

Druckfiltration und Eigenschaften von Siliciumcarbid-Suspensionen mit eingelagerten Porenbildnern

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Holger Dirk Rainer von Both

aus Kiel

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2000

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

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. H. W. Buggisch

Für meine Petra

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrallaboratorium des Institutes für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH). Die Durchführung der Arbeit wurde mir durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkolleges „Technische Keramik“ ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann, für die stete Bereitschaft zur Diskussion, den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum und für das mir und meinem Tun entgegengebrachte Vertrauen. Herrn Dr. R. Oberacker danke ich ganz herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und die weit über den fachlichen Bereich hinausgehende Betreuung.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. H. W. Buggisch für die Übernahme des Korreferats und die wertvollen Hinweise, insbesondere bei rheologischen Fragestellungen.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen, Studien- und Diplomarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften möchte ich mich herzlich für die kollegiale Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein Dank gilt auch Dr. M. Aslan und Dr. J. Spehr vom Institut für Neue Materialien der Universität des Saarlandes für die Bereitstellung der Siliciumcarbid-Suspension und die wertvollen Hinweise zur kolloidalen Stabilisierung der Partikel und Handhabung der Suspension. Frau R. Kort und Herrn Dr. E. Rhiel vom Institut für Chemie und Biologie des Meeres der Universität Oldenburg möchte ich ganz herzlich für die Ermöglichung der Kryo-REM Untersuchungen danken. Herrn Dr. M. Thommes der Quantachrome GmbH danke ich für die Quecksilber-Porosimetrie und Herrn Dr. R. Nitzsche von Malvern Instruments für die Zeta-Potential Messungen. Weiterer Dank gilt auch der Firma Clariant für die kostenlose Bereitstellung der Porenbildner.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders bei meiner Frau für die Unterstützung und für die Geduld, die sie während dieser Zeit aufgebracht hat, bedanken.

Holger von Both

Symbolverzeichnis

Indizes

Agg	Agglomerate
FK	Filterkuchen
ges	gesamt
GK	Grünkörper
max	Maximalwert
ref	Referenz
rel	relativ
th	theoretisch
v	volumenbezogen

Griechische Buchstaben

α -SiC	Alpha-Siliciumcarbid
δ	Scherwinkel
$\Delta\varepsilon_{i,rel}$	relative Porosität der Porenklasse
ΔL	lineare Trockenschwindung
Δp	Druckgefälle
ϵ	Permittivität des Dispergiermittels
ε	Porosität
ε_{FK}	Filterkuchen-Porosität

$\varepsilon_{\text{geschl}}$	geschlossene Porosität
ε_{ges}	Gesamtporosität
ε_{GK}	Grünkörper-Porosität
ε_i	dem Infiltrationsdruck des Quecksilbers entsprechende Porosität
$\varepsilon_{\text{offen}}$	offene Porosität
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_i$	innere Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_m$	makroskopische Schergeschwindigkeit
γ	Scherung
η	dynamische Viskosität
η_0	Fließgrenze
η_F	Viskosität des Fluids
η_{Matrix}	Viskosität der Matrixflüssigkeit
η_{rel}	relative Viskosität
η_{Susp}	Suspensionsviskosität
ρ	Dichte, spezifisches Gewicht
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Dichte des Wassers
ρ_{Paraffin}	Dichte des Paraffins
ρ_{roh}	Rohdichte
ρ_{th}	theoretische Dichte
σ	Oberflächenspannung des Quecksilbers
τ	Schubspannung
Θ	Mischungs- bzw. Volumenverhältnis
θ	Kontaktwinkel des Quecksilbers

χ	DEBYE-HÜCKEL-Länge
Υ	Tortuosität
ζ	Zeta-Potential

Lateinische Buchstaben

2D	zweidimensional
A	Anpassungsparameter
A	Fläche
A	HAMAKER Konstante
B	Erhöhungsfaktor, Shiftfaktor
B_{c_v}	Erhöhungsfaktor, Feststoff-Konzentrationseinfluss
B_{pH}	Erhöhungsfaktor, pH-Wert=Einfluss
B_4C	Borcarbid
BET	BRUNAUER, EMMETT und TELLER
C	Kohlenstoff, Petrolkoks
CO	Kohlenmonoxid
c_v	Volumenkonzentration des Feststoffes
$c_{v,Agg}$	Volumenanteil der Agglomerate
$c_{v,max}$	Grenz-Volumenkonzentration
d_{50}	mittlerer Durchmesser
D	Partikelabstand
D_1	mittlerer Durchmesser im Flaschenhals-Porenmodell
D_2	großer Durchmesser im Flaschenhals-Porenmodell
D_3	kleiner Durchmesser im Flaschenhals-Porenmodell
$D_{H,i}$	hydraulischer Durchmesser einer Porenklasse

D_H	hydraulischer Durchmesser
D_L	Durchmesser der groben Kugelfraktion
D_s	Durchmesser der feinen Kugelfraktion
D_e	effektiver Durchmesser der Kapillaren
$\overline{D_S}$	oberflächengemittelter Partikeldurchmesser
e	Elektronenladung
F	tangential angreifende Kraft
F_{vdW}	VAN DER WAALS Kraft
h	Plattendicke
h_{FK}	Höhe des Filterkuchens
H	Plattenabstand bzw. Scherspaltstärke
H_2O	Wasser
H_3O^+	Ionen im Wasser
HCl	Salzsäure
IEP	isoelektrischer Punkt
k_B	BOLTZMANN-Konstante
k_0	Formfaktor
k	Permeabilität
k_{FK}	Permeabilität des Filterkuchens
K	Konstante für die Breite der Partikel-Größenverteilung
KCl	Kaliumchlorid
Kryo-REM	kryogenes Raster-Elektronenmikroskop
L	Endmaß
L_0	Ausgangslänge

L_e	effektive Kanallänge
m_{Auftrieb}	Auftriebsgewichte
m_{Paraffin}	Masse der paraffinierten Proben
m_{trocken}	Trockengewicht
n	Anzahl der starren Platten
n_0	Konzentration der Gegenionen
OH^-	Ionen im Wasser
P	Packungsparameter
PD	Packungsdichte
PD_{Agg}	Packungsdichte zwischen den Agglomerate
PD_{ref}	Referenz-Packungsdichte der Partikel
$Q_3(x)$	Summenverteilung
R	Durchströmungs-Widerstand des Körpers
R	Partikelradius
R_A	Durchströmungs-Widerstand der Anlage
R_{FK}	Durchströmungs-Widerstand des Filterkuchens
Re	REYNOLDS-Zahl
RF	Restfeuchte
S	Oberfläche der Partikel
S_{BET}	spezifische Gas-Adsorptions-Oberfläche
S_O	spezifische Oberfläche
Si	Silicium
SiC	Siliciumcarbid
SiO	Siliciummonoxid

SiO_2	Quarzsand, Siliciumdioxid
T	Temperatur
t	Filtrationszeit
t_{\max}	Scherzeit
u	Geschwindigkeit
u_K	Fluidgeschwindigkeit in den Kapillarporen
\dot{V}	Volumenstrom
V	Volumen bzw. Partikelvolumen
V_0	Ausgangsvolumen
V_{eDS}	repulsives elektrisches Doppelschicht-Potential
$V_{\text{Feststoff}}$	Volumenanteil des Feststoffes
V_{F}	Filtratvolumen
$V_{\text{Packung,Agg}}$	Volumenanteil der agglomerierten Partikelpackung
$V_{\text{Packung,ref}}$	Volumenanteil der dispergierten Partikelpackung
V_{tot}	Totalpotential
V_{vdW}	attraktives VAN DER WAALS Potential
$V_{\text{Flüssigkeit}}$	Volumenanteil der Flüssigkeit
x	Volumenanteil der Platten bzw. Wegstrecke
x_{ref}	Referenz=Volumenanteil im Scherspalt
y	Wegstrecke
z	Wertigkeit der Ionen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Der Werkstoff Siliciumcarbid	3
2.2	Suspensionsstabilisierung (DLVO-Theorie)	5
2.3	Rheologie	10
2.4	Kuchenbildende Filtration	16
2.5	Phänomenologische Permeabilitätsmodelle	20
2.6	Partikel-Packungstheorie	22
2.7	Trocknung	24
3	Experimentelle Vorgehensweise	27
3.1	Suspensionseigenschaften	27
3.1.1	Elektrophoretische Beweglichkeit und Zeta-Potential	27
3.1.2	Rheometrie	28
3.2	Strukturanalyse	30
3.2.1	Kryo-REM Technik	30
3.2.2	Quantitative Bildanalyse	31
3.3	Druckfiltration	31
3.4	Trocknung	34
3.5	Werkstoff-Eigenschaften	34
3.5.1	Filterkuchen- und Grünkörper-Porosität	34
3.5.2	Poren-Größenverteilung	35

4	Materialien	36
4.1	Charakterisierung der Materialien	36
4.2	SiC-Basissuspension	39
4.2.1	Suspensionsbestandteile	39
4.2.2	Zeta-Potential und elektrostatische Beschichtung	39
4.2.3	Lagerung	41
5	Ergebnisse	42
5.1	Charakterisierung der Suspension	42
5.1.1	Suspensionsstruktur	42
5.1.2	Rheologie	52
5.2	Filtrationskinetik	57
5.3	Trocknungskinetik	60
5.4	Charakterisierung der Filterkuchen und Grünkörper	62
5.4.1	Filterkuchen-Struktur	63
5.4.2	Porosität	68
5.4.3	Permeabilität	71
5.4.4	Poren-Größenverteilung	73
6	Diskussion	78
6.1	Einfluss der Stabilisierung	78
6.2	Einfluss der Feststoff-Konzentration	93
6.3	Einfluss der porenbildenden Komponente	99
7	Zusammenfassung	104
	Literaturverzeichnis	a
	Lebenslauf	g
	Index	i

1 Einleitung

Kolloidale Formgebungsverfahren weisen, aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Beeinflussung der Materialzusammensetzung und damit der Materialeigenschaften, ein großes Potential für die Herstellung komplex geformter keramischer Bauteile auf. So können beispielsweise bei einer mehrkomponentigen Suspension deren Anteile während der Formgebung variiert und somit ein Gradient der Komponenteneigenschaften im Bauteil erreicht werden. Wenn eine der Komponenten thermisch oder chemisch entfernt werden kann, besteht die Möglichkeit, poröse Materialien mit definierten Porositäten und Porenformen herzustellen.

Die vorliegende Arbeit untersucht systematisch die verfahrenstechnischen und mikrostrukturellen Zusammenhänge für die Herstellung von funktional porösen Hochtemperatur-Bauteilen aus Siliciumcarbid, die mit Hilfe eines Druckfiltrations-Verfahrens hergestellt werden. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse dienen als Basis zu einer gezielten Einstellung der Materialeigenschaften für spezifische Anwendungsfelder, wie beispielsweise porositätsgradierte Wandmaterialien für Vorverdampfungs-Brennkammern in Gasturbinen oder Heißgas-Filterkerzen [1–4].

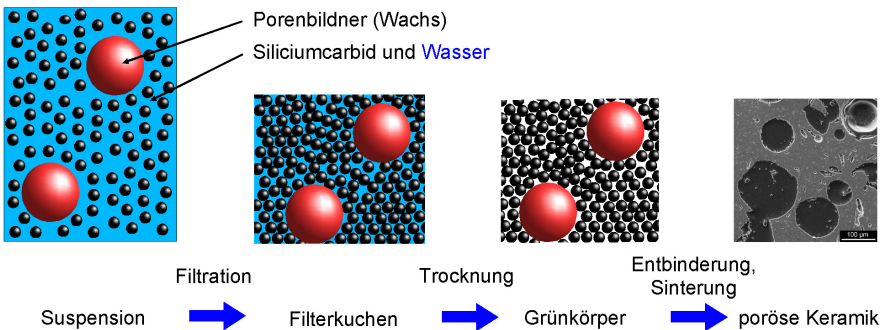


Abbildung 1.1: Prozesskette zur Herstellung von funktional porösen Keramiken.

Die Umsetzung des Verfahrens erfolgt, wie in Abbildung 1.1 skizziert, indem Porenbildner in Form von Wachspartikeln in eine wässrige, elektrostatisch stabilisier-

te Siliciumcarbid-Suspension [5] dispergiert werden. Hierbei legt das Volumenverhältnis von Keramik- zu Wachspartikeln die Porosität des gesinterten Werkstoffes fest. Die Form und Größe des Wachses bestimmt die Porenform und Porengröße und somit die Porenstruktur. Durch Druckfiltration der Suspension und anschließende Trocknung der Filterkuchen können Bauteile hergestellt werden. Nach thermischer Entfernung bzw. Entbinderung der Porenbildner und Sinterung der Werkstoffe erhält man die gewünschten funktional porösen Materialien mit definierter Porosität und Porenstruktur.

Durch systematische Variation der interpartikulären Wechselwirkungskräfte in Form einer pH-Wert-Änderung kann die Stabilisierung der SiC-Partikel in der Suspension kontrolliert werden. Die Auswirkungen einer Veränderung dieser Kräfte auf

- die Suspensionsstruktur,
- das rheologische Verhalten der Suspension,
- die Druckfiltration zu Bauteilen,
- die Filtrations- und Trocknungskinetik,
- die Filterkuchen- und Grünkörper-Struktur,
- sowie deren Materialeigenschaften

werden im Rahmen dieser Arbeit analysiert. Daneben wird der Einfluss der Feststoff-Konzentration sowie des Verhältnisses von Siliciumcarbid- zu Wachspartikeln auf die zuvor genannten Verfahrensschritte und Materialeigenschaften untersucht. Hierzu wurde eine Druckfiltrations-Anlage konzipiert und aufgebaut, mit deren Hilfe die Filtrationskinetik ermittelt werden kann. Zudem werden neue Methoden zur Visualisierung und quantitativen Analyse der Suspensions- und Filterkuchen-Struktur vorgestellt.

2 Grundlagen

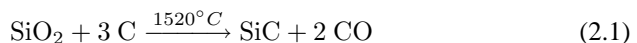
Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Verarbeitung und Druckfiltration von wässrigen Siliciumcarbid-Suspensionen sind die Kenntnisse der nachfolgend beschriebenen physikalischen und verfahrenstechnischen Grundlagen wichtig. Daher wird auf die möglichen interpartikulären Wechselwirkungskräfte und die Stabilisierungsmechanismen von Partikeln in einer Suspension sowie die Grundbegriffe und Modellvorstellungen der Suspensionsrheologie eingegangen. Um Aufschluss über den Verlauf der Filtration und die Struktur des resultierenden Filterkuchens zu erhalten, wird die kuchenbildende Filtration erläutert. Daneben werden mögliche Gründe für die Abweichung von der idealisierten Filtrationskinetik beschrieben. Zur Korrelation der Partikelanordnung im Festkörper mit ermittelten Materialeigenschaften, wie Porosität und Porendurchmesser werden phänomenologische Permeabilitätsmodelle vorgestellt. Abschließend werden Charakteristika der Trocknung und deren Auswirkungen auf das Schwindungsverhalten der Filterkuchen aufgezeigt.

2.1 Der Werkstoff Siliciumcarbid

Als Ausgangsmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dient eine wässrige, elektrostatisch stabilisierte Siliciumcarbid-Suspension (SiC) [5, 6]. In diesem Kapitel werden die Charakteristika des Werkstoffes SiC, sowie die Gründe für die Wahl der Sinteradditive Bor und Kohlenstoff erläutert.

Herstellung und Charakteristika

Siliciumcarbid kommt als natürlicher Rohstoff in der Natur nur in geringen Mengen vor und wird großtechnisch über den *Acheson-Prozess* hergestellt [7]. Hierbei reagiert Petrolkoks (C) mit Quarzsand (SiO₂) entsprechend Gl. 2.1 bei 1520 °C zu Siliciumcarbid (SiC) und Kohlenmonoxid (CO).



Nach der Herstellung liegt das SiC in Form von großen Aggregaten vor, die mechanisch zerkleinert und anschließend gemahlen werden. Verunreinigungen aus den Edukten sowie aus dem Verschleiß und der Korrosion der während des Prozesses eingesetzten Anlagen müssen in mehreren Reinigungsschritten (Waschen mit Flusssäure, heißer Salz-, Kali- oder Natronlauge) entfernt werden, bevor ein Pulver vorliegt, das für die Herstellung von technischer Keramik geeignet ist [8].

Siliciumcarbid zeichnet sich aufgrund der starken kovalenten Bindung zwischen den Silicium- und Kohlenstoffatomen durch eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit aus [9]. Daneben besitzt SiC eine hohe chemische Beständigkeit, ausgezeichnete Hochtemperatur-Eigenschaften, eine gute thermische Leitfähigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul [10]. Diese Eigenschaften machen SiC zu einem prädestinierten Werkstoff für Hochtemperatur-Anwendungen, wie z. B. funktional porösen Gasturbinen-Brennkammerwänden [1–4] oder Heißgas-Filterkerzen.

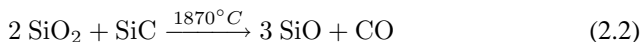
Die drucklose Sinterung von SiC zu solchen Bauteilen ist jedoch aufgrund der niedrigen Sinteraktivität des kovalent gebundenen Werkstoffes nur in Anwesenheit von *Sinteradditiven* möglich. Als optimiertes Additivsystem wurde *Bor* und *Kohlenstoff* [5] ausgewählt, auf deren Wirkungsweise im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird.

Wirkungsweise der Sinteradditive

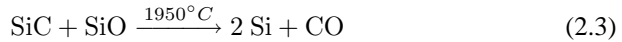
Eine drucklose Sinterung von SiC ist nur möglich, wenn die Partikeloberflächen eine hohe Reinheit besitzen. Dies bedeutet, dass Verunreinigungen, wie sie beim Acheson-SiC in Form einer SiO₂-Schicht auf der Pulveroberfläche vorliegen, vor der Sinterung entfernt werden müssen. Hierdurch wird die Oberflächenenergie der Partikel erhöht und ihre Reaktivität gesteigert [5, 11, 12].

Sinteradditiv Kohlenstoff

Zum Abbau der SiO₂-Schicht ist dem SiC in der Suspension, entsprechend dem SiO₂-Gehalt der SiC-Ausgangspulver, Kohlenstoff in Form von nanoskaligem Ruß zuzusetzen. Dieser reduziert gemäß Gl. 2.1 oberhalb von 1520 °C die SiO₂-Schicht. Zusätzlich werden durch die Anwesenheit des Kohlenstoffes die im folgenden beschriebenen zwei Reaktionen unterbunden, welche die Sinterung nachhaltig beeinträchtigen können. Bei Temperaturen oberhalb von 1870 °C [13] kann das SiC nach Gl. 2.2 mit der SiO₂-Schicht zu gasförmigen Siliciummonoxid (SiO) und Kohlenmonoxid (CO) reagieren.



Das entstehende SiO ist flüchtig und kann gemäß Gl. 2.3 in Anwesenheit von Kohlenstoff oberhalb von 1950 °C [13] eine Zersetzung des SiC zu elementarem Silicium und Kohlenmonoxid bewirken, wodurch die Sinterung behindert wird.



Kohlenstoff weist eine geringe Beweglichkeit [5, 14] bei Temperaturen weit unterhalb der Sintertemperatur von ca. 2150 °C auf. Daher ergibt sich die Notwendigkeit ihn möglichst fein verteilt auf der Oberfläche der SiC-Partikel (also auf der SiO₂-Schicht) zu platzieren und so die Voraussetzungen für eine Festphasen-Sinterung zu schaffen. Dies kann in einer wässrigen Suspension realisiert werden, indem man negativ geladene SiC-Partikel mit positiv geladenem, nanoskaligem Ruß elektrostatisch beschichtet (vgl. Kap 2.2 und Abb. 4.3).

Sinteradditiv Bor

Für die Wirkungsweise des Sinteradditives Bor existieren nach [5, 13, 15] verschiedene Theorien. Bor hat eine maximale Löslichkeit von ca. 0,4 Masse-% im SiC-Gitter und fördert die Diffusion von Silicium und Kohlenstoff. Wahrscheinlich ist, dass Bor im SiC die Gitterplätze beider Elemente einnimmt, damit die Leerstellenkonzentration erhöht und so die Aktivierungsenergie für die Volumen- und Korngrenzendiffusion herabsetzt. Bor besitzt weit unterhalb der Sintertemperatur eine hohe Mobilität, so dass es nicht notwendig ist es in unmittelbarer Nähe der SiC-Partikel zu platzieren. Eine homogene Einbringung dieses Additives in die Suspension in Form von Borcarbid (B₄C) ist ausreichend.

Zur Erläuterung der möglichen Wechselwirkungen zwischen den SiC-Partikeln und deren Sinteradditiven in einer Suspension wird im Weiteren auf die Suspensionsstabilisierung und die dazu notwendigen interpartikulären Kräfte eingegangen.

2.2 Suspensionsstabilisierung (DLVO-Theorie)

Die Stabilisierung von kolloidalen Partikeln in einer Suspension geschieht, indem die Partikel durch abstoßende Kräfte auf Distanz gehalten werden. Als Mechanismus dient hierbei entweder die *elektrostatische* oder die *sterische Stabilisierung* [16–19].

In *polaren* (i. allg. wässrigen) Medien können die Partikel in der Suspension *elektrostatisch* stabilisiert werden, da an der Oberfläche der Teilchen Ladungen vorhanden sind. Diese Oberflächenladungen werden durch Gegenionen kompensiert,

die nicht direkt auf der Oberfläche sitzen sondern eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen herum bilden. Die Abstoßung zwischen diesen diffusen Ionenschichten stabilisiert somit die Suspension. Da zwischen den Partikeln auch attraktive VAN DER WAALS Kräfte wirken, können Suspensionen unter bestimmten Bedingungen instabil werden. Die *DLVO-Theorie* beschreibt hierbei den Einfluss dieser abstoßenden und anziehenden Kräfte auf die Stabilität der Suspension [20–22].

In *unpolaren* (i. allg. organischen) und auch *polaren* Medien können die Partikel *sterisch* stabilisiert werden. Hierbei werden Makromoleküle durch Adsorption oder kovalente Bindungen an die Oberfläche der Partikel angeheftet [16–19]. Somit können sich die Hüllen der Partikel nicht wesentlich ineinander verschieben, so dass die Partikel separiert bleiben und die Suspension stabilisiert ist. Wenn die sterische Stabilisierung in polaren Medien angewendet wird, kommt es meist zu einer überlagerten *Elektrostatik*, so dass dann von *Elektrosterik* gesprochen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die SiC-Partikel in der wässrigen Suspension über den pH-Wert elektrostatisch stabilisiert. Im folgenden wird daher auf diesen Stabilisierungsmechanismus detailliert eingegangen.

Oberflächen-Ladung und elektrische Doppelschicht

In polaren Medien entstehen durch *Assoziation* und *Dissoziation* von Oberflächen-Hydroxylgruppen H_3O^+ - und OH^- -Ionen an der Partikel-Oberfläche. Somit wird durch den pH-Wert die Ionen-Ladungsdichte in der Suspension direkt beeinflusst. Im sauren Bereich ist die Ladung durch einen Überschuss von Protonen positiv. Mit steigendem pH-Wert nimmt deren Ladungsdichte ab, wird bei einem bestimmten pH-Wert gleich null und dann negativ. Der pH-Wert, an dem Ladungsneutralität herrscht, wird dabei als *isoelektrischer Punkt* (IEP) bezeichnet.

Das in Abbildung 2.1 skizzierte Modell von STERN stellt eine Weiterentwicklung des GOUY-CHAPMAN-Modells dar [17–19, 23, 24] und zeigt die Ladungssituation bzw. den Aufbau der Ladungsschichten um eine Partikel. Die Ladungen an der Partikel-Oberfläche werden demnach durch Gegenionen (sog. counter-ions) kompensiert und bilden die *elektrische Doppelschicht*. An der geladenen Partikel-Oberfläche sind somit Ionen mit einer der Partikelladung entgegengesetzten Ladung adsorbiert. Sie bilden die innere HELMHOLTZ-Schicht, an die sich die äußere HELMHOLTZ-Schicht anschließt, deren Ladung wiederum der des Partikels entspricht. Beide Schichten werden zusammen als starre STERN-Schicht bezeichnet, an die sich eine weitreichende diffuse Schicht anschließt. Durch die BROWN'sche Molekularbewegung bedingt, liegt in dieser Schicht eine diffuse Verteilung der wechselseitigen Ladungen vor, deren Ladungsstärke mit steigendem Abstand abnimmt.

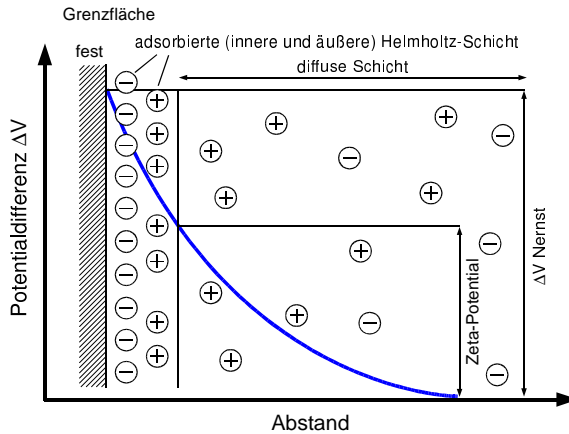


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der elektrischen Doppelschicht [25].

Ein Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht und damit der kolloidalen Stabilität der Suspension stellt die DEBYE-HÜCKEL-Länge $1/\chi$ dar, die nach Gl. 2.4 berechnet werden kann [17, 18].

$$\chi = \sqrt{\frac{8 \pi n_0 e^2 z^2}{\epsilon k_B T}} \quad (2.4)$$

Die Doppelschicht-Dicke wird über die Gegenionen-Konzentration n_0 , die Wertigkeit z , die Permittivität ϵ des Dispergiermittels und die absolute Temperatur T direkt beeinflusst. Die BOLTZMANN-Konstante k_B und die Elektronenladung e gehen ebenso in die Berechnung mit ein.

Zeta-Potential

Eine direkte Messung der Potentialdifferenz zwischen der Partikel-Oberfläche und der neutralen Zone zur Bestimmung der elektrischen Doppelschicht-Dicke (vgl. Abb. 2.1) ist nicht möglich. Das Potential der diffusen Schicht, das *Zeta-Potential* ζ , kann jedoch aus der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel bestimmt werden [17, 23]. Somit besteht die Möglichkeit, Zeta-Potentialmessungen heranzuziehen, um Aufschluss über die Dicke der elektrischen Doppelschicht und damit ein Maß für die *repulsiven* Kräfte zwischen den Partikeln in einer Suspension zu erhalten.

Attraktive VAN DER WAALS Kraft

Die *attraktive* VAN DER WAALS Kraft F_{vdW} zwischen zwei gleich großen, kugelförmigen Partikeln mit dem Radius R und dem Abstand D kann nach Gl. 2.5 bestimmt werden.

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A R}{12 D^2} \quad (2.5)$$

Die materialabhängige HAMAKER Konstante A ist in [26] tabelliert und kann nach [16, 26, 27] berechnet werden. Somit hängt diese Kraft nach Gl. 2.5 quadratisch vom Partikelabstand sowie linear von der Partikelgröße und der HAMAKER Konstante ab.

DLVO-Theorie und Stabilität von Suspensionen

DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK [20–22] führten in der nach ihnen benannten *DLVO-Theorie* die zuvor genannten interpartikulären Kräfte zur Beurteilung der kolloidalen Stabilität von Suspensionen zusammen. Die DLVO-Theorie basiert hierbei auf der Annahme, dass die Kräfte zwischen den Partikeln in einem polaren Medium durch die Addition des repulsiven elektrischen Doppelschicht-Potentials V_{eDS} und des attraktiven VAN DER WAALS Potentials V_{vdW} gegeben sind und somit das resultierende Totalpotential V_{tot} nach Gl. 2.6 ergeben.

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{eDS}} + V_{\text{vdW}} \quad (2.6)$$

Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch die typischen Kurvenverläufe des resultierenden Totalpotentials, das entstehen kann, wenn zwischen zwei Oberflächen oder kolloidalen Partikeln diese beiden Kräfte in Wechselwirkung treten.

In Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der Oberflächen-Ladungsdichte bzw. dem Oberflächen-Potential können nach [19, 21] folgende Abhängigkeiten der Totalpotentialkurve eintreten:

1. Für ein hohes elektrisches Doppelschicht-Potential V_{eDS} und eine niedrige Elektrolytkonzentration (i. allg. eine große DEBYE-HÜCKEL-Länge nach Gl. 2.4) liegt eine starke und weitreichende Abstoßung der Partikel in der Suspension vor. Somit ergibt sich ein *primäres Maximum* (eine Energiebarriere) üblicherweise in einem Abstand von 1 bis 4 nm.

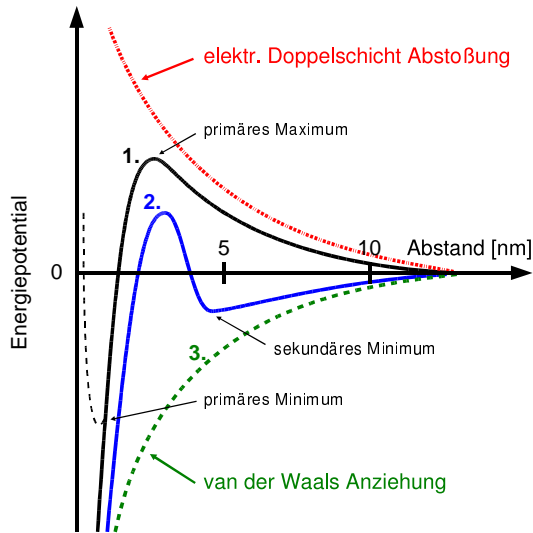


Abbildung 2.2: Überlagerung der elektrostatischen Abstoßung und der VAN DER WAALS-Anziehung zur Totalpotentialkurve.

2. Für eine höhere Elektrolytkonzentration bildet sich gewöhnlich ein signifikantes *sekundäres Minimum* bei größeren Abständen als 4 nm aus. Das tiefere *primäre Minimum* befindet sich in der Nähe des Partikelkontaktes und wird durch die BORN'sche Abstoßung [17, 19] hervorgerufen. Partikel, die sich in diesem Minimum befinden, agglomerieren und können auch durch Einbringen von hoher kinetischer Energie nicht über die Energiebarriere befördert und somit redispergiert werden. Im sekundären Minimum befindliche Partikel sind weich agglomeriert und können durch Einbringen von kinetischer Energie dispergiert werden. Somit werden diese agglomerierten Suspensionen als *kinetisch stabil* bezeichnet [19].
3. Wenn keine abstoßenden Oberflächen-Ladungen vorhanden sind, wirkt die reine VAN DER WAALS-Anziehung, so dass die Partikel irreversibel agglomerieren.

Somit ist nach der DLVO-Theorie festzuhalten, dass sich mit steigender Elektrolytkonzentration und abnehmendem Oberflächen-Potential zum einen das primäre Maximum reduziert und zum anderen sich ein sekundäres Minimum ausbildet.

2.3 Rheologie

In diesem Kapitel werden die rheologischen Grundbegriffe der Scherbeanspruchung sowie deren theoretische Grundlagen vorgestellt, die notwendig sind, um die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen zu diskutieren. Darauf aufbauend wird das Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit zur Modellierung der suspensionsrheologischen Eigenschaften erläutert. Daneben werden Strukturmodelle aufgezeigt, die eine Korrelation zwischen „innerer“ Suspensionsstruktur und der Rheologie ermöglichen.

Grundbegriffe der Rheologie

Zur Definition der rheologischen Größen Schubspannung τ , Scherung γ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ wird ein homogenes Medium zwischen zwei unendlich ausgedehnten planparallelen Platten einer scherenden Beanspruchung unterworfen. Dabei wirkt, wie in Abb. 2.3 skizziert, eine tangential angreifende Kraft F auf die obere Platte ein, so dass sich diese mit der konstanten Geschwindigkeit u bewegt. Die untere Platte sei fest eingespannt und in Ruhe.

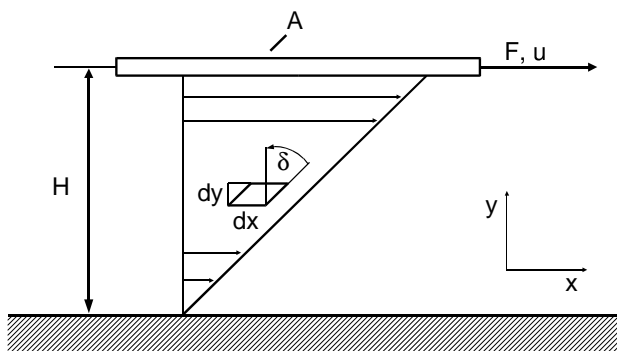


Abbildung 2.3: Definition der Grundgrößen im idealisierten Scherspalt.

Gilt die Haftbedingung als erfüllt, stellen sich durch diese Scherbeanspruchung folgende Größen mit der Fläche A , der Wegstrecke x und y , dem Plattenabstand H und dem Scherwinkel δ ein [28, 29].

$$\text{Schubspannung: } \tau = \frac{F}{A} \quad (2.7)$$

$$\text{Scherung: } \gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \delta \quad (2.8)$$

$$\text{Scherungsgeschwindigkeit: } \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{H} \quad (2.9)$$

Bei Flüssigkeiten ist die Schubspannung mit der Scherungsgeschwindigkeit über die *dynamische Viskosität* η verknüpft, die häufig zur Beschreibung des Fließverhaltens herangezogen wird. Die Viskosität ist definiert als Quotient aus Schubspannung und Scherungsgeschwindigkeit, vgl. Gl. 2.10.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (2.10)$$

Viskositätsfunktionen

Das NEWTON'sche Fluid weist unabhängig von der Scherungsgeschwindigkeit eine konstante Viskosität auf und stellt damit einen Spezialfall dar. Bei nicht NEWTON'schen Fluiden hingegen ist die Viskosität von der Scherungsgeschwindigkeit abhängig und kann die in Abb. 2.4 dargestellten Zusammenhänge aufweisen [30].

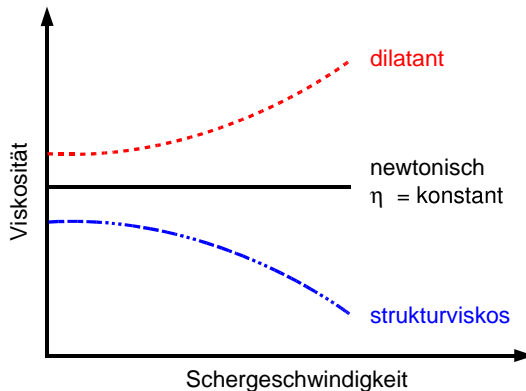


Abbildung 2.4: Verlauf der stationären Viskositätskurven bei unterschiedlichem Materialverhalten.

Häufig wird der Begriff *strukturviskos* mit *thixotrop* verwechselt, da beide mit einer Viskositätserniedrigung verbunden sind. Strukturviskoses Materialverhalten bedeutet eine Abnahme der stationären Viskosität mit der Schergeschwindigkeit, während Thixotropie deren Abnahme mit der Zeit bedeutet. Unter dem selten vorkommenden Materialverhalten der *Rheopexie* bzw. *Anti-Thixotropie* versteht man hingegen eine Zunahme der Viskosität mit der Zeit. *Dilatantes* Verhalten liegt vor, wenn die Viskosität mit der Schergeschwindigkeit zunimmt.

Modellvorstellungen der Suspensionsrheologie

Suspensionen sind definiert als Fest-Flüssig-Gemische, bei denen feste Partikel in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Flüssigkeit bildet dabei die *kontinuierliche Phase* (Matrixflüssigkeit oder Dispersionsmittel) und die festen, unlöslichen Partikel die *diskontinuierliche* bzw. *disperse Phase*. Falls die Abmessungen der dispersen Phase zwischen 1 nm und 10 μm liegen, wird von *kolloidalen* Systemen gesprochen [27, 30].

In der *Suspensionsrheologie* werden die Fließeigenschaften durch die Matrixflüssigkeit und vor allem durch die darin dispergierten Partikel beeinflusst. Daher ist es üblich, das Fließverhalten in Form der relativen Viskosität η_{rel} , als Quotient der Suspensionsviskosität η_{SUSP} zu der der reinen Matrixflüssigkeit η_{Matrix} nach Gl. 2.11 zu definieren [30].

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{SUSP}}}{\eta_{\text{Matrix}}} \quad (2.11)$$

Die relative Viskosität η_{rel} einer Suspension ist allgemein abhängig von

- der Volumenkonzentration der festen, dispersen Phase,
- der Partikelform,
- der Partikel-Größenverteilung,
- der Schergeschwindigkeit und damit den hydrodynamischen Kräften,
- den interpartikulären Kräften, sowie von
- den Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Flüssigkeit.

Verschiedene Autoren [29, 30] geben – teils theoretisch hergeleitete, teils empirisch ermittelte – Beziehungen für die relative Viskosität an. Beispielhaft werden in

Tabelle 2.1 vier Beziehungen aufgeführt, die zur Berechnung der relativen Viskosität auf Suspensionseigenschaften zurückgreifen, wie die Volumenkonzentration des Feststoffes c_v , die Grenz-Volumenkonzentration $c_{v,\max}$, einen maximalen Packungsparameter P und einen Anpassungsparameter A .

Tabelle 2.1: Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität.

Autor	(Datum)	relative Viskosität
Einstein	(1906)	$\eta_{\text{rel}} = 1 + 2,5 c_v$
Eilers	(1941)	$\eta_{\text{rel}} = \left(1 + \frac{A c_v}{1 - \frac{c_v}{c_{v,\max}}}\right)^2$
Mooney	(1951)	$\eta_{\text{rel}} = \exp\left(\frac{A c_v}{1 - \frac{c_v}{c_{v,\max}}}\right)$
Krieger, Dougherty	(1959)	$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{c_v}{P}\right)^{P(\eta)}}$

Diese Gleichungen werden in der Praxis als Anpassungsfunktionen benutzt, unabhängig davon, ob die in ihnen enthaltenen Parameter bekannt sind oder als reine Anpassungsparameter eingeführt werden. Keine dieser Beziehungen berücksichtigt allerdings die interpartikulären Kräfte oder mehrkomponentige Suspensionen.

Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit

Bei Suspensionen sind die Schubspannungen und damit auch die Viskositäten gegenüber den entsprechenden Fließkurven der reinen Matrixflüssigkeit zu höheren Werten hin verschoben. Diese Vorgänge im Inneren der Suspension können durch das in Abb. 2.5 skizzierte Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit beschrieben werden [30].

Zur Simulation des Schervorganges einer Suspension werden in diesem Modell n starre Platten der Dicke h mit dem Volumenanteil x im Scherspalt der Dicke H gleichmäßig verteilt und mit der makroskopischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_m$ (vgl. Gl. 2.12) geschert. Die Spaltweite für die reine Matrixflüssigkeit ist demnach

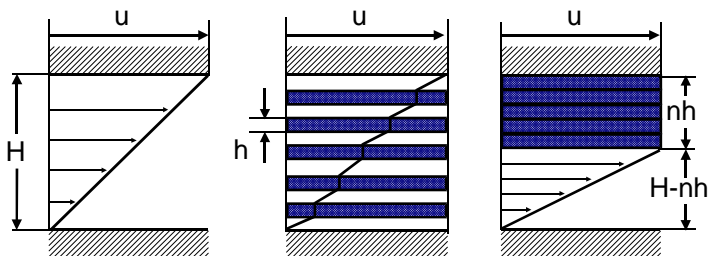


Abbildung 2.5: Modell zum Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit.

um den Wert $n \cdot h$ verringert, was zu einer Erhöhung der inneren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_i$ zwischen den starren Platten führt (vgl. Gl. 2.13). Die durch die starren Partikel bedingte relative Erhöhung der inneren gegenüber der makroskopischen Schergeschwindigkeit wird als Erhöhungsfaktor B bezeichnet (vgl. Gl.2.14).

$$\dot{\gamma}_m = \frac{u}{H} \quad (2.12)$$

$$\dot{\gamma}_i = \frac{u}{H - nh} = \frac{u}{H(1 - x)} \quad (2.13)$$

$$B = \frac{\dot{\gamma}_i}{\dot{\gamma}_m} = \frac{1}{1 - x} > 1 \quad (2.14)$$

Dieser Erhöhungsfaktor B kann nicht berechnet, sondern muss, wie in Abb. 2.6 ersichtlich, experimentell bestimmt werden. Nach [30] ist er im Bereich dominierender hydrodynamischer Kräfte unabhängig von der Schubspannung und bei gleichem Füllstoff nur eine Funktion der Volumenkonzentration c_v des Feststoffes. Wenn Partikel-Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, ist B zudem unabhängig von der Schubspannung τ und der Partikelgröße.

Somit ermöglicht dieser Modellansatz die Reduzierung der Fließkurven von verschiedenen Suspensionen auf eine *Masterkurve* (Fließkurve der Matrixflüssigkeit mit $c_v = 0$ Vol.-%).

Modellvorstellung zum Einfluss der „inneren“ Suspensionsstruktur

Nach [31, 32] stehen die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen in direktem Zusammenhang mit deren „innerer“ Struktur. Bei starker hydrodynamischer

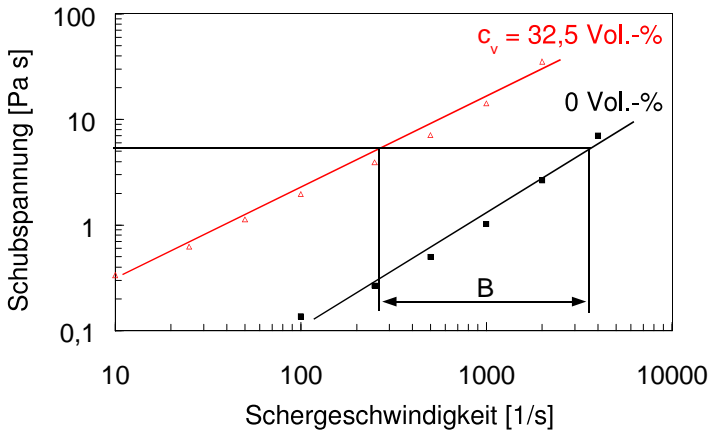


Abbildung 2.6: Experimentelle Bestimmung des Erhöhungsfaktors.

scher Beanspruchung (hohen Schergeschwindigkeiten) sowie bei niedriger Feststoff-Konzentration dominieren die hydrodynamischen Kräfte und damit die rheologischen Eigenschaften der fluiden Phase. Bei geringer hydrodynamischer Beanspruchung bzw. hoher Konzentration der Partikel beeinflussen hingegen die interpartikulären Kräfte der dispersen Phase das Fließverhalten. Die Partikel-Wechselwirkungen (vgl. Kap 2.2) bedingen eine „innere“ Struktur, die im weiteren als *Suspensionsstruktur* bezeichnet wird und in hohem Maße die Rheologie der Suspension bestimmt. Der Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Struktur der Suspension ist nach [31, 32] in Abb. 2.7 schematisch dargestellt.

Liegen *geringe* Schergeschwindigkeiten vor, kann für Suspensionen mit hoher Feststoff-Beladung und ausgeprägten Partikel-Wechselwirkungen eine festkörperartige innere Struktur (Gerüst, Netzwerk) existieren, die zur Ausbildung einer Fließgrenze η_0 führt. Diese Fließgrenze steht demnach in direktem funktionalem Zusammenhang mit der Partikelgröße, der Partikelform, der Partikel-Größenverteilung und dem Feststoff-Anteil der dispersen Phase.

Bei Erhöhung der Schergeschwindigkeit steigt der Einfluss der hydrodynamischen Kräfte auf die Strukturierung der Suspension. Wird eine kritische Geschwindigkeit überschritten, bilden sich anisotrope Strukturen aus, welche aufgrund ihres erniedrigten Strömungswiderstandes eine Viskositätserniedrigung und damit strukturviskoses und thixotropes Verhalten bewirken.

Liegen *extrem hohe* Schergeschwindigkeiten vor, können diese scherinduzierten

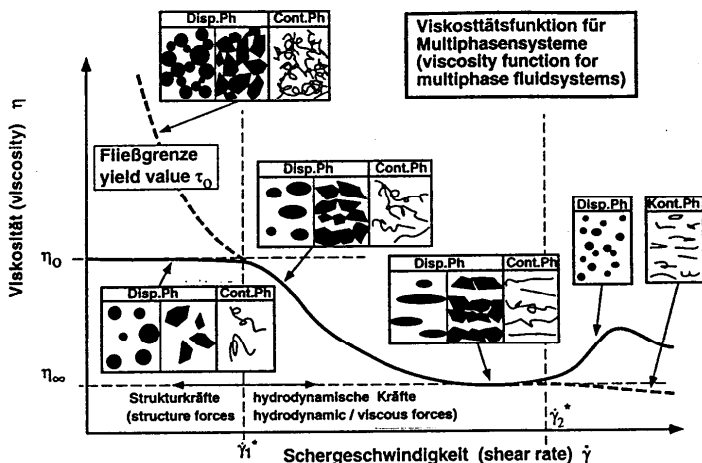


Abbildung 2.7: Zusammenhang Suspensionsstruktur – Rheologie [32].

Strukturen, z. B. durch leichte Strömungsstörungen initiiert, kollabieren, so dass ein mehr oder weniger stark ausgeprägter isotroper Zustand der Suspensionsstruktur erreicht wird. Diese Strukturänderung bzw. der Wiederaufbau von Strukturen äußert sich im Fließverhalten als Dilatanz- bzw. Rheopexieeffekt.

2.4 Kuchenbildende Filtration

Zum Verständnis der Prinzipien der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Druckfiltration von SiC-Suspensionen werden im folgenden Kapitel die Grundlagen und Mechanismen der *kuchenbildenden Filtration* erläutert. Hierbei wird auf die Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von *homogenen, inkompressiblen* sowie *kompressiblen* Filterkuchen eingegangen. Die dargestellte Filtrationskinetik ermöglicht eine Charakterisierung des Filtrationsverhaltens und eine Bestimmung der Permeabilität, welche in phänomenologischen Modellen verwendet wird, um Aufschluss über die Filterkuchen-Struktur zu erhalten.

Bei der kuchenbildenden Filtration werden die Partikel einer Suspension durch ein Filtermedium (Sintermetall-Filter, Tuch, usw.) zurückgehalten und an dessen Oberfläche abgelagert. Es bildet sich ein Filterkuchen ansteigender Dicke, der so dann für die restlichen Partikel der Suspension als Filter- bzw. Sperrschicht wirkt.

Das Filtermedium an sich leitet dabei also lediglich die Kuchenbildung ein und trägt den Kuchen. Falls unterschiedlich große Partikel in der Suspension vorliegen, ist eine überlagerte Tiefenfiltration möglich [33, 34].

Grundlagen der kuchenbildenden Filtration

Wird ein poröser Körper von einem Fluid *laminar* durchströmt, kann mit dem Gesetz von DARCY der Volumenstrom \dot{V} nach Gl. 2.15 berechnet werden [34, 35]. Hierbei stellt A die durchströmte Fläche, Δp das anliegende Druckgefälle, η_F die dynamische Viskosität des Fluids und R den Durchströmungs-Widerstand des Körpers dar.

$$\dot{V} = \frac{A \Delta p}{\eta_F R} \quad (2.15)$$

Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung 2.15 sind

- eine laminare Durchströmung,
- ein inkompressibles Fluid,
- ein inkompressibler poröser Körper und
- eine Vernachlässigung von Schwerkraft und anderen Massenkraften.

Der Gesamt-Durchströmungs-Widerstand R ergibt sich nach [33, 34] aus der Addition der Widerstände von Filtermittel bzw. Anlage R_A und Filterkuchen R_{FK} nach Gl. 2.16, wobei der Kuchenwiderstand als Funktion seiner Höhe h_{FK} und Permeabilität k_{FK} nach Gl. 2.17 ausgedrückt werden kann. In der Literatur [33] wird eine Berechnung der beiden Widerstände nicht empfohlen, sondern eine experimentelle Ermittlung bevorzugt.

$$R = R_A + R_{FK} \quad (2.16)$$

$$R = R_A + \frac{1}{k_{FK}} \cdot h_{FK} \quad (2.17)$$

Die Permeabilität ist eine Grundgröße zur Charakterisierung eines Filterkuchens und abhängig von der Porosität und der Struktur sowie von der Verteilung, Form und Oberflächen-Beschaffenheit des jeweiligen Partikelkollektives.

Differentialgleichung der kuchenbildenden Filtration

Zur theoretischen Betrachtung der kuchenbildenden Filtration kann die DARCY Gleichung 2.15 modifiziert werden, wenn folgende Voraussetzungen während der Filtration erfüllt sind [33, 34]:

- keine Änderung der Zusammensetzung der Suspension,
- keine chemischen Reaktionen,
- keine Sedimentation der Partikel,
- zeitlich und örtlich konstante Filterkuchen-Porosität (inkompressibel).

Die momentane Filterkuchenhöhe h_{FK} ergibt sich dann aus einer Mengenbilanz mit dem Filtratvolumen V_{F} , der Filterkuchen-Porosität ε_{FK} und der Volumenkonzentration des Feststoffes c_{v} nach Gl. 2.18.

$$h_{\text{FK}} = \frac{c_{\text{v}}}{1 - \varepsilon_{\text{FK}} - c_{\text{v}}} \cdot \frac{V_{\text{F}}}{A} \quad (2.18)$$

Wird diese Abhängigkeit der Kuchenhöhe in das Gesetz von DARCY eingesetzt, ergibt sich mit der Filtrationszeit t die in Gl. 2.19 dargestellte *Differentialgleichung* der kuchenbildenden Filtration.

$$\frac{dV_{\text{F}}}{dt} = \frac{A \Delta p}{\eta_{\text{F}} \left(R_{\text{A}} + \frac{c_{\text{v}}}{1 - \varepsilon_{\text{FK}} - c_{\text{v}}} \cdot \frac{V_{\text{F}}}{k_{\text{FK}} A} \right)} \quad (2.19)$$

Eine Integration dieser Differentialgleichung bei konstanter Druckdifferenz Δp und Separation nach (t/V_{F}) ergibt die Geradengleichung 2.20.

$$\frac{t}{V_{\text{F}}} = \frac{\eta_{\text{F}}}{\Delta p A} \cdot R_{\text{A}} + \frac{c_{\text{v}}}{1 - \varepsilon_{\text{FK}} - c_{\text{v}}} \cdot \frac{\eta_{\text{F}}}{2 \Delta p k_{\text{FK}} A^2} \cdot V_{\text{F}} \quad (2.20)$$

Die integrierte Differentialgleichung wird zur Diskussion des Filtrationsverhaltens und Analyse der Filtrationskinetik herangezogen. Zudem kann aus dem Ordinatenabschnitt der Filtrationswiderstand der Anlage R_{A} und aus der Geradensteigung die Permeabilität des Filterkuchens k_{FK} bestimmt werden.

Reale Filtrationsvorgänge weichen in der Regel von dem zuvor beschriebenen idealisierten Fall der reinen kuchenbildenden Filtration zu inkompressiblen Filterkuchen ab. Daher werden die möglichen Auswirkungen dieser Abweichungen auf die Kinetik der Filtration nachfolgend diskutiert.

Interpretation der integrierten Differentialgleichung der kuchenbildenden Filtration

Trägt man die Messwerte der Filtration in der Form (t/V_{F}) über (V_{F}) auf (vgl. Gl. 2.20), erhält man oft keine Geraden sondern, wie in Abb. 2.8 ersichtlich, davon abweichende Kurven [33, 34, 36, 37].

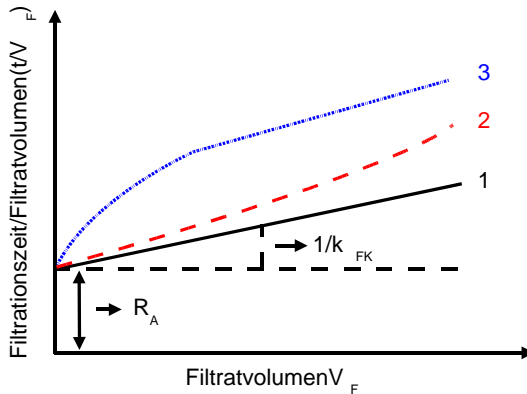


Abbildung 2.8: Filtrationskinetik: (t/V_F) über (V_F) Auftragung.

Hierbei sind drei unterschiedliche Charakteristika der *Filtrationskennlinie* möglich:

1. Die Filtrationskennlinie entspricht einer Geraden, so dass alle Voraussetzungen der kuchenbildenden Filtration erfüllt sind.
2. Eine stetig zunehmende Steigung der Filtrationskennlinie kann prinzipiell drei unterschiedliche Ursachen haben:
 - a) Einen *kompressiblen* Filterkuchen, der am Anfang der Filtration einen noch geringen Filtrationswiderstand aufweist, jedoch mit zunehmender Dicke zum Filtermedium hin komprimiert wird. Die Struktur des Filterkuchens ändert sich somit während der Filtration. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei feinkörnigen oder verformbaren Partikeln, hohen Feststoff-Konzentrationen und hohen Filtrationsdrücken.
 - b) Eine *Tiefenfiltration* von Feinstpartikeln innerhalb des Kuchens. Dieser Effekt findet insbesondere statt, wenn der Feststoff keine gleichmäßige Partikel-Größenverteilung aufweist.
 - c) Eine *Sedimentation* der Partikel, so dass am Anfang eine hohe, dann abnehmende Permeabilität des Filterkuchens vorliegt.
3. Verläuft die Filtrationskennlinie anfangs kurvenförmig mit *abnehmender* Steigung und geht dann in eine Gerade über, so liegt als wahrscheinliche Ursache eine teilweise Verstopfung des Filtermediums am Anfang der Filtration vor.

2.5 Phänomenologische Permeabilitätsmodelle

Das folgende Kapitel befasst sich mit phänomenologischen Modellen zur Berechnung der Permeabilität aus Materialkennwerten, wie z. B. der Porosität und dem Partikeldurchmesser, um Aufschluss über die Partikelanordnung im Filterkuchen zu erhalten. Bei Filtrationsvorgängen von realen Partikelkollektiven ist es schwierig zu beurteilen, ob es sich um eine Umströmung der Partikel oder eine Durchströmung der Porenkanäle eines Partikelbettes handelt, so dass hier auf beide Modellfälle eingegangen wird. Eine detaillierte Beschreibung verschiedener Modelle liegt in [38–40] vor.

Partikelkollektiv-Modelle

CARMAN und KOZENY [38, 39] stellten für Werkstoffe geringer Porositätsunterschiede [40] im Bereich kleiner REYNOLDS-Zahlen ($Re < 10$) die Gl. 2.21 zur Berechnung der Permeabilität k auf. Hierbei stellt ε die Porosität des Partikelkollektives und $\overline{D_S}$ den nach Gl. 2.22 oberflächengemittelten Kugel- bzw. Partikeldurchmesser, V das Volumen der Partikel und S ihre Oberfläche dar.

$$k = \frac{\overline{D_S}^2}{180} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.21)$$

$$\overline{D_S} = 6 \cdot \frac{V}{S} \quad (2.22)$$

RUMPF und GUPTA erweiterten den REYNOLDS-Zahlenbereich auf $10^{-2} \leq Re \leq 10^2$ und ermittelten für den Porositätsbereich von $0,35 \leq \varepsilon \leq 0,70$ die Gl. 2.23. Hierbei stellt K eine Konstante für die Breite der Partikel-Größenverteilung dar und liegt für enge Verteilungen bei 1,00 und für breite bei 1,05 [38].

$$k = \frac{\overline{D_S}^2 \varepsilon^{5,5}}{5,6 K} \quad (2.23)$$

Es existieren weitere Modelle [38], die z. B. den REYNOLDS-Zahlenbereich erweitern (Modell von ERGUN) oder die Oberflächenrauheit der Partikel mit einbeziehen (Modell von MACDONALD). Keines der Modelle berücksichtigt jedoch die Struktur bzw. Anordnung der Partikel im Filterkuchen.

Kapillarmodelle

Bei Kapillarmodellen wird davon ausgegangen, dass die Poren in einem Partikelbett zusammenhängen und somit durchgängige Kapillarporen bilden. CARMAN

und KOZENY entwickelten für diesen Durchströmungsfall das Modell des *hydraulischen Durchmessers*, das auf nachfolgenden Gleichungen basiert [38].

$$u_K = \frac{\Delta p}{L_e} \cdot \frac{D_H^2}{16 k_0 \eta_F} \quad (2.24)$$

Für eine *laminare* Rohrströmung gilt die HAGEN-POISEUILLE Gleichung 2.24, mit der die Fluidgeschwindigkeit in den Kapillarporen u_K über die anliegende Druckdifferenz Δp , die effektive Kanallänge L_e , den hydraulischen Durchmesser D_H , den Formfaktor k_0 und der dynamischen Viskosität des Fluides η_F berechnet werden kann.

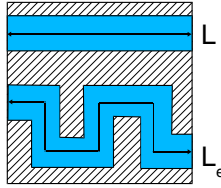


Abbildung 2.9: Verdeutlichung der Verwindung (L_e/L).

Aus der Modellvorstellung in Abb. 2.9 geht hervor, dass die Geschwindigkeit in den Kapillaren u_K folgendermaßen bestimmt werden kann. Die makroskopische Strömungsgeschwindigkeit u ist nach DUPUIT-FORCHHEIMER (vgl. Gl. 2.25) durch die Porosität ε zu dividieren und nach CARMAN mit der Verwindung (L_e/L) zu multiplizieren [38].

$$u_K = \frac{u}{\varepsilon} \cdot \frac{L_e}{L} \quad (2.25)$$

Durch Einsetzen der Gl. 2.24 in Gl. 2.25 und in das Gesetz von DARCY (Gl. 2.15) ergibt sich das nachfolgende kapillare Permeabilitätsmodell von CARMAN und KOZENY. Hiermit kann unter Zuhilfenahme der Werkstoff-Kenngrößen D_H und ε , sowie von Strukturinformationen wie der Tortuosität $\Upsilon \equiv (L_e/L)^2$ und dem Formfaktor k_0 (2 für Zylinderporen) die Permeabilität k des Partikelkollektives bzw. des Filterkuchens nach Gl. 2.26 berechnet werden.

$$k = D_H^2 \cdot \frac{\varepsilon}{16 k_0} \cdot \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 = D_H^2 \cdot \frac{\varepsilon}{32 \Upsilon} \quad (2.26)$$

Eine Erweiterung dieses phänomenologischen Modelles auf ein Bündel von Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern ist möglich, wobei eine Integration über die effektiven Durchmesser D_e aller Kapillaren nach Gl. 2.27 notwendig wird [38].

$$k = \int_0^\infty k(D_e) dD_e \quad (2.27)$$

Es existieren weitere statistische und empirische Permeabilitätsmodelle, die in [38] detailliert erläutert werden.

2.6 Partikel-Packungstheorie

Die Partikel-Packungstheorie beschreibt die theoretischen Zusammenhänge bei der Packung von Partikeln [41]. Inhalt dieses Abschnittes sind zum einen Erläuterungen zur Packungsdichte PD von monomodalen Kugelsystemen zum anderen der Einfluss von bimodalen Fraktionen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von großen zu kleinen Kugeln.

Packungsdichte von monomodalen Kugelpackungen

Vergleicht man die theoretischen Packungsdichten von monomodalen Kugelsystemen für verschiedene *Elementarzellen* (vgl. Tab. 2.2), so ist festzustellen, dass sowohl die Packungsdichte als auch das Leerraumverhältnis (Leerraumvolumen /Partikelvolumen) durch die Partikelanordnung in der Elementarzelle bestimmt wird.

Tabelle 2.2: Theoretische Packungsdichte von monomodalen Kugeln [41].

Packung der Elementarzelle	Packungsdichte	Leerraumverhältnis
kubisch (primitiv)	52,4 %	91,0 %
orthorhombisch	60,5 %	65,4 %
tetragonal-sphenoidal	69,8 %	43,2 %
rhomboedrisch	74,1 %	35,0 %

Zur Ermittlung der Zufalls-Packungsdichte von Schüttungen von monomodalen Kugeln können zwei einfache Experimente durchgeführt werden [41]. Im ersten Fall wird ein zylindrischer Behälter mit Stahlkugeln aufgefüllt. Nach zweiminütigem Schütteln erhält man die *dichte* Zufallspackung, die durch das Verhältnis von Stahlkugel- zu Zylinderdurchmesser bestimmt wird. Durch Extrapolation der

Messwerte bei verschiedenen Durchmesserverhältnissen ergibt sich für einen unendlich ausgedehnten Behälter eine Packungsdichte von 63 % $\approx (2/\pi) \cdot 100\%$. Im zweiten Fall wird der Behälter nach dem Füllen horizontal gekippt, dann langsam um seine Achse rotiert und schließlich wieder vertikal aufgestellt. Somit erhält man die *lose* Zufallspackung, die nach Extrapolation der Messwerte eine Packungsdichte von 60 % aufweist.

Packungsdichte von bimodalen Kugelpackungen

Kugelpackungen mit bimodaler Größenverteilung wurden von verschiedenen Autoren untersucht [41–43]. Sie stellten fest, dass die Packungsdichte sowohl durch das Durchmesserverhältnis (D_L/D_s) als auch das Mischungsverhältnis Θ von *großen* zu *kleinen* Kugeln beeinflusst wird ($L \equiv$ groß, $s \equiv$ klein).

Abbildung 2.10(a) zeigt die theoretische Packungsdichte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis für die Grenzfälle ($D_L/D_s = \infty$) und ($D_L/D_s \geq 1$). Der Schnittpunkt der beiden konkaven Grenzkurven liegt bei einem Grobanteil von 73 %, so dass hier eine maximale Packungsdichte von 86 % erreicht wird. Wenn das Größenverhältnis (D_L/D_s) kleiner als 20 ist, nimmt, wie in Abb. 2.10(b) darge-

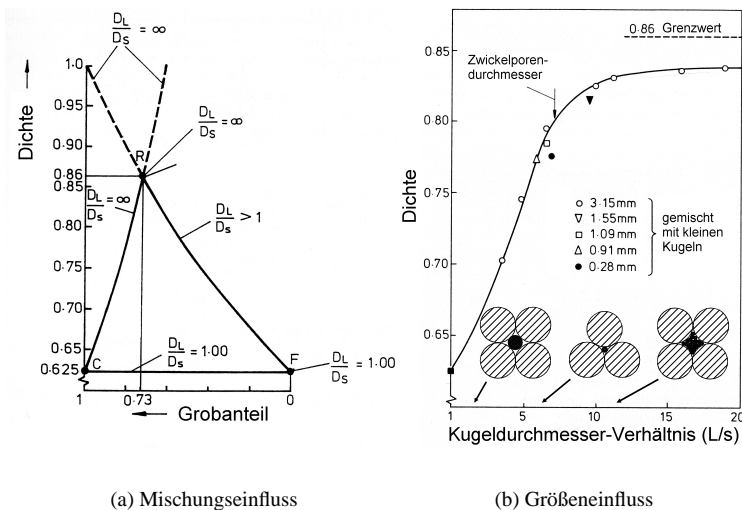


Abbildung 2.10: Partikel-Packungstheorie von bimodalen Kugelsystemen [41].

stellt, die maximale Packungsdichte der Kugeln ab. Bei einem Durchmesser Verhältnis von 6,5 passt eine kleine Kugel gerade in die von drei großen Kugeln gebildete Zwickelpore, so dass dies ein kritisches Durchmesser Verhältnis darstellt.

Durch Einsatz von multimodalen Partikelsystemen kann die Packungsdichte, wie in [41] ausführlich erläutert, weiter gesteigert werden.

2.7 Trocknung

Unter der Trocknung versteht man allgemein die Entfernung von Feuchtigkeit aus Feststoffen und Gasen durch mechanische Kräfte, durch thermische Vorgänge oder durch Sorption [33]. Die keramische Trocknung umfasst die Teil- oder Vollentwässerung keramischer Massen. Bei der Teilentwässerung wird die Feuchte bis zu einer *Restfeuchte* RF von 15 % reduziert, bei der Vollentwässerung bis zur Gewichtskonstanz (0 bis 3 %) [44]. Anschließend werden die Werkstoffe trocken weiterverarbeitet oder dem Brennprozess zugeführt.

Die in dieser Arbeit hergestellten Filterkuchen werden sowohl mechanisch als auch thermisch getrocknet. Am Ende der Druckfiltration wird der Werkstoff durch die angelegte Gasdruck-Differenz zwischen Ober- und Unterseite des Filterkuchens geringfügig entfeuchtet, so dass der *Sättigungsgrad* zwischen 95 % und 100 % liegt. Meist schließt sich eine thermische Trocknung der Formkörper in einem Trocken- oder Klimaschrank an.

Mechanische Entfeuchtung

Eine mechanische Entfeuchtung der Werkstoffe findet statt, wenn ein angelegter Gasdruck den in den Poren des Filterkuchens befindlichen Kapillardruck überwindet. Demnach sind die Kapillarkräfte in porösen Medien von grundlegender Bedeutung für die Beschreibung des Flüssigkeitstransportes. Wenn bei beliebiger Steigerung des Differenzdruckes dem Haufwerk keine Flüssigkeit mehr mechanisch entzogen werden kann, ist die sogenannte *Endfeuchte* [44] erreicht.

Thermische Trocknung und Trocknungskinetik

Bei der *thermischen* Trocknung wird dem Filterkuchen durch Energieeintrag Feuchtigkeit entzogen. Die Flüssigkeit verdampft, wenn zwischen der Kuchenoberfläche und der umgebenden Atmosphäre ein Feuchtigkeitsgefälle existiert und im Kucheninneren entsprechende Transportwege in Form von Poren- und Kapillarsystemen zur Verfügung stehen.

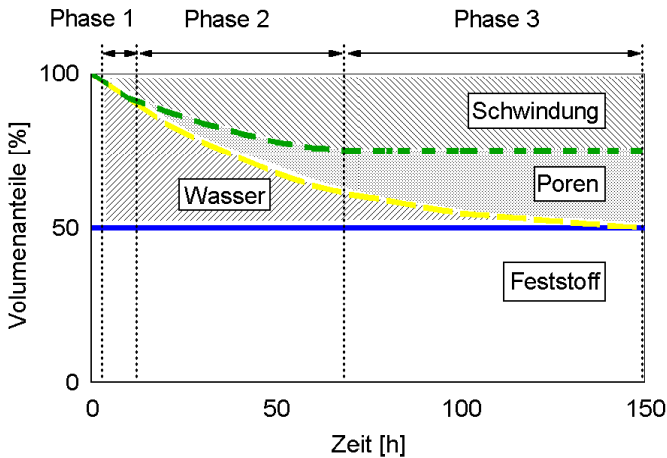


Abbildung 2.11: Trocknungskinetik nach BOURRY.

BOURRY [44] hat in Trocknungsversuchen das Verhalten von silikatkeramischen Massen mit geringer Feststoff-Konzentration untersucht. Bei konstanten Trocknungsbedingungen (Lufttemperatur, -feuchte und -geschwindigkeit) kam er zu dem Ergebnis, dass sich die *Trocknungskinetik* wie in Abb. 2.11 ersichtlich verhält.

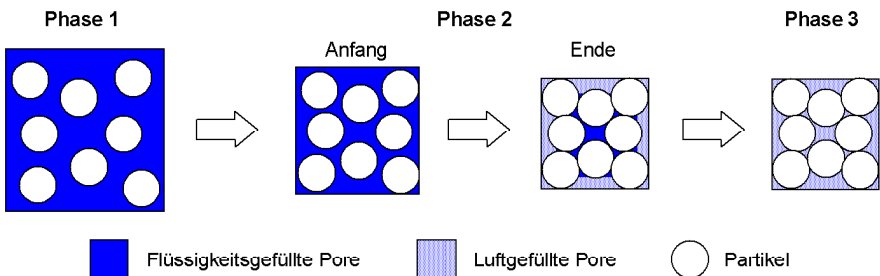


Abbildung 2.12: Trocknungsphasen der Konvektionstrocknung.

Demnach kann die thermische Konvektionstrocknung in die in Abb. 2.12 skizzierten drei Trocknungsphasen unterteilt werden [44].

1. Die Feuchtigkeitsabnahme ist proportional der Volumenschwindung und es entstehen noch keine luftgefüllten Poren.

2. Die Volumenschwindung entspricht der Feuchtigkeitsabnahme abzüglich dem entstandenen Porenvolumen. Am Ende dieser Trocknungsphase hat die Trockenschwindung ihr Maximum erreicht.
3. Es kommt zur Verdunstung im Inneren des Haufwerkes bis die Gleichgewichtsfeuchte mit der Umgebung erreicht ist.

Trockenschwindung

Die Trocknung von Filterkuchen geht mit einer *Schwindung* einher, die zu Schwindungsspannungen und somit zu Trocknungsproblemen führen kann. Bei *dickwandigen* Bauteilen kann beispielsweise die getrocknete Oberfläche auf den noch feuchten Kern aufschwinden und somit zur Rissbildung führen, bei *dünnwandigen* tritt meist ein Verzug auf [44].

Die *lineare* Trockenschwindung ΔL kann mit der Ausgangslänge L_0 vor der Trocknung und dem Endmaß L nach Gl. 2.28 berechnet werden [45].

$$\Delta L = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (2.28)$$

Für eine *isotrope* Trockenschwindung kann mit dem Ausgangsvolumen V_0 und dem Volumen V nach Gl. 2.29 die lineare Schwindung in die Volumenschwindung umgerechnet werden. Dieser Zusammenhang wird später (vgl. Gl. 3.4) genutzt um aus der Grünkörper-Porosität ε_{GK} und der linearen Trockenschwindung ΔL die Filterkuchen-Porosität ε_{FK} zu berechnen

$$\Delta V = \frac{V_0 - V}{V_0} = \left(\frac{L_0 - L}{L_0} \right)^3 \quad (2.29)$$

3 Experimentelle Vorgehensweise

Dieses Kapitel befasst sich mit der experimentellen Vorgehensweise der Untersuchungen. Zur Charakterisierung der elektrostatischen Stabilisierung der SiC-Basissuspension wird der Messvorgang des Zeta-Potentials erläutert. Daneben werden die experimentellen Randbedingungen der rheologischen Untersuchungen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Suspension von Zeit und Schergeschwindigkeit aufgezeigt. Zur quantitativen Analyse und Visualisierung der Suspensions- und Filterkuchen-Struktur wird die Kryo-REM Technik vorgestellt. Es folgt eine Erläuterung der experimentellen Vorgehensweise bei der Druckfiltration und der Messtechnik zur Aufnahme der Filtrationskinetik. Die definierte Trocknung der Filterkuchen sowie die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Trocknungskinetik wird erläutert. Abschließend wird die Charakterisierung der getrockneten Grünkörper anhand von Porositäts- und Porengrößen-Messungen vorgestellt.

3.1 Suspensionseigenschaften

3.1.1 Elektrophoretische Beweglichkeit und Zeta-Potential

Das Zeta-Potential ζ kann durch Messung der Wanderungsgeschwindigkeit kolloidaler Teilchen in einem elektrischen Feld bestimmt werden. Üblicherweise wird die Beweglichkeit über die Verschiebung der Grenzfläche mikroelektrophoretisch oder unter Ausnutzung des Doppler-Effektes gemessen [17].

In dem hier vorliegenden Fall wird die elektrophoretische Bewegung der SiC-Partikel in der verdünnten SiC-Basissuspension über den Doppler-Effekt erfasst (Zeta-Sizer 3000, Malvern). Hierbei wird das kohärente Licht eines Helium-Neon-Lasers in einem Modulator in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die sich innerhalb der stationären Schicht der Dispersion in der kapillarförmigen Messzelle kreuzen. Es entsteht ein Beugungsmuster, das die Teilchen durchwandern. Die gemessene Intensität fluktuiert mit einer Frequenz, die in Beziehung zu der Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel steht. So erhält man eine Mobilitätsverteilung aus der das gewünschte Zeta-Potential nach [17] berechnet werden kann.

Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt hier, indem die SiC-Basissuspension auf Messkonzentration in 0,001 mol/l KCl-Lösung dispergiert (3 min Ultraschallbehandlung) und anschließend mit 0,1 mol/l KOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wird. Die Titration ins Saure erfolgt mit 0,1 mol/l HCl-Lösung.

3.1.2 Rheometrie

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wird ein Rotationsrheometer mit koaxialen Zylindern (Viscolab LC 10, Physica) verwendet, das nach dem SEARLE-Prinzip arbeitet. Folgende, in Tabelle 3.1 aufgeführte, Messsysteme werden je nach Schubspannungsbereich dazu verwendet:

Tabelle 3.1: Messsysteme des Rotationsrheometers.

Messsystem	Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ [1/s]	Schubspannungsbereich τ [Pa]	Füllmenge V [ml]
MS-Z1 DIN	4,9 ... 3979	0,67 ... 67,6	17
MS-Z3 DIN	1,3 ... 1033	11,4 ... 1142	17

Vor der Durchführung der rheologischen Messungen wird das Rheometer mit den newtonschen Prüfflüssigkeiten E 7, E 200 und E 2000 (Mischungen aus hochraffinierten Mineralölen, Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe) kalibriert [46]. Alle Experimente werden bei einer konstanten Temperatur von 20 °C mit den beiden nachfolgend beschriebenen rheometrischen Versuchsführungen durchgeführt.

Rheometrische Versuchsführung

Zur Bestimmung der Viskosität bzw. der Viskositätsfunktion der Suspension wird die Schergeschwindigkeit, d. h. die Drehzahl des Zylinders, sowohl *stufenweise* als auch in Form einer *Geschwindigkeitsrampe* vorgegeben.

Bei der stufenweisen Vorgabe ist die Schergeschwindigkeit demnach über ein bestimmtes Zeitintervall konstant, so dass aus den gemessenen Schubspannungen die Zeitabhängigkeit und das rheologische Verhalten ermittelt werden kann. Abbildung 3.1 zeigt, dass zu Beginn aller Messungen eine definierte Vorscherung (105 s, 300 1/s) zur Dispergierung der Suspension erfolgt, an die sich Schergeschwindigkeitsstufen von 10 1/s bis 1033 1/s bzw. 3979 1/s mit einer Haltezeit von jeweils 120 s anschließen.

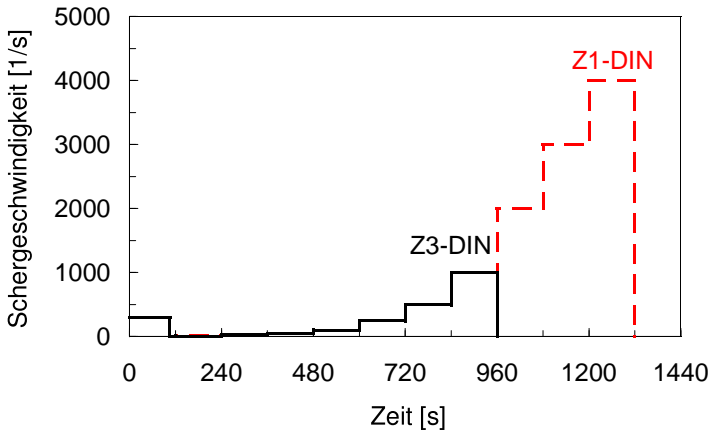


Abbildung 3.1: Versuchsführung der Treppensexperimente.

Bei der Vorgabe einer Geschwindigkeitsrampe wird nach der Vorscherung zur Dispergierung der Suspension in einer wählbaren Zeit t_{\max} die maximale Schergeschwindigkeit des Messsystems linear angefahren und danach im gleichen Zeitintervall bis Null reduziert, vgl. Abb. 3.2.

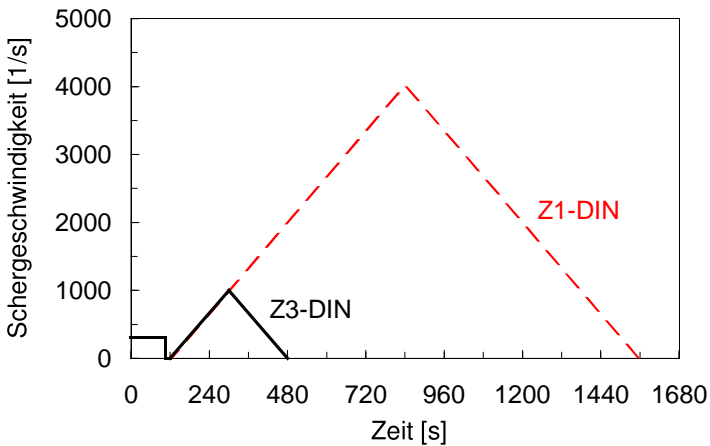


Abbildung 3.2: Versuchsführung der Rampensexperimente.

Bei sehr steilen Geschwindigkeitsrampen und damit kurzen Versuchszeiten ist eine Überlagerung der Messergebnisse mit Thixotropieeffekten möglich – bei flach ansteigenden wird die Versuchsdauer und damit die Wahrscheinlichkeit der Sedimentation von Partikeln erhöht. Vorversuche [46] mit unterschiedlichen Steigungen der Geschwindigkeitsrampen haben gezeigt, dass eine relative Geschwindigkeitserhöhung von 1000 1/s in 180 s eine günstige Messbedingung darstellt.

3.2 Strukturanalyse

Zur quantitativen Analyse der Partikelanordnung bzw. der inneren Struktur einer wässrigen Suspension oder eines Filterkuchen-Stückes wird ein *kryogenes Raster-Elektronenmikroskop* (Kryo-REM) verwendet. Üblicherweise werden solche Geräte für biologische Fragestellungen [47–49] und in der Lebensmittel-Verfahrenstechnik [32, 50] eingesetzt. Die Anwendung auf keramische Suspensionen stellt ein *neues Einsatzgebiet* dar, so dass im folgenden auf die Kryo-REM Technik und die quantitative Analyse der damit gewonnenen Suspensions- und Filterkuchen-Strukturaufnahmen eingegangen wird.

3.2.1 Kryo-REM Technik

Zur Analyse und Visualisierung der Struktur wird ein kleiner Suspensionstropfen bzw. ein kleines, flüssigkeitsgesättigtes Filterkuchen-Stück auf einen Probenträger gegeben und in unterkühltem, flüssigem Stickstoff bei -210 °C schockgefroren, vgl. Abb. 3.3. Diese tiefe Temperatur ist unbedingt notwendig, um ein rasches Einfrieren innerhalb von wenigen Millisekunden [48] zu gewährleisten. Bei nicht unterkühltem Stickstoff tritt der LEIDENFROST-Effekt auf, der ein rasches Einfrieren verhindert wodurch große Eiskristalle (10 bis $100\text{ }\mu\text{m}$) [51] gebildet werden.

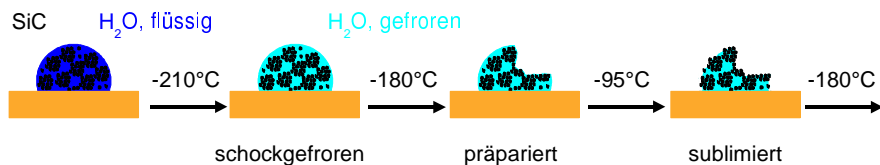


Abbildung 3.3: Kryo-REM Präparationsprozess zur Visualisierung von keramischen Suspensions- und Filterkuchen-Strukturen.

Die schockgefrorene Probe wird über eine Schleuse in eine auf -180 °C gekühlte, evakuierte Präparationskammer transferiert. Um Strukturinformation sowohl von der Probenoberfläche als auch dem Probeninneren zu erhalten, wird sie mit einer gekühlten Nadel oder einem Messer gebrochen bzw. präpariert, vgl. Abb. 3.3. Nach der Präparation, die nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, wird die vollständig gefrorene Probe über eine Vakuumschleuse auf einen Kühl-/ Heitzisch in das REM transferiert. Dort erfolgt zur Kontrastierung eine Sublimation des Oberflächenwassers bei -95 °C . Dieser Sublimationsprozess wird im REM visuell kontrolliert und ist nach ca. 10 bis 20 Minuten abgeschlossen. Die an der Oberfläche partiell gefriergetrocknete Probe wird dann zurück in die Präparationskammer befördert und dort zur Vermeidung von Aufladungseffekten bei -180 °C mit Gold besputtert. Die Probe ist nun fertig präpariert und kann bei -180 °C im Kryo-REM betrachtet werden. Zur Durchführung der Kryo-REM Untersuchungen wird ein S-3200N REM (Hitachi, Japan) mit einem angeflanschten Kryo-System (CT1500, Oxford Instruments, Wiesbaden) verwendet.

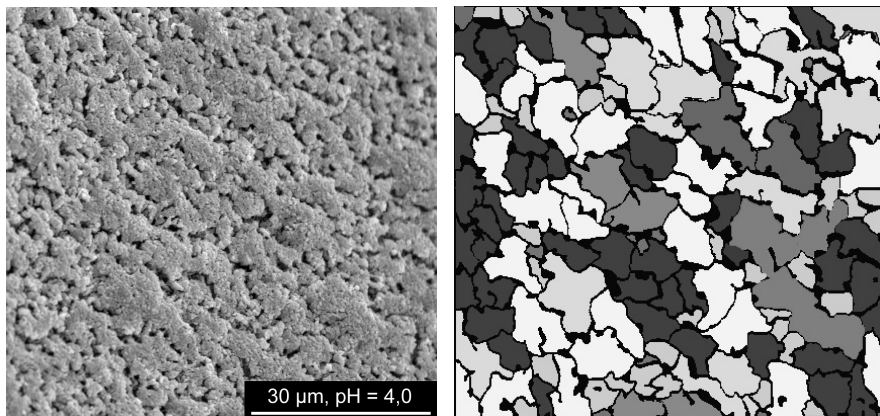
3.2.2 Quantitative Bildanalyse

Zur quantitativen Analyse der Kryo-REM Bilder wird die 2D Bildanalyse Software *analySIS 3.0* (Soft Imaging System GmbH, Münster) eingesetzt. Hiermit werden die Aufnahmen mit Kontrastierungs- und Binarisierungsfiltern für die weitere Analyse aufbereitet. Zur Bestimmung des Wasseranteils zwischen den Partikeln bzw. Agglomeraten wird der Flächenanteil (üblicherweise der Porenanteil eines REM-Bildes) detektiert. Zur Ermittlung des Agglomeratdurchmessers wird der MARTINS-Durchmesser [52] verwendet, der aus den Abständen Schwerpunkt-Randpunkte einer Agglomeratfläche die zugehörigen Durchmesser berechnet.

Abbildung 3.4(a) zeigt beispielhaft die Kryo-REM Aufnahme einer SiC-Suspension bei einem pH-Wert von 4,0 und die Abb. 3.4(b) die von der Software *analySIS 3.0* detektierten Agglomerate mit dem schwarz dargestellten Wasseranteil.

3.3 Druckfiltration

Zur Druckfiltration der wässrigen Suspensionen wird eine Druckfiltrations-Apparatur [53] verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit um eine Rechnersteuerung und Datenerfassung zur unmittelbaren Ermittlung der Filtrationskinetik erweitert wurde. Sie erlaubt die Herstellung von plattenförmigen und zylindrischen Filterkuchen und ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt.



(a) Kryo-REM Aufnahme

(b) Detektierte Agglomerate

Abbildung 3.4: Beispiel für die quantitative Bildanalyse der Tropfenoberfläche der SiC-Suspension mit einem pH-Wert von 4,0.

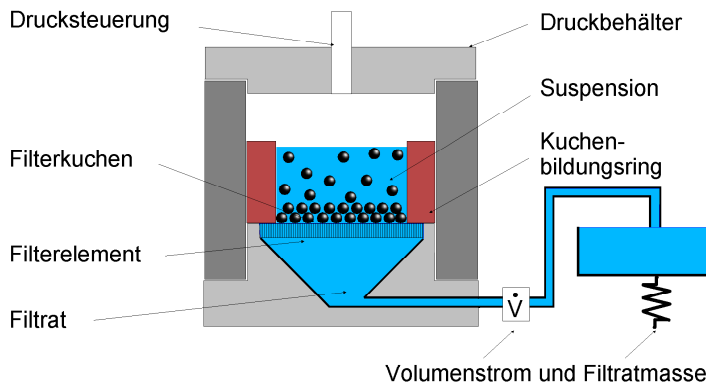


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Druckfiltrations-Apparatur.

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus folgenden Funktionsbereichen:

- Drucksteuerung ($\Delta p = 0$ bis 5 MPa)
- Druckbehälter mit Kuchenbildungsring und Filterelement
- Filtratvolumenstrom- und Filtratmassen-Messung

Für eine Druckfiltration ist die Suspension blasenfrei in den Kuchenbildungsring zu füllen, der sich innerhalb des Druckbehälters befindet und auf einem Filterelement liegt. Dieses Filterelement besteht aus einem Sintermetall-Filter als Trägermaterial, auf dem ein Mikro-Membranfilter mit einer Porenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ aufliegt. Über eine frei wählbare, rechnergesteuerte Druckrampe wird der für die Filtration notwendige Gasüberdruck von bis zu 5 MPa aufgebaut und bis zum Filtrationsende konstant gehalten, so dass sich ein Filterkuchen mit zunehmender Dicke bildet. Während der Filtration werden die Soll- und Istdrücke, die Filtrationszeit, der Filtratvolumenstrom und die Filtratmasse in-situ an den Steuerrechner übermittelt, dort aufgezeichnet und ausgewertet. Das Filtrationsende wird vom Steuerprogramm erkannt, so dass nach einer frei wählbaren Funktion (linear, Potenzfunktion) der Druck automatisch bis auf Umgebungsdruck reduziert wird.

Abbildung 3.6 zeigt exemplarisch die Messdaten einer Druckfiltration der SiC-Basissuspension, mit der nach Kap. 2.4 die Filtrationskinetik und die Permeabilität des Filterkuchens bestimmt wird. Für alle Experimente wird ein zylindrischer Kuchenbildungsring verwendet, so dass die scheibenförmigen Filterkuchen stets einen

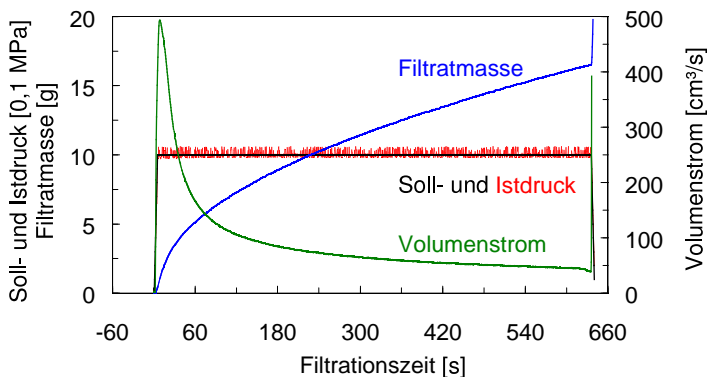


Abbildung 3.6: Messdaten der Druckfiltration der SiC-Basissuspension.

Durchmesser von 60 mm und eine Höhe von ca. 8 mm aufweisen. Der Gasdruck wird mit einer linearen Rampe innerhalb von 10 s auf 1 MPa auf- und zu Filtrationsende ebenso wieder abgebaut. Die flüssigkeitsgesättigten Filterkuchen werden gewogen und vermessen und unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen in einem Klimaschrank definiert getrocknet.

3.4 Trocknung

Die Trocknung der flüssigkeitsgesättigten Filterkuchen erfolgt in einem Klimaschrank (KBF 115, WTB Binder) bei einer konstanten Temperatur von 20 °C und einer konstanten relativen Luftfeuchte von 95 %. Zur Bestimmung der *Trocknungskinetik* werden die feuchten Filterkuchen regelmäßig gewogen und deren Höhe und Durchmesser vermessen [54]. Nach Erreichen der maximalen Trockenschwindigkeit werden die Filterkuchen bei 80 °C und unter Vakuum in einem Trockenschrank (VTS 70, Ehret, Emmendingen) bis zur Gewichtskonstanz endgetrocknet.

Der *vollständig getrocknete Filterkuchen* wird im Weiteren als *Grünkörper* bezeichnet.

3.5 Werkstoff-Eigenschaften

3.5.1 Filterkuchen- und Grünkörper-Porosität

Die Porosität ε bzw. Dichte ρ der Grünkörper wird an paraffinierten Proben nach der *Archimedischen* Auftriebsmethode [55, 56] bestimmt. Hierzu werden die getrockneten Proben gewogen (m_{trocken}) und für ca. 60 s in einem 58 °C warmen Bad mit Paraffin infiltriert. Überschüssiges, an den Proben anhaftendes Paraffin wird entfernt und die Masse m_{Paraffin} der paraffinierten Proben sowie deren Auftriebsgewicht m_{Auftrieb} bestimmt. Aus diesen Massen wird mit Gl. 3.1 die Rohdichte ρ_{roh} und mit der theoretischen Dichte ρ_{th} des Werkstoffes die Gesamtporosität ε_{ges} nach Gl. 3.2 berechnet.

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{Paraffin}} - m_{\text{Auftrieb}}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{\text{ges}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{roh}}}{\rho_{\text{th}}}\right) \cdot 100\% = \varepsilon_{\text{offen}} + \varepsilon_{\text{geschl}} \quad (3.2)$$

Die offene Porosität $\varepsilon_{\text{offen}}$ ergibt sich gemäß Gl. 3.3 aus den Massendifferenzen und den temperaturabhängigen Dichten von Wasser und Paraffin.

$$\varepsilon_{\text{offen}} = \frac{m_{\text{Paraffin}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{Paraffin}} - m_{\text{Auftrieb}}} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\rho_{\text{Paraffin}}(T)} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Bei isotroper Trockenschwindung (vgl. Gl. 2.29) kann die Filterkuchen-Porosität ε_{FK} aus der Grünkörperporosität ε_{GK} und der linearen Trockenschwindung ΔL des Durchmessers L nach Gl. 3.4 berechnet werden.

$$\varepsilon_{\text{FK}} = 1 - (1 - \varepsilon_{\text{GK}}) \cdot \left(1 - \frac{\Delta L}{L}\right)^3 \quad (3.4)$$

3.5.2 Poren-Größenverteilung

Die Poren-Größenverteilungen der Grünkörper werden mit dem *Quecksilber-Druckporosimeter* Poremaster 60 (Quantachrome GmbH, Odelzhausen) ermittelt, indem diese unter Druck mit Quecksilber (Hg) infiltriert werden. Über die WASHBURN Gleichung 3.5 [57] kann für *nichtbenetzende* Flüssigkeiten ($\theta > 90^\circ$) mit der Oberflächenspannung σ und dem Kontaktwinkel θ jeder Druckstufe Δp ein entsprechender Zylinderporen-Durchmesser D zugeordnet werden.

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{D} \cdot \cos\theta \quad (3.5)$$

Somit ergibt sich für den Poremaster 60 aufgrund des Druckbereiches von 3,5 kPa bis 414 MPa ein messbarer Porendurchmesser-Bereich von 426 μm bis 0,36 nm [58].

4 Materialien

Als Ausgangsmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dient eine wässrige, elektrostatisch stabilisierte Siliciumcarbid-Suspension [5, 6]. Dieser wird für die Herstellung von funktional porösen Werkstoffen eine nach der Formgebung thermisch entfernbare bzw. entbinderbare, porenbildende Komponente (Wachs) hinzugegeben [3, 4]. Hierbei wird über das Volumenverhältnis Θ von SiC- zu Wachspartikeln die Porosität sowie über die Form und Größe des Porenbildners die Porenform und die Struktur des Werkstoffes definiert eingestellt.

Zur Darstellung des Einflusses der Partikelform und des Größenverhältnisses zwischen SiC- und Wachspartikeln (bimodale Partikel-Größenverteilung) auf die Suspensions-, Verarbeitungs- und Werkstoff-Eigenschaften werden im folgenden Kapitel die verwendeten Materialien charakterisiert. Daneben werden die Bestandteile der mehrkomponentigen SiC-Basis suspension, deren elektrostatische Stabilisierung und die für die Sinterung notwendige Beschichtung der SiC-Partikel mit nanoskaligem Ruß erläutert.

4.1 Charakterisierung der Materialien

Als Ausgangsmaterialien werden zwei verschiedene Wachsfraktionen und das ebenso in Tabelle 4.1 aufgeführte α -Siliciumcarbid verwendet. Die Primärteilchen-Größe und die Partikelform dieser Materialien wird im nachfolgenden Abschnitt charakterisiert.

Tabelle 4.1: Verwendete Ausgangsmaterialien.

Bezeichnung	Hersteller	Produkt	Dichte [g/cm ³]
α -Siliciumcarbid	ESK		3,21
Kohlenwasserstoff-Wachs	Hoechst AG	Ceridust-130	0,97
Polyethylen-Wachs	Hoechst AG	TP P 300	0,98

Partikelgröße

Zur Messung der Größenverteilung der Primärteilchen wird die von [5] bezogene SiC-Basissuspension bzw. die in Tab. 4.1 aufgeführten Wachspulver mit Hilfe eines Ultraschall-Desintegrators (Sonifer W-450, Branson) in bidestilliertem Wasser mit einem pH-Wert von 7,4 dispergiert. Werden diese verdünnten Suspensionen mit einem Laserbeugungs-Spektrometer (Helos, Sympatec) vermessen, so zeigt sich die in Abb. 4.1 dargestellte Summenverteilung $Q_3(x)$ der SiC- und Wachspartikel.

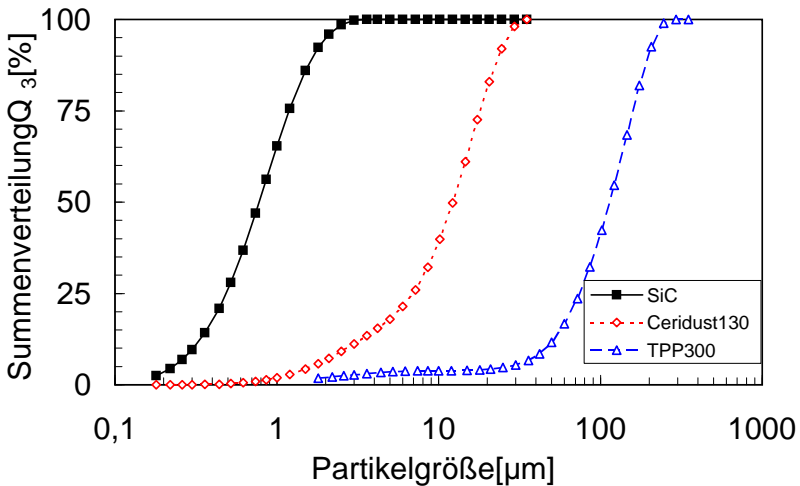


Abbildung 4.1: Partikelgröße der SiC- und Wachspartikel.

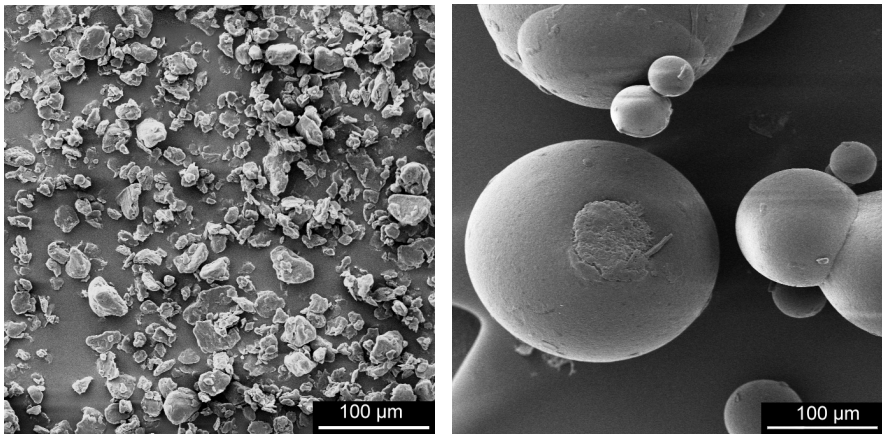
Die Messkurven weisen alle eine enge Verteilung der Partikelgröße auf. Die d_{50} -Werte sowie die Größenverhältnisse $d_{50-W/SiC}$ von Wachs- zu SiC-Partikeln sind in Tabelle 4.2 aufgeführt und verdeutlichen den stark bimodalen Charakter der SiC-Wachs-Mischungen. Dies lässt nach [41, 42] einen großen Einfluss auf die Partikelpackung erwarten.

Tabelle 4.2: Partikelgröße und Größenverhältnisse.

		Siliciumcarbid	Ceridust-130	TP P 300
d_{50}	[μm]	0,8	12	115
$d_{50-W/SiC}$	[1]	–	16	147

Form der Porenbildner

Über die Form der Porenbildner wird die Porenform definiert und damit die *Konnektivität* der Poren und somit die innere Struktur des Werkstoffes beeinflusst. Bei den hier verwendeten Wachsen liegen sehr unterschiedliche Partikelformen vor, so dass verschiedene Porenstrukturen einstellbar sind. Wie Abbildung 4.2 zeigt, besitzt das kleinere, gemahlene Wachs (Ceridust-130) eine plättchenförmige Gestalt und das größere, gesprühte Wachs (TP P 300) eine sphäroidische.



(a) Ceridust-130

(b) TP P 300

Abbildung 4.2: Form der Wachspartikel.

Durch Eindispersieren dieser Wachse in die nachfolgend beschriebene SiC-Basis suspension und durch entsprechende Zugabe von bidestillierten Wasser werden Suspensionen mit definierten Eigenschaften für die Herstellung von funktional porösen Werkstoffen erhalten.

4.2 SiC-Basissuspension

4.2.1 Suspensionsbestandteile

Die von [5] bezogene SiC-Basissuspension enthält 32,5 Vol.-% bzw. 60,7 Masse-% α -Siliciumcarbid sowie den komplementären Anteil an deionisiertem Wasser. Diese Suspension besteht aus den in Tabelle 4.3 aufgeführten Komponenten, wobei sich die angegebenen Masse-% der Zusätze und Sinteradditive auf die SiC-Menge beziehen.

Tabelle 4.3: Bestandteile der SiC-Basissuspension.

Material	Masse-%	Größe [d_{50}]	Typenbezeichnung
α -Siliciumcarbid	60,7	0,8 μm	ESK
Borcarbid	0,65	230 nm	ESK
Furnace-Ruß	2,0	15 nm	Printex 90, Degussa AG
Dispergator	1,75	–	Tween 80, Roth
Polyvinylalkohol	0,2	–	Moviol 4-86, Hoechst AG

Zur Dispergierung der porenbildenden Wachspartikel und des nanoskaligen Sinteradditives Ruß im Wasser enthält der Schlicker 1,75 Masse-% Dispergator. Desweiteren beinhaltet die Suspension 0,2 Masse-% Polyvinylalkohol zur Erhöhung der Grünfestigkeit der filtrierten Werkstoffe sowie 0,65 Masse-% des Sinteradditives Borcarbid (B_4C).

Zur Beurteilung der Stabilität der Suspension und elektrostatischen Beschichtung der SiC-Partikel mit Ruß wird im folgenden Kapitel auf die Zeta-Potentialverläufe der Bestandteile der Basissuspension eingegangen.

4.2.2 Zeta-Potential und elektrostatische Beschichtung

Die Zeta-Potentialverläufe der Bestandteile der Suspension sind in Abb. 4.3 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Bestimmung des Zeta-Potentials (ζ) der SiC-Partikel in der verdünnten Basissuspension erfolgt nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Methode.

Abbildung 4.3 verdeutlicht, dass die SiC-Basissuspension, die vor allem durch die Eigenschaften der SiC-Partikel beeinflusst wird einen *isoelektrischen Punkt* (IEP) bei einem pH-Wert von 3,1 aufweist. Bei geringeren pH-Werten liegt ein positives

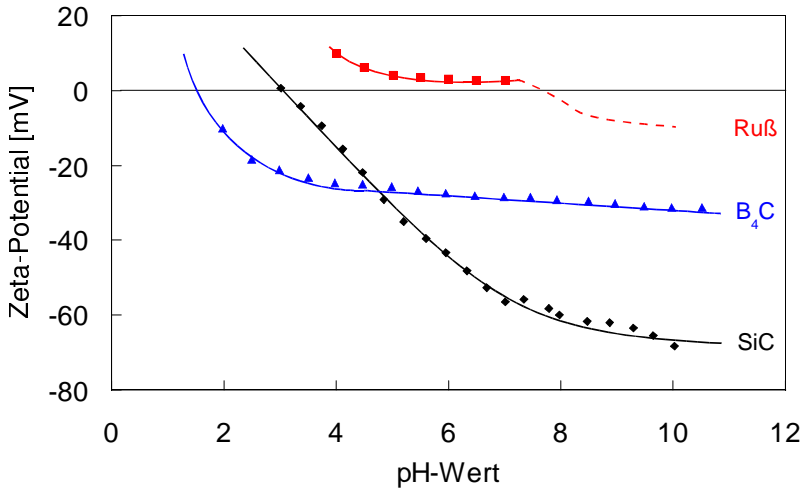
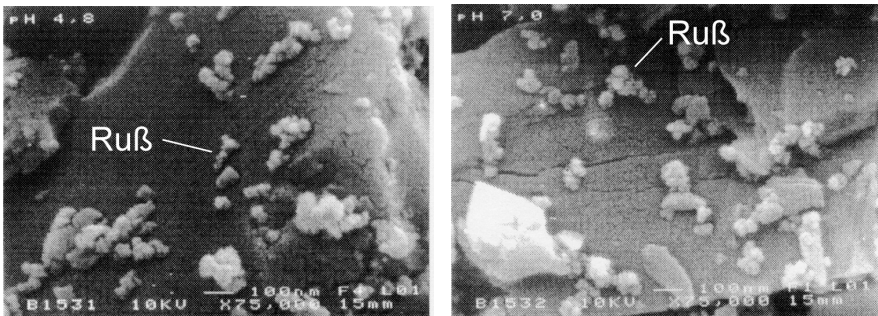


Abbildung 4.3: Zeta-Potentiale der Bestandteile der SiC-Basissuspension.

Potential, also eine positive Oberflächenladung der Partikel vor. Bei größeren pH-Werten als 3,1 (IEP) wechselt die Ladung ins Negative und wächst bis auf -60 mV bei einem pH-Wert von 8 an. Bei einer weiteren Steigerung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich ist nur noch eine geringfügige Änderung bis auf -68 mV bei einem pH-Wert von 10 zu verzeichnen. Für große Zeta-Potentiale liegen demnach starke elektrostatische, repulsive Kräfte vor, so dass eine Dispergierung der SiC-Partikel in der Suspension zu erwarten ist.

Ein typischer Zeta-Potentialverlauf von Borcarbid (B₄C) ist [6] entnommen und ebenso in Abb. 4.3 dargestellt. Borcarbid weist einen IEP bei einem pH-Wert von ca. 2 auf und besitzt ab 4 ein nahezu konstantes Zeta-Potential von ca. -30 mV. Demnach besitzt es dort eine Oberflächenladung gleichen Vorzeichens wie die SiC-Partikel, so dass zwischen beiden Komponenten eine repulsive Kraft vorliegt und eine Agglomeration mit den SiC-Partikeln nicht zu erwarten ist.

Die Messwerte des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Furnace-Rußes sind [5] entnommen und ebenfalls in Abb. 4.3 dargestellt. Der Ruß hat bis zu einem pH-Wert von 7 positive Zeta-Potentiale. Im alkalischen Bereich schwanken nach [5] die Messwerte so stark, dass die Messung nicht mehr ausgewertet werden kann. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass der IEP bei größeren pH-Werten als 7 liegt und somit für geringere Werte eine positive Ladung vorliegt.



(a) pH-Wert = 4,8

(b) pH-Wert = 7,0

Abbildung 4.4: Rußpartikel auf der Oberfläche der SiC-Partikel [5].

Trotz des geringen Zeta-Potentials von +10 mV bei einem pH-Wert von 4,8 und nur +2,8 mV bei einem pH-Wert von 7, liegt der Ruß in diesem pH-Bereich nicht agglomeriert vor. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen Gold besputterter Grünkörper-Bruchflächen [5] bestätigen dies.

Aus den Zeta-Potentialverläufen der Suspensionbestandteile ergibt sich somit für die elektrostatische Beschichtung von Borcarbid und SiC mit nanoskaligem Ruß ein pH-Wertebereich von 2 (B_4C) bzw. 3 (SiC) bis mindestens 7, in dem eine attraktive Kraft zwischen diesen Komponenten vorliegt. Die REM-Bilder in Abb. 4.4 verdeutlichen, dass die SiC-Partikel wie gewünscht über einen weiten pH-Wertebereich mit nanoskaligem Ruß beschichtet sind, so dass in diesem Bereich sinterfähige Bauteile hergestellt werden können.

4.2.3 Lagerung

Die Basissuspension wird bei einem pH-Wert von 7,4 unter Lichtabschluss in einem geschlossenen Glasbehälter aufbewahrt und mit einem Flügelrührer dispergiert, so dass eine Agglomeration und Sedimentation der Bestandteile auszuschließen ist. Bei diesen Bedingungen liegt eine gut fließfähige und niedrigviskose Suspension mit einer Viskosität von 0,02 Pa s bei einer konstanten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 1/100 \text{ s}^{-1}$ vor (vgl. Kap. 5.1.2). Messungen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse weisen nach über einem Jahr Lagerzeit fast keine Änderungen auf.

5 Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse der Suspensionscharakterisierung, der Filtrations- und Trocknungskinetik sowie der Filterkuchen- und Grünkörper-Eigenschaften werden in diesem Kapitel dargestellt. Hierbei werden in jedem Unterkapitel die Auswirkungen der *Stabilisierung*, der *Feststoff-Konzentration* und der *porenbildenden Wachspartikel* auf die Materialeigenschaften aufgezeigt.

Die *Bezeichnung der Materialien* erfolgt in dieser Arbeit anhand des Suspensionszustandes, aus dem die Materialien hergestellt wurden. So wird beispielsweise ein Grünkörper, der aus einer SiC-Suspension mit einem pH-Wert von 4 hergestellt wurde, als Grünkörper mit einem pH-Wert von 4 bezeichnet. Dies bedeutet nicht, dass der getrocknete Grünkörper einen pH-Wert von 4 aufweist. Mit der Feststoff-Konzentration der Suspension und dem Verhältnis Θ von SiC- zu Wachspartikeln wird entsprechend vorgegangen.

5.1 Charakterisierung der Suspension

Die Strukturen und Partikelanordnungen in den SiC- und SiC-Wachs-Suspensionen haben einen maßgebenden Einfluss auf die Rheologie und damit auf die weiterführenden Filtrations-, Trocknungs- und Werkstoff-Eigenschaften. Die Charakterisierung der Suspensionen erfolgt anhand von rheologischen und Kryo-REM Untersuchungen, auf die nachfolgend eingegangen wird.

5.1.1 Suspensionsstruktur

Untersucht wird zum einen der Einfluss der Stabilisierung (pH-Wert) und zum anderen der Einfluss der porenbildenden Wachspartikel auf die Struktur der SiC- und SiC-Wachs-Suspension. Um einen möglichst vollständigen Eindruck von der Suspensionstruktur zu erhalten, werden Kryo-REM Aufnahmen sowohl von der Tropfenoberfläche als auch von der Bruchkante Tropfenoberfläche–Inneres bei unterschiedlichen Vergrößerungen angefertigt. Die Präparation der Suspensionen für die Kryo-REM Untersuchungen erfolgt nach der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Methode.

Einfluss der Stabilisierung

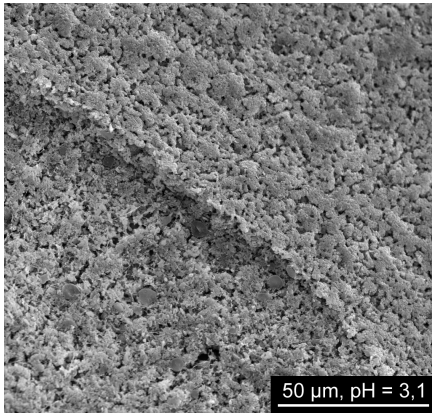
Die vier Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.1 zeigen die Bruchkanten der oberflächlich sublimierten Tropfen der SiC-Suspension bei einer geringen Vergrößerung. Der Feststoff-Volumenanteil beträgt hier 32,5 Vol.-%, während der pH-Wert von 3,1 über 4,0 und 5,3 bis 7,4 variiert.

Die Suspension mit einem pH-Wert von 3,1 in Abb. 5.1(a) zeigt, dass sich die SiC-Partikel sowohl an der Tropfenoberfläche (im Bild rechts oben) als auch im Suspensionsinneren (im Bild links unten) zu Agglomeratstrukturen anordnen. Die Agglomerate sind gleichmäßig verteilt und bilden ein Agglomeratnetzwerk aus. Durch eine Erhöhung des pH-Wertes auf 4,0 in Abb. 5.1(b) ändert sich die Struktur der immer noch stark agglomerierten Suspension nur geringfügig. Die Agglomeratgröße und der Wasseranteil zwischen den Agglomeraten (schwarz dargestellt) nimmt jedoch ab. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf 5,3 in Abb. 5.1(c) ändert die Suspensionstruktur ganz entscheidend. Nun liegt eine partiell agglomerierte Suspension mit sehr kleinen Agglomeraten vor. Bei einem pH-Wert von 7,4 in Abb. 5.1(d) sind weder an der Oberfläche (im Bild links oben) noch im Suspensionsinneren (im Bild rechts unten) Agglomerate zu erkennen. Es liegt eine homogene, dispergierte und agglomeratfreie Suspension vor. Die Verteilung der Partikel ist gleichmäßig, statistisch regellos und ungeordnet.

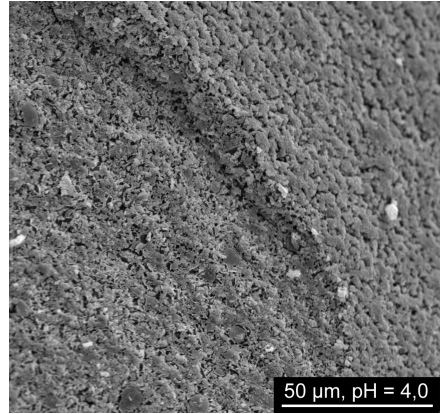
Zur detaillierten Untersuchung der Agglomeratgröße und -form sowie der Suspensionsstruktur sind höhere Vergrößerungen notwendig. Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen solche Kryo-REM Aufnahmen von den Tropfenoberflächen der verschiedenen Suspensionszustände.

Die Suspension mit einem pH-Wert von 3,1 in Abb. 5.2(a) und 5.3(a) weist dicht gepackte, *globulare Agglomeratcluster* auf, die über wenige Primärpartikel-Durchmesser starke Agglomeratbrücken (4 bis 5 in einer Ebene) miteinander verbunden sind. Solche „blumenkohlartigen“ Strukturen werden als *Sphärokolloid-Strukturen* [25, 59] bezeichnet. Sie sind bei sphärischen Partikeln bzw. Partikeln mit ähnlichen Achsenverhältnissen anzutreffen, wohingegen plättchenförmige sich in kartenhausartigen [17, 60] oder Schicht-Strukturen [17] anordnen.

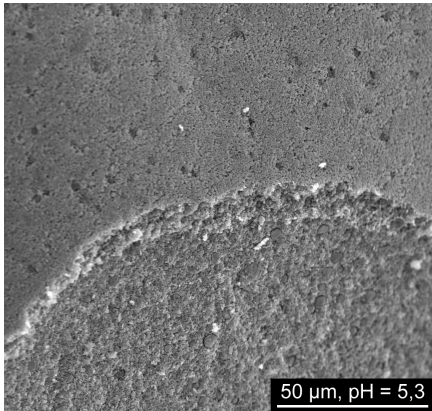
Eine Erhöhung des pH-Wertes auf 4,0 reduziert die Clustergröße sowie deren Packungsdichte. Die Anzahl der agglomeratverbindenden Brücken wird erhöht. Bei einem pH-Wert von 5,3 ist die Sphärokolloid-Struktur in den Abb. 5.2(c) und 5.3(c) nur noch zu erahnen und die Tropfenoberfläche erscheint weniger rau. Bei der dispergierten Suspension mit einem pH-Wert von 7,4 erscheint sie glatt und zeigt auch bei hoher Vergrößerung in Abb. 5.3(d) keine Agglomeration der SiC-Partikel.



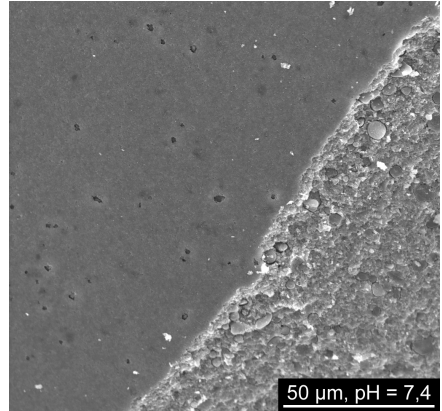
(a) pH-Wert = 3,1



(b) pH-Wert = 4,0

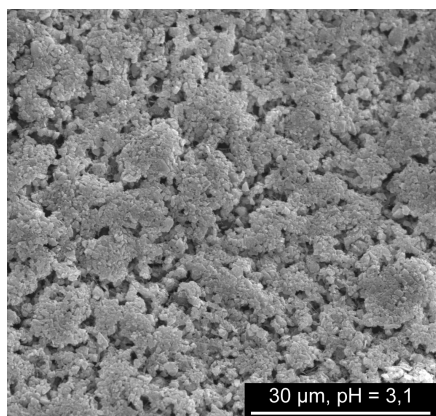


(c) pH-Wert = 5,3

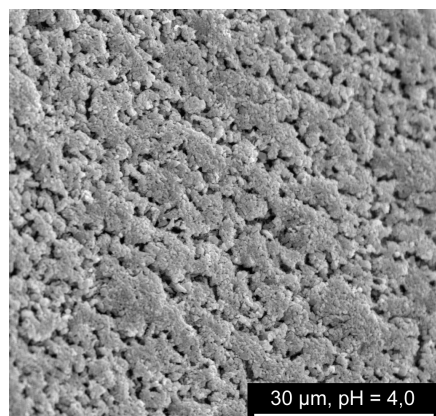


(d) pH-Wert = 7,4

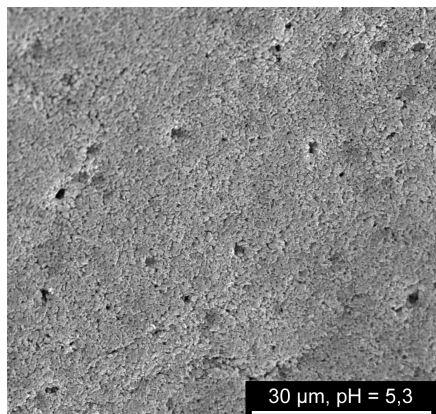
Abbildung 5.1: Kryo-REM Aufnahmen der Bruchkante Oberfläche–Inneres von Tropfen der SiC-Suspension.



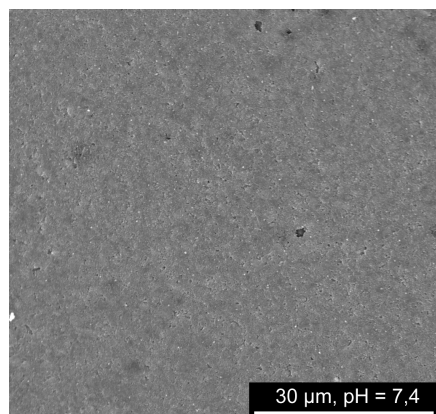
(a) pH-Wert = 3,1



(b) pH-Wert = 4,0

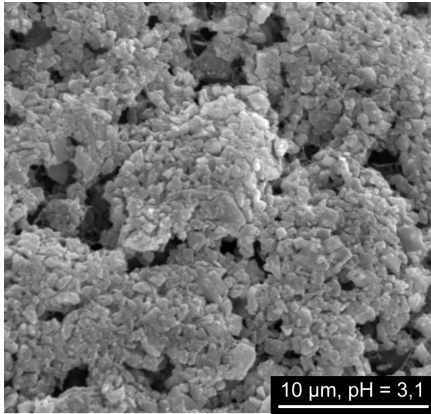


(c) pH-Wert = 5,3

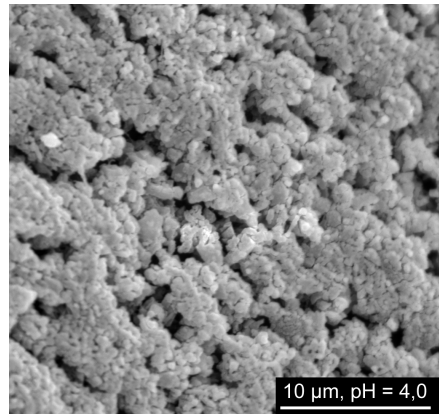


(d) pH-Wert = 7,4

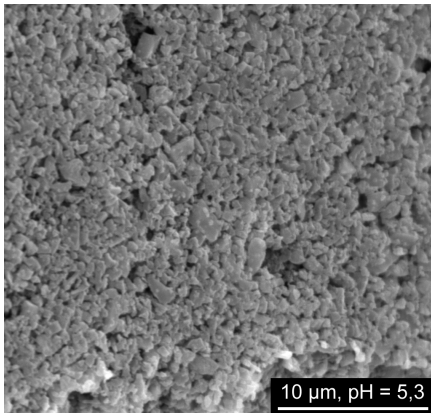
Abbildung 5.2: Kryo-REM Aufnahmen der Oberflächen von Tropfen der SiC-Suspension.



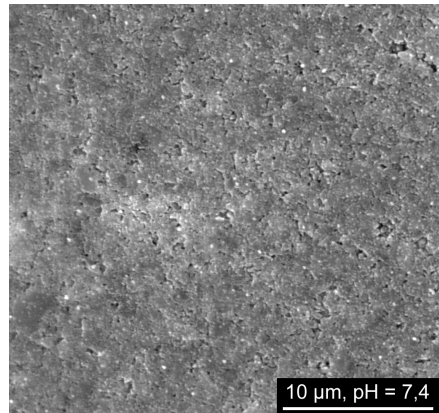
(a) pH-Wert = 3,1



(b) pH-Wert = 4,0



(c) pH-Wert = 5,3



(d) pH-Wert = 7,4

Abbildung 5.3: Höhere Vergrößerung von Kryo-REM Aufnahmen der Oberflächen von Tropfen der SiC-Suspension.

Quantitative 2D Bildanalyse

Das Ergebnis der quantitativen 2D Bildanalyse (vgl. Kap. 3.2.2) der Kryo-REM Aufnahmen ist in Abb. 5.4 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl der Durchmesser der Agglomeratcluster als auch der interagglomeräre Wasseranteil vom pH-Wert beeinflusst wird.

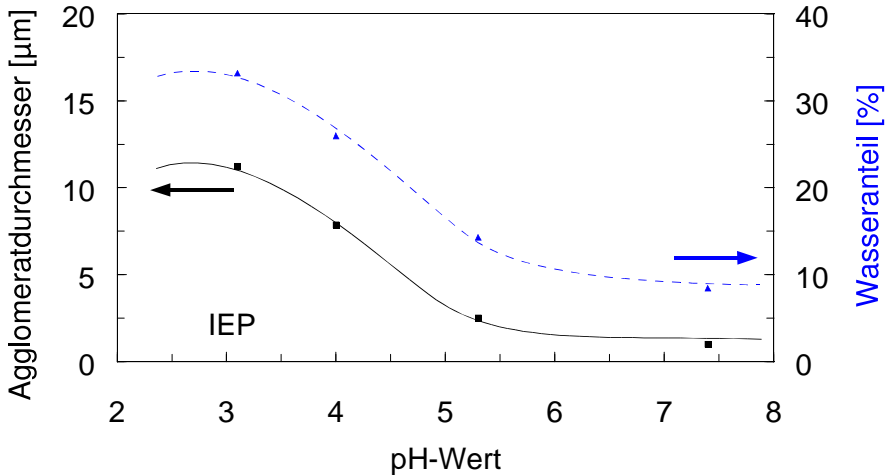


Abbildung 5.4: Quantitative 2D Bildanalyse der Kryo-REM Aufnahmen von Abbildung 5.2.

Bei einem pH-Wert von 3,1 liegen 12 µm große Agglomerate vor, die durch eine Erhöhung des pH-Wertes nach und nach bis auf die Größe der SiC-Primärpartikel von 0,8 µm reduziert werden. Die Anzahl der Agglomeratcluster nimmt entsprechend zu. Der interagglomeräre Wasseranteil verhält sich entsprechend der Clustergröße und nimmt von 33 % bei einem pH-Wert von 3,1 auf 8 % bei der dispergierten Suspension ab. Mit der Volumenkonzentration c_v des Feststoffes der SiC-Basissuspension von 32,5 Vol.-% kann die Packungsdichte der Agglomerate berechnet werden. Diese beträgt 49 % bei einem pH-Wert von 3,1 und 38 % bei einem pH-Wert von 5,3. Diese Werte sind geringer als die nach [41] erwarteten Packungsdichten, da durch die Sublimation des oberflächlichen Wassers der sichtbare Wasseranteil reduziert wird. Sie geben jedoch einen guten Anhaltswert, in welchem Maße die Packungsverhältnisse durch eine Änderung des pH-Wertes beeinflusst werden.

Einfluss der porenbildenden Komponente Ceridust-130

Die Struktur der SiC-Wachssuspension mit bimodaler Partikel-Größenverteilung ist in Abb. 5.5 zu sehen. Die mittlere Partikelgröße des Wachses Ceridust-130 beträgt hier $12\ \mu\text{m}$ und das SiC-Wachs-Verhältnis 70/30. Sowohl der pH-Wert als auch der Gesamtfeststoff-Anteil der Suspension entsprechen der zuvor dargestellten SiC-Basissuspension (pH-Wert = 7,4 und 32,5 Vol.-%).

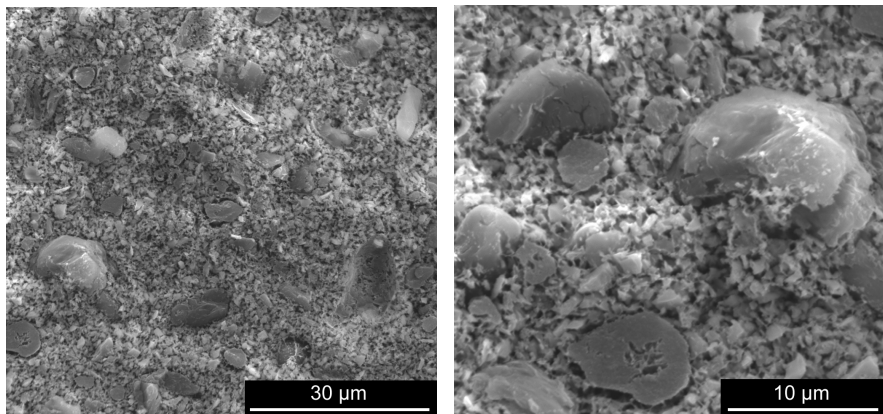


Abbildung 5.5: Kryo-REM Bruchflächen der SiC-Wachssuspensionen mit Ceridust-130 Partikeln ($\Theta = 70/30$; pH-Wert = 7,4; $c_v = 32,5$ Vol.-%).

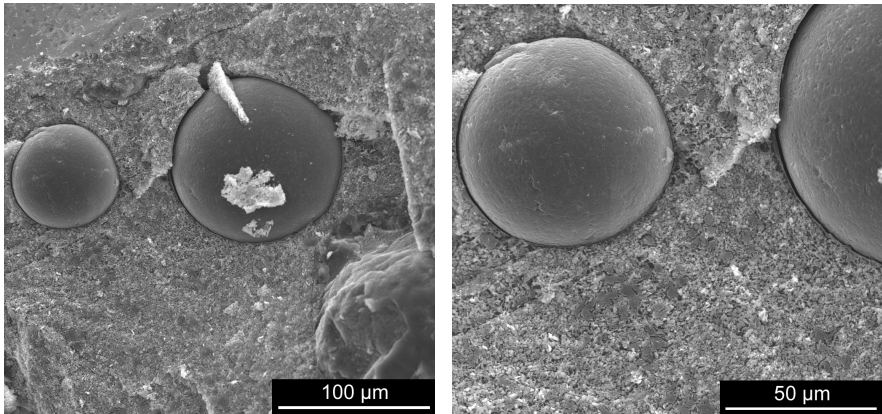
Abbildung 5.5 verdeutlicht die gute Dispergierung der *hydrophoben* Wachspartikel in der SiC-Suspension. Es sind weder SiC- noch Wachsagglomerate zu erkennen. Einzelne Wachspartikel stehen aus der Bruchfläche heraus, wohingegen andere durch die Kryo-REM Präparation herausgerissen wurden. Bei erhöhter Vergrößerung zeigt sich die plättchenförmige und kantige Form der Ceridust-130 Partikel. Zudem ist im Gegensatz zu der reinen SiC-Basissuspension (vgl. Abb. 5.3(d)) ein vergrößerter Abstand zwischen den SiC-Partikeln festzustellen. Dies ist auf die bimodale Größenverteilung [41] zurückzuführen, bei der bei gleichem Feststoff-Anteil die Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit reduziert ist. Dementsprechend scheint es so, als ob die Suspension einen verringerten Feststoff-Anteil besäße.

Einfluss der porenbildenden Komponente TP P 300

Die in Abbildung 5.6 dargestellte Struktur der SiC-Wachssuspension enthält 115 μm große, sphärische TP P 300-Wachspartikel. Der pH-Wert, der Feststoff-Anteil und das SiC-Wachs-Verhältnis entsprechen den zuvor dargestellten Kryo-REM Aufnahmen der Suspension mit Ceridust-130 Partikeln (pH-Wert = 7,4; 32,5 Vol.-%; $\Theta = 70/30$).

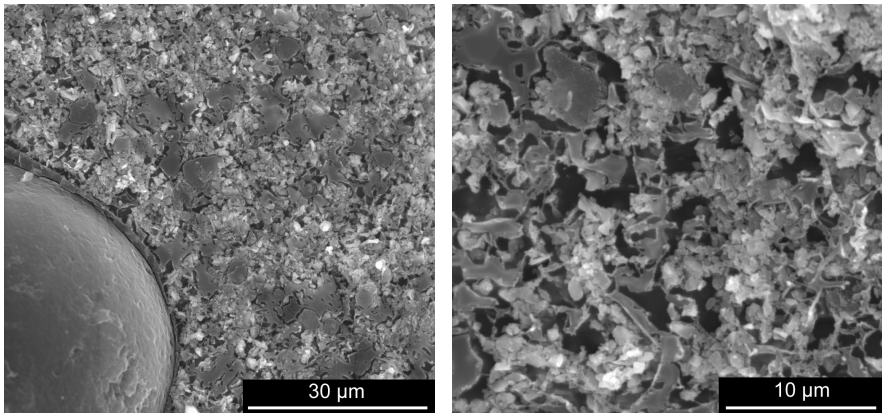
Diese Serie von Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen zeigt, dass die Wachspartikel in der Suspension gut dispergiert sind. Bei erhöhter Vergrößerung in Abb. 5.6(c) ist sehr deutlich zu erkennen, dass die hydrophoben Wachse von einer ca. 1 μm dicken Wasserhülle umgeben sind, so dass die SiC- von den Wachspartikeln separiert sind. Das noch nicht sublimierte Wasser an der Bruchfläche stellt sich in der Abb. 5.6(c) als dunkle Flächen dar. Bei hoher Vergrößerung ist sehr deutlich der vergrößerte Abstand zwischen den SiC-Partikeln zu erkennen, der auf die zuvor erläuterte bimodale Partikel-Größenverteilung zurückzuführen ist. Eine beginnende Agglomeration der SiC-Partikel zu lose gepackten, globularen Clustern zeichnet sich ab.

Abbildung 5.7 zeigt die Struktur der Suspension mit einem SiC-Wachs-Verhältnis von 40/60 und erhöhtem Feststoff-Anteil von 54,6 Vol.-%. Bei diesem Verhältnis liegt aufgrund des hohen Feststoff-Anteils eine hochgefüllte und hochviskose Wachs-SiC-Suspension vor, bei der die TP P 300 Partikel den höheren Anteil am Feststoff-Volumen ausmachen. In der Abbildung 5.7(a) mit niedriger Vergrößerung ist sehr deutlich die glatte Oberfläche des Suspensionstropfens (unten im Bild) und die Bruchfläche mit den herausragenden Wachspartikeln zu erkennen. Bei erhöhter Vergrößerung zeigt sich, dass aufgrund des hohen Feststoff-Anteils trotz bimodaler Verteilung der Partikelgröße der Abstand zwischen den SiC-Partikeln gering ist. Eine beginnende Agglomeration der SiC-Partikel zu globularen Clustern ist wiederum festzustellen.



(a)

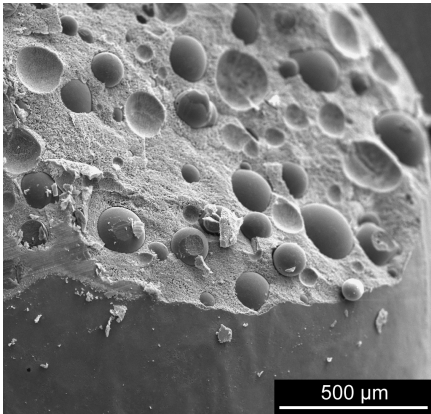
(b)



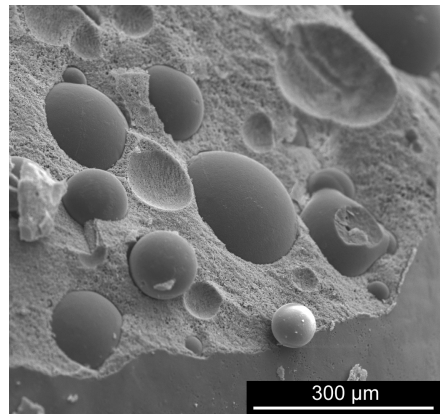
(c)

(d)

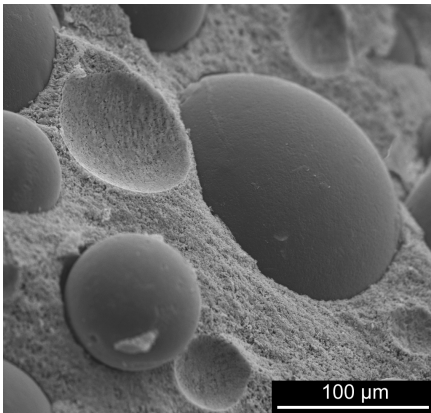
Abbildung 5.6: Kryo-REM Bruchflächen der SiC-Wachssuspensionen mit TP P 300 Partikeln ($\Theta = 70/30$; pH-Wert = 7,4; $c_v = 32,5$ Vol.-%).



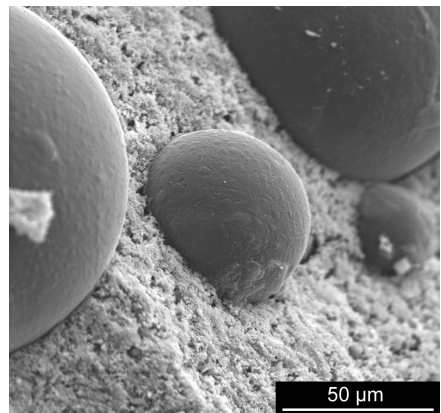
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 5.7: Kryo-REM Bruchflächen der SiC-Wachssuspensionen mit TP P 300 Partikeln ($\Theta = 40/60$; pH-Wert = 7,4; $c_v = 54,6$ Vol.-%)

5.1.2 Rheologie

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit und der Schergeschwindigkeit wird anhand der in Kap. 3.1.2 erläuterten Treppensexperimente analysiert. Hierbei wird die Schergeschwindigkeit nach einer definierten Vorscherung stufenweise erhöht und jeweils für 120 s konstant gehalten.

Einfluss der Stabilisierung

Der Einfluss der Stabilisierung bzw. des pH-Wertes auf die Viskosität der Suspension fällt, wie anhand des Zeta-Potentialverlaufes (vgl. Abb. 4.3) zu erwarten ist, sehr deutlich aus. Abbildung 5.8 zeigt die Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von Zeit und Schergeschwindigkeit bei verschiedenen pH-Werten. Zugunsten der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl der untersuchten pH-Werte dargestellt.

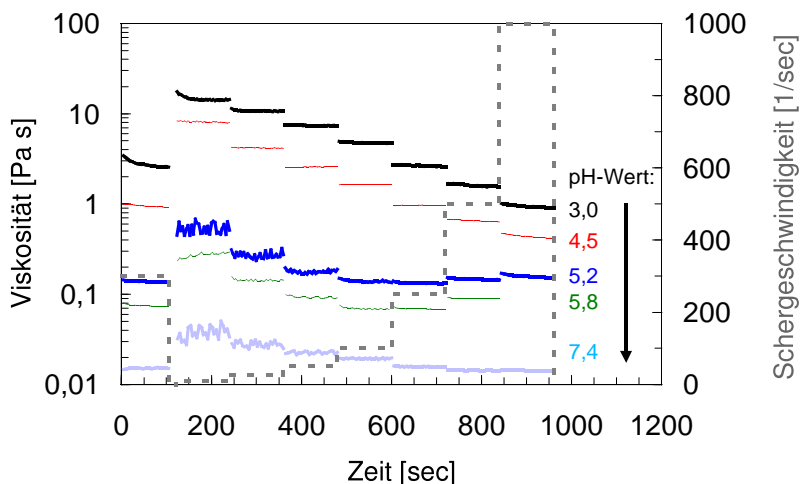


Abbildung 5.8: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von Zeit und Schergeschwindigkeit bei verschiedenen pH-Werten.

Bei einem pH-Wert von 3,0 ist die pastöse Suspension stark strukturviskos und gerade für niedrige Schergeschwindigkeiten thixotrop. Durch eine Erhöhung des pH-Wertes wird die Viskosität erniedrigt, so dass für pH-Werte von 5,2 und 5,8 zähflüssige (fließfähige) und strukturviskose Suspensionen vorliegen. Für größere Schergeschwindigkeiten als 250 1/s stellt man ein Ansteigen der Viskosität fest, welches

auf beginnende Dilatanz- oder Sedimentationseffekte (Redispergierung des Sedimentes) zurückzuführen ist. Die bei einem pH-Wert von 7,4 durchgeführten Trep-penexperimente zeigen, dass die niedrigviskose Suspension nur leicht strukturviskos und zeitunabhängig ist. Sie hat quasi ein NEWTON'sches Fließverhalten und weist keine Dilatanz- bzw. Sedimentationseffekte in dem hier untersuchten Bereich der Schergeschwindigkeit auf. Die Viskosität nimmt demnach in Richtung des isoelektrischen Punktes um vier Dekaden zu und ändert die Fließeigenschaften der Suspension von niedrigviskos nach pastös.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Schergeschwindigkeit sind die stationären Viskositäten am Ende jeder Schergeschwindigkeitsstufe in Abb. 5.9 dargestellt.

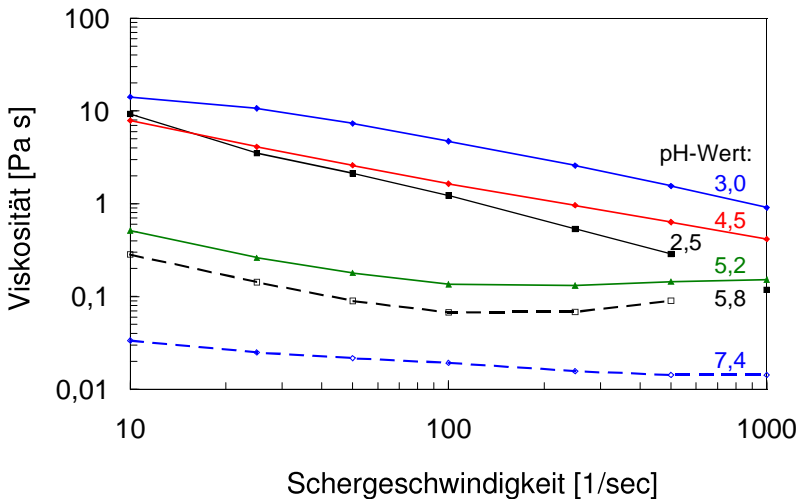


Abbildung 5.9: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bei verschiedenen pH-Werten.

Sehr deutlich ist das strukturviskose Verhalten der Suspensionen für niedrige pH-Werte zu erkennen. Zu beachten ist, dass die Viskositätsfunktion bei einem pH-Wert von 2,5 der bei 4,5 sehr ähnlich ist, so dass beim Durchschreiten des IEP die Viskosität wieder reduziert wird. Das Ansteigen der Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten ähnelt also dem in Abb. 2.7 dargestellten Verhalten.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Die Viskosität einer Suspension nimmt bekanntermaßen aufgrund der erhöhten Partikelanzahl mit steigender Feststoff-Konzentration zu. Abbildung 5.10 zeigt diesen Einfluss für Suspensionen mit 10 bis 32,5 Vol.-% und einem pH-Wert von 7,4. Bei diesen Feststoff-Konzentrationen liegt ein leicht strukturviskoses Verhalten bis zu mittleren Schergeschwindigkeiten und keine Zeitabhängigkeit vor.

Die in Abb. 5.11 dargestellten Fließkurven der stationären Viskositäten zeigen für mittlere bis hohe Schergeschwindigkeiten wiederum beginnende Dilatanz- bzw. Sedimentationseffekte. Durch eine Reduzierung der Feststoff-Konzentration von 32,5 auf 10 Vol.-% wird die Viskosität aufgrund der verringerten Anzahl der Partikel und somit vergrößerter Partikelabstände um eine Dekade verringert.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Der Einfluss von unterschiedlichen Verhältnissen von SiC- zu Ceridust-130-Partikeln auf die rheologischen Eigenschaften von SiC-Wachssuspensionen wird in diesem Kapitel aufgezeigt. Die Abhängigkeit solcher Suspensionen von Zeit und Schergeschwindigkeit mit einem pH-Wert von 7,4 und einer Feststoff-Konzentration von 32,5 Vol.-% zeigt die Abb. 5.12. Zugunsten der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl der untersuchten Verhältnisse dargestellt.

Die Suspensionen mit einem Verhältnis von 20/80 bis 60/40 sind strukturviskos und thixotrop. Für niedrige Wachsanteile sind aufgrund der bimodalen Verteilung der Partikelgröße [60] die Viskositäten gegenüber der SiC-Basissuspension (100/0) verringert. Die stationären Viskositäten der Treppenexperimente zeigt Abb. 5.13 und verdeutlicht die zuvor beschriebene Strukturviskosität der Suspensionen mit hohem Wachsanteil. Für Wachs-Verhältnisse zwischen 100/0 und 70/30 liegt quasi NEWTON'sches Fließverhalten vor. Die geringste Viskosität ist bei einem Mischungsverhältnis von 70/30, also einem Grobanteil von 30 %, anzutreffen.

Neben den Treppen- wurden die in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Rampenexperimente durchgeführt, die jedoch zu den gleichen Schlussfolgerungen führen [46], wie die dargestellten Ergebnisse, so dass hierauf nicht weiter eingegangen wird.

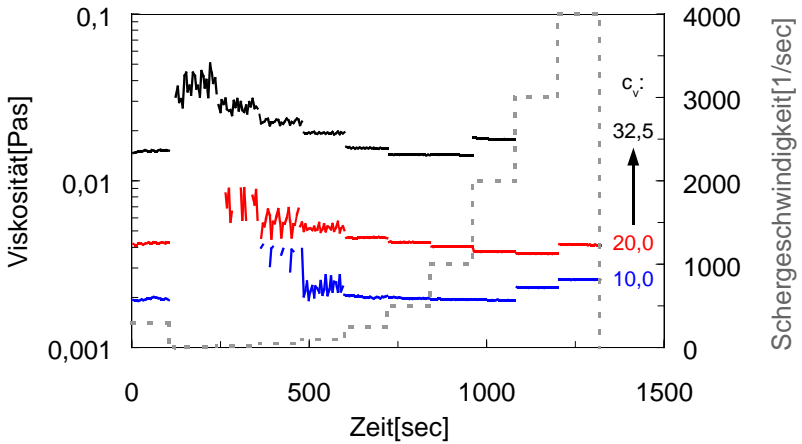


Abbildung 5.10: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von Zeit und Schergeschwindigkeit bei verschiedenen Feststoff-Anteilen.

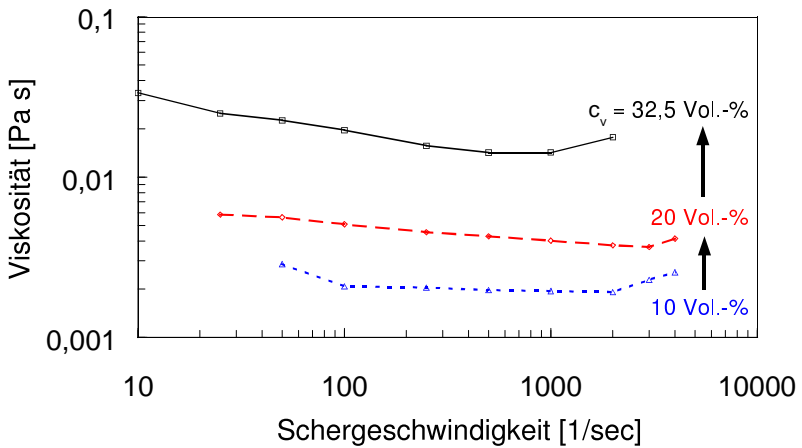


Abbildung 5.11: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bei verschiedenen Feststoff-Anteilen.

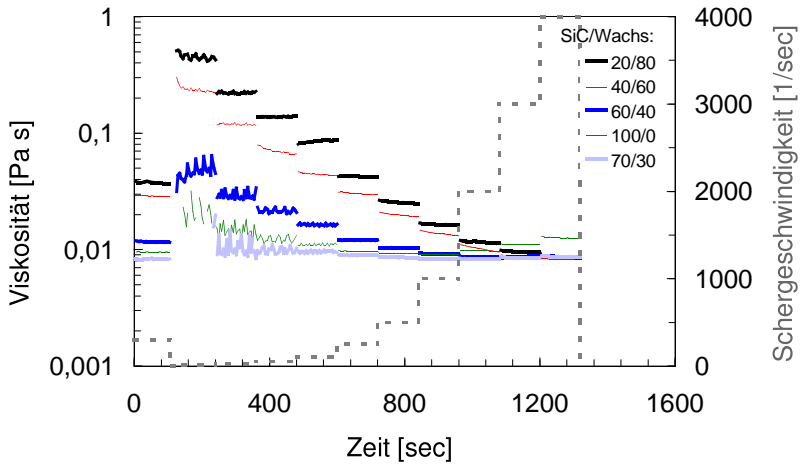


Abbildung 5.12: Viskosität der SiC-Wachssuspension in Abhängigkeit von Zeit und Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

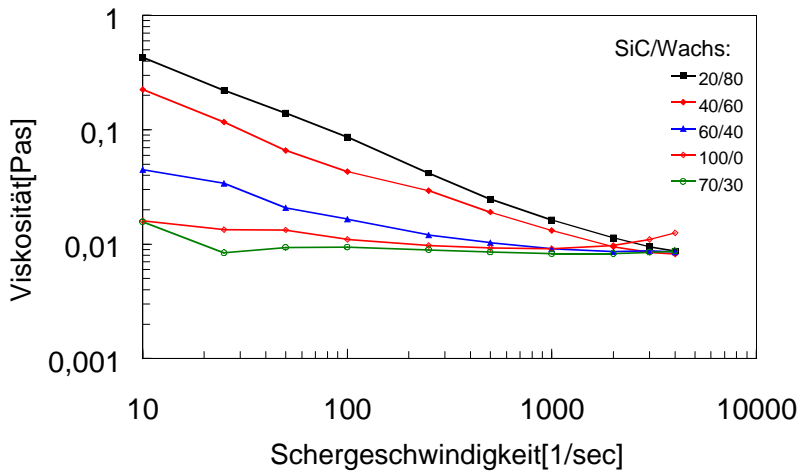


Abbildung 5.13: Viskosität der SiC-Wachssuspension in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bei unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

5.2 Filtrationskinetik

In diesem Kapitel wird aufgezeigt, wie sich die zuvor beschriebenen rheologischen Eigenschaften von pastös nach niedrigviskos und monomodal nach bimodal und damit die Suspensionsstrukturen auf die Filtration und somit auf die Filtrationskinetik auswirken. Die Auswertung der in Abb. 3.6 exemplarisch dargestellten Messdaten der Druckfiltration erfolgt anhand der Differentialgleichung der kuchenbildenden Filtration (Gl. 2.20). Alle Experimente werden bei einem konstanten Filtrationsdruck von 1 MPa durchgeführt. Die dargestellten Ergebnisdiagramme sind, wie in [54, 60] erläutert, um die Anfiltration und den Anlagenwiderstand R_A korrigiert, so dass sie direkt miteinander vergleichbar sind. Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den Filtrationskennlinien wird nur der charakteristische Bereich des Filtrationsvorganges aufgezeigt.

Einfluss der Stabilisierung

Abbildung 5.14 zeigt die Filtrationskennlinien der SiC-Suspensionen mit einer Feststoff-Konzentration von 32,5 Vol.-% für unterschiedliche Stabilisierungsgrade bzw. pH-Werte. Hier ist festzustellen, dass die Steigungen der Kurven und somit die Filterkuchen-Widerstände im pH-Wertebereich von 4 bis 10 mit steigendem pH-Wert

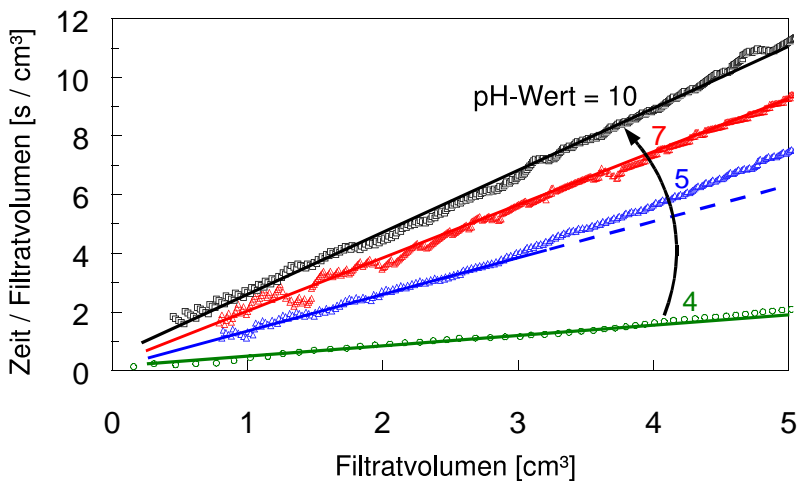


Abbildung 5.14: Filtrationskinetik der SiC-Suspension mit unterschiedlichen Stabilisierungsgraden bzw. pH-Werten.

zunehmen. Zugunsten der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl der untersuchten pH-Werte dargestellt.

Für pH-Werte von 7 bis 10 liefert die Auswertung der Filtrationskinetik eine nahezu *lineare Abhängigkeit*, so dass alle Voraussetzungen der kuchenbildenden Filtration (vgl. Kap. 2.4) erfüllt sind und somit ein *inkompressibler Filterkuchen* vorliegt. Für partiell agglomerierte Suspensionen mit einem pH-Wert von 5 ist eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf festzustellen. Die Filtrationskennlinie verläuft mit zunehmender Steigung, so dass der Filtrationswiderstand mit fortschreitender Filtrationsdauer erhöht wird. Eine Sedimentation und Tiefenfiltration der SiC-Partikel ist bei diesem Feststoff-Anteil unwahrscheinlich, so dass angenommen wird dass ein *kompressibler Filterkuchen* vorliegt. Da die Feststoff-Partikel weder elastisch sind noch bei diesen Filtrationsdrücken zerbrechen, kann die Verdichtung des Filterkuchens nur durch Partikelumlagerungen bzw. Aufbrechen der Agglomeratcluster geschehen. Die treibenden Kräfte hierfür sind das anliegende Druckgefälle und die hydrodynamischen Kräfte des Filtratstromes. Bei einem pH-Wert von 4 ist aufgrund der starken Agglomeration der Partikel eine noch höhere Kompressibilität des Filterkuchens zu erwarten, die jedoch aufgrund der extrem kurzen Filtrationszeiten (60 sec für 8 mm) experimentell nicht ermittelt werden kann. Somit stellt dieser pH-Wert einen Grenzzustand dar, bei dem SiC-Filterkuchen unter Messung der Filtrationskinetik gerade noch hergestellt werden können.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Abbildung 5.15 zeigt die Abhängigkeit der Filtrationskennlinie von der Feststoff-Konzentration. Die Steigung der Kurven nimmt wie zu erwarten mit steigendem Feststoff-Anteil zu.

Nur für die SiC-Basis suspension mit 32,5 Vol.-% ist aufgrund des guten Dispergiergrades die zuvor erläuterte lineare Abhängigkeit festzustellen. Für die höhere Konzentration von 38 Vol.-% liegt aufgrund der progressiven Steigung der Kennlinie eine Kompressibilität des Filterkuchens vor. Bei den niedrigen Feststoff-Konzentrationen von 10 und 20 Vol.-% sind die Kurven progressiv gekrümmt. Aufgrund der bei diesen Feststoff-Konzentrationen schlechteren Suspensions-Stabilisierung können Sedimentationseffekte nicht ausgeschlossen werden.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Die Filtrationskennlinien von ausgewählten SiC-Wachs-Systemen mit verschiedenen Verhältnissen von SiC- zu Ceridust-130-Partikeln und einer Feststoff-Konzentration von 32,5 Vol.-% sind in Abb. 5.16 dargestellt. Suspensionen mit einem größeren Wachsanteil als 40/60 können nicht zu homogenen Filterkuchen verarbeitet

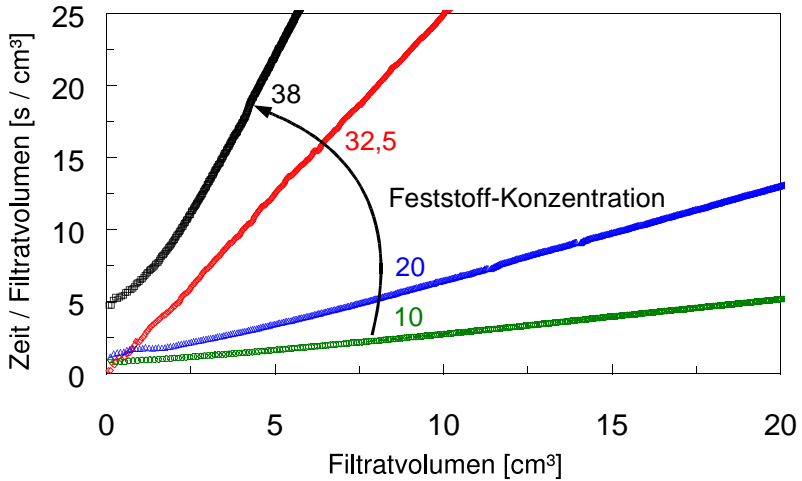


Abbildung 5.15: Filtrationskinetik der SiC-Suspension mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen.

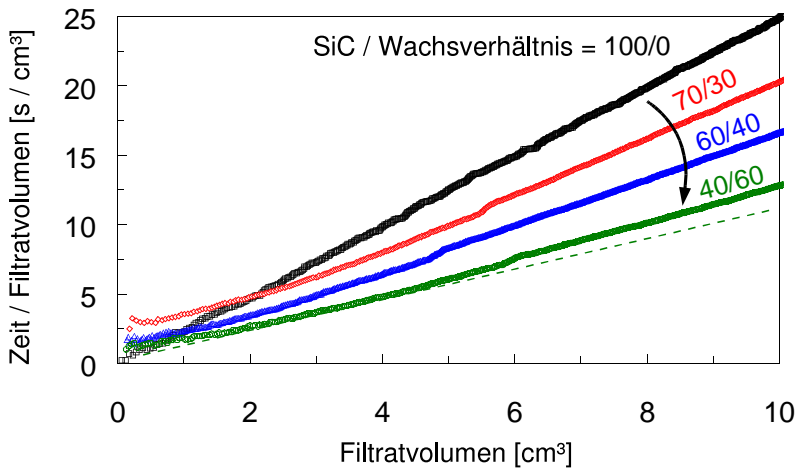


Abbildung 5.16: Filtrationskinetik der SiC-Wachssuspension mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

werden, da die Wachspartikel während der Filtration aufschwimmen. Somit stellt das Verhältnis von 40/60 eine Verarbeitungsgrenze dar.

Abbildung 5.16 zeigt, dass mit einer Erhöhung des Wachsanteils am Feststoff eine Erniedrigung der Kennliniensteigung verbunden ist. Auffällig ist, dass alle Kurven der bimodalen Partikelsysteme eine leicht zunehmende Steigung aufweisen. Mögliche Gründe hierfür sind neben der Kompressibilität des Filterkuchens eine Sedimentation der SiC- bzw. Antisedimentation der Wachspartikel sowie eine Tiefenfiltration der kleinen SiC-Partikel zwischen den 15 mal größeren Ceridust-130 Wachsen. Für Aluminiumoxid-Suspensionen mit bimodaler Verteilung der Partikelgröße und einem Größenverhältnis (D_L/D_s) von 7 konnte dieser Effekt von [60] nicht bestätigt werden. Demnach handelt es sich hierbei um eine Charakteristik der SiC-Wachs-Systeme, die auf die Dispergierung und Stabilisierung der Wachse in der Suspension oder auf das Partikel-Größenverhältnis von 16 zurückzuführen ist.

Die unterschiedlichen Formen und Steigungen der Filtrationskennlinien bestätigen, dass die Filtrationskinetik sehr empfindlich auf eine Änderung des Suspensionszustandes (pH-Wert, Feststoff-Konzentration, SiC-Wachs-Verhältnis) reagiert. Welchen Einfluss diese Zustände auf die Trocknungskinetik und die lineare Trockenschwindigkeit besitzen wird im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

5.3 Trocknungskinetik

Alle in dieser Arbeit hergestellten Filterkuchen werden, wie in Kap. 3.4 erläutert, unter definierten Bedingungen in einem Klimaschrank getrocknet. Somit kann aus der Änderung des Durchmessers und der Masse des Filterkuchens deren Trocknungskinetik ermittelt werden. Der Sättigungsgrad aller Filterkuchen liegt zu Beginn der Trocknungsphase zwischen 95 % und 100 % [54].

Einfluss der Stabilisierung

Abbildung 5.17 zeigt den Einfluss der Stabilisierung auf die Trocknungskinetik der SiC-Filterkuchen anhand von ausgewählten pH-Werten. Die Feststoff-Konzentration der Ausgangssuspensionen beträgt 32,5 Vol.-%.

Auf der Abszisse ist die Trocknungszeit in Tagen und auf der Ordinate die lineare Trockenschwindigkeit des Durchmessers aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass die maximale Trockenschwindigkeit und deren Kinetik vom pH-Wert abhängig ist. Beim sauren pH-Wert von 4 liegt eine Maximalschwindigkeit von 2,2 % vor, die auf 0,9 % durch eine pH-Werterhöhung auf 10 verringert wird. Die Trocknungskinetiken der Filterkuchen im pH-Wertebereich von 7 bis 10 sind durch einen starken

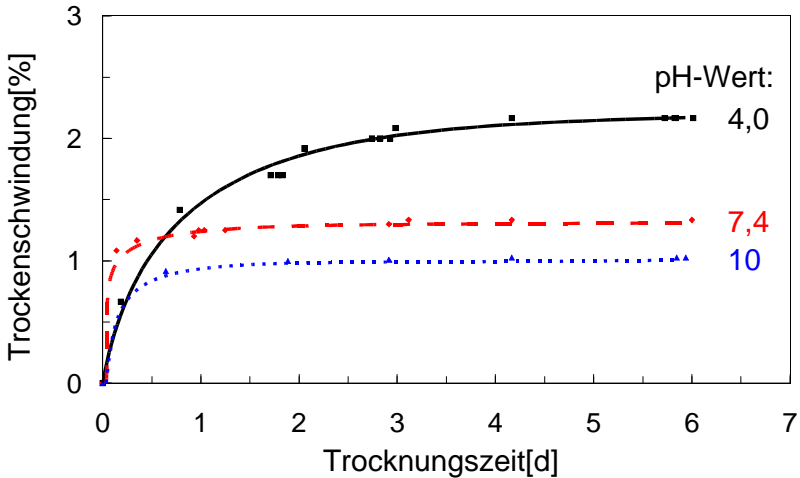


Abbildung 5.17: Trocknungsskinetik der SiC-Filterkuchen mit unterschiedlichen Stabilisierungsgraden bzw. pH-Werten.

Anstieg der Trockenschwindung in den ersten Stunden gekennzeichnet. Somit erreichen diese Filterkuchen nach kurzer Zeit ihre Maximalschwindung. Die Filterkuchen mit einem pH-Wert von 4 weisen eine veränderte Kinetik auf. Hier ist ein verlangsamer Anstieg der Schwindung auf höhere Absolutwerte festzustellen. Ein schwindungsfreier Zustand wird erst nach 4 Tagen erreicht.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Abbildung 5.18 zeigt die Abhängigkeit der Trocknungskinetik von der Feststoff-Konzentration. Alle untersuchten Konzentrationen weisen eine sehr ähnliche Kinetik auf, so dass der zeitliche Verlauf der Schwindung nur wenig durch den Feststoff-Anteil beeinflusst wird.

Die maximale Trockenschwindung der Filterkuchen wird innerhalb eines Tages erreicht und nimmt mit steigender Feststoff-Beladung der Suspension von 1,4 % bei 10 Vol.-% auf 1,0 % bei 38,7 Vol.-% ab. Alle Filterkuchen wurden aus Suspensionen mit einem pH-Wert von 7,4 hergestellt.

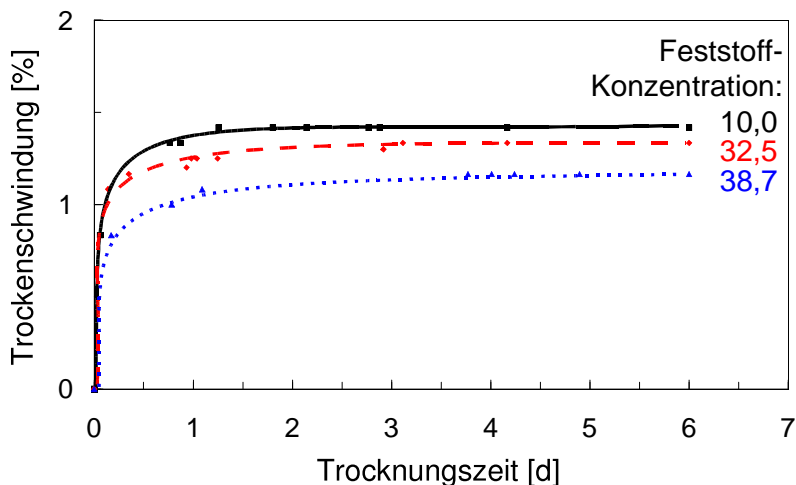


Abbildung 5.18: Trocknungsskinetik der SiC-Filterkuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Die Trocknungsskinetik von ausgewählten SiC-Wachfilterkuchen mit unterschiedlichen Verhältnissen von SiC zu Ceridust-130 Partikeln und einer Feststoff-Konzentration der Ausgangssuspension von 32,5 Vol.-% ist in Abb. 5.19 dargestellt.

Die maximale Trockenschwindigkeit der Filterkuchen wird durch die bimodale Verteilung der Partikelgröße direkt beeinflusst. Bei den hier vorliegenden Filterkuchen wird durch Einbringen der Wachspartikel bis zu einem Verhältnis von 80/20 die Schwindigkeit auf 0,9 % verringert. Für höhere Wachsanteile nimmt jedoch die Schwindigkeit aufgrund der verschlechterten Dispergierung der Ceridust-130 Partikel entgegen der Erwartung [41] wieder zu.

5.4 Charakterisierung der Filterkuchen und Grünkörper

In diesem Kapitel wird aufgezeigt, wie sich die zuvor beschriebenen Suspension-, Filtrations- und Trocknungs-Eigenschaften auf die Partikelanordnung im Filterkuchen (Filterkuchen-Struktur) und somit deren Porosität, Permeabilität und Poren-Größenverteilung auswirken.

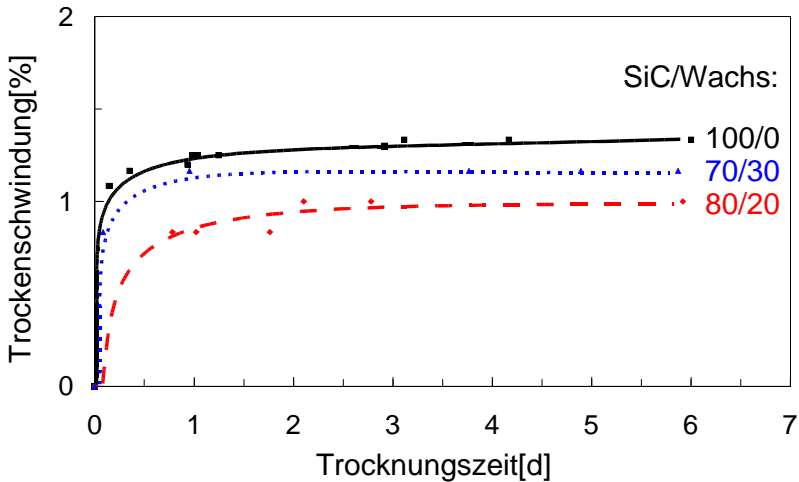


Abbildung 5.19: Trocknungskinetik der SiC-Wachsfiterkuchen mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

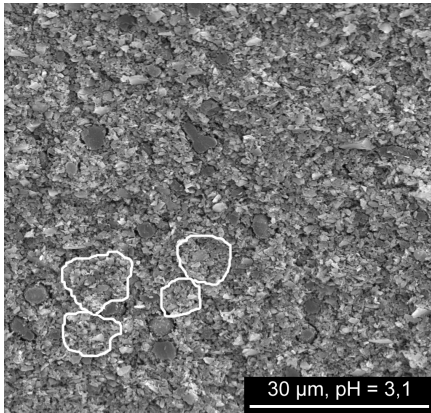
5.4.1 Filterkuchen-Struktur

Die zuvor dargestellten Ergebnisse legen nahe, dass die Filterkuchen-Struktur maßgeblich durch die Suspensions-Struktur beeinflusst wird. Zur Analyse dieser Zusammenhänge ist es notwendig, die mit Flüssigkeit nahezu gesättigte Struktur der Filterkuchen zu visualisieren. Unter Zuhilfenahme der in Kap. 3.2.1 erläuterten Kryo-REM Technik werden daher Filterkuchen, die auf einer saugenden Gipsplatte hergestellt wurden, unmittelbar nach Abschluss der Filtration schockgefroren und präpariert.

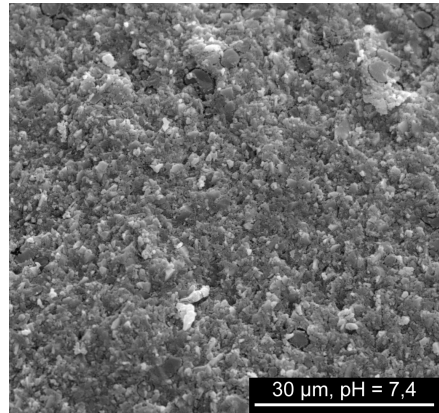
Einfluss der Stabilisierung

Die Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.20 zeigen Bruchflächen der oberflächennah sublimierten SiC-Filterkuchen bei zwei verschiedenen Stabilisierungszuständen. Der Feststoff-Anteil der Ausgangssuspension beträgt 32,5 Vol.-% und die pH-Werte 3,1 und 7,4.

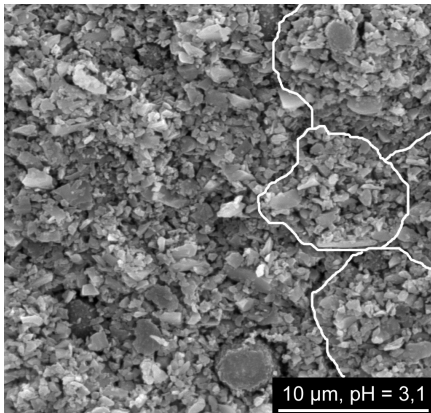
Bei einem pH-Wert von 3,1 ist in Abb. 5.20(a) und 5.20(c) deutlich die raue, unebene bzw. hügelige Bruchfläche des Filterkuchens zu erkennen. Jeder Hügel (helle, erhabene Gebiete im Bild) wird aus einem ca. 10 µm großen sphärokolloidalen Agglomerat gebildet. Somit ist die Form und Größe der Agglomerate in der Sus-



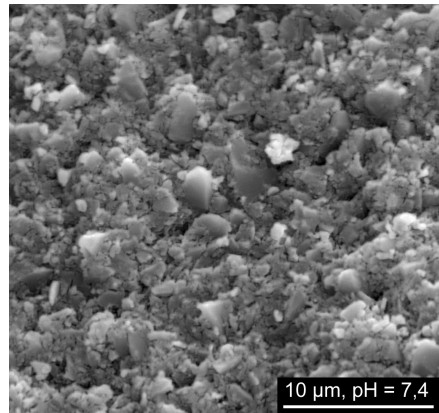
(a) pH-Wert = 3,1



(b) pH-Wert = 7,4



(c) pH-Wert = 3,1



(d) pH-Wert = 7,4

Abbildung 5.20: Kryo-REM Aufnahmen der Bruchflächen von mit Flüssigkeit gesättigten SiC-Filterkuchen mit weißen Hilfslinien.

pension (wie es die weißen Hilfslinien bei einigen Agglomeraten verdeutlichen) und damit die Suspensionsstruktur (vgl. Abb. 5.1 bis 5.3) im Filterkuchen wiederzufinden. Aus der unebenen Bruchfläche kann geschlossen werden, dass der Bruch interagglomerär, also zwischen den Agglomeraten, verläuft. Somit stellen die dunkleren Gebiete des Bruchreliefs Vertiefungen dar, die durch herausgerissene Agglomerate und Partikel verursacht werden. Daneben zeigt sich, dass die Agglomerate dicht gepackt sind und von Wasseradern bzw. Filtrationskanälen umgeben sind.

Durch eine Erhöhung des pH-Wertes auf 7,4 ändert sich die Struktur des Filterkuchens ganz entscheidend. Es liegt eine homogene und agglomeratfreie Bruchfläche in Abb. 5.20(b) und 5.20(d) vor, die glatt und eben erscheint. Der sichtbare Wasseranteil bzw. die Porosität des Filterkuchens ist im Vergleich zu dem Werkstoff mit einem pH-Wert von 3,1 verringert. In Abb. 5.20(d) hat es den Anschein, dass die SiC-Partikel senkrecht zur Bruchfläche ausgerichtet sind. Da die Filtration im Bild von oben nach unten erfolgt, bedeutet dies, dass die nicht sphärischen SiC-Partikel quer zur Filtration texturiert sind. Von [61] wurde an SiC-Whisker verstärktem Siliciumnitrid eine vergleichbare Ausrichtung der SiC-Whisker im Siliciumnitrid-Gefüge festgestellt.

Einfluss der porenbildenden Komponente Ceridust-130

Die mit Flüssigkeit gesättigten Filterkuchen, die Ceridust-130-Partikel mit einem SiC-Wachs-Verhältnis von 70/30 enthalten, sind bei verschiedenen Vergrößerungen in Abb. 5.21 dargestellt. Die Feststoff-Konzentration der Ausgangssuspension beträgt 32,5 Vol.-% und der pH-Wert 7,4.

Die Wachspartikel sind homogen im Filterkuchen dispergiert. Weder SiC- noch Wachsagglomerate sind in der rauen Bruchfläche zu erkennen. Einzelne Ceridust-130 Partikel sind durch den Bruchvorgang herausgerissen. Ein Vergleich der SiC-Wachsfilterkuchen in Abb. 5.21(c) und 5.21(d) mit den SiC-Filterkuchen in Abbildung 5.20(b) und 5.20(d) zeigt, dass die SiC-Wachsfilterkuchen mit bimodaler Verteilung der Partikelgröße weniger Wasser enthalten und somit dichter gepackt sind. Dementsprechend besitzen diese Materialien eine verringerte Porosität.

Eine Texturierung der plättchenförmigen Ceridust-130-Partikel in der SiC-Matrix ist nicht festzustellen. Aufgrund der rauen Bruchfläche ist auch keine Orientierung der SiC-Partikel zu erkennen.

Einfluss der porenbildenden Komponente TP P 300

Bruchflächen von Filterkuchen mit TP P 300-Wachspartikel sind bei verschiedenen Vergrößerungen in Abb. 5.22 dargestellt. Der pH-Wert der Ausgangssuspension

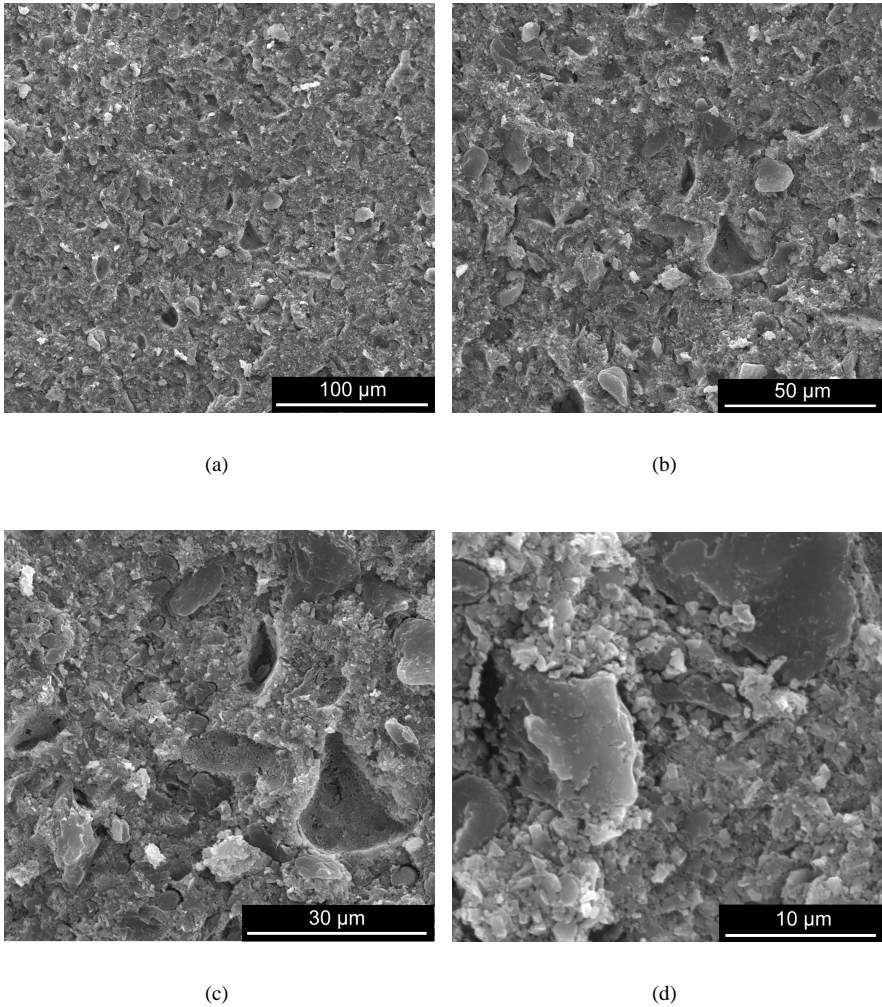


Abbildung 5.21: Kryo-REM Bruchflächen von SiC-Wachs-Filterkuchen mit Ceridust-130 Partikeln ($\Theta = 70/30$; pH-Wert = 7,4; $c_v = 32,5$ Vol.-%) bei verschiedenen Vergrößerungen.

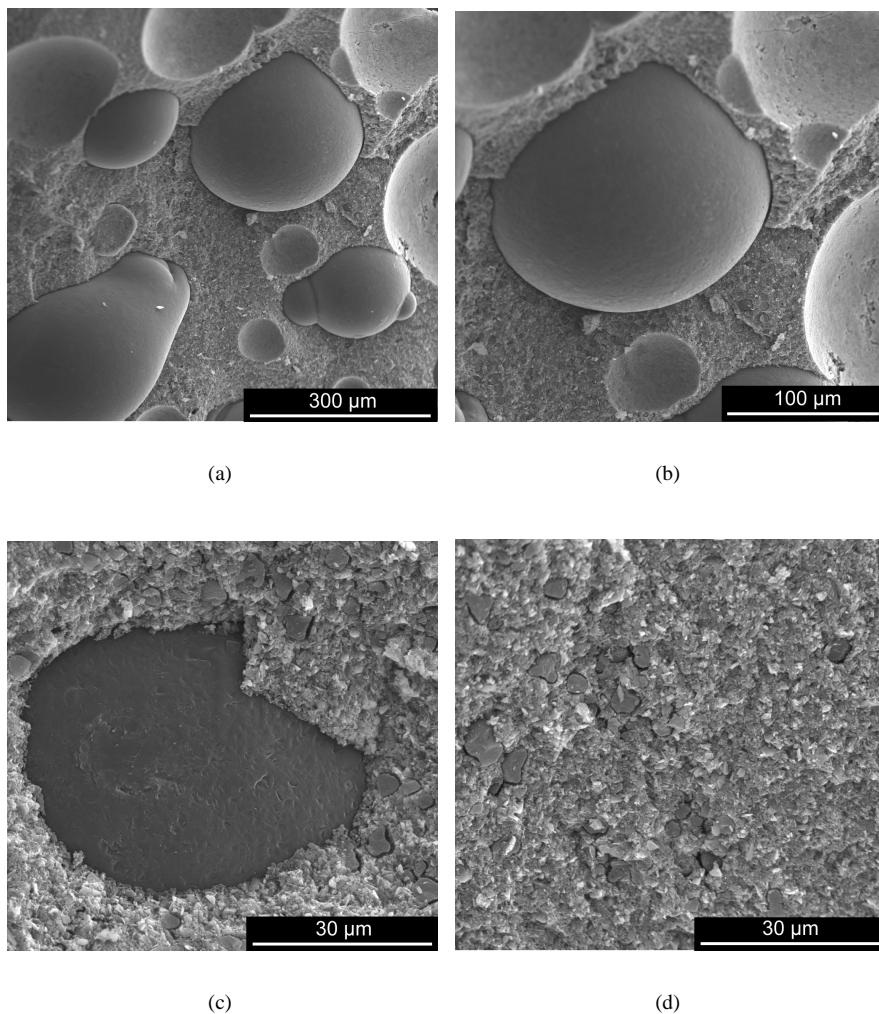


Abbildung 5.22: Kryo-REM Bruchflächen von SiC-Wachs-Filterkuchen mit TP P 300 Partikeln bei verschiedenen Vergrößerungen ($\Theta = 70/30$; pH-Wert = 7,4; $c_v = 32,5$ Vol.-%).

beträgt 7,4, der Feststoff-Anteil 32,5 Vol.-% und das SiC-Wachs-Verhältnis 70/30. Die sphärischen Wachspartikel sind homogen in der SiC-Matrix dispergiert. Die Partikelanordnung in Abb. 5.22(b) hat einen ausgeprägtem bimodalen Charakter, wie sie nach der Partikel-Packungstheorie von [41] zu erwarten ist. Hier füllen die kleinen SiC-Partikel die Zwickelporen bzw. Hohlräume zwischen den 150 mal größeren Wachspartikeln auf, so dass sich eine erhöhte Packungsdichte bzw. verringerte Porosität des Werkstoffes ergibt. Ein Vergleich der Abb. 5.22(d) mit dem SiC-Filterkuchen in Abb. 5.20(b) zeigt, dass ein homogenes und nichtagglomeriertes SiC-Matrixgefüge vorliegt. Die Bruchfläche zwischen den großen Wachspartikeln ist sehr glatt und es hat wiederum den Anschein, dass die SiC-Partikel quer zur Filtrationsrichtung texturiert sind.

5.4.2 Porosität

Die Porosität der getrockneten Grünkörper wurde mit der Archimedischen Auftriebsmethode an mit Paraffin infiltrierte Proben bestimmt (vgl. Kap. 3.5.1). Die nachfolgenden Abbildungen zeigen sowohl die Grünkörper-Porosität als auch die mit der linearen Trockenschwindung nach Gl. 3.4 zurückgerechnete Filterkuchen-Porosität (mit Flüssigkeit und Luft gefüllte Poren) der untersuchten Werkstoffe.

Einfluss der Stabilisierung

Die Filterkuchen- und die Grünkörper-Porosität der SiC-Werkstoffe ist in Abb. 5.23 bei unterschiedlichen pH-Werten bzw. Stabilisierungszuständen dargestellt. Die gemittelte Differenz zwischen diesen beiden Porositäten beträgt 2 %.

Signifikant ist die Abhängigkeit der Porositäten vom pH-Wert bzw. der Stabilisierung. Für gut stabilisierte und dispergierte Zustände liegen im basischen pH-Wertbereich niedrige Porositäten vor. Die geringste Filterkuchen- bzw. Grünkörper-Porosität wurde bei einem pH-Wert von 7,8 mit 46,8 % bzw. 44,9 % gemessen. Im Bereich zunehmender Agglomerationstendenz nimmt die Porosität stark zu und erreicht bei einem pH-Wert von 4 eine Porosität von 56,9 % bzw. 53,9 %. Hier liegt eine Differenz von 3 % vor, die auf die erhöhte Trockenschwindung der agglomerierten Materialien zurückzuführen ist.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Die Abhängigkeit der Filterkuchen- bzw. Grünkörper-Porosität von der Feststoff-Konzentration der SiC-Suspension bei einem pH-Wert von 7,4 ist in Abb. 5.24 dargestellt.

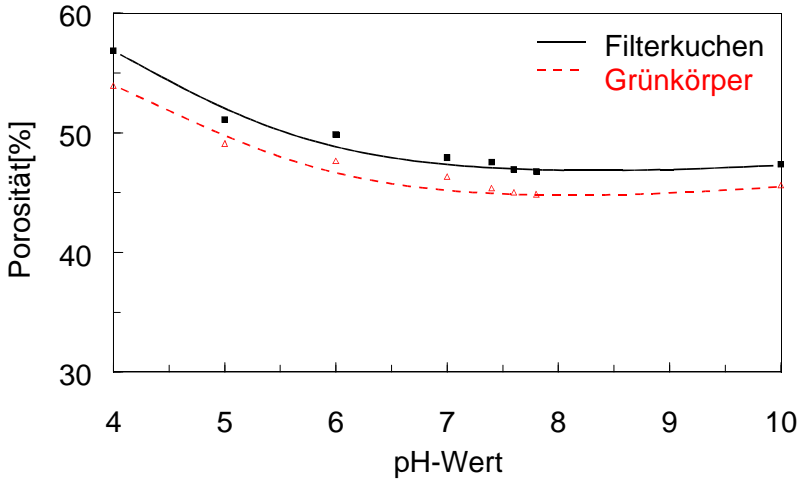


Abbildung 5.23: Filterkuchen- und Grünkörper-Porosität für unterschiedliche Stabilisierungsgrade bzw. pH-Werte der Suspension.

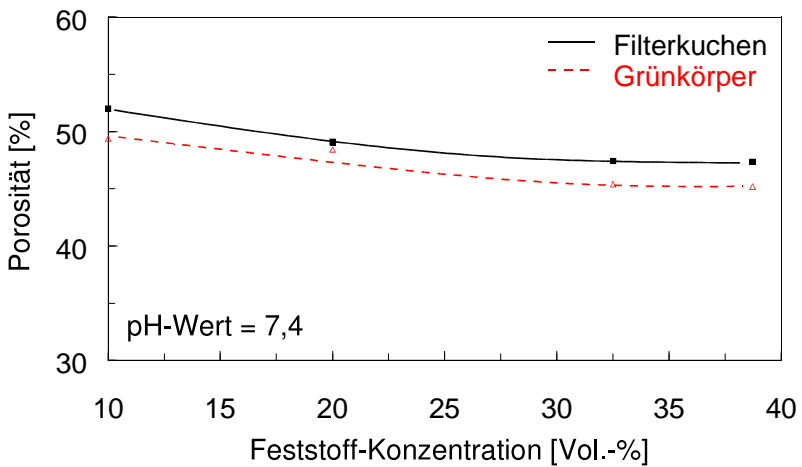


Abbildung 5.24: Porosität der SiC-Werkstoffe mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen für Suspensionen mit einem pH-Wert von 7,4.

Mit zunehmender Feststoff-Konzentration nimmt aufgrund der verringerten Partikelabstände und somit der verbesserten Stabilisierung der Partikel in der Suspension die Porosität der Werkstoffe ab. Für extrem hohe Konzentrationen konnte an Aluminiumoxid-Werkstoffen von [60] nachgewiesen werden, dass die Porosität wieder ansteigt. Demnach existiert eine optimale Feststoff-Konzentration, bei der eine minimale Porosität bzw. maximale Dichte vorliegt.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Die Filterkuchen- und Grünkörper-Porositäten von SiC-Wachs-Systemen mit verschiedenen Verhältnissen von SiC- zu Ceridust-130-Partikeln und einer Feststoff-Konzentration von 32,5 Vol.-% sind in Abb. 5.25 dargestellt.

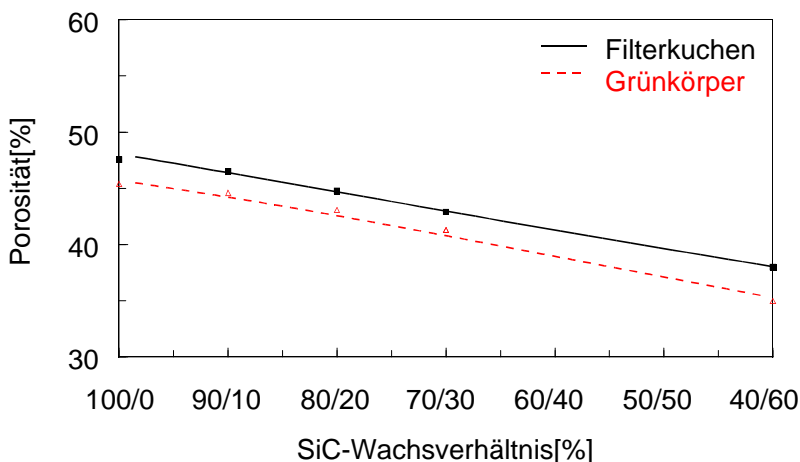


Abbildung 5.25: Porosität der SiC-Wachs-Materialien mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Wachsanteil die Filterkuchen- bzw. Grünkörper-Porosität um ca. 10 % auf bis zu 38 % bzw. 35 % bei einem Verhältnis von 40/60 abnimmt. Nach der Partikel-Packungstheorie [41] liegt für Partikelsysteme mit bimodaler Größenverteilung ein Minimum bei einem Verhältnis von ca. 30/70, also 70 % Grobanteil, vor. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten (Aufschwimmen der Wachspartikel) konnten Materialien mit solch einem hohen Grobanteil nicht hergestellt werden.

5.4.3 Permeabilität

Die Permeabilitäten der Werkstoffe werden unter Zuhilfenahme der integrierten Differentialgleichung der kuchenbildenden Filtration (vgl. Gl. 2.20) und der zuvor dargestellten Filterkuchen-Porositäten aus den in Abb. 3.6 exemplarisch dargestellten Druckfiltrations-Messdaten berechnet.

Einfluss der Stabilisierung

Die Permeabilität der untersuchten SiC-Filterkuchen hängt, wie aus den Filtrationsdaten und den Filterkuchen-Porositäten zu erwarten ist, ganz entscheidend vom pH-Wert ab. Aus Abbildung 5.26 ist zu ersehen, dass im pH-Wertebereich von 7,4 bis 10 eine niedrige und nahezu konstante Permeabilität von ca. $40 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ vorliegt.

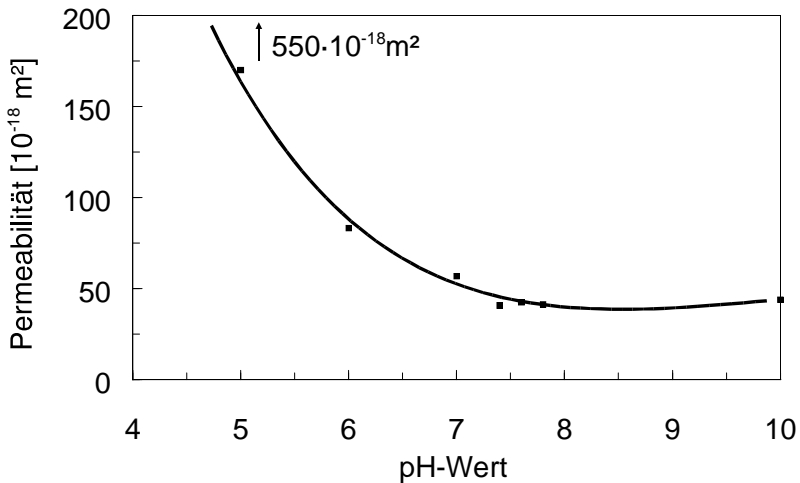


Abbildung 5.26: Permeabilität der SiC-Filterkuchen mit unterschiedlichen Stabilisierungsgraden bzw. pH-Werten.

Für niedrige pH-Werte von 3 bis 5 nimmt aufgrund der Agglomeration der SiC-Partikel die Permeabilität sehr stark zu. Für pH-Werte zwischen 5 und 6 hat sich die Permeabilität gegenüber den basischen pH-Werten (7 bis 10) verdoppelt und beträgt ca. $85 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Bei einem pH-Wert von 4 liegt eine überproportional hohe Permeabilität von $550 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ vor, die evtl. auf die pastöse Suspension und damit die schlechte Verarbeitbarkeit zurückzuführen ist.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Der Einfluss der Feststoff-Konzentration auf die Permeabilität der SiC-Filterkuchen bei konstantem pH-Wert von 7,4 ist in Abb. 5.27 dargestellt. Mit zunehmender Feststoff-Konzentration nimmt aufgrund der verringerten Partikelabstände und somit der verbesserten Stabilisierung der SiC-Partikel in der Suspension und somit einer homogenen Partikelabscheidung die Permeabilität von $65 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bei 10 Vol.-% auf $38 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bei 38,7 Vol.-% ab.

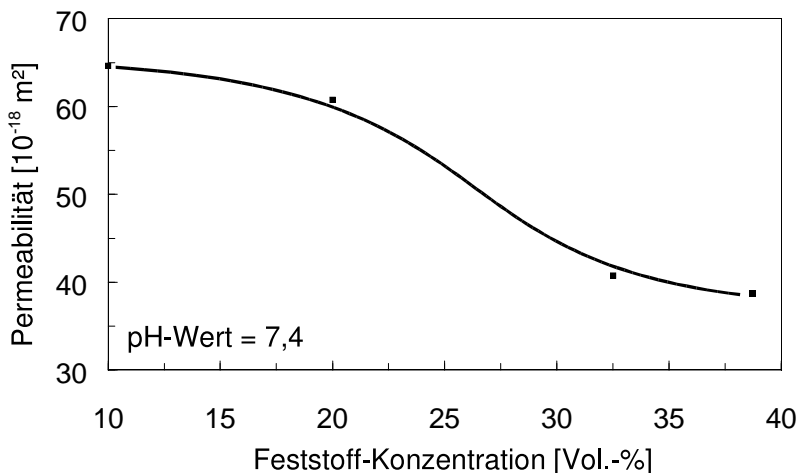


Abbildung 5.27: Permeabilität der SiC-Filterkuchen mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Abbildung 5.28 zeigt die Permeabilität der SiC-Wachs-Filterkuchen mit verschiedenen Verhältnissen von SiC zu Ceridust-130 Partikeln. Bei diesen Werkstoffen mit bimodaler Verteilung der Partikelgröße ist im Gegensatz zu dem Feststoff- und pH-Wert-Einfluss die Tendenz von Filtrations-Kennliniensteigung (vgl. Abb. 5.16) und Porositätsverlauf (vgl. Abb. 5.25) gegenläufig. Somit liegt ein wechselseitiger Einfluss (vgl. Gl. 2.20) vor, der dazu führt, dass die Permeabilität bis zu einem SiC-Wachs-Verhältnis von 70/30 zunächst auf einen Minimalwert von $37 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ abfällt. Für höhere Wachsanteile nimmt, aufgrund der beginnenden Agglomeration der SiC-Partikel, die Steigung der Filtrationskennlinie zu und führt somit zu einem Anstieg der Permeabilität.

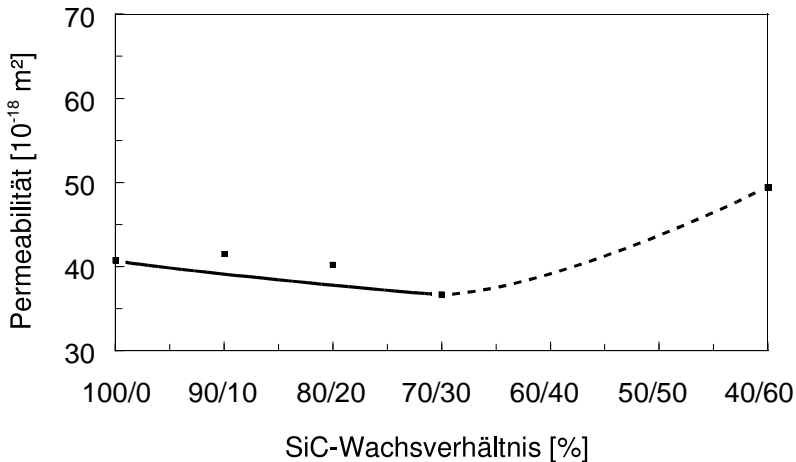


Abbildung 5.28: Permeabilität der SiC-Wachs-Filterkuchen mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

5.4.4 Poren-Größenverteilung

Die Poren-Größenverteilungen der Grünkörper werden, wie in Kap. 3.5.2 erläutert, mit der Quecksilber-Druckporosimetrie bestimmt. Die durch Quecksilber-Intrusion ermittelten Porositäten weichen um $\pm 0,5\%$ von den nach Archimedes (vgl. Abb. 5.23 bis 5.25) bestimmten Werten ab. Zur direkten Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Materialzustände sind die nachfolgenden Quecksilber In- und Extrusionskurven über den relativen Volumina und nicht, wie üblich, über den cummulativen Volumina aufgetragen.

Einfluss der Stabilisierung

Abbildung 5.29 zeigt die Quecksilber In- und Extrusionskurven der SiC-Grünkörper für unterschiedliche Stabilisierungszustände der Ausgangssuspensionen. Mit zunehmender Agglomeration der Grünkörper, also mit abnehmendem pH-Wert, werden die In- und Extrusionsäste zu größeren Poren-Durchmessern verschoben. Hierbei ist zu bemerken, dass die Intrusion für die pH-Werte von 5 bis 7 bis 200 nm identisch erfolgt. Für kleinere Durchmesser liegt unterschiedliches Verhalten vor. Bei allen Messungen liegen, wie in der Quecksilber-Druckporosimetrie üblich [62], die Extrusionsäste bezüglich des Porendurchmessers bei größeren Werten als die der Intrusion.

Die differentiellen Verteilungen in Abb. 5.30 verdeutlichen, dass die Grünkörper in Abhängigkeit vom pH-Wert charakteristische Poren-Durchmesser aufweisen. Mit steigendem pH-Wert ändert sich, aufgrund der abnehmenden Agglomeration, der mittlere Poren-Durchmesser von 243 nm über 166 nm hin zu 134 nm. Die gestrichelt dargestellten Verteilungen der Durchmesser des Extrusionsvorganges weisen die gleiche Abhängigkeit vom pH-Wert auf, besitzen jedoch größere Werte.

Einfluss der Feststoff-Konzentration

Der Einfluss der Feststoff-Konzentration auf das Quecksilber In- und Extrusionsverhalten ist für 10 Vol.-% und 32,5 Vol.-% in Abb. 5.31 dargestellt. Hier ist festzustellen, dass trotz einer verhältnismäßig großen Änderung der Konzentration nur eine geringe Änderung der Porencharakteristik vorliegt. Die Extrusionskurven liegen für beide Materialien bezüglich des Porendurchmessers bei größeren Werten als die der Intrusion.

Die differentielle Darstellung der Porendurchmesser in Abb. 5.32 verdeutlicht, dass für den geringeren Feststoff-Anteil eine etwas engere Verteilung anzutreffen ist. Die gestrichelt dargestellten Verteilungen der Extrusion zeigen für beide Feststoff-Konzentrationen eine identische Charakteristik für geringere Durchmesser als 200 nm und eine unterschiedliche Ausprägung für größere Werte.

Einfluss der porenbildenden Komponente

Die Ergebnisse der Quecksilber-Druckporosimetrie für SiC-Wachs-Grünkörper mit bimodaler Verteilung der Partikelgröße sind in Abb. 5.33 dargestellt. Hierbei ist festzustellen, dass sich bei einem SiC / Wachs-Verhältnis von 70/30 die Charakteristik der In- und Extrusionskurven im Vergleich zum reinen SiC-Grünkörper ändert: es ist eine beginnende Bimodalität der Porendurchmesser zu erkennen. Für kleinere Durchmesser als ca. 110 nm weisen beide Kurven einen identischen Verlauf auf, für größere Werte zeigt sich der Einfluss der Ceridust-130-Wachspartikel auf die Filterkuchen-Struktur und somit auf die Verteilung der Porendurchmesser und die Textur des Grünkörpers.

Die differentielle Darstellung der Porendurchmesser in Abb. 5.34 verdeutlicht, dass beide Materialien bis 100 nm eine identische Kurvencharakteristik besitzen. Somit beschreibt dieser Bereich die Poren zwischen den SiC-Partikeln in den SiC-Wachs-Filterkuchen. Die Poren mit einer Größe über 100 nm befinden sich somit zwischen den kleinen SiC- und größeren Ceridust-130-Partikeln.

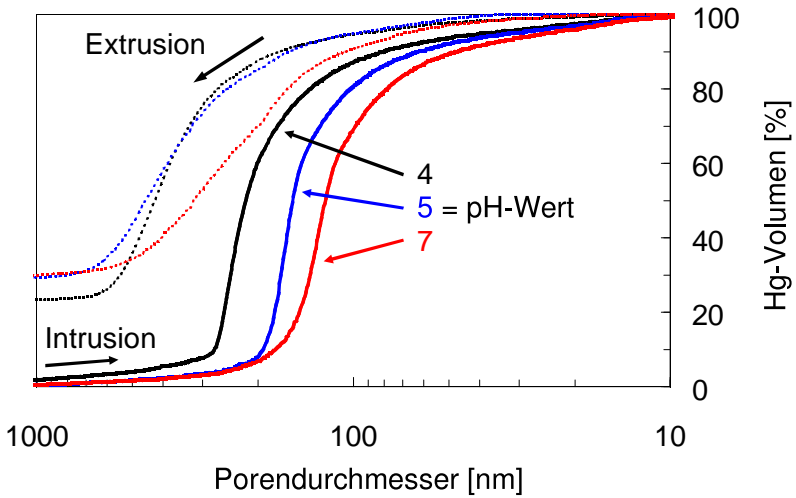


Abbildung 5.29: Quecksilber In- und Extrusionskurve der SiC-Grünkörper mit unterschiedlichen Stabilisierungsgraden bzw. pH-Werten.

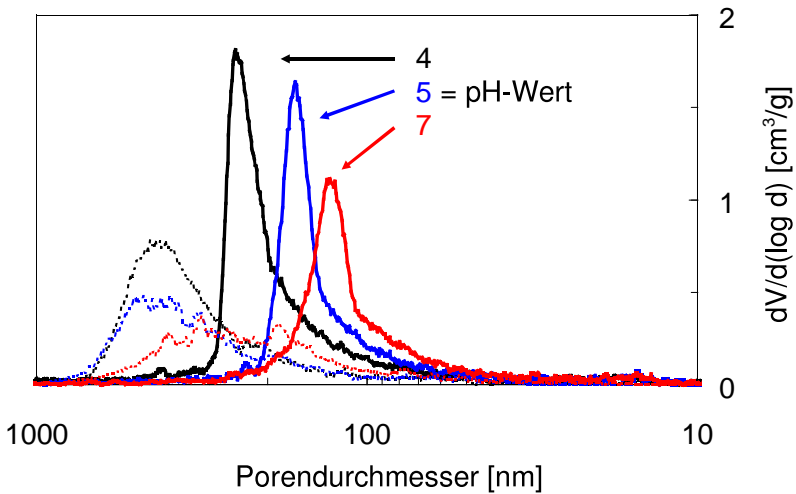


Abbildung 5.30: Poren-Größenverteilung der SiC-Grünkörper mit unterschiedlichen Stabilisierungsgraden bzw. pH-Werten.

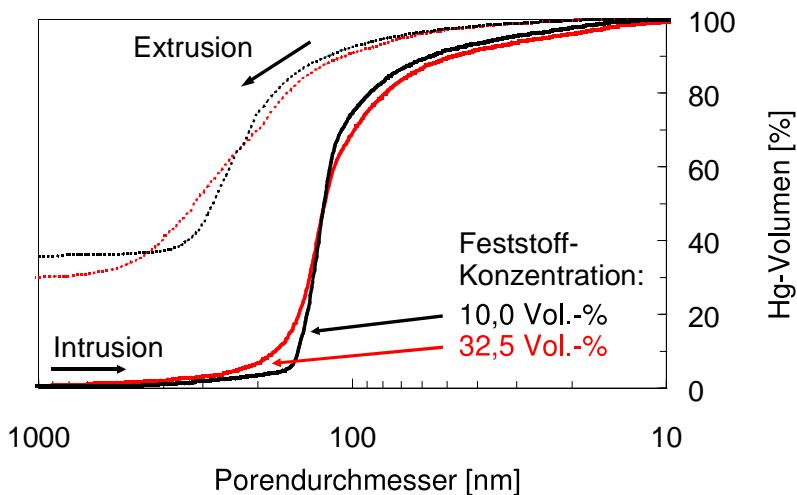


Abbildung 5.31: Quecksilber In- und Extrusionskurve der SiC-Grünkörper mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen der Ausgangssuspension.

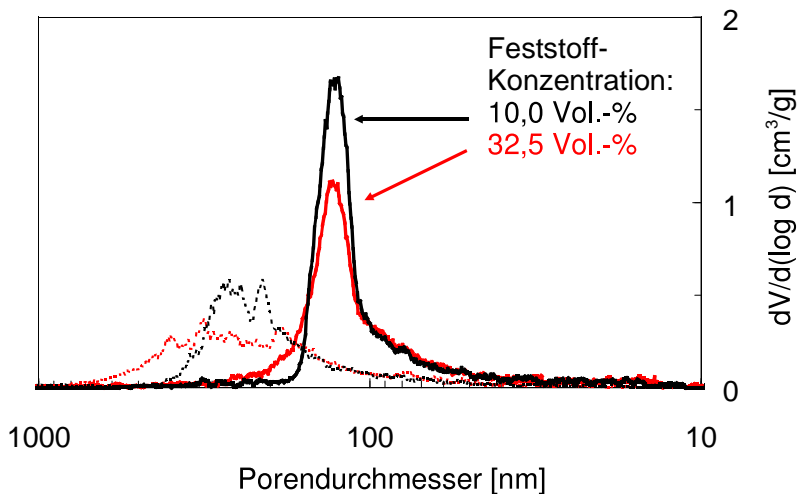


Abbildung 5.32: Poren-Größenverteilung der SiC-Grünkörper mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen der Ausgangssuspension.

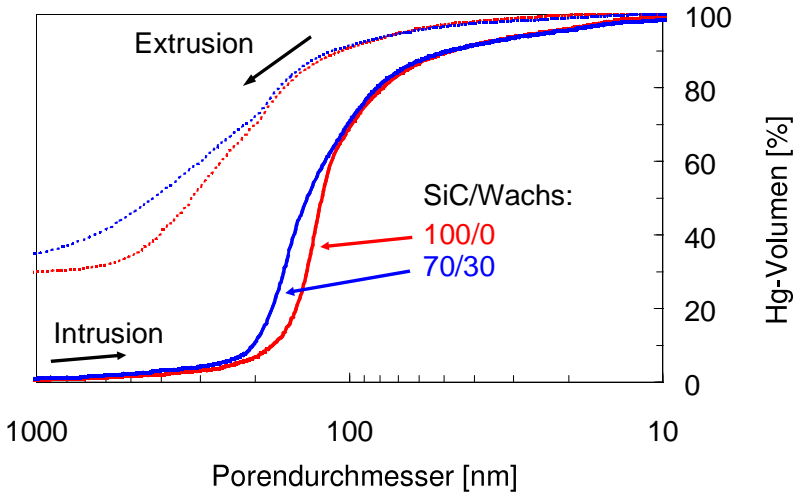


Abbildung 5.33: Quecksilber In- und Extrusionskurve der SiC-Wachs-Grünkörper mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

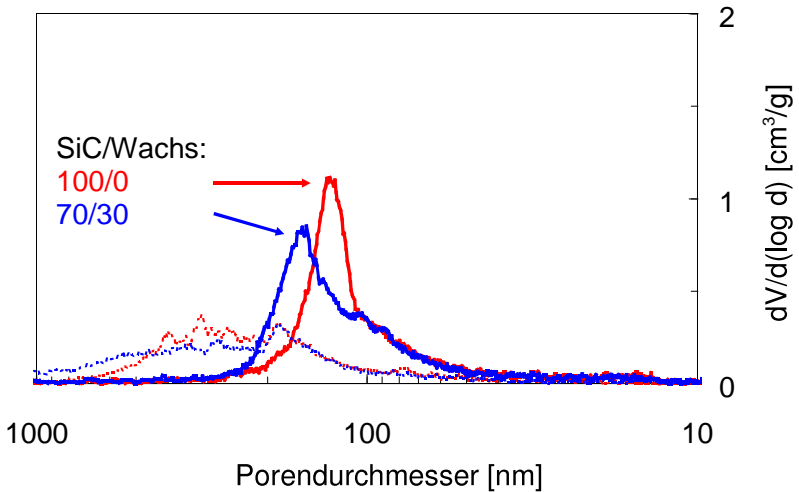


Abbildung 5.34: Poren-Größenverteilung der SiC-Wachs-Grünkörper mit unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

6 Diskussion

Die Eigenschaften der SiC- und SiC-Wachs-Materialien, wie z. B. die Viskosität oder die Porosität, wurden im vorangegangenen Teil dieser Arbeit separat betrachtet. Im nun folgenden Abschnitt wird der Einfluss der *Stabilisierung*, der *Feststoff-Konzentration* und der *porenbildenden Wachspartikel* auf die gesamte verfahrenstechnische Prozesskette (vgl. Abb. 1.1) diskutiert. Somit wird es möglich die strukturellen Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen den Suspensions-, Druckfiltrations-, Filterkuchen-, Trocknungs- und Grünkörper-Eigenschaften aufzuzeigen.

6.1 Einfluss der Stabilisierung

Die strukturellen und rheologischen Eigenschaften der SiC-Suspensionen werden maßgebend durch die Stabilisierung der Partikel beeinflusst. In Abhängigkeit vom pH-Wert ändert sich die Ladungssituation an der Partikeloberfläche (vgl. Abb. 4.3) und damit die interpartikulären Wechselwirkungskräfte. Somit ist es möglich, durch eine gezielte Beeinflussung dieser Kräfte gut dispergierte bis stark agglomerierte Suspensionen mit unterschiedlichen Suspensionsstrukturen (vgl. Abb. 5.1 bis 5.3) definiert einzustellen. Die Auswirkungen der verschiedenen Stabilisierungsgrade und damit der Suspensionsstrukturen auf die Viskosität zeigt Abb. 6.1.

Für pH-Werte *zwischen* 6,5 und 8 liegt eine gute Dispergierung der SiC-Partikel in der Suspension (vgl. Abb. 5.3(d)) und somit eine niedrige Viskosität und geringe Strukturviskosität vor. Eine Erhöhung des pH-Wertes *über* 8 führt aufgrund des Ablösens der nanoskaligen Rußpartikel von der SiC-Partikeloberfläche (vgl. Abb. 4.3) zu einem Anstieg der Partikelanzahl in der Suspension und so zu einer erhöhten Viskosität.

Für *geringere* pH-Werte als 6,5 nimmt aufgrund des verringerten Zeta-Potentials die elektrostatische Doppelschicht-Abstoßungskraft zwischen den Partikeln ab. Somit Agglomerieren die Partikel zu globularen Agglomeratclustern und bilden eine Sphärokolloid-Struktur aus. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit angewandten

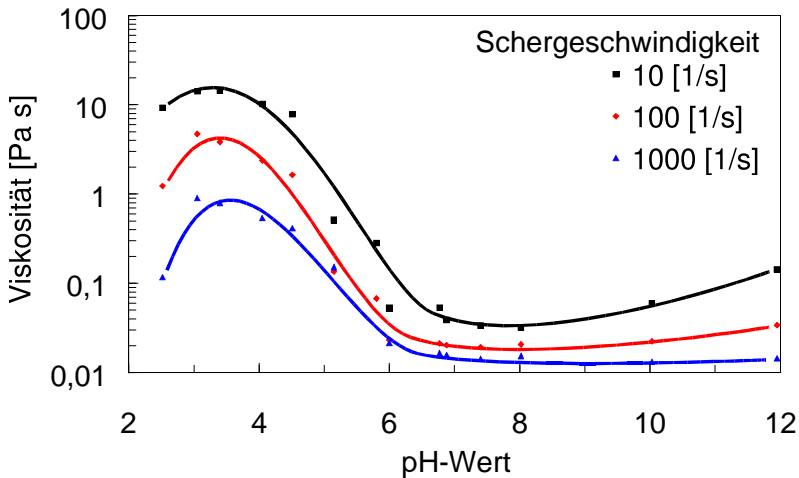


Abbildung 6.1: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Kryo-REM Technik war es zum ersten Mal möglich, keramische Suspensionsstrukturen zu visualisieren (vgl. Abb. 5.1 bis 5.3) und zu quantifizieren (vgl. Abb. 5.4). Die quantitative Bildanalyse zeigt, dass die Änderung der Agglomeratgröße von $12\ \mu\text{m}$ auf $1\ \mu\text{m}$ und somit die Suspensionsstruktur die Veränderung der rheologischen Eigenschaften bedingt. Daher sind agglomerierte Suspensionen hochviskos und weisen eine ausgeprägte Strukturviskosität auf – dispergierte sind hingegen niedrigviskos mit leichter Strukturviskosität bzw. fast NEWTON'schem Fließverhalten.

Suspensionsstrukturen und rheologische Modelle

Die Abbildungen 6.2 und 6.3 erläutern schematisch den Einfluss der Schergeschwindigkeit (vgl. Abb. 5.9) sowohl auf eine dispergierte als auch agglomerierte Suspensionsstruktur. Zur direkten Vergleichbarkeit ist die Partikelanzahl und damit die Feststoff-Konzentration in allen Abbildungen konstant.

Eine *dispergierte* Suspension mit einem pH-Wert von 7,4 und zufälliger Anfangsverteilung der Partikel ist in Abb. 6.2(a) schematisch dargestellt. Eine Erhöhung der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ führt zunächst zu der in Abb. 6.2(b) dargestellten reihenförmigen Anordnung der Partikel im Scherspalt. Bei hohen Schergeschwindigkeiten bzw. nach mehrmaligem Hin- und Herbewegen der ausgebildeten Perlenkettenstrukturen kommt es zu der in Abb. 6.2(c) ersichtlichen Trennung der Teilchen-

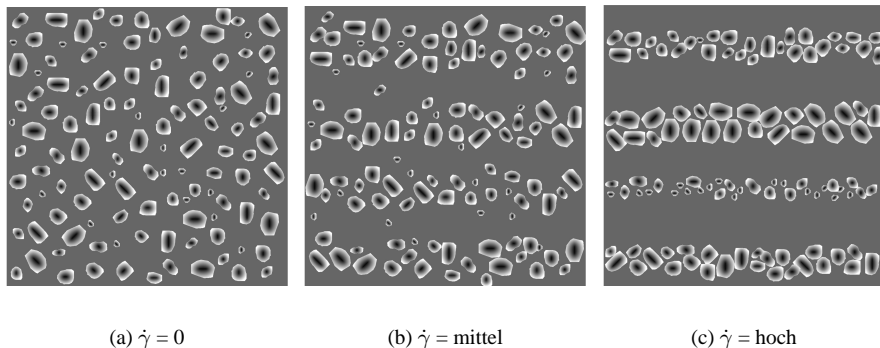


Abbildung 6.2: Einfluss der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ auf die Struktur einer dispergierten Suspension (Schema).

fraktionen [30]. Dieser Mechanismus der Umorientierung der Partikel bedingt eine Erniedrigung der Viskosität, so dass auch dispergierte Suspensionen mit einem pH-Wert von 6,5 bis 8 (Abb. 6.1) ein leicht strukturviskoses Verhalten aufweisen.

Für *agglomerierte* und somit pastöse Suspensionen liegt bei einem pH-Wert von 3,1 eine ausgeprägte Strukturviskosität vor. Die Ursache hierfür ist die aus den KRYO-REM Aufnahmen (siehe Abb. 5.1 bis 5.3) ersichtliche Morphologie der Suspensionsstruktur. Mit steigender Schergeschwindigkeit werden durch die hydrodynamischen Kräfte nach und nach die in Abb. 6.3(a) schematisch dargestellten globularen Agglomeratcluster und Agglomerat verbindenden Brücken aufgebrochen, so dass die Viskosität abnimmt. Sind alle Agglomeratbrücken aufgebrochen und alle Cluster zerstört (vgl. Abb. 6.3(c)) liegt quasi eine dispergierte Suspension vor. Eine weitere Erhöhung der Schergeschwindigkeit führt zu der in Abb. 6.2 beschriebenen Ausrichtung der Partikel zu Perlenketten-Strukturen und Separation der Partikelfraktionen. Reduziert man die Schergeschwindigkeit bzw. lässt man die Suspension zur Ruhe kommen, werden die Agglomeratstrukturen wieder aufgebaut, da die attraktiven VAN DER WAALS Kräfte die fehlenden bzw. geringen elektrostatischen, repulsiven Kräfte überwiegen.

Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit

Zur Diskussion des Einflusses des pH-Wertes auf die Viskosität wird das für den Feststoff-Einfluss gültige Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Scher-

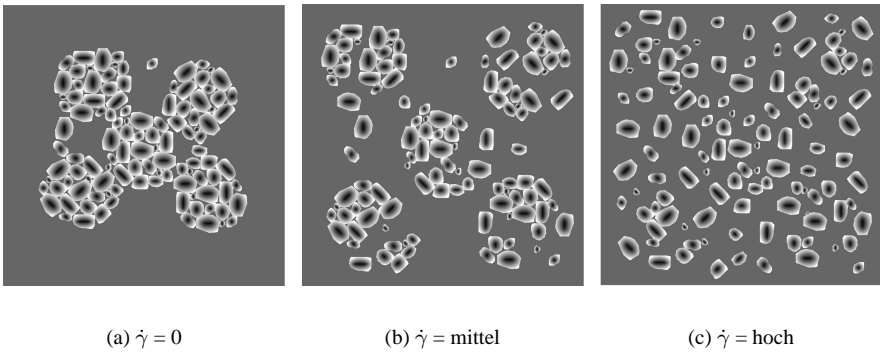


Abbildung 6.3: Einfluss der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ auf die Struktur einer agglomerierten Suspension (Schema).

geschwindigkeit (vgl. Abb. 2.5) herangezogen. Hierbei erklärt sich der Anstieg der Schubspannung in der Suspension bei Erhöhung der makroskopischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_m$ durch die Reduzierung der hydraulischen Spaltweite und somit durch ein Ansteigen der inneren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_i$ [30]. Die Änderung der Spaltweite wird dabei durch den Erhöhungsfaktor B_{pH} quantifiziert. Dieser kann durch Verschieben (vgl. Abb. 2.6) der in Abb. 6.4 dargestellten Schubspannungskurven auf die in Abb. 6.5 ersichtliche Masterkurve der SiC-Basis suspension mit einem pH-Wert von 7,4 ermittelt werden. Die bei äquivalenter Schubspannung verschobenen Kurven in Abb. 6.5 zeigen, dass eine Deckung mit der Masterkurve für hohe Schergeschwindigkeiten und somit hohe hydrodynamische Kräfte erreicht wird. Für niedrige Schergeschwindigkeiten liegen jedoch aufgrund der nicht vernachlässigbaren interpartikulären Wechselwirkungskräfte gerade für niedrige pH-Werte große Abweichungen vor.

Aufgrund der Agglomeration der SiC-Partikel nimmt der Erhöhungsfaktor B_{pH} in Abb. 6.6 mit abnehmendem pH-Wert zu. Somit bewirkt die Agglomeration eine Erhöhung der inneren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_i$ und wirkt diesbezüglich wie eine Erhöhung der Feststoff-Konzentration. Das in Abbildung 6.6 skizzierte Modell veranschaulicht diesen Zusammenhang zwischen der Suspensionsstruktur (agglomeriert, dispergiert) und der hydraulischen Spaltweite. Im dispergierten Zustand werden die Partikel gedanklich zu einer Seite geschoben und ergeben somit einen um die Partikelpackung reduzierten Scherspalt. Bei agglomerierten Suspensionen können die

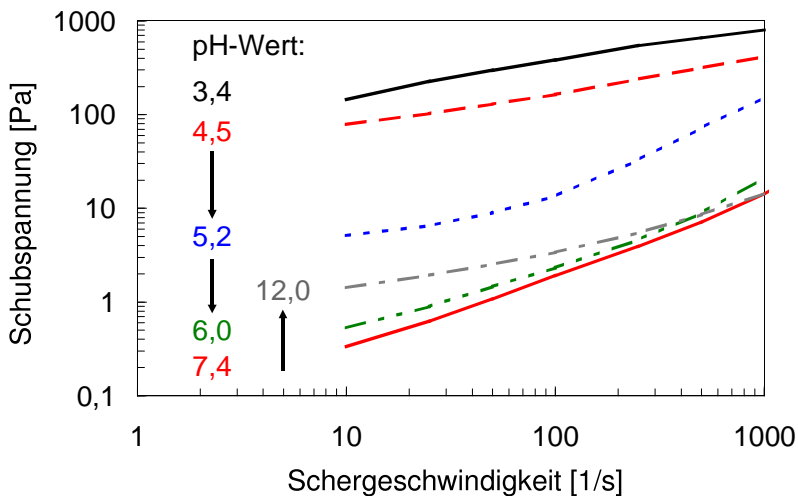


Abbildung 6.4: Schubspannungs-Kurven der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit.

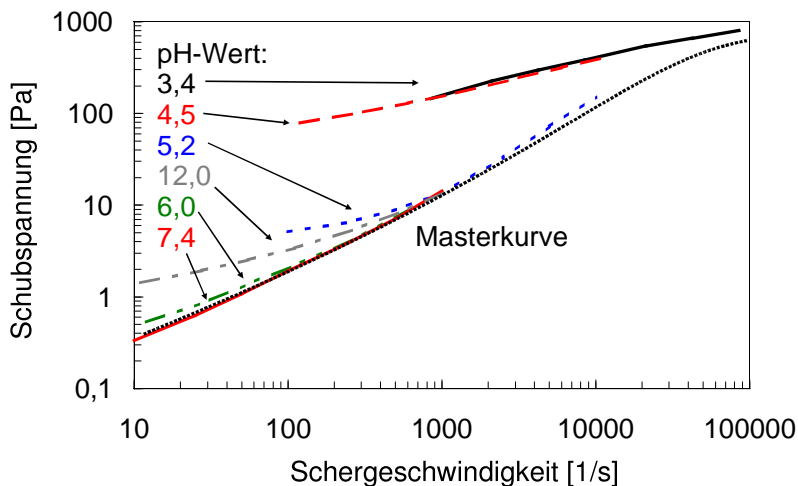


Abbildung 6.5: Schubspannungs-Kurven der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit.

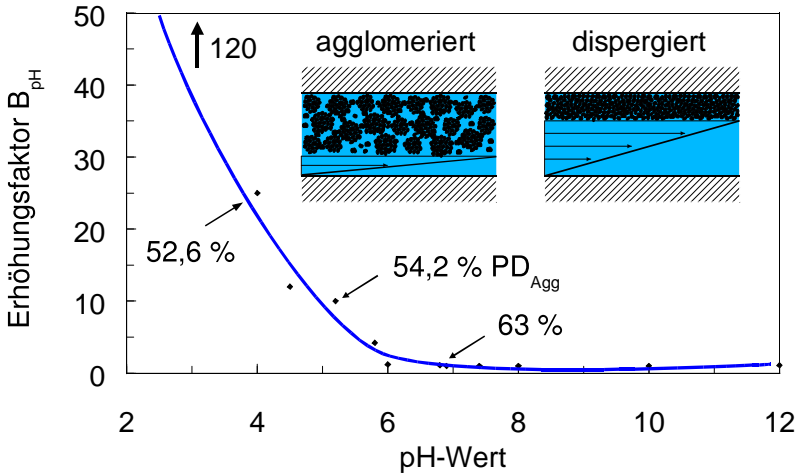


Abbildung 6.6: Erhöhungsfaktors B_{pH} der SiC-Suspension in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Prozentangaben charakterisieren die berechnete Packungsdichte.

aus den Kryo-REM Aufnahmen ersichtlichen Agglomerate nicht so dicht gepackt werden, so dass hieraus im Vergleich zum dispergierten Zustand ein verringerter partikelfreier Scherbereich resultiert. Der Erhöhungsfaktor B_{pH} stellt somit in Abhängigkeit vom pH-Wert das Verhältnis der partikelfreien Bereiche von dispergiert zu agglomeriert bzw. der Erhöhung der inneren Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}_i$ nach Kap. 2.3 dar.

$$\begin{aligned}
 PD_{ref} &= \frac{V_{Feststoff}}{V_{Packung}} = 0,63 \\
 c_v &= \frac{V_{Feststoff}}{V_{Feststoff} + V_{Flüssigkeit}} = 0,325
 \end{aligned}
 \quad (6.1)$$

Mit der Annahme, dass sich die Partikel einer gut dispergierten Suspension entsprechend einer dichten Zufalls-Packungsdichte PD_{ref} von 63 % anordnen (vgl. Kap. 2.6 und Gl. 6.1), ergibt sich nach Gl. 6.2 mit der Feststoff-Konzentration c_v von 32,5 Vol.-% ein Referenz-Volumenanteil x_{ref} von 51,6 % im Scherspalt.

$$x_{\text{ref}} = \frac{V_{\text{Packung,ref}}}{V_{\text{Feststoff}} + V_{\text{Flüssigkeit}}} = \frac{c_v}{PD_{\text{ref}}} = 0,516 \quad (6.2)$$

Wird vorausgesetzt, dass die Partikel in einem Agglomerat entsprechend einer dichten Zufalls-Packungsdichte PD_{ref} angeordnet sind, kann mit dem experimentell ermittelten Erhöhungsfaktor B_{pH} die in Abb. 6.6 ersichtliche Packungsdichte PD_{Agg} zwischen den Agglomeraten abgeschätzt werden. Hierzu ist der Referenz-Scherspalt der dispergierten Suspension gemäß Gl. 6.3 durch den Scherspalt der agglomerierten Suspension zu dividieren.

$$B_{\text{pH}} = \frac{\text{Referenz-Scherspalt der dispergierten Suspension}}{\text{Scherspalt der agglomerierten Suspension}}$$

$$B_{\text{pH}} = \frac{1 - \frac{c_v}{PD_{\text{ref}}}}{1 - \frac{c_v}{PD_{\text{ref}} \cdot PD_{\text{Agg}}}} \quad (6.3)$$

Aus der Gleichung 6.3 kann somit eine Berechnungsvorschrift zur Abschätzung der Packungsdichte PD_{Agg} zwischen den Agglomeraten nach Gl. 6.4 erhalten werden.

$$PD_{\text{Agg}} = \frac{V_{\text{Packung,ref}}}{V_{\text{Packung,Agg}}} = \frac{x_{\text{ref}}}{1 - \frac{1-x_{\text{ref}}}{B_{\text{pH}}}} \quad (6.4)$$

Bei einem pH-Wert von 4 immobilisieren die 8 μm großen globularen Agglomeratcluster demnach soviel Wasser, dass sich nach Gl. 6.4 eine Agglomerat-Packungsdichte PD_{Agg} von 52,6 % ergibt. Dies entspricht nach der Partikel-Packungstheorie (vgl. Kap. 2.6) quasi der kubisch primitiven Kugelpackung. Durch Erhöhung des pH-Wertes auf 5 wird die Stabilisierung und Dispergierung der Partikel verbessert, so dass die Packungsdichte auf 54,2 % zunimmt und sich in dieser Modellvorstellung schrittweise der dichten Zufallspackung von 63 % bei der dispergierten und agglomeratfreien Suspension bei einem pH-Wert von 7 nähert.

Diese Modellvorstellung zur Partikelpackung und die Abhängigkeit des Erhöhungsfaktors vom pH-Wert veranschaulichen, dass sich bei niedrigeren pH-Werten als 6 die hydraulische Spaltweite und somit die Suspensionsstruktur stark ändert.

Filterkuchen-Strukturen und Permeabilitätsmodelle

Die unterschiedlichen Suspensionsstrukturen haben nicht nur Auswirkungen auf deren rheologische Eigenschaften, sondern auch direkten Einfluss auf die Filtrationskinetik und somit die Eigenschaften des Filterkuchens. Agglomerierte Suspension führen nach der in Abb. 5.14 dargestellten Filtrationskinetik zu leicht kompressiblen, dispergierte hingegen zu inkompressiblen Filterkuchen.

Die Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.20 bestätigen zudem, dass die Suspensionsstruktur bei der Druckfiltration zu Filterkuchen weitgehend erhalten bleibt. Somit liegen agglomerierte und dispergierte Filterkuchen mit entsprechender Porosität, Permeabilität und Poren-Größenverteilung vor.

Verifikation des Partikelkollektiv-Modelles der Permeabilität

Die phänomenologischen Partikelkollektiv-Permeabilitätsmodelle in Kap. 2.5 ermöglichen die Korrelation der Filterkuchen-Porosität mit der Permeabilität. Zur Berechnung der Permeabilität nach CARMAN-KOZENY bzw. RUMPF-GUPTTE ist zunächst der oberflächengemittelte Partikel-Durchmesser $\overline{D_S}$ nach Gl. 2.22 in Kap. 2.5 zu bestimmen. Mit der theoretischen Dichte ρ_{th} und der spezifischen Oberfläche S_{BET} (Gas-Adsorptions-Oberfläche nach BET [45]) des Siliciumcarbids kann dieser Durchmesser, wie in Gl. 6.5 erläutert, zu 0,16 μm berechnet werden.

$$\overline{D_S} = 6 \cdot \frac{1}{S_{BET}} = 6 \cdot \frac{1}{12 \text{ m}^2/\text{g}} = 0,16 \text{ } \mu\text{m} \quad (6.5)$$

In Abbildung 6.7 ist neben den experimentell ermittelten Porositäten und Permeabilitäten der Filterkuchen die nach den Modellen in Gl. 2.21 und Gl. 2.23 in Kap. 2.5 berechneten Permeabilitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Die experimentell ermittelten Permeabilitäten und Porositäten der Filterkuchen nehmen mit einer Erniedrigung des pH-Wertes und somit einer Verringerung der elektrostatischen Abstoßungskräfte zu. Der direkte Vergleich zwischen diesen Eigenschaften in Abb. 6.7 veranschaulicht, dass die Permeabilität wesentlich stärker als die Porosität ansteigt.

Die nach dem Partikelkollektiv-Modell von CARMAN-KOZENY berechneten Permeabilitäten zeigen für dispergierte Filterkuchen im pH-Wertebereich von 7 bis 10 eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Für die agglomerierten Systeme werden jedoch zu geringe Permeabilitäten berechnet. Somit kann der in diesem Modell zugrunde liegende Porositätseinfluss nicht der alleinige Einflussparameter sein. Das Modell von RUMPF und GUPTTE ermittelt für den

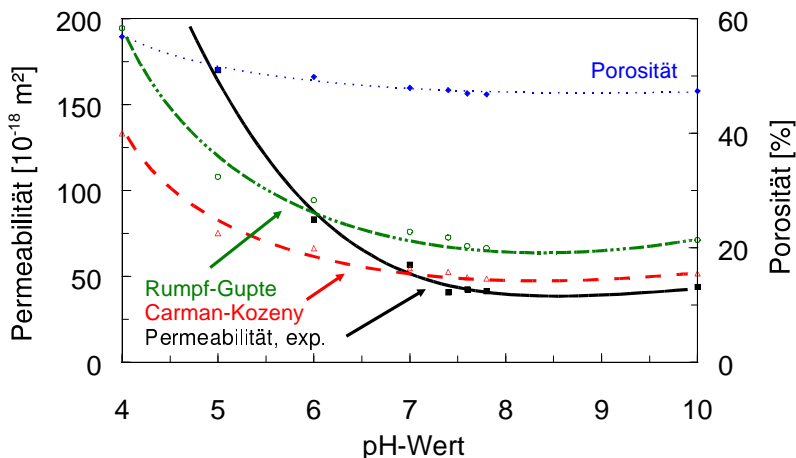


Abbildung 6.7: Porosität sowie experimentell ermittelte und berechnete Permeabilitäten der SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

dispergierten Bereich etwas zu hohe Permeabilitäten. Zudem ist im agglomerierten Bereich die Erhöhung der Permeabilität etwas stärker ausgeprägt als die Werte nach CARMAN-KOZENY, jedoch immer noch geringer als die experimentell ermittelten Werte.

Somit ist festzustellen, dass diese Modelle zur Abschätzung der Permeabilität von dispergierten Filterkuchen geeignet sind, so dass hier die Modellvorstellung eines Partikelkollektives angebracht ist. Für agglomerierte Systeme sind sie jedoch ungeeignet, da sie nur die Änderung der Porosität berücksichtigen und nicht auf die Partikelanordnung und somit die Struktur der Filterkuchen eingehen.

Verifikation des Kapillarmodelles der Permeabilität

Das in Kapitel 2.5 erläuterte phänomenologische Kapillarmodell von CARMAN und KOZENY verwendet zur Berechnung der Permeabilität neben der Porosität den hydraulischen Durchmesser D_H der Filtrationskanäle und deren Verwindung (L_e/L). Die hierbei in die Berechnung der Permeabilität einbezogenen Strukturparameter ermöglichen eine bessere Beschreibung der agglomerierten Strukturen.

Der hydraulische Durchmesser D_H kann nach CARMAN und KOZENY [38] aus der Porosität ε und der feststoff-volumenbasierten spezifischen Oberfläche S_O des Werkstoffes nach Gl. 6.6 berechnet werden.

$$D_H = \frac{4}{S_O} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (6.6)$$

Daneben besteht die Möglichkeit, D_H aus der Poren-Größenverteilung der Quecksilber-Druckporosimetrie (vgl. Abb. 5.30) zu ermitteln. Im einfachsten Fall verwendet man zur Bestimmung der Permeabilität nach Gl. 2.26 den um die Trockenschwindigkeit korrigierten mittleren Durchmesser D_{50} und die Gesamtporosität ε des Filterkuchens (vgl. Abb. 5.17 und 5.23). Bei dieser ersten Näherung werden jedoch die in Abb. 6.8 skizzierten unterschiedlich großen Durchmesser der Zylinderporen bzw. der Filtrationskanäle nicht berücksichtigt.

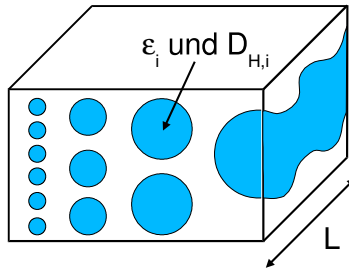


Abbildung 6.8: Zylinderporen-Modell [4].

Die vollständige Größenverteilung der Porendurchmesser kann jedoch berücksichtigt werden, wenn das Kapillarmodell um eine Summation der Einzelpermeabilitäten erweitert wird. Zur Berechnung des Produktes $\varepsilon \cdot D_H^2$ in Gl. 2.26 kann dann sowohl die relative Porosität jeder einzelnen Porenklasse $\Delta\varepsilon_{i,rel}$ als auch die dem Infiltrationsdruck des Quecksilbers entsprechende Porosität ε_i eingesetzt werden. Im ersten Fall wird die Permeabilität k durch eine Summation der Einzelpermeabilitäten nach Gl. 6.7 berechnet – im zweiten Fall ist eine Mittelwertbildung nach Gl. 6.8 notwendig.

$$k = \frac{1}{32} \cdot \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^n \Delta\varepsilon_{i,rel} D_{H,i}^2 \quad (6.7)$$

$$k = \frac{1}{32} \cdot \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \cdot \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_i D_{H,i}^2 \quad (6.8)$$

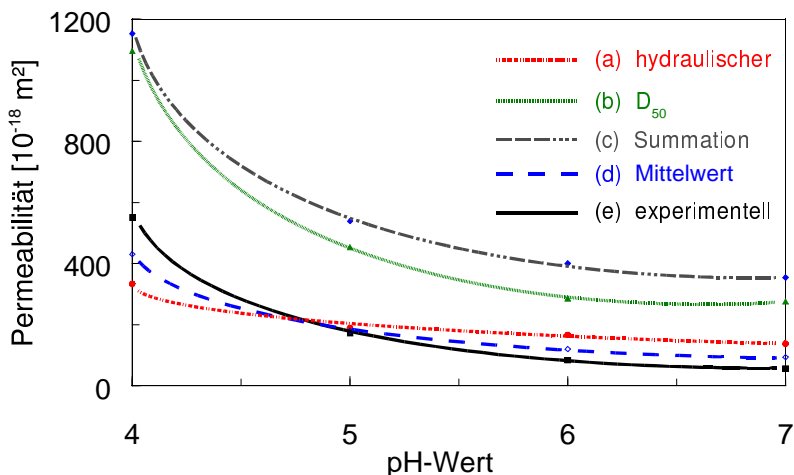


Abbildung 6.9: Experimentell ermittelte und mit dem Kapillarmodell berechnete Permeabilitäten der SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Neben den aus der Druckfiltrations-Kinetik experimentell ermittelten Permeabilitäten (vgl. Abb. 5.26) sind die mit dem Kapillarmodell berechneten Werte in Abb. 6.9 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Verwindung (L_e/L) der Filtrationskanäle wurde dabei auf den Wert eins gesetzt und die Porendurchmesser um die Trockenschwindung (vgl. Abb. 5.17) korrigiert.

Die Kurve (a) in Abbildung 6.9 zeigt, dass die mit dem hydraulischen Durchmesser D_H nach Gl. 6.6 bestimmten Permeabilitäten aufgrund der verringerten Porosität mit steigendem pH-Wert leicht abnehmen und vom Zahlenwert recht gut mit den experimentellen Ergebnissen in Kurve (e) übereinstimmen. Da hier die Änderung der Porendurchmesser nicht berücksichtigt wird, ergeben sich für agglomerierte Filterkuchen zu geringe und für dispergierte etwas zu hohe Permeabilitäten. Die mit der Gesamtporosität und dem mittleren Durchmesser D_{50} berechneten Permeabilitäten in Kurve (b) zeigen einen ähnlichen tendenziellen Verlauf wie die experimentellen Werte. Aufgrund der nicht berücksichtigten Verwindung der Filtrationskanäle sind jedoch die absoluten Permeabilitäten gegenüber Kurve (e) erhöht. Die Kurve (c) ergibt sich, wenn die Permeabilitäten mit dem mittleren Durchmesser D_{50} und der Summation der relativen Porosität jeder einzelnen Porenklasse

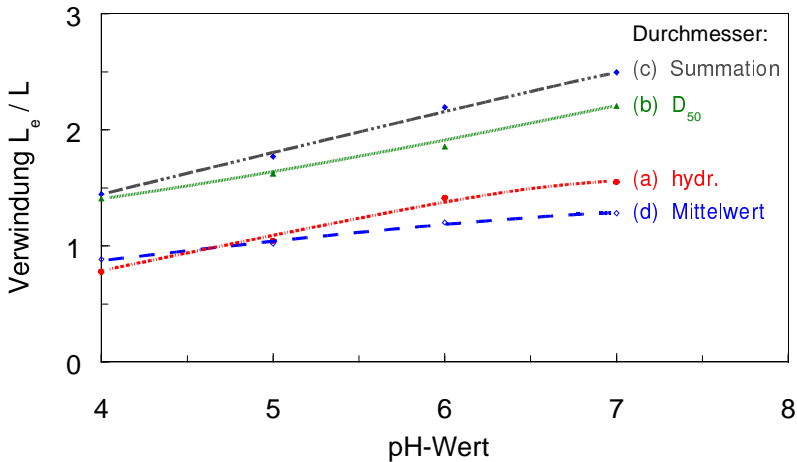


Abbildung 6.10: Verwindung (L_e/L) der Filtrationskanäle in den SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

$\Delta\varepsilon_{i,rel}$ nach Gl. 6.7 berechnet werden. Hierbei wird die Änderung der Permeabilität in Abhängigkeit vom pH-Wert am besten nachgebildet. Die absoluten Werte weisen wiederum aufgrund der nicht berücksichtigten Tortuosität der Porenkanäle zu hohe Permeabilitäten auf. Die Kurve (d) ergibt sich bei Verwendung der dem Infiltrationsdruck des Quecksilbers entsprechenden Porosität ε_i (vgl. Gl. 6.7) und anschließender Mittelwertbildung. Sie zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Permeabilitäten. Die ausgeprägte Zunahme der Permeabilität mit abnehmendem pH-Wert wird jedoch für die agglomerierten Filterkuchen nicht abgebildet.

Unter Zuhilfenahme der experimentell ermittelten Permeabilitäten und der nach dem Kapillarmodell berechneten Werte können die Verwindungen (L_e/L) der Kapillarporen bzw. Filtrationskanäle in den SiC-Filterkuchen nach Gl. 2.26 ermittelt werden. Die Abbildung 6.10 zeigt diese Verwindungen für die unterschiedlichen Berechnungsmethoden in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Es ist festzustellen, dass die Verwindungen der Filtrationskanäle mit steigendem pH-Wert bzw. verbesserter Dispergierung zunehmen. Somit wird die Länge der Filtrationsstrecke direkt durch den strukturellen Aufbau des Filterkuchens beeinflusst und ist für dispergierte Filterkuchen um ca. 50 % länger als für agglomerierte. Die nach Gl. 6.6 in Kurve (a) und nach Gl. 6.8 in Kurve (d) bestimmten Verwin-

dungen weisen für pH-Werte < 5 geringere Werte als 1 auf. Dies ist physikalisch unmöglich, da die effektive Kanallänge L_e nach Abb. 2.9 immer länger als die Probenlänge L sein muss. Somit kann angenommen werden, dass die experimentell ermittelte Permeabilität des Filterkuchens mit einem pH-Wert von 4 aufgrund der extrem kurzen Filtrationszeiten und damit der erschwerten Auswertbarkeit der Filtrationskinetik zu hohe Werte aufweist. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass durch den Trocknungsvorgang die Agglomerate sich geringfügig umlagern und dadurch die Porendurchmesser des getrockneten Grünkörpers deutlich kleiner sind als die des flüssigkeitsgesättigten Filterkuchens.

CARMAN und KOZENY geben für Systeme mit Zylinderporen eine Tortuosität Υ von $5/2$ an [38]. Dies bedeutet, dass die Verwindung (L_e/L) und somit die Filtrationskanäle $\sqrt{5/2} \approx 1,6$ mal länger sind als die zu filtrierende Höhe des Filterkuchens. Experimentelle Untersuchungen an Sandstein ergeben Verwindungen von $\sqrt{3}$ und eine Mittelwertbildung über verschiedene Materialien ergibt ein (L_e/L) von 1,3 [38]. Die in Kurve (c) durch Summation nach Gl. 6.7 und in Kurve (b) mit dem D_{50} und der Gesamtporosität bestimmten Verwindungen weisen Werte von 1,5 bis 2,5 auf, die mit Literaturangaben [38] gut übereinstimmen und daher zur Berechnung der Permeabilität geeignet sind. Die Berechnungsmethode nach Gl. 6.7 ist hierbei zu bevorzugen, da die Breite und ggf. eine Bimodalität der Poren-Größenverteilung mit berücksichtigt wird.

Somit ist festzustellen, dass das Kapillarmodell von CARMAN und KOZENY die Erhöhung der Permeabilität in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. von der Filterkuchen-Struktur gut beschreibt. Die Verwindung (L_e/L) der Filtrationskanäle beträgt bei Filterkuchen mit globularen Agglomeratclustern ca. 1,5 und ca. 2 bei dispergierten Strukturen. Mit diesen Werten kann demnach in Abhängigkeit vom Dispergiergrad die Permeabilität des Filterkuchens berechnet werden.

Form und Charakteristik der Poren im Grünkörper

Die Verläufe der In- und Extrusionskurven (vgl. Abb. 5.29) der Quecksilber-Druckporosimetrie ermöglichen es, Aussagen über die Porencharakteristik und somit über die Partikelform zu machen. Exemplarisch zeigt Abb. 6.11 ein mögliches Hystereseverhalten der In- und Extrusionsäste von Quecksilber in einen porösen Körper.

Dieses Hystereseverhalten kann nach [62] auf eine Änderung des *Quecksilber-Kontaktwinkels* in Abhängigkeit vom In- und Extrusionsdruck zurückgeführt werden. Somit können durch Verkleinerung des Winkels θ in der WASHBURN Gleichung 3.5 in Kap. 3.5.2 die Extrusionsäste zu kleineren Porendurchmessern verschoben und mit den Intrusionsästen zur Deckung gebracht werden. Daneben existiert die *Per-*

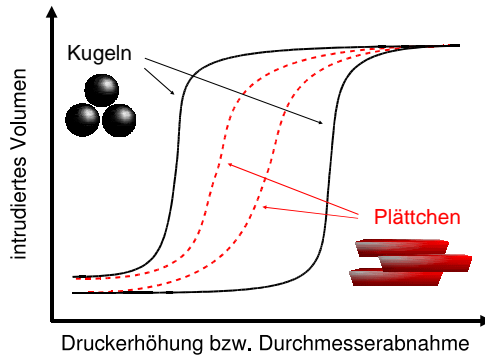


Abbildung 6.11: Charakteristische Quecksilber-Druckporosimetrie Hystereseschleifen für kugel- und plättchenförmige Partikel.

kolationstheorie und das *Flaschenhals-Porenmodell* [63–67] die das Hystereseverhalten auf intrinsische Porennetzwerk-Eigenschaften zurückführen und somit die Porenform, die Poren-Größenverteilung und die Konnektivität der Poren im porösen Material reflektieren.

In Abbildung 6.12 ist eine Flaschenhals-Pore skizziert, bei der sich unter einem bestimmtem Druck die Pore 1 mit dem Durchmesser D_1 mit Quecksilber füllt. Die sich daran anschließende Pore 2 mit einem wesentlich größeren Durchmesser D_2 wird ohne weitere Druckerhöhung gefüllt. Die Intrusion der Pore 2 mit Quecksilber dauert solange an, bis der Porendurchmesser D_3 erreicht wird, der kleiner als D_1 ist. Aus diesem Mechanismus resultiert, dass der einem bestimmten Druckniveau zugeordnete Durchmesser D_1 ein zu hohes Infiltrationsvolumen aufweist und somit diese Porenklasse im Messergebnis überbewertet wird. Der Porenradius der Pore 2 wird nicht mit berücksichtigt und geht daher bei der Intrusion nicht in die Messung ein. Bei der Extrusion wird der Druck entsprechend gesenkt, so dass sich die Poren ihren Durchmessern entsprechend entleeren und somit die in Abb. 5.29 bzw. 6.11 ersichtliche Hysterese erzeugen.

Somit liegen nach dem Flaschenhals-Porenmodell bei den SiC-Grünkörpern in Abhängigkeit vom pH-Wert Flaschenhalse von 243 nm bis 134 nm und Flaschenbäuche von ca. 300 nm bis 500 nm vor. Durch Anwendung des Kontaktwinkel-Hysterese-modells können die In- und Extrusionsäste zur Deckung gebracht werden, wenn der Kontaktwinkel des Quecksilbers der Intrusion zu 140° und der von der Extrusion zwischen 130° und 137° [68] gewählt wird.

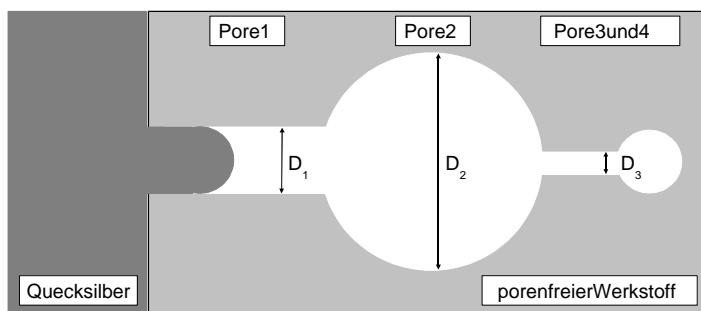


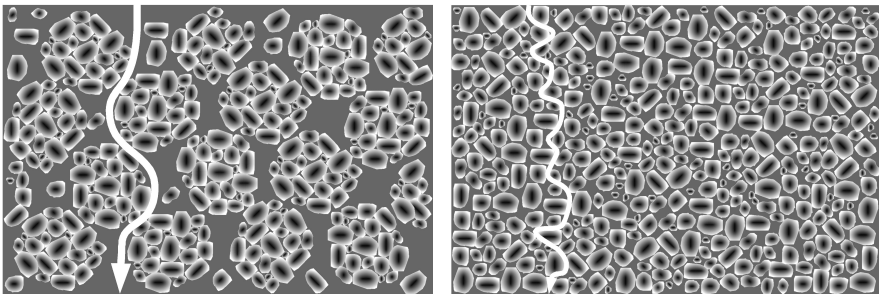
Abbildung 6.12: Intrusion von Quecksilber in eine Flaschenhals-Pore.

Nach [64] kann aus dem Verlauf der Hystereseschleife die Partikelform und somit die Porenstruktur des Werkstoffes abgeschätzt werden. Für kugel- und plättchenförmige Partikel sind die charakteristischen Verläufe der Hystereseschleifen in Abb. 6.11 skizziert. Aus der Perkolations- und Koaleszenztheorie [41, 69] ist bekannt, dass eine Packung aus *sphärischen* Partikeln eine Porenstruktur mit einem definierten Verhältnis von Porengröße zu den entsprechenden Porenverbindern bzw. Porenhälsen generiert. Somit ergeben sich steile Äste der In- und Extrusionskurven. Eine entgegengesetzte Situation liegt für *plättchenförmige* Partikel vor, die dazu neigen, sich aufeinander zu legen, so dass das Größenverhältnis der großen Poren zu den kleineren, porenverbindenden Poren gering ist und sich somit weniger steile Kurven ergeben. Der Verlauf der Hystereseschleifen von weiteren Partikelformen, wie beispielsweise Nadeln oder Stäbchen, wird detailliert in [64] diskutiert.

Eine Anwendung dieser Zusammenhänge auf die Ergebnisse der Quecksilber-Druckporosimetrie der SiC-Grünkörper (Abb. 5.29) ermöglicht folgende Schlussfolgerungen: aufgrund der steilen Äste der In- und Extrusionskurven liegen Partikel mit vorwiegend kugelförmiger Gestalt vor. Die Kryo-REM Aufnahmen bestätigen diese Aussage, so dass die Modellvorstellung von [64] zur Analyse der Porenform und somit der Partikelform der SiC-Grünkörper angewendet werden kann.

Eine Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften der SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit vom Stabilisierungszustand der Ausgangssuspension führt zu der in Abb. 6.13 schematisch dargestellten Partikelanordnung im Filterkuchen.

Die in den Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.20(c) abgebildeten stark agglomerierten und somit heterogenen Filterkuchen liegen im pH-Wertebereich von 3 bis 4 vor und weisen, wie in Abb. 6.13(a) skizziert, globulare Agglomeratcluster mit einem



(a) heterogen – globular agglomeriert

(b) homogen – dispergiert

Abbildung 6.13: Filterkuchen-Struktur in Abhängigkeit vom pH-Wert (Schema).

Durchmesser von $12\ \mu\text{m}$ bis $8\ \mu\text{m}$ auf. Aufgrund dieser Agglomerate liegt eine hohe Porosität und somit eine große Trockenschwindung (vgl. Abb. 5.17) des Filterkuchens vor. Die Permeabilität der Filterkuchen ist aufgrund der hohen Porosität und der großen Durchmesser der gering verwundenen Filtrationskanäle entsprechend hoch. Somit können diese Materialien in kurzer Zeit zu kompressiblen Filterkuchen druckfiltriert werden.

Homogene, agglomeratfreie Filterkuchen liegen, wie in den Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.20(d) ersichtlich, im pH-Wertebereich von 6 bis 8 vor. Aufgrund der in Abb. 6.13(b) skizzierten gleichmäßigen Anordnung der SiC-Partikel im Filterkuchen ist die Porosität niedrig und somit der für die Trockenschwindung zur Verfügung stehende Wasseranteil gering. Aufgrund der agglomeratfreien Partikelpackung sind die Porendurchmesser klein und die Filtrationskanäle stark verwunden. Somit ergibt sich bei niedriger Porosität eine geringe Permeabilität der inkompressiblen Filterkuchen, so dass die Druckfiltrations-Zeit gegenüber dem agglomerierten Zustand deutlich verlängert ist.

6.2 Einfluss der Feststoff-Konzentration

Die strukturellen und rheologischen Eigenschaften von Suspensionen werden bekanntermaßen [17, 30] direkt durch den Feststoff-Anteil beeinflusst. Mit steigender Feststoff-Konzentration nehmen aufgrund der erhöhten Anzahl der Partikel und so-

mit reduzierten Partikelabständen die Viskosität und die interpartikulären Wechselwirkungen zu. Bei diesen Untersuchungen wird ein konstanter pH-Wert von 7,4 zugrunde gelegt.

Suspensionsstrukturen und rheologische Modelle

In Abbildung 6.14 ist die nach Gl. 2.11 in Kap. 2.3 berechnete relative Viskosität η_{rel} in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration c_v für zwei verschiedene Schergeschwindigkeiten dargestellt. Zudem sind die in Tabelle 2.1 in Kap. 2.3 aufgeführten theoretischen und empirischen Beziehungen zur Berechnung der relativen Viskosität mit aufgeführt. Die experimentell ermittelten Ergebnisse verdeutlichen, dass die relative Viskosität bei Schergeschwindigkeiten von 100 1/s und 1000 1/s mit einer Erhöhung der Feststoff-Konzentration ansteigt. Zudem ist eine Zunahme des Grades der Strukturviskosität mit steigendem Feststoff-Anteil festzustellen, wie es die Abb. 5.11 und 6.14 zeigen.

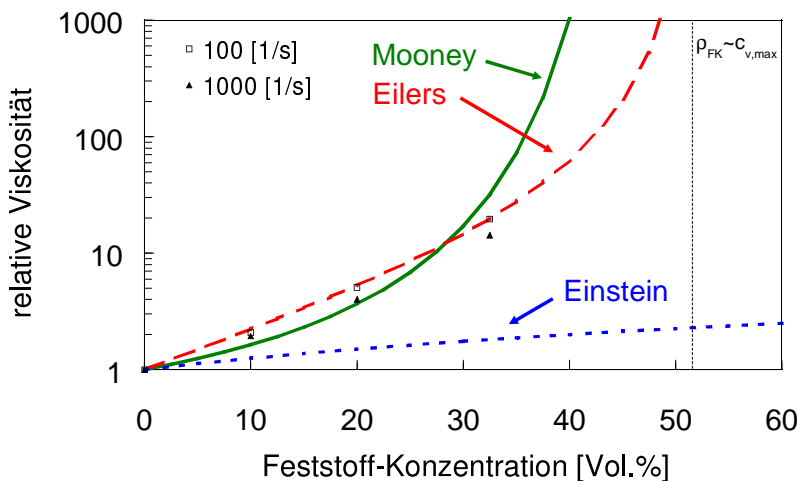


Abbildung 6.14: Viskosität der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration.

Zur Berechnung der relativen Viskosität nach EILERS und MOONEY (vgl. Kap. 2.3 und [30]) ist die Grenz-Volumenkonzentration $c_{v,max}$ der Suspension zu bestimmen. Da dieser Wert aus rheologischen Messungen mit einem Rotationsrheometer experimentell nicht zugänglich ist, wird auf die aus der Druckfiltration erzielte Filterkuchen-Dichte $\rho_{FK} = (100 - \varepsilon_{FK})$ von 52 % zurückgegriffen, die in Abb. 6.14

als Grenzwert eingezeichnet ist. Sie kann als maximal erreichbare Feststoff-Konzentration in der Suspension verstanden werden, bei welcher der Abstand zwischen den Partikeln gegen Null strebt. Untersuchungen von [70] zeigen, dass sich die maximale Feststoff-Konzentration einer Suspension nur wenig von dem Feststoff-Anteil der trockenen Zufallspackung unterscheidet.

Bei der Berechnung der relativen Viskosität nach MOONEY kann mit einem Anpassungsparameter A von 4 und einer Grenz-Volumenkonzentration von 52 % eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden. Für höhere Konzentrationen als 32,5 Vol.-% steigt die berechnete Viskosität sehr stark an. Die Gesetzmäßigkeit von EILERS erzielt mit den gleichen Werten von A und $c_{v,max}$ eine noch bessere Deckung mit den experimentell ermittelten Viskositäten und liefert für hohe Volumen-Konzentrationen eine realistische Prognose. Das Gesetz von EINSTEIN [30] ist zur Berechnung der Viskosität der SiC-Suspension ungeeignet, da es im gesamten Konzentrationsbereich zu niedrige Werte liefert.

Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit

Zur Diskussion des Einflusses der Feststoff-Konzentration auf die Viskosität der SiC-Suspension wird wiederum das Konzept der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit (vgl. Abb. 2.5 und Kap. 6.1) angewendet [30].

Abbildung 6.15 zeigt quasi NEWTON'sche Schubspannungs-Kurven der SiC-Suspensionen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Die Feststoff-Konzentration variiert hierbei von 0 bis 32,5 Vol.-%. Die bei äquivalenter Schubspannung auf die Masterkurve (0 Vol.-%) verschobenen Fließkurven sind in Abb. 6.16 dargestellt. Der für diese Verschiebung notwendige Erhöhungsfaktor B_{c_v} kann der Abb. 6.17 entnommen werden.

Die Abbildungen 6.15 bis 6.17 verdeutlichen die Anwendbarkeit dieses Modell der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit auf die SiC-Suspension mit unterschiedlichen Feststoff-Konzentrationen. Der Erhöhungsfaktor B_{c_v} nimmt in Abb. 6.17 mit steigender Feststoff-Konzentration exponentiell zu und bewirkt somit ein Anstieg der inneren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_i$. Das in Abb. 6.17 skizzierte Modell veranschaulicht diesen Zusammenhang zwischen der Partikelanzahl bzw. der Feststoff-Konzentration und der hydraulischen Spaltweite und lehnt sich an das in Abb. 2.5 in Kap. 2.3 skizzierte Modell der planparallelen Platten an.

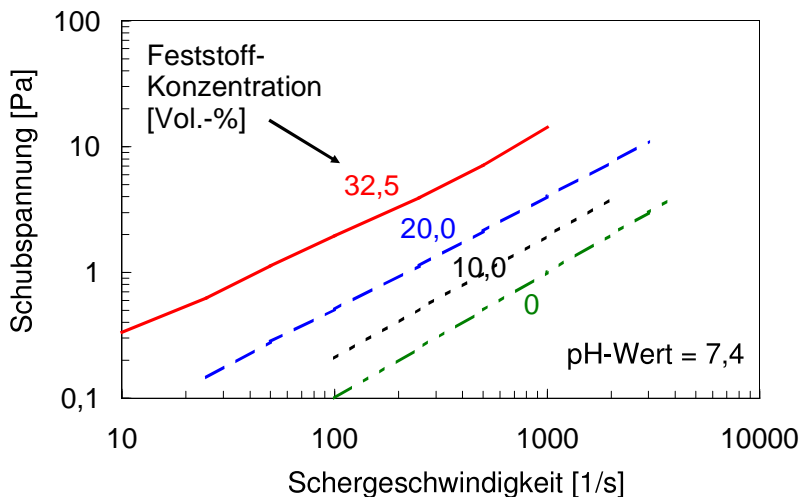


Abbildung 6.15: Schubspannungs-Kurven der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit.

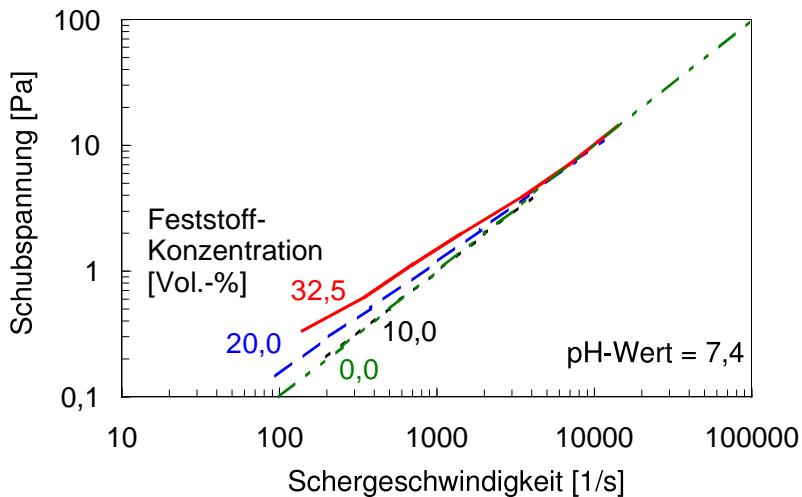


Abbildung 6.16: Schubspannungs-Kurven der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit.

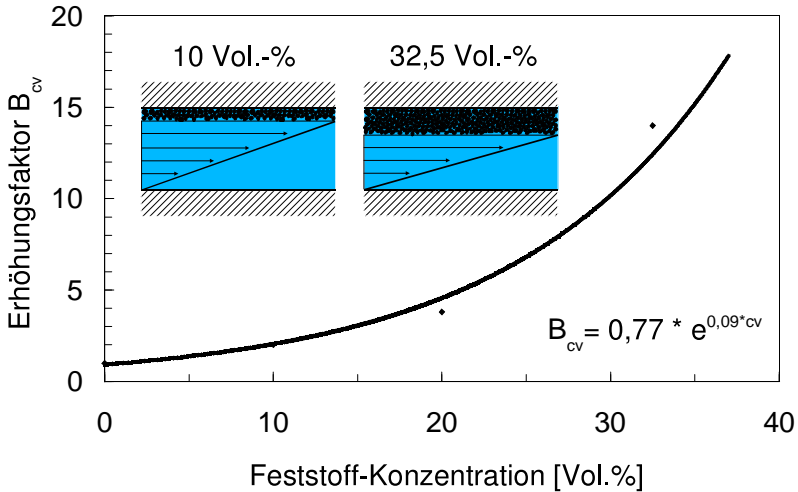


Abbildung 6.17: Erhöhungsfaktors B_{cv} der SiC-Suspension in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration.

Filterkuchen- und Grünkörper-Eigenschaften

Die Feststoff-Konzentration beeinflusst neben dem rheologischen Verhalten der Suspensionen auch die Filtrationskinetik und die Eigenschaften der Filterkuchen und Grünkörper. In Abbildung 6.18 sind die Porosität, die Permeabilität und die Trockenschwindigkeit der Filterkuchen in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration bei einem konstanten pH-Wert von 7,4 aufgetragen.

In Abbildung 6.18 ist deutlich zu erkennen, welchen Einfluss der Volumenanteil der SiC-Partikel in der Suspension auf die Material-Eigenschaften ausübt. Aufgrund der verbesserten Stabilisierung der Partikel nimmt die Porosität und die Trockenschwindigkeit mit steigender Feststoff-Konzentration leicht ab. Die Permeabilität ist für niedrige Volumenanteile nahezu konstant und fällt zwischen 20 und 30 Vol.-% auf ein deutlich niedrigeres Niveau ab. Da sich die Porosität nur wenig ändert, kann der Unterschied in der Permeabilität von $65 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ auf $38 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ nur auf eine Änderung der Filterkuchen-Struktur zurückgeführt werden. Da der Porendurchmesser nach Abb. 5.32 nur leicht beeinflusst wird, könnte eine mögliche Erklärung für die beiden Permeabilitätsniveaus eine Änderung der Verwindung (L_e/L) der Poren- bzw. Filtrationskanäle sein.

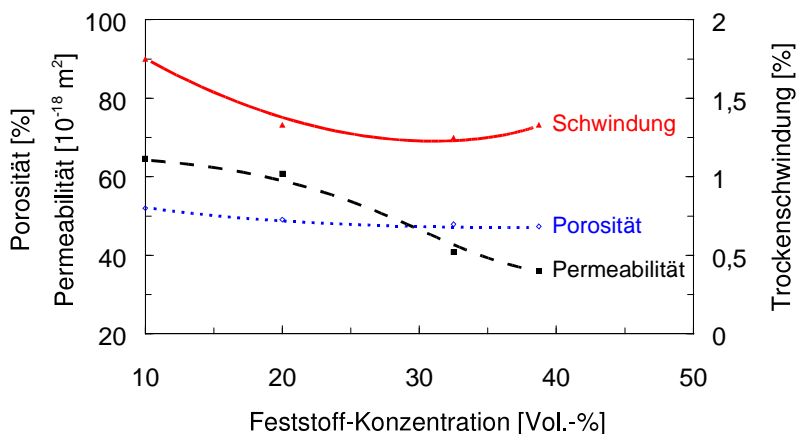


Abbildung 6.18: Porosität, Permeabilität und Trockenschwindung der SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration.

Zur Überprüfung dieser These wird die Verwindung der Kanäle mit dem Kapillarmodell von CARMAN und KOZENY (vgl. Kap. 2.5) und dem um die Trockenschwindung korrigierten mittleren Porendurchmesser D_{50} sowie der Gesamtporosität ε des Filterkuchens bestimmt. Diese ist in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration in Abb. 6.19 dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass die Verwindung der Filtrationskanäle durch den Feststoff-Anteil direkt beeinflusst und somit die These bestätigt wird. Der Grund für die unterschiedlichen Verwindungen wird auf die geringe Partikeldichte an der Filtrationsfront bei niedrigen Feststoff-Konzentrationen zurückgeführt. Die Filtrat-Volumenströme haben dementsprechend die Möglichkeit, weniger verwundene Kanäle auszubilden. Bei einem optimalen Feststoff-Anteil (30 bis 35 Vol.-%) entstehen aufgrund des Verhältnisses von Partikel-Wanderungsgeschwindigkeit zur Partikeldichte an der Filtrationsfront dicht gepackte Filterkuchen-Strukturen mit einer hohen Verwindung der Filtrationskanäle. Für sehr hohe Volumenanteile behindern sich die Partikel gegenseitig, wodurch wieder weniger dicht gepackte Strukturen ausgebildet werden, wie es von [60] für Aluminiumoxid-Suspensionen gezeigt werden konnte.

Auf der Basis dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass SiC-Suspensionen mit einem pH-Wert von 7,4 und einer Feststoff-Konzentration von 30 bis 35 Vol.-% gut geeignet sind, um Bauteile mit einer homogenen und dispergierten Anordnung

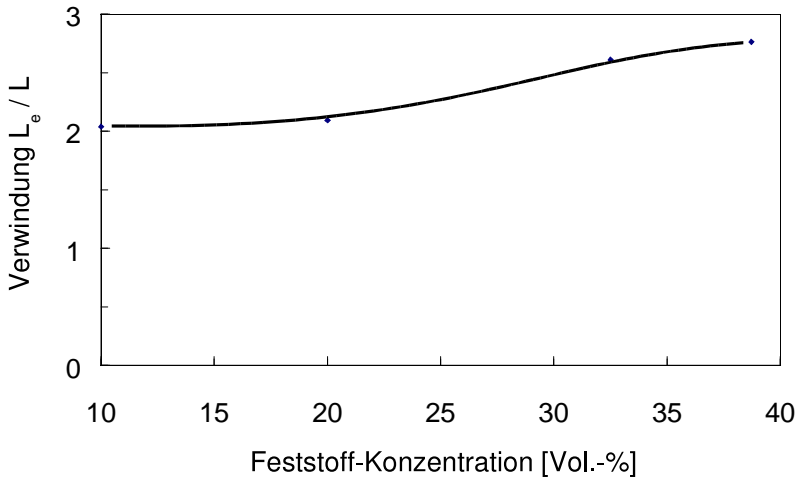


Abbildung 6.19: Verwindung (L_e/L) der Filtrationskanäle in den SiC-Filterkuchen in Abhängigkeit von der Feststoff-Konzentration.

der Partikel (vgl. Abb. 5.20(d)) herzustellen. Für diese Bedingungen liegt eine geringe Trockenschwindung, Porosität und Permeabilität vor. Die Druckfiltrationszeit ist aufgrund der dispergierten, inkompressiblen Struktur jedoch verhältnismäßig lang. Eine Reduzierung des Feststoff-Anteils führt zu einer Verschlechterung der oben genannten Materialeigenschaften und ist daher zur Bauteilherstellung nicht empfehlenswert.

6.3 Einfluss der porenbildenden Komponente

Die SiC-Wachssuspensionen weisen aufgrund ihres Größenverhältnisses von Wachs zu SiC-Partikeln (vgl. Tab. 4.2 in Kap. 4.1) eine bimodale Partikel-Größenverteilung (vgl. Kap. 2.6) [41–43] auf. Wie sich diese Bimodalität auf die verfahrenstechnische Prozesskette sowie auf die Eigenschaften und Strukturen der Suspensionen, Filterkuchen und Grünkörper auswirken, wird nachfolgend diskutiert.

Bei diesen Untersuchungen wird eine konstante Feststoff-Konzentration der Suspension von 32,5 Vol.-% und ein konstanter pH-Wert von 7,4 zugrunde gelegt, so dass nur das SiC- zu Wachs-Verhältnis variiert.

Suspensionseigenschaften

In Abbildung 6.20 ist die Viskosität über dem Mischungsverhältnis Θ von SiC- zu Ceridust-130-Wachspartikeln für Schergeschwindigkeiten von 50 bis 1000 1/s dargestellt. Bis zu einem SiC- zu Wachs-Verhältnis von 70/30 nimmt bei Erhöhung des Wachsanteiles die Partikelanzahl und somit die Viskosität der Suspension ab. Die Ursache liegt zum einen an der Reduzierung der interpartikulären Wechselwirkungskräfte und zum anderen an dem in den Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.6(d) ersichtlichen erhöhten Partikelabstand.

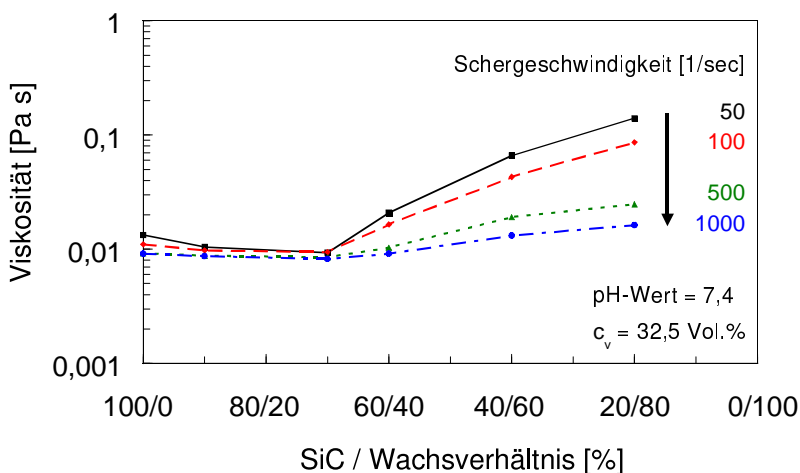


Abbildung 6.20: Viskosität der SiC-Wachssuspension in Abhängigkeit vom SiC-Wachs-Verhältnis.

Für größere Wachsanteile nimmt die Viskosität aufgrund der schlechteren Stabilisierung und beginnenden Agglomeration der SiC- und Wachspartikel in der Suspension zu. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit verdeutlicht, dass für hohe Wachsanteile ausgeprägte Strukturviskosität sowie Thixotropie (vgl. Abb. 5.12 in Kap. 5.1.2) vorliegt. Die strukturelle Modellvorstellung zur Erläuterung des Schereinflusses lehnt sich an die in Kap. 6.1 gezeigte an. Somit werden durch eine Erhöhung der Schergeschwindigkeit sowohl die Teilchenfraktionen separiert (vgl. Abb. 6.2) als auch die in Abb. 5.6(d) ersichtlichen Agglomeratstrukturen der SiC-Partikel aufgebrochen, wie es in Abb. 6.3 skizziert ist.

Filterkuchen- und Grünkörper-Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften der SiC-Wachssuspensionen haben einen direkten Einfluss auf die in Abb. 5.16 in Kap. 5.2 dargestellte Druck-Filtrationskinetik. Hier liegt eine Abweichung von der idealisierten Filtrationskennlinie vor. Die möglichen Ursachen für die Nichtlinearität der Kennlinie sind neben der Kompressibilität der Filterkuchen eine Tiefenfiltration der kleinen SiC- zwischen den 16 mal größeren Ceridust-130-Wachspartikeln und für hohe Wachsanteile eine Antisedimentation der Wachse. Somit ändert sich durch Hinzugabe der Wachspartikel das Filtrationsverhalten der bimodalen Suspensionen ganz entscheidend gegenüber den reinen SiC-Suspensionen.

In Abbildung 6.21 sind die Porosität und Permeabilität der Filterkuchen in Abhängigkeit vom SiC- zu Wachs-Verhältnis aufgetragen. Die Porosität nimmt durch Hin-

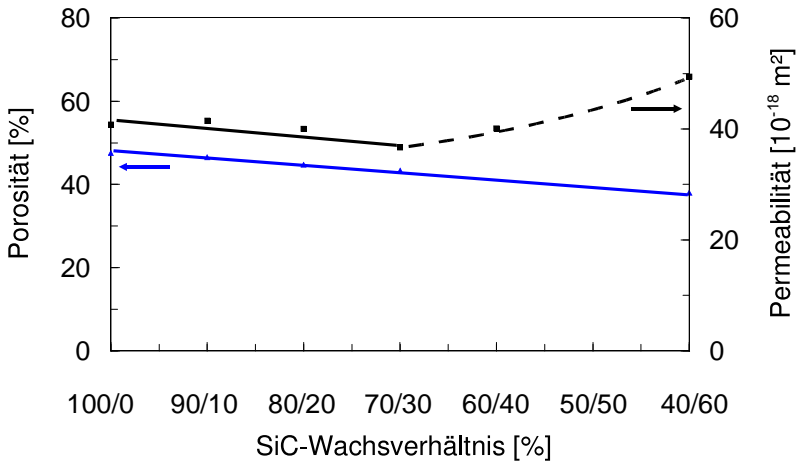


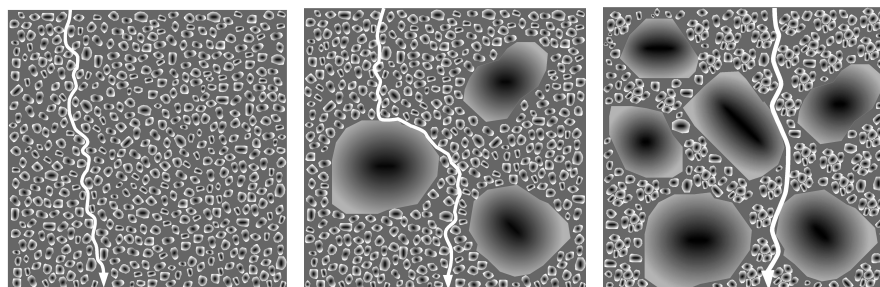
Abbildung 6.21: Porosität und Permeabilität der SiC-Wachs-Filterkuchen bei unterschiedlichen SiC-Wachs-Verhältnissen.

zugabe der Wachse bzw. einer Grobfraction ab und steht damit in Einklang mit der in Abb. 2.10 in Kap. 2.6 erläuterten Partikel-Packungstheorie. Demnach werden die Zwickelporen zwischen den Wachsen mit kleineren SiC-Partikeln aufgefüllt, wie es die Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.21 und 5.22 auch zeigen. Nach der Partikel-Packungstheorie ist für bimodale Kugelsysteme eine minimale Porosität bei einem Grobanteil von 73 % zu erwarten. Bei sehr hohen Wachsanteilen (> 60 %) schwimmen die Wachse jedoch auf, so dass dieses Minimum experimentell nicht verifiziert

werden kann. Andere Arbeiten mit verschiedenen Materialien zeigen sehr ähnliche Ergebnisse mit einem Packungsmaximum bei meist 60 % Grobanteil [42, 60, 71]. Somit ist es anzunehmen, dass die SiC-Wachs-Filterkuchen mit einem Verhältnis von 40 % zu 60 % nahe dem Packungsmaximum sind.

Die Permeabilität der Filterkuchen nimmt zunächst bis zu einem SiC- zu Wachs-Verhältnis von 70/30 ab, wie es nach den phenomenologischen Permeabilitätsmodellen in Kap. 2.5 mit abnehmender Porosität auch zu erwarten ist. Für größere Wachsanteile erhöht sich trotz weiterer Reduzierung der Porosität die Permeabilität der Materialien. Dies ist zum einen auf den vergrößerten Porendurchmesser (vgl. Abb. 5.34 in Kap. 5.4.4) zum anderen auf die schlechtere Stabilisierung der Partikel in der Suspension und somit auf die Bildung von weichen, leicht verformbaren Agglomeraten zurückzuführen. Durch Erhöhung der Feststoff-Konzentration und des für die Dispergierung der Wachse im Wasser notwendigen Dispergiermittels kann dieser Agglomeration entgegengewirkt werden. Die Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.7 in Kap. 5.1.1 bestätigen diesen Sachverhalt für Suspensionen mit TP P 300-Wachspartikeln und erhöhter Feststoff-Konzentration.

Die Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften der Filterkuchen in Abhängigkeit vom SiC-Wachs-Verhältnis der Ausgangssuspension führt zu der in Abb. 6.22 schematisch dargestellten Anordnung der SiC- und Wachspartikel im Filterkuchen.



(a) Kein Wachsanteil

(b) Mittlerer Wachsanteil

(c) Hoher Wachsanteil

Abbildung 6.22: Filterkuchen-Struktur in Abhängigkeit vom Wachsanteil (Schema).

Abbildung 6.22(a) zeigt schematisch einen homogenen, agglomeratfreien SiC-Filterkuchen ohne Wachs, der bereits in Abb. 6.13 diskutiert wurde. Durch Einbringen

von Wachspartikeln bzw. einer Grobfraction ändert sich das Packungsverhalten der Partikel in der in Abb. 6.22(b) skizzierten Art und Weise. Die kleinen SiC-Partikel füllen die Zwickelporen zwischen den größeren Wachsen auf, wie es auch in den Kryo-REM Aufnahmen in Abb. 5.21 und 5.22 ersichtlich ist. Somit wird die Packungsdichte der Filterkuchen erhöht bzw. deren Porosität reduziert. Die Permeabilität der Materialien ist aufgrund der verdichteten Packung und nur geringfügig vergrößerten Porendurchmesser verringert. Die Verwindung der Filtrationskanäle ähnelt oder ist geringfügig größer als die der dispergierten SiC-Filterkuchen ohne Wachspartikel.

Für hohe Wachsanteile ändert sich jedoch aufgrund der schlechteren Stabilisierung der Partikel die Struktur der Suspension und somit die des Filterkuchens. Agglomerierte Systeme weisen eine geringere Verwindung der Filtrationskanäle auf, so dass trotz reduzierter Porosität die Permeabilität ansteigt. Auf diesen Zusammenhang wurde schon zuvor bei der Diskussion des Einflusses der Stabilisierung in Kap. 6.1 und der Feststoff-Konzentration in Kap. 6.2 ausführlich eingegangen.

Somit ist festzuhalten, dass bis zu einem SiC- zu Wachs-Verhältnis von 70/30 Suspensionen und Filterkuchen dispergiert vorliegen. Für höhere Wachsanteile ist der Agglomeration der Partikel durch geeignete Maßnahmen entgegenzuwirken. Aufgrund der verringerten Porosität und Reduzierung der Partikelanzahl pro Filterkuchen-Volumenelement ist die Trockenschwindung von bimodalen Systemen gegenüber monomodalen reduziert. Somit können schwindungsarme und damit formgenaue Filterkuchen mit definierten SiC- zu Wachs-Verhältnissen hergestellt werden, die als ideales Ausgangsmaterial für funktional poröse Werkstoffe dienen.

7 Zusammenfassung

Kolloidale Formgebungsmethoden weisen ein hohes Potential auf, um den immer höher werdenden Anforderungen an die Zuverlässigkeit von keramischen Bauteilen gerecht zu werden. Zudem besteht die Möglichkeit in die Suspension entfernbare Porenbildner einzubringen, so dass funktional poröse Materialien mit definierten Porositäten, Porenformen und Porenetzwerken herstellbar sind.

Die Stabilisierung dieser kolloidalen, keramischen sowie mehrkomponentigen Suspensionen stellt eine Schlüsselfunktion dar, um eine hohe Homogenität der Materialien zu erzielen. Die Entwicklung und Untersuchung solcher Verfahren setzt aufgrund stark interdisziplinärer Fragestellungen die Verknüpfung von Kenntnissen verschiedener Fachgebiete, wie Chemieingenieurwesen, Verfahrenstechnik und Materialwissenschaft voraus.

Die vorliegenden Ergebnisse beschreiben den Einfluss der strukturellen Eigenschaften von SiC- und SiC-Wachssuspensionen auf das Konsolidierungsverhalten zu Grünkörpern. Die wässrigen SiC-Schlicker werden elektrostatisch stabilisiert und die Struktureigenschaften systematisch durch eine Änderung des pH-Wertes, der Feststoff-Konzentration und des Anteils der porenbildenden Komponente variiert. Die Suspensionseigenschaften werden anschließend durch das Zeta-Potential und rheologische Messungen charakterisiert.

Das Agglomerationsverhalten der SiC-Partikel wird vor allem durch die interpartikulären Kräfte beeinflusst. Somit sind Suspensionen mit einem am isoelektrischen Punkt befindlichen pH-Wert von 3 hochviskos und weisen eine ausgeprägte Strukturviskosität auf. Bei einem pH-Wert von 7 liegen aufgrund der repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln niedrigviskose Suspensionen vor, die quasi NEWTON'sches Verhalten zeigen. SiC-Wachssuspensionen mit bimodaler Größenverteilung haben aufgrund der verringerten Partikelanzahl bis zu einem Grobanteil von 30 % eine gegenüber der SiC-Basis suspension verringerte Viskosität. Für höhere Wachsanteile agglomerieren die Partikel, so dass ein Viskositätsanstieg auftritt, der von ausgeprägter Strukturviskosität und Thixotropie begleitet wird.

Durch Anwendung der vorwiegend im biologischen und zum Teil auch im lebensmittel-verfahrenstechnischen Bereich zum Einsatz kommenden Kryo-REM Technik, kann die Suspensions- und Filterkuchen-Struktur visualisiert werden. Anhand

dieser Kryo-REM Aufnahmen kann neben der Größe und Form der Agglomerate auch die Güte der Dispergierung der Teilchenfraktionen, die Größe und der Anteil des interagglomerären Wassers sowie die Verteilung der Partikel-Packungsdichte quantifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die mit dem Kryo-REM ermittelten mikroskopischen Partikelanordnungen sehr gut mit dem durch die Rheologie charakterisierten makroskopischen Verhalten der Suspension korrelieren.

Die Experimente der Druckfiltration zeigen einen unmittelbaren Einfluss der Suspensionsstruktur auf die Filtrationskinetik und somit auf die Filterkuchen- und Grünkörper-Eigenschaften: Ein agglomerierter Suspensionszustand bedingt einen agglomerierten und kompressiblen Filterkuchen mit hoher Porosität und Permeabilität und großen Porendurchmessern. Gut dispergierte Suspensionen liefern inkompressible Filterkuchen mit geringer Porosität und Permeabilität, sowie kleinen Porendurchmessern mit enger Poren-Größenverteilung.

Die Untersuchungen des Einflusses der Feststoff-Konzentration zeigen, dass für 30 bis 35 Vol.-% Feststoff-Anteil dicht gepackte Filterkuchen mit geringer Porosität und Permeabilität vorliegen. Wie es nach der Partikel-Packungstheorie zu erwarten ist, weisen SiC-Wachs-Filterkuchen mit bimodaler Größenverteilung bis zu einem Grobanteil von 30 % eine verringerte Porosität und Permeabilität auf. Bei höheren Wachsanteilen wird die Porosität weiter reduziert, es erhöht sich jedoch die Permeabilität aufgrund der schlechteren Stabilisierung der Partikel in der Suspension.

Die makroskopischen Materialeigenschaften der flüssigkeitsgesättigten Filterkuchen mit agglomerierter, dispergierter sowie bimodaler Struktur können ebenfalls mit Kryo-REM Aufnahmen korreliert werden. Über phänomenologische Permeabilitätsmodelle wurden somit Beziehungen zwischen der Porosität und der Permeabilität hergestellt. Hierbei ist festzustellen, dass die Partikelkollektiv-Umströmungsmodelle von CARMAN-KOZENY und RUMPF-GUPTA gut zur Beschreibung von dispergierten Strukturen geeignet sind. Bei agglomerierten Filterkuchen-Strukturen ist das Durchströmungs-Kapillarmodell von CARMAN und KOZENY zu bevorzugen, da dieses die Verwindung bzw. Tortuosität der Filtrationskanäle berücksichtigt, wodurch Strukturinformationen in die Modellvorstellung einfließen.

Die hier durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die verfahrenstechnischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Suspensionen und Filterkuchen von vielen, sich teilweise gegenseitig beeinflussenden Größen abhängig sind. Somit können diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen werden. Die grundlegenden strukturellen, verfahrenstechnischen und physikalischen Zusammenhänge sind jedoch auch bei anderen Materialien wiederzufinden und die

hier erzielten Erkenntnisse somit auf diese anwendbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden und Verfahren zur Charakterisierung und quantitativen Analyse keramischer Suspensionen und der Suspensionsformgebung sind universell verwendbar. Somit kann beispielsweise die Kryoremm-Technik zur detaillierten Strukturanalyse sowohl von wässrigen Suspensionen als auch flüssigkeitsgesättigten Filterkuchen eingesetzt werden. Ebenso kann die Druckfiltrations-Apparatur mit integrierter Aufnahme der Filtrationskinetik als vielfältige Charakterisierungsmethode verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] BRANDAUER, M., A. SCHULZ und S. WITTIG: *Optimization of fuel prevaporation on porous ceramic surfaces for low NOX-combustions*. In: *Combustion technology for a clean enviroment*, Lisboa, Portugal, 1995.
- [2] BRANDAUER, M.: *Grundlegende Untersuchungen zur Bildung von Ablagerungen in Brennräumen unter gasturbinentypischen Bedingungen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- [3] DRÖSCHEL, M., M. J. HOFFMANN, R. OBERACKER, H. VON BOTH, W. SCHALLER, Y. Y. YANG und D. MUNZ: *SiC-Ceramics with Tailored Porosity Gradients for Combustion Chambers*. In: *Engineering Ceramics '99 Research Workshop*, Smolenice Castle, Slovakia, 1999.
- [4] DRÖSCHEL, M.: *Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1998.
- [5] SPEHR, J.: *Herstellung großvolumiger Bauteile aus SSiC*. Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, 2000.
- [6] ASLAN, M., J. SPEHR, R. NASS, H. SCHMIDT und P. MATJE: *Herstellung großvolumiger SiC-Bauteile über kolloidale Formgebungsverfahren*. In: ZIEGLER, G. (Herausgeber): *Werkstoff- und Verfahrenstechnik*, Seiten 543–549. *Werkstoffwoche 1996*, DGM - Informationsgesellschaft, 1997.
- [7] MEHRWALD, K. H.: *Entwicklung und wirtschaftliche Aspekte der technischen SiC-Herstellung*. CFI, 69:72–81, 1992.
- [8] MATJE, P. und K. A. SCHWETZ: *Alpha silicon carbide sintering powder by milling process and wet-chemical purification*. *Ceramic Transactions*, 2a:460–468, 1988.
- [9] SOMIYA, S. und Y. INOMATA: *Silicon Carbide Ceramics-1-2*. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1991.

- [10] FEINLE, P. und H. KNOCH: *Product development with SiC and B4C ceramics*. In: RILEY, F. (Herausgeber): *Symposium on Engineering Ceramics*, Seiten 51–67, 1989.
- [11] PROCHAZKA, S.: *Sintering of silicon carbide*. In: *Ceramics for high-performance applications*, Seiten 239–252. Brook Hill Publ. Co., 1974.
- [12] BÖCKER, W. und H. HAUSNER: *The influence of boron and carbon additions on the microstructure of sintered alpha silicon carbide*. *Powder Met. Int.*, 10:87–89, 1978.
- [13] RIJSWIJK, W. VAN und D. J. SHANEFIELD: *Effect of carbon as a sintering aid in silicon carbide*. *J. Am. Cer. Soc.*, 73:148–149, 1990.
- [14] WROBLEWSKA, G. H., E. NOLD und F. THÜMLER: *The role of boron and carbon additions on the microstructural development of pressureless sintered silicon carbide*. *Ceramics Int.*, 16:201–209, 1990.
- [15] GUGEL, E.: *Zum Sintern von Siliciumcarbid*. *CFI*, 62:89–91, 1985.
- [16] HORN, R. G.: *Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials*. *Journal of the American Ceramic Society*, 73:1117–1135, May 1990.
- [17] LAGALY, G., O. SCHULZ und R. ZIMEHL: *Dispersionen und Emulsionen: Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschliesslich Tonminerale*. Steinkopf, Darmstadt, 1997.
- [18] FRIES, R. und B. RAND: *Slip-Casting and Filter-Pressing*. In: CAHN, R. W. (Herausgeber): *Processing of Ceramics*, Band 17a der Reihe *Material Science and Technology*, Seiten 155–185. VCH Weinheim, 1996.
- [19] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, 1997.
- [20] DERJAGUIN, B. und L. LANDAU: *A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the coalescence of strongly charged particles in electrolyte solution*. *Acta Phys-Chim USSR*, 14, 1941.
- [21] VERWEY, E. J. W. und J. T. G. OVERBEEK: *Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having an electrical double layer*. Elsevier Pub Comp, 1948.

-
- [22] VERWEY, E. J. W. und J. T. G. OVERBEEK: *Theorie der Stabilität lyophober Kolloide*. Kolloid Zeitschrift, 141:44–45, 1955.
- [23] NEY, P.: *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*. Springer-Verlag, 1973.
- [24] *Everything you want to know about Coagulation and Flocculation*. Zeta-Meter, Inc., 1993.
- [25] VOIGT, R.: *Pharmazeutische Technologie*. Ulstein Mosby, 1993.
- [26] BERGSTRÖM, L.: *Hamaker constants of inorganic materials*. Advantages in Colloid and Interface Science, 70:125–169, 1997.
- [27] RUSSEL, W. B., D. A. SAVILLE und W. R. SCHOWALTER: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1995.
- [28] SCHLICHTING, H.: *Grenzschicht-Theorie*. Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1982.
- [29] HOCHSTEIN, B.: *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Januar 1997.
- [30] PAHL, M., W. GLEISSE und H.-W. LAUN: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI, 1991.
- [31] WINDHAB, E.: *Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1985.
- [32] WINDHAB, E.: *Rheologie und Rheometrie von Emulsionen und Schäumen im Lebensmittelbereich*. Unterlagen des Rheologieseminars 1998, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), 1998.
- [33] STAHL, W.: *Unterlagen zum Kurs: Fest-Flüssig-Trennung*. Institut für Mechanische Verfahrenstechnik Universität Karlsruhe, 1998.
- [34] GASPER, H.: *Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration*. Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1990.
- [35] ZIEREP, J.: *Grundzüge der Strömungslehre*. Springer Verlag Stuttgart, New York, 1988.

- [36] THILLER, F. M.: *Filtration Theory Today*. Chemical Engineering, 73(6):151–162, 1966.
- [37] THILLER, F. M.: *Compressible Cake Filtration*. In: IVES, K. J. (Herausgeber): *The Scientific Basis of Filtration*, Band 2 der Reihe E, Seiten 315–398. Nato Advanced Study Institutes Series, Noordhoff - Leyden, 1975.
- [38] DULLIEN, F. A. L.: *Porous Media – Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, Inc., 1992.
- [39] LÖFFLER, F.: *Staubabscheiden*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1988.
- [40] LÖFFLER, F. und J. RAASCH: *Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik*. Vieweg Verlag, 1991.
- [41] CUMBERLAND, D. J. und R. J. CRAWFORD: *The Packing of Particles*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987.
- [42] GERMAN, R. M.: *Powder Injection Molding*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990.
- [43] REED, J. S.: *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Sons, 1988.
- [44] WOLBER, J.: *Konvektionstrocknung in der Keramik*. Staatliche Fachschulen, Keramisches Zentrum Höhr-Grenzhausen, 1997.
- [45] PORZ, F.: *Praktikum Technische Keramik*. Institut für Keramik im Maschinenbau – Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH), Universität Karlsruhe (TH), 1994.
- [46] IDDERHEM, K.: *Rheologische Untersuchungen mehrkomponentiger Siliciumcarbid-Suspensionen*. Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau – Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH), 1998.
- [47] SARGENT, J. A.: *Low Temperature Scanning Microscopy: Advantages and Applications*. Scanning Microscopy, 2:835–849, 1998.
- [48] BECKETT, A. und N. D. READ: *Low-Temperature Scanning Electron Microscopy*. In: ALDRICH, H. C. und W. J. TODD (Herausgeber): *Ultrastructure Techniques for Microorganisms*. Plenum Publishing Corporation, 1986.

-
- [49] ROOS, N. und A. J. MORGAN: *Cryopreparation of Thin Biological Specimens for Electron Microscopy: Methods and Applications*. Oxford University Press, 1990.
- [50] BOLLIGER, S., C. CLOSS, Y. ZENG und E. WINDHAB: *In-Line Use of Near Infrared Spectroscopy to Measure Structure Parameters of Frozen Model Sorbet*. Journal of Food Engineering, 38:455–467, 1999.
- [51] PANKAU, H. G.: *Oxford Instruments, Wiesbaden*, 1999. Persönliche Mitteilung.
- [52] *analySIS 3.0 Referenzhandbuch*. Soft Imaging System GmbH, Münster, 1999.
- [53] SCHWEICKERT, STEFAN: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Schlickerdruckgussanlage*. Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau-Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH), 1994.
- [54] RAFAILI, E.: *Druckguss und Trocknungsverhalten von Siliciumcarbid-Suspensionen*. Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau – Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [55] DIN 51 056: *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe: Bestimmung der Wasseraufnahme und offenen Porosität*, 1985.
- [56] DIN EN 623-2: *Prüfverfahren für Hochleistungskeramiken; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Bestimmung von Dichte und Porosität*, 1991.
- [57] DIN 66 133: *Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion*, 1993.
- [58] QUANTACHROME GMBH, 85235 Odelzhausen: *Technische Spezifikation des Poremasters 60*, 1997.
- [59] BRINKNER, C. J. und G. W. SCHERER: *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. In: *Sol-Gel Science*. Academic Press Inc., 1990.
- [60] REINSHAGEN, J.: *Rheologie und Druckgussverhalten bimodaler Aluminiumoxid-Suspensionen*. Diplomarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau – Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [61] HOFFMANN, M. J., A. NAGEL, P. GREIL und G. PETZOW: *Slip Casting of SiC-Whisker-Reinforced-Si₃N₄*. Journal of American Ceramic Society, 72:765–769, 1989.

- [62] LOWELL, S.: *Powder surface area and porosity*. Chapman and Hall, 1984.
- [63] CONNER, W. C., J. F. CEVALLOS-CANAU und E. L. WEIST: *Characterization of Pore Structure: Porosimetry and Sorption*. Journal of American Chemical Society, Seiten 151–154, 1986.
- [64] ZGRABLICH, G., S. MENDIOROZ, L. DAZA, J. PAJARES, V. MAYAGOITIA, F. ROJAS und W. C. CONNER: *Effect of Porous Structure on the Determination of Pore Size Distribution by Mercury Porosimetry and Nitrogen Sorption*. Journal of American Chemical Society, Seiten 779–785, 1991.
- [65] CONNER, W. C., S. CHRISTENSEN, H. TOPSOE, M. FERRERO und A. PULLEN: *The Estimation of Pore-network Dimensions and Structure: Analysis of Sorption and Comparison with Porosimetry*. In: ROUQUEROL, J., F. RODRIGUEZ-REINOSO, K. S. W. SING und K. K. UNGER (Herausgeber): *Characterization of Porous Solids III*, Band 87. Elsevier Science, The Netherlands, 1994.
- [66] GIESCHE, H., K. K. UNGER, U. MÜLLER und U. ESSER: *Hysteresis in Nitrogen Sorption and Mercury Porosimetry on Mesoporous Model Adsorbents Made of Aggregated Monodisperse Silica Spheres*. Colloids and Surfaces, 37:93–113, 1989.
- [67] THÜMMLER, F. und R. OBERACKER: *Introduction to Powder Metallurgy*. The Institute of Materials, 1993.
- [68] THOMMES, M.: *Quantachrome GmbH, Odelzhausen*. Persönliche Mitteilung.
- [69] STAUFFER, D.: *Introduction to Percolation Theorie*. Taylor and Francis, London, 1985.
- [70] PROBSTEIN, R. F., M. Z. SENGUN und T. C. TSENG: *Bimodal model of concentrated suspensions viscosity for distributed particle sizes*. Journal of Rheology, 38, 1994.
- [71] KIM, D. J., H. KIM und J. K. LEE: *Dependence of rheological behavior of electrostatically stabilized slurries on pH and solids loading*. Journal of Materials Science, 33:2931–2935, 1998.

Lebenslauf

Name HOLGER VON BOTH
geboren am 4. März 1970 in Kiel
Nationalität deutsch
Familienstand verheiratet

Schulausbildung

1976 - 1986 Grundschule und Görres-Gymnasium in Koblenz
1986 - 1989 Gymnasium Schloß Hagerhof in Bad Honnef

Zivildienst

1989 - 1990 Förderverein für ISB & MSHD, Koblenz

Akademische Ausbildung

1991 - 1997 Studium des Allgemeinen Maschinenbaus an der Universität Karlsruhe (TH)
11/1994 - 7/1995 Studienarbeit am Institut für Keramik im Maschinenbau
„Herstellung und Charakterisierung poröser Werkstoffe aus Al_2O_3 “
6/1996 - 12/1996 Diplomarbeit bei der Firma HELIOS Ventilatoren in Villingen-Schwenningen
„Berechnung der Strömung in Axialrädern mit Hilfe eines numerischen Nachrechenverfahrens“
2/1997 - 1/2000 Promotion als Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkolleges „Technische Keramik“ am Institut für Keramik im Maschinenbau an der Universität Karlsruhe (TH)

Berufstätigkeit

seit 2/2000 „Akquisitionszentrum Werkstoff-Forschung“
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramik im Maschinenbau an der Universität Karlsruhe (TH)

Index

- Acheson-Prozess, 3
- Agglomerate, 43
- Auftriebsmethode, 34
- Ausgangsmaterial, 36

- Bildanalyse, 47
- Bildanalyse, quantitative, 31
- Bor, 5
- Borcarbid, 5, 39
- Bruchfläche, 63
- Bruchverlauf, 65

- Carman-Kozeny, 20, 86

- Darcy, Gesetz von, 17
- Debye-Hückel-Länge, 7
- Dichte, 34
- dilatant, 16
- Dilatanz, 12
- DLVO-Theorie, 8
- Doppelschicht, elektrische, 6
- Durchmesser
 - Agglomerat, 31
 - Martins, 31
- DVLO-Theorie, 6

- Elektrostatik, 6
- Elektrosterik, 6
- Elementarzelle, 22
- Ergebnisse, 42
- Erhöhungsfaktor, 14

- Feststoff-Anteil, 39
- Filterkuchen, 31, 63
 - inkompressibel, 16
 - kompressibel, 16, 19
- Filtermedium, 16
- Filtration, 31
 - Druckfiltrations-Apparatur, 31
 - Kennlinie, 57
 - Kinetik, 33, 57
- Filtration, kuchenbildende, 16
 - DGL, 18
 - Grundgleichung, 17
 - Kennlinie, 19
 - Kinetik, 18
- Filtrationskanäle, 65
- Filtrationswiderstand
 - Anlage, 17, 18
 - Filterkuchen, 17

- globular, 43
- Größenverhältnis, 37
- Grünkörper, 34

- Haftbedingung, 10
- Hagen-Poiseuille, 21
- Hamaker Konstante, 8
- Helmholtz-Schicht, 6
- Hystereseverhalten, 90

- IEP, isoelektrischer Punkt, 6, 39

- Kartenhaus-Strukturen, 43
- Klimaschrank, 34
- Kohlenstoff, 4, 39
- kolloidal, 12
- Konnektivität, 38
- Kontaktswinkel-Hysteresese, 90
- Kräfte

- attraktive, 8
- interpartikuläre, 5
- repulsive, 7
- van der Waals, 6, 8
- Kryo-REM, 30
 - Filterkuchen-Struktur, 63
 - Suspensionstruktur, 43
- Kugelpackung
 - bimodal, 23
 - mehrmodal, 22
 - monomodal, 22
- laminar, 17, 21
- Laserbeugung, 37
- Lebenslauf, g
- Luftfeuchte, 34
- Masterkurve, 14, 95
- Material, 36
- Material-Bezeichnung, 42
- Maximum
 - primär, 8
- Minimum
 - primär, 9
 - sekundär, 9
- Newton Fluide, 11
- Packungsdichte, 47
- Paraffin, 34
- Partikel
 - Form, 38
 - Größe, 37
 - Größenverteilung, 37
- Partikel-Packungstheorie, 22
- Permeabilität, 17, 18, 71
 - Abschätzung, 86
 - Modelle, 20, 85, 86
- Phase
 - dispers, 12
 - kontinuierlich, 12
- polare Medien, 5
- Polyvinylalkohol, 39
- Poren
 - Flaschenhalsporen, 91
 - Struktur, 91
- Porenbildner, 36, 38
- Porendurchmesser, 35, 73
- Porosität, 34, 68
 - Hg-Porosimetrie, 35, 73
- PVA, 39
- Quecksilber-Druckporosimeter, 35
- REM
 - Kryo-REM, 30
- Restfeuchte, 24
- Reynolds Zahl, 20
- Rheologie, 52
- Rheopexie, 12
- Ruß, 39
- Rumpf-Gupte, 20
- Sättigungsgrad, 24
- Schergeschwindigkeit, 11
 - innere, 13
 - makroskopisch, 13
- Rampe, 29
- Stufe, 28
- Schicht-Strukturen, 43
- Schubspannung, 11
- Schwindung, 26
- Sedimentation, 19
- Shiftfaktor, 14
- SiC, 3
 - Eigenschaften, 4
 - Herstellung, 3
 - Sinteradditive, 4

- Sintern, 5
- Sinterung
 - Additive, 4, 39
 - drucklos, 4
- Sphärokolloid-Struktur, 43
- Stern-Schicht, 6
- Struktur
 - innere, 14, 30
- strukturviskos, 12
- Suspension, 12
 - innere Struktur, 15, 30
 - Perlenketten-Struktur, 79
 - Rheologie, 12
- Suspensionsstabilisierung, 5

- Thixotropie, 12
- Tiefenfiltration, 19
- Trockenschwindung, 26
- Trocknung, 24, 34
 - Kinetik, 34, 60
 - thermische, 24

- unpolare Medien, 6

- van der Waals Kraft, 8
- Verarbeitungsgrenze
 - pH-Wert, 58
 - SiC-Wachs, 60
- Verwindung, 21
- Viskosität, 11
 - Matrix, 12
 - relative, 12

- Wanderungsgeschwindigkeit, 27
- Wasseranteil, 31, 43, 47

- Zeta-Potential, 7
 - Messung, 27