl} umgerechnet wird.

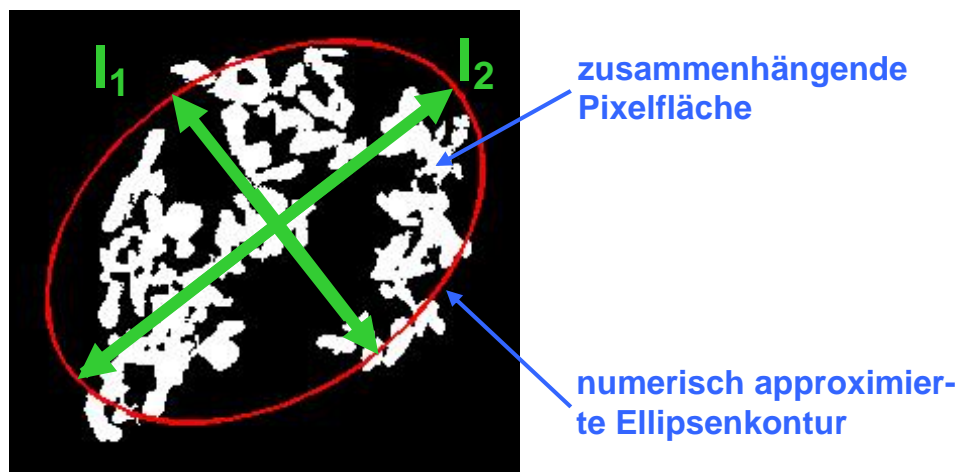


Abbildung 32: Schematische Darstellung einer zusammenhängenden Pixelfläche als Resultat des Moore-Neighborhood-Algorithmus und die Approximation der Struktur mit einer elliptischen Funktion.

Die Flockenstruktur wurde anschließend numerisch per Ellipsenfunktion angenähert, woraus die Längachsen l_1 und l_2 resultieren und die Ellipsenfläche als^[74]

$$A_{El} = \pi \frac{l_1 l_2}{4} \quad \text{Gl. 34}$$

geschrieben wird. Durch Auftragen von A_{Fl} über dem mittleren Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$ erhält man somit ein Maß für die Dimensionalität D_{st} der Flockenstruktur im Sinterkörper.

3.3.5 Mechanische Eigenschaften

Wird ein Festkörper mit einer äußeren Kraft belastet, so zeigt sich je nach Materialklasse ein unterschiedliches Spannungs-Dehnungsverhalten. Werkstoffe werden im allgemeinen in folgende drei Werkstoffklassen eingeteilt

- metallisch (z.B. Stahl)
- nichtmetallisch-organisch (polymere Werkstoffe wie z.B. PMMA)
- nichtmetallisch- anorganisch (z.B. keramische Werkstoffe wie Al_2O_3)

Typische Spannungs- Dehnungsdiagramme sind in Abbildung 33 (a) dargestellt. Hierbei ist die nominelle Spannung F/A , d.h. die wirkende Kraft F bezogen auf die Ursprungsquerschnittsfläche A des Probekörpers, über der nominellen Dehnung $\Delta e = \Delta l / l_0$ des Probekörpers aufgetragen (Δl = Längenänderung bei Belastung, l_0 = Ausgangslänge).

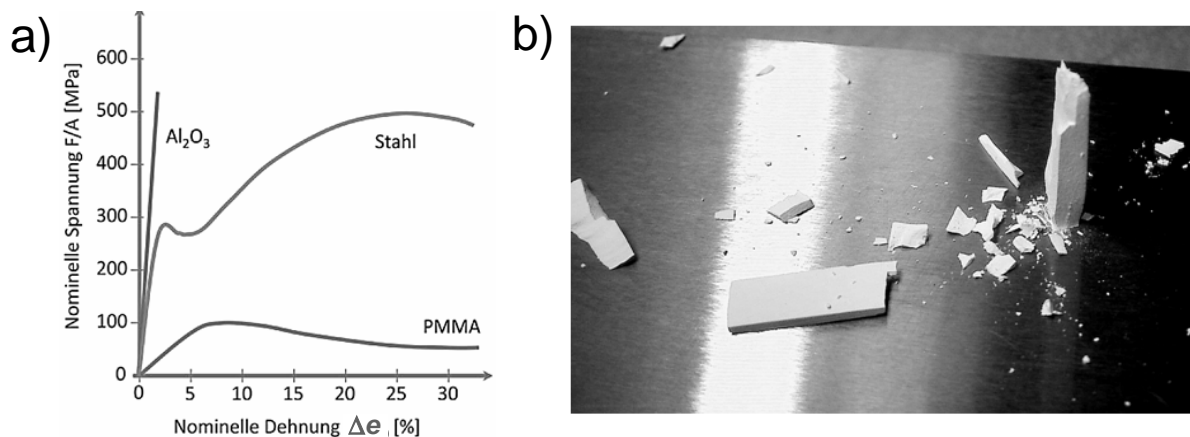


Abbildung 33: Charakteristisches Spannungs-Dehnungsverhalten im Zugversuch für keramische, metallische bzw. polymere Werkstoffe (a), sowie typisches Bauteilversagen durch Sprödbruch (b) im Druckversuch (hier: Al_2O_3).^[75]

Metallische Werkstoffe zeigen unter Belastung ein ausgedehntes elastisch-plastisches Verhalten und es erfolgt bei Erreichen der maximalen Belastbarkeit ein duktiler Bruch. Nichtmetallisch-organische Materialien zeigen ein sehr ausgedehntes plastisches Verhalten (temperaturabhängig), dem ebenfalls ein duktiler Bruch folgt. Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe hingegen zeigen sprödes Werkstoffverhalten. Es ist kein Bereich plastischer Verformung erkennbar und dem linearen-elastischen Verhalten folgt direkt das Bauteilversagen durch Sprödbruch (s. Abbildung 33 (b)). Aufgrund der sehr starken kovalenten bzw. ionischen Bindungen bei nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen wirkt der für die Verformung notwendigen Versetzungsbewegung im Gefüge ein sehr großer Widerstand entgegen. Plastische Verformung unter Krafteinfluss tritt daher nahezu nicht auf^[75,76].

3.3.5.1 Biegefestigkeit und E-Modul

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit σ_f wurde der 4-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN 843-1 verwendet (s. Abbildung 35 (a)) ^[77]. Wird ein Balken mit einer Kraft F_f in z- Richtung belastet, so tritt der in Abbildung 34 (a) dargestellte Normalspannungsverlauf $\sigma(z)$ auf.

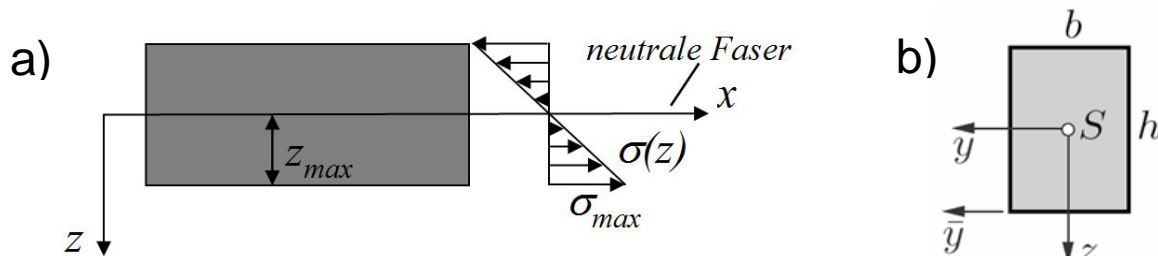


Abbildung 34: Verlauf der Normalspannung in einem mit einer Kraft belasteten Balken (a) und Querschnitt des Biegebalkens (b). ^[78]

Bei einem positiven Moment treten für $z > 0$ Zugspannungen und bei $z < 0$ Druckspannungen im Balken auf. Die x-Achse wird auch als "neutrale Faser" bezeichnet, da entlang dieser die wirkende Spannung $\sigma = 0$ ist. Ist der Querschnitt des Balkens im Vergleich zu dessen Länge klein, so sind wirkende Schubspannungen vernachlässigbar, weshalb hier nur die Normalspannungen betrachtet werden sollen ^[78,79]. Die betragsmäßig größte Spannung σ_{\max} wirkt in der Randfaser z_{\max} des Balkens. Im Biegeversuch wird die maximale Biegespannung σ_f , bei der das Bauteil durch Bruch versagt, auf der Zugseite angegeben ^[46]. Es gilt

$$\sigma_{\max} = \frac{M_f}{W_y} \quad \text{Gl. 35}$$

wobei M_f der Betrag des Biegemoments um die y-Achse und W_y mit

$$W_y = \frac{I_y}{|z_{\max}|} \quad \text{Gl. 36}$$

das entsprechende Widerstandsmoment ist, welches der Balken der Biegung entgegensetzt. Das Flächenträgheitsmoment für Rechteckquerschnitte mit $I_y = ba^3/12$ gegeben (s. Abbildung 34 (b)) ^[79]. Da beim 4-Punkt-Biegeversuch zwischen den beiden Kräfteeinleitungspunkten ein Bereich konstanter Spannung vorliegt (s. Abbildung 35 (a)), ist $M_f = L_0 F_f/2$. Durch Einsetzen von W_y und I_y in σ_{\max} nach Gl. 35 erhält man die Maximalspannung auf der Zugseite des Biegebalkens aus

$$\sigma_{\max} = \frac{F_f L_0}{ba^2} = \frac{3 F_f (L_2 - L_1)}{2 ba^2}, \text{ bei Bauteilversagen } = \sigma_f \quad \text{Gl. 37}$$

Kommt es zum Bauteilversagen, so wird dieser Wert von σ_{\max} als Biegefestigkeit σ_f bezeichnet. Aufgrund von $\sigma = \text{const.}$ über den Bereich L_1 wird der 4-Punkt Biegeversuch gegenüber

dem 3-Punkt Biegeversuch bevorzugt. Letzterer zeichnet sich durch eine ansteigende Biege-
spannung mit einem Spannungsmaximum bei $L_2/2$ aus. Durch diese Spannungsspitze wird
das Bauteilverhalten bei der 3-Punkt Biegung schlechter charakterisiert als beim 4-Punkt Bie-
geversuch, da es zu einer Übergewichtung des Bauteilverhaltens bei $L_2/2$ kommt ^[80].

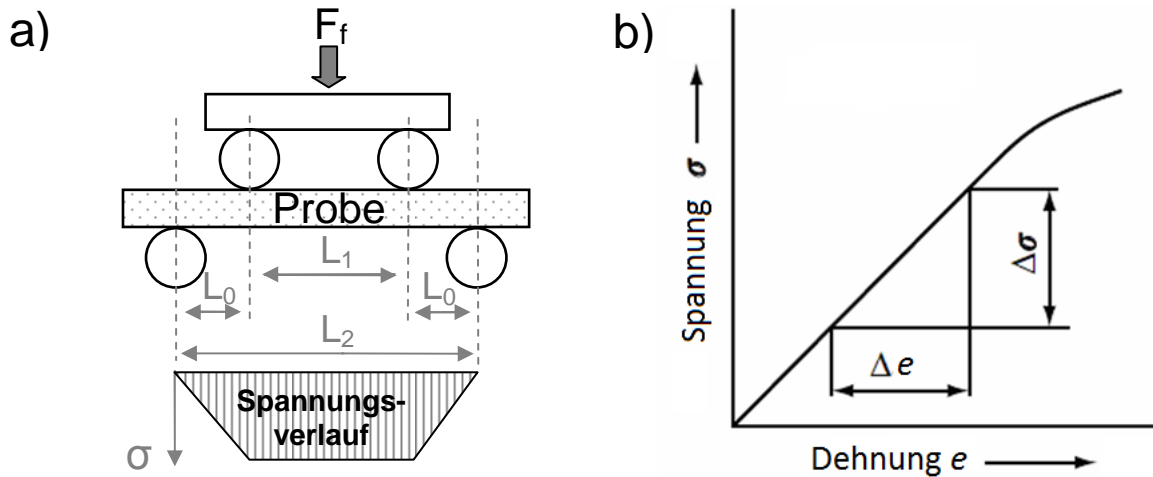


Abbildung 35: (a) Schematischer Aufbau des 4-Punkt Biegeversuchs und Darstellung des Spannungsverlaufs an der unteren Randfaser des Biegebalkens. (b) Spannungs-Dehnungsdiagramm mit eingezeichneter Spannungs-Dehnungsdifferenz ($\Delta\sigma$, Δe). ^[81]

Der Elastizitätsmodul $E = \Delta\sigma / \Delta e$ stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen der Spannungs- und der Dehnungsdifferenz ($\Delta\sigma$, Δe) im linear-elastischen Bereich dar (s. Abbildung 35 (b)). Der E-Modul beschreibt somit den Widerstand, mit dem das Bauteil einer Verformung entgegenwirkt. Der E-Modul wurde nach DIN EN 843-2 direkt über den 4-Punkt-Biegeversuch bestimmt ^[82]. Beim Aufbringen der Kraft F wird der Biegeweg des Probekörpers in z -Richtung aufgezeichnet, woraus ein Kraft-Weg-Diagramm resultiert, was in Analogie zu dem in Abbildung 35 (b) gezeigten Spannungs-Dehnungsdiagramm steht. Der E-Modul lässt sich dann nach

$$E = \frac{2(F_{f,2} - F_{f,1})L_0^2(L_0 + 3/2L_1)}{bh^3(L_3 - L_4)} \quad \text{Gl. 38}$$

direkt berechnen ^[82]. Dabei ist $F_{f,1}$ die Kraft am unteren Ende, $F_{f,2}$ die Kraft am oberen Ende des Belastungszyklus und L_3 die aufgezeichnete Biegestrecke des Biegebalkens im Kraftintervall $F_{f,1} - F_{f,2}$. Die Biegung (= Steifheit) des Messaufnehmers wird durch L_4 beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit mit $L_4=0$ angenommen. Alle vermessenen Probekörper wurden hinsichtlich der Oberfläche nachbearbeitet. Die Belastungseinrichtung (Stable Micro Systems (TA.XTplus), Großbritannien) wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $u = 0,05$ mm/s betrieben.

3.3.5.2 Druckfestigkeit

Die Bestimmung der Druckfestigkeit σ_c erfolgte nach DIN 51104, der verwendete Aufbau ist schematisch in Abbildung 36 (a) dargestellt ^[82]. Das Probenteil mit der Fläche A wird dabei zwischen zwei planparallelen Platten platziert und mit der Kraft F_c belastet, wobei Knickung zu vermeiden ist. Tritt Bauteilversagen ein, dann wird aus dem entsprechenden Kraftwert die Druckfestigkeit σ_c

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A} \quad \text{Gl. 39}$$

berechnet ^[81,82].

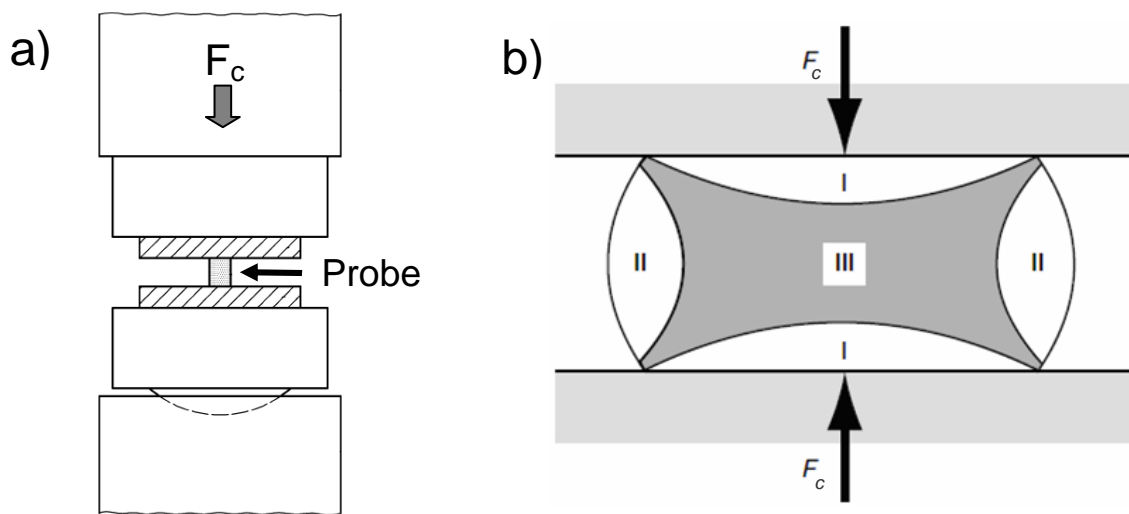


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Druckversuchs nach DIN 51104 (a). Zonen der Verformung in einer gestauchten Probe beim Druckversuch: I geringe Verformung wegen Reibungsbehinderung, II mäßige Zugverformung, III hohe Schubverformung (b). ^[81]

Bei dem durchgeführten Druckversuch herrscht ein einachsiger Spannungszustand vor ^[83]. Durch die Stauchung bei der Druckbelastung kommt es auch zu einer Ausbauchung und einer daraus folgenden Bruchquerschnittsvergrößerung des Probekörpers. Abbildung 36 (b) zeigt die entstehenden Verformungszonen eines gestauchten Bauteils. Erkennbar sind drei Verformungsbereiche: Bereich I zeichnet sich durch nur geringe Verformung aus, da die wirkende Reibung diese nahezu verhindert. In Bereich II entstehen im Bereich der Ausbauchung mäßige Zugspannungen und Bereich III zeichnet sich durch hohe Schubbeanspruchung aus. Da spröde Werkstoffe keine Verformung ertragen, kommt es bei diesen zu nahezu keiner Ausbauchung. Diese Proben versagen durch Bruch indem Bereich II unter einem Winkel von 45° abgeleitet oder abgesprengt wird. Bei plastisch verformbaren Proben entstehen Anrisse, welche senkrecht oder im Winkel von 45° verlaufen ^[81]. Alle charakterisierten Probekörper wurden hinsichtlich der Oberfläche nachbearbeitet und wiesen Rechteckquerschnitte auf. Die Belas-

tungseinrichtung (Stable Micro Systems (TA.XTplus), Großbritannien) wurde wiederum mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $u = 0,05 \text{ mm/s}$ betrieben.

3.3.5.3 Ermittlung der Weibull-Verteilung und Weibull- Parameter

Zur Charakterisierung der Streuung von Festigkeiten wurde die Methode nach Weibull angewendet (DIN 843-5) ^[84]. Unter Verwendung der Weibull-Verteilung kann eine Vorhersage hinsichtlich der Bauteilzuverlässigkeit getroffen werden. Zunächst werden alle Proben nach der Größe der maximalen Biegespannung σ_f geordnet und jeder Wert mit einer Ordnungszahl versehen. Dabei wird der geringsten Bruchspannung der Wert 1 zugeordnet, der höchsten Bruchspannung der Wert N. Die Versagenswahrscheinlichkeit $H_{V,i} = (i-0,5)/N$ der jeweiligen Probe hängt vom Platz innerhalb der Reihe i und von der Anzahl aller Proben N ab.

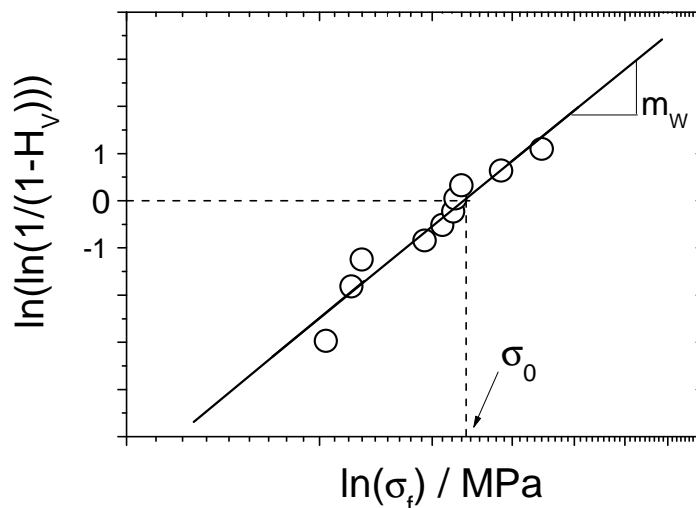


Abbildung 37: Auftragung der Bruchwahrscheinlichkeit $\ln(\ln(1/(1-H_V)))$ als Funktion von $\ln(\sigma_f)$ zur Ermittlung der Weibullparameter m_W und σ_0 .

Nach Weibull ergibt sich für die Bruchwahrscheinlichkeit H_V in Abhängigkeit von der maximalen Biegespannung σ_f in einer Probenreihe die Verteilungsfunktion

$$H_V(\sigma_f) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^{m_W}\right] \quad \text{Gl. 40}$$

bzw in doppelt-logarithmischer Auftragung

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1-H_V}\right) = m_W \ln \sigma_f - m_W \ln \sigma_0 \quad \text{Gl. 41}$$

mit m_W und σ_0 als Weibullparameter, wobei m_W ein Maß für die Streuung der Festigkeitswerte ist und σ_0 eine Aussage darüber gibt, bei welcher Spannung 63,2% aller Proben versagen^[80]. Je größer der Parameter m_W ist, desto näher liegen alle Festigkeitswerte der Probenreihe beieinander und desto zuverlässiger ist die Vorhersage der Bauteilfestigkeit. Durch Auftragen von $\ln(1/(1-H_V))$ über $\ln(\sigma_f)$ ergibt sich m_W als Geradensteigung des linearen Regressionsfits, was in Abbildung 37 dargestellt ist. Der Weibullparameter σ_0 ist dann bei $\ln(1/(1-H_V)) = 0$ abzulesen. Nach DIN 843-5 wird ein Stichprobenumfang von mindestens 30 empfohlen, da dies zeitlich jedoch nicht zu bewältigen war, wurde der Stichprobenumfang im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf 10 reduziert. Die maximale Biegespannung σ_f wurde aus dem 4-Punkt-Biegeversuch ermittelt.

3.3.6 Permeabilitätsmesszelle

Die Permeabilität K wurde nach DIN 933-4 mittels Gasdurchlässigkeit bestimmt, der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 38 abgebildet^[85]. Die Probe ist dabei in eine Messkammer eingesetzt und zum Rand durch einen aufblasbaren Dichtring abgedichtet, sodass ein aufgebrauchter Gasstrom das Probenmaterial passieren muss.

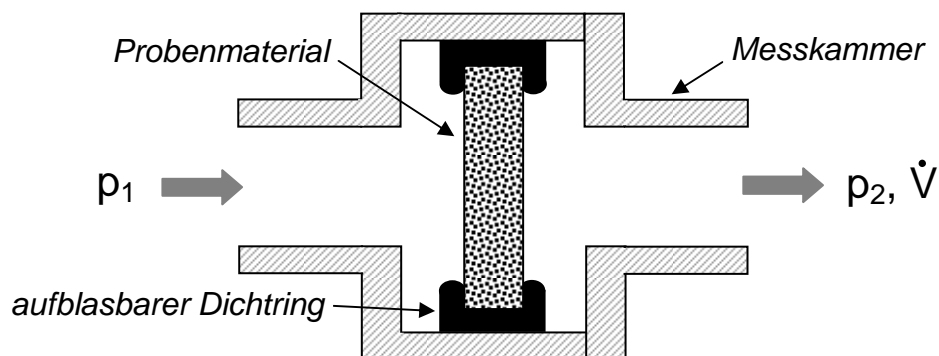


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Messaufbaus nach DIN 933-4 zur Bestimmung der Permeabilität K poröser Materialien.

Wird das Probenmaterial der Dicke a und der Filterquerschnittsfläche A mit dem Gasdruck p_1 auf der Zuleitungsseite beaufschlagt, so stellt sich hinter der Membran in Abhängigkeit der Materialeigenschaften (u.a. Porosität, Porengröße, Porengeometrie usw.) der Gasdruck p_2 ein. Wird zusätzlich noch der Volumenstrom \dot{V} in Abhängigkeit von p_1 und p_2 bestimmt, so kann für kompressible Gase die Permeabilität K durch

$$K = \dot{V} \frac{\eta a}{A} \frac{2p_0}{(p_1^2 - p_2^2)} \quad \text{Gl. 42}$$

berechnet werden. Als Messgas wurde Luft bei Raumtemperatur ($T=20^\circ\text{C}$) verwendet, woraus eine dynamischen Viskosität von $\eta \approx \text{const.} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ Pas}$ resultiert. Der Absolutdruck des Messgases im Volumenstrommessgerät ist mit $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ gegeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Evaluation der auf Partikel aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wirkenden relevanten Kräfte (s. Kap. 2.1) in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase, sind diese in Abbildung 39 gegenübergestellt. Aufgetragen ist die Kapillarkraft F_K (Gl. 6), die van-der-Waals-Kraft F_{vdW} (Gl. 5) und die Gewichtskraft F_G (Gl. 4) für typische Materialkonstanten ($\rho_{\text{solid}} = 3,94 \text{ gcm}^{-3}$, $\Gamma_{12} = 43,1 \text{ Nm}^{-1}$, $\theta_{12} = 66^\circ$, $A_H = 10^{-20} \text{ Nm}$, $h = 10^{-9} \text{ m}$) als Funktion des Partikeldurchmessers x_{particle} ^[11]. Aus dieser Art der Auftragung wird die im System dominierende Kraft ersichtlich.

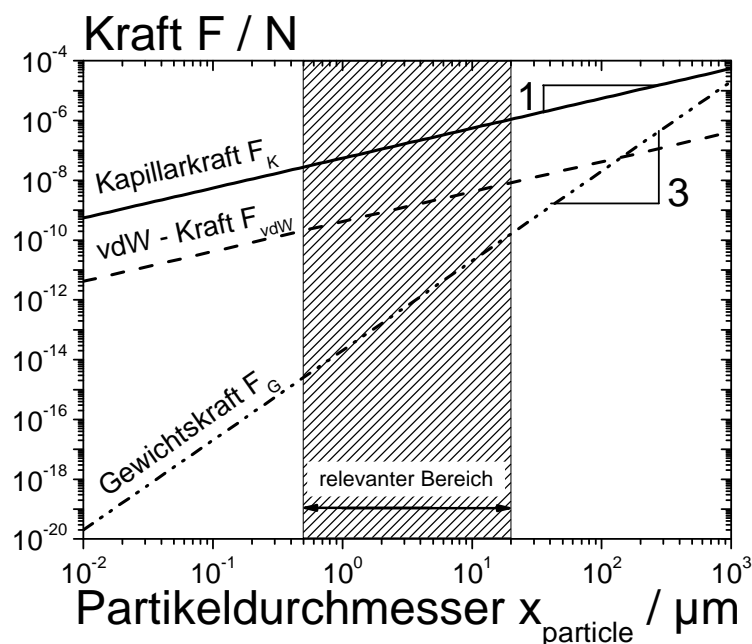


Abbildung 39: Vergleich von Kapillarkraft F_K (Gl. 6), van-der-Waals-Kraft F_{vdW} (Gl. 5) und der Gewichtskraft F_G (Gl. 4), aufgetragen über dem Partikeldurchmesser für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase. Verwendete Materialkonstanten s. Text.

Wie aus Abbildung 39 ersichtlich, liegt F_K für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung als Zweitphase im relevanten Partikelgrößenbereich um Größenordnungen über F_{vdW} und F_G . Dabei steigen F_K und F_{vdW} parallel mit der Steigung 1 und F_G mit der Steigung 3. Erst bei $x_{\text{particle}} > 100 \text{ μm}$ wird $F_G > F_{\text{vdW}}$, wobei selbst in diesem Fall F_G noch deutlich von F_K übertroffen wird. Die Kapillarkraft ist somit die im Stoffsystem dominierende Kraft. Dies gilt auch für alle weiteren im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien. Die verwendeten Feststoffpulver können also durch kapillare Flüssigkeitsbrücken in der Hauptphase stabilisiert werden, um Sedimentation und somit Entmischung durch F_G vorzubeugen.

4.1 Umnetzvorgänge für $\theta_{12} < 90^\circ$

Soll ein Flüssigkeitstropfen auf einem Substrat platziert werden, welches bereits von einer anderen, nicht mischbaren Flüssigkeit benetzt ist, sind für $\theta_{12} < 90^\circ$ Umnetzvorgänge von entscheidender Bedeutung. Dies wurde bereits allgemein in Kap. 2.1.1 theoretisch am Prinzip der Umnetzspannung $\Delta\Gamma^W$ erläutert. Transferiert man diese Überlegung auf Kapillarsuspensionen, so muss die Zweitphase in der Lage sein die Hauptphase von der Partikeloberfläche zu verdrängen (Umnetzen), um kapillare Flüssigkeitsbrücken ausbilden zu können. Die Übertragbarkeit der Umnetztheorie auf Kapillarsuspensionen wird im Folgenden anhand der Stoffsystemkombination $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel als Feststoff sowie den Flüssigkeiten Paraffinöl und unterschiedlicher H_2O /Glycerin-Gemische systematisch untersucht. Dabei werden die Flüssigkeiten jeweils als Haupt- und Zweitphase eingesetzt und die Berechnung der Umnetzspannung $\Delta\Gamma^W$ nach Gl. 10 als Kriterium verwendet, ob theoretisch eine Kapillarsuspension für $\theta_{12} < 90^\circ$ ausgebildet werden kann. Die zur Berechnung von $\Delta\Gamma^W$ benötigten Oberflächenspannungen Γ_{ia} bzw. Kontaktwinkel θ_{ia} der H_2O /Glycerin-Gemische auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jeweils gegen Luft, werden in Abbildung 40 gezeigt. Dabei fällt die Oberflächenspannung für die H_2O /Glycerin-Gemische von $\Gamma_{ia} = 72,4 \text{ mNm}^{-1}$ für Wasser auf $\Gamma_{ia} = 64,4 \text{ mNm}^{-1}$ für Glycerin ab, wobei die Oberflächenspannung für Paraffinöl bei $\Gamma_{ia} = 30,4 \text{ mNm}^{-1}$ liegt. Für Wasser beträgt $\theta_{ia} = 45,4^\circ$ und fällt für Glycerin auf $\theta_{ia} = 38,5^\circ$ ab. Der Kontaktwinkel von Paraffinöl gegen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt $\theta_{ia} = 0^\circ$, benetzt das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ also besser als die Wasser/Glycerin-Gemische.

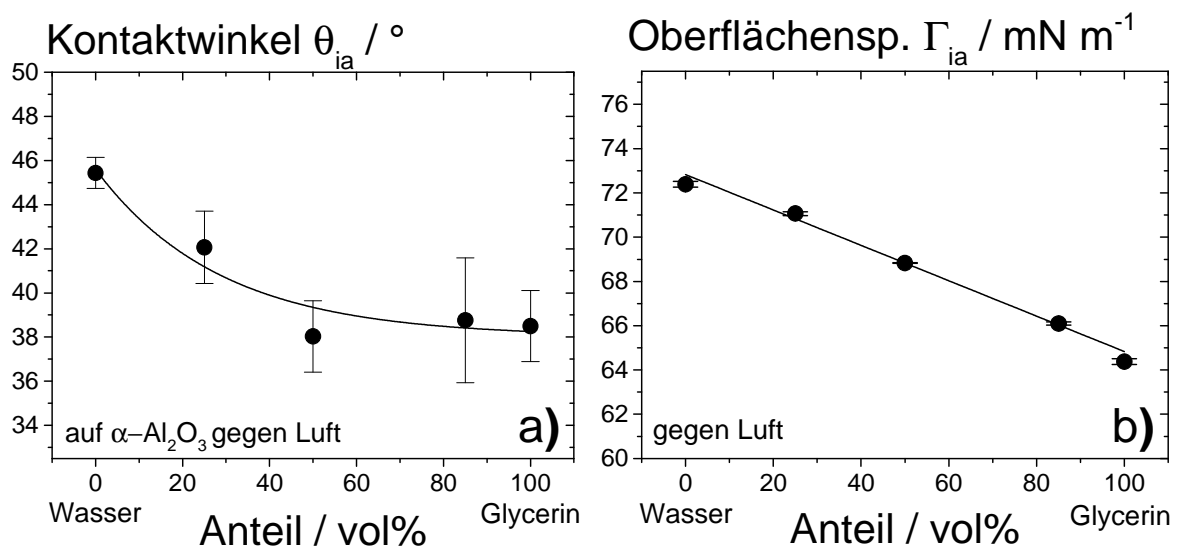


Abbildung 40: Kontaktwinkel auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) und Oberflächenspannung (b) von unterschiedlichen H_2O /Glycerin Lösungen, jeweils gegen Luft gemessen. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Fall 1: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ benetzt mit unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemischen als Hauptphase unter Zugabe von Paraffinöl als Zweitphase:

Ausgehend von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Substrat, welches mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemisch als Hauptphase benetzt ist und Paraffinöl die zweite flüssige Phase darstellt, so liegen die nach Gl. 10 berechneten Umnetzspannungen bei $\Delta\Gamma^{\text{W}} \sim -20 \text{ mNm}^{-1}$ (s. Abbildung 41 (a)). Der jeweils zugehörige Dreiphasenkontaktwinkel liegt zwischen $\theta_{12} = 113,4^\circ$ bis $129,3^\circ$ (s. Abbildung 41 (b)). Es ist also theoretisch nach Gl. 11 nicht möglich eine Kapillarsuspension für den Fall $\theta_{12} < 90^\circ$ zu erzeugen, da $\Delta\Gamma^{\text{W}} < 0 \text{ mNm}^{-1}$. Beim Dispergieren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$) in $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemischen als Hauptphase unter Zugabe von Paraffinöl als Zweitphase ($\phi_{\text{sec}} = 1 \text{ vol}\%$) ist deutlich Phasentrennung zu beobachten, es wird keine Kapillarsuspension ausgebildet (s. Abbildung 42, gestrichelte Linie).

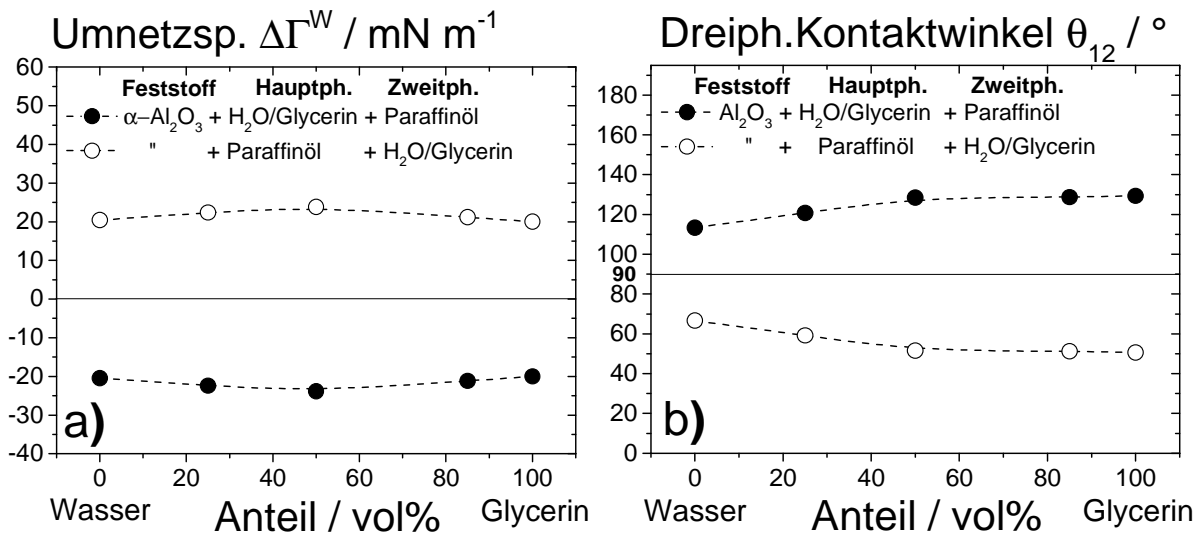


Abbildung 41: Umnetzspannung $\Delta\Gamma^{\text{W}}$ (a) berechnet nach Gl. 10 und Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12} (b) berechnet nach Gl. 8 für die Stoffsystemkombinationen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemischen als Hauptphase und Paraffinöl als Zweitphase (gefüllte Symbole) bzw. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl als Hauptphase und unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemischen als Zweitphase (offene Symbole).

Fall 2: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ benetzt mit Paraffinöl als Hauptphase unter Zugabe unterschiedlicher $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemische als Zweitphase:

Der zuvor unter 1) beschriebene Sachverhalt ändert sich, wenn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Paraffinöl als Hauptphase benetzt wird und die $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemische als Zweitphase zugegeben werden. Die nach Gl. 10 berechneten Umnetzspannungen liegen dann bei $\Delta\Gamma^{\text{W}} \sim +20 \text{ mNm}^{-1}$ (s. Abbildung 41 (a)) mit Dreiphasenkontaktwinkeln von $\theta_{12} = 66,6^\circ$ bis $50,7^\circ$ (s. Abbildung 41 (b)). Nach Gl. 11 ist es somit theoretisch möglich eine Kapillarsuspension für den Fall $\theta_{12} < 90^\circ$ zu erzeugen, da $\Delta\Gamma^{\text{W}} > 0 \text{ mNm}^{-1}$. Dies wird bestätigt durch das Dispergieren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$, $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$) in Paraffinöl als Hauptphase unter Zuga-

be der H₂O/Glycerin-Gemische als Zweiphasen ($\phi_{\text{sec}} = 1 \text{ vol\%}$), da keine Phasentrennung vorliegt und ein deutlicher Anstieg in der scheinbaren Fließgrenze σ_y um ca. eine Dekade gemessen wird (s. Abbildung 42, durchgezogene Linie).

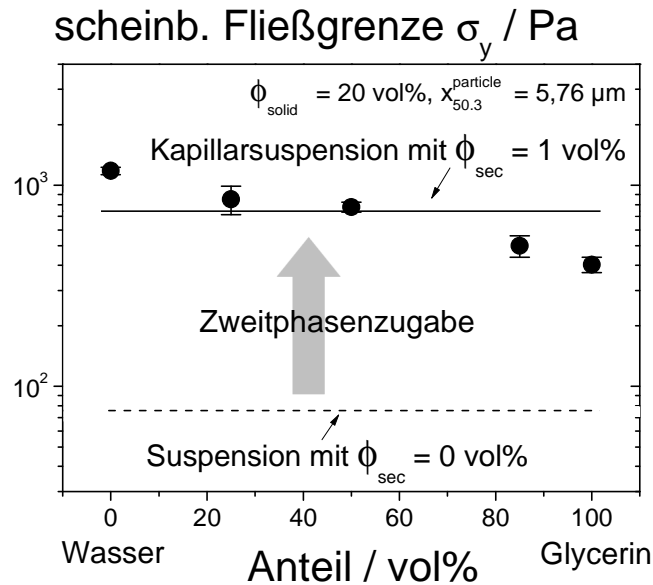


Abbildung 42: Scheinbare Fließgrenze σ_y für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Partikel ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 76 \text{ }\mu\text{m}$) in Paraffinöl als Hauptphase und unterschiedlichen Wasser/Glycerin-Gemischen als Zweiphasen, wobei $\phi_{\text{sec}} = 1 \text{ vol\%}$ und $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ betragen (durchgezogene Linie beschreibt Mittelwert). Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Fall 1 und Fall 2 werden in Abbildung 43 veranschaulicht. Es wird zuerst $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit H₂O als Hauptphase benetzt und Paraffinöltropfen auf den H₂O-Film aufgebracht, was Fall 1 entspricht. Selbst beim direkten Aufbringen der Öltropfen auf die Feststoffoberfläche kommt es nicht zum Umnetzen der Hauptphase durch die Zweiphasen, es wird die zuvor beschriebene Phasentrennung beobachtet (s. Abbildung 43 (a)).

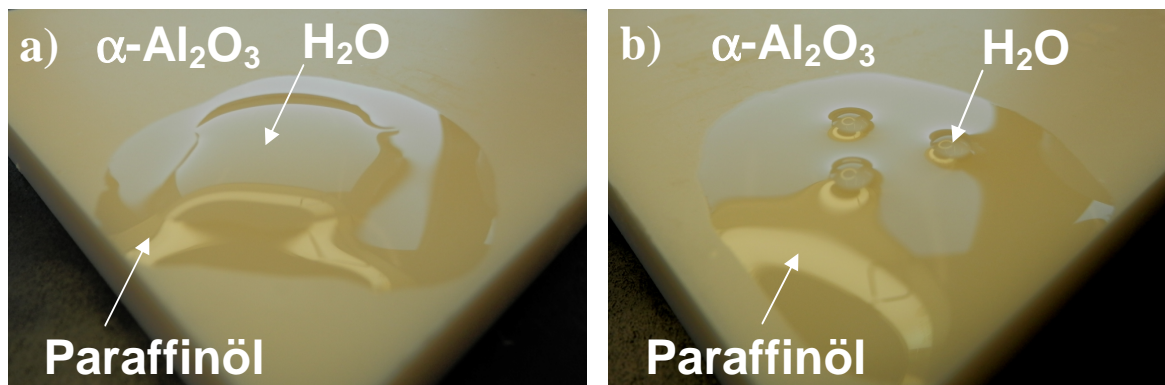


Abbildung 43: Kein Umnetzen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit H₂O als Hauptphase unter Zugabe von Paraffinöl als Zweiphasen (a), s. Fall 1., sowie Veranschaulichung des Umnetzvorganges für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ benetzt mit Paraffinöl als Hauptphase unter Zugabe von H₂O als Zweiphasen mit direktem Umnetzen und Fixieren der H₂O-Tropfen auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche (b), s. Fall 2.

Verwendet man hingegen Paraffinöl als Hauptphase und H₂O als Zweitphase, so ist nach kurzem Aufschwimmen der H₂O-Tropfen ein Umnetzen zu beobachten, was sich im Fixieren der Tropfen auf der Feststoffoberfläche äußert (s. (b)) und Fall 2 entspricht.

Für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Kapillarsuspensionen konnten positive Umnetzspannungen von $\Delta\Gamma^W > 0 \text{ mNm}^{-1}$ nachgewiesen werden. Hat eine Stoffsystemkombination von Feststoff, Haupt- und Zweitphase in eine Richtung funktioniert, so war es nicht möglich die Haupt- und Zweitphase gegeneinander auszutauschen. Kommt es beim Anmischen einer Kapillarsuspension zur Phasentrennung, so ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass die Hauptphase nicht von der Feststoffoberfläche durch die Zweitphase verdrängt und somit das Ausbilden von kapillaren Flüssigkeitsbrücken verhindert wird. Dies äußert sich in negativen Umnetzspannungen $\Delta\Gamma^W < 0 \text{ mNm}^{-1}$. Es kann also festgehalten werden, dass auf die im Rahmen der vorliegen Arbeit untersuchten Stoffsystemkombinationen mit $\theta_{12} < 90^\circ$, die Umnetztheorie zutrifft.

4.2 Rheologische Charakterisierung

Zur rheologischen Charakterisierung wird mittels systematischer Parametervariation am Stoffsystem die scheinbare Fließgrenze σ_y und Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ näher untersucht und auf strukturelle Eigenschaften eingegangen. Unter Verwendung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen wird ein empirisches Modell der Mikrostruktur von Kapillarsuspensionen für $\theta_{12} < 90^\circ$ vorgestellt und mit den Fließeigenschaften korreliert.

4.2.1 Zweitphasenanteil und empirisches 3 Zonen Modell für $\theta_{12} < 90^\circ$

Gibt man zu einer homogen dispergierten Suspension unterschiedliche Mengen an Zweitphase hinzu, so äußert sich dies in einer drastischen Änderung des rheologischen Verhaltens. Dies ist in Abbildung 44 (a) für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ($\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$, $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \text{ }\mu\text{m}$) in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase anhand der Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ dargestellt. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt. Der Dreiphasenkontaktwinkel von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl und wässriger Saccharoselösung als Zweitphase beträgt $\theta_{12} = 66^\circ$. Durch Zugabe von $\phi_{\text{sec}} = 1 \text{ vol\%}$ und $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$ zur Suspension kommt es zu einer Ver-

schiebung der Fließfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ zu höheren Scherraten $\dot{\gamma}$, wobei $\eta(\dot{\gamma})$ generell strukturviskoses Verhalten aufzeigt. Bei einer weiteren Erhöhung auf $\phi_{\text{sec}} = 5 \text{ vol\%}$ ist jedoch eine Linksverschiebung von $\eta(\dot{\gamma})$ zu beobachten. Deutlicher wird dieser Sachverhalt beim Betrachten von η bei konstantem $\dot{\gamma}$, was in Abbildung 44 (b) für $\eta(\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1})$ gezeigt wird. Es ist ersichtlich, dass ein Maximum durchlaufen wird und neben einer Viskositätserhöhung bei $\dot{\gamma} = \text{const.}$ durch Zweitphasenzugabe auch wieder eine Viskositätsabnahme zu verzeichnen ist, wodurch drei Regime I, II und III zu differenzieren sind.

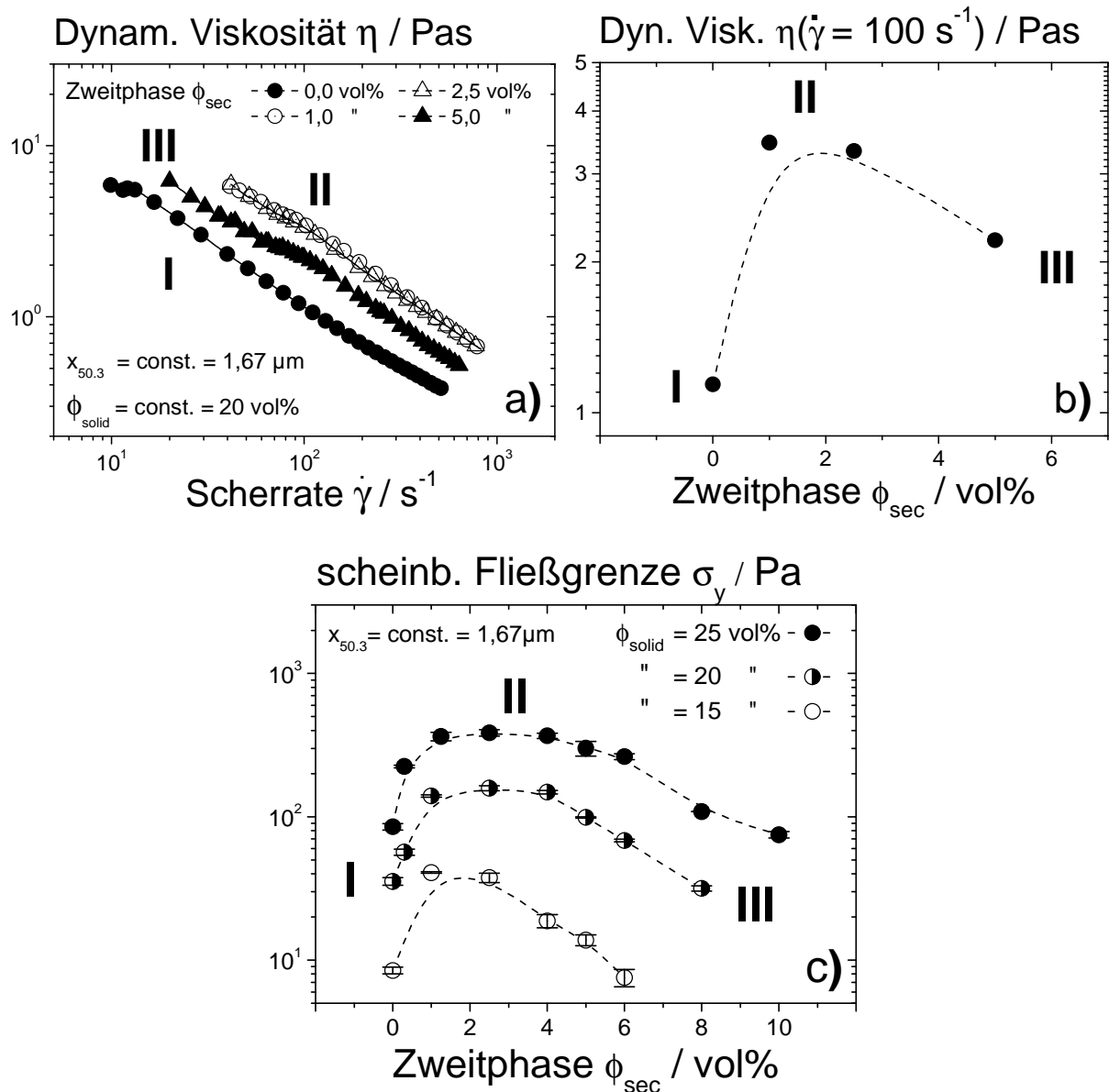


Abbildung 44: Dynamische Viskosität η vs. $\dot{\gamma}$ (a), $\eta(\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1})$ vs. ϕ_{sec} (b) jeweils bei konstantem Feststoffgehalt von $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und scheinbare Fließgrenze σ_y vs. ϕ_{sec} (c) bei variiertem ϕ_{solid} . Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) bei konstanter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ mit Paraffin als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Gleiches ist beim Betrachten der zugehörigen scheinbaren Fließgrenzen σ_y zu beobachten, was in Abbildung 44 (c) für verschiedene ϕ_{solid} dargestellt ist. Durch Zugabe der Zweitphase zur Suspension kommt es jeweils zu einem Anstieg der scheinbaren Fließgrenze um ca. eine Dekade beim Übergang von Regime I zu Regime II. In Regime II bildet sich ein Plateau aus, bevor es zu einem Abfall der scheinbaren Fließgrenze in Regime III kommt. Wie bereits aus Abbildung 44 (c) ersichtlich wird, ist der Übergang von Regime II zu Regime III abhängig von ϕ_{solid} . Durch Normieren von σ_y auf die scheinbare Fließgrenze der jeweiligen Suspension ohne Zweitphase $\sigma_{y,0}$ fallen die Kurvenverläufe in Regime I und II zusammen, wie aus Abbildung 45 (a) ersichtlich. Für jedes ϕ_{solid} kann durch Anlegen einer Regressionsgeraden in Regime II und III der Geradenschnittpunkt ermittelt werden, welcher den kritischen Zweitphasengehalt $\sigma_{y,\text{crit}}$ als Übergang von Regime II zu Regime III beschreibt. In Abbildung 45 (b) ist $\sigma_{y,\text{crit}}$ als Funktion von ϕ_{solid} für $x_{50,3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ aufgetragen. Der Abbildung ist deutlich zu entnehmen, dass $\sigma_{y,\text{crit}}$ mit zunehmendem ϕ_{solid} größer wird. Des weiteren scheint $\sigma_{y,\text{crit}}$ auch von $x_{50,3}^{\text{particle}}$ abhängig zu sein. Bei konstantem ϕ_{solid} wächst $\sigma_{y,\text{crit}}$ mit steigender Partikelgröße von $x_{50,3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ auf $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$.

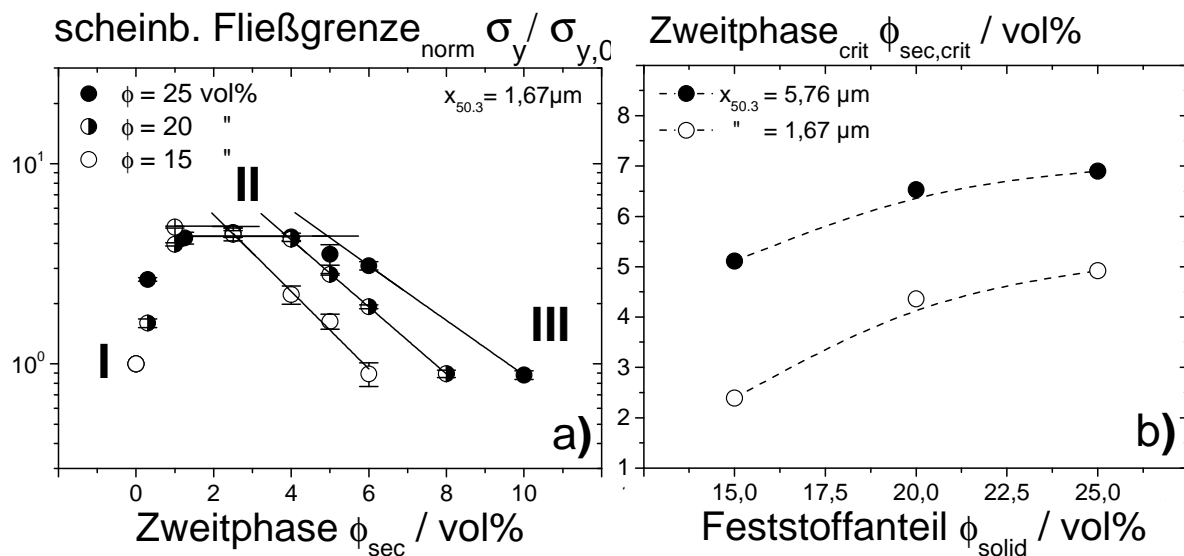


Abbildung 45: Normierte scheinbare Fließgrenze $\sigma_{y,0} / \sigma_{y,0}$ vs. ϕ_{sec} (a) bei konstanter Partikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und verschiedenen ϕ_{solid} . Kritischer Zweitphasengehalt $\phi_{\text{sec,crit}}$ vs. ϕ_{solid} (b) für $x_{50,3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) mit Paraffin als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Zur Strukturaufklärung von Regime I, II und III werden im folgenden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gesinterter Teile betrachtet, wodurch auf die Mikrostruktur im pastösen Zustand und somit auf das Fließverhalten rückgeschlossen werden kann. In Abbildung 46 sind

hierzu Aufnahmen von Bruchflächen und Probenanschliffen gesinterter Pasten, sowie die idealisierte Modelldarstellung des zugehörigen Regimes im pastösen Zustand für $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$, $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$ und verschiedene ϕ_{sec} für $\theta_{12} < 90^\circ$ dargestellt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 46 zeigen für Regime I mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$ dichtgepackte und homogen verteilte Partikel. Dies deutet darauf hin, dass im pastösen Zustand die Partikel von van-der-Waals-Kräften dominiert werden, was zu keiner ausgeprägten Strukturbildung führt.

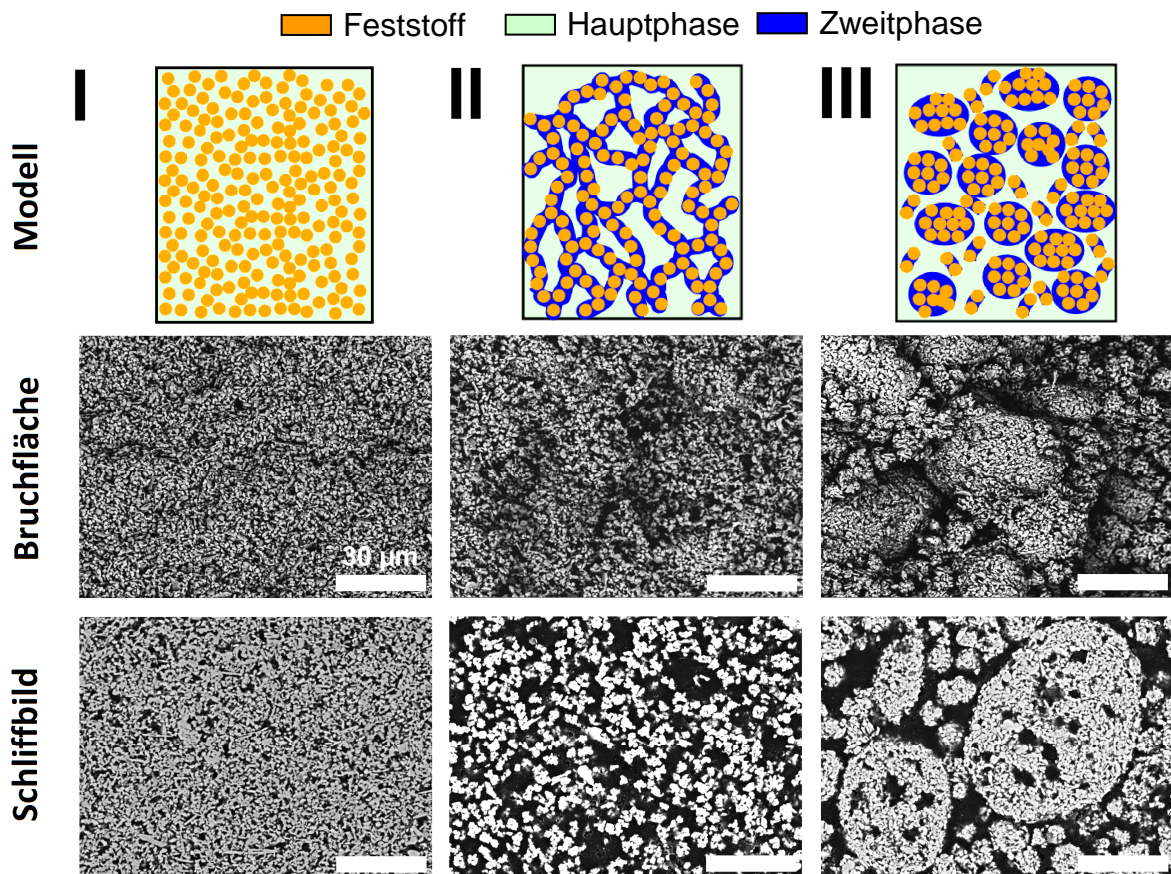


Abbildung 46: Idealisierte Modellvorstellung von Kapillarsuspensionen im pastösen Zustand (obere Reihe) bei $\theta_{12} < 90^\circ$ demonstriert für $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen (mittlere Reihe) und Probenanschliffen (untere Reihe) gesintertter Teile (1650°C , 2h). Van-der-Waals-Partikelnetzwerk in Regime I mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$, homogen flokkuliertes Partikelnetzwerk, stabilisiert durch kapillare Flüssigkeitsbrücken in Regime II mit $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$ und inhomogene Strukturbildung aufgrund der Umbenetzungsagglomeration in Regime III mit $\phi_{\text{sec}} = 8 \text{ vol\%}$.

In Regime II wirkt die Struktur hingegen deutlich flokkuliert, was auf die Zweitphasenzugabe ($\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$) zurückzuführen ist. Dieser kontrollierte Strukturaufbau der Suspension durch die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln äußert sich in einem starken Anstieg der scheinbaren Fließgrenze σ_y bzw. steigenden Werten von η bei $\dot{\gamma} = \text{const}$. Am Übergang von Regime I und II sind beide Zustände vorhanden, da nicht genug Zweitphase vorhanden ist, um alle Partikel-Partikel-Kontakte zu erreichen und kapillare Flüssigkeitsbrücken aufzubauen. In

Regime II sind schließlich alle Partikel mittels kapillarer Flüssigkeitsbrücken miteinander verbunden, was zur vollständigen Ausbildung des Partikelnetzwerkes führt. Eine weitere Erhöhung von ϕ_{sec} innerhalb von Regime II bedeutet ein steigendes Flüssigkeitsbrückenvolumen, was jedoch zu keiner Änderung von σ_y bzw. weiteren Änderung der Mikrostruktur führt. Sobald jedoch $\phi_{\text{sec,crit}}$ durch eine weitere Erhöhung von ϕ_{sec} überschritten wird, äußert sich dies in einer starken Strukturänderung in Regime III, was sich im Abfall von σ_y zeigt. Das homogen flokkulierte Partikelnetzwerk aus Regime II wird zu einem inhomogenen Netzwerk in Regime III, bestehend aus großen Agglomeraten. Die Bildung dieser kompakten Aggregate ist auf eine Übersättigung der Partikelkontaktstellen durch Zweitphase zurückzuführen, mit dem Resultat einer wachsenden Partikelkoordinationszahl innerhalb jedes Agglomerates. Dieses Phänomen ist bekannt unter dem Begriff der Umbenetzungsagglomeration^[86]. Der Übergang von Regime II zu Regime III tritt mit wachsendem ϕ_{solid} bei höheren Werten von $\phi_{\text{sec,crit}}$ auf (Abbildung 44). Dies ist darauf zurück zu führen, dass mit steigendem ϕ_{solid} mehr Partikel-Partikel-Kontakte übersättigt werden müssen, bevor der Zustandswechsel von Regime II zu Regime III eintritt. Ebenso wächst das Zwickelvolumen der Partikel-Partikel-Kontaktstellen mit wachsender Partikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}}$, was sich ebenfalls in höheren Werten für $\phi_{\text{sec,crit}}$ äußert.

4.2.2 Partikelgrößeneinfluss

Wie aus Gl. 6 und Gl. 14 ersichtlich ist, wird sowohl die Kapillarkraft F_K als auch die scheinbare Fließgrenze von der Partikelgröße x_{particle} beeinflusst. Bei sonst konstanten Bedingungen führt eine Verkleinerung von x_{particle} zu einer deutlichen Erhöhung der scheinbaren Fließgrenze in Regime II, was in Abbildung 47 (a) gezeigt wird. Dargestellt ist σ_y als Funktion von ϕ_{sec} für $x_{50,3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ bei jeweils konstantem Feststoffvolumengehalt von $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol}\%$. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt. Demnach erhöht sich σ_y um den Faktor 2,8 in Regime II bei einer Verkleinerung der Partikelgröße um den Faktor 3,5. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die scheinbare Fließgrenze σ_y für Kapillarsuspensionen (Regime II) mit $\sigma_y \sim 1/x_{\text{particle}}$ skaliert (s. Gl. 14), womit eine Verkleinerung der Partikelgröße in der Stoffsystemzusammensetzung zu umgekehrt proportional steigenden scheinbaren Fließgrenzen führt. Die Abweichung zum theoretischen Wert von 3,5 ist dadurch zu erklären, dass es sich bei den verwendeten Feststoffpulvern um nicht sehr scharf verteilte Fraktionen handelt (s. Abbildung

15). Der angegebene $x_{50.3}^{\text{particle}}$ bildet somit das gesamte Partikelkollektiv zu ungenau ab, um die theoretischen Werte exakt zu erzielen, jedoch ist die Größenordnung zutreffend.

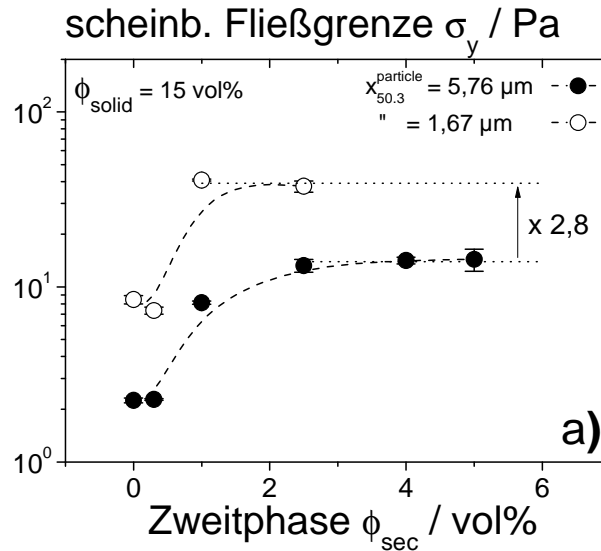


Abbildung 47: Scheinbare Fließgrenze σ_y vs. ϕ_{sec} für $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$. Die Primärpartikelgröße des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und $5,76 \mu\text{m}$ mit Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

4.2.2.1 Mehrmodale Verteilungen

Wie zuvor beschrieben, steigt die scheinbare Fließgrenze σ_y einer Suspension mit monomodaler Partikelgrößenverteilung um bis zu eine Dekade durch Zweitphasenzugabe bei sonst gleicher Stoffsystemzusammensetzung. Dieses Verhalten ändert sich jedoch beim Verwenden einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, was in Abbildung 48 für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Grobgut mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ und t-ZrO₂ als Feingut mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 0,67 \mu\text{m}$ in Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase gezeigt wird. Das Feingut ist im vorliegenden Fall um den Faktor 8,6 kleiner als das Grobgut. Der Kontaktwinkel von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenüber Luft beträgt $\theta_{2a} = 51,8^\circ$ bei einem Dreiphasenkontaktwinkel von $\theta_{12} = 66^\circ$, wobei der Kontaktwinkel von t-ZrO₂ gegenüber Luft bei $\theta_{2a} = 63,1^\circ$ und einem Dreiphasenkontaktwinkel von $\theta_{12} = 83,8^\circ$ liegt. Feingut und Grobgut weisen also ähnliches Benetzungsverhalten gegenüber der Zweitphase auf. Die im folgenden beschriebenen Pasten sind des weiteren alle aus Regime II entnommen, weisen somit ein vollständig ausgebautes Partikelnetzwerk auf und wurden per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne die Zugabe von Tensid hergestellt. Der Gesamtfeststoffgehalt betrug $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$ bei

einem konstanten Zweitphasengehalt von $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$, wobei der Feinanteil auf den Gesamtfeststoffgehalt bezogen wird.

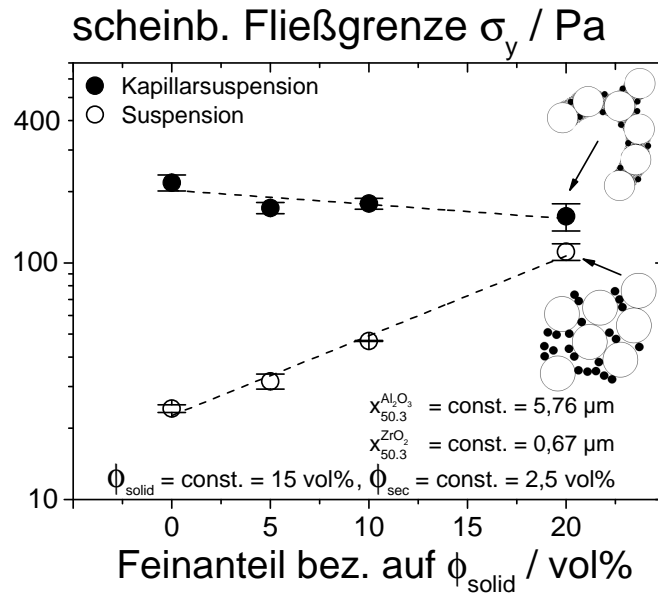


Abbildung 48: Scheinbare Fließgrenze σ_y vs. Feinanteil bezogen auf ϕ_{solid} von Pulvermischungen bei konstantem Gesamtfeststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$. Grobe Pulverfraktion ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $x_{50.3}^{\text{particelle}} = 5,76 \mu\text{m}$, feine Pulverfraktion ist $t\text{-ZrO}_2$ mit $x_{50.3}^{\text{particelle}} = 0,67 \mu\text{m}$. Hauptphase ist Paraffinöl mit einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase. Die Pasten wurden alle per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

In Abbildung 48 ist der Verlauf von σ_y über dem Feinanteil an $t\text{-ZrO}_2$ für Suspensionen und korrespondierender Kapillarsuspensionen dargestellt. Betrachtet man den Verlauf der Suspensionen, so steigt σ_y kontinuierlich von $\sigma_y = 24,2 \text{ Pa}$ um den Faktor 4,6 auf $111,4 \text{ Pa}$ mit zunehmendem Feingutanteil von 0 bis 20 vol%. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Grob- und Feingut homogen verteilt vorliegen und die scheinbare Fließgrenze der Suspensionen durch van-der-Waals-Kräfte und der Anzahl an Partikel-Partikel-Kontakten bestimmt wird [87,88]. Erhöht man den Anteil an Feingut, so führt dies aufgrund des konstanten Gesamtfeststoffgehaltes zu einer steigenden Anzahl an Partikel-Partikel-Kontakten, wodurch die scheinbare Fließgrenze steigt. Betrachtet man hingegen den Verlauf der scheinbaren Fließgrenze der korrespondierenden Kapillarsuspensionen, so ändert sich σ_y nur unwesentlich und fällt von $218,6 \text{ Pa}$ um den Faktor 1,4 auf $157,3 \text{ Pa}$ ab. Die Feingutfraktion wird im Fall der Kapillarsuspension durch die Zweitphase in den Zwickeln der Grobputfraktion gebunden (s. Kap. 4.4.4). Hierdurch steigt die effektive Partikelkoordinationszahl nicht, solange die Feingutfraktion keine eigenen partikulären Netzwerkstrukturen aufbaut. Die scheinbare Fließgrenze einer Kapillarsuspension ist durch die Festigkeit der kapillaren Flüssigkeitsbrücken definiert, wobei der in

dem Flüssigkeitsbrückenvolumen gebundene Feingutanteil nur zu einer leichten Schwächung von σ_y führt.

4.2.3 Grenzflächenspannung und Tensideinfluss

Neben dem Zweitphasenanteil ϕ_{sec} und der Variation der Partikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}}$, lässt sich die scheinbare Fließgrenze σ_y von Kapillarsuspensionen nach Gl. 14 auch durch die Variation der Grenzflächenspannung Γ_{12} beeinflussen. Anhand verschiedener H₂O/Glycerin-Gemische als Zweitphase wurde die Grenzflächenspannung zwischen $\Gamma_{12} = 51,5 \text{ mNm}^{-1}$ für H₂O und $\Gamma_{12} = 31,6 \text{ mNm}^{-1}$ für Glycerin jeweils gegen Paraffinöl als Hauptphase variiert, was in Abbildung 49 (a) dargestellt ist.

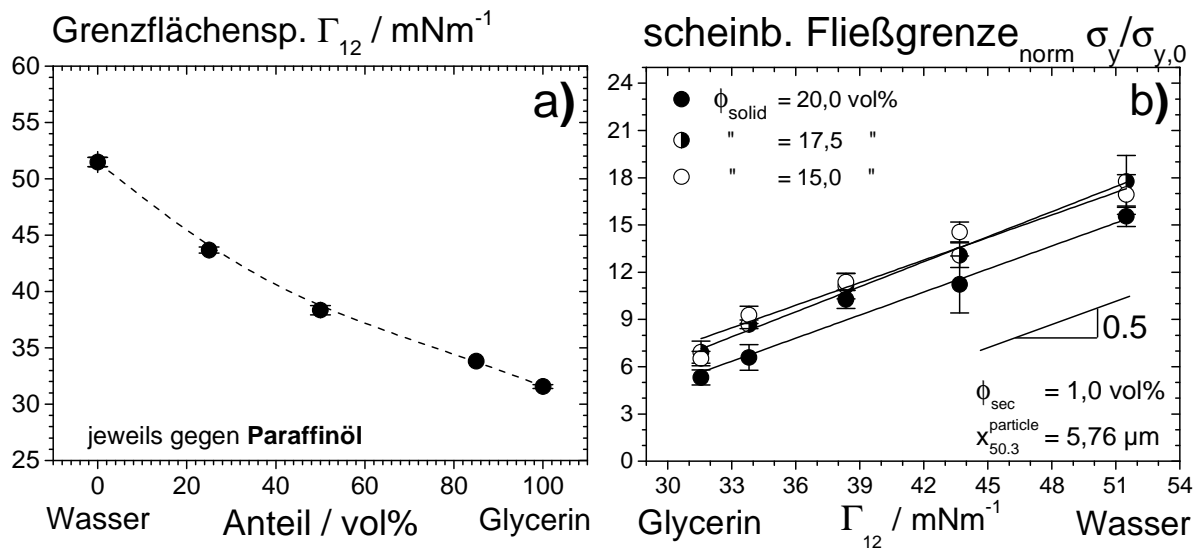


Abbildung 49: Grenzflächenspannung Γ_{12} zwischen verschiedenen H₂O/Glycerin-Gemischen gegen Paraffinöl (a) und normierte scheinbare Fließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ vs. Grenzflächenspannung Γ_{12} von Kapillarsuspensionen für unterschiedliche Feststoffvolumenanteile ϕ_{solid} , konstantem Zweitphasengehalt $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$ und konstanter α -Al₂O₃-Partikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$ (b). Hauptphase ist Paraffinöl mit verschiedenen H₂O/Glycerin-Gemischen als Zweitphase. Die Pasten wurden alle per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Die verwendete α -Al₂O₃-Partikelgröße ist $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$ bei konstantem Zweitphasengehalt $\phi_{\text{sec}} = 1 \text{ vol\%}$. Die Pasten wurden alle per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung ohne Tensidzugabe (SK) hergestellt. Bei den so hergestellten Pasten lässt sich nun der Einfluss von Γ_{12} auf σ_y ermitteln, was in Abbildung 49 (b) gezeigt wird. Dargestellt ist die normierte scheinbare Fließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ als Funktion von Γ_{12} . Durch die normierte Art der Darstellung fallen die Kurven für verschiedene Partikelkonzentrationen

zusammen, wobei ein linearer Zusammenhang $\sigma_y \sim \Gamma_{12}$ ersichtlich wird. Dieser bereits in Gl. 14 postulierte Zusammenhang wird hier experimentell bestätigt.

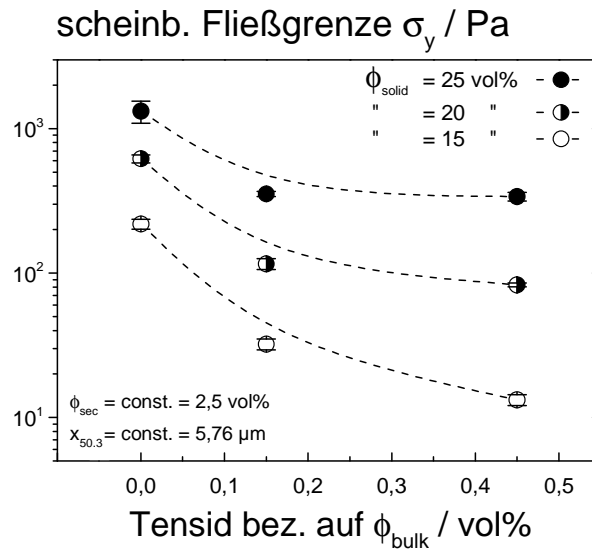


Abbildung 50: Scheinbare Fließgrenze σ_y von Kapillarsuspensionen vs. Tensidkonzentration (Tween 20) mit ϕ_{solid} als Scharparameter bei konstantem Zweitphasengehalt $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$ mit Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung als Zweitphase (1,853 M) bei konstanter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Es ist weiterhin möglich, dass Fließverhalten von Kapillarsuspensionen durch die Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen zu beeinflussen (s. Abbildung 50). Dargestellt ist die scheinbare Pastenfließgrenze σ_y von Kapillarsuspensionen (Regime II) als Funktion der Tensidkonzentration (Tween 20) mit ϕ_{solid} als Scharparameter, wobei der Tensidgehalt auf den Hauptphasenanteil bezogen ist. Es wird ersichtlich, dass bei konstantem ϕ_{solid} bereits geringe Mengen grenzflächenaktiver Substanz starken Einfluss auf die Fließeigenschaften nehmen. Zunehmender Tensidgehalt führt bei sonst konstanten Stoffsystemparametern zu einer abnehmenden scheinbaren Fließgrenze. Durch die Zugabe von zu viel Tensid wird das Ausbilden einer Kapillarsuspension sogar komplett unterdrückt. Die Oberfläche der Zweitphasentropfen ist dann von den Tensidmolekülen belegt und das Ausbilden kapillarer Flüssigkeitsbrücken wird verhindert [8].

4.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen an Sinterteilen

Wie schon zuvor aus der rheologischen Charakterisierung unter Hinzunahme rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und dem 3 Zonen-Modell für Kapillarsuspensionen ersicht-

lich, induziert die Zweitphasenzugabe zur Suspension eine Strukturbildung. Die aufgebaute Struktur besteht dabei jedoch nicht aus Einzelpartikeln, welche als „Kette“ miteinander verbunden sind, sondern aus Flocken, wie in Abbildung 51 an einer gesinterten Struktur gezeigt.

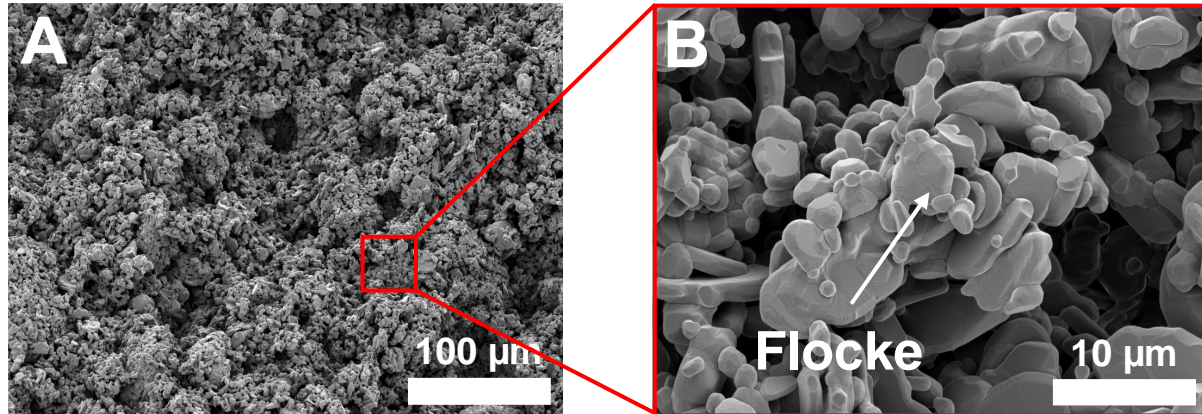


Abbildung 51: Flockenbildung durch Zweitphasenzugabe zur Suspension. Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (A) und Detaildarstellung (B) mittels SE2-Detektor am Beispiel einer gesinterten Kapillarsuspension aus α -Al₂O₃. Primärpartikelgröße ist $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$, die verwendete Hauptphase ist Paraffinöl mit einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase. Die Paste wurde mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt, mit Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und bei 1650°C für 2h gesintert.

4.3.1 Flockenbildung und strukturelle Dimension

Anhand der in Kap. 3.3.4.2 vorgestellten Flockenstrukturanalyse wurde die Mikrostruktur systematisch mittels Parametervariation analysiert. Die hierzu verwendete Stoffsystemkombination ist α -Al₂O₃ in Paraffinöl mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ und $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung als Zweitphase. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt, per Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und anschließend bei 1650°C für 2 h ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$) bzw. bei 1500°C für 1 h ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$) gesintert. Von den so hergestellten Sinterteilen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenanschliffe angefertigt und die Flockenstruktur mittels Mikrostrukturanalyse untersucht, was in Abbildung 52 dargestellt ist. Die Farbskala beschreibt die Größe zusammenhängender Strukturen von gelb (klein) nach hellblau (groß). Variiert wurde der Zweitphasenanteil ϕ_{sec} bei sonst konstanter Stoffsystemzusammensetzung. Beim Betrachten der Suspension mit $\phi_{\text{sec}} = 0$ vol% fällt die sehr homogene Verteilung der versinterten Primärpartikel auf, wobei keine Strukturbildung beobachtet wird.

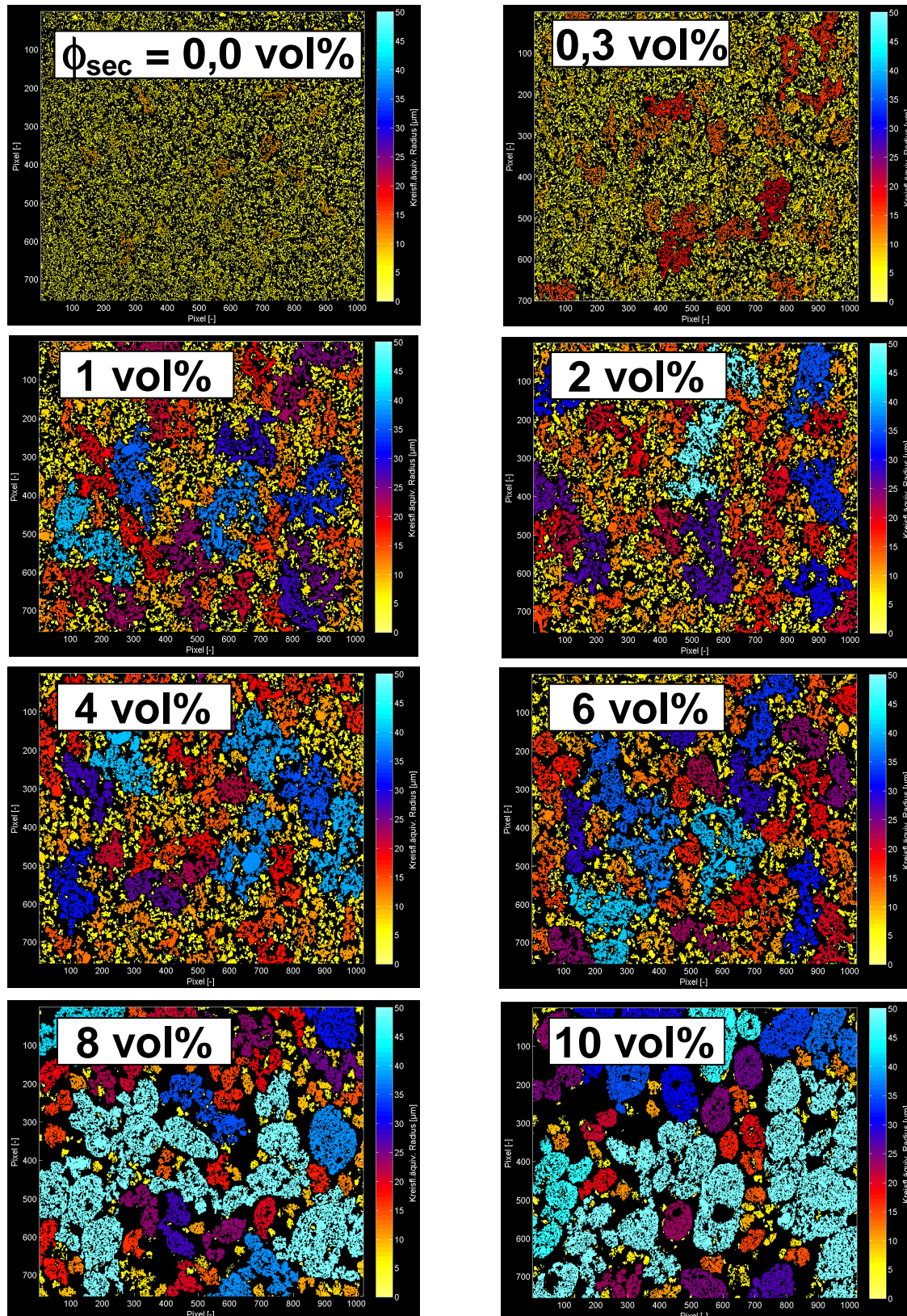


Abbildung 52: Mikrostrukturuntersuchungen an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Probeanschliffen gesinterter Teile (Entbindungsprofil A, 1650°C, 2h) bei variiertem Zweitphasengehalt ϕ_{sec} . Die Farben geben die Größe zusammenhängender Strukturen wieder. Primärpartikelgröße des verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ mit Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase bei konstantem Feststoffvolumengehalt. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt.

Erhöht man nun den Zweitphasenanteil, wird bereits bei sehr geringen Zweitphasenanteilen ($\phi_{\text{sec}} = 0,3 \text{ vol\%}$) eine Strukturbildung induziert, was an den roten Bereichen zu erkennen ist. Steigt der Zweitphasengehalt auf $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$ an, ist eine deutliche Flokkulation ersichtlich, was durch die lila und dunkelblau gefärbten Bereichen deutlich wird. Es scheint, dass zwischen $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$ bis $\phi_{\text{sec}} = 6,0 \text{ vol\%}$ große Flocken homogen verteilt vorliegen, welche in ein Netzwerk aus kleinen Flocken eingebettet sind. Kleine Flocken scheinen sich zu größeren Flocken zusammenzulagern oder kleine Flocken lagern sich an größeren an. Wird der Zweitphasengehalt dann auf $\phi_{\text{sec}} = 8,0 \text{ vol\%}$ bzw. $\phi_{\text{sec}} = 10,0 \text{ vol\%}$ erhöht kommt es zu einer starken Strukturvergrößerung. Die aufgelockerte und homogen flokkulierte Struktur wird inhomogen und das Auftreten von Kugelagglomeraten ersichtlich. Betrachtet man die quantifizierte Darstellung der Mikrostrukturanalyse in Abbildung 53, so wird auch hier wieder die Bedeutung des 3 Zonen-Modells deutlich. Trägt man den mittleren Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$ der mittels Ellipse numerisch angenäherten Flockenstruktur als Funktion von ϕ_{sec} auf, so ist der Kurvenverlauf in 3 charakteristische Regime unterteilbar (s. Abbildung 53 (a)). Ausgehend von $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$ in Regime I steigt $1/2(l_1+l_2)$ bis $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$ und verläuft dann bis $\phi_{\text{sec}} = 6,0 \text{ vol\%}$ in Regime II nahezu konstant. Steigert man den Zweitphasengehalt auf $\phi_{\text{sec}} = 8,0 \text{ vol\%}$ bzw. $\phi_{\text{sec}} = 10,0 \text{ vol\%}$ kommt es zu einem erneuten Anstieg von $1/2(l_1+l_2)$ in Regime III.

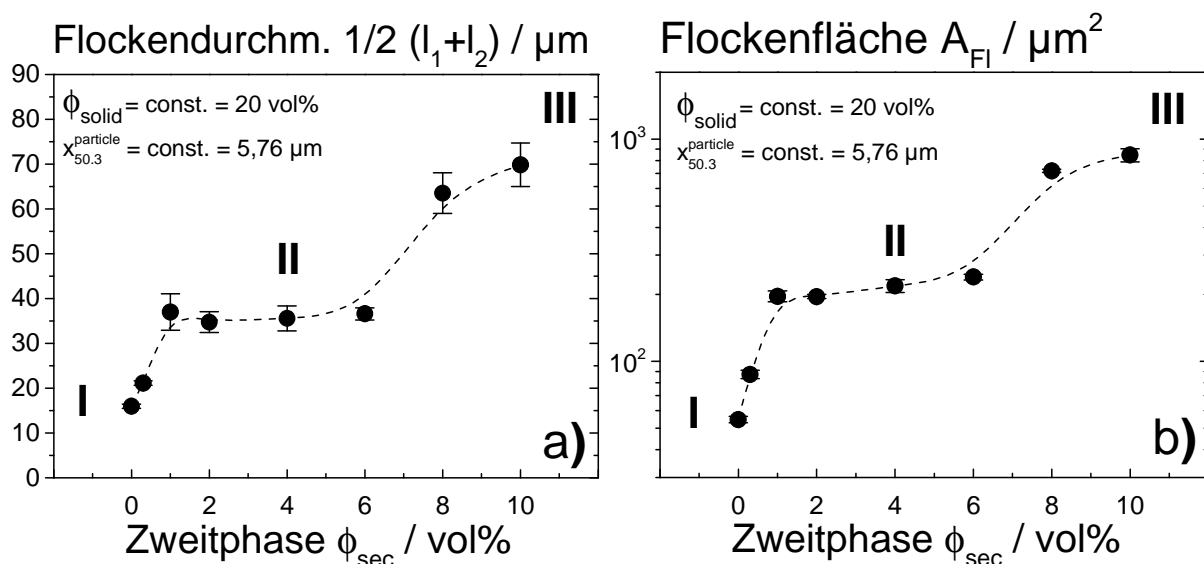


Abbildung 53: Mittlerer Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)^2$ vs. Zweitphasengehalt ϕ_{sec} (a) und Flockenfläche A_{FI} vs. ϕ_{sec} (b) als Resultat der Mikrostrukturanalyse gesinterter Teile (Entbinderungsprofil A, 1650°C , 2h) für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M als Zweitphase bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und konstanter Partikelgröße $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$). Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Gleiches ist für die Flockenfläche A_{Fl} als Funktion von ϕ_{sec} zu beobachten, was in Abbildung 53 (b) dargestellt ist. Ausgehend von $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$ in Regime I steigt A_{Fl} an, bis bei $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$ in Regime II ein Plateau erreicht wird, welches bis $\phi_{\text{sec}} = 6,0 \text{ vol\%}$ nahezu konstant verläuft. Bei weiterem steigern des Zweitphasengehaltes auf $\phi_{\text{sec}} = 8,0 \text{ vol\%}$ bzw. $\phi_{\text{sec}} = 10,0 \text{ vol\%}$ kommt es auch bei A_{Fl} zu einem erneuten Anstieg in Regime III. Es wird somit festgehalten, dass durch Zweitphasenzugabe zur Suspension sowohl der mittlere Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$, als auch die Flockenfläche wächst, wodurch der Strukturaufbau von Kapillarsuspensionen zu erklären ist. Agglomerate und Flocken werden häufig durch die fraktale Dimension D_{fr} gekennzeichnet. Ein Objekt wird als Fraktal bezeichnet, wenn es selbstähnlich ist. Objekte sind dann selbstähnlich, wenn unabhängig von der Vergrößerung, die Struktur dem Ausgangsgebilde gleicht. Die fraktale Dimension D_{fr} nimmt dabei für dreidimensionale Gebilde Werte von $1 < D_{\text{fr}} < 3$ bzw. in der Ebene Werte von $1 < D_{\text{fr}} < 2$ an. Je weiter D_{fr} an der oberen Grenzen des jeweiligen Wertebereichs liegt, desto dichter ist die Struktur eines Agglomerats bzw. einer Flocke gepackt. Die fraktale Dimension stellt somit eine Größe zum Beschreiben der Offenheit poröser Strukturen dar ^[28,89]. Beim Betrachten der Schlibfbilder von Abbildung 46 bzw. der Mikrostrukturanalyse von Abbildung 52 fällt jedoch auf, dass es sich im Fall der Kapillarsuspensionen nicht um fraktale Gebilde handelt, da keine Selbstähnlichkeit zu beobachten ist. Daher ist der Begriff fraktale Struktur bzw. fraktale Dimension zur Beschreibung der Struktur von Kapillarsuspensionen nicht korrekt. An dieser Stelle wird daher der Begriff der strukturellen Dimension D_{st} eingeführt. Trägt man nun die Flockenfläche A_{Fl} über dem mittleren Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$ auf, erhält man bei doppelt-logarithmischer Auftragung als Steigung die charakteristische Dimension der Struktur, was in Abbildung 54 gezeigt wird. Dargestellt sind zwei Datenreihen mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \text{ }\mu\text{m}$ und $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,67 \text{ }\mu\text{m}$. Wie schon aus vorhergehender Betrachtung (s. Abbildung 53) ersichtlich, führt eine steigende Flockenfläche A_{Fl} zu einem wachsenden Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$. Durch Anpassen einer Ausgleichsgerade an den jeweiligen Datensatz wird somit für den vorliegenden Fall eine strukturelle Dimension von $D_{\text{st}} = 1,58$ ermittelt. Geht man nun davon aus, dass Werte für D_{st} ebenfalls im Wertebereich $1 < D_{\text{st}} < 2$ für den ebenen Fall vorzufinden sind, so kann daraus geschlossen werden, dass die Flocken mit $D_{\text{st}} = 1,58$ offenporigen Charakter aufweisen. Dies bedeutet, dass Zweitphasenzugabe zur Suspension eine Flockenbildung induziert, wobei die Flocken nicht dicht gepackt wachsen, sondern porös.

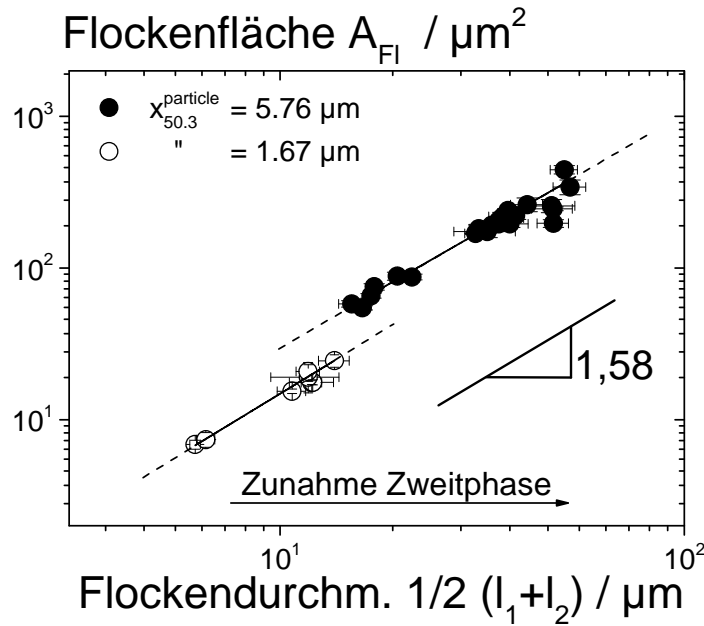


Abbildung 54: Flockenfläche A_{Fl} vs. Mittlerem Flockendurchmesser $1/2(l_1+l_2)$ zur Ermittlung der strukturellen Dimension als Resultat der Mikrostrukturanalyse gesinterter Teile (Entbinderungsprofil A, 1650°C, 2h). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ und konstanter Partikelgröße $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

4.3.2 Porosität, Porengröße und Porengrößenverteilung

Die zuvor beschriebene Flockenbildung wird nun genutzt, um hochporöse Sinterterteile durch Kapillarsuspensionen herzustellen. Es wird systematisch untersucht, ob Kapillarsuspensionen einen stabilen Precursor darstellen, mit dem sich Sinterterteigenschaften wie Porosität ϵ , mittlere Porengröße x_3^{pore} und die Porengrößenverteilung q_3 gezielt beeinflussen lassen. Die hierzu verwendete Stoffsystemkombination ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Paraffinöl mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \text{ }\mu\text{m}$ als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung als Zweitphase. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt, per Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und anschließend bei 1650°C für 2 h gesintert. Betrachtet man die mittlere Porengröße x_3^{pore} als Funktion des Zweitphasengehaltes ϕ_{sec} , dann skaliert x_3^{pore} deutlich mit ϕ_{sec} (s. Abbildung 55 (a)). Zunehmender Zweitphasenanteil ϕ_{sec} führt bei konstantem ϕ_{solid} zu steigendem x_3^{pore} , wobei wiederum drei Regime sichtbar sind, welche dem 3 Zonen-Modell folgen.

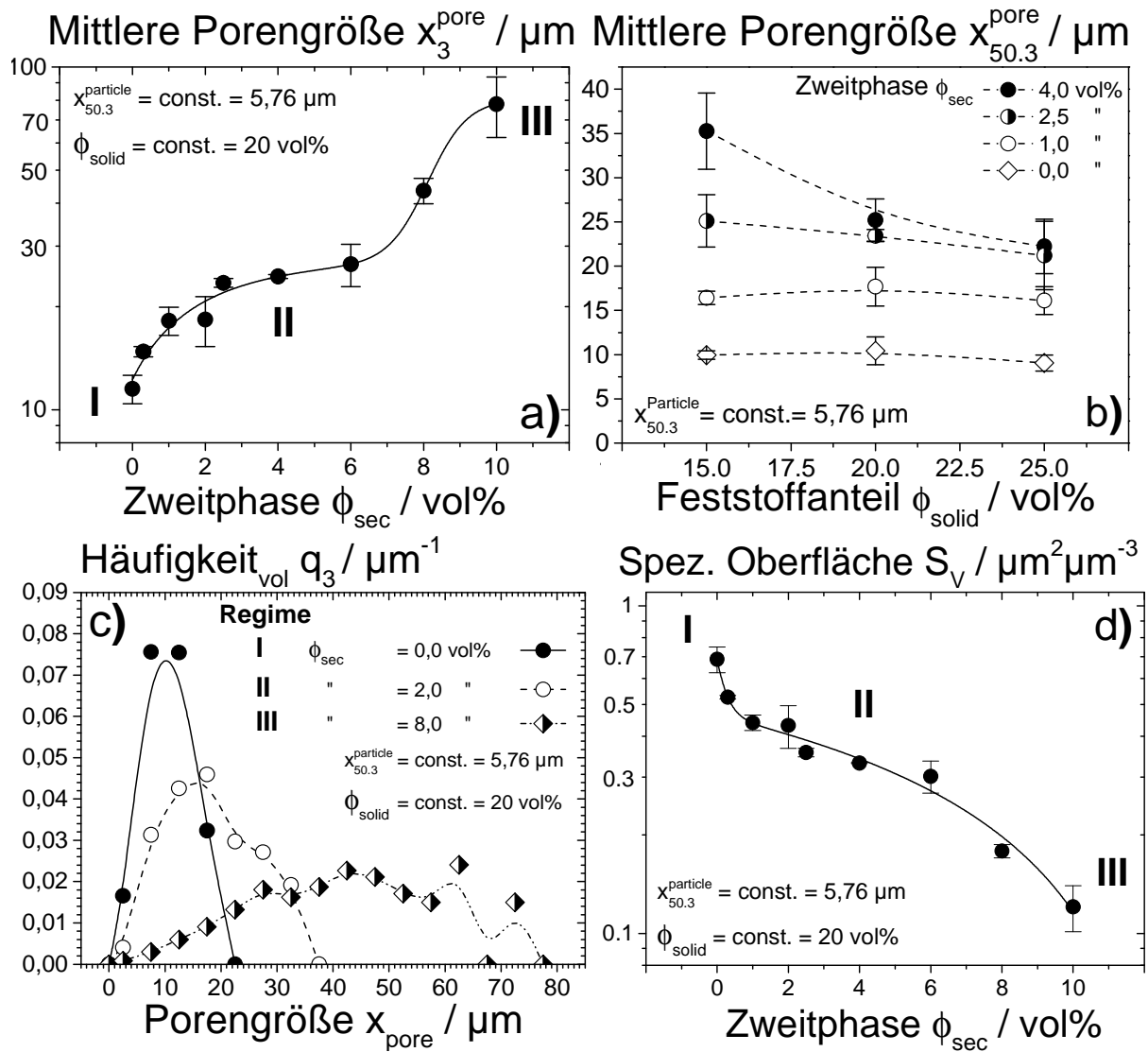


Abbildung 55: Mittlere Porengröße x_3^{pore} vs. Zweitphasenanteil ϕ_{sec} für einen konstanten Feststoffgehalt von $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ (a), $x_{50.3}^{\text{pore}}$ vs. ϕ_{solid} für verschiedene ϕ_{sec} (b), Porendichtevertellung q_3 vs. x_{pore} für verschiedene ϕ_{sec} bei konstantem $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ (c), spezifische Oberfläche S_V vs. ϕ_{sec} (d). Die Primärpartikelgröße des verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ war $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ mit Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase, die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Die Pasten wurden jeweils mit Entbinderprofil A entbindert und bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2h gesintert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Die Zugabe von ϕ_{sec} zur Suspension in Regime I führt zunächst zu einem wachsenden x_3^{pore} , wobei in Regime II ein Plateau erreicht wird. Erneute Steigerung von ϕ_{sec} führt schließlich zu einem weiteren Ansteigen von x_3^{pore} in Regime III. Im vorliegenden Fall bedeutet dies eine Steigerung um den Faktor 2 in Regime II bei $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$ bzw. um den Faktor 6,8 in Regime III bei $\phi_{\text{sec}} = 10,0 \text{ vol}\%$ im Vergleich zur Suspension in Regime I mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$. Des weiteren wird festgehalten, dass die erzielten Werte von x_3^{pore} somit um den Faktor 4,1 in Re-

gime II bei $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol\%}$ bzw. um den Faktor 13,5 in Regime III bei $\phi_{\text{sec}} = 10,0 \text{ vol\%}$ bezogen auf die auf die Primärpartikelgröße von $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ sind. Steigende mittlere Porengrößen x_3^{pore} führen zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche (s. Abbildung 55 (b)). Die Zweitphasenzugabe zur Suspension wirkt sich jedoch nicht nur auf x_3^{pore} aus, auch die breite der Porendichtevertellung $q_3(x_{\text{pore}})$ wird beeinflusst, was in Abbildung 55 (c) gezeigt wird. Es wird ersichtlich, dass die Zweitphasenzugabe zur Suspension zu einer Verbreiterung der Porendichtevertellung führt. Die monomodale Verteilung bei $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$ in Regime I verbreitert sich in Regime II bei $\phi_{\text{sec}} = 2,0 \text{ vol\%}$ und wird ausgeprägt multimodal in Regime III bei $\phi_{\text{sec}} = 8,0 \text{ vol\%}$. Des weiteren ist in Abbildung 55 (d) der Einfluss des Feststoffvolumengehalts bei der Pastenzusammensetzung auf die resultierenden Werte von x_3^{pore} dargestellt.

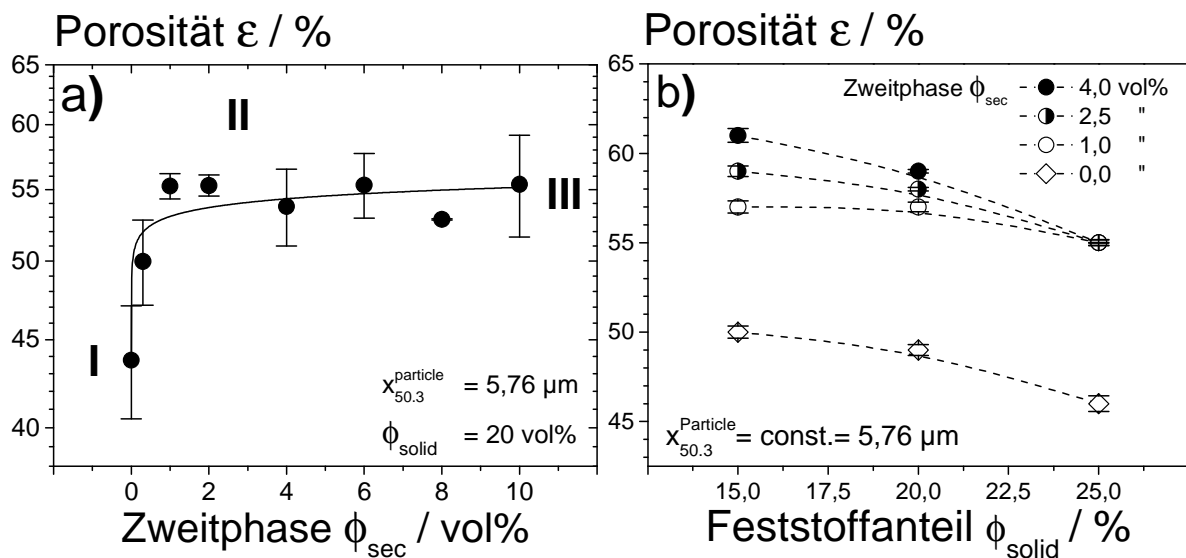


Abbildung 56: Porosität ϵ vs. Zweitphasenanteil ϕ_{sec} für einen konstanten Feststoffgehalt von $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ (a), ϵ vs. ϕ_{solid} für verschiedene ϕ_{sec} (b). Die Primärpartikelgröße des verwendeten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ war $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ mit Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase, die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt. Die Pasten wurden jeweils mit Entbinderungsprofil A entbindert und bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2h gesintert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Sinkende Feststoffvolumenanteile ϕ_{solid} in Regime II ($\phi_{\text{sec}} = 4,0 \text{ vol\%}$ und $2,0 \text{ vol\%}$) führen zu steigenden mittleren Porengrößen x_3^{pore} . Abbildung 56 (a) zeigt, dass auch die Porosität ϵ der Sinter Teile von der Zweitphasenkonzentration beeinflusst wird. Zweitphasenzugabe zur Suspension in Regime I bei $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol\%}$ bewirkt ein Anstieg der Porosität ϵ in Regime II im gesinterten Teil, wobei eine weitere Zweitphasenzugabe in Regime III hier nicht zu einem weiteren Anstieg von ϵ führt. Die Porosität ϵ bleibt in Regime II und Regime III konstant, ϵ

und x_3^{pore} entwickeln sich also beim Übergang von Regime II zu Regime III unabhängig voneinander. Abbildung 56 (b) zeigt, dass auch die Porosität ϵ von der Feststoffvolumenkonzentration ϕ_{solid} abhängig ist. Wie bei der mittleren Porengröße x_3^{pore} führen sinkende Feststoffvolumenanteile ϕ_{solid} in Kombination mit steigenden Zweitphasenanteilen ϕ_{sec} bei der Pastenherstellung zu steigenden Porositäten ϵ im gesinterten Teil.

Trägt man die Gesamtporosität ϵ als Funktion der offenen Porosität ϵ_o auf, so liegen alle Datenpunkte auf der ersten Winkelhalbierenden mit der Steigung 1 liegen. Die Gesamtporosität ϵ gesinterner Teile auf der Basis von Kapillarsuspensionen ist somit gleich der offenen Porosität ϵ_o (s. Abbildung 57).

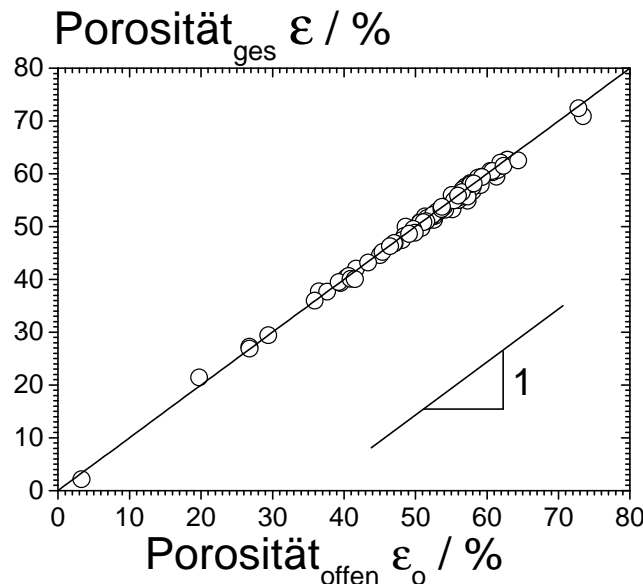


Abbildung 57: Gesamtporosität ϵ vs. offene Porosität ϵ_o für gesinterte Kapillarsuspensionen unterschiedlicher Stoffsystemzusammensetzungen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Borosilikatglas. Hergestellt mittels unterschiedlicher Aufbereitungsarten und Sinterprofilen.

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die mittlere Porengröße x_3^{pore} und die resultierende Porosität ϵ gesinterner Teile ist die Art der Aufbereitung. Abbildung 58 zeigt x_3^{pore} als Funktion von ϵ für $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ bzw. $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ für die beiden Aufbereitungsarten Standardaufbereitung (S) mit Tensidzugabe und Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe. Für beide Partikelgrößen wird ersichtlich, dass die Tensidzugabe zu ca. 10 % geringeren Porositäten führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Tensidzugabe zu einer Verringerung der Grenzflächenspannung Γ_{12} führt, woraus eine geringe scheinbare Pastenfließgrenze σ_y resultiert. Dies führt zu einer Verdichtung des Partikelnetzwerkes beim Entbindern und äußert sich in geringeren Porositäten ϵ im Sinterteil. Des

weiteren kann festgehalten werden, dass eine steigende Porosität ϵ im Sinterteil immer mit einer wachsenden mittleren Porengröße x_3^{pore} einhergeht. Ebenso wird deutlich, dass eine kleinere Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ bei konstanter Porosität ϵ zu kleineren mittleren Porengrößen x_3^{pore} im gesinterten Teil führt.

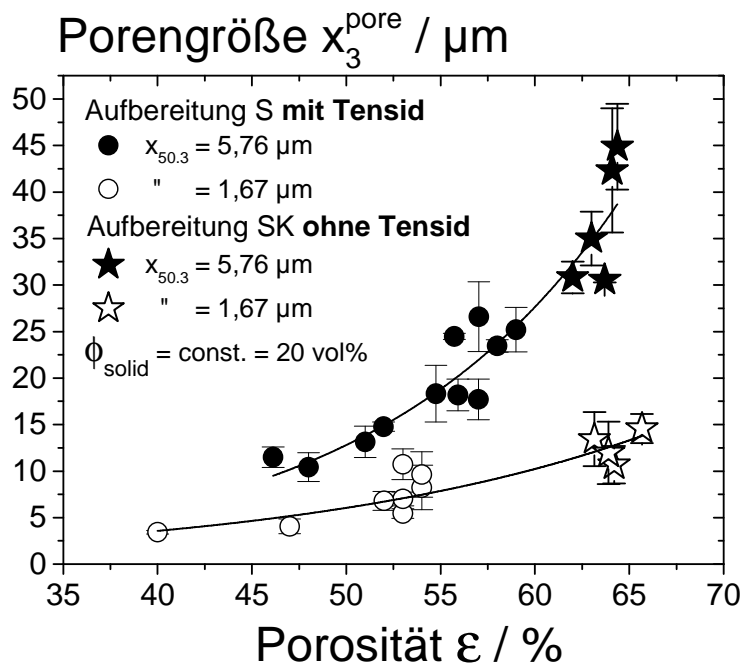


Abbildung 58: Mittlere Porengröße x_3^{pore} vs. Porosität ϵ gesinterner Kapillarsuspensionen. Hergestellt aus α - Al_2O_3 mit der Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ (1500°C , 1h) und $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ (1650°C , 2h) bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase bei verschiedenen Zweitphasengehalten ϕ_{sec} . Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) und per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK), wie im Diagramm gekennzeichnet, hergestellt und mittels Entbinderungsprofil A thermisch entbindert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Zur Beurteilung der Größenordnungen von ϵ und x_3^{pore} gesinterner Kapillarsuspensionen ist in Abbildung 59 die Porosität ϵ als Funktion der mittleren Porengröße x_3^{pore} im Vergleich mit Literaturwerten poröser Keramiken, die mit den Kap. 1.2 dargestellten Verfahren hergestellt wurden, dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die mittels der herkömmlichen Verfahren hergestellten Sinterteile überwiegend zu mittleren Porengrößen $x_3^{\text{pore}} > 10 \mu\text{m}$ in Kombination mit hohen Porositäten $\epsilon > 90 \%$ führen (s. auch Tabelle 1), jedoch gerade im Porenbereich $x_3^{\text{pore}} \leq 10 \mu\text{m}$ und Porositäten $\epsilon \geq 50 \%$ nur schwer zu realisieren sind.

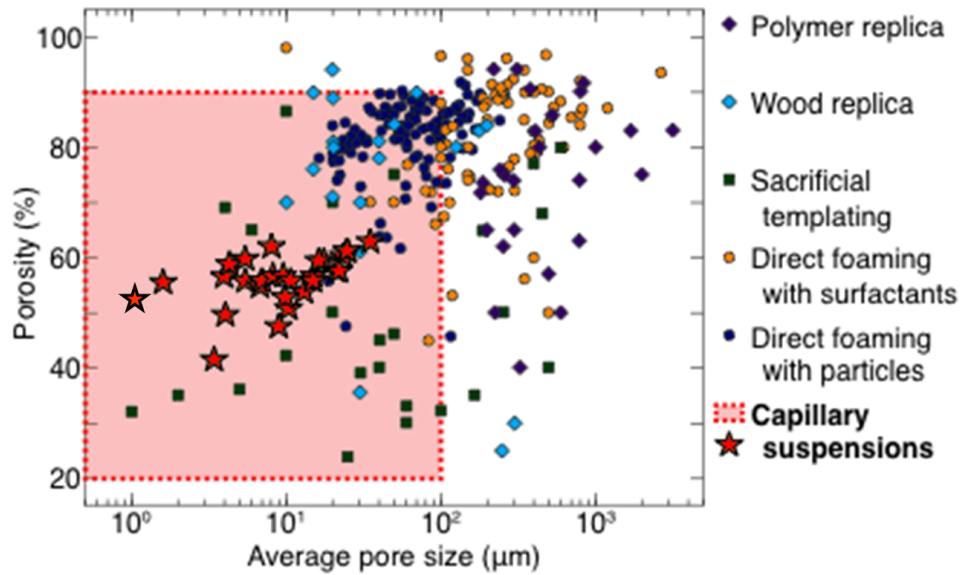


Abbildung 59: Porosität ε vs. mittlere Porengröße x_3^{pore} typischer Herstellungsverfahren für makroporöse Sinterwerkstoffe (s. Kap. 1.2) im Vergleich mit kapillaren Suspensionen ^[21]. Der gestrichelte Kasten zeigt dabei den Bereich an, welcher durch Kapillarsuspensionen gut zugänglich ist.

Dieser mit herkömmlichen Methoden nur schwer zugängliche Bereich wird nun durch die Verwendung von Kapillarsuspensionen erschlossen. Es ist jedoch auch möglich mittlere Porengrößen $x_3^{\text{pore}} > 10 \mu\text{m}$ und Porositäten $\varepsilon < 50 \%$ einzustellen, d.h. das neue Verfahren ist universell einsetzbar.

4.3.3 Korrelation von Pasten- und Sinterteileigenschaften

Wie die vorausgehenden Betrachtungen gezeigt haben, lässt sich durch Zweitphasenvariation neben dem rheologische Verhalten (σ_y , $\eta(\dot{\gamma})$) von Kapillarsuspensionen gezielt auch die resultierende mittlere Porengröße x_3^{pore} und Porosität ε im Sinterteil beeinflussen. Ein Anstieg im Zweitphasengehalt ϕ_{sec} führt sowohl im pastösen, als auch im gesinterten Zustand zu einem Anstieg der charakteristischen Materialparameter σ_y und $\eta(\dot{\gamma} = \text{const.})$, bzw. x_3^{pore} und ε . Dies legt den Schluss nahe, dass eine Korrelation zwischen den Pasten- und Sinterteileigenschaften vorliegt. Dies wird in Abbildung 60 dargestellt. Die hierzu verwendete Stoffsystemkombination ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ bzw. $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ in Paraffinöl bzw. Paraffinwachs (normierte Darstellung) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung als Zweitphase. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt, per Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und anschließend bei 1650°C für 2 h gesintert.

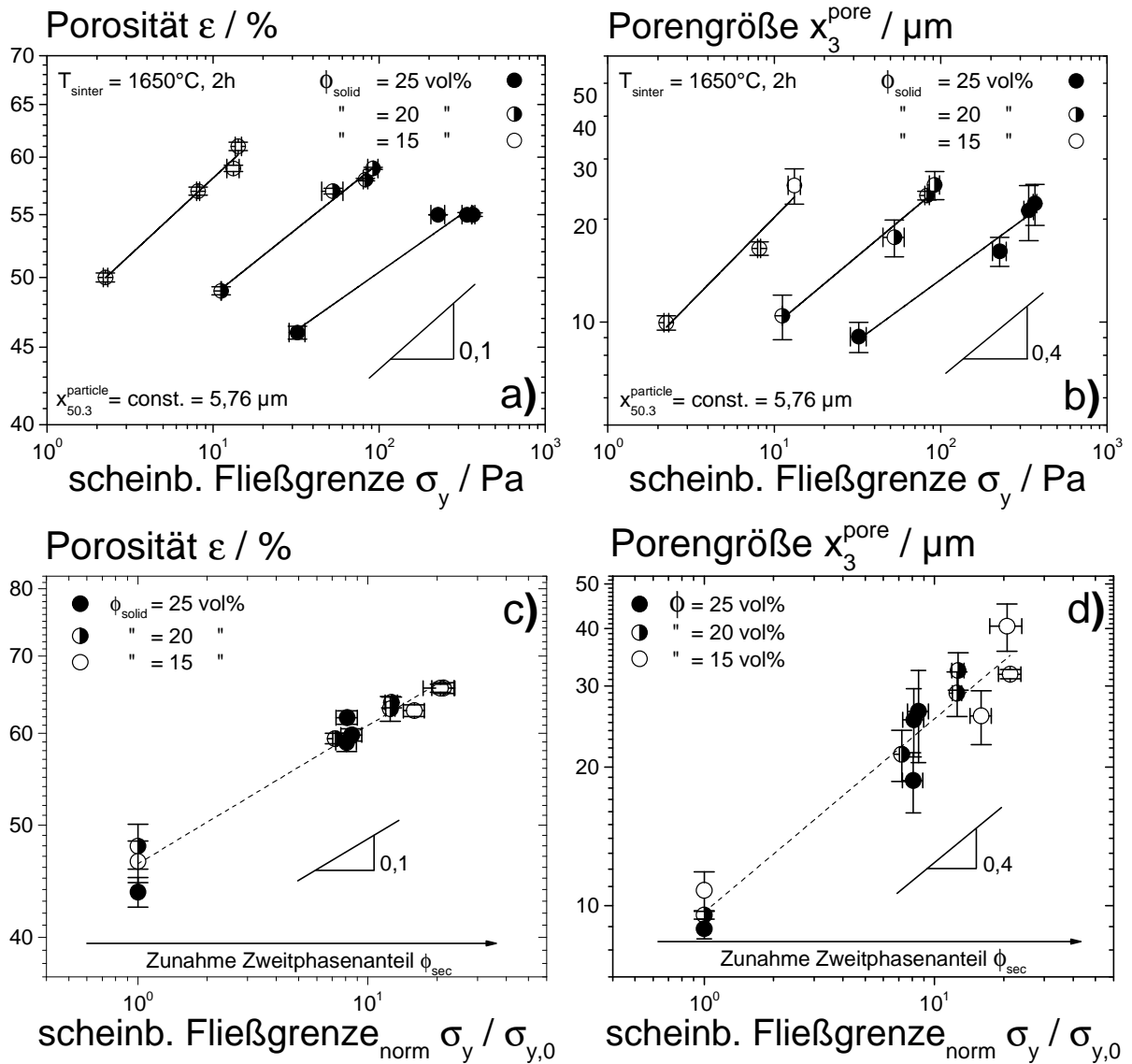


Abbildung 60: Porosität ε gesinterter Teile vs. scheinbare Pastenfließgrenze σ_y (a), mittlere Porengröße x_3^{pore} gesinterter Teile vs. scheinbare Pastenfließgrenze σ_y (b) sowie jeweils die normierte Darstellung mit Porosität ε vs. normierter scheinbarer Pastenfließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ (c) und mittlere Porengröße x_3^{pore} vs. normierter scheinbarer Pastenfließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ (d). Hergestellt aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der Primärpartikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ für verschiedene Feststoffvolumengehalt ϕ_{solid} in Paraffinöl bzw. Paraffinwachs (normierte Darstellung) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase bei verschiedenen Zweitphasengehalten ϕ_{sec} (Regime I und II). Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt und per Entbinderungsprofil A thermisch entbindert, sowie bei 1650°C für 2h gesintert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Trägt man die resultierende Porosität ε bzw. mittlere Porengröße x_3^{pore} der gesinterten kapillaren Suspension als Funktion der scheinbaren Pastenfließgrenze σ_y für Regime I und II auf, skalieren die Sinterteileigenschaften deutlich mit den Pasteneigenschaften bei Zweitphasenzugabe zur Suspension (s. Abbildung 60 (a) und (b)). Bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = \text{const.}$ führt ein wachsendes σ_y durch Zunahme von ϕ_{sec} zu steigenden Werten von x_3^{pore} und ε . Hierbei skaliert $\varepsilon \sim \sigma_y^{0,1}$ und $x_3^{\text{pore}} \sim \sigma_y^{0,4}$ für die bei der Pastenaufbereitung ver-

wendete Primärpartikelgröße von $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$. Bei der normierten Darstellung, d.h. $\varepsilon(\sigma_y/\sigma_{y,0})$ bzw. $x_3^{\text{pore}}(\sigma_y/\sigma_{y,0})$ kommt es zu einem kollabieren der Kurven, wobei auch hier $\varepsilon \sim \sigma_y^{0,1}$ und $x_3^{\text{pore}} \sim \sigma_y^{0,4}$ gilt (s. Abbildung 60 (c) und (d)).

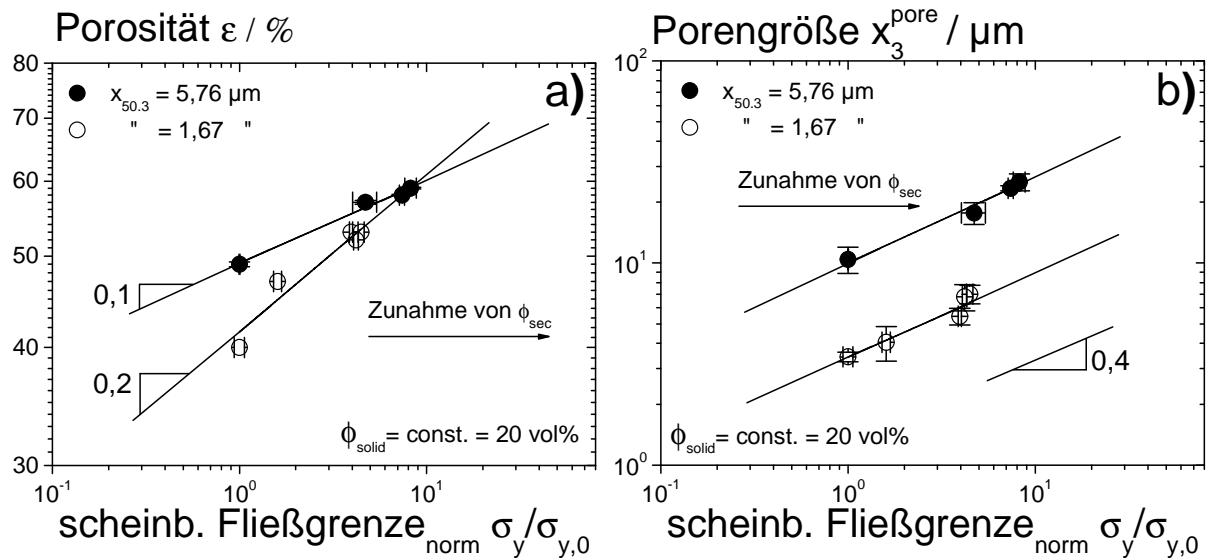


Abbildung 61: Porosität ε gesinterter Teile vs. normierter scheinbarer Pastenfließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ (a) und mittlere Porengröße x_3^{pore} gesinterter Teile vs. normierter scheinbarer Pastenfließgrenze $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ (b). Hergestellt aus α - Al_2O_3 mit der Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ (1500°C , 2h) bzw. $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ (1650°C , 2h) bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase bei verschiedenen Zweitphasengehalten ϕ_{sec} (Regime I und II). Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) hergestellt und per Entbinderprofil A thermisch entbindert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Ändert man die Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$, so ändert sich die Skalierung der Porosität ε des Sinterteils mit der scheinbaren Fließgrenze σ_y , was in Abbildung 61 (a) gezeigt wird. Dargestellt ist ε als Funktion von $\sigma_y/\sigma_{y,0}$ für $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ und $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$. Es wird ersichtlich, dass ε mit sinkender Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ stärker mit $\sigma_y/\sigma_{y,0}$ variiert. Für den vorliegenden Fall gilt $\varepsilon \sim \sigma_y^{0,2}$ bei $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $\varepsilon \sim \sigma_y^{0,1}$ bei $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass eine sinkende Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ zu höheren Pastensteifigkeiten führt, was in einer geringeren Verdichtung des Partikelnetzwerkes und somit höheren Porositäten ε im Sinterteil resultiert. Beim Betrachten der mittleren Porengröße x_3^{pore} hingegen ist kein Einfluss Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ auf die Skalierung mit $\sigma_y/\sigma_{y,0}$ zu beobachten, es gilt wiederum $x_3^{\text{pore}} \sim \sigma_y^{0,4}$.

4.3.4 Kinetik von Kapillarsuspensionen

Zum Abbilden der Strukturbildungskinetik von Kapillarsuspensionen wird das Drehmoment M_D während des Anmischvorganges aufgezeichnet. Zur Untersuchung der Strukturbildungskinetik wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$ in dünnflüssigem ($\eta_{\text{bulk}} = 30 \text{ mPas}$) bzw. dickflüssigem ($\eta_{\text{bulk}} = 209 \text{ mPas}$) Paraffinöl als Hauptphase und H_2O bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$ -Gemische als Zweitphase ($\eta_{\text{sec}} = 1 \text{ mPas}$, 164 mPas , 939 mPas) verwendet. Die kapillaren Suspensionen wurden mittels Standardaufbereitung (S) ohne Tensidzugabe bei einer Drehzahl von 750 s^{-1} hergestellt. Der Feststoff- und Zweitphasenanteil ist konstant mit $\phi_{\text{solid}} = 22,5 \text{ vol\%}$ bzw. $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol\%}$. Somit lässt sich der Einfluss der Zweit- und Bulkphasenviskosität η_{sec} und η_{bulk} auf die Strukturbildungskinetik untersuchen, was in Abbildung 62 (oben) dargestellt ist. Aufgetragen ist das normierte Drehmoment $M_D / M_{D,\text{max}}$ als Funktion der Zeit t für zwei Datenreihen bei konstantem η_{bulk} und variierendem η_{sec} . Es wird ersichtlich, dass sich unabhängig von η_{sec} und η_{bulk} jeweils ein sigmoidaler Kurvenverlauf ausbildet, wobei jeder Kurvenabschnitt durch ein charakteristisches Zustandsmerkmal beschrieben werden kann (s. Abbildung 62 (unten)). Im ersten Kurvenabschnitt (A) kommt es nach Zweitphasenzugabe zur Suspension zum Tropfenabruch. Fortwährendes Rühren führt zu einer Verkleinerung der Tropfengröße und zu einem Umnetzen der Feststoffoberfläche durch die Zweitphase. Der einsetzende Drehmomentanstieg ist von einer Flockenbildung aufgrund der sich ausbildenden kapillaren Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln gekennzeichnet, bei der die Flocken jedoch noch vereinzelt vorliegen (B). Diese Flocken wachsen schließlich zu einem zusammenhängenden Netzwerk an, wobei das Ende der Netzwerkbildung durch ein konstantes Moment $M_{D,\text{max}}$ gekennzeichnet ist (C). Um unterschiedliche Probenzusammensetzungen miteinander vergleichbar zu machen, wird M_D auf das maximale, am Rührer (Rührwerk RZR 2102, Heidolph, Deutschland) anliegende Drehmoment $M_{D,\text{max}}$ am Ende des Anmischvorganges (d.h. bei voll ausgebildetem Partikelnetzwerk) normiert.

Betrachtet man zuerst die Datenreihe mit der Bulkphasenviskosität $\eta_{\text{bulk}} = 30 \text{ mPas}$ (geschlossene Symbole), so ist eine Rechtsverschiebung der Kurvenverläufe bei einem Anstieg der Zweitphasenviskosität η_{sec} ersichtlich. Während für $\eta_{\text{sec}} = 1 \text{ mPas}$ direkt nach Zweitphasenzugabe ein Drehmomentanstieg zu verzeichnen ist, so wird dies bei $\eta_{\text{sec}} = 939 \text{ mPas}$ erst nach ca. 30 s beobachtet. Des weiteren dauert es bei steigender Zweitphasenviskosität η_{sec} länger, bis das Netzwerk vollständig ausgebaut und $M_{D,\text{max}}$ erreicht ist. Während bei $\eta_{\text{sec}} = 1 \text{ mPas}$ eine Zeitdifferenz von $\Delta t = 9 \text{ s}$ vorliegt, beträgt bei $\eta_{\text{sec}} = 939 \text{ mPas}$ die Zeitdifferenz $\Delta t = 45 \text{ s}$. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die beim Rühren eingebrachte Energie zum Tropfen-

aufbruch über die Hauptphase an die eingebrachte Zweitphase übertragen werden muss. Der optimale Zustand ist in der Literatur mit $\eta_{\text{sec}} / \eta_{\text{bulk}} \sim 1$ beschrieben, da dann die zur Tropfen- deformation notwendigen Kräfte optimal von der Haupt- auf die Zweitphase übertragen werden können ^[90].

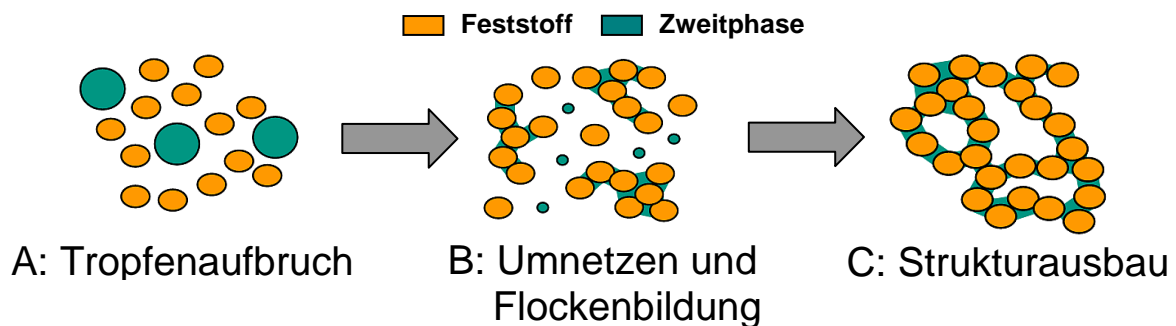
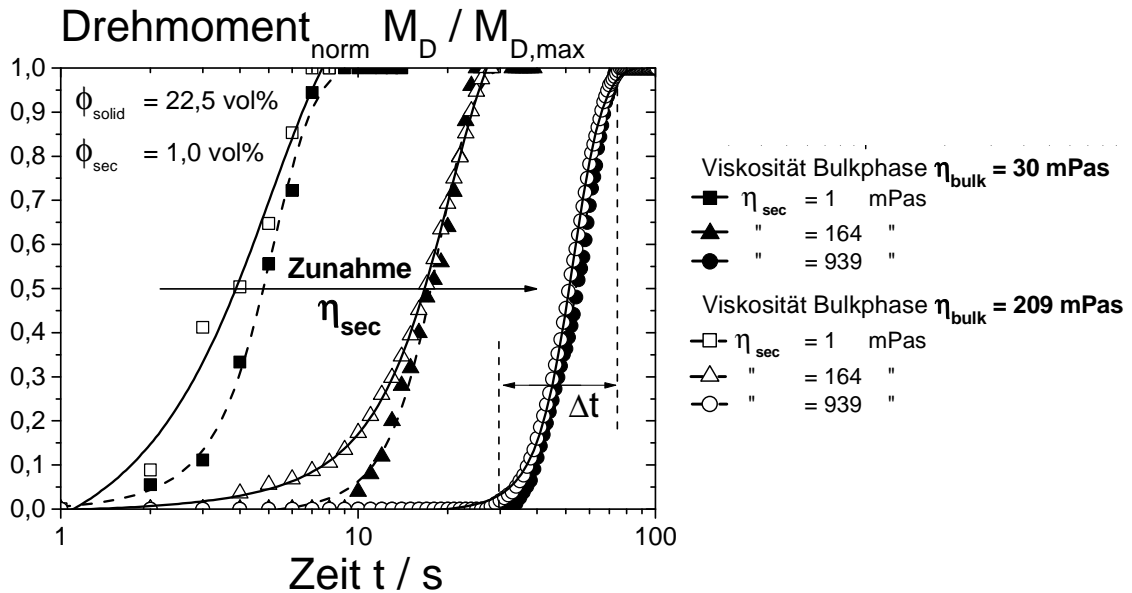


Abbildung 62: Prinzipielle Darstellung der Strukturbildungskinetik von Kapillarsuspensionen. Normiertes Drehmoment $M_D / M_{D,max}$ vs. Zeit t . Zweitphasenzugabe und Tropfenaufbruch (A), Umnetzen der Feststoffoberfläche durch Zweitphase und Ausbilden von kapillaren Flüssigkeitsbrücken mit resultierender Flockenbildung (B), Flocken wachsen zu einem Netzwerk zusammen (C). Hergestellt aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,67 \mu\text{m}$ bei konstantem Feststoffvolumengehalt $\phi_{\text{solid}} = 22,5 \text{ vol}\%$ in Paraffinöl ($\eta_{\text{bulk}} = 30 \text{ mPas}$ bzw. 209 mPas) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung ($\eta_{\text{sec}} = 1 \text{ mPas}$, 164 mPas bzw. 939 mPas) als Zweitphase bei konstantem Zweitphasengehalten $\phi_{\text{sec}} = 1,0 \text{ vol}\%$. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) ohne Tensidzugabe bei einer Rührerdrehzahl von 750 s^{-1} hergestellt.

Im vorliegenden Fall ist jedoch mit wachsendem η_{sec} das Verhältnis $\eta_{\text{sec}} / \eta_{\text{bulk}} > 1$, was wohl letzten Endes zu längeren Tropfenaufbruchszeiten führt. Vermutlich übt sich eine erhöhte Zweitphasenviskosität auch negativ auf die zuvor beschriebenen Umnetzvorgänge aus. Nicht jeder Kontakt von Zweitphasentropfen mit der Feststoffoberfläche führt somit zum direkten Umnetzen, wodurch keine kapillaren Flüssigkeitsbrücken ausgebildet werden. Dies führt wiederum zu einer verzögerten Flockenbildung. Steigert man nun die Bulkphasenviskosität η_{bulk}

auf $\eta_{\text{bulk}} = 209$ mPas (offene Symbole) bei gleich bleibender Zweitphasenviskosität η_{sec} , so liegen die Kurven nahezu aufeinander. Es wird jedoch deutlich, dass speziell für $\eta_{\text{sec}} = 1$ mPas und $\eta_{\text{sec}} = 164$ mPas ein schnellerer Drehmomentanstieg als bei $\eta_{\text{bulk}} = 30$ mPas zu verzeichnen ist. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die beim Rühren eingetragene Energie aufgrund der gesteigerten Hauptphasenviskosität η_{bulk} zum verbesserten Tropfenaufbruch führt, was sich in einer beschleunigten Flockenbildung äußert. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass der Einfluss der Zweitphasenviskosität η_{sec} den Einfluss der Bulkphasenviskosität η_{bulk} auf die Strukturbildungskinetik deutlich überwiegt.

4.4 Bruchmechanik

Neben den bisher betrachteten Eigenschaften der Sinterteile (x_3^{pore} , ϵ , $q_3(x_{\text{pore}})$, S_V) ist die mechanische Festigkeit von entscheidender Bedeutung. Die in Kap. 1.2 genannten Anwendungsfelder hochporöser Bauteile setzen alle eine entsprechende Belastbarkeit der porösen Struktur voraus, ohne dass es zum Bauteilversagen kommt. Aus diesem Grund wird im folgenden ausführlich die Bruchmechanik gesinterter Kapillarsuspensionen erörtert. Hierbei wird speziell auf die Biege- und Druckfestigkeit in Abhängigkeit von Porosität und Porengröße eingegangen und das Materialverhalten mit typischen, aus der Literatur bekannten Werkstoffmodellen verglichen.

4.4.1 Generelles Werkstoffverhalten

Um den Einfluss des durch die Zweitphasenzugabe hervorgerufenen Strukturaufbaus in Kapillarsuspensionen auf die mechanische Festigkeit der resultierenden Sinterkörper zu untersuchen, wurde bei sonst konstanter Stoffsystemzusammensetzung der Zweitphasenanteil systematisch variiert. Als Feststoff wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Primärpartikelgröße von $x_{50,3}^{\text{particle}} = 5,76$ μm bei konstantem Feststoffgehalt $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% in Paraffinöl als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase verwendet. Die Pasten wurden mittels Standardaufbereitung (S) bei konstantem Tensidanteil bezogen auf die Hauptphase hergestellt, anschließend mittels Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und bei 1650°C für 2h gesintert. Trägt man die aus Gl. 37, Gl. 38 und Gl. 39 ermittelte Druckfestigkeit σ_c , Biegefestigkeit σ_f (Abbildung 63 (a)) bzw. den E-Modul (Abbildung 63 (b)) als Funktion der Zweitphase

auf, so ist ein deutliches Abfallen der mechanischen Kennwerte mit zunehmendem Zweitphasenanteil zu beobachten.

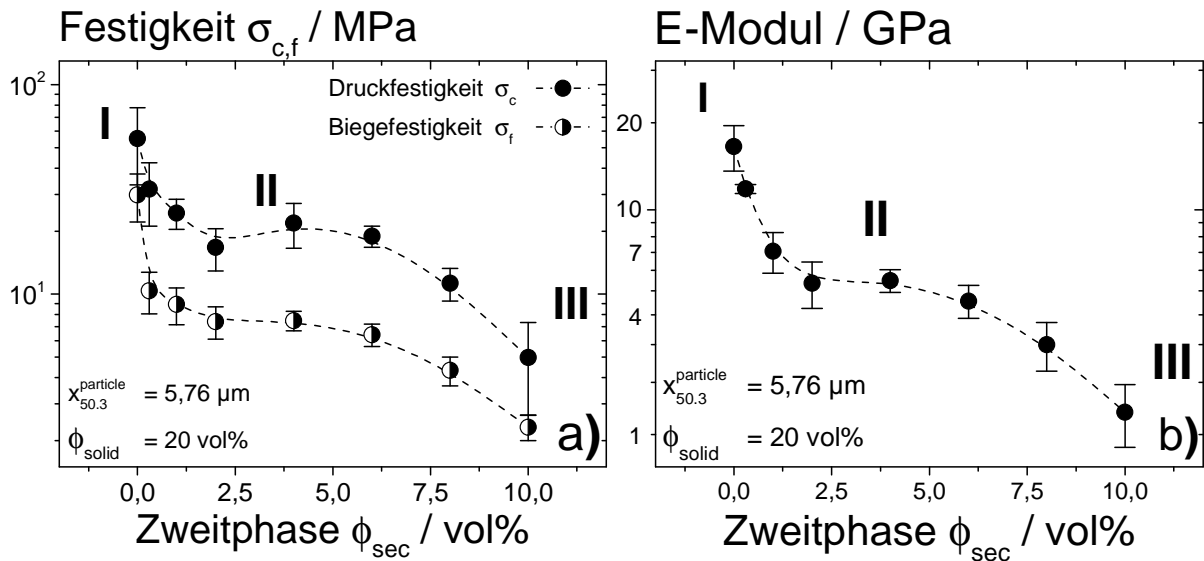


Abbildung 63: Druckfestigkeit σ_c bzw. Biegefestigkeit σ_f vs. Zweitphasenanteil ϕ_{sec} (a) und E-Modul vs. ϕ_{sec} (b) gesinterter Kapillarsuspensionen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der Ausgangsfeststoffgehalt war konstant bei $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ und konstanter Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67 \mu\text{m}$. Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) mit Paraffin als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Anschließend wurden die Proben mit Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und bei 1650°C für 2h gesintert. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Ausgehend von der Suspension mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$ in Regime I kommt es zu einem Abfall der Druckfestigkeit σ_c von ca. 55 MPa auf ca. 20 MPa im Plateaubereich (Regime II). Erhöht man den Zweitphasenanteil auf $\phi_{\text{sec}} = 10 \text{ vol}\%$ kommt es zu einem weiteren Abfall von σ_c auf ca. 5 MPa. Dies bedeutet auf den Bereich von $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$ bis $\phi_{\text{sec}} = 10 \text{ vol}\%$ einen Festigkeitsverlust um ca. eine Größenordnung. Der Verlauf der Biegefestigkeit σ_f ähnelt dabei dem Verlauf von σ_c , wobei die Druckfestigkeit σ_c im vorliegenden Fall um den Faktor 2,6 über der Biegefestigkeit σ_f liegt. Der E-Modul folgt ebenfalls dem Verlauf von σ_c und σ_f , steigender Zweitphasengehalt führt zu sinkenden Werten von E. Im vorliegenden Fall liegt E bei ca. 16 GPa in Regime I bei $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$ und fällt auf Werte von ca. 6 GPa im Plateaubereich (Regime II) ab. Weiterer Zweitphasenanstieg auf $\phi_{\text{sec}} = 10 \text{ vol}\%$ resultiert in einem E-Modul von ca. 2 GPa in Regime III. Das anhand rheologischer und struktureller Eigenschaften entwickelte 3-Zonen-Modell spiegelt sich also auch in den mechanischen Eigenschaften wieder.

Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, können die mechanischen Eigenschaften hochporöser Sinterwerkstoffe neben der Bauteilporosität ϵ auch von der mittleren Porengröße x_3^{pore} abhän-

gen [13,21,91-93,102]. Steigende Porosität ε , bzw. steigender mittlerer Porendurchmesser x_3^{pore} führen jeweils zu einer abnehmenden Bauteilfestigkeit. Betrachtet man Abbildung 55 und Abbildung 56, dann steigen in Regime I und Regime II sowohl die mittlere Porengröße x_3^{pore} , als auch die Bauteilporosität ε bei zunehmendem Zweitphasengehalt. Es gilt also im folgenden festzustellen, ob die mechanischen Eigenschaften gesinterter Kapillarsuspensionen von der Bauteilporosität ε oder dem mittlerer Porendurchmesser x_3^{pore} abhängig sind.

4.4.2 Abhängigkeit der Festigkeit von Porosität und Porengröße

Von unterschiedlich aufbereiteten Stoffsystemzusammensetzungen aus Regime I und II mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Feststoff wurde die Porosität ε und die mittlere Porengröße x_3^{pore} , als auch die Biege- und Druckfestigkeit σ_c , σ_f bzw. der E-Modul bestimmt. Die Stoffsystemzusammensetzungen wurden dabei so gewählt, dass für jeden Datensatz bei nahezu konstanter Porosität ε die mittlere Porengröße x_3^{pore} variierte, was in Abbildung 64 dargestellt ist. Aufgetragen ist σ_c und σ_f (Abbildung 64 (a), (b)) bzw. der E-Modul (Abbildung 64 (c)) als Funktion von x_3^{pore} mit ε als Scharparameter. Es wird ersichtlich, dass für $\varepsilon = \text{const.}$ die mittlere Porengröße x_3^{pore} nicht zu einer Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften führt. Sowohl σ_c und σ_f , als auch der E-Modul werden nicht signifikant von x_3^{pore} beeinflusst. Es wird aber auch ersichtlich, dass sowohl Biege- und Druckfestigkeit, als auch der E-Modul mit der Porosität ε skalieren. Zunehmende Porositätswerte führen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Dies wird beim Betrachten der eingezeichneten Linien von Abbildung 64 deutlich, welche den Mittelwert des jeweiligen Datensatzes für $\varepsilon = \text{const.}$ darstellen. Es kann somit festgehalten werden, dass in Regime I und II die Porosität ε bei $\varepsilon \sim \varepsilon_0$ die mechanischen Eigenschaften gesinterter Kapillarsuspensionen dominiert. Der Einfluss der mittleren Porengröße x_3^{pore} scheint in Regime I und II nicht wesentlich. Die mechanischen Eigenschaften von Regime III (Abbildung 63) skalieren jedoch eher mit den Eigenschaften der mittleren Porengröße x_3^{pore} (Abbildung 55 (a)) aufgrund der starken Strukturvergrößerung. Dies führt unabhängig von der Porosität zu einem überproportionalen Abfall der Festigkeitswerte in Regime III, weshalb hier die mechanischen Eigenschaften von der mittleren Porengröße x_3^{pore} dominiert werden.

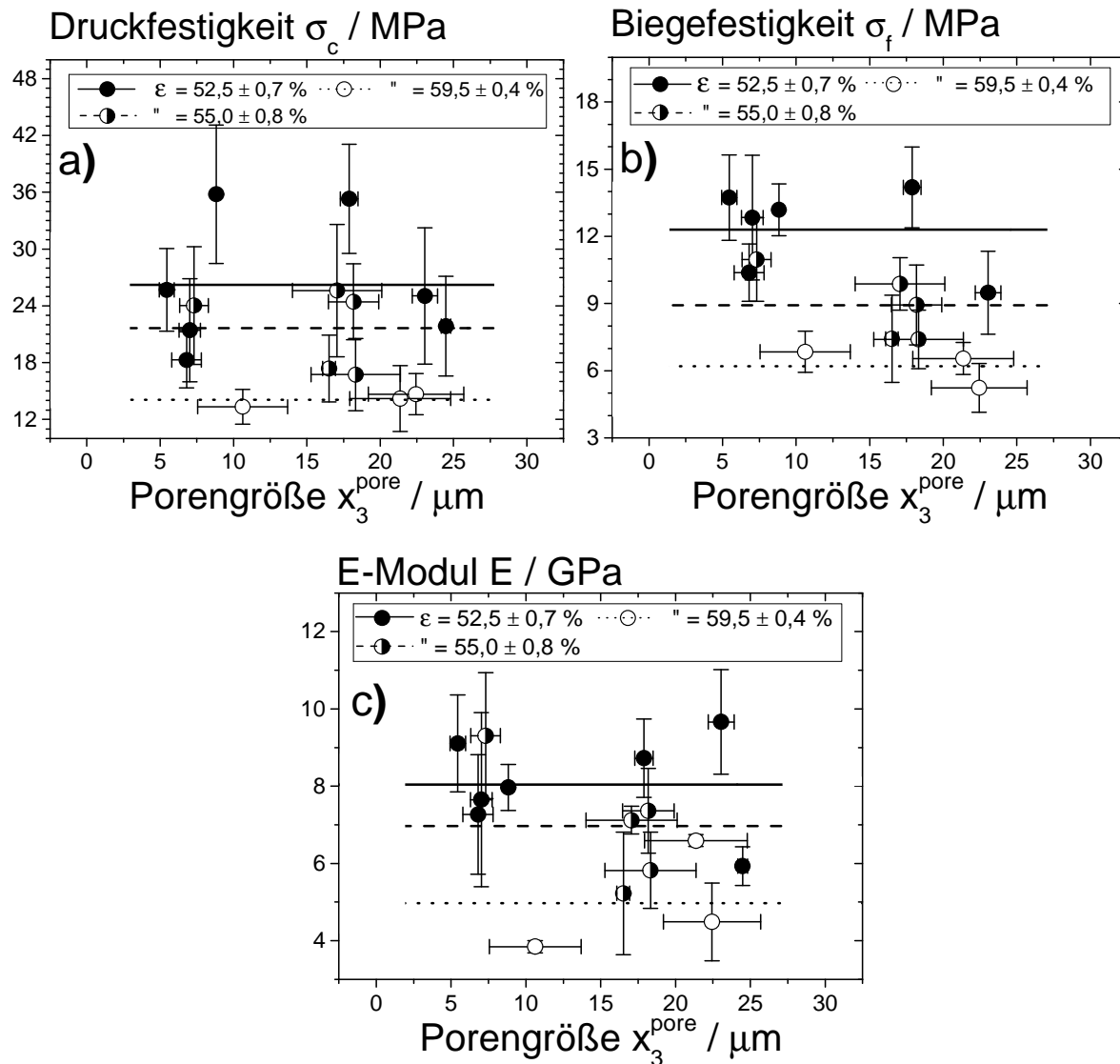


Abbildung 64: Druckfestigkeit σ_c vs. mittlere Porengröße x_3^{pore} (a), Biegefestigkeit σ_f vs. x_3^{pore} (b) und E-Modul vs. x_3^{pore} (c) für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei unterschiedlichen Stoffsystemzusammensetzungen und Aufbereitungsarten. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen. Die eingezeichneten Linien stellen jeweils den Mittelwert für $\epsilon = \text{const.}$ dar.

4.4.2.1 Streuung mechanischer Eigenschaften und Bauteilreproduzierbarkeit

Um die Bauteilreproduzierbarkeit und Streuung der mechanischen Eigenschaften hochporöser Sinterteile aus Regime I, II und III der zuvor genannten Aufbereitung (s. Abbildung 63) zu ermitteln, wurde mit Hilfe der Weibullstatistik die maximale Biegespannung σ_f ausgewertet. Dabei wurden pro Zusammensetzung 10 Sinterteile geprüft und per Weibullstatistik die Weibullparameter m_W bzw. σ_0 , wie in Kap. 3.3.5.3 beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt.

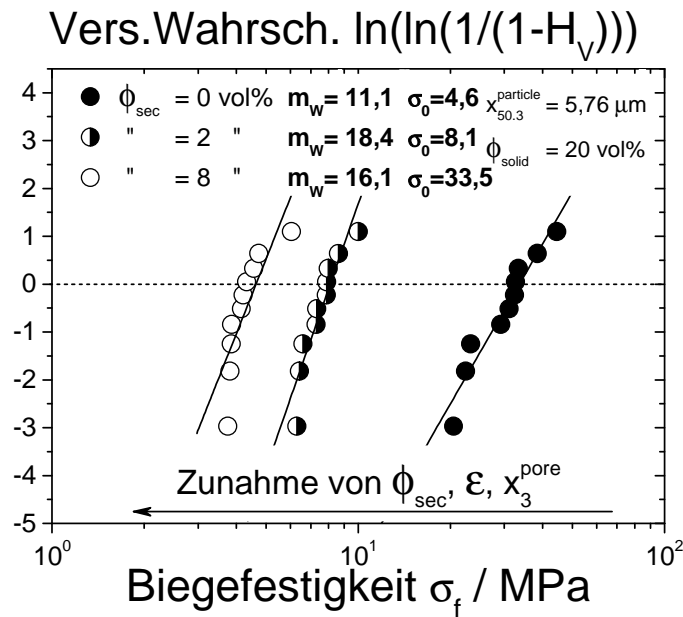


Abbildung 65: Versagenswahrscheinlichkeit $\ln(\ln(1/(1-H_V)))$ vs. Biegefestigkeit σ_f gesinterter Teile. Der Ausgangsfeststoffgehalt war konstant bei $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% und konstanter Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}} = 1,67$ μm . Die Pasten wurden alle mittels Standardaufbereitung (S) mit Paraffin als Hauptphase und wässriger Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Anschließend wurden die Proben mit Entbinderungsprofil A thermisch entbindert und bei 1650°C für 2h gesintert.

Wie schon anhand von Abbildung 63 für die maximale Biegefestigkeit σ_f beschrieben, nimmt auch der aus Abbildung 65 durch Anpassen einer Regressionsgeraden ermittelte Weibullparameter σ_0 mit zunehmendem Zweitphasenanteil ϕ_{sec} ab. Für $\phi_{\text{sec}} = 0$ vol% in Regime I ist $\sigma_0 = 33,5$ MPa, bei $\phi_{\text{sec}} = 2,0$ vol% in Regime II beträgt $\sigma_0 = 8,1$ MPa und $\sigma_0 = 4,6$ MPa für $\phi_{\text{sec}} = 8,0$ vol% in Regime III. Bei gleicher Stoffsystemzusammensetzung und Aufbereitungsart gilt somit $\sigma_0 \sim \sigma_f$. Die aus Abbildung 65 per Regressionsgerade ermittelten Weibullparameter m_W betragen $m_W = 11,1$ für $\phi_{\text{sec}} = 0$ vol%, $m_W = 18,4$ für $\phi_{\text{sec}} = 2,0$ vol% und $m_W = 16,1$ für $\phi_{\text{sec}} = 10,0$ vol%. Die Kapillarsuspensionen weisen also eine signifikant bessere Bauteilreproduzierbarkeit als die Suspension mit $\phi_{\text{sec}} = 0$ vol% auf. Dies ist wohl darauf zurück zu führen, dass es bei Proben aus Regime I unregelmäßig zu minimalen Schrumpfungsrissen beim Entbinderungsverfahren kommt. Diese Schrumpfungsrisse führen zu schlechteren Werten von m_W als bei den Probenzusammensetzungen aus Regime II und III. In der Literatur findet man für m Werte zwischen 8,1 und 26,4 für partiell gesintertes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, wobei $m_W > 10$ für dichtgesintertes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,7 % Reinheit) angegeben wird [93-95]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Weibullparameter m_W gesinterter Kapillarsuspensionen befinden sich somit im Rahmen aus der Literatur bekannter Werte herkömmlicher Herstellungsverfahren, bei insgesamt guter Bauteilreproduzierbarkeit.

4.4.3 Werkstoffmodellierung

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Porositäten und mechanische Festigkeiten werden nun zur Modellierung des Werkstoffverhaltens von Sinterkörpern aus Regime I und II verwendet. Hierzu werden verschiedene aus der Literatur bekannte Modelle zur Vorhersage des Werkstoffverhaltens poröser Bauteile verwendet. Alle nachfolgend beschriebenen Modelle betrachten die mechanische Festigkeit als Funktion der Porosität, da aus vorangegangenen Betrachtungen ersichtlich wurde, dass die Porosität der dominierende Einflussparameter hinsichtlich der Bauteilfestigkeit gesinterter Kapillarsuspensionen aus Regime I und II ist. Abbildung 66 gibt eine Übersicht über die verwendeten Modelle, welche sich hinsichtlich der Art der Beschreibung der Porenkomplexität unterscheiden.

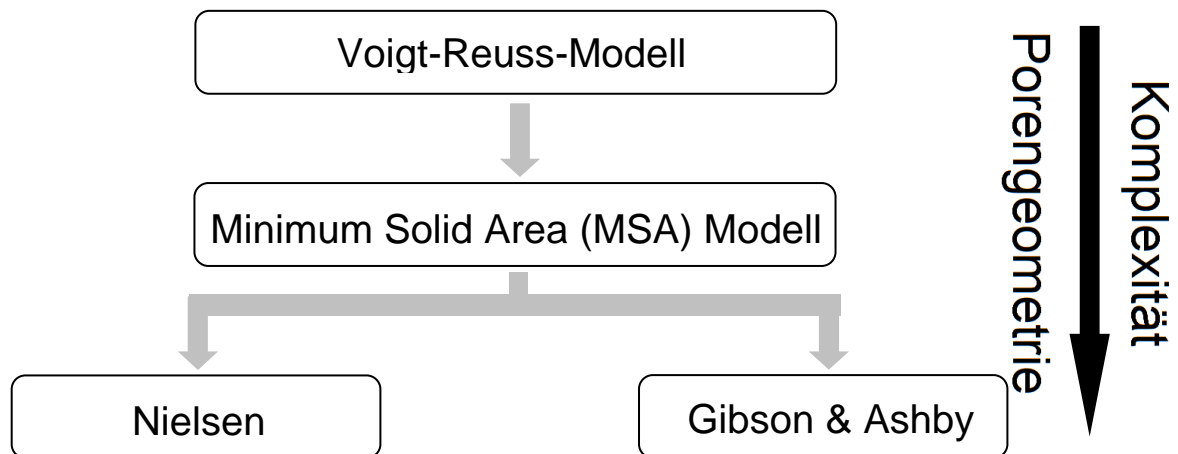


Abbildung 66: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Modell zum Beschreiben der Bruchmechanik poröser Sinterwerkstoffe, geordnet von oben nach unten mit zunehmender Beschreibung der Porenkomplexität.

4.4.3.1 Mischphasenmodelle nach Voigt-Reuss

Häufig zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens bei Verbundwerkstoffen eingesetzte Modelle sind sogenannte Mischungsmodelle. Dabei spielt besonders die geometrische Anordnung von disperser und kontinuierlicher Phase eine wichtige Rolle. Hierzu werden drei Grenzfälle betrachtet, welche in Abbildung 67 dargestellt sind. Fall (a) und Fall (b) werden durch das *Voigt-* und das *Reuss-Modell* beschrieben. Dies wird auch als lineare und inverse Mischungsregel bezeichnet. Der dritte Fall wird nach *Hill* als Mittelwert von *Voigt* und *Reuss* berechnet ^[96,97]. Mischungsregeln zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen können ebenfalls für poröse Bauteile angewendet werden, indem als disperse Phase das Porenvolumen angenommen wird.

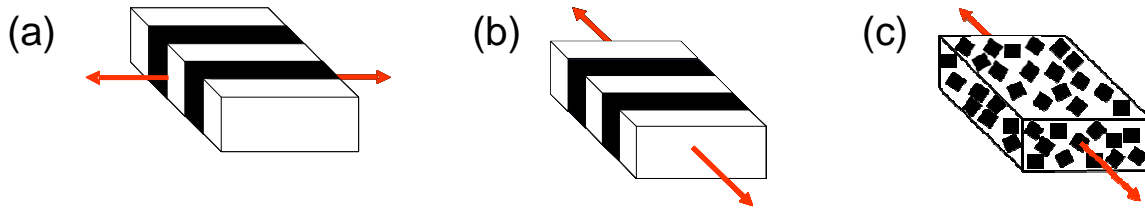


Abbildung 67: Modellvorstellung beim Belasten idealisierter Kompositwerkstoffe mit der Kraft F in Pfeilrichtung. Der Kompositwerkstoff besteht dabei aus einer kontinuierlichen (weiß) und einer dispersen Phase (schwarz). Bei porösen Materialien wird das Porenvolumen als disperse Phase angenommen. Belasten parallel zur Ausrichtung der dispersen Phase (a), senkrecht zur dispersen Phase (b), sowie zufällig und homogen verteilte disperse Phase (c).

Das *Voigt-Modell* beschreibt die lineare Mischungsregel, es wird die Kraftübertragung bei paralleler Belastung zur dispersen Phase (Abbildung 67 (a)) beschrieben. Die mathematische Formulierung hierzu lautet nach *Voigt* für den E-Modul ^[96]

$$E_{\text{Voigt}} = \phi_{\text{disp}} E_{\text{disp}} + (1 - \phi_{\text{disp}}) E_0 \quad \text{Gl. 43}$$

Hierbei ist ϕ_{disp} der Anteil der dispersen Phase, E_{disp} der E-Modul der dispersen Phase und E_0 der E-Modul der kontinuierlichen Phase. Beim *Reuss-Modell* wird von einer Kraftübertragung senkrecht zur dispersen Phasen (Abbildung 67 (b)) ausgegangen. Der E-Modul E_{Reuss} berechnet sich im *Reuss-Modell* nach ^[96]

$$E_{\text{Reuss}} = \left(\frac{\phi_{\text{disp}}}{E_{\text{disp}}} + \frac{1 - \phi_{\text{disp}}}{E_0} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 44}$$

Im dritten Fall, dem *Hill-Modell*, wird der Mittelwert aus den Kenngrößen von *Voigt* und *Reuss* gebildet. Hier wird nicht mehr von ausgerichteten Phasen ausgegangen, sondern von einer zufällig und homogen verteilten, dispersen Phase ^[97]. Für den Elastizitätsmodul gilt dann

$$E_{\text{Hill}} = \frac{E_{\text{Voigt}} + E_{\text{Reuss}}}{2} \quad \text{Gl. 45}$$

Abbildung 68 zeigt das *Voigt-* und *Hill-Modell* im Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten für poröse Sinterkörper aus Kapillarsuspensionen. Hierbei wird $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als kontinuierliche Phase ($E_0 = 400 \text{ GPa}$) und Luft als disperse Phase ($E_{\text{disp}} = 0 \text{ GPa}$) angenommen. Der Anteil an disperser Phase entspricht dann der Porosität des Sinterteils. Bei der Auftragung werden die Modelle normiert auf den E-Modul der kontinuierlichen Phase dargestellt. Geht man davon aus, dass der E-Modul von Luft gleich Null ist, gilt für den nach *Reuss* ermittelten Verlauf für den E-Modul $E_{\text{Reuss}} = 0 \text{ GPa}$. In der Modellvorstellung nach *Reuss* wird also parallel zur Ausrichtung der dispersen Phase keine Kraft übertragen, weshalb an dieser Stelle lediglich das *Voigt-* und das *Hill-Modell* in Abbildung 68 betrachtet und mit der gemessenen Daten verglichen werden. Es wird ersichtlich, dass die experimentell ermittel-

ten Werte nur sehr schlecht mit den theoretischen ermittelten Kurvenverläufen nach *Voigt* und *Hill* korrelieren. Dies liegt daran, dass jeweils nur die Porosität mathematisch berücksichtigt wird, jedoch nicht die Komplexität der Porenstruktur.

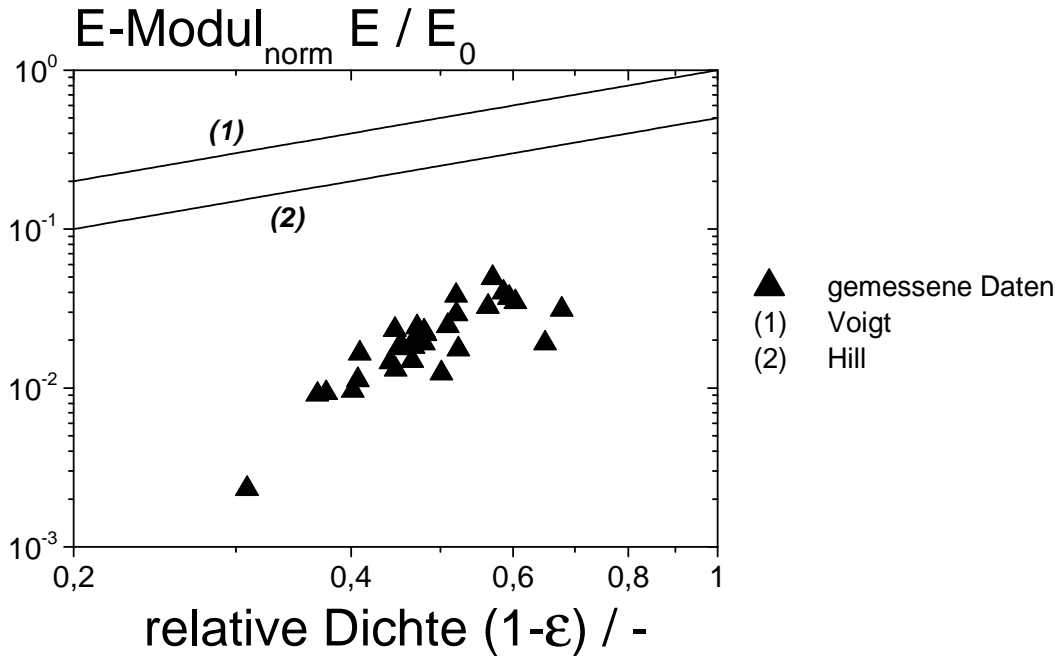


Abbildung 68: Normiertes E-Modul E / E_0 vs. relative Sinterdichte $(1-\epsilon)$. Vergleich zwischen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Datenmenge und den theoretischen Kurvenverläufen von Voigt- und Hill-Modell (s. Gl. 43 und Gl. 45).

4.4.3.2 Das Minimum Solid Area Modell

Im „Minimum Solid Area“-Modell (MSA) nach *Knudsen* und *Rice* wird die Struktur poröser Sinterkörper mit Hilfe von verschiedenen Kugelpackungen aus gleichgroßen, ideal kugelförmigen Partikeln beschrieben, welche partiell versintert sind ^[98,99]. Dabei wird die Festigkeit des Sinterkörpers direkt proportional zur Querschnittsfläche an der engsten Stelle der Sinterhalse (=„Minimum Solid Area“) beim versintern der Kugeln angenommen. Die Festigkeit des resultierenden Sinterkörpers ist somit durch das MSA festgelegt, wobei ein steigendes MSA zu einer Festigkeitssteigerung bei gleichzeitiger Verringerung der Porosität aufgrund der Partikelkoaleszenz beim Sintervorgang führt. Beim MSA-Model gelten folgende Annahmen ^[99]:

- Die Kugeln wachsen zusammen, ohne ihre Position relativ zueinander zu verändern.
- Die Kugeln flachen an den Berührungspunkten zueinander ab.
- Das absolute Volumen jeder Kugel bleibt konstant.
- Während der Porositätsabnahme durch die Partikelkoaleszenz steigt die Fläche der abgeflachten Kontaktstellen, bis die Einzelkugeln Polyederform erreichen.

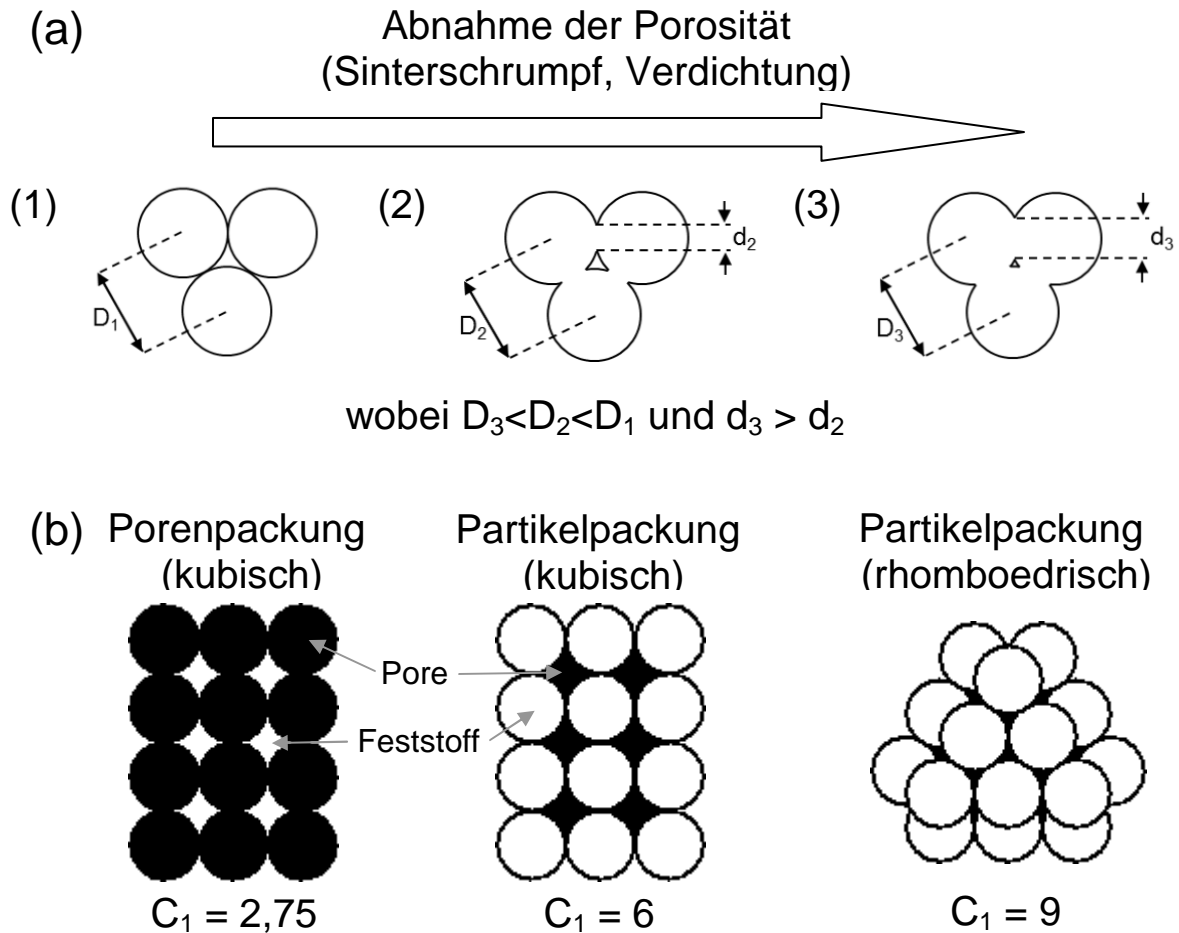


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Partikelkoaleszenz durch das Versintern ideal kugelförmiger Partikel (a), idealisierte Darstellung von kubischer Porenpackung ($C_1=2,75$), sowie kubische ($C_1=6$) und rhomboedrische ($C_1=9$) Partikelpackung (b).

In Abbildung 69 wird der schematische Verlauf fortschreitender Partikelkoaleszenz während des Sintervorgangs gezeigt. Hierbei beschreibt D_i den Abstand der Partikelmittelpunkte zueinander und d_i den Durchmesser der Sinterhalsquerschnittsfläche zweier Partikel am minimalsten Punkt, dem MSA. Dabei nimmt D_i mit zunehmender Koaleszenz von (1) nach (3) ab, wobei das MSA größer wird und d_i wächst. Nach *Knudsen* und *Rice* lassen sich mechanische Kenngrößen anhand des MSA-Modells mit

$$E_{\text{MSA}} = e^{-C_1(1-\rho_{\text{rel}})} E_0 \quad \text{Gl. 46}$$

beschreiben^[99]. Dabei ist E_0 der E-Modul des dichten Materials, $\rho_{\text{rel}} = 1 - \varepsilon$ die relative Dichte des porösen Festkörpers und C_1 eine empirische, von der Art der angenommenen Packung abhängige Konstante. Für die kubische Kugelpackung wird $C_1=6$, bei der rhomboedrischen Kugelpackung $C_1=9$ und bei der kubischen Porenpackung $C_1=2,75$ angenommen^[100]. Die dabei maximal erreichbaren Porositäten, bzw. die minimal erreichbaren relativen Dichten sind dabei durch die jeweils angenommene Art der Packung limitiert. So liegt bei einer kubischen Kugelpackung die maximale erreichbare relative Dichte bei $\rho_{\text{rel}} \approx 55\%$, während bei einer

rhomboedrischen Kugelpackung eine maximale relative Dichte von $\rho_{\text{rel}} \approx 75\%$ realisiert werden kann^[98]. Des Weiteren werden mit dem Modell nach *Knudsen* und *Rice* neben Packungen kompakter Kugeln auch Packungen von kugelförmigen Poren (Porenpackung) und sehr geringen relativen Dichten bis $\rho_{\text{rel}} \approx 4\%$ beschrieben (z.B. Schäume)^[100].

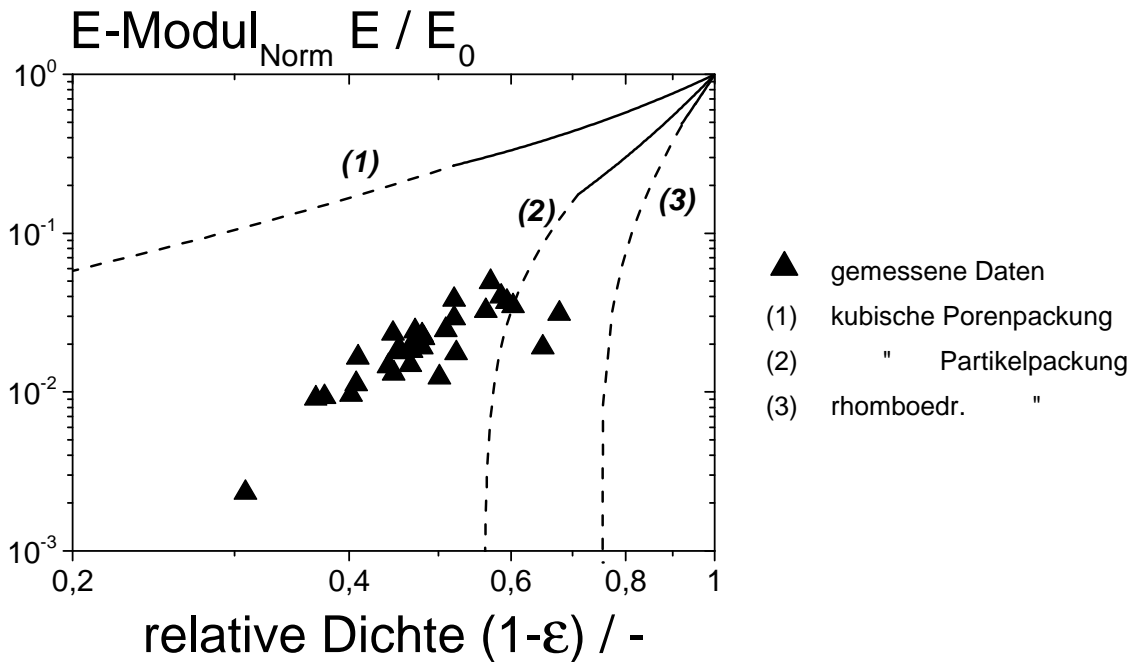


Abbildung 70: Normiertes E-Modul E/E_0 vs. relative Sinterdichte $(1-\epsilon)$. Vergleich zwischen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Datenmenge und den theoretischen Kurvenverläufen des MSA-Modells nach *Knudsen* und *Rice* für $C_1 = 2,75$ (kubische Porenpackung), $C_1 = 6$ (kubische Partikelpackung) und $C_1 = 9$ (rhomboedrische Partikelpackung). Gestrichelte Kurvenverläufe wurden aus [100] entnommen, die durchgezogenen Verläufe direkt aus Gl. 46 ermittelt.

In Abbildung 70 sind die per MSA Modell nach *Knudsen* und *Rice* ermittelten Verläufe von E als Funktion der relativen Dichte ρ_{rel} für $C_1 = 2,75$, $C_1 = 6$ und $C_1 = 9$ im Vergleich zur im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Datengrundlage dargestellt. Die gestrichelten Kurvenverläufe wurden aus [100] entnommen, die durchgezogenen Verläufe direkt aus Gl. 46 ermittelt. Wie aus Abbildung 70 ersichtlich, werden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten durch das MSA-Modell nicht befriedigend beschrieben. So wird die gemessene Datensamtheit vom theoretischen Plot für die kubische Kugelpackung mit $C_1 = 6$ geschnitten, folgt dem Verlauf des Modells jedoch nicht, das einen schnellen Abfall des normierten Moduls E/E_0 bei Annäherung an die maximal erreichbare relative Dichte von $\rho_{\text{rel}} \approx 55\%$ vorher sagt. Für das rhomboedrische Kugelpackungs- bzw. das kubische Porenpackungsmodell korrelieren die gemessenen Werte in keinsten Weise. Als Grund hierfür kann genannt werden, dass die im Sinterteil vorliegenden Strukturen weitestgehend nicht ideal kugelförmig sind. Dies ist jedoch die grundlegende Annahme aller hier vorgestellten MSA-Modelle.

4.4.3.3 Das Nielsen –Modell

Wie aus vorangegangener Betrachtung ersichtlich, werden die mechanischen Eigenschaften der porösen Sinterteile auf der Basis von Kapillarsuspensionen mittels einfacher geometrischer Überlegungen nur unzureichend beschrieben. Dies ist wohl auf die Komplexität der Porenstruktur im Sinterteil zurückzuführen. Für Materialien mit komplexer, willkürlicher Porenstruktur wird von *Nielsen* der Ausdruck

$$E_{\text{Nielsen}} = \frac{\rho_{\text{rel}}^2}{1 + \left(\frac{1}{C_2} - 1\right)(1 - \rho_{\text{rel}})} E_0 \quad \text{Gl. 47}$$

vorgeschlagen ^[101]. Dabei ist E_0 wiederum der E-Modul des dichten Feststoffs und C_2 ein von der Porenstruktur abhängiger Parametrisierungsfaktor welcher in Abhängigkeit der Komplexität der vorliegenden Porenstruktur Werte zwischen $0 < C_2 < 1$ annimmt.

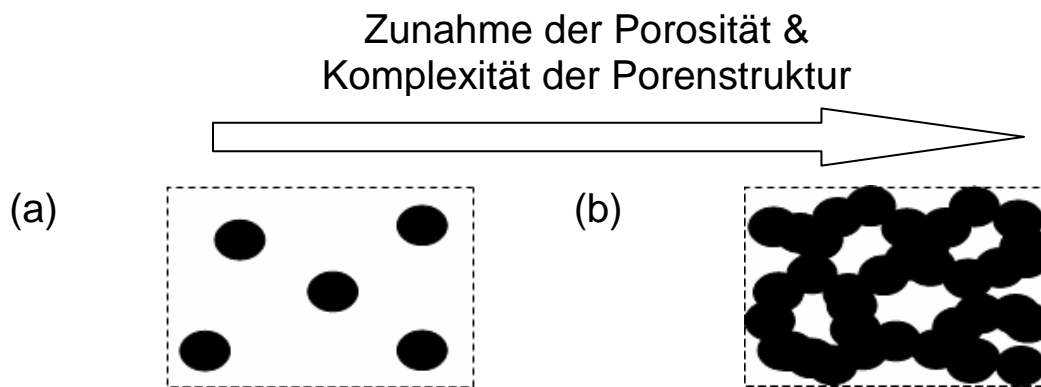


Abbildung 71: Modellvorstellung von vereinzelt vorliegenden Poren in einer kontinuierlichen Matrix aus Feststoff (a) bzw. vereinzelt vorliegender Feststoff in einer kontinuierlich vorliegenden Porenstruktur (b).

Parametr.Faktor	Porenstruktur
$C_2 = 0,6 - 1,0$	Vereinzelte Poren in der kontinuierlichen Phase (Feststoff)
$C_2 = 0,3 - 0,7$	Dendritische Porenstruktur
$C_2 = 0,0 - 0,4$	Wachsendes Poren-Netzwerk, wodurch die feste Phase zunehmend vereinzelt

Tabelle 5: Deklaration des Formfaktors C_2 aus Gl. 47 mit Werten $0 < C_2 < 1$ zur Zuordnung der entsprechenden Porenstruktur. ^[101]

In Tabelle 5 sind die Parametrisierungsfaktoren mit den jeweiligen Merkmalen der Porenstruktur zusammengefasst. Je größer C_2 , desto weniger komplex ist die im porösen Festkörper vorliegende Porenstruktur und desto größer ist nach Gl. 47 die resultierende mechanische Kenngröße. Mittels iterativer Methoden wird so das von Nielsen gefundene Modell an die Grundgesamtheit der gemessenen Daten angepasst. Der gefundene Parametrisierungsfaktor

gibt anschließend Aufschluss über die Komplexität des Porensystems. Hierbei geht Nielsen zunächst von folgenden Vereinfachungen bei der Gefügestruktur des Sinterkörpers aus:

- Es liegt nur bei sehr geringen Porositäten $\varepsilon \approx 0\%$ eine geschlossenenporige Struktur vor.
- Steigende Porosität führt zunächst zu offenporigen Strukturen und führt bei Porositäten ε nahe 100% zu nur noch vereinzelt vorliegendem Feststoff. D.h. es liegen dann keine einzelnen Poren in der festen Phase mehr vor, sondern einzelne Feststoffbereiche, welche von Poren umschlossen sind.
- Es liegt ein „phasensymmetrischer“ Verbundwerkstoff vor. Sowohl die Poren, als auch der Feststoff kann die Rolle kontinuierlichen Phase übernehmen. Die Geometrien beider Phasen sind je nach Volumenkonzentration identisch (s. Abbildung 71).

In Abbildung 72 sind die berechneten Kurvenverläufe nach Gl. 47 für verschiedene C_2 -Werte im Vergleich zu der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten für den E-Modul dargestellt.

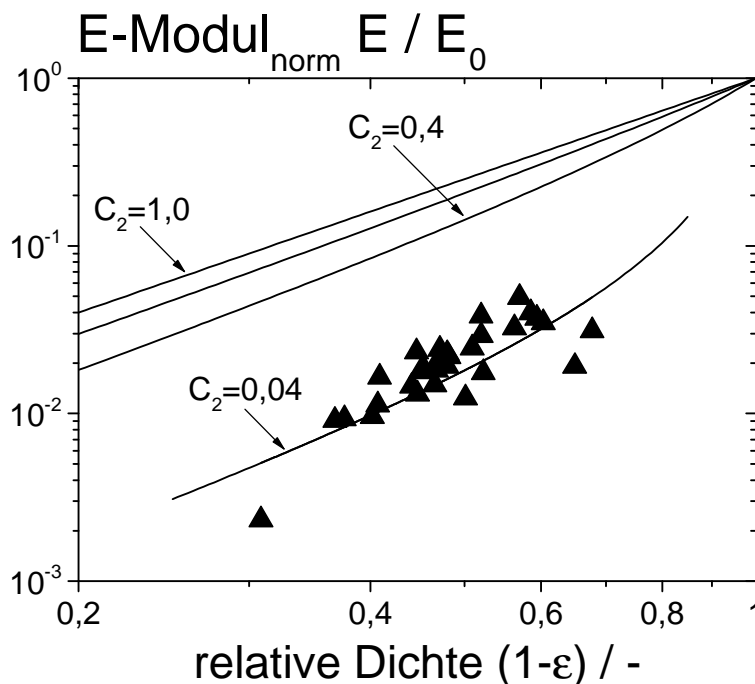


Abbildung 72: Normiertes E-Modul E/E_0 vs. relative Sinterdichte $(1-\varepsilon)$. Vergleich zwischen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Datengrundlage, angefitet per *Nielsen-Modell* (s. Gl. 47) mit $C_2 = 0,04$ im Vergleich mit den theoretischen Kurvenverläufen für $C_2 = 0,4$ und $C_2 = 1$.

An die gemessenen Daten wurde die Nielsen-Funktion angepasst und daraus $C_2 = 0,04$ bestimmt. Dieser Wert liegt nahe 0 im Bereich $0 < C_2 < 0,4$ und weist nach dem Modell von *Nielsen* somit auf eine sehr komplexe Porenstruktur hin, wobei die feste Phase zunehmend vereinzelt vorliegt. Das Porenvolumen stellt somit nahezu die kontinuierliche Phase dar, was auch beim Betrachten von Schlifffbildern gesinterter Kapillarsuspensionen deutlich wird (s.

z.B. Abbildung 46). Die komplexe Porenstruktur dominiert das Gefüge des Sinterteils und die feste Phase tritt lediglich „vereinzelt“ auf.

4.4.3.4 Zelluläre Materialien nach Gibson & Ashby

Gibson & Ashby entwickelten ein Modell zur Berechnung mechanischer Festigkeiten zellulärer Materialien ^[102]. Ausgehend von einer würfelförmigen Einheitszelle mit der Kantenlänge L werden dabei die Fälle (a) linear-elastisches Materialverhalten mit Sprödbruch, (b) linear-elastisches Materialverhalten mit plastischer Deformation und (c) nichtlinear-elastisches Materialverhalten mit plastischer Deformation unterschieden, wie in Abbildung 73 dargestellt. Die Seitenwände jeder Einheitszelle werden dabei als offen oder geschlossen angenommen. In Abhängigkeit vom vorliegenden Materialverhalten schlagen *Gibson & Ashby* unterschiedliche Berechnungsansätze vor. Es handelt sich dabei um semi-empirische Modelle mit C_3 als materialspezifischer Anpassungsparameter und C_4 als vom Verformungstyp abhängige Konstante.

a) linearelastisches Materialverhalten mit Sprödbruch

Belastet man einen zellulären Werkstoff der Porosität ε mit der Kraft F , dann tritt im ersten Abschnitt des Spannungsdehnungsdiagramms bei keramischen Materialien, Gläsern aber auch spröden Polymeren (Duroplaste) ein reversibler, linear elastischer Bereich $\sigma \sim e$ auf. Die Dehnung e liegt dabei typischerweise bei $< 5\%$. Bei Erreichen einer kritischen Last kommt es unter Druckbeanspruchung zu spontanem Bauteilversagen bei der maximalen Druckspannung σ_c , das Material bricht spröde. Der von *Gibson & Ashby* vorgeschlagene Ausdruck lautet

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{f,0}} = C_3 (1 - \varepsilon)^{C_4} \quad \text{offene Zellwände} \quad \text{Gl. 48}$$

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{f,0}} = C_3 (\kappa(1 - \varepsilon))^{C_4} + (1 - \kappa)(1 - \varepsilon) \quad \text{geschlossene Zellwände} \quad \text{Gl. 49}$$

wobei $\sigma_{f,0}$ die Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials und κ der Zellwandfüllgrad ist. Linearelastisches Materialverhalten mit Sprödbruch bei Erreichen von σ_c ergibt nach *Gibson & Ashby* für $C_3 = 0,2$ und $C_4 = 3/2$, was auch von *Gauckler et al* bestätigt wurde ^[21,37].

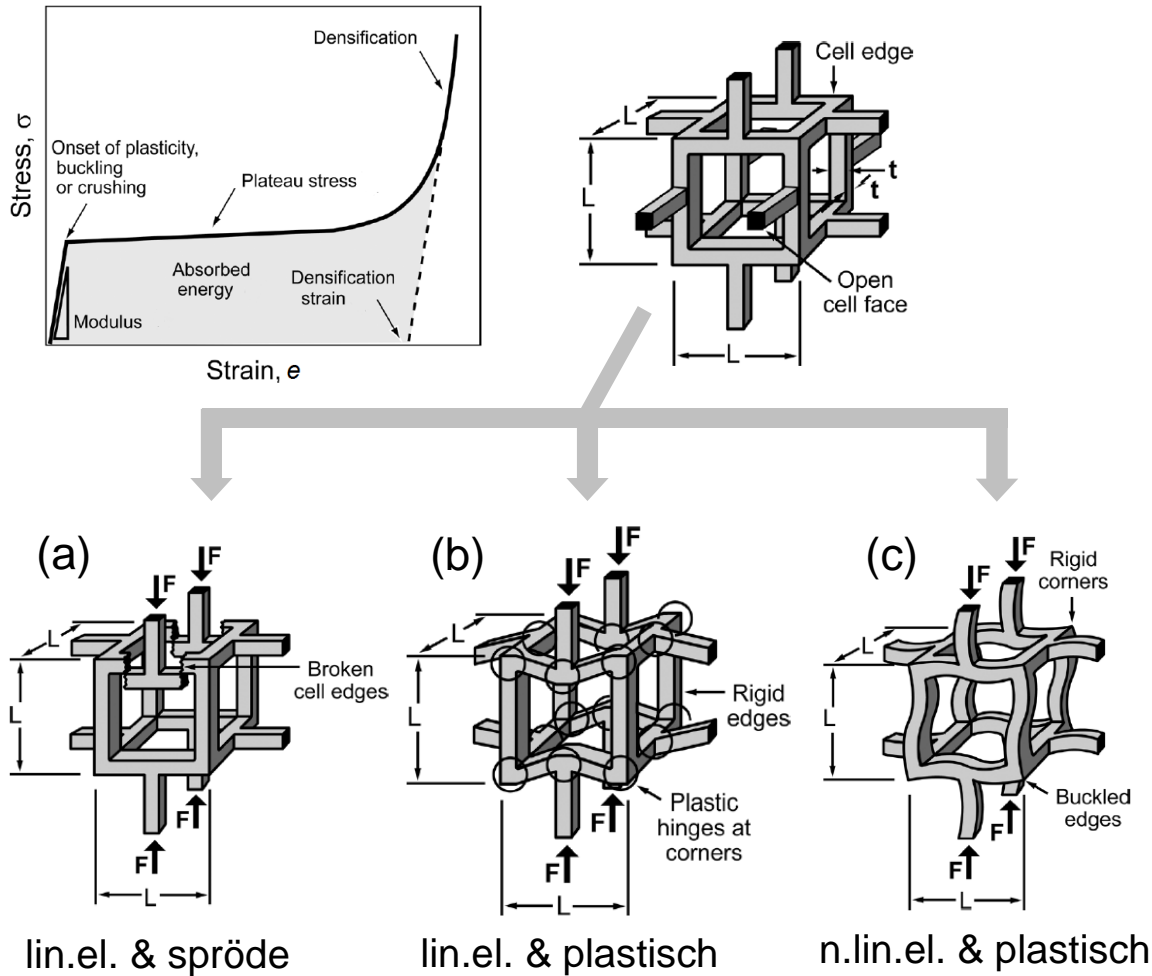


Abbildung 73: Spannungs-Dehnungs-Diagramms $\sigma(\epsilon)$ zellulärer Materialien und Fallunterscheidung anhand einer idealisierten Einheitszelle nach *Gibson & Ashby* in sprödes (a), plastisches (b) und nichtlinear-elastisches Materialverhalten (c).^[100,102]

b) linearelastisches Materialverhalten mit plastischer Deformation

Zelluläre Materialien aus Metall oder biegesteifen Polymeren (Thermoplaste) zeigen bei Belastung mit der Kraft F im Anschluss an einem ebenfalls reversiblen, linear elastischen Bereich $\sigma \sim \epsilon$ eine plastische, nicht reversible Verformung. Dies äußert sich im charakteristischen Plateaubereich (Absorption von Energie) bei der maximalen Verformungsspannung σ_{pl} . Bei steigender Belastung kommt es schließlich zur Zellverdichtung (s. Diagramm Abbildung 73). Die Lage von σ_{pl} ist nach *Gibson & Ashby* mit

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{f,0}} = C_3(1-\epsilon)^{C_4} \quad \text{offene Zellwände} \quad \text{Gl. 50}$$

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{f,0}} = C_3(\kappa(1-\epsilon))^{C_4} + C_3^*(1-\kappa)(1-\epsilon) + \frac{p-p_0}{\sigma_{f,0}} \quad \text{geschlossene Zellwände} \quad \text{Gl. 51}$$

festgelegt, wobei für $C_3 = 0,3$ bzw. $C_3^* = 0,4$ vorgeschlagen wird. Der Zellinnendruck im unbelasteten Zustand ist durch p und der atmosphärische Umgebungsdruck mit p_0 gegeben. Der Parameter C_4 nimmt wie auch in Fall (a) den Wert $C_4 = 3/2$ an.

c) nichtlinear-elastisches Materialverhalten mit plastischer Deformation

Nichtlinear-elastisches Materialverhalten liegt vor, wenn im ersten Abschnitt des Spannungs-Dehnungsdiagramms nicht $\sigma \sim e$ gilt, was bei Elastomeren der Fall ist. In Folge der reversiblen, nichtlinear-elastischen Verformung kommt es zur Ausbildung einer nicht reversiblen plastischen Verformung (Absorption von Energie). Dieser Zustand ist durch einen charakteristischen Plateaubereich bei σ_{el} gekennzeichnet, wobei zur Berechnung von σ_{el}

$$\frac{\sigma_{el}}{E_0} = C_3 (1 - \varepsilon)^{C_4} \quad \text{offene Zellwände} \quad \text{Gl. 52}$$

$$\frac{\sigma_{el}}{E_0} = C_3 (1 - \varepsilon)^{C_4} + \frac{p - p_0}{E} \quad \text{geschlossene Zellwände} \quad \text{Gl. 53}$$

durch *Gibson & Ashby* vorgeschlagen wird. Die Konstanten werden für diesen Fall mit $C_3 = 0,05$ und $C_4 = 2$ angegeben. Bei steigender Belastung kommt es auch hier schließlich zur Zellverdichtung.

Trägt man die relative Druckfestigkeit $\sigma_c/\sigma_{f,0}$ als Funktion der relativen Dichte $1 - \varepsilon$ auf, kommt es zu einem Abfall der mechanischen Festigkeit bei zunehmendem Porenvolumen, was in Abbildung 74 gezeigt wird und auch so zu erwarten ist ^[21,37,100,102]. Dargestellt sind die Festigkeitswerte gesinterter Kapillarsuspensionen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{f,0} = 400$ MPa) unterschiedlicher Stoffsystemzusammensetzung und Aufbereitungsart. Die gemessenen Absolutwerte stehen dabei in guter Übereinstimmung mit dem von *Gibson & Ashby* vorgeschlagenen Ansatz aus Fall (a) für linearelastisches Materialverhalten mit Sprödbruch und offenzelligem Porenvolumen nach Gl. 48. Dies liegt nahe, da im vorliegenden Fall keramisches Material verwendet wurde und $\varepsilon \sim \varepsilon_0$ ist (s. Abbildung 57). Die verwendeten Konstanten sind wie von *Gibson & Ashby* vorgeschlagen $C_3 = 0,2$ und $C_4 = 3/2$, wobei speziell bei dem Parametrisierungsfaktor C_3 keine weitere Anpassung notwendig war.

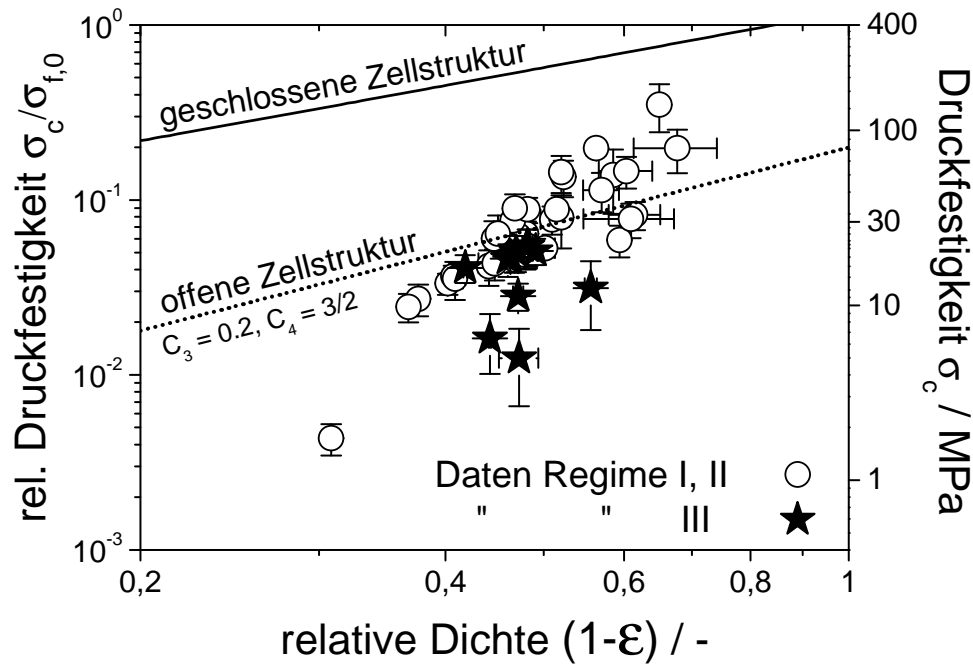


Abbildung 74: Relative Druckfestigkeit $\sigma_c / \sigma_{f,0}$ und Druckfestigkeit σ_c vs. relativer Dichte $(1-\epsilon)$ gesinterter Kapillarsuspensionen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterschiedlicher Stoffsystemzusammensetzung und Aufbereitungsart mit $\sigma_{f,0}$ als Biegefestigkeit des dichten Stegmaterials ($\sigma_{f,0} = 400 \text{ MPa}$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Die durchgezogene Linie repräsentiert den geschlossenzelligen (Gl. 48) und die gestrichelte Linie den offenzelligen (Gl. 49) Fall für linearelastisches Materialverhalten mit Sprödbbruch. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

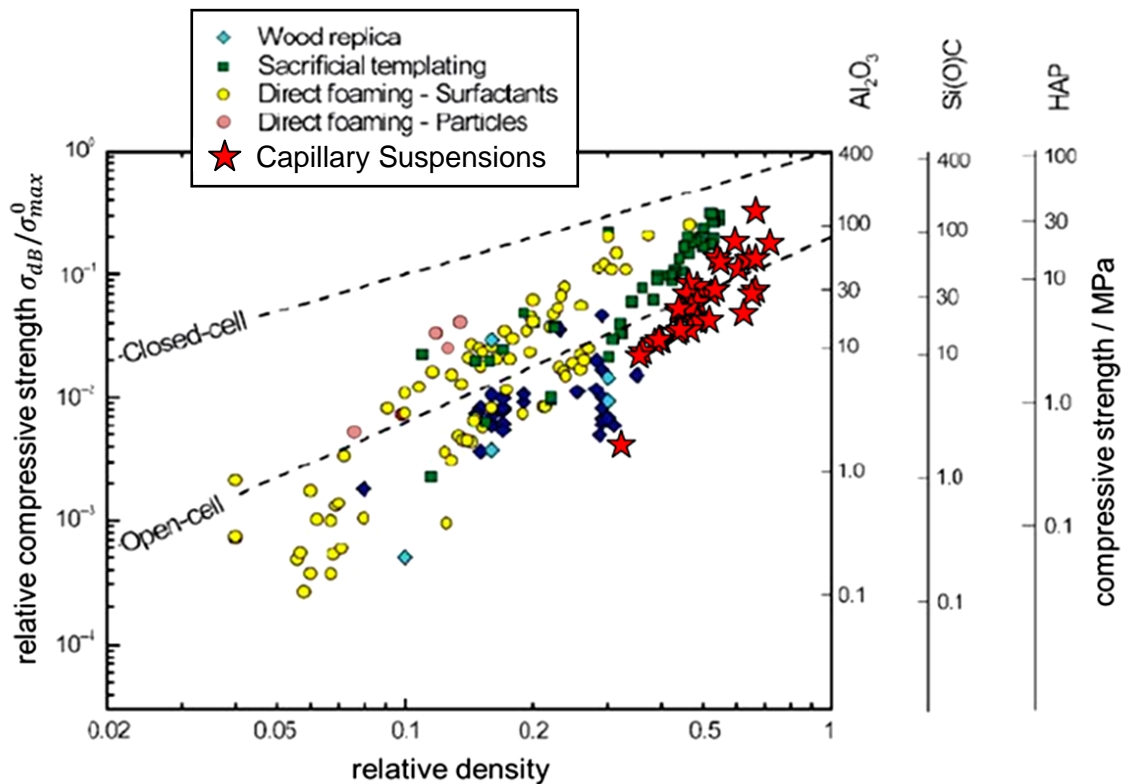


Abbildung 75: Relative Druckfestigkeit $\sigma_c / \sigma_{f,0}$ und Druckfestigkeit σ_c vs. relativer Dichte $(1-\epsilon)$ typischer Herstellungsverfahren für makroporöse Sinterwerkstoffe (s. Kap. 1.2) im Vergleich mit kapillaren Suspensionen. Die obere Linie repräsentiert den geschlossenzelligen (Gl. 48) und die untere Linie den offenzelligen (Gl. 49) Fall für linearelastisches Materialverhalten mit Sprödbbruch. ^[21]

Es wird jedoch auch ersichtlich, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Festigkeitswerte eine stärkere Abhängigkeit von $1-\varepsilon$ aufweisen, als von Gl. 48 vorausberechnet. Unterscheidet man noch zusätzlich zwischen Materialzusammensetzungen aus Regime I, II und III wie zuvor beschrieben, weisen Proben aus Regime III bei gleicher Bauteilporosität ε geringere Festigkeiten als Proben aus Regime I und II auf. Das Modell von *Gibson & Ashby* betrachtet lediglich die funktionelle Abhängigkeit von ε , was auch für Regime I und II zutreffend ist, nicht jedoch für Regime III. Die starke Strukturvergrößerung und damit verknüpft eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung $q_3(x_{\text{pore}})$ bzw. ein stark steigender x_3^{pore} führen zu signifikant geringeren Festigkeitswerten, was jedoch nicht in dem Modell von *Gibson & Ashby* berücksichtigt wird. Vergleicht man die Festigkeitswerte gesinterter Kapillarsuspensionen mit porösen Sinterteilen aus herkömmlichen Herstellungsverfahren (s. Kap. 1.2), so liegen die Absolutwerte in der gleichen Größenordnung. Die ist aus der von *Gauckler et al* adaptierten Abbildung 75 ersichtlich. Aufgetragen ist auch hier wieder die relative Druckfestigkeit $\sigma_c / \sigma_{f,0}$ als Funktion der relativen Dichte $1-\varepsilon$, wobei Gl. 48 mit $C_3 = 0,2$ und $C_4 = 3/2$ die Datengesamtheit wie schon zuvor gut abbildet. In Abbildung 74 und Abbildung 75 ist jeweils noch der geschlossenzellige Fall nach Gl. 49 mit $\kappa = 1$ (komplett geschlossenzellig) eingetragen. Demnach weisen poröse Strukturen mit nicht frei zugänglichem Porenvolumen deutlich höhere Festigkeiten als komplett offenporige Strukturen auf.

4.4.4 Tailored Engineering mit kapillaren Suspensionen

Wie zuvor aufgezeigt, wird die mechanische Festigkeit hochporöser Materialien wesentlich von der Bauteilporosität ε beeinflusst. Steigende Bauteilporositäten führen zu abnehmenden mechanischen Festigkeiten. Daher stellt sich nun die Frage, wie bei einer gegebenen Bauteilporosität ε die mechanische Festigkeit zu erhöhen ist. In vorausgegangenen Arbeiten wurden hierzu bimodale Pulvermischungen in Kombination mit partiellem Sintern verwendet ^[103,104]. Die Idee war, die Feingutfraktion in den Partikelzwischenräumen der Grobgutfraktion zu platzieren und somit ein besseres Sinterhalswachstum während des Sintervorgangs zu erreichen. Nach *Knudsen* und *Rice* führt dieses Vorgehen zu einem steigenden MSA, was in höheren Festigkeiten resultiert (s. Kap. 4.4.3.2). Problematisch hat sich jedoch die konventionelle Art der Pulveraufbereitung herausgestellt, da die Feingutfraktion typischerweise nicht nur in den Partikelzwischenräumen der Grobgutfraktion platziert war ^[105]. Die Feingutfraktion wurde im Aufbereitungsschritt auf die gesamte Pulverschüttung verteilt und lag teilweise aggro-

meriert vor, was aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht ^[103,105]. Dies resultiert im Sinterschritt in einer deutlichen Verdichtung des Sinterkörpers, was zwar zu höheren mechanischen Festigkeiten bei jedoch gleichzeitig sinkender Bauteilporosität führt ^[104]. Möchte man nun jedoch die Feingutfraktion speziell in den Partikelzwischenräumen der Feingutfraktion abscheiden, so bieten sich hierfür Kapillarsuspensionen besonders vorteilhaft an, was schematisch in Abbildung 76 gezeigt wird. In Schritt (A) wird eine Suspension aus Grobgut und der Hauptphase homogen dispergiert. Zu dieser homogen aufbereiteten Suspension wird in Schritt (B) die Zweitphase zugegeben, wobei diese mit der Feingutfraktion beladen ist. Die eingebrachte Zweitphase bildet daraufhin in Schritt (C) wie bei einer herkömmlichen Kapillarsuspension kapillare Flüssigkeitsbrücken in den Partikelzwischenräumen des Grobgutes aus. Hierdurch wird das Feingut ebenfalls in den Partikelzwischenräumen des Grobgutes abgeschieden und ein partikuläres Netzwerk aufgebaut, was in einem Anstieg der Partikelkoordinationszahl resultiert. Die Zweitphase wirkt als spezifischer Träger („carrier“) für das Feingut, wobei dieses aus Eigen- oder Fremdmaterial besteht und lediglich das Benetzungsverhalten hinsichtlich der Zweitphase gleich oder ähnlich dem des Grobgutes sein muss. Der so hergestellte Precursor wird anschließend mittels entsprechender Formgebung weiterverarbeitet und in Schritt (D) entbindert und gesintert. Verwendet man Fremdmaterial als Feingut, kann das Grobgut gezielt im Bereich der Sinterhalsbildung dotiert werden. Compositeigenschaften kommen somit vorteilhaft zu Geltung.

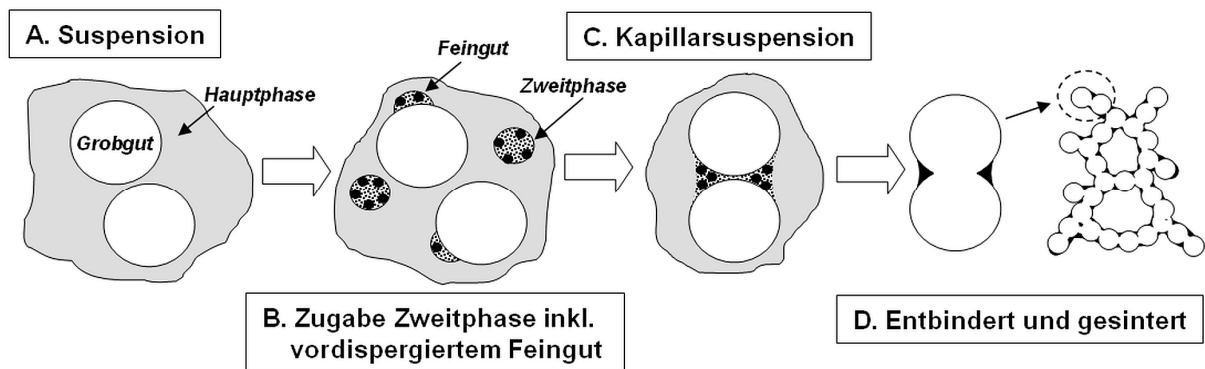


Abbildung 76: Herstellung hochporöser Materialien unter Verwendung von Kapillarsuspensionen und bimodaler Pulvermischungen zur Steigerung der mechanischen Festigkeit im gesinterte Teil („tailored engineering“). Die Zweitphase dient dabei als spezifischer Träger („carrier“) der Feingutfraktion.

Die zuvor beschriebene Vorgehensweise wird am System $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 5,76 \mu\text{m}$) als Grogut in Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase aufgezeigt. Das eingebrachte Feingut ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 0,7 \mu\text{m}$) als Eigenmaterial bzw. $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ als Fremdmaterial ($x_{50.3}^{\text{particle}} = 0,67 \mu\text{m}$) und wird auf den Gesamtfest-

stoffanteil ϕ_{solid} bezogen. Die mittleren Partikelgrößen $x_{50,3}^{\text{particle}}$ des verwendeten monomodalen Grob- und Feinguts zur Herstellung der bimodalen Partikelmischung unterscheiden sich somit um ca. eine Größenordnung. Aufbereitet wurden die Pasten jeweils per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe. Die so hergestellten Pasten mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] bzw. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein] wurden mit Enbinderprofil A und B thermisch entbindert und bei 1650°C bzw. 1550°C für 2 h gesintert. Wurde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] verwendet kam Enbinderprofil C zum Einsatz mit anschließendem Sintern bei 1650°C für 2h. Der Kontaktwinkel gegen die wässrige Saccharoselösung als Zweitphase beträgt für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Luft $\theta_{2a}=51,8^\circ$ mit einem Dreiphasenkontaktwinkel von $\theta_{12}=66^\circ$ in Paraffinöl. Verwendet man stattdessen $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ als Feingut beträgt der Kontakwinkel gegen die wässrige Saccharoselösung unter Luft $\theta_{2a}=63,1^\circ$ bei einem Dreiphasenkontaktwinkel von $\theta_{12}=83,8^\circ$ in Paraffinöl. Das Benetzungsverhalten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ gegenüber der Zweitphase ist somit ähnlich. Trägt man, wie in Abbildung 77 dargestellt, nun Porosität ε der gesinterten Teile als Funktion des Feinanteils bei konstantem Gesamtfeststoffanteil und konstanten Sinterbedingungen auf, erkennt man deutliche Unterschiede zwischen Suspension und Kapillarsuspension. Zweitphasenzugabe zur Suspension führt bei konstantem Feinanteil generell zu einem Anstieg der Porosität ε im gesinterten Teil. Es wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Feinanteil die Porosität der gesinterten Suspension mit $\phi_{\text{sec}} = 0 \text{ vol}\%$ deutlich stärker abfällt als bei der gesinterten Kapillarsuspension mit $\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$.

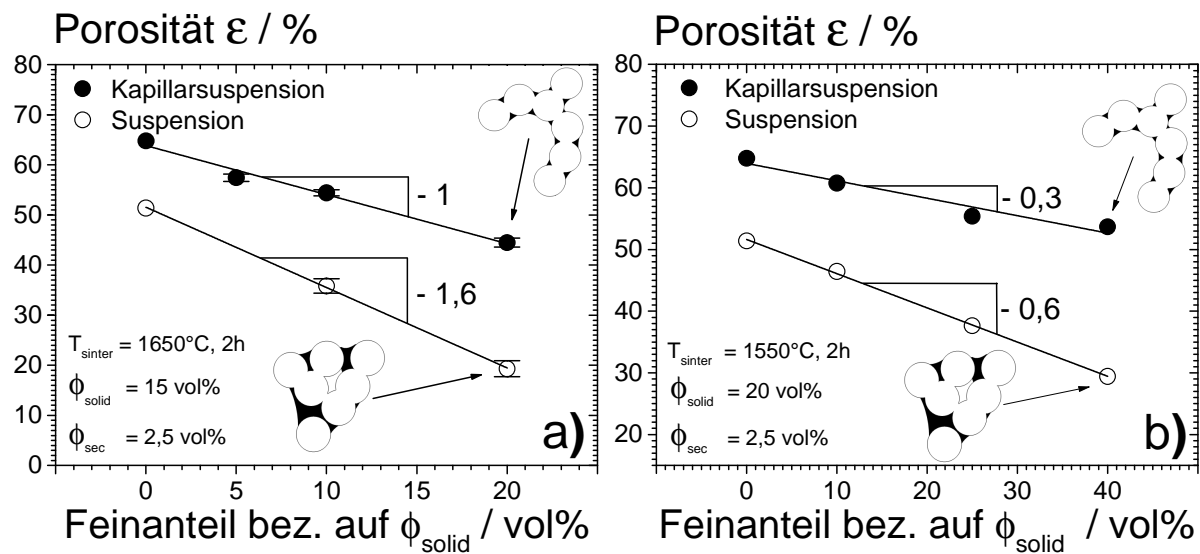


Abbildung 77: Porosität ε vs. Feinanteil bezogen auf $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol}\%$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] (a), Porosität ε vs. Feinanteil bezogen auf $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein] (b). Der Anteil an eingebrachtem Feingut ist jeweils auf den Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} bezogen. Aufbereitungsart, Partikelgrößen, Entbinderungs- und Sinterprofile s. Text. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

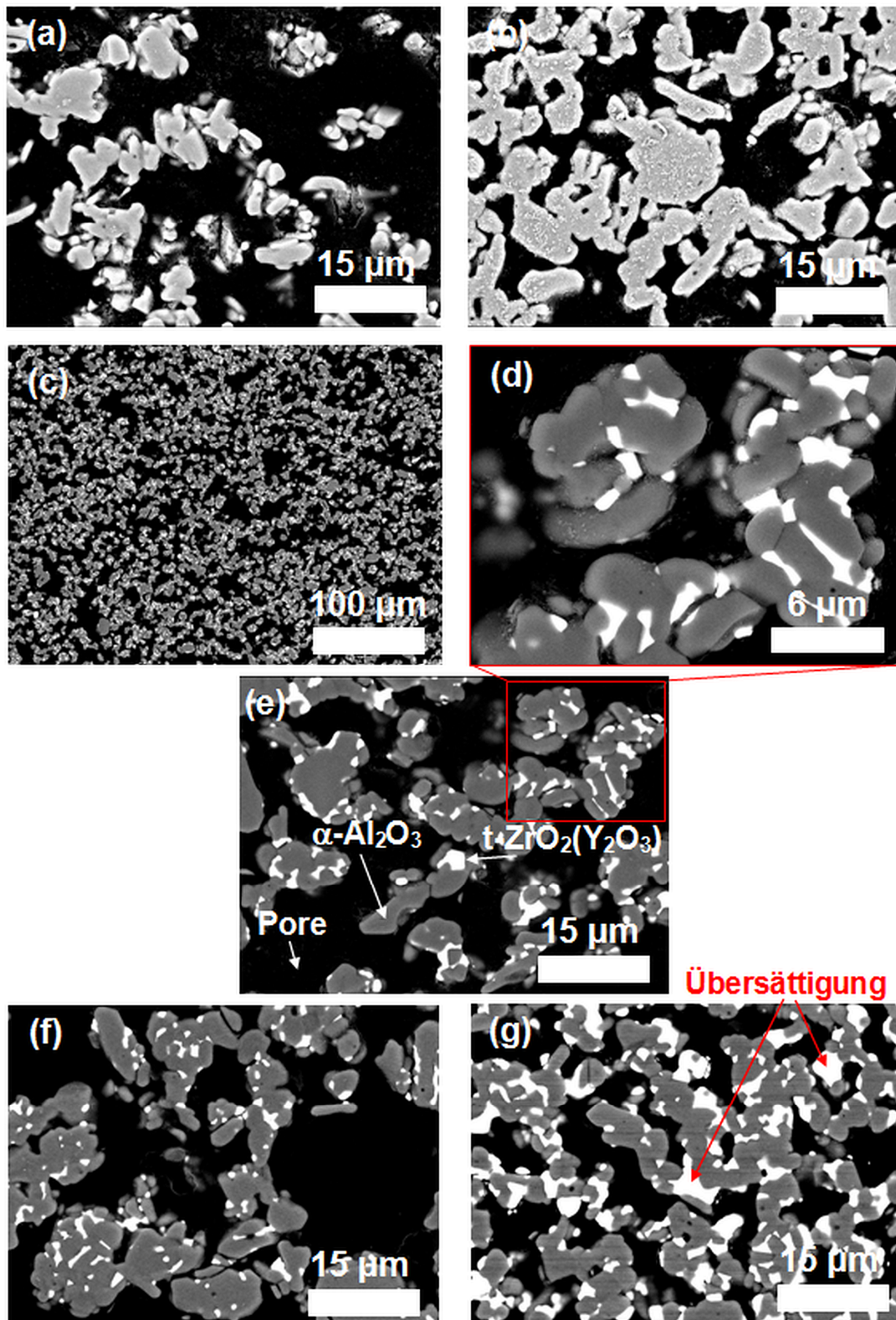


Abbildung 78: Rasterelektronenmikroskopische Schlifffbilder (Rückstreudetektor) von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] (a), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 25 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein] (b), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 10 vol% $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] (c,d,e), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 5 vol% $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] (f), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 20 vol% $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] (g). Die Pasten wurden jeweils per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlenhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe mit Paraffinöl (dünn) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Der Anteil an eingebrachtem Feingut ist jeweils auf den Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} bezogen. Partikelgrößen, Entbinderungs- und Sinterprofile s. Text.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Feingut im Fall der Kapillarsuspension bei der Pastenaufbereitung in den Partikelzwischenräumen des Grobgutes abgeschieden wurde und somit deutlich weniger zur Verdichtung beim Sintern beiträgt, was durch Abbildung 78 verdeutlicht wird (s. auch Abbildung 48). Betrachtet man die Zusammensetzung mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] ohne Feingutanteil in Abbildung 78 (a), fällt die scharfkantige Porenstruktur auf. Bei der Zusammensetzung $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein] in Abbildung 78 (a) hingegen kommt es zu einer deutlichen Abrundung der Poren als Resultat der Feingutabscheidung und einem steigenden MSA. Eindeutig ist die Platzierung des Feingutanteils bei der Verwendung von $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ aufgrund des Rückstreuelektronenkontrastes. Das feine $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ liegt homogen verteilt (Abbildung 78 (c)) in Partikelzwischenräumen des groben $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor (Abbildung 78 (d)). Variiert man nun den Feinanteil des $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ von 5 vol% (Abbildung 78 (f)), über 10 vol% (Abbildung 78 (e)) bis 20 vol% (Abbildung 78 (g)), so kommt es zur Übersättigung mit Feingut in den Partikelzwischenräumen des Grobguts. Betrachtet man nun die resultierenden mechanischen Festigkeiten bei $\epsilon = \text{const.} = 55\%$, so ist eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch das Einbringen von Feingut über die Zweitphase zu erkennen (s. Abbildung 79).

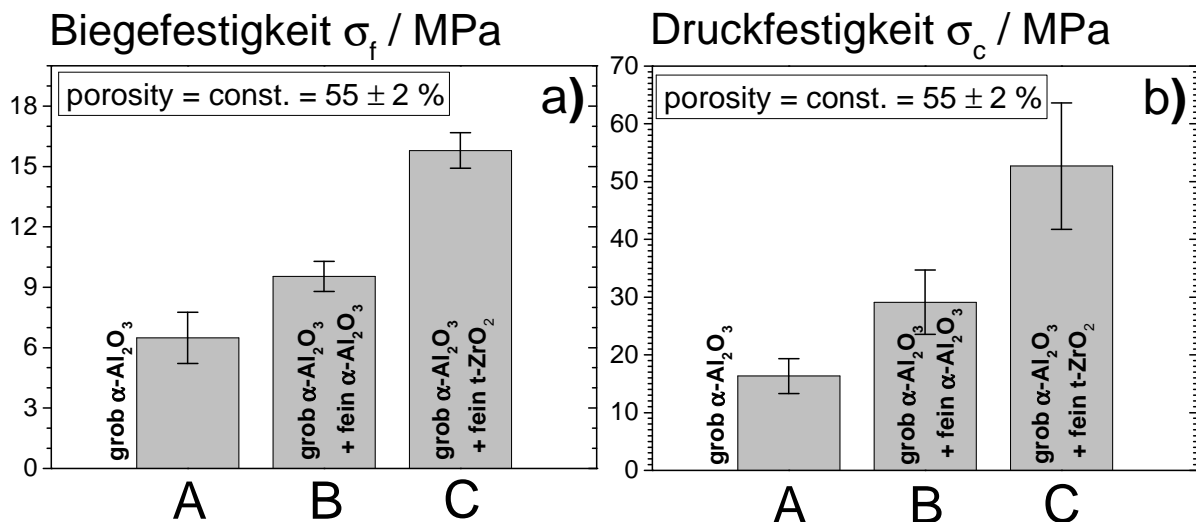


Abbildung 79: Biegefestigkeit σ_f (a) und Druckfestigkeit σ_c (b) in Abhängigkeit der Pulverzusammensetzung gesinterter Kapillarsuspensionen aus Regime II. 25 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] (A), 20 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 25 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B), 15 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 10 vol% $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [fein] (C). Die Pasten wurden jeweils per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlenhomogenisierung (SK), Paraffinöl (dünn) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Partikelgrößen, Entbinderungs- und Sinterprofile s. Text. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Bereits bei der Zugabe von feinem Eigenmaterial ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein]) kommt es zu einem Anstieg um den Faktor 1,5 bei der Biegefestigkeit σ_f und um den Faktor 2,4 bei der Druckfestigkeit σ_c . Dies ist das Resultat eines gesteigerten MSA und deutlich runderer Poren,

was zu einer verringerten Kerbwirkung und homogenerem Spannungsabbau bei Belastung führt^[97,100,,102]. Dotiert man nun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] mit feinem $t\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ und erzeugt somit eine ZTA-Keramik, steigert sich die Biegefestigkeit σ_f um den Faktor 1,8 und die Druckfestigkeit σ_c um den Faktor 3,2. Neben der Erhöhung der Festigkeiten können durch die gezielte Abscheidung des Feingutes auch die Prozesskosten gesenkt werden, da mit einem erhöhten Feingutanteil die Sinteraktivität erhöht wird, was zu einer Reduzierung der Sintertemperatur führt.

4.5 Prototypenprojekt zur Glasfilterherstellung

Im Rahmen einer durch das Signo-Programm des BmWi geförderten Prototypentwicklung wurden aus Borosilikatglaspulver (BSG) Glasfiltermembranen hergestellt. Das hierzu verwendete BSG mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 10,6 \mu\text{m}$ in Paraffinöl (dünn) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase wurde per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe zu kapillaren Suspensionen weiter verarbeitet. Paraffinöl benetzt BSG unter Luft komplett ($\theta_{1a} = 0^\circ$), während der Kontaktwinkel gegen die Zweitphase $\theta_{2a} = 64,1^\circ$ beträgt. Dies resultiert nach Gl. 8 in einem Dreiphasenkontaktwinkel von $\theta_{12} = 85,3^\circ$. Zweithasenzugabe ($\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$) zur Suspension mit $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol}\%$ führt dabei zu einer deutlichen Steigerung der scheinbaren Fließgrenze um ca. eine Dekade (s. Abbildung 80 (a)).

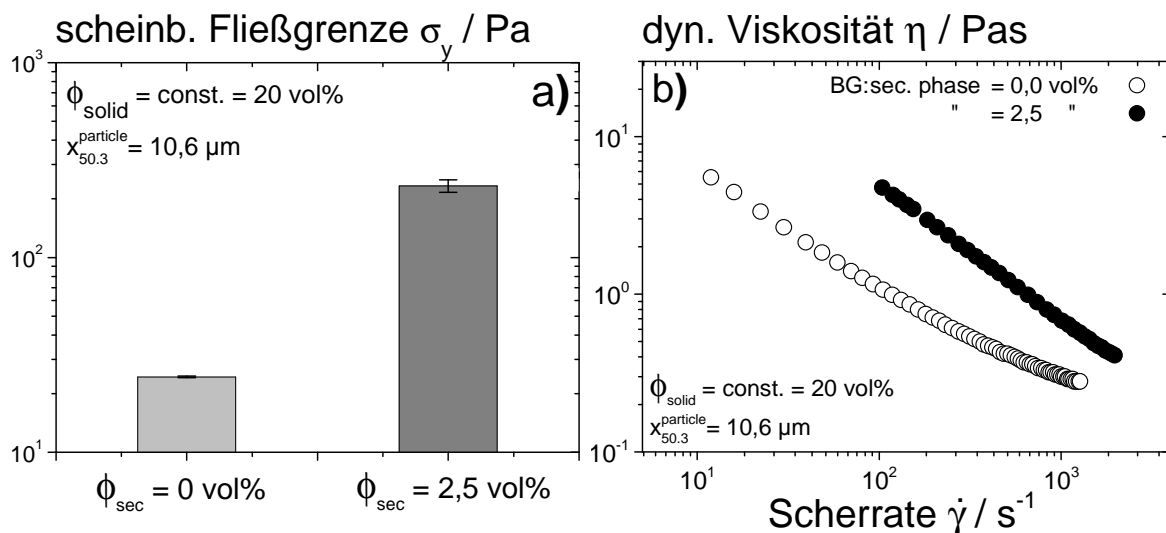


Abbildung 80: Scheinbare Fließgrenze σ_y (a) bzw. dynamische Viskosität η vs. $\dot{\gamma}$ (b) von Suspension ($\phi_{\text{sec}} = 0,0 \text{ vol}\%$) und Kapillarsuspension ($\phi_{\text{sec}} = 2,5 \text{ vol}\%$) mit Borosilikatglaspulver (BG, $x_{50.3}^{\text{particle}} = 10,6 \mu\text{m}$) als Feststoff in Paraffinöl (dünn) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase. Die Pasten wurden jeweils per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe hergestellt. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Dies ist auf den durch Zweitphasenzugabe induzierten Strukturaufbau zurückzuführen. Vergleicht man die in Abbildung 80 (b) dargestellten Fließfunktionen $\eta(\dot{\gamma})$ so findet man einen deutlichen Anstieg der Viskosität η bei kleinen Scherraten $\dot{\gamma}$ in der Kapillarsuspension gegenüber der Suspension ohne Zweitphasenzugabe und eine stärkere Scherverdünnung. Bei hohen Scherraten nähern sich die Kurven an und laufen bei ca. $\dot{\gamma} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zusammen. Das rheologische Verhalten von BSG Kapillarsuspensionen ist somit ähnlich dem in Kap. 4.2 beschriebenen Verhalten keramischer Materialien (Regime I und II). Die Zweitphase bildet auch bei BSG kapillare Flüssigkeitsbrücken zwischen den Glaspartikeln aus (s. auch Abbildung 10), was zur Stabilisierung der BSG-Partikel in der Hauptphase führt. Die so hergestellten Pasten wurden anschließend mit Entbinderungsprofil D thermisch entbindert und bei 800°C für 15 min gesintert. Zur thermischen Charakterisierung wurden Dilatometermessungen durchgeführt. In Abbildung 81 sind die Probenhöhe, der Formfaktor und die Projektionsfläche der Proben in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

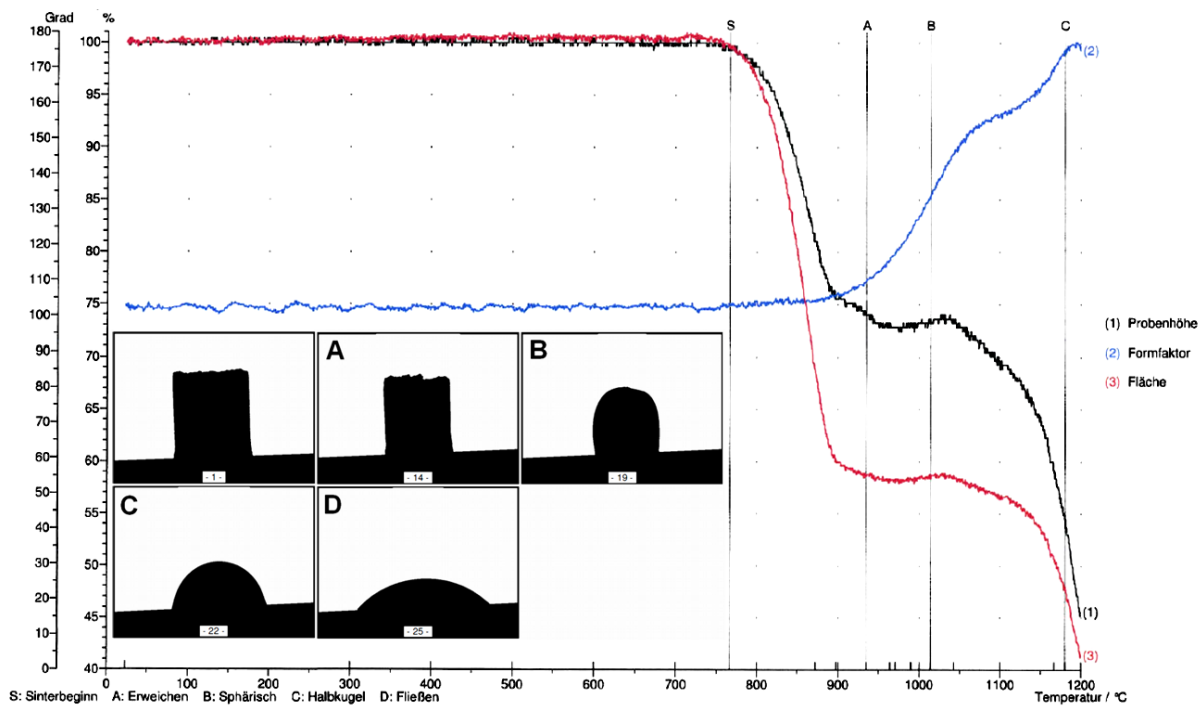


Abbildung 81: Dilatometerprofil für das verwendete Borosilikatglas mit $x_{50.3}^{\text{particle}} = 10,6 \mu\text{m}$ bei einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ für den Temperaturbereich 20°C bis 1200°C .

Deutlich ist der Sinterbeginn (S) bei ca. 765°C zu erkennen, was sich in der abnehmenden Probenhöhe bzw. der abnehmenden Projektionsfläche und dem zunehmendem Formfaktor äußert, bis schließlich bei ca. 935°C der Erweichungspunkt (A) erreicht ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es schließlich zum Aufschmelzen (B) was sich im viskosen Fließen (C,D) äußert. Der für das Versintern der BSG-Partikel relevante Temperaturbereich liegt

also zwischen 765°C und 935°C. Hier hat sich eine Sinter Temperatur von 800°C bei 15 min Haltezeit als ausreichend herausgestellt, um ein allzu starkes Verdichten des Porenvolumens beim Sintern zu vermeiden. Die gesinterte Struktur wird in Abbildung 82 (a-d) gezeigt. Deutlich sind die miteinander versinterten Primärpartikel zu erkennen, wobei die Struktur insgesamt „weicher“ und runder wirkt als bei dem zuvor gezeigten α -Al₂O₃. Dies resultiert in weniger scharfkantigen Poren, die über das gesamte Probenvolumen sehr homogen verteilt vorliegen.

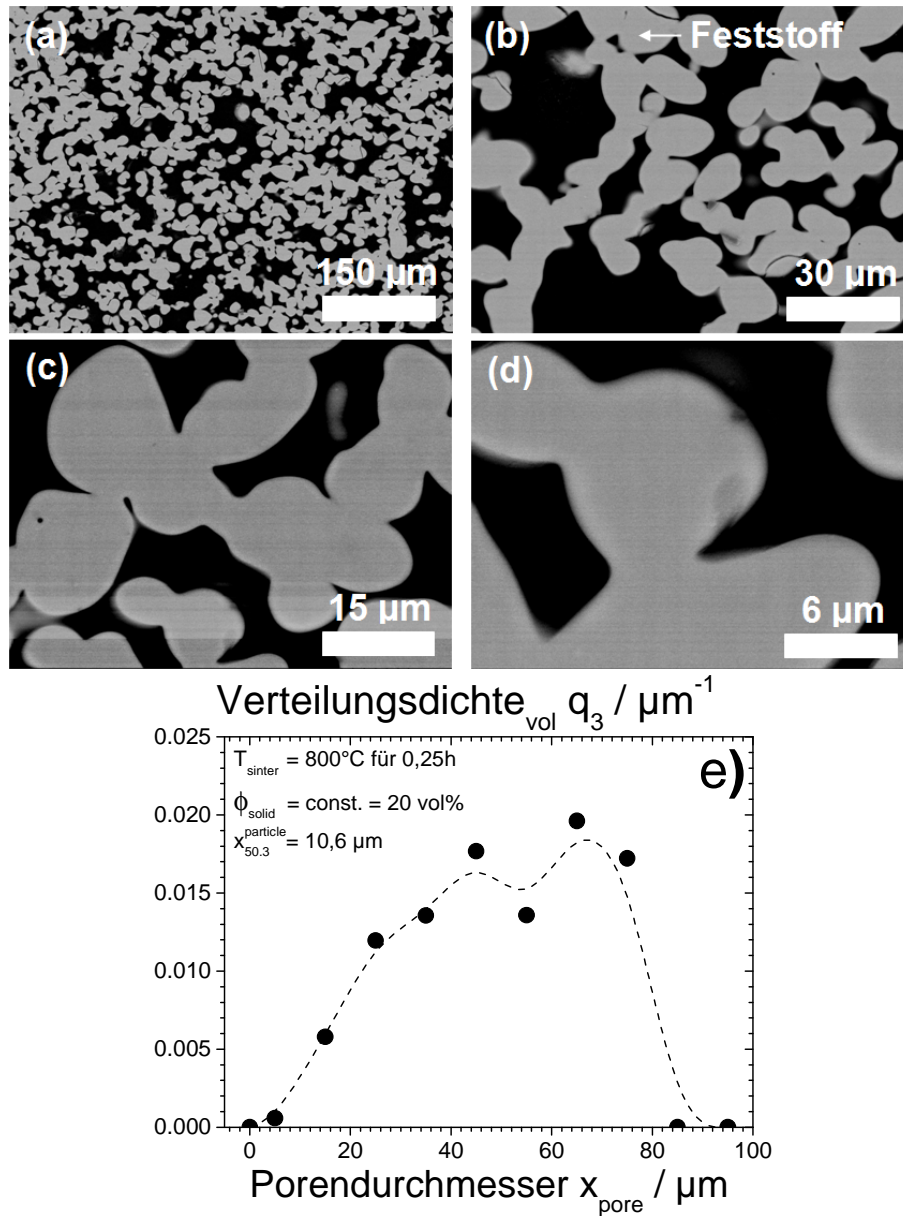


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Probenanschliffen (Rückstreudetektor) bei unterschiedlichen Vergrößerungen einer gesinterten Kapillarsuspension aus Borosilikatglas mit der Primärpartikelgröße $x_{50,3}^{particle} = 10,6 \mu\text{m}$ (a-d), Verteilungsdichte q_3 vs. x_{pore} (e). Die Paste ($\phi_{solid} = 20 \text{ vol}\%$, $\phi_{sec} = 2,5 \text{ vol}\%$) wurde per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK) ohne Tensidzugabe mit Paraffinöl als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt, mit Entbindungsprofil D thermisch entbindet und anschließend bei 800°C für 15 min gesintert.

Die zugehörige Porengrößenverteilung $q_3(x_{\text{pore}})$ ist in Abbildung 82 (e) dargestellt. Die Verteilung ist breit und die mittlere Porengröße x_3^{pore} beträgt $49,6 \mu\text{m}$ bei einer Bauteilporosität von $\varepsilon = 50 \%$. Wie bei den keramischen Materialien gilt auch für Borosilikatglas $\varepsilon \sim \varepsilon_0$, was hinsichtlich hoher Fluxraten sehr vorteilhaft ist. Ein weiterer wichtiger, anwendungsspezifischer Parameter ist die mechanische Festigkeit, da bei Filtrationsaufgaben oft Druckdifferenzen aufgebaut werden und somit einem zerbersten der Membranmodule vorzubeugen ist. In Abbildung 83 sind die resultierenden Biege- und Druckfestigkeiten von Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und BSG bei konstanter Porosität ε dargestellt. Es handelt sich jeweils um gesinterte Kapillarsuspensionen (Regime II) aus (A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob], (B) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [fein] und (C) BSG [grob]. Wie schon zuvor gezeigt, kommt es bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Zugabe einer Feinfraktion zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei $\varepsilon = \text{const.}$ Die Festigkeiten gesinterner Teile aus BSG [grob] mit monomodaler Verteilungsdichte der Primärpartikel liegen dabei auf dem Niveau der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvermischung von ca. 20 MPa in Biegung und ca. 50 MPa in Druck und das obwohl $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Matrixmaterial deutlich höhere Festigkeiten als BSG aufweist (s. Kap. 3.1.1). Es ist somit im Vergleich zu keramischen Materialien möglich, unter Verwendung von BSG einfacher hohe Festigkeiten zu erzielen, da auf die Zugabe von Feingut verzichtet werden kann.

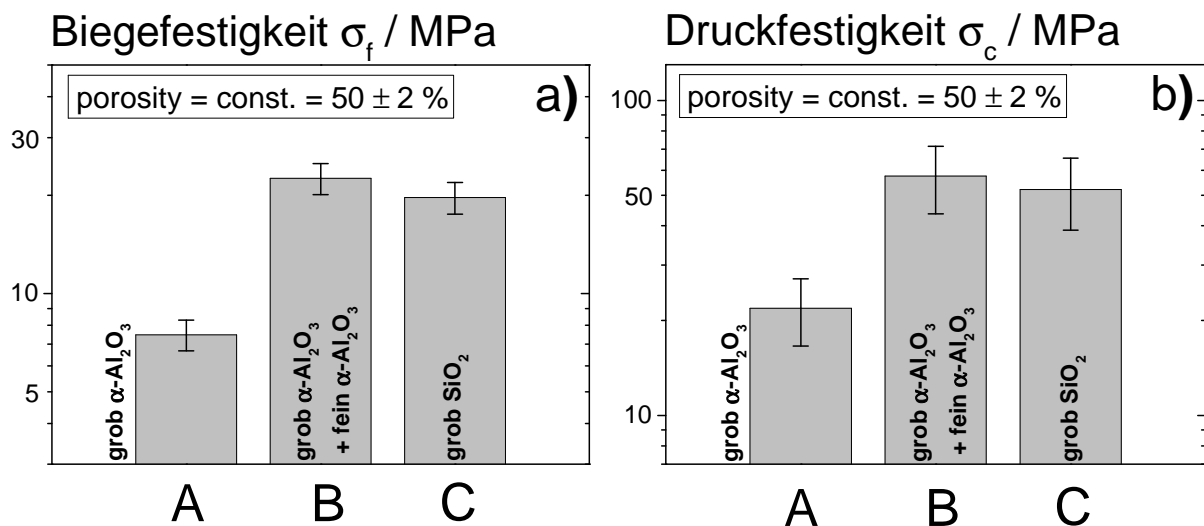


Abbildung 83: Biegefestigkeit σ_f (a) und Druckfestigkeit σ_c (b) in Abhängigkeit der Pulverzusammensetzung gesinterner Kapillarsuspensionen aus Regime II. 20 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] (A), 15 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [grob] + 25 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B), 20 vol% BSG (C). Die Pasten wurden jeweils per Standardaufbereitung mit zusätzlicher Kugelmühlhomogenisierung (SK), Paraffinöl (dünn) als Hauptphase und einer wässrigen Saccharoselösung (1,853 M) als Zweitphase hergestellt. Partikelgrößen, Entbinderungs- und Sinterprofile s. Text. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen.

Dies ist wohl darauf zurück zu führen, dass bei gesinterten kapillaren Suspensionen aus BSG eine insgesamt rundere Porenstruktur bei größerem MSA im Vergleich zu dem keramischen Material resultiert (s. Abbildung 78 (a) und Abbildung 82). Runde Porenstrukturen bauen die bei Belastung auftretenden Spannungen homogener ab (geringere Kerbwirkung), was sich in höheren mechanischen Festigkeiten äußert [97,100,102]. Bei keramischen Materialien wird dies durch die Zugabe von Feinanteil erreicht, welcher sich in den Partikelzwischenräumen des Grobgutes anlagert, was bei der Verwendung von BSG nicht notwendig ist. Vergleich man nun die Durchflussraten von Membranen gesinteter Kapillarsuspensionen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und BSG, so führt die Verwendung von BSG zu deutlich höheren Durchflussraten, was in Abbildung 84 (a) gezeigt wird. Dargestellt ist der Volumenstrom \dot{V} für Luft als Funktion der mittleren Druckdifferenz $1/2(p_1+p_2)$ in der Membran bei konstanter Porosität $\varepsilon = 50 \%$ und ähnlicher Porengröße. Zunehmende mittlere Druckdifferenzen führen demnach jeweils zu steigenden Volumenströmen. Des weiteren wird ersichtlich, dass die Durchflusswerte für BSG über den Durchflussraten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen. Dies ist wohl auf die rundere Porenstruktur der Membranen aus BSG zurückzuführen, was beim Durchströmvorgang zu weniger Turbulenz und somit höherem Flux führt. Trägt man nun jedoch die Permeabilität K nach Gl. 42 über der mittlere Porengröße x_3^{pore} für $\varepsilon=\text{const.}$ auf (Abbildung 84 (b)), so skaliert K deutlich mit x_3^{pore} . Sinkende mittlere Porengrößen führen demnach zu stark abnehmenden Permeabilitäten trotz konstantem Gesamtporenvolumen. Der Einfluss runderer Porenstrukturen ist im vorliegenden Fall im Verhältnis zur mittleren Porengröße somit wohl eher zu vernachlässigen. Nach Darcy gilt für die laminare Durchströmung einer zylindrischen Pore

$$\dot{V} = \frac{\rho(p_1 - p_2) \pi}{32 \eta b} x_{\text{pore}}^4 \quad \text{Gl. 54}$$

worin ρ die Dichte bzw. η die dynamische Viskosität des Messfluides, b die Rohrlänge und x_{pore} der Porendurchmesser ist. Wie aus Gl. 54 ersichtlich wird, ist \dot{V} stark vom Porendurchmesser x_{pore} abhängig. Abnehmende Porendurchmesser führen zu überproportional kleiner werdenden Volumenströmen \dot{V} , was den dominierenden Einfluss von x_3^{pore} auf K (Abbildung 84 (b)) bei sonst konstanten Bedingungen erklärt. *Dullien* und *Ohji & Fukushima* zeigen, dass für poröse Materialien mit zylindrischen Poren experimentell ermittelte Permeabilitäten mit

$$K = \frac{\varepsilon x_{\text{pore}}^2}{32} \quad \text{Gl. 55}$$

gut beschrieben werden und komplexere Porenstrukturen zu sinkenden Permeabilitäten führen [13,106,107].

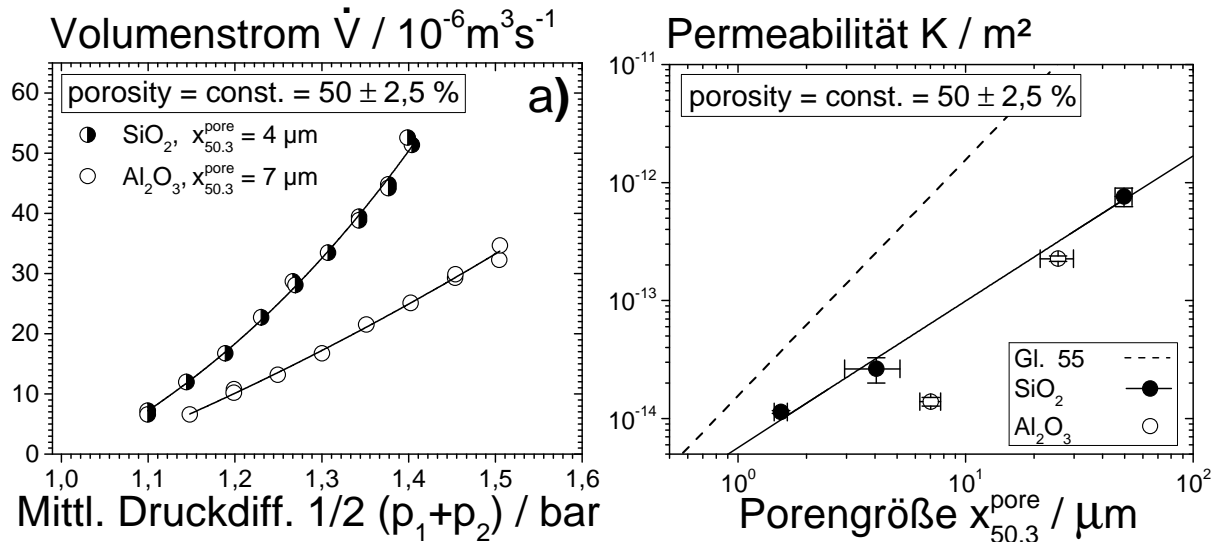


Abbildung 84: Volumenstrom \dot{V} vs. mittlere Druckdifferenz $1/2(p_1+p_2)$ (a), Permeabilität K vs. mittlere Porengröße x_3^{pore} (b) bei konstanter Porosität $\epsilon = 50\%$ von BSG- bzw. Al_2O_3 -Membranen aus kapillaren Suspensionen unterschiedlicher Stoffsystemzusammensetzung (jeweils Regime II) und Aufbereitungsart im Vergleich. Die durchgezogene Linie in (b) ergibt sich aus Gl. 55 für parallele Zylinderporen, die gestrichelte Linie ist ein Datenfit der Proben aus BSG. Fehlerbalken sind die Standardabweichung von mindestens drei Einzelmessungen mit Luft als Messfluid.

Dies trifft auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Permeabilitäten gesinterter Kapillarsuspensionen zu. In Abbildung 84 (b) ist hierzu der theoretische Verlauf (gestrichelte Linie) nach Gl. 55 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten von K eingetragen. Es wird ersichtlich, dass die theoretisch berechneten Werte für zylindrische Poren insgesamt über den experimentell ermittelten Daten liegen und die Abweichung bei steigendem x_3^{pore} zunimmt. Dies ist auf die Komplexität der Porenstruktur gesinterter Kapillarsuspensionen zurückzuführen und entspricht somit dem anhand der Literatur erwarteten Verhalten.

5 Zusammenfassende Betrachtung und Ausblick

5.1 Kapillarsuspensionen mit $\theta_{12} < 90^\circ$

Gibt man zu einer niedrig konzentrierten Suspension eine zweite, nicht mit der kontinuierlichen flüssigen Phase (Hauptphase) mischbare zweite Flüssigkeit (Zweitphase) hinzu, so äußert sich dies in einer drastischen Änderung der Fließeigenschaften. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte jedoch am verwendeten Stoffsystem gezeigt werden, dass für Kapillarsuspensionen mit einem Dreiphasengrenzwinkel $\theta_{12} < 90^\circ$ hierzu die Umnetzbedingung erfüllt sein muss. Dies bedeutet, dass die Zweitphase in der Lage ist die Hauptphase von der Partikeloberfläche zu verdrängen (Umnetzen), um kapillare Flüssigkeitsbrücken auszubilden. Dies äußert sich in positiven Umnetzspannungen $\Delta\Gamma^W > 0$, bei $\Delta\Gamma^W < 0$ ist Phasentrennung zu beobachten. Liegt $\Delta\Gamma^W > 0$ vor, dann führt Zweitphasenzugabe zur Suspension bei konstantem Feststoffgehalt ϕ_{solid} und konstanter Primärpartikelgröße $x_{50,3}^{\text{particle}}$ zunächst zu einem Anstieg der scheinbaren Fließgrenze σ_y um ca. eine Dekade bis schließlich ein Plateau mit $\sigma_y = \text{const.}$ erreicht wird. Weiter steigender Zweitphasenanteil ϕ_{sec} führt bei Erreichen des kritischen Zweitphasengehaltes $\phi_{\text{sec,crit}}$ jedoch schließlich zu einem Absinken von σ_y . Steigender Feststoffvolumengehalt ϕ_{solid} führt dabei zu einem steigenden $\phi_{\text{sec,crit}}$. Der Verlauf der Viskosität η als Funktion von ϕ_{sec} bei konstanter Scherrate $\dot{\gamma}$ folgt dabei dem Verlauf der scheinbaren Fließgrenze. Dieses Verhalten wird mit dem 3-Zonen-Modell beschrieben, welches anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen gesinterter Kapillarsuspensionen entwickelt wurde. In Regime I liegt ein dicht gepacktes van-der-Waals Partikelnetzwerk vor, Regime II ist gekennzeichnet durch eine flokkulierte Struktur aufgrund kapillarer Flüssigkeitsbrücken und in Regime III kommt es schließlich zu einer starken Strukturvergrößerung aufgrund einsetzender Umbenetzungsagglomeration. Es hat sich gezeigt, dass Kapillarsuspensionen mit den Gesetzmäßigkeiten feuchter Schüttgüter beschrieben werden können und somit $\sigma_y \sim 1/x_{\text{particle}}$ und $\sigma_y \sim \Gamma_{12}$ bzw. bezogen auf die Kapillarkraft $F_K \sim x_{\text{particle}}$ und $F_K \sim \Gamma_{12}$ ist. Die Steifigkeit von Kapillarsuspensionen wird folglich durch eine Verringerung der mittleren Primärpartikelgröße x_{particle} bzw. eine steigende Grenzflächenspannung Γ_{12} erhöht. Hinsichtlich Flockenbildungskinetik führt eine Zunahme der Zweitphasenviskosität η_{sec} zu längeren Strukturbildungszeiten, wohingegen eine steigende Hauptphasenviskosität η_{bulk} zu vernachlässigen

ist. Verwendet man Pulver mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, so äußert sich dies in einer geringen Abnahme der scheinbaren Fließgrenze mit zunehmendem Feinanteil, was auf eine leichte Schwächung der kapillaren Flüssigkeitsbrücken zurückzuführen ist. Bei der Mikrostrukturanalyse von Kapillarsuspensionen hat sich herausgestellt, dass Zweitphasenzugabe zur Suspension eine Flockenbildung der Partikel induziert. Die strukturelle Dimension D_{st} der gebildeten Flocken beträgt 1,58 für den ebenen Fall, welche somit porösen Charakter aufweisen. Dies legt den Schluss nahe, Kapillarsuspensionen als Precursormaterial zur Herstellung hochporöser Sinterwerkstoffe zu verwenden. In Abbildung 85 sind die zuvor beschriebenen Einflussparameter und resultierenden Eigenschaften zusammenfassend dargestellt.

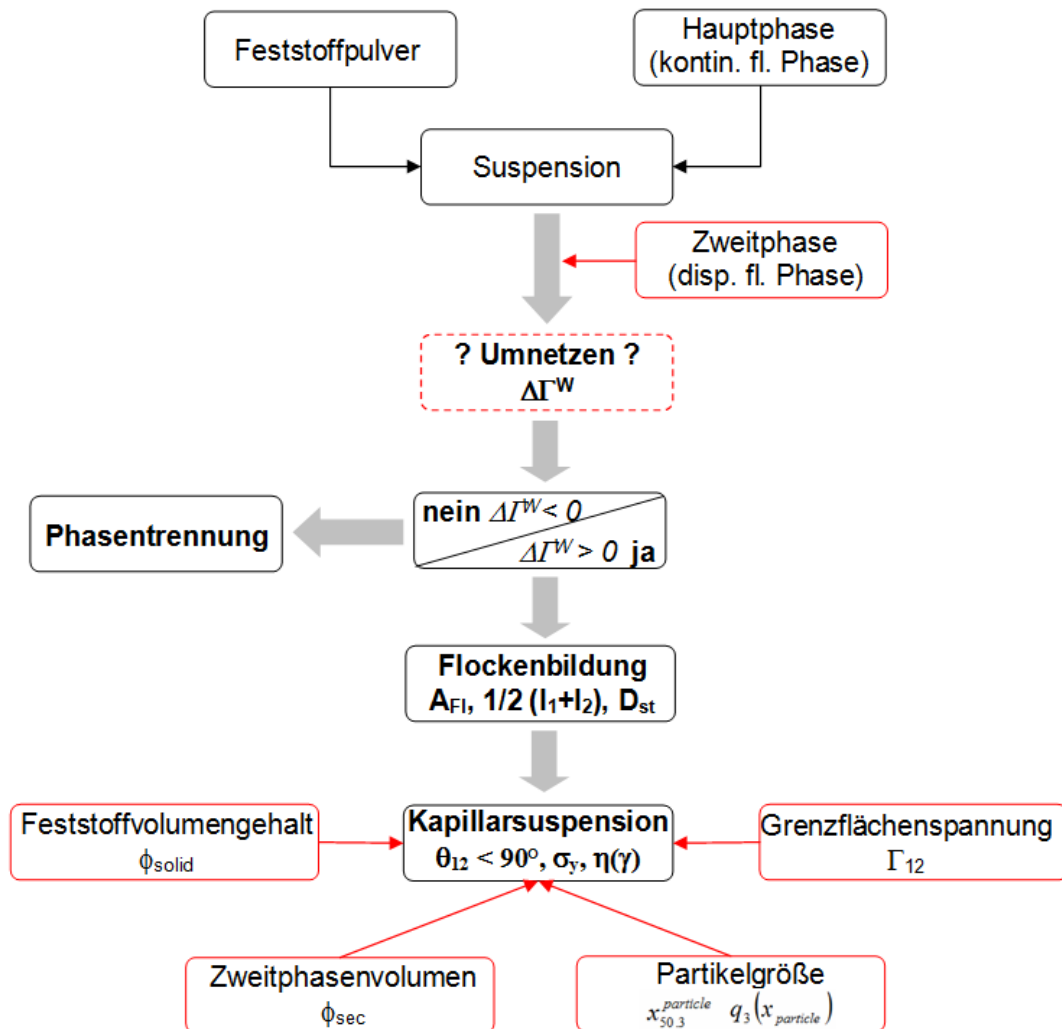


Abbildung 85: Wesentliche Einflussparameter und resultierende Eigenschaften bei der Herstellung kapillaren Suspensionen, Erläuterung s. Text.

5.2 Poröse Sinterwerkstoffe aus kapillaren Suspensionen als Precursormaterial

Bei der Pulveraufbereitung ist darauf zu achten, möglichst homogene und agglomeratfreie Pasten herzustellen. Dies gelingt durch Tensidzugabe beim Anmischen per DissolVERRührer oder mittels Kugelmühlenaufbereitung nach Zweitphasenzugabe zur Suspension. So hergestellte Kapillarsuspensionen werden zunächst selektiv entbindert, d.h. zuerst die Hauptphase und dann die Zweitphase aus dem Probenanteil entfernt, sowie abschließend die Partikel versintert. Bei konstanter Feststoffvolumenkonzentration ϕ_{solid} und konstanter Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ führt Zweitphasenzugabe zur Suspension zu steigenden Porositäten ϵ bzw. Porengrößen x_3^{pore} im gesinterten Teil. Ebenso ist eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung $q_3(x_{\text{pore}})$ zu beobachten. Dies ist jeweils eine direkte Folge der homogenen Flockenbildung durch Zweitphasenzugabe, weshalb in Regime I und II die Pasteneigenschaften (σ_y , $\eta(\dot{\gamma} = \text{const.})$) mit den Sinterzeileigenschaften (ϵ , x_3^{pore}) korrelieren. Steigende Pastensteifigkeiten durch Zweitphasenzugabe bei sonst konstanter Stoffsystemzusammensetzung resultieren somit in einer Zunahme von Porosität und Porengröße. Verringert man bei konstantem Zweitphasenanteil ϕ_{sec} und konstanter Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$ die Feststoffvolumenkonzentration ϕ_{solid} , resultiert dies in steigenden Porositäten und Porengrößen. Reduziert man hingegen bei $\phi_{\text{solid}} = \text{const.}$ und $\phi_{\text{sec}} = \text{const.}$ die Primärpartikelgröße $x_{50.3}^{\text{particle}}$, führt dies zu einer Abnahme der mittleren Porengröße x_3^{pore} im Sinterzeile. Speziell der Porenbereich $x_3^{\text{pore}} \leq 10 \mu\text{m}$ mit Porositäten $\epsilon \geq 50 \%$ ist mittels herkömmlicher Herstellungsverfahren nur schwer zu realisieren und wird durch die Verwendung von Kapillarsuspensionen zugänglich. Die mechanische Festigkeit gesinteter Kapillarsuspensionen aus Regime I und II ist dominiert von der relativen Sinterdichte. Steigendes Porenvolumen führt zu einer Abnahme der Druck- und Biegefestigkeit (σ_c , σ_f) bzw. dem E-Modul. Der Verlauf der Festigkeitswerte wird durch das Model von *Gibson & Ashby* hinreichend beschrieben. Die Absolutwerte der Festigkeiten gesinteter Kapillarsuspensionen mit monomodaler Partikelgrößenverteilung aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen dabei auf dem Niveau herkömmlich hergestellter Sinterkörper. Pastenzusammensetzungen aus Regime III führen bei konstanter Porosität ϵ im Vergleich zu Pasten aus Regime I und II zu deutlich schlechteren Festigkeitswerten, was auf die starke Strukturvergrößerung in Regime III zurückzuführen ist. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Weibullparameter m_w gesinteter Kapillarsuspensionen befinden sich im Rahmen aus der Literatur bekannter Werte herkömmlicher Herstellungsverfahren, bei insgesamt guter Bauteilreproduzierbarkeit.

Verwendet man Pulver mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung können Kapillarsuspensionen besonders vorteilhaft zur Festigkeitssteigerung eingesetzt werden. Die Zweitphase dient dabei als spezifischer Träger der Feinpulverfraktion, welche in den Partikelzwischenräumen der Grobpulverfraktion in den kapillaren Flüssigkeitsbrücken abgeschieden wird. Es besteht somit die Möglichkeit, die Kontaktstellen der Grobpulverfraktion spezifisch mit Eigen- oder Fremdmaterial zu dotieren. Gesinterte Kapillarsuspensionen mit monomodaler Partikelgrößenverteilung resultieren in sehr scharfkantigen Porenstrukturen, während das Dotieren mit Eigenmaterial zu einer deutlichen Porenverrundung bei zunehmendem MSA führt, was sich in signifikant steigenden Festigkeitswerten bei $\varepsilon = \text{const.}$ äußert. Es wurde gezeigt, dass die am keramischen System ermittelten Erkenntnisse direkt auf Borosilikatglas übertragbar sind. Im Rahmen eines Prototypenprojektes wurden aus Borosilikatglas Filtermembranen hergestellt und mit keramischen Membranen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verglichen. Die Porenstruktur der Membranen aus Borosilikatglas ist hierbei sehr rund und weich, was bei $\varepsilon = \text{const.}$ zu Festigkeitswerten auf dem Niveau keramischer Materialien führt. Die deutlich rundere Porenstruktur führt bei $\varepsilon = \text{const.}$ im Vergleich zu keramischen Materialien ebenfalls zu leicht besseren Permeabilitätswerten K . Insgesamt wird die Permeabilität K jedoch von der mittleren Porengröße x_3^{pore} dominiert, sodass geometrische Einflussfaktoren wohl eher zu vernachlässigen sind. In Abbildung 86 sind die zuvor beschriebenen Einflussparameter und resultierenden Eigenschaften bei der Herstellung hochporöser Sintermaterialien zusammenfassend dargestellt.

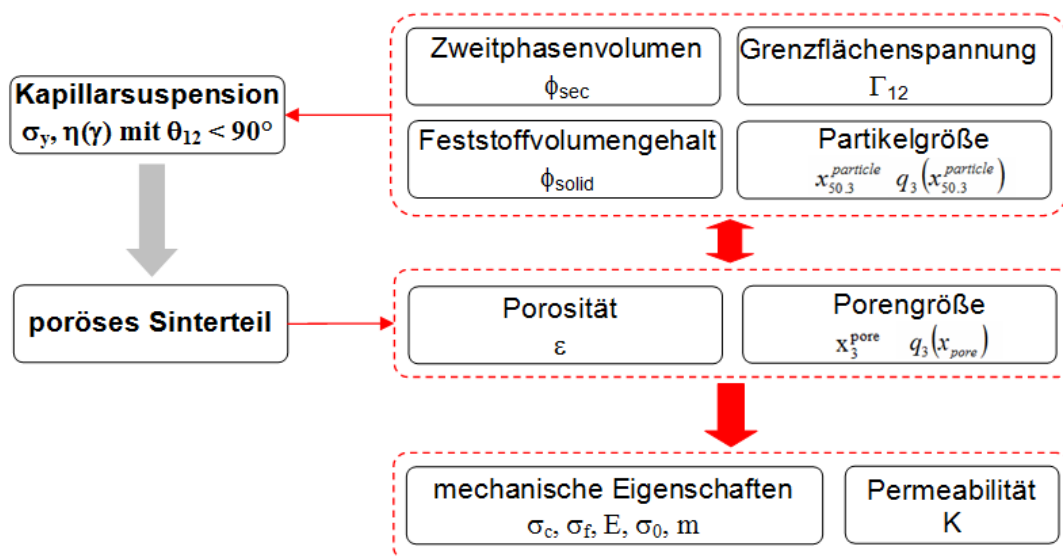


Abbildung 86: Wesentliche Einflussparameter und resultierende Eigenschaften bei der Herstellung hochporöser Sintermaterialien aus kapillaren Suspensionen, Erläuterung s. Text.

5.3 Weiterführende Untersuchungen

Besonderes Interesse künftiger Arbeiten sollte der Verarbeitung von Pulver mit einer Primärpartikelgröße $x_{\text{particle}} \ll 1 \mu\text{m}$ gelten, um auch mittlere Porengrößen $x_{\text{pore}} \ll 1 \mu\text{m}$ zu realisieren. Hierzu muss die Aufbereitungstechnik von Kapillarsuspensionen weiterentwickelt werden, um auf übermäßige Tensidzugabe verzichten und Agglomeration verhindern zu können. Gelingt die homogene Aufbereitung von $x_{50,3}^{\text{particle}} \ll 1 \mu\text{m}$ ist auch mit steigenden Porositäten zu rechnen. Der Grund hierfür ist bei steigenden Pastensteifigkeiten und somit verringerter Sedimentation zu suchen, was sich in geringerem Verdichten beim Sintern äußert.

Als weiterer wesentlicher Punkt sollte der Einfluss von Formfaktoren auf die Fließeigenschaften und strukturellen Eigenschaften von Kapillarsuspensionen untersucht werden. Hierzu bietet sich als Modellsystem CaCO_3 an, da hiervon Partikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen kommerziell gut erhältlich sind.

Im Hinblick auf wirtschaftliche Verwertung ist die Verarbeitung der Pasten im Niederdruckspritzguss unter Verwendung von polaren und unpolaren Wachsen als Haupt- und Zweitphase von besonderem Interesse. Gelingt die Umsetzung, wäre es hierdurch möglich auch komplexe Bauteilgeometrien direkt und ohne Nachbearbeitung abzubilden. Zu untersuchen ist dabei das Verhalten der kapillaren Suspension im für den Niederdruckspritzguss relevanten Druck- und Scherratenbereich, ob es z.B. zu Entmischungs- oder Destrukturierungsvorgängen kommt.

Ebenfalls relevant ist die flexible Gestaltung der Porenstruktur gesinterter Kapillarsuspensionen, um die Eigenschaften individuell an die entsprechende Anwendung anzupassen: Möglichst sphärische Poren für hohe Festigkeiten bzw. möglichst zylindrische Poren für gute Permeabilitäten.

Hinsichtlich der Bruchmechanik, speziell der Versagenswahrscheinlichkeit, ist die Abhängigkeit der Weibullparameter von Porosität, mittlerer Porengröße bzw. der Porengrößenverteilung zu ermitteln. Beim „Tailored Engineering“ mit kapillaren Suspensionen sind weiterführende Konzepte, z.B. hinsichtlich chemischer Beständigkeit oder elektrischer Leitfähigkeit, unter Verwendung entsprechender Materialkombinationen zu untersuchen.

Speziell in Bezug auf poröse Gläser sollte neben der Gaspermeabilität die Flüssigkeitspermeabilität ermittelt werden, da sich die Glasmembranen dann eventuell deutlicher von den keramischen Membranen aufgrund geringerer Strömungswiderstände und somit verbesserter Fluxraten abheben.

Als neues Forschungsfeld bieten sich MMC Materialien (Metal Matrix Composite) an. Die Porenstruktur gesinterter Kapillarsuspensionen sollte das Infiltrieren des keramischen Systems mittels Metallschmelze ermöglichen, um somit Materialien mit MMC Eigenschaften zu

erzeugen. MMC Materialien verbinden dann die Eigenschaften von keramischen und metallischen Werkstoffen besonders vorteilhaft.

6 Symbolverzeichnis

V_{ges}	Gesamtvolumen	ε	Gesamtporosität
V_{solid}	Feststoffvolumen	ε_o	offene Porosität
V_{bulk}	Hauptphasenvolumen	ε_g	geschlossene Porosität
V_{sec}	Zweitphasenvolumen	$\varepsilon_{\text{Bild}}$	Bildporosität
m_{solid}	Feststoffmasse	σ_y	scheinbare Fließgrenze
m_{sec}	Zweitphasenmasse	$\sigma_{y,0}$	scheinbare Fließgrenze Suspension
m_1	Trockengewicht	σ_c	Druckspannung
m_2	Nassgewicht	σ_f	Biegespannung
m_3	scheinbare Masse	$\sigma_{f,0}$	Biegespannung des dichten Materials
m_w	Weibullparameter	σ_0	Weibullparameter
ρ_{solid}	Feststoffdichte	τ	Schubspannung
ρ_{liquid}	Flüssigkeitsdichte	e	Dehnung
ρ_{bulk}	Hauptphasendichte	Γ_{12}	Grenzflächenspannung
ρ_{sec}	Zweitphasendichte	Γ_{1a}	Oberflächenspannung Hauptphase
ρ_{roh}	Rohdichte	Γ_{2a}	Oberflächenspannung Zweitphase
ρ_{rel}	relative Sinterdichte	Γ^W	Benetzungsspannung
ϕ_{solid}	Feststoffanteil	$\Delta\Gamma^W$	Umnetzspannung
ϕ_{sec}	Zweitphasenanteil	E	E-Modul
ϕ_{sec}^*	normierter Zweitphasenanteil	E_o	E-Modul des dichten Materials
ϕ_{disp}	Dispersphasenanteil	η	dynamische Viskosität
F_G	Gewichtskraft	η_{sec}	dyn. Zweitphasenviskosität
F_{vdW}	van-der-Waals Kraft	η_{bulk}	dyn. Hauptphasenviskosität
F_K	Kapillarkraft	$\dot{\gamma}$	Scherrate
F_f	Biegekraft	θ_{ia}	Randwinkel
F_T	Tangentialkraft	θ_{12}	Randw. Hauptph-Zweitph-Substrat
F_c	Druckkraft	θ_{1a}	Randw. Hauptph-Luft-Substrat
F_{ia}	Oberflächenkraft	θ_{2a}	Randw. Zweitph-Luft-Substrat
F_{12}	Grenzflächenkraft	M_D	Drehmoment
A	Fläche	M_f	Biegemoment
A_{E1}	Ellipsenfläche	$M_{k,r}$	statistisches Moment
A_{F1}	Flockenfläche	W	Widerstandsmoment
l_1, l_2	Ellipsenhauptachsen	I	Flächenträgheitsmoment
D_{st}	strukturelle Dimension	H_V	Versagenswahrscheinlichkeit
$q_{r,j}$	Verteilungsdichte	κ	Zellwandfüllgrad
f	Formfaktor	$p, p_{1,2}$	Druck in Messapparatur
$\Delta\mu$	Teilmenge	p_0	Atmosphärendruck
μ_{ges}	Gesamtmenge	\dot{V}	Volumenstrom
S_V	spezifische Oberfläche	K	Permeabilität
x_{particle}	Partikeldurchmesser	h	Partikelabstand
$x_{50.3}^{\text{particle}}$	volumenbez. Partikeldurchmesser	h^*	normierter Partikelabstand
x_{pore}	Porendurchmesser	P	Bildpixel
x_3^{pore}	vol.bez. mittl. Porendurchmesser	G_1, G_2	Grauwerte
x_{32}^{pore}	Sauterdurchmesser	S	Schwellwert

a,b	geometrische Abmessungen
$C_{1...4}$	Konstanten Werkstoffmodellierung
$D_{1...3}$	Abstand Partikelmittelpunkte
$d_{2,3}$	Sinterhalsquerschn. am minim. Pkt
$L_{0...4}$	geometrische Abmessungen
T	Temperatur
t	Zeit
u	Geschwindigkeit
n	Drehzahl

7 Quellen

- [1] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [2] R. Buscall, I. J. Mc Gowan, P. D. A. Mills, R. F. Stewart, D. Sutton, L. R. White, G. E. Yates, “The rheology of strongly-flocculated suspensions”, *J. NonNewtonian Fluid Mech.*, 24 (2), 183-202, 1987
- [3] C. Allain, M. Cloitre, M. Wafra, “Aggregation and Sedimentation in Colloidal Suspensions”, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (8), 1478-1481, 1995
- [4] R. G. Egres, N. J. Wagner, “The rheology and microstructure of acicular precipitate calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition”, *J. Rheol.*, 49 (3), 719-746, 2005
- [5] E. Koos and N. Willenbacher, “Capillary Forces in Suspension Rheology”, *Science*, 331, 897–900, 2011
- [6] E. Koos, J. Dittmann, and N. Willenbacher, „Kapillarkräfte in Suspensionen: Rheologische Eigenschaften und Potentielle Anwendungen”, *Chem. Ing. Tech.*, 83 [8] 1305–1309, 2011
- [7] E. Koos and N. Willenbacher, “Particle Configurations and Gelation in Capillary Suspensions”, *Soft Matter*, 8, 3988-3994, 2012
- [8] E. Koos, J. Johannsmeier, L. Schwebler, and N. Willenbacher, “Tuning Suspension Rheology Using Capillary Forces”, *Soft Matter*, 8, 6620-6628, 2012
- [9] H. Schubert, *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, 1st ed., Springer, Berlin, 1982
- [10] J. Dittmann, E. Koos, N. Willenbacher, and B. Hochstein, „Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik und eines porösen polymeren Werkstoffes sowie damit erhältliche Keramiken und Werkstoffe”, Deutsches Patent, DE 10 2011 106 834 B3, 2011
- [11] J. Dittmann, E. Koos, N. Willenbacher, „Ceramic Capillary Suspensions: Novel Processing Route for Macroporous Ceramic Materials“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [2], 391-397, 2013
- [12] Membrane Separation Technologies, Fredonia, Industry Study #2872, (2012)
- [13] T. Ohji, M. Fukushima, “Macro-porous ceramics: processing and properties“, *Int. Mater. Rev.*, 57 [2], 115-131, 2012
- [14] D. J. Green, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology - Porous Ceramic Processing*, 2d ed, Pergamon, 2001
- [15] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, “Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas”, *J. Membr. Sci.*, 181, 3-20, 2001

- [16] S. H. Chae, Y. W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, M. Narisawa, "Porosity control of porous silicon carbide ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2867-2872, 2009
- [17] C. Galassi, "Processing of porous ceramics - Piezoelectric materials", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2951-2958, 2006
- [18] P. Arora, Z. Zhang, "Battery Separators", *Chem. Rev.*, 104, 4419-4462, 2004
- [19] K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, *Porous Materials: Process technology and applications*, 4th ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998
- [20] S. Woyansky, C. E. Scott, and W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 [11], 1674-1682, 1992
- [21] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gaukler, "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [6], 1771-1789, 2006
- [22] Z. Y. Deng, J. F. Yang, Y. Beppu, M. Ando, T. Ohji, "Effect of Agglomeration on Mechanical Properties of Porous Zirconia Fabricated by Partial Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [8], 1961-1965, 2002
- [23] I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, "Macroporous Ceramics from Particle-stabilized Emulsions", *Adv. Mater.*, 20, 4714-4718, 2008
- [24] I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort, U. T. Gonzenbach, L. J. Gauckler, "Stabilization of Oil-in-Water Emulsions by Colloidal Particles Modified with Short Amphiphiles", *Langmuir*, 24, 7161-7168, 2008
- [25] G. Liu, D. Zhang, C. Meggs, T. W. Button, "Porous Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by an ice template method", *Scripta Mater.*, 62, 466-468, 2010
- [26] Y. Liu, H. G. Chae, Y. H. Choi, S. Kumar, "Effect of carbon nanotubes on sintering behavior of alumina prepared by sol-gel method", *Ceram. Int.*, 6579-6587, 2014
- [27] G. Legaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen – Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag von K. Beneke*, 1st ed, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1997
- [28] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, 3d ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2009
- [29] J. P. K. Seville, C. D. Willett, P. C. Knight, "Interparticle forces in fluidisation: a review", *Powder Technol.*, 113, 261-268, 2000
- [30] B. P. Binks, J. H. Clint, "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions", *Langmuir*, 18, 1270-1273, 2002
- [31] H. Schubert, "Capillary Forces – Modeling and Application in Particulate Technology", *Powder Technol.*, 37, 105-16, 1984

- [32] H. D. Dörfler, *Interfaces and Colloid-Disperse Systems: Physics and Chemistry*, Springer, Heidelberg Berlin, 2002
- [33] M. J. Schwuger, G. H. Findenegg, F. H. Haegel, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996
- [34] H. Rumpf, „Die Wissenschaft des Agglomerierens“, *Chem. Ing. Tech.*, 48 [1] 1-46, 1974
- [35] H. Rumpf, „Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei der Kraftübertragung an Kontaktpunkten“, *Chem. Ing. Tech.*, 42 [8], 538-540, 1970
- [36] H. Schubert, „Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen“, *Chem. Ing. Tech.*, 45 [6] 396-401, 1973
- [37] U. T. Gonzenbach, A. T. Studart, E. Tervoort, L. G. Gaukler, “Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [1], 16-22, 2007
- [38] U. T. Gonzenbach, A. T. Studart, E. Tervoort, L. G. Gaukler, “Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles”, *Langmuir*, 22, 10983-10988, 2006
- [39] H. Takase, “Influence of interparticle forces on selective wet agglomeration”, *Adv. Powder Technol.*, 20, 327-334, 2009
- [40] J. Drzymala, R. Markuszewski, T. D. Wheelock, “AGGLOMERATION WITH HEPTANE OF COAL AND OTHER MATERIALS IN AQUEOUS SUSPENSIONS”, *Miner. Eng.*, 1 [4], 351-358, 1988
- [41] A. Fodor-Kardos, J. Toth, J. Gyenis, “Preparation of protein loaded chitosan microparticles by combined precipitation and spherical agglomeration”, *Powder Technol.*, 244, 16-25, 2013
- [42] R. M. German, A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*, 1st ed., Metal Powder Industries Federation, 1997
- [43] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, 7th ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [44] K. D. Linsmeier, *Technische Keramik*, 2d ed., Verlag Moderne Industrie, München, 2010
- [45] R. H. J. Hannink, “Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [3], 461-487, 2000
- [46] W. Kollenberg, *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, 2d ed., Vulkan-Verlag GmbH, Essen, 2009
- [47] F. Dehn, G. König, G. Merzahn, *Konstruktionswerkstoffe im Bauwesen*, 1st ed., Ernst & Sohn, Berlin, 2003
- [48] Herstellerangabe von Carl Roth GmbH + Co. KG im Datenblatt für die Produkte mit der Bezeichnung *Paraffinöl dünnflüssig* und *Paraffinöl dickflüssig*

- [49] Herstellerangabe von Sasolwax GmbH im Datenblatt für *Paraffin Wachse*
- [50] Herstellerangabe von Carl Roth FmbH + Co. KG im Datenblatt für die Produkte mit der Bezeichnung *D(+)-Saccharose*
- [51] Herstellerangabe von Carl Roth FmbH + Co. KG im Datenblatt für die Produkte mit der Bezeichnung *Glycerine*
- [52] Herstellerangabe von Carl Roth FmbH + Co. KG im Datenblatt für die Produkte mit der Bezeichnung *Tween 20*
- [53] N. Ohta, M. Rosen, *Color Desktop Printer Technology*, CRC Press Taylor & Francis Group, Broken Sound Parway NW, 2006
- [54] Krüss GmbH Kundeninformation zum Bestimmen der Oberflächenspannung mittels Plattenmethode nach Wilhelmy
- [55] M. Bortolotti, M. Brugnara, C. D. Volpe, and S. Siboni, “Numerical models for the evaluation of the contact angle from axisymmetric drop profiles: A statistical comparison“, *J. Colloid Interface Sci.*, 336, 2009
- [56] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 2d ed., Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, 2006
- [57] DIN 53019-1, *Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Grundlagen und Messgeometrie - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*, 2008
- [58] DIN-Fachbericht 143, *Moderne rheologische Prüfverfahren - Teil 1: Bestimmung der Fließgrenze - Grundlagen und Ringversuch*, 2005
- [59] B. Hochstein, *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*, Dissertation, Karlsruhe, 1997
- [60] J. Mewis, N. J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2012
- [61] B. Bitterlich, C. Lutz, A. Rosen, “Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process“, *Ceram. Int.*, 28, 675-683, 2002
- [62] DIN EN 993-1, *Prüfverfahren für dichte geformte feierfeste Erzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offene Porosität und Gesamtporosität*, 1995
- [63] DIN EN 993-18, *Prüfverfahren für dichte geformte feierfeste Erzeugnisse - Teil 18: Bestimmung der Rohdichte an körnigem Gut nach dem Wasserverdrängungsverfahren unter Vakuum*, 2002
- [64] W. Schatt, K. P. Wieters, B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, 2d ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2007
- [65] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3d ed., Taylor & Francis, London, 2001

- [66] A. Erhard, *Einführung in die Digitale Bildverarbeitung: Grundlagen, Systeme und Anwendungen*, 1st ed., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2008
- [67] T. Hermes, *Digitale Bildverarbeitung: Eine praktische Einführung*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, München Wien, 2005
- [68] W. Burger, M. J. Burge, *Digitale Bildverarbeitung*, 2d ed., Springer Verlag, heidelberg Berlin, 2005/2006
- [69] L. Farber, G. Tardos, J. N. Michaels, “Use of X-ray tomography to study the porosity and morphology of granules”, *Powder Technol.*, 132, 57-63, 2003
- [70] J. C. Russ, R. T. Dehoff, *Practical Stereology*, 2d ed., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2000
- [71] H. G. Merkus, *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Springer, 2009
- [72] T. Pavlidis, *Algorithms for graphics and image processing*, 1st ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [73] E. Alba, B. Dorronsoro, *Cellular Genetic Algorithms*, 1st ed., Springer Science+Business Media, LLC, 2008
- [74] G. Merziger, T. Wirth, D. Wille, G. Mühlbach, *Formeln + Hilfen zur HÖHEREN MATHEMATIK, Formelsammlung*, 5th ed., Binomi Verlag, 2007
- [75] D. Schmidt, *Praktikum Werkstoffe: Biegefestigkeitsuntersuchung an unterschiedlichen Werkstoffen*, Institut für Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, 2010
- [76] W. Bergmann, *Werkstofftechnik 1 - Teil 1: Grundlagen*, 5th ed., Hanser, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2005
- [77] DIN EN 843-1, *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit*, 2008
- [78] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, W. Wall, *Technische Mechanik 2: Elastostatik*, 12th ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014
- [79] Verband der Keramischen Industrie e.V.: *Brevier Technische Keramik*, 4th ed., Fahner Verlag, 2003
- [80] J. Helbig, U. Schönholzer, *Grundzüge der Keramik - Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I*, ETH Zürich, Professur für nichtmetallische Werkstoffe, 2001
- [81] H. J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, 11th ed., Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [82] DIN EN 843-2, *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl*, 2007

- [82] DIN 51104, *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Bestimmung der Druckfestigkeit*, 2010
- [83] E. Hille, *Praktikum: Druckversuch*, Labor für Werkstoffprüfung/Metallographie, Fachhochschule Lausitz, 2008
- [84] DIN 843-5, *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 5: Statistische Auswertung*, 2007
- [85] DIN 933-4, *Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse – Teil 4: Bestimmung der Gasdurchlässigkeit*, 1995
- [86] H. Takase, “Influence of interparticle forces on selective wet agglomeration”, *Adv. Powder Technol.*, 20, 327-334, 2009
- [87] L. Heymann, S. Peukert, N. Aksel, “On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow“, *Rheol. Acta*, 41, 307-315, 2002
- [88] S. Mueller, E. W. Llewellyn and H. M. Mader, “The rheology of suspensions of solid particles“, *Proc. R. Soc. A*, 466, 1201-1228, 2010
- [89] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman and Company, New York, 1983
- [90] K. Köhler, H. P. Schuchmann, *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, 3d ed., Behr’s Verlag, Hamburg, 2012
- [91] D. Hardy and D. J. Green, “Mechanical Properties of a Partially Sintered Alumina”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 [8], 769-775, 1995
- [92] Y. B. P. Kwan, D. J. Stephenson, and J. R. Alcock, “The Porosity Dependence of Flexural Modulus and Strength for Capsule-Free hot Isostatically Pressed Porous Alumina”, *J. Mater. Sci.*, 35 [5], 1205-1211, (2000)
- [93] K. Yoshida, H. Tsukidate, A. Murakami, H. Miyata, “Influence of Pore Size on Fracture Strength of Porous Ceramics“, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2 [8], 1060-1069, 2008
- [94] Werkstoffdatenblatt der CeramTec GmbH für AT 79 (dicht gesintertertes gesintertertes Al₂O₃ mit einer Reinheit ~ 99,6%)
- [95] Werkstoffdatenblatt der BCE Special Ceramics GmbH für Al₂O₃
- [96] K. U. Kainer, *Metallische Verbundwerkstoffe*, 1st ed., Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, 2003
- [97] J. McKittrick, P. Y. Chen, L. Tombolato, E. E. Novitskaya, M. W. Trim, G. A. Hirata, E. A. Olevsky, M. F. Horstemeyer, M. A. Meyers, “Energy absorbent natural materials and bio-inspired design strategies: A review”, *Journal of Material Science Engineering*, C 30, 331–342, 2010

-
- [98] R. W. Rice, "Extension of the Exponential Porosity Dependence of Strength and Elastic Moduli", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [11-12], 536-537, 1976
- [99] F. P. Knudsen, "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size", *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [8], 376-387, 1959
- [100] M. Scheffler, P. Colombo, *Cellular Ceramics*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, 2005
- [101] L. F. Nielsen, "Elasticity and Damping of Porous Materials and Impregnated Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [2], 93-98, 1984
- [102] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2d ed., Cambridge University Press, Cambridge U.K., 1999
- [103] S. Kwon, G. L. Messing, "Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics", *J. Mater. Sci.*, 33, 913-921, 1998
- [104] J. P. Smith, G. L. Messing, "Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [4], 238-242, 1984
- [105] F. Buse, *Neuartige poröse α -Al₂O₃-Werkstoffe und -Membranen*, Dissertation, Münster, 2002
- [106] F. A. L. Dullien, *Porous media fluid transport and pore structure*, 2d ed., Academic Press, San Diego CA, 1991
- [107] G. Topates, U. Petasch, J. Adler, F. Kara, H. Handal, "Production and permeability of porous Si₃N₄ ceramics produced by starch addition", *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1, 257-261, 2013

8 Anhang

8.1 Matlab Programmierung Teil 1: Mechanische Prüfmethoden

8.1.1 Biegefestigkeit

```

tic
clear all; warning off; clc

disp '+++      Auswertung_laeuft...      ++++'

%% Eingabe der Konstanten

S_1= 0.50;           % Untere Schranke
S_2= 1;             % Obere Schranke
L= 40;              % Unterer Rollenabstand
l= 20;              % Oberer Rollenabstand
b= [8.89 9.07 9.13 9.35 9.59 9.18]; % Bauteilbreite / mm
h= [2.91 2.85 2.68 2.53 2.89 2.84]; % Bauteilhöhe / mm

F1= 0;              % Kraft F1 Berechnung E-Modul
d1=10;              % Abstand Rolle InnenAußen / mm
d2=10;              % Abstand Rolle InnenHalbe / mm
ds=0;               % "Dehnung Messgerät"

kmin= 1;            % Nummer der Startdatei
kmax= 6;            % Anzahl Einzeldaten
type = 'Dateiname'; % Dateiname OHNE Nummerierung

%% Komma zu Punkt Umwandlung

for k=kmin:kmax

    filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
    file      = memmapfile(filename, 'Writable', true);
    comma     = uint8(',');
    point     = uint8('.');
    file.Data(( file.Data==comma)') = point;
    fclose('all');

end

clear filename; clear file; clear comma; clear point; clear file.Data;

%% Berechnungen

mkdir('Kraft_Weg');
mkdir('Spannung_Dehnung');

for k=kmin:kmax;

filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
[a1, a2, a3] = textread(filename, '%n %n %n', 'headerlines', 4);

```

```

% Kraftmaximum bis Bauteilbruch
Kraft_max=max(a1);

% Zum Kraftmaximum zugehörige Dehnung
for i=1:length(a1)
    if a1(i) == Kraft_max
        i;
        break
    end
end

% Berechnung obere und untere Schranke
g2=floor(S_2*i); g1=ceil(g2-S_1*g2);

% Datenauswahl anhand gesetzter Schranken
M_1=a1(g1:g2);
M_2=a2(g1:g2);
M_3=a3(g1:g2);
M_ges=[M_1,M_2,M_3];

% Berechnung Regressionsfit im ausgewähltem Originaldatenbereich
f=polyfit(M_2,M_1,1);

% Regressionsfit bis Kraftmaximum
x=[0:0.001:a2(i)];
Kraft=(f(1)*x+f(2))';

% Berechnung der Bauteilspannungsfunktion mittels Regressionsfit
Spannung=(3*(L-1)/(2*b(k)*(h(k)^2)))*Kraft;

% Berechnung der Maximalspannung anhand Original Kraftdaten
Spannung_max=(3*(L-1)/(2*b(k)*(h(k)^2)))*Kraft_max;

% Berechnung Nullstelle
syms z
N=double(solve(f(1)*z+f(2)==0));

% Verschieben des Regressionsfits auf Nullpunkt
x_1=(x-N)';

% Bestimmung der maximalen Dehnung
Dehnung_max=max(x_1);

% Berechnung E-Modul
EModul=2*(Kraft_max-F1)*(d1/1000+3*d2/1000)*((d1/1000)^2)/...
    (b(k)/1000*((h(k)/1000)^3)*(Dehnung_max/1000-ds/1000));

%% Erzeugen Sammelmatrizen und Datenausgabe

Kraft_max_1(k)=Kraft_max;
Spannung_max_1(k)=Spannung_max;
Dehnung_max_1(k)=Dehnung_max;
Steigung(k)=f(1);
EModul_1(k)=EModul;

Sammel(k) = {Kraft};
Sammel_1(k) = {Spannung};

```

```

Sammel_2(k)= {x_1};
Sammel_3(k)= {a2};
Sammel_4(k)= {a1};
Sammel_5(k)= {M_2};
Sammel_6(k)= {M_1};

dlmwrite(['Kraft_Weg\' num2str(k) ' ' 'Kraft_Weg.txt'], [x_1, Kraft],...
    'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite(['Spannung_Dehnung\' num2str(k) ' ' 'Spannung_Dehnung.txt'],...
    [x_1, Spannung], 'delimiter', '\t', 'precision', 6)

clear a1;clear a2;clear a3;clear Kraft;clear M_ges;clear M_1;clear M_2
clear M_3; clear f;clear x;clear Spannung;clear x_1;

```

```
end
```

%% Resultierende Matrizen und statistische Berechnungen

```

lmax=max(cellfun(@length,Sammel));
ncol=cellfun(@length,Sammel);
Kraftwerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel));
for k=1:numel(ncol)
    Kraftwerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel{k};
end
Kraftwerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_1));
ncol=cellfun(@length,Sammel_1);
Spannungswerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_1));
for k=1:numel(ncol)
    Spannungswerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_1{k};
end
Spannungswerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_2));
ncol=cellfun(@length,Sammel_2);
Dehnungswerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_2));
for k=1:numel(ncol)
    Dehnungswerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_2{k};
end
Dehnungswerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_3));
ncol=cellfun(@length,Sammel_3);
Dehnungswerte_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_3));
for k=1:numel(ncol)
    Dehnungswerte_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_3{k};
end
Dehnungswerte_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_4));
ncol=cellfun(@length,Sammel_4);
Kraftwerte_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_4));
for k=1:numel(ncol)
    Kraftwerte_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_4{k};
end
Kraftwerte_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_5));
ncol=cellfun(@length,Sammel_5);

```



```

DehnungDatenauswahl_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_5));
for k=1:numel(ncol)
    DehnungDatenauswahl_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_5{k};
end
DehnungDatenauswahl_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_6));
ncol=cellfun(@length,Sammel_6);
KraftDatenauswahl_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_6));
for k=1:numel(ncol)
    KraftDatenauswahl_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_6{k};
end
KraftDatenauswahl_Original_Sammel;

Kraft_max_2=sum(Kraft_max_1)/kmax; Kraft_max_Std=std(Kraft_max_1);
Spannung_max_2=sum(Spannung_max_1)/kmax; ...
    Spannung_max_Std=std(Spannung_max_1);
Steigung_1=sum(Steigung)/kmax; Steigung_Std=std(Steigung);
Dehnung_max_2=sum(Dehnung_max_1)/kmax; ...
    Dehnung_max_Std=std(Dehnung_max_1);
EModul_2=sum(EModul_1)/kmax; EModul_Std=std(EModul_1);

%% Datenausgabe

% Einzelwerte
dlmwrite('Ergebnisse.txt', [Steigung_1, Steigung_Std, Kraft_max_2,...
    Kraft_max_Std, Spannung_max_2, Spannung_max_Std, Dehnung_max_2,...
    Dehnung_max_Std, EModul_2, EModul_Std], 'delimiter', '\t',...
    'precision', 6);

% Einzelwerte
dlmwrite('Spannungsmaxima.txt', [Spannung_max_1], 'delimiter', '\t',...
    'precision', 3);

% Diagramm
figure(1),
subplot(2,1,1)
plot(Dehnungswerte_Original_Sammel, Kraftwerte_Original_Sammel, '.',...
    DehnungDatenaus-
wahl_Original_Sammel,KraftDatenauswahl_Original_Sammel,...
    'ok', Dehnungswerte_Sammel, Kraftwerte_Sammel, '.');
axis([0 1,...
    0-0.05*max(max(Kraftwerte_Sammel)) max(max(Kraftwerte_Sammel))...
    +0.05*max(max(Kraftwerte_Sammel))]);
xlabel('Weg / mm'), ylabel('Kraft / N');

subplot(2,1,2)
plot(Dehnungswerte_Sammel, Spannungswerte_Sammel, 'o'),...
    axis([0
max(max(Dehnungswerte_Sammel))+0.05*max(max(Dehnungswerte_Sammel))...
0
max(max(Spannungswerte_Sammel))+0.05*max(max(Spannungswerte_Sammel))]);
xlabel('Dehnung / mm'), ylabel('Spannung / MPa');
print('-djpeg', '-r150', 'Kraft_Weg_Spannung_Dehnung');

disp '+++      Auswertung_beendet      ++++'
toc

```

8.1.2 Druckfestigkeit

```

tic
clear all; warning off; clc

disp '+++      Auswertung_laeuft...      ++++'

%% Eingabe der Konstanten

S_1= 0.7;           % Untere Schranke
S_2= 0.60;         % Obere Schranke

a= [2.01 2.02 1.99]; % Bauteilbreite / mm
b= [10 10.02 9.9];  % Bauteillänge / mm

kmin= 1;           % Nummer der Startdatei
kmax= 3;           % Anzahl Einzeldaten
type = 'Dateiname'; % Dateiname OHNE Nummerierung

%% Komma zu Punkt Umwandlung

for k=kmin:kmax

    filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
    file      = memmapfile(filename, 'Writable', true);
    comma     = uint8(',');
    point     = uint8('.');
    file.Data(( file.Data==comma)) = point;
    fclose('all');

end

clear filename; clear file; clear comma; clear point; clear file.Data;

%% Berechnungen

mkdir('Kraft_Weg');
mkdir('Spannung_Dehnung');

for k=kmin:kmax;

    filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
    [a1, a2, a3] = textread(filename, '%n %n %n', 'headerlines', 4);

    % Kraftmaximum bis Bauteilbruch
    Kraft_max=max(a1);

    % Zum Kraftmaximum zugehörige Dehnung
    for i=1:length(a1)
        if a1(i) == Kraft_max
            i;
            break
        end
    end
end

% Berechnung obere und untere Schranke

```

```

g2=floor(S_2*i); g1=ceil(g2-S_1*g2);

% Datenauswahl anhand gesetzter Schranken
M_1=a1(g1:g2);
M_2=a2(g1:g2);
M_3=a3(g1:g2);
M_ges=[M_1,M_2,M_3];

% Berechnung Regressionsfit im ausgewählten Originaldatenbereich
f=polyfit(M_2,M_1,1);

% Regressionsfit bis Kraftmaximum
x=[-0.5:0.001:a2(i)];
Kraft=(f(1)*x+f(2))';

% Berechnung der Bauteilspannungsfunktion mittels Regressionsfit
Spannung=Kraft/(a(k)*b(k));

% Berechnung der Maximalspannung anhand Original Kraftdaten
Spannung_max=Kraft_max/(a(k)*b(k));

% Berechnung Nullstelle
syms z
N=double(solve(f(1)*z+f(2)==0));

% Verschieben des Regressionsfits auf Nullpunkt
x_1=(x-N)';

% Bestimmung der maximalen Dehnung
Dehnung_max=max(x_1);

%% Erzeugen Sammelmatrizen und Datenausgabe

Kraft_max_1(k)=Kraft_max;
Spannung_max_1(k)=Spannung_max;
Dehnung_max_1(k)=Dehnung_max;
Steigung(k)=f(1);

Sammel(k)= {Kraft};
Sammel_1(k)= {Spannung};
Sammel_2(k)= {x_1};
Sammel_3(k)= {a2};
Sammel_4(k)= {a1};
Sammel_5(k)= {M_2};
Sammel_6(k)= {M_1};

dlmwrite(['Kraft_Weg\' num2str(k) ' ' 'Kraft_Weg.txt'], [x_1, Kraft],...
    'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite(['Spannung_Dehnung\' num2str(k) ' ' 'Spannung_Dehnung.txt'],...
    [x_1, Spannung], 'delimiter', '\t', 'precision', 6)

clear a1;clear a2;clear a3;clear Kraft;clear M_ges;clear M_1;clear M_2
clear M_3; clear f;clear x;clear Spannung;clear x_1;

end

%% Resultierende Matrizen und statistische Berechnungen

lmax=max(cellfun(@length,Sammel));

```

```

ncol=cellfun(@length,Sammel);
Kraftwerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel));
for k=1:numel(ncol)
    Kraftwerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel{k};
end
Kraftwerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_1));
ncol=cellfun(@length,Sammel_1);
Spannungswerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_1));
for k=1:numel(ncol)
    Spannungswerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_1{k};
end
Spannungswerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_2));
ncol=cellfun(@length,Sammel_2);
Dehnungswerte_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_2));
for k=1:numel(ncol)
    Dehnungswerte_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_2{k};
end
Dehnungswerte_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_3));
ncol=cellfun(@length,Sammel_3);
Dehnungswerte_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_3));
for k=1:numel(ncol)
    Dehnungswerte_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_3{k};
end
Dehnungswerte_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_4));
ncol=cellfun(@length,Sammel_4);
Kraftwerte_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_4));
for k=1:numel(ncol)
    Kraftwerte_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_4{k};
end
Kraftwerte_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_5));
ncol=cellfun(@length,Sammel_5);
DehnungDatenauswahl_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_5));
for k=1:numel(ncol)
    DehnungDatenauswahl_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_5{k};
end
DehnungDatenauswahl_Original_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_6));
ncol=cellfun(@length,Sammel_6);
KraftDatenauswahl_Original_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_6));
for k=1:numel(ncol)
    KraftDatenauswahl_Original_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_6{k};
end
KraftDatenauswahl_Original_Sammel;

Kraft_max_2=sum(Kraft_max_1)/kmax; Kraft_max_Std=std(Kraft_max_1);
Spannung_max_2=sum(Spannung_max_1)/kmax; ...
    Spannung_max_Std=std(Spannung_max_1);
Steigung_1=sum(Steigung)/kmax; Steigung_Std=std(Steigung);
Dehnung_max_2=sum(Dehnung_max_1)/kmax; ...

```

```
Dehnung_max_Std=std(Dehnung_max_1);
```

%% Datenausgabe

```
% Einzelwerte
```

```
dlmwrite('Ergebnisse.txt', [Steigung_1, Steigung_Std, Kraft_max_2,...
    Kraft_max_Std, Spannung_max_2, Spannung_max_Std, Dehnung_max_2,...
    Dehnung_max_Std], 'delimiter', '\t', 'precision', 6);
```

```
% Einzelwerte
```

```
dlmwrite('Spannungsmaxima.txt', [Spannung_max_1]', 'delimiter',...
    '\t', 'precision', 3);
```

```
% Diagramm
```

```
figure(1),
subplot(2,1,1)
plot(Dehnungswerte_Original_Sammel, Kraftwerte_Original_Sammel, '.',...
    DehnungDatenaus-
wahl_Original_Sammel,KraftDatenauswahl_Original_Sammel,...
    'ok', Dehnungswerte_Sammel, Kraftwerte_Sammel, 'x');
axis([0 1.5,...
    0-0.05*max(max(Kraftwerte_Sammel)) max(max(Kraftwerte_Sammel))...
    +0.05*max(max(Kraftwerte_Sammel))]);
xlabel('Weg / mm'), ylabel('Kraft / N');

subplot(2,1,2)
plot(Dehnungswerte_Sammel, Spannungswerte_Sammel, 'o'),...
    axis([0
    max(max(Dehnungswerte_Sammel))+0.05*max(max(Dehnungswerte_Sammel))...
    0
    max(max(Spannungswerte_Sammel))+0.05*max(max(Spannungswerte_Sammel))]);
xlabel('Dehnung / mm'), ylabel('Spannung / MPa');
print('-djpeg', '-r150', 'Kraft_Weg_Spannung_Dehnung');
```

```
disp '+++      Auswertung_beendet      ++++'
toc
```

8.2 Matlab Programmierung Teil 2: Porengrößen- und Flo- ckenstrukturanalyse

8.2.1 Hauptprogramm

Das Hauptprogramm dient zur übergeordneten Steuerung von Unterprogramm 1 und ermöglicht dezentral die gleichzeitige Auswertung mehrerer Unterordner. Die Auswerteroutine kann dann z.B. auf unterschiedlichen Rechnern in einem Netzwerk erfolgenden, wobei die Ergebnisse zentral auf einem Serverlaufwerk abgelegt werden.

```
clear all; close all; clc;
tic;
```

```
kkmin=1;           % Startordner
kkmax=1;           % Anzahl abzuarbeitender Unterordner
```

```

% Angabe Zielordner und auszuführendes Unterprogramm
for kk=kkmin:kkmax

    filename_check = [num2str(kk)];
    addpath(['\\Dateipfad\' filename_check '\\']); % Dateipfad
    PorenBildanalyse_Watershed_DIN_multiX_7_Multi();
    clear all; close all; clc;

end

clear all; close all;clc;

disp('+++++
disp('+++ Programmablauf beendet +++')
disp('+++++

toc;

```

8.2.2 Unterprogramm 1

Unterprogramm 1 stellt die eigentliche Auswerteroutine der Porengrößen- und Flockenstrukturanalyse nach Kap. 3.3.4 dar und wird mittels des Hauptprogramms gestartet.

```

tic;
disp('+++ Rechnung läuft ... +++')

%% Konstanten

Pixel_x=1020; Pixel_y=754; % Definieren der Bildgröße in x- und
                          % y-Richtung [Pixel]
Skal=261;Aquiv=150; % Festlegen des Maßstabes

% Umrechnung Bildgröße [Pixel] zu Bildgröße [physikal.]
ix = Pixel_x*Aquiv/Skal; iy = Pixel_y*Aquiv/Skal;

type = 'Dateiname_Bild; % Dateibezeichnung ohne Nummerierung

f= 1; % 1= Porenanalyse, 2= Analyse Flockenstruktur
h= 1; % 1= Mit Randbereich, 2= Ohne Randbereich
o= 1; % 1= Mit Einschlüssen, 2= Ohne Einschlüsse
f1=2; % 1= Mit Filter, 2= Ohne Filter
f2=1; % 1= Mit Kontrastverstärkung, 2= Ohne Kontrastverstärkung
a6=1; % 1= Mit Fehlstellenkorrektur, 2= Ohne Fehlstellenkorrektur
a10=0; % Skala Bildausgabe untere Grenze
a11=40; % Skale Bildausgabe obere Grenze

% Randbedingung: Ermittelte Porosität (1-ε) nach DIN DIN EN 993-18
Porositaet_gem = (1-0.6436);
SW=0.5; % Schwellwertvorgabe bzgl. Methode e=2
dmin=0.1; % Untere Grenze Berücksichtigung
a2=1; % Intervallbreite Summenverteilung, Dichteverteilung

z=50; % Startwert Grauerthistogramm
kmax=3; % Anzahl Dateien

a=2.5; % Empfindlichkeit Wertebereich Sammelmatrix

```

```

a1=4.5;          % Empfindlichkeit Wertebereich Sammelmatrix
a3=1;           % Filterintensitaet 1,2,3 ...
a8=0.2;        % Helligkeit 0.1 - 1
a9=0.6;        % Kontrast 0.1 - 1

%% Berechnungen

% Erzeugung Unterordner im Zielverzeichnis
mkdir(filename_check, 'Ergebnisse\Bilder')
mkdir(filename_check, 'Ergebnisse\Bilder\Zwischenergebnisse')
mkdir(filename_check, 'Ergebnisse\Summenverteilung')
mkdir(filename_check, 'Ergebnisse\Dichteverteilung')
warning('off', 'MATLAB:dispatcher:InexactCaseMatch')

for k= 1 : kmax

format shortG
disp(' Aktuelles Bild: '), k
filename = [num2str(k) ' ' type '.tif'];
I1 = imread(filename);
a4=a8;
a5=a9;

% Kontrastverbesserung
for j=1:100

    a4(j+1)=a4(j)+0.0025;a4;
    a5(j+1)=a5(j)+0.0025;a5;

if f2==1
    I1_2 = imadjust(I1,[max(a4) max(a5)],[]);
elseif f2==2
    I1_2=I1;
end

%%%%%%%%% Fehlstellenkorrektur bei schlechtem Bildmaterial-----

if a6==1
    I1_3=imadjust(I1,[0.1 0.3],[]);
    I1_4=double(im2bw(I1_3,0.07));
    I1_5=1-I1_4;
    I1_6=imopen(I1_5,strel('diamond',0));
    [B3,L3] = bwboundaries(I1_6,'noholes');
    [labeled_2,numObjects_4] = bwlabeln(L3,8);
    graindata_4 = regionprops(labeled_2,'basic');format longG
    grainareas_4= [graindata_4(:).Area]./1000;
    objectareas_4 = (Pixel_x*Aquiv/Skal)^2 * grainareas_4 * (Pixel_x^(-2));

    objectareas5=((dmin/2)^2)*pi;
    grainareas5=objectareas5/(((Pixel_x*Aquiv/Skal)^2)*...
        (Pixel_x^(-2)))./1000;

    for b3=1: length(grainareas_4)
        if grainareas_4(b3)<= grainareas5
            grainareas_4(b3) = 0;
        end
    end

    for b4=1 : Pixel_x*Pixel_y
        for b5=1: length(grainareas_4)

```

```

        if labeled_2(b4)== b5
            labeled_2(b4)= grainareas_4(b5);
        end
    end
end

Anteil_holes=imfill(im2bw(labeled_2.*1000),'holes');

Porositaet_holes=sum(grainareas_4.*1000)/(Pixel_x*Pixel_y);
format shortG

clear B3, clear L3, clear labeled_2, clear numobjects_4,
clear graindata_4, clear grainareas_4, clear objectareas_4,
clear objectareas5, clear grainareas5, clear grainareas_grenze_1,
clear labeled_3, clear graindata5, clear grainareas6, clear b3,
clear b4, clear b5

end

%%%%%% Bildmorphologische Operationen -----

if f==1
    I1_1=255-I1_2;
elseif f==2
    I1_1=I1_2;
end

if f1==1;
    I2_1=imopen(I1_1,strel('diamond',a3));
    I2_2=imsubtract(I1_1, I2_1);
    I2_3=255-I2_1;
elseif f1==2
    I2_3=255-I1_1;
end

figure('visible','off','units','pixels','position',[225 225 900 600]),
title('Schliffbild')

I3=I2_3;

I4_1=double(I3); I4_3= double(I1);
I4_2=I4_1(:); I4_4=I4_3(:);

range=1:1:256;
qSW_1=hist(I4_4,256);
qSW=hist(I4_2,256);

minDist = [10 3 5];
X=localMaximum(qSW,5,true);
XX=(sort(qSW(X), 'descend'));
XX1=(qSW==XX(1));XXX1=find(XX1);
XX2=(qSW==XX(2));XXX2=find(XX2);
XXX=(XXX1+XXX2)/2;
SW=XXX/length(qSW);
SW3=SW*256;
I6 = double(im2bw(I3,SW));

if a6==1
    if o==1
        I6_2=I6+Anteil_holes;
    end
end

```



```

elseif o==2
    I6_2=imfill((I6+Anteil_holes),'holes');
end
elseif a6==2
    if o==1
        I6_2=I6;
    elseif o==2
        I6_2=imfill((I6),'holes');
    end
end

if h==1
    I7_1 = I6_2;
elseif h==2
    I7_1=imclearborder(I6_2);
end

[B,L] = bwboundaries(I7_1,'noholes');
[labeled,numObjects] = bwlabeln(L,8);
graindata = regionprops(labeled,'basic');format longG
grainareas= [graindata(:).Area]./1000;
objectareas = (Pixel_x*Aquiv/Skal)^2 .* grainareas .* (Pixel_x^(-2))...
    .*1000;

objectareas2=((dmin/2)^2)*pi;
grainareas2=objectareas2/(((Pixel_x*Aquiv/Skal)^2)*(Pixel_x^(-2)))...
    ./1000;

for b2=1: length(grainareas)
    if grainareas(b2)<= grainareas2
        grainareas(b2) = 0;
    end
end

for b=1 : Pixel_x*Pixel_y
    for b1=1: length(grainareas)
        if labeled(b)== b1
            labeled(b)= grainareas(b1);
        end
    end
end

labeled=labeled.*1000; format shortG
labeled_1_phys=(Pixel_x*Aquiv/Skal)^2.*labeled.*(Pixel_x^(-2));
r_phys=sqrt(labeled_1_phys./pi);

%%%%%% Berechnung Porengröße nach der Line-Intercept-Count Method %%%%%%%

I7_2=1-im2bw(r_phys);

% -----Zeilen-----
Zeilen=I7_2(50,:);
[labeled_neu,numObjects_neu] = bwlabeln(Zeilen,4);
graindata_neu= regionprops(labeled_neu,'basic');
grainareas_neu= [graindata_neu(:).Area];
objectareas_LinIntMeth= grainareas_neu*Aquiv/Skal;

Zeilen1=I7_2(140,:);
[labeled_neu1,numObjects_neu1] = bwlabeln(Zeilen1,4);

```

```

graindata_neu1= regionprops(labeled_neu1,'basic');
grainareas_neu1= [graindata_neu1(:).Area];
objectareas_LinIntMeth1= grainareas_neu1*Aquiv/Skal;

Zeilen2=I7_2(190,:);
[labeled_neu2,numObjects_neu2] = bwlabeln(Zeilen2,4);
graindata_neu2= regionprops(labeled_neu2,'basic');
grainareas_neu2= [graindata_neu2(:).Area];
objectareas_LinIntMeth2= grainareas_neu2*Aquiv/Skal;

Zeilen3=I7_2(260,:);
[labeled_neu3,numObjects_neu3] = bwlabeln(Zeilen3,4);
graindata_neu3= regionprops(labeled_neu3,'basic');
grainareas_neu3= [graindata_neu3(:).Area];
objectareas_LinIntMeth3= grainareas_neu3*Aquiv/Skal;

Zeilen4=I7_2(330,:);
[labeled_neu4,numObjects_neu4] = bwlabeln(Zeilen4,4);
graindata_neu4= regionprops(labeled_neu4,'basic');
grainareas_neu4= [graindata_neu4(:).Area];
objectareas_LinIntMeth4= grainareas_neu4*Aquiv/Skal;

Zeilen5=I7_2(400,:);
[labeled_neu5,numObjects_neu5] = bwlabeln(Zeilen5,4);
graindata_neu5= regionprops(labeled_neu5,'basic');
grainareas_neu5= [graindata_neu5(:).Area];
objectareas_LinIntMeth5= grainareas_neu5*Aquiv/Skal;

Zeilen6=I7_2(470,:);
[labeled_neu6,numObjects_neu6] = bwlabeln(Zeilen6,4);
graindata_neu6= regionprops(labeled_neu6,'basic');
grainareas_neu6= [graindata_neu6(:).Area];
objectareas_LinIntMeth6= grainareas_neu6*Aquiv/Skal;

Zeilen7=I7_2(540,:);
[labeled_neu7,numObjects_neu7] = bwlabeln(Zeilen7,4);
graindata_neu7= regionprops(labeled_neu7,'basic');
grainareas_neu7= [graindata_neu7(:).Area];
objectareas_LinIntMeth7= grainareas_neu7*Aquiv/Skal;

Zeilen8=I7_2(610,:);
[labeled_neu8,numObjects_neu8] = bwlabeln(Zeilen8,4);
graindata_neu8= regionprops(labeled_neu8,'basic');
grainareas_neu8= [graindata_neu8(:).Area];
objectareas_LinIntMeth8= grainareas_neu8*Aquiv/Skal;

Zeilen9=I7_2(680,:);
[labeled_neu9,numObjects_neu9] = bwlabeln(Zeilen9,4);
graindata_neu9= regionprops(labeled_neu9,'basic');
grainareas_neu9= [graindata_neu9(:).Area];
objectareas_LinIntMeth9= grainareas_neu9*Aquiv/Skal;

% -----Spalten-----

Spalten10=I7_2(:,60);
[labeled_neu10,numObjects_neu10] = bwlabeln(Spalten10,4);
graindata_neu10= regionprops(labeled_neu10,'basic');
grainareas_neu10= [graindata_neu10(:).Area];
objectareas_LinIntMeth10= grainareas_neu10*Aquiv/Skal;

```

```

Spalten11=I7_2(:,160);
[labeled_neu11,numObjects_neu11] = bwlabeln(Spalten11,4);
graindata_neu11= regionprops(labeled_neu11,'basic');
grainareas_neu11= [graindata_neu11(:).Area];
objectareas_LinIntMeth11= grainareas_neu11*Aquiv/Skal;

Spalten12=I7_2(:,260);
[labeled_neu12,numObjects_neu12] = bwlabeln(Spalten12,4);
graindata_neu12= regionprops(labeled_neu12,'basic');
grainareas_neu12= [graindata_neu12(:).Area];
objectareas_LinIntMeth12= grainareas_neu12*Aquiv/Skal;

Spalten13=I7_2(:,360);
[labeled_neu13,numObjects_neu13] = bwlabeln(Spalten13,4);
graindata_neu13= regionprops(labeled_neu13,'basic');
grainareas_neu13= [graindata_neu13(:).Area];
objectareas_LinIntMeth13= grainareas_neu13*Aquiv/Skal;

Spalten14=I7_2(:,460);
[labeled_neu14,numObjects_neu14] = bwlabeln(Spalten14,4);
graindata_neu14= regionprops(labeled_neu14,'basic');
grainareas_neu14= [graindata_neu14(:).Area];
objectareas_LinIntMeth14= grainareas_neu14*Aquiv/Skal;

Spalten15=I7_2(:,560);
[labeled_neu15,numObjects_neu15] = bwlabeln(Spalten15,4);
graindata_neu15= regionprops(labeled_neu15,'basic');
grainareas_neu15= [graindata_neu15(:).Area];
objectareas_LinIntMeth15= grainareas_neu15*Aquiv/Skal;

Spalten16=I7_2(:,660);
[labeled_neu16,numObjects_neu16] = bwlabeln(Spalten16,4);
graindata_neu16= regionprops(labeled_neu16,'basic');
grainareas_neu16= [graindata_neu16(:).Area];
objectareas_LinIntMeth16= grainareas_neu16*Aquiv/Skal;

Spalten17=I7_2(:,760);
[labeled_neu17,numObjects_neu17] = bwlabeln(Spalten17,4);
graindata_neu17= regionprops(labeled_neu17,'basic');
grainareas_neu17= [graindata_neu17(:).Area];
objectareas_LinIntMeth17= grainareas_neu17*Aquiv/Skal;

Spalten18=I7_2(:,860);
[labeled_neu18,numObjects_neu18] = bwlabeln(Spalten18,4);
graindata_neu18= regionprops(labeled_neu18,'basic');
grainareas_neu18= [graindata_neu18(:).Area];
objectareas_LinIntMeth18= grainareas_neu18*Aquiv/Skal;

Spalten19=I7_2(:,960);
[labeled_neu19,numObjects_neu19] = bwlabeln(Spalten19,4);
graindata_neu19= regionprops(labeled_neu19,'basic');
grainareas_neu19= [graindata_neu19(:).Area];
objectareas_LinIntMeth19= grainareas_neu19*Aquiv/Skal;

objectareas_LinIntMeth_ges=[objectareas_LinIntMeth ...
    objectareas_LinIntMeth1 objectareas_LinIntMeth2...
    objectareas_LinIntMeth3 objectareas_LinIntMeth4 ...
    objectareas_LinIntMeth5 objectareas_LinIntMeth6 ...
    objectareas_LinIntMeth7...
    objectareas_LinIntMeth8 objectareas_LinIntMeth9...
    objectareas_LinIntMeth10 objectareas_LinIntMeth11...

```

```
objectareas_LinIntMeth12 objectareas_LinIntMeth13 ...
objectareas_LinIntMeth14 objectareas_LinIntMeth15...
objectareas_LinIntMeth16 objectareas_LinIntMeth17 ...
objectareas_LinIntMeth18 objectareas_LinIntMeth19];
```

```
clear Zeilen; clear labeled_neu; clear numObjects_neu;
clear graindata_neu; clear grainareas_neu;
clear objectareas_LinIntMeth; clear Zeilen1;
clear labeled_neu1; clear numObjects_neu1;
clear graindata_neu1; clear grainareas_neu1;
clear objectareas_LinIntMeth1; clear Zeilen2;
clear labeled_neu2; clear numObjects_neu2;
clear graindata_neu2; clear grainareas_neu2;
clear objectareas_LinIntMeth2; clear Zeilen3;
clear labeled_neu3; clear numObjects_neu3;
clear graindata_neu3; clear grainareas_neu3;
clear objectareas_LinIntMeth3; clear Zeilen4;
clear labeled_neu4; clear numObjects_neu4;
clear graindata_neu4; clear grainareas_neu4;
clear objectareas_LinIntMeth4; clear Zeilen5;
clear labeled_neu5; clear numObjects_neu5;
clear graindata_neu5; clear grainareas_neu5;
clear objectareas_LinIntMeth5; clear Zeilen6;
clear labeled_neu6; clear numObjects_neu6;
clear graindata_neu6; clear grainareas_neu6;
clear objectareas_LinIntMeth6; clear Zeilen7;
clear labeled_neu7; clear numObjects_neu7;
clear graindata_neu7; clear grainareas_neu7;
clear objectareas_LinIntMeth7; clear Zeilen8;
clear labeled_neu8; clear numObjects_neu8;
clear graindata_neu8; clear grainareas_neu8;
clear objectareas_LinIntMeth8; clear Zeilen9;
clear labeled_neu9; clear numObjects_neu9;
clear graindata_neu9; clear grainareas_neu9;
clear objectareas_LinIntMeth9;

clear Spalten10; clear labeled_neu10; clear numObjects_neu10;
clear graindata_neu10; clear grainareas_neu10;
clear objectareas_LinIntMeth10; clear Spalten11;
clear labeled_neu11; clear numObjects_neu11;
clear graindata_neu11; clear grainareas_neu11;
clear objectareas_LinIntMeth11; clear Spalten12;
clear labeled_neu12; clear numObjects_neu12;
clear graindata_neu12; clear grainareas_neu12;
clear objectareas_LinIntMeth12; clear Spalten13;
clear labeled_neu13; clear numObjects_neu13;
clear graindata_neu13; clear grainareas_neu13;
clear objectareas_LinIntMeth13; clear Spalten14;
clear labeled_neu14; clear numObjects_neu14;
clear graindata_neu14; clear grainareas_neu14;
clear objectareas_LinIntMeth14; clear Spalten15;
clear labeled_neu15; clear numObjects_neu15;
clear graindata_neu15; clear grainareas_neu15;
clear objectareas_LinIntMeth15; clear Spalten16;
clear labeled_neu16; clear numObjects_neu16;
clear graindata_neu16; clear grainareas_neu16;
clear objectareas_LinIntMeth16; clear Spalten17;
clear labeled_neu17; clear numObjects_neu17;
clear graindata_neu17; clear grainareas_neu17;
clear objectareas_LinIntMeth17; clear Spalten18;
clear labeled_neu18; clear numObjects_neu18;
```

```

clear graindata_neu18; clear grainareas_neu18;
clear objectareas_LinIntMeth18; clear Spalten19;
clear labeled_neu19; clear numObjects_neu19;
clear graindata_neu19; clear grainareas_neu19;
clear objectareas_LinIntMeth19;

%%%%%% Berechnung graphische Darstellung Flockenstrukturanalyse -----

[B3,L3] = bwboundaries(r_phys,'noholes');
[labeled_7,numObjects_3] = bwlabeln(L3,8);

for b=1:Pixel_x*Pixel_y
    if r_phys(b)==0
        r_phys(b)=NaN;
    end
end

%%%%%% Berechnung der Porosität zum Abgleich mit Randbedingung -----

[B_Por,L_Por] = bwboundaries(I6_2,'noholes');
[labeled_Por,numObjects_Por] = bwlabeln(L_Por,8);
graindata_Por = regionprops(labeled_Por,'basic');format longG
grainareas_Por= [graindata_Por(:).Area]./1000;
objectareas_Por = (Pixel_x*Aquiv/Skal)^2 .* grainareas_Por ...
    .*(Pixel_x^(-2)).*1000;

objectareas_Por2=((dmin/2)^2)*pi;
grainareas_Por2=objectareas_Por2/(((Pixel_x*Aquiv/Skal)^2)...
    *(Pixel_x^(-2)))./1000;

for b2=1: length(grainareas_Por)
    if grainareas_Por(b2)<= grainareas_Por2
        grainareas_Por(b2) = 0;
    end
end

Porositaet(j)=sum(grainareas_Por.*1000)/(Pixel_x*Pixel_y)

if Porositaet(j) > Porositaet_gem
    j = j+1;
elseif Porositaet(j) <= Porositaet_gem
    break
end

end

clear labeled_1, clear grainareas3, clear graindata2,
clear grainareas2, clear objectareas2, clear grainareas,
clear graindata, clear labeled, clear labeled_7, clear L3, clear B3,

% Resultierende graphische Darstellung
I7_21=1-I7_2;
[m n]=size(I7_21);
rgb=zeros(m,n,3);
rgb(:, :, 1)= I7_21;
rgb(:, :, 2)=rgb(:, :, 1);
rgb(:, :, 3)=rgb(:, :, 1);
I7_22=rgb;

figure('visible','off'),image(I7_22);

```

```

set(gca,'visible','off'), hold on;

haxes = axes;
x123 = [0:1:1020];
plot(haxes,x123,74,'r:',x123,144,'r:',x123,214,'r:',x123,284,'r:',...
      x123,354,'r:', x123,424,'r:',x123,494,'r:',x123,564,'r:',x123,634,...
      'r:',x123,704,'r:'),hold on;
plot(haxes,line([60,60],[1,Pixel_y]),line([160,160],[1,Pixel_y]),...
      line([260,260],[1,Pixel_y]),line([360,360],[1,Pixel_y]),...
      line([460,460],[1,Pixel_y]),line([560,560],[1,Pixel_y]),...
      line([660,660],[1,Pixel_y]),line([760,760],[1,Pixel_y]),...
      line([860,860],[1,Pixel_y]),line([960,960],[1,Pixel_y])),hold on;
set(haxes,'Color','none'), axis([1 Pixel_x 1 Pixel_y]),hold on;

print('-dbmp', '-r150', [filename_check,'\Ergebnisse\Bilder\' ...
      num2str(k) ' ' 'Linear_Intercept']),hold off,hold off,
      hold off,hold off;

figure('visible','off'), imshow(I2_3); print('-djpeg', '-r150', ...
      [filename_check,'\Ergebnisse\Bilder\Zwischenergebnisse\' num2str(k)...
      ' ' 'Filterergebnis_invertiert']);
figure('visible','off'), imshow(I1_2); print('-djpeg', '-r150', ...
      [filename_check,'\Ergebnisse\Bilder\Zwischenergebnisse\' ...
      num2str(k) ' ' 'Graubild']);
figure('visible','off'), a7=imagesc(r_phys); set(a7,'alphadata',...
      ~isnan(r_phys)),colormap(jet),caxis([a10 a11]), colorbar,...
      xlabel('Pixel [-]'),ylabel('Pixel [-]');cb=colorbar('vert');...
      zlab=get(cb,'ylabel');set(zlab,'String',...
      'Kreisfl.äquiv. Radius [µm]'); print('-dbmp', '-r150', ...
      [filename_check,'\Ergebnisse\Bilder\Zwischenergebnisse\' ...
      num2str(k) ' ' 'Bild']);
dlmwrite([filename_check,'\Ergebnisse\Bilder\Zwischenergebnisse\' ...
      num2str(k) ' ' 'Radius_phys.txt'],r_phys)

SW3_1(k)=SW3;
a4_1(k)=max(a4); clear a4
a5_1(k)=max(a5); clear a5

clear labeled_1_phys, clear r_phys, clear numObjects_2, clear a7, clear cb,
clear zlab, clear a4, clear a5, clear labeled_2,

d1=objectareas_LinIntMeth_ges;
clear objectareas

% Maximalwertberechnung
max_diameter = max(d1);
max_diameter_1(k)=max(d1);
min_diameter = min(d1);
min_diameter_1(k)=min(d1);
nr_pores = length(objectareas_LinIntMeth_ges);
nr_pores_1(k)= length(objectareas_LinIntMeth_ges); clear numObjects_3;
clear objectareas_LinIntMeth_ges
median_diameter = median(d1);
median_diameter_1(k)=median(d1);

Porositaet_1(k)=min(Porositaet);
clear Porositaet

v5 = 0 : a2 : max_diameter;

```

```

for l2=1 : max(length(v5))-1
    v(l2)=(v5(l2+1)+v5(l2))/2;
end
v = v(v~=0);
v5 = v5(v5~=0);
q =hist(d1, v);

Q=cumsum(q);
pmax=length(v5); Q1=Q./Q(pmax);
title('Summenverteilung'), xlabel('Porengröße dp [µm]'), ...
    ylabel('Q1(dp) [-]')

for l=1 : length(Q1)
    q1(k,l)=q(l);
    v6(k,l)=v(l);
end

for l=1 : length(Q1)

    Q2(k,l)=Q1(l);
    v1(k,l)=v5(l);

end

dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' num2str(k) ' ' ...
    'Dichteverteilung_q0.txt'], [v', q'], 'delimiter', '\t', ...
    'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
    num2str(k) ' ' 'Summenverteilung_Q0.txt'], [v5', Q1'], ...
    'delimiter', '\t', 'precision', 6)

clear v,clear Q

end

%%%%%%%%% Variablenzuordnungen -----

v1_1=v1;
c=max(q1);
c1=max(c);

%%%%%%%%% Erzeugen Sammelmatrix -----

for l=1 : (kmax*length(Q2))

    if l > (kmax*length(Q2)/a)
        if Q2(l) == 0

            Q2(l) = 1;

        end
    end
end

v2=max(v1);
v3=max(v2);

```

```

for l=1 : (kmax*length(v1))

    if l > (kmax*length(v1)/(a1))
        if v1(l) == 0

            v1(l) = v3;

        end
    end
end

%%%%%% Ausgabe Anzahlsummenverteilung -----

Q3=sum(Q2,1)/kmax; StAbwQ0=std(Q2);

figure(2), subplot(2,1,2),
for k=1 : kmax
    hold on
    plotQ(k)=plot(v1(k,:),Q2(k,:), 'o');

end
plotQ=plot((max(v1_1,[],1)),Q3, 'r');
hold off
axis([0 max((max(v1_1,[],1))) 0 1]); xlabel('Porengröße dp [µm]'), ...
    ylabel('Häufigkeitssummenverteilung Q0 [-]');

figure('visible','off'), plot((max(v1_1,[],1)),Q3, 'r');
axis([0 max((max(v1_1,[],1))) 0 1]); xlabel('Porengröße dp [µm]'),
ylabel('Häufigkeitssummenverteilung Q0 [-]'); print('-dbmp', '-r100', ...
    [filename_check, '\Ergebnisse\ 'Mittlere_Summenverteilung']);
v4=(max(v1_1,[],1));
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
    'Mittlere_Summenverteilung_Q0.txt'], [(max(v1_1,[],1))', Q3'], ...
    'delimiter', '\t', 'precision', 7)

%%%%%% Ausgabe Anzahldichteverteilung -----

q2=sum(q1,1)./kmax; StAbwq0=std(q1);

for l=1 : (kmax*length(v6))
    if l > (kmax*length(v6)/(a1))
        if v6(l) == 0

            v6(l) = NaN;

        end
    end
end

clear v1_1;
v1_1=v6;

figure(2), subplot(2,1,1),
for k=1 : kmax
    hold on
    plotq(k)=plot(v1_1(k,:),q1(k,:), 'o');
end

```



```

plotQ=plot((max(v1_1,[],1)),q2,'r');
hold off;
axis([0 max((max(v1_1,[],1))) 0 c1*1.2]); xlabel('Porengröße dp [µm]'), ...
    ylabel('Häufigkeitsdichteverteilung q0 [-]'); print('-dbmp', ...
    '-r100', [filename_check, '\Ergebnisse\ 'Verteilungen_gesamt']);

figure('visible','off'), plot((max(v1_1,[],1)),q2,'r');
axis([0 max((max(v1_1,[],1))) 0 max(q2)*1.2]);
xlabel('Porengröße dp [µm]'), ylabel('Häufigkeitsdichteverteilung q0 [-]'),
print('-dbmp', '-r100', [filename_check, '\Ergebnisse\ ' ...
    'Mittlere Dichteverteilung']);
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\ ' ...
    'Mittlere_Dichteverteilung_q0.txt'], [(max(v1_1,[],1))', q2'], ...
    'delimiter', '\t', 'precision', 6)

%%%%%%%% Statistische Momente -----

M00=sum(q2.*((max(v1_1,[],1)).^0)*a2);
M10=sum(q2.*((max(v1_1,[],1)).^1)*a2);
M20=sum(q2.*((max(v1_1,[],1)).^2)*a2);
M30=sum(q2.*((max(v1_1,[],1)).^3)*a2);
M40=sum(q2.*((max(v1_1,[],1)).^4)*a2);
pmax=length((max(v1_1,[],1))+a2/2));

for aa=1:kmax
    M00_1(aa,:)=sum(q1(aa,:).*((max(v1_1,[],1)).^0)*a2);
    M10_1(aa,:)=sum(q1(aa,:).*((max(v1_1,[],1)).^1)*a2);
    M20_1(aa,:)=sum(q1(aa,:).*((max(v1_1,[],1)).^2)*a2);
    M30_1(aa,:)=sum(q1(aa,:).*((max(v1_1,[],1)).^3)*a2);
    M40_1(aa,:)=sum(q1(aa,:).*((max(v1_1,[],1)).^4)*a2);
end

x500_1=M10_1./M00_1; x500=sum(x500_1)/kmax; x500_St=std(x500_1);
x502_1=M20_1./M10_1; x502=sum(x502_1)/kmax; x502_St=std(x502_1);
x503_1=M40_1./M30_1; x503=sum(x503_1)/kmax; x503_St=std(x503_1);
x32_1=M30_1./M20_1; x32=sum(x32_1)/kmax; x32_St=std(x32_1);
SV_1=M20_1./M30_1; SV=sum(SV_1)/kmax; SV_St=std(SV_1);

for ww=1:kmax
    q2_1(ww,:)=((max(v1_1,[],1)).^2).*q1(ww,:)./M20;
    q3_1(ww,:)=((max(v1_1,[],1)).^3).*q1(ww,:)./M30;
end

q2_2=sum(q2_1)/kmax;
StAbwq2=std(q2_1);

q3=sum(q3_1)/kmax;
StAbwq3=std(q3_1);

for zz=1:kmax
    Q2_1(zz,:)=cumsum(q2_1(zz,:));
    Q2_2(zz,:)=Q2_1(zz,:)./Q2_1(zz,pmax);
    Q3_1(zz,:)=cumsum(q3_1(zz,:));
    Q3_2(zz,:)=Q3_1(zz,:)./Q3_1(zz,pmax);
end

QF1=sum(Q2_2)/kmax;
StAbwF1=std(Q3_2);

QVol=sum(Q3_2)/kmax;

```

```

StAbwQ3=std(Q3_2);

%%%%%%%% Erzeugen Ergebnis Files -----

dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'Sammelmatrizze_Dichteverteilung_q3.txt'], ...
[(max(v1_1,[],1))', q3_1'], 'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'Mittlere_Dichteverteilung_q3.txt'], [(max(v1_1,[],1))', q3'], ...
'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'Mittlere_Dichteverteilung_q2.txt'], [(max(v1_1,[],1))', q2_2'], ...
'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'StAbweichung_q3.txt'], StAbwq3')
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'StAbweichung_q2.txt'], StAbwq2')
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Dichteverteilung\' ...
'StAbweichung_q0.txt'], StAbwq0')
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'Sammelmatrizze_Summenverteilung_Q3.txt'], ...
[(max(v1_1,[],1))', Q3_2'], 'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'Mittlere_Summenverteilung_Q3.txt'], [(max(v1_1,[],1))', QVol'], ...
'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'Mittlere_Summenverteilung_Q2.txt'], [(max(v1_1,[],1))', QF1'], ...
'delimiter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'StAbweichung_Q3.txt'], StAbwQ3')
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'StAbweichung_Q2.txt'], StAbwF1')
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\Summenverteilung\' ...
'StAbweichung_Q0.txt'], StAbwQ0')

%%%%%%%% Statistische Parameterausgabe (Resultierende) -----

format shortG;
disp('-----')
Mittlere_Objektanzahl=mean(nr_pores_1)
Std_Mittlere_Objektanzahl=std(nr_pores_1)
Mittlere_Gesamtporositaet=(sum(Porositaet_1)/kmax)
Std_Mittlere_Gesamtporositaet=std(Porositaet_1)

disp('-----')
Mittlerer_Porendurchmesser_x50_0=mean(median_diameter_1)
Kleinster_Porendurchmesser_x50_0=min(median_diameter_1);
Groesster_Porendurchmesser_x50_0=max(median_diameter_1);
Standardabweichung_x50_0=std(median_diameter_1)
Konfidenzintervall_x50_0=t*((std(median_diameter_1))/sqrt(kmax))
disp('-----')

dmlwrite([filename_check, '\Ergebnisse\' 'Verwendete_Konstanten.txt'], ...
[e', w', z', kmax', t', a', a1', a2', dmin], 'delimiter', '\t', ...
'precision', 7)
dmlwrite([filename_check, '\Ergebnisse\' ...
'Statistische_Kennwerte_1.txt'], [Mittlere_Gesamtporositaet ...
Std_Mittlere_Gesamtporositaet Mittlerer_Porendurchmesser_x50_0 ...
Standardabweichung_x50_0 Konfidenzintervall_x50_0 ...
Kleinster_Porendurchmesser_x50_0 Groesster_Porendurchmesser_x50_0], ...

```

```

'delimiter', '\t', 'precision', 7)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\' ...
'Statistische_Kennwerte_2.txt'], [Mittlere_Objektanzahl ...
Std_Mittlere_Objektanzahl x500 x500_St x502 x502_St x503 x503_St ...
x32 x32_St SV SV_St], 'delimiter', '\t', 'precision', 7)
dlmwrite([filename_check, '\Ergebnisse\' ...
'Mittlere_Porendurchmesser_Porositaeten_Grauwerte.txt'], ...
[median_diameter_1' Porositaet_1' SW3_1' a4_1' a5_1'], 'delimiter', ...
'\t', 'precision', 7)

%%%%%%%% Ende -----

disp('+++      Rechnung beendet ...      +++')
toc;

```

8.2.3 Unterprogramm 2

Unterprogramm 2 dient zur Maximalwertermittlung und stammt aus dem Matlab File Exchange, programmiert von Yonathan Nativ. Unterprogramm 2 ist in Unterprogramm 1 implementiert.

```

function varargout = localMaximum(x,minDist, exculdeEqualPoints)
% function varargout = localMaximum(x,minDist, exculdeEqualPoints)
%
% This function returns the indexes\subscripts of local maximum in the
% data x.
% x can be a vector or a matrix of any dimension
%
% minDist is the minimum distance between two peaks (local maxima)
% minDist should be a vector in which each argument corresponds to it's
% relevant dimension OR a number which is the minimum distance for all
% dimensions
%
% exculdeEqualPoints - is a boolean definning either to recognize points
% with the same value as peaks or not
% x = [1     2     3     4     4     4     4     4     4     3
% 3     3     2     1];
% will the program return all the '4' as peaks or not - defined by the
% 'exculdeEqualPoints'
% localMaximum(x,3)
% ans =
%     4     5     6     7     8     9    11    12
%
% localMaximum(x,3,true)
% ans =
%     4     7    12
%
%
% Example:
% a = randn(100,30,10);
% minDist = [10 3 5];
% peaks = localMaximum(a,minDist);
%
% To recieve the subscript instead of the index use:
% [xIn yIn zIn] = localMaximum(a,minDist);
%
% To find local minimum call the function with minus the variable:

```

```

% valleys = localMaximum(-a,minDist);

if nargin < 3
    exculdeEqualPoints = false;
    if nargin < 2
        minDist = size(x)/10;
    end
end

if isempty(minDist)
    minDist = size(x)/10;
end

dimX = length ( size(x) );
if length(minDist) ~= dimX
    % In case minimum distance isn't defined for all of x dimensions
    % I use the first value as the default for all of the dimensions
    minDist = minDist( ones(dimX,1) );
end

% validity checks
minDist = ceil(minDist);
minDist = max( [minDist(:)' ; ones(1,length(minDist))] );
minDist = min( [minDist ; size(x)] );

% -----
if exculdeEqualPoints
    % this section comes to solve the problem of a plato
    % without this code, points with the same hight will be recognized
    % as peaks
    y = sort(x(:));
    dY = diff(y);
    % finding the minimum step in the data
    minimumDiff = min( dY(dY ~= 0) );
    %adding noise which won't affect the peaks
    x = x + rand(size(x))*minimumDiff;
end
% -----

se = ones(minDist);
X = imdilate(x,se);
f = find(x == X);

if narginout
    [varargout{1:nargout}] = ind2sub( size(x), f );
else
    varargout{1} = f;
end

```