

Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften

bei der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Karlsruhe (TH) eingereichte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Michael Dröschel
aus Idar-Oberstein

Tag der mündlichen Prüfung: 7. November 1997

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

Korreferent: Professor Dr. rer. nat. D. Munz

Dröschel, Michael

**Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken
als Verdampferbauteile**

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau

IKM 022, September 1998

Die Arbeit ist im elektronischen Veröffentlichungsverzeichnis

der Universitätsbibliothek Karlsruhe unter folgender URL abrufbar:

<http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document=1998/maschinenbau/1>

© Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), 1998

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany

ISSN 1436-3488

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Mitarbeiter am Zentrallaboratorium des Instituts für Keramik im Maschinenbau im Rahmen des Graduiertenkollegs "Technische Keramik". Die Durchführung der Arbeiten wurde mir durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht. Mein Dank gilt Herrn Prof. D. Munz, welcher mir dieses ermöglicht hat und das Korreferat der Arbeit übernommen hat sowie Herrn Prof. M. J. Hoffmann für die Betreuung der Arbeit in der Abschlußphase und die Übernahme des Hauptreferates.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Oberacker, der durch seine Diskussionsbereitschaft bei theoretischen und praktischen Problemen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Ohne die Mithilfe meiner Institutskollegen wäre die Durchführung der Arbeit nicht möglich gewesen, Ihnen sei an dieser Stelle gedankt. Ebenfalls möchte ich die Herren D. Creek und R. Müller hervorheben, die mich beim Aufbau und Betrieb von Versuchsapparaturen und Anlagen unterstützt haben.

Ich möchte mich bei meinen ehemaligen Studenten, den Herren H. von Both, J. Büchner, V. T. Huynh und A. Rössler bedanken, die im Rahmen von Studienarbeiten oder als Hilfwissenschaftler bei diesem Projekt mit viel Engagement mitgearbeitet haben.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. G. Grathwohl (Fachbereich Keramische Werkstoffe und Bauteile, Universität Bremen) für die Ermöglichung und die Unterstützung bei BET- und Porengrößenmessungen an seinem Institut, bei Herrn Dr. M. Pirzer (Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie) für die Möglichkeit zur Messungen von Porengrößen, bei Herrn Dr. H. Zimmermann (Institut für Materialforschung I, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Ermöglichung zur Messung elastischer Eigenschaften und Herrn Dr. A. Schulz (Institut für Thermische Strömungsmaschinen) für die Diskussionen über die Tropfenverdampfungsversuche. Ich möchte mich ferner bei Herrn Dr. C. Stadager und Herrn Dipl.-Ing. M. R. Stahl (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik) für die Möglichkeit zur Messung der Permeabilität, bei Frau Dr. A. Eckebracht (Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik) für die Messung von Pyknometerdichten und bei Herrn J. W. Lemmens (Firma Grindo Sonic) für die Durchführung von Messungen elastischer Eigenschaften bedanken.

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern in Dankbarkeit für die unschätzbare Unterstützung bei meiner Ausbildung sowie meiner Freundin Beate Spang, die während dieser Zeit zahlreiche Einschränkungen mit viel Geduld, Verständnis und Liebe ertrug.

Symbolverzeichnis

Indizes

D	Dampf
E	eingelagerte Phase, vgl. Gl. 3.2.7
F	Flüssigkeit
ges	gesamt
max	Maximalwert
min	Minimalwert
M	Matrixphase
W	heizendes Wandmaterial

Dimensionslose Kennzahlen

Nu	Nußelt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynoldszahl

Lateinische Buchstaben

<u>Symbol</u>	<u>Physikalische Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
a	Länge bruchauslösender Defekte	m
a_{Mono}	Flächenbedarf, vgl. Gl. 4.2.22	nm ²
A	Fläche	m ²
\bar{A}	- " - , zeitlich gemittelt	m ²
A_P	Projektionsfläche	m ²
\bar{A}_P	- " - , zeitlich gemittelt	m ²
b	Wärmeeindringzahl	$(W \sqrt{s})/(\text{cm}^2 \text{ K})$
c	Geschwindigkeit	m/s
c	spezifische Wärme	J/(g K)
\bar{c}	Molwärme	J/mol
\bar{c}_P	- " - , bei konstantem Druck	J/mol
\bar{c}_V	- " - , bei konstantem Volumen	J/mol
C	Konstanten	
d	Schichtdicke	m
d_D	Dampffilm-Dicke	μm
\bar{d}_b	- " - , zeitlich gemittelt	μm
d_{10}, d_{50}, d_{90}	charakteristische Porendurchmesser	μm
D	Durchmesser	m
D	relative Dichte	%
D_S	Permeabilität	m ²

E	Elastizitätsmodul	GPa
F	Versagenswahrscheinlichkeit	dimensionslos
F	Formfaktor, vgl. Bild 3.2.4	dimensionslos
F	Kraft	N
g	Korngröße, vgl. Gl. 6.4.2	μm
g	Gravitationskonstante	m/s^2
G	Scher- oder Schubmodul	GPa
Δh_v	Verdampfungsenthalpie	J/g
k	Durchmesser Verhältnis, vgl. Bild 4.1.1	dimensionslos
k	Korrekturfaktor, vgl. Gl. 2.1.11	dimensionslos
K	Kompressionsmodul	GPa
K	parabolische Oxidationsrate	$\text{g}^2/(\text{h cm}^4)$
K_C	Spannungsintensitätsfaktor	$\text{MPa } \sqrt{\text{m}}$
L	Länge	m
ΔL	Längenänderung	m
m	Masse	g
Δm	Massenänderung	g
m	Weibull-Parameter	dimensionslos
n	adsorbierte Gasmenge	mol/g
n	Molanteile	dimensionslos
N_A	Avogadro-Zahl	1/mol
p	Druck	N/m^2 bzw. bar
Δp	Druckdifferenz	N/m^2 bzw. bar
p/p_0	relativer Partialdruck	dimensionslos
P	Porosität	%
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
\bar{q}	- " - , zeitlich gemittelt	W/m^2
Q	Energie	J
r, R	Radius	m
r_{10}, r_{50}, r_{90}	charakteristische Porenradien	μm
R	allgemeine Gaskonstante	J/(g K)
R_p	Oberflächenrauigkeit	μm
S	spezifische Oberfläche	m^2
S_m	- " - , massenspezifisch	m^2/g
S_v	- " - , volumenspezifisch	m^2/cm^3
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ bzw. K
T_K	Kontakttemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_L	Leidenfrosttemperatur	$^{\circ}\text{C}$

T_N	Nukiyamatemperatur	°C
T_S	Siedetemperatur	°C
ΔT	Temperaturdifferenz	K
v	Volumenanteil	dimensionslos
V	Volumen	m ³
ΔV	Volumenänderung	m ³ /s
\bar{V}	- " - , zeitlich gemittelt	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
$\bar{\dot{V}}$	- " - , zeitlich gemittelt	m ³ /s
w	Widerstandsbeiwert, vgl. Gl. 3.2.1	dimensionslos
Y	Geometriefaktor	dimensionslos
z	Längenkoordinate	m

Griechische Buchstaben

<u>Symbol</u>	<u>Physikalische Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
α	physikalischer therm. Ausdehnungskoeffizient	1/K
$\bar{\alpha}$	technischer therm. Ausdehnungskoeffizient	1/K
α_{Vol}	volumenbez. therm. Ausdehnungskoeffizient	1/K
α	Wärmeübergangskoeffizient (WÜK)	W/(m K)
$\bar{\alpha}$	- " - , zeitlich gemittelt	W/(m K)
α_L	- " - , nur durch Wärmeleitung	W/(m K)
α_S	- " - , nur durch Wärmestrahlung	W/(m K)
β	Parameter, vgl. Gl. 2.4.2	(cm ⁴ K ²)/(W ² s)
ε	Winkel	Bogenmaß
γ	Oberflächenspannung	°
η	dynamische Viskosität	(N s)/m ²
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)
μ	Massenanteil	dimensionslos
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ν	Querkontraktionszahl	dimensionslos
θ	Benetzungswinkel	°
ρ	absolute Dichte	g/cm ³
ρ_{th}	theoretische Dichte	g/cm ³
τ	Verdampfungszeit	s
σ	Spannung	MPa
σ_C	kritische Versagensspannung	MPa

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	i
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung und Motivation	1
2 Verdampfungsverhalten von Flüssigkeiten	3
2.1 Verdampfung auf kompakten Oberflächen	3
2.1.1 Definition der charakteristischen Siedebereiche	3
2.1.2 Konvektionssieden	4
2.1.3 Blasensieden	5
2.1.4 Übergangs- und Filmsiedebereich	8
2.2 Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmeüberganges	9
2.3 Verdampfung auf porösen Oberflächen	9
2.3.1 Mechanismen der Blasenbildung	10
2.3.2 Beschreibung des Wärmeübergangs	12
2.4 Einzeltropfenverdampfung	13
2.4.1 Einzeltropfenverdampfung auf kompakten Oberflächen	13
2.4.2 Einzeltropfenverdampfung auf porösen Oberflächen	21
3 Herstellung und Eigenschaften poröser Werkstoffe	24
3.1 Pulvertechnologische Verfahren zur Herstellung poröser Keramiken	24
3.1.1 Variation der Sinterparameter	25
3.1.2 Variation der Teilchenschüttung / -packung	25
3.1.3 Einlagern von Platzhaltern	26
3.1.4 Abformen einer Trägerstruktur	26
3.2 Gefüge- und Temperaturabhängigkeit von Werkstoffeigenschaften	26
3.2.1 Einteilung der Werkstoffeigenschaften	26

3.2.2	Eigenschaften poröser Gefüge	27
3.2.3	Thermochemische Eigenschaften	29
3.2.4	Feldeigenschaften	31
3.2.5	Mechanische Eigenschaften	34
3.2.6	Oxidationsverhalten von SiC	38
4	Experimentelle Vorgehensweise	41
4.1	Werkstoffherstellung	41
4.1.1	Zielsetzung	41
4.1.2	Weiterführende Überlegungen zum Platzhalterprinzip	41
4.1.3	Poröse Al ₂ O ₃ -Werkstoffe	42
4.1.4	Poröse SSiC-Werkstoffe	44
4.2	Werkstoffcharakterisierung	46
4.2.1	Dichte und Porosität	46
4.2.2	Porengrößenverteilung	49
4.2.3	Permeabilität	52
4.2.4	Spezifische Oberfläche	54
4.2.5	Elastische Kenngrößen	55
4.2.6	Biegefestigkeit	56
4.2.7	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	58
4.3	Charakterisierung der Einzeltropfenverdampfung	60
5	Ergebnisse	63
5.1	Bezeichnungen	63
5.1.1	SiC- und Al ₂ O ₃ -Werkstoffe eigener Herstellung	63
5.1.2	Kommerzielle SiC-Werkstoffe	63
5.2	Eigenschaftspektrum der untersuchten Werkstoffe	65
5.2.1	Dichte und Porosität	65
5.2.2	Porengrößenverteilung	67
5.2.3	Gefügevariationen	73
5.2.4	Permeabilität	78
5.2.5	Spezifische Oberfläche	79
5.2.6	Elastische Eigenschaften	80

5.2.7	Festigkeit	81
5.2.8	Thermische Ausdehnung	83
5.2.9	Oxidationsverhalten von SiC	84
5.3	Einzeltropfenverdampfungsverhalten	87
5.3.1	Tropfenverdampfungskurven	87
5.3.2	Wärmeübergang	97
5.3.3	Dicke des Dampffilmes im Filmsiedebereich	101
6	Diskussion	103
6.1	Beschreibung der Porenstrukturen	103
6.1.1	Gesamtporosität	103
6.1.2	Offene und geschlossene Porosität	103
6.1.3	Platzhalterprinzip	104
6.1.4	Pulverschüttungen und Sinterbedingungen	108
6.2	Permeabilität	109
6.2.1	Durchströmung von Flaschenhalsporen	109
6.2.2	Modellierung der Permeabilität	111
6.3	Spezifische Oberfläche	114
6.4	Festigkeiten	115
6.4.1	Kennfeld zur Bauteilauslegung	115
6.4.1	Bruchauslösende Fehler	117
6.5	Oxidationsverhalten poröser SiC-Werkstoffe	119
6.6	Verdampfungsverhalten	122
6.6.1	Tropfenverdampfungskurven	122
6.6.2	Leidenfrosttemperatur	123
6.6.3	Kennfeld für den maximalen Wärmeübergang	125
6.6.4	Dampffilmdicke im Filmsiedebereich	127
7	Zusammenfassung	130
8	Literaturnachweis	133

1 Einleitung und Motivation

Durch den Einsatz von Brennkammern mit Brennstoffvorverdampfung, wie sie Pfeiffer [Pfeiffer, 1992] und Brandauer [Brandauer, 1995] beschreiben, können Schadstoffemissionen gegenüber den derzeit häufig in Gasturbinen verwendeten Diffusionsbrennkammern drastisch abgesenkt werden. Bei diesem neuen Brennkammerkonzept werden die Gemischbildung und der anschließende Verbrennungsprozeß voneinander entkoppelt. Der flüssige Brennstoff wird auf eine heiße Flammrohrwand gesprüht. Durch die anströmende Verdichterluft bildet sich ein schubspannungsgetriebener Flüssigkeitsfilm aus, der vollständig verdampft. Am Eintritt in den Verbrennungsraum liegt ein homogenes Brennstoff-Luft-Gemisch vor.

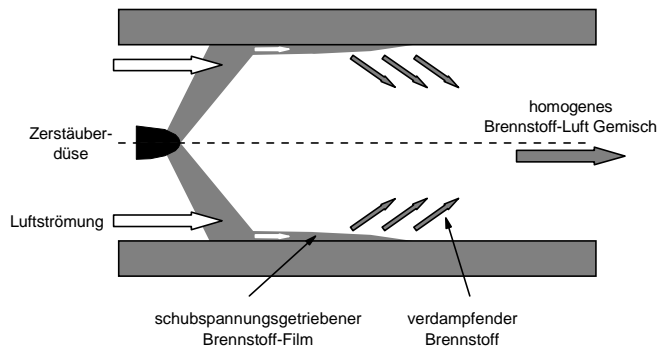


Bild 1.1 Schematische Darstellung der Gemischbildung [Brandauer, 1993]

Aufgrund ihrer Hochtemperaturbeständigkeit kommen für dieses thermisch hochbelastete Bauteil nur keramische Werkstoffe in Frage. Die Verdampfung von Flüssigbrennstoffen auf keramischen Oberflächen wurde von Brandauer [Brandauer, 1993] untersucht. Dabei zeigte sich, daß durch den Einsatz poröser Oberflächen die maximale Temperatur, bei der eine stabile und effektive Verdampfung möglich ist, erhöht wird. Die Einflüsse der Porenstruktur (Porosität, Porengröße, Porenform) wurden in der Literatur bisher nicht untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll systematisch der Einfluß poröser Gefüge auf das Verdampfungsverhalten von Flüssigkeiten am Beispiel von Siliciumcarbid- und Aluminiumoxid-Keramiken untersucht werden.

In einem Modellversuch, der Einzeltropfenverdampfung von Wasser, werden die temperatur- und werkstoffabhängigen Verdampfungsraten sowie die Wärmeübergänge experimentell ermittelt und mit Gefügeparametern korreliert. Daraus werden Aussagen über eine, für die Verdampfung optimale, Gefügestruktur abgeleitet. Ebenso wird angestrebt, daß mit diesen Ergebnissen auch die Verdampfung anderer Flüssigkeiten auf porösen keramischen Werkstoffen beschrieben werden kann. Die generelle Übertragbarkeit des Modellversuches "Einzeltropfen-Verdampfung" auf technische Anwendungen zeigt Brandauer [Brandauer, 1993] am Beispiel der Filmverdampfung von Flüssigbrennstoffen.

Für grundlegende Untersuchungen und Parametervariationen an porösen Gefügen wird Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Modellwerkstoff verwendet. Daneben wird Siliciumcarbid (SiC), das in dichten Qualitäten aufgrund seiner günstigen Hochtemperatureigenschaften bereits im Labormaßstab als Flammrohr-Werkstoff eingesetzt wird, untersucht.

Zur Einstellung definierter Gefügevariationen müssen für diese Werkstoffe anwendbare Herstellverfahren entwickelt werden, mit denen die Porosität, die Porengrößenverteilungen und die Porenform variiert werden können. Zur Vervollständigung des Werkstoffspektrums werden kommerziell verfügbare poröse SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffqualitäten in die Untersuchungen mit einbezogen. Um reale Verdampferbauteile auslegen zu können, ist es außerdem notwendig, die temperatur- und gefügeabhängigen mechanischen und thermophysikalischen Kenngrößen solcher poröser keramischer Werkstoffe zu bestimmen. Abschließend muß die Langzeitstabilität der porösen SiC-Werkstoffe für den Hochtemperatureinsatz unter oxidierenden Bedingungen abgeschätzt werden.

2 Verdampfungsverhalten von Flüssigkeiten

Das Verdampfungsverhalten von Flüssigkeiten auf Feststoffen ist sowohl temperaturabhängig als auch durch die Oberflächenbeschaffenheit und Struktur des Feststoffes bestimmt. Im Rahmen der folgenden Literaturübersicht wird zusätzlich zwischen dem Sieden in Behältern und Rohren sowie der Verdampfung von Einzeltropfen unterschieden.

2.1 Verdampfung auf kompakten Oberflächen

2.1.1 Definition der charakteristischen Siedebereiche

Wird eine Flüssigkeit (F) erhitzt, so beginnt bei Überschreitung der Siedetemperatur T_s die Verdampfung. Die Siedetemperatur wird in der Literatur auch als Sättigungstemperatur (engl.: saturation temperature) bezeichnet. Wird die Temperatur T_w der heizenden Wand (W) weiter erhöht, kommt es bei geringen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_w - T_s$ zu einem Wärmetransport durch eine konvektive Auftriebsströmung in der Flüssigkeit. Mit zunehmender Überhitzung entstehen Dampfblasen, die aufgrund ihrer geringeren Dichte in der Flüssigkeit aufsteigen und den Wärmeübergang weiter erhöhen.

Bei weiterer Steigerung von ΔT schließen sich die Blasen zu einem Dampffilm zusammen, der im Übergangssiedebereich nur lokal auftritt und instabil ist. In dem sich anschließenden Filmsiedebereich ist dieser Dampffilm (D) stabil und wirkt aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit als Isolator zwischen der heizenden Wand und der Flüssigkeit, wodurch der Wärmeübergang deutlich reduziert wird. Die verschiedenen Siedezustände sind am Beispiel eines Einzeltropfens schematisch in Bild 2.1.1 dargestellt.

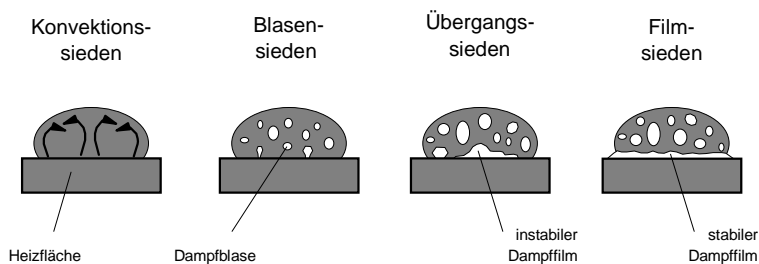


Bild: 2.1.1 Charakteristische Siedezustände von Einzeltropfen
[Baumeister, 1970]

In Bild 2.1.2 sind der Wärmeübergangskoeffizient α (WÜK) und die Wärmestromdichte \dot{q} von Wasser bei einem Druck von $p = 1$ bar als Funktion der Temperaturdifferenz ΔT dargestellt. Beide Größen sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

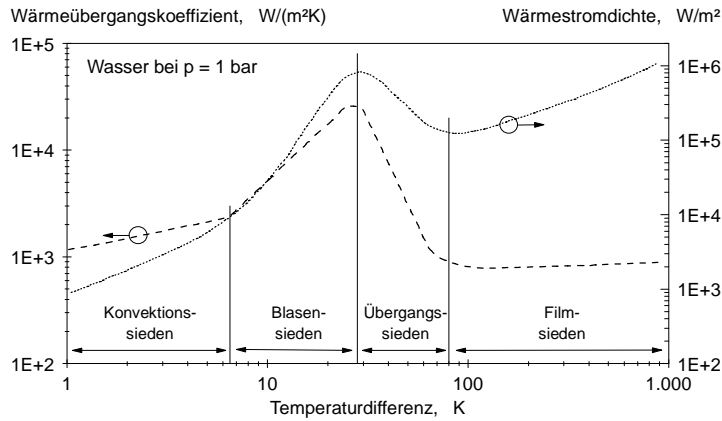


Bild: 2.1.2 Wärmeübergangskoeffizient und Wärmestromdichte von Wasser in den verschiedenen Siedebereichen [Schlünder, 1975] [Leuckel, 1992]

2.1.2 Konvektionssieden

Der WÜK im Konvektionssiedebereich wird von Leuckel [Leuckel, 1992] wie folgt angegeben:

$$\alpha_{\text{Konvektionssieden}} = \text{Nu} \cdot \lambda_F \cdot \sqrt[3]{v_F^2 / g} \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

$$\text{Nu} = 0,135 \cdot \sqrt[3]{\text{Pr}_F} \cdot \sqrt[3]{\alpha_{\text{Vol}} \cdot \Delta T} \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

Der WÜK ist somit abhängig von der Wärmeleitfähigkeit λ , der Viskosität ν und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{Vol} der verdampfenden Flüssigkeit. Gemessene Werte für den WÜK liegen über den berechneten Werten, da

eine geringfügige Dampfblasenbildung auch schon im Konvektionssiedebereich auftritt und den Wärmeübergang verbessert.

2.1.3 Blasensieden

Mechanismus der Blasenbildung

Bei ausreichender Überhitzung ΔT kommt es an Keimstellen auf der Heizfläche zur Blasenbildung. Diese resultiert aus der Dampfdruckerniedrigung an den Blasenkeimen und wird durch die Oberflächenspannung γ und den Krümmungsradius r der Oberflächenrauigkeiten verursacht. Für die Aktivierung von dampfblasenbildenden Keimstellen gibt Schlünder [Schlünder, 1975] folgende Bedingung an:

$$r_{\text{aktiv}} \geq \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_s}{\rho_F \cdot \Delta h_v \cdot \Delta T} \quad \text{Gl. 2.1.4}$$

Dabei sind ρ_F die Dichte der verdampfenden Flüssigkeit und Δh_v die massenbezogene Verdampfungsenthalpie. Diese Aktivierungsbedingung bedeutet, daß mit zunehmender Temperaturdifferenz ΔT weitere Oberflächenrauheit (an kleineren Krümmungsradien) als blasenbildende Keimstellen zusätzlich aktiviert werden. Für Wasser zeigt Bild 2.1.3 diesen Zusammenhang.

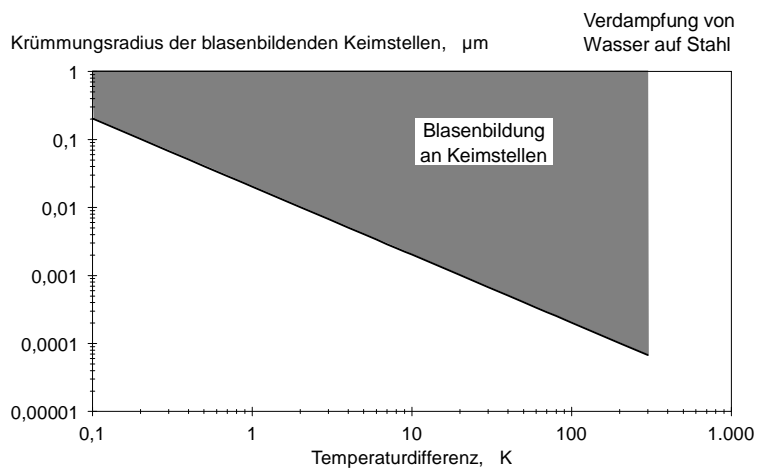


Bild: 2.1.3 Aktivierung von blasenbildenden Keimstellen (Wasser auf Stahl)

Um die Blasenbildung zu verstärken, muß die Anzahl der Keime erhöht werden. In diesen Größenordnungen der Keimradien (Submikrometer) ist die gezielte Einbringung von Keimstellen nur noch für sehr geringe Temperaturdifferenz ΔT durch eine Oberflächenbearbeitung (Schleifen, Polieren) möglich.

Berechnung des Wärmeüberganges

Im Blasensiedebereich gelten folgende empirische Zusammenhänge zur Beschreibung des Wärmeüberganges [Stephan, 1988]

$$\dot{q}_{\text{Blasensieden}} = C_1 \cdot \Delta T^m \quad \text{Gl. 2.1.5}$$

$$\alpha_{\text{Blasensieden}} = C_2 \cdot \dot{q}^n \quad \text{Gl. 2.1.6}$$

mit den Proportionalitätskonstanten C_i abhängig von der Flüssigkeit, dem Wandmaterial, dem absoluten Druck und der Art der Heizfläche: $C_2 = C_1^{1/m}$ und den Exponenten n und m : $m = 1/(1-n)$. Der Exponent m liegt zwischen 2,5 und 5,0 (entsprechend n zwischen 0,6 und 0,8).

Technische Oberflächenrauheiten dienen als Keime zur Blasenbildung und erhöhen den Wärmeübergang im Blasensiedebereich. Schlünder [Schlünder, 1983] und Leuckel [Leuckel, 1992] beschreiben den Rauigkeitseinfluß mit

$$\alpha_{\text{Blasensieden}} \sim R_p^{0,444} \quad \text{Gl. 2.1.7}$$

Der VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] gibt diese Proportionalität wie folgt an:

$$\alpha_{\text{Blasensieden}} \sim R_p^{0,133} \quad \text{Gl. 2.1.8}$$

Neben der Oberflächenbeschaffenheit beeinflußt auch der Heizerwerkstoff selbst den Wärmeübergang. Im VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] findet sich dazu folgender empirischer Zusammenhang:

$$\alpha_{\text{Blasensieden}} \sim \sqrt[4]{\lambda_w \cdot \rho_w \cdot c_w} \quad \text{Gl. 2.1.9}$$

Der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte ρ und der spezifische Wärme c der heizenden Wand (W) wird mit der Wärmeeindringzahl b ($b = \sqrt{\lambda_w \cdot \rho_w \cdot c_w}$) zusammengefaßt. Mit zunehmender Wärmeeindringzahl kann der Wärmeübergang bei gleicher Temperaturdifferenz ΔT zusätzlich gesteigert werden.

Der Wärmeübergang ist auch druckabhängig und für konstante Wärmestromdichten \dot{q} folgendermaßen zu berechnen:

$$\alpha(p)_{\text{Blasensieden}} = \alpha(p_0)_{\text{Blasensieden}} \cdot \frac{F(p)}{F(p_0)} \quad \text{Gl. 2.1.10}$$

Dabei entspricht p_0 dem Normaldruck, die druckabhängige Funktion $F(p)$ wird bei Schlünder [Schlünder, 1983] und Leuckel [Leuckel, 1992] angegeben.

Der druckabhängige WÜK von Wasser ist bei einer Rauigkeitstiefe der Heizfläche von $R_p = 1 \mu\text{m}$ in Bild 2.1.4 dargestellt.

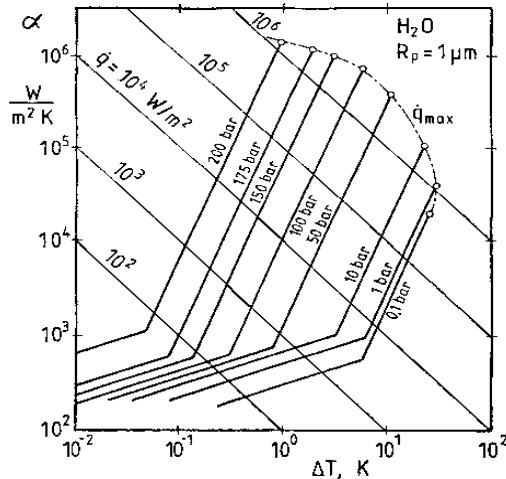


Bild: 2.1.4 WÜK und Wärmestromdichte beim Sieden von Wasser ($R_p = 1 \mu\text{m}$) [Leuckel, 1992]

Die maximal erreichbare Wärmestromdichte im Blasensiedebereich lässt sich nach dem VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] mit der Erdbeschleunigung g und dem Korrekturfaktor k folgendermaßen berechnen

$$\dot{q}_{\text{Blasensieden, max}} = k \cdot \Delta h_v \cdot \sqrt{\rho_D} \cdot \sqrt[4]{g \cdot \gamma \cdot (\rho_F - \rho_D)} \quad \text{Gl. 2.1.11}$$

für ebene Platten liegt k zwischen 0,13 und 0,16.

Die maximale Wärmestromdichte für Wasser bei einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$ berechnet sich damit zu $\dot{q}_{\text{max}} = 1,09 \dots 1,34 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$. Schlünder [Schlünder,

1983] und Leuckel [Leuckel, 1992] geben die Lage dieses Maximums für Wasser und $p = 1$ bar mit $\Delta T(\alpha_{\max}, \dot{q}_{\max}) = 32,7$ K an. Daraus ergibt sich ein Wert für den maximalen WÜK von $\alpha_{\max} = 3,14 \dots 3,87 \cdot 10^4$ W/m²K.

2.1.4 Übergangs- und Filmsiedebereich

Der Übergangssiedebereich ist gekennzeichnet durch eine nur noch teilweise Benetzung der Wand mit der Flüssigkeit. Das örtlich begrenzte Auftreten von instabilen Dampfpolstern verringert den WÜK. Der Übergang zum Filmsiedebereich wird durch die Leidenfrosttemperatur T_L charakterisiert, bei der der WÜK und die Wärmestromdichte ein Minimum aufweisen. Laut VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] ergibt sich die minimale Wärmestromdichte \dot{q}_{\min} für $T = T_L$ zu:

$$\dot{q}_{\text{Übergangssieden, min}} \approx \frac{1}{(8 \pm 1,5)} \cdot \dot{q}_{\text{Blasensieden, max}} \quad \text{Gl. 2.1.12}$$

Daraus berechnen sich für Wasser bei $p = 1$ bar folgende Werte:

$$\dot{q}(T_L) = 1,24 \dots 1,82 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$$

$$\alpha(T_L) = 3,80 \dots 5,56 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2\text{K.}$$

Zur Berechnung der Leidenfrosttemperatur auf kompakten Oberflächen finden sich im VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] mehrere komplexe Berechnungsansätze. Bei diesen wird zwischen der Verdampfung auf isothermen und nicht isothermen Oberflächen unterschieden. Die relevanten Parameter zur Berechnung der Leidenfrosttemperatur sind je nach Ansatz die Dichten und Wärmeeindringzahlen der Flüssigkeit und der Wand, die Siedetemperatur der Flüssigkeit, die Verdampfungsenthalpie und der absolute Druck.

Im Filmsiedebereich setzt sich der Wärmeübergang aus der Wärmeleitung α_L durch den Dampf Film und der Wärmestrahlung α_S zusammen. Die Berechnungsgleichungen für diese WÜK werden im VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] angegeben. Der Gesamt-WÜK ergibt sich für den technisch relevanten Bereich von $0 < \alpha_S < 10 \cdot \alpha_L$ zu:

$$\alpha_{\text{Filmsiedebereich}} = \alpha_L + \alpha_S \cdot \left[0,8 + 0,2 \cdot \left(1 + 3 \cdot \frac{\alpha_L}{\alpha_S} \right)^{-1} \right] \quad \text{Gl. 2.1.13}$$

Die Dicke des Dampffilms d_D zwischen der Flüssigkeit und der heizenden kompakten Wand wird bei Stephan [Stephan, 1988] beschrieben:

$$d_D = \frac{\lambda_D}{\alpha_{\text{Filmsiedebereich, gesamt}} - \alpha_S} \quad \text{Gl. 2.1.14}$$

Vereinfachende Ansätze berücksichtigen nur die Wärmeleitung durch den Dampffilm. Dabei wird die Dampffilmdicke zu hoch abgeschätzt.

2.2 Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmeübergangs

Der Wärmeübergang beim Sieden kann durch folgende Maßnahmen beeinflusst werden [Stephan, 1988]:

- durch Aufbringen dünner gering benetzender Beschichtungen (z.B. Teflon) wird die Bildung von Dampfblasen gefördert und eine Erhöhung des WÜK um den Faktor 2 erreicht,
- durch Anrauen der Heizeroberfläche (vgl. Kap. 2.1.3) kann der WÜK bis zu einem Faktor 5 gesteigert werden, problematisch ist hierbei das Langzeitverhalten bei korrosiven oder abrasiven Bedingungen,
- durch die Strukturierung der Oberfläche, durch Einbringen von Kerben, Vertiefungen etc. erhöht sich die effektive verdampfende Oberfläche und damit wird auch der Wärmeübergang erhöht.

2.3 Verdampfung auf porösen Oberflächen

Noch größere Erhöhungen des WÜK wurden durch den Einsatz poröser Beschichtungen oder poröser Heizermaterialien erzielt. Die Grundidee hierbei ist die Vergrößerung der verdampfenden Oberfläche bei gleichzeitiger Erhöhung der Dampfblasenkeime durch sinterrauhe Oberflächen. Beim Sieden des Kältemittels R11 in einem Rohr mit poröser Oberflächenschicht wurde der WÜK um den Faktor 16 im Vergleich zum Glattrohr gesteigert [Stephan, 1988]. Den Einfluß poröser Beschichtungen auf den Wärmeübergang beim Sieden beschreibt Mitrovic [Mitrovic, 1984] am Beispiel des Kühlmittels R113 auf einer ebenen Kupferplatte. Mit abnehmender Porengröße steigt die Wärmestromdichte bei konstanter Temperaturdifferenz ΔT an. Die Dicke der porösen Schicht wurde bei sonst gleichen Bedingungen von $d = 0,1$ bis 4 mm variiert. Die experimentellen Ergebnisse ergaben für den Wärmeübergangskoeffizient α

bzw. die Wärmestromdichte \dot{q} bei einer Schichtdicke von $d = 1$ mm ein Maximum.

2.3.1 Mechanismen der Blasenbildung

Die Flüssigkeit füllt infolge der Kapillarwirkung die Porenräume und verdampft dort. Der entstehende Dampf verbleibt zunächst bis zum Erreichen eines ausreichend hohen Überdruckes in der Porenstruktur und verläßt diese dann über andere Porenkanäle (Bild 2.3.1).

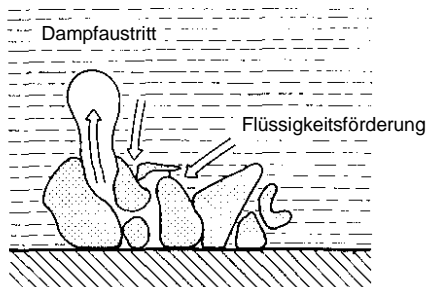


Bild 2.3.1 Transportvorgänge beim Sieden in porösen Schichten [Buser, 1986]

Nach dem Ablösen einer Dampfblase verbleibt der größte Teil des Dampfes im Porenraum, was den Verdampfungsprozess stabilisiert. Der Flüssigkeitstransport in die Porenstruktur wird durch das pulsierende Ablösen von Dampfblasen gefördert. Diese Füll- und Verdampfungsprozesse können optimal ablaufen, wenn Dampf und Flüssigkeit durch verschiedene Porenkanäle im Gleichstrom transportiert werden. Dieser Prozess ist stark abhängig von der Porengrößenverteilung: zur Flüssigkeitsbefüllung sind enge Porenquerschnitte erforderlich, für den Dampfaustritt große Poren geeignet [Buser, 1986].

Die Ablösevorgänge einer Dampfblase von einer Rauheit werden von Mitrovic [Mitrovic, 1984] folgendermaßen beschrieben. Nach dem Abreißen der Dampfblase (Bild 2.3.2a) von der konusförmigen Rauheit wandert der Flüssigkeitsmeniskus in die Vertiefung hinein (Bild 2.3.2b). Ist die Wandüberhitzung nicht ausreichend hoch, kondensiert der dort verbliebene Restdampf vollständig (Bild 2.3.2c) und die Rauigkeit wirkt erst nach einer Aktivierungszeit wieder als Blasenkeimstelle. Bei hoher Wandüberhitzung

entsteht aus dem Restdampf sofort eine Folgeblase, die durch den Ablösevorgang in Schwingungen versetzt wird.

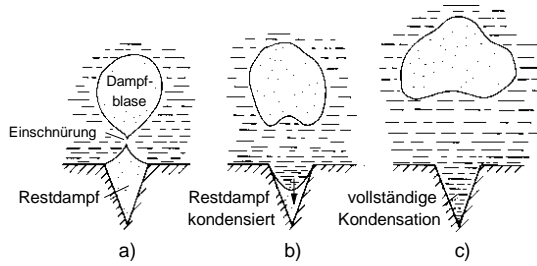


Bild 2.3.2 Ablösen einer Dampfblase von einer konusförmigen Rauheit [Mitrovic, 1984]

Bei der Verdampfung an Poren ergeben sich andere Vorgänge [Mitrovic, 1984]. Nach dem Abreißen einer Dampfblase (Bild 2.3.3a) wird die Zwei-Phasengrenze (Dampf-Flüssigkeit) durch den Kapillardruck in die Porenöffnung hinein verschoben. Am Tripelpunkt (Dampf-Flüssigkeit-Wand) kommt es zu einer intensiven Verdampfung (Bild 2.3.3b). Dadurch entsteht in der Pore ein Überdruck, der die Flüssigkeit aus dem Porenraum drückt und zur Bildung einer neuen Blase führt (Bild 2.3.3c). Die Blasenbildungsfrequenz ist hier weit höher als bei der Verdampfung auf rauen Oberflächen.

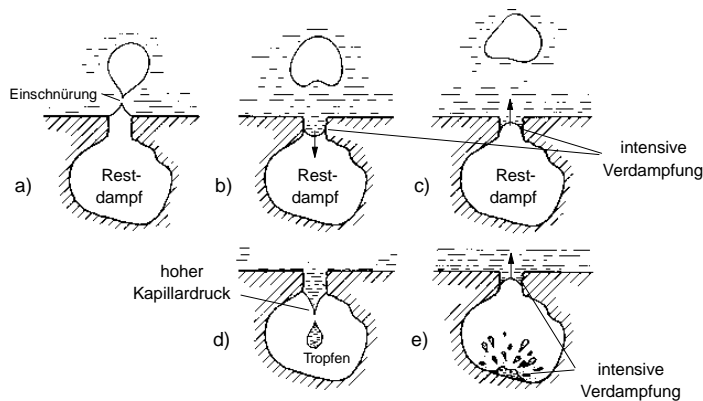


Bild 2.3.3 Ablösen einer Dampfblase von einer Pore [Mitrovic, 1984]

Die Vorgänge in den Bildern 2.3.3a...c gelten für die Verdampfung von Flüssigkeiten geringer Oberflächenspannung. Bei Flüssigkeiten mit hohen Oberflächenspannungen ist die Verschiebung der Phasengrenze in die Pore (Bild 2.3.3b) so stark, daß sich an der Flüssigkeitsspitze ein Tropfen ablöst (Bild 2.3.3d). Dieser verdampft am Boden der Pore (Bild 2.3.3e) und der dabei entstehende Dampf führt zu einem Überdruck. So wird analog zu Bild 2.3.3c eine neue Dampfblase an der Oberfläche gebildet.

2.3.2 Beschreibung des Wärmeüberganges

Die quantitative Beschreibung des Wärmeüberganges beim Verdampfen auf porösen Oberflächen ist aufgrund der komplexen Randbedingungen (Porenstruktur, Transportmechanismen) mit Hilfe einfacher Modellannahmen, wie bei glatten Oberflächen, kaum noch möglich. Dennoch finden sich in der Literatur einige Ansätze, die versuchen den Wärmeübergang mit den Eigenschaften der porösen Schichten zu korrelieren.

Bei Mitrovic [Mitrovic, 1984] wird ein Ansatz beschrieben, der die Verdampfung in einer porösen Schicht in drei verschiedene Mechanismen unterteilt. Diese sind: freie Konvektion (Bild 2.3.4a), unterkühltes Sieden im "Mikro-Wärmerohr" (Bild 2.3.4b) und gesättigtes Sieden (Bild 2.3.4c).

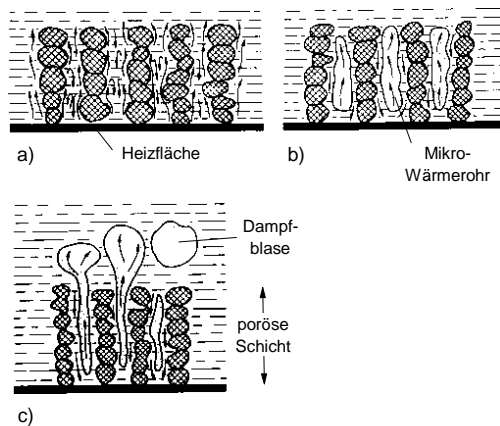


Bild 2.3.4 Stadien des Wärmeüberganges [Mitrovic, 1984]

Welches Siedestadium auftritt hängt von der treibenden Temperaturdifferenz ΔT ab. Im ersten Stadium erfolgt der Wärmetransport rein konvektiv (Bild

2.3.4a). Danach entstehen in der porösen Schicht Dampfblasen, die im sogenannten "Mikro-Wärmerohr" aufsteigen und im oberen Teil der Phasengrenze wieder kondensieren (Bild 2.3.4b). Bei hinreichend hoher Wandüberhitzung ΔT lösen sich die Blasen an der Oberfläche der porösen Schicht ab (Bild 2.3.4c).

Das Modell von Nakayama [Buser, 1986] unterteilt den Verdampfungsvorgang in drei Siedephasen: den Druckaufbau in der Dampfblase, die Druckabsenkung in der porösen Schicht durch das Ausströmen der Blase und die Flüssigkeitszufuhr in das kapillare Porensystem. Die Berechnung des Wärmeüberganges ist sehr aufwendig und laut Buser [Buser, 1986] nur sinnvoll, sofern Randbedingungen wie u.a. die Blasenablösefrequenz und die Anzahl der aktiven Keimstellen bekannt sind.

2.4 Einzeltropfenverdampfung

2.4.1 Einzeltropfenverdampfung auf kompakten Oberflächen

Nach dem Auftreffen eines Flüssigkeitstropfens auf eine heiße Wand kühlt sich diese an der Grenzfläche zwischen Tropfen und Wand ab. Die sich dabei einstellende Kontakttemperatur $T_K(t)$ erreicht nach kurzer Zeit einen stationären Wert, der berechnet werden kann unter der Annahme, daß Wand (W) und Flüssigkeit (F) "halbunendliche" Körper sind [Carslaw, 1959]:

$$T_{K,\infty} = T_{F,0} + (T_{W,0} - T_{F,0}) \cdot \left(\frac{b_W}{b_W + b_F} \right) \quad \text{Gl. 2.4.1}$$

Die Temperaturen $T_{i,0}$ sind die Temperaturen vor Auftreffen des Tropfens und b_i die entsprechenden Wärmeeindringzahlen. Werden Einzeltropfen konstanten Ausgangsvolumens V_0 verdampft, ist die gesamte Verdampfungszeit t abhängig von der Überhitzung $\Delta T = T_W - T_S$ bzw. von der Oberflächentemperatur T_W der heißen Wand vor Auftreffen des Tropfens. Die sogenannten Tropfenverdampfungskurven sind durch den in Bild 2.4.1 schematisch aufgezeigten Verlauf charakterisiert.

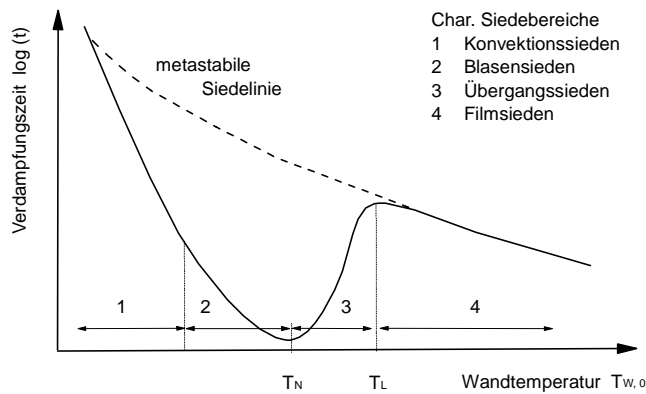


Bild: 2.4.1 Schematische Tropfenverdampfungskurve [Baumeister, 1970]

Die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen charakteristischen Siedebereiche haben einen starken Einfluß auf die Gesamtverdampfungszeit des Einzeltropfens. Die metastabile Siedelinie beschreibt den Zustand bei nicht benetzenden Verhältnissen. In die Tropfenverdampfungskurve sind zwei charakteristische Temperaturen eingetragen: die Leidenfrosttemperatur T_L sowie die Nukiyamatemperatur T_N . Letztere beschreibt den Übergang vom Blasensieden in den Übergangssiedebereich, die Verdampfungszeit weist hier ein absolutes Minimum auf.

Im folgenden wird anhand der Literatur aufgezeigt durch welche Größen die Einzeltropfenverdampfung auf kompakten Heizerflächen beeinflusst wird.

Verdampfung im Blasensiedebereich

In der Literatur zur Einzeltropfenverdampfung (siehe nachfolgende Abschnitte) existieren keine systematischen Untersuchungen zum Einfluß der Flüssigkeit, der Flüssigkeitstemperatur, der Tropfengröße, des Heizermaterials, der Oberflächenrauigkeiten oder dem absoluten Druck auf das Verdampfungsverhalten von Tropfen in diesem Siedebereich. Bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten zur Tropfenverdampfung liegen die Verdampfungszeiten im Bereich weniger Sekunden (0 bis 10 s). Signifikante Einflüsse der oben genannten Größen waren bei diesen kurzen Verdampfungszeiten nicht festzustellen.

Leidenfrosttemperatur

Den Einfluß des Heizmaterials auf die gemessene Leidenfrosttemperatur leitet Baumeister [Baumeister, 1973] her. Nach dem Auftreffen des Tropfens auf die Oberfläche ist die sich einstellende Kontakttemperatur T_K maßgeblich für das weitere Verdampfungsverhalten. Fällt die Temperatur stark ab verdampft der Tropfen sehr schnell im Blasensiedebereich. Kühlt sich die Oberfläche nach Auftreffen des Tropfens nur schwach ab, bildet sich bei ausreichend hoher Ausgangstemperatur ein isolierender Dampffilm. Der zur Beschreibung der Leidenfrosttemperatur maßgebliche Parameter β_W ist nur abhängig von der Wärme-eindringzahl b_W der Heizfläche.

$$\beta_W = \frac{1}{\lambda_W \cdot \rho_W \cdot c_W} = \frac{1}{b_W^2} \quad \text{Gl. 2.4.2}$$

Für isotherme Oberflächen ($T_K = T_{W,0}$) ergibt sich die Leidenfrosttemperatur als Grenzwert von $\beta_W \rightarrow 0$. Die aus dem Ansatz von Baumeister berechnete Leidenfrosttemperatur wird in der Literatur in Abhängigkeit von dem Parameter β_W dargestellt. Für Wasser und Ethanol sind die Ergebnisse in Bild 2.4.2 zusammengefaßt.

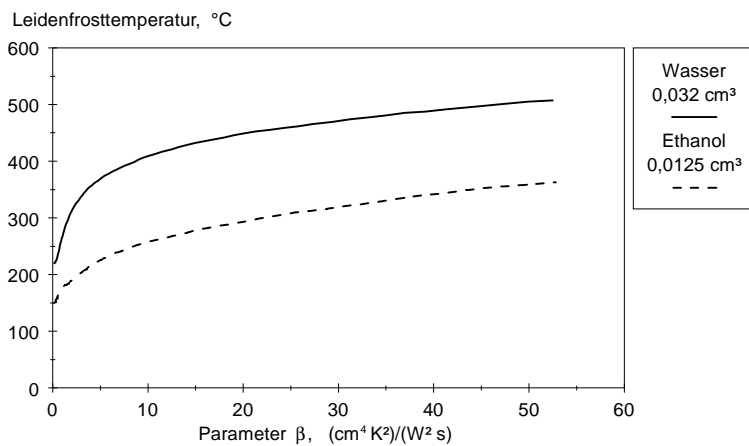


Bild: 2.4.2 Berechnete Leidenfrosttemperaturen für die Einzeltropfenverdampfung von Wasser und Ethanol, jeweils $T_F = 25^\circ\text{C}$ [Baumeister, 1970 & 1973]

Dieser Ansatz wird von anderen Quellen [Emmerson, 1975], [Nishio, 1978], [Hahnenberger, 1992] für glatte Oberflächen experimentell bestätigt.

Technische Oberflächen weisen im allgemeinen immer Rauheiten auf. Mit zunehmender Rauheit steigt die Leidenfrosttemperatur an [Baumeister, 1970], [Hahnenberger, 1992].

Bei der Tropfenverdampfung auf dünnen Platten oder Folien ist die gemessene Leidenfrosttemperatur abhängig von der Dicke des Heizers wie die Ergebnisse von Nishio [Nishio, 1978] zeigen. Mit abnehmender Dicke d der hier untersuchten Stahlplatten / -folien steigt die Leidenfrosttemperatur vor allem bei Wasser drastisch an ($\Delta T_L = +175^\circ\text{C}$ bei $d = 1,5 \rightarrow 0,3$ mm). Bei anderen Flüssigkeiten (Ethanol, Aceton) ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt. Für Platten die dicker als 1 bis 2 mm sind, zeigen die Ergebnisse, daß die Leidenfrosttemperatur bei diesem Parameter β_w dickenunabhängig ist.

Auch die Flüssigkeit selbst beeinflusst die Leidenfrosttemperatur [Baumeister, 1970 & 1973], [Gottfried, 1966], [Hahnenberger, 1992]. Je nach Materialpaarung (Flüssigkeit - Heizfläche) kann auch die Tropfentemperatur vor Auftreffen auf die Heizplatte relevant sein [Baumeister, 1970 & 1973], [Nishio, 1978].

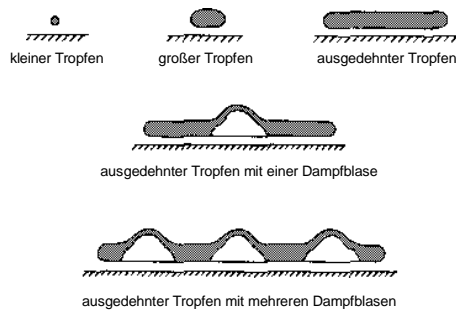
Einen merklichen Effekt des anfänglichen Tropfenvolumens V_0 auf das Verdampfungsverhalten beschreiben Baumeister [Baumeister, 1973] und Nishio [Nishio, 1978] für die Materialpaarung Ethanol auf Stahl. Andere Quellen messen für diese und anderen Paarungen nur geringfügige [Baumeister, 1970] bzw. keinerlei Veränderungen der Leidenfrosttemperatur [Gottfried, 1966].

Durch die Erhöhung des Absolutdruckes kann die Leidenfrosttemperatur abhängig vom Heizmaterial deutlich gesteigert werden. Für die Paarung Wasser - Stahl gibt Emmerson [Emmerson, 1975] ein Differenz in der Leidenfrosttemperatur von $+190^\circ\text{C}$ bei der Drucksteigerung von Atmosphärendruck auf 5 bar an.

Verdampfungszeit im Filmsiedebereich

Das Tropfenverdampfungsverhalten ist für den Filmsiedebereich sehr ausführlich untersucht worden. Es finden sich in der Literatur rein empirische Ansätze, um die zur Verdampfung eines Tropfen des Volumens V_0 benötigte Zeit τ zu berechnen [Baumeister, 1966], [Gottfried, 1966], [Avedisian, 1987].

Bei Baumeister [Baumeister, 1966] wird dabei noch zwischen verschieden großen Tropfen und deren Erscheinungsformen (in Bild 2.4.3 dargestellt) unterschieden.



*Bild: 2.4.3 Verschiedene Tropfenformen im Filmsiedebereich
[Baumeister, 1966]*

Die empirischen Ansätze von Baumeister [Baumeister, 1966] und Avedisian [Avedisian, 1987] werden durch Hahnenberger [Hahnenberger, 1992] experimentell bestätigt. Zusammenfassend zeigen alle Ansätze übereinstimmend, daß die Einzeltropfenverdampfung im Filmsiedebereich abhängig von der verdampfenden Flüssigkeit selbst und dem Ausgangsvolumen des Tropfens ist.

Das Heizmaterial hat bei der Verdampfung keinen Einfluß auf die Verdampfungszeit (bei sonst gleichen Randbedingungen), wie mehrere Quellen [Emmerson, 1975], [Baumeister, 1970], [Hahnenberger 1992] nachweisen.

Die starke Druckabhängigkeit des Tropfenverdampfungsverhaltens von Wasser im Filmsiedebereich zeigt Emmerson [Emmerson, 1975] für verschiedene Heizmaterialien. Mit steigendem Absolutdruck wird die Verdampfungszeit bei gleicher Heizertemperatur verkürzt, d.h. der WÜK steigt.

Wärmeübergang im Filmsiedebereich

Abhängig von den oben definierten Tropfenformen gibt Baumeister [Baumeister, 1966] auch Gleichungen für den Wärmeübergang durch Wärmeleitung und -strahlung an. Der Gesamt-WÜK setzt sich aus α_L und α_S zusammen, eine einfache Superposition der beiden Strahlungsanteile ist aber nicht zulässig.

Unter Annahme kugelförmiger Tropfengeometrien berechnet Gottfried [Gottfried, 1966] die Wärmestromdichten. Beim Strahlungsanteil unterscheidet er zwischen der Ober- und der Unterseite des Tropfens.

Diese Berechnungen der $\dot{W}_{\text{ÜK}}$ bzw. der Wärmestromdichten in obigen Ansätzen setzen die Kenntnis der Dampffilmdicke d_{D} voraus. Wie die folgenden Abschnitte zeigen ist diese zeit- und temperaturabhängig.

Zeitliche Änderung der Tropfengröße im Filmsiedebereich

Aus der Kopplung einer Massen- mit einer Energiebilanz am verdampfenden Tropfen resultiert das Modell von Gottfried [Gottfried, 1966], welches die zeitliche Änderung des Tropfenvolumens während der Verdampfung im Filmsiedebereich beschreibt. Die berechneten Verläufe und fotografischen Messungen der zeitlichen Änderung des Tropfendurchmessers stimmen sehr gut überein. Für verschiedene Flüssigkeiten, Temperaturen und Ausgangstropfenvolumina sind in Bild 2.4.4, die in der Quelle [Gottfried, 1966] angegebenen Ergebnisse, vergleichend dargestellt.

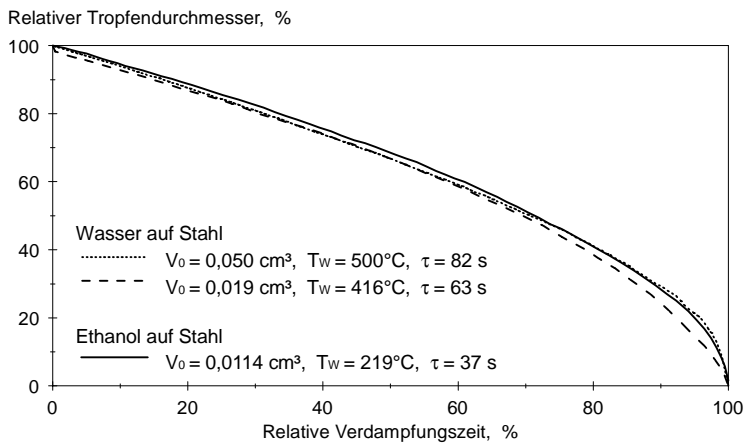


Bild: 2.4.4 Relative Änderung des Tropfendurchmessers während der Verdampfung im Filmsiedebereich [Gottfried, 1966]

Man erkennt, daß die zeitliche Änderung der Tropfengröße nahezu unabhängig von der verdampfenden Flüssigkeit, dem anfänglichen Tropfenvolumen und der Wandtemperatur $T_{W,0}$ ist.

Dampffilmdicke im Filmsiedebereich

Eine Lösung für die tropfengrößenabhängige Dampffilmdicke auf kompakten Oberflächen gibt Avedisian [Avedisian, 1987] mit folgender Abhängigkeit zwischen der Dampffilmdicke d_D und dem Volumen V des Tropfens an:

$$d_D \sim \Delta T^{1/4} \cdot V^{1/12} \quad \text{Gl. 2.4.3}$$

Styricovich [Styricovich, 1978] berechnet eine zeitlich gemittelte Dampffilmdicke \bar{d}_D aus dem während der Tropfenverdampfung gemessenen Wärmeübergangskoeffizienten α .

$$\bar{d}_D \approx \frac{\lambda_D}{\alpha} \quad \text{Gl. 2.4.4}$$

Dieser Ansatz vernachlässigt den Einfluß der Wärmestrahlung und überschätzt damit die Dicke des Dampffilmes, wie schon anhand von Gl. 2.1.14 diskutiert wurde.

Mit seinem obigen Modell (zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Tropfengröße während der Verdampfung) berechnet Gottfried [Gottfried, 1966] ebenso die zeitliche Änderung der Dampffilmdicke während der Einzeltropfenverdampfung. Die berechneten Werte für die Verdampfung von Wasser auf Stahl sind in Bild 2.4.5 gezeigt.

Die zeitabhängige Änderung der Dampffilmdicke läßt sich durch eine Bilanz der am Tropfen wirkenden Kräfte erklären: es muß sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der Schwerkraft des Tropfens und der Auftriebskraft des vom Dampffilm getragenen Tropfens einstellen. Dieser Zusammenhang wird quantitativ durch die Proportionalität zwischen der Dampffilmdicke d_D und $V^{1/12}$ (V = Tropfenvolumen) in Gl. 2.4.3 bestätigt.

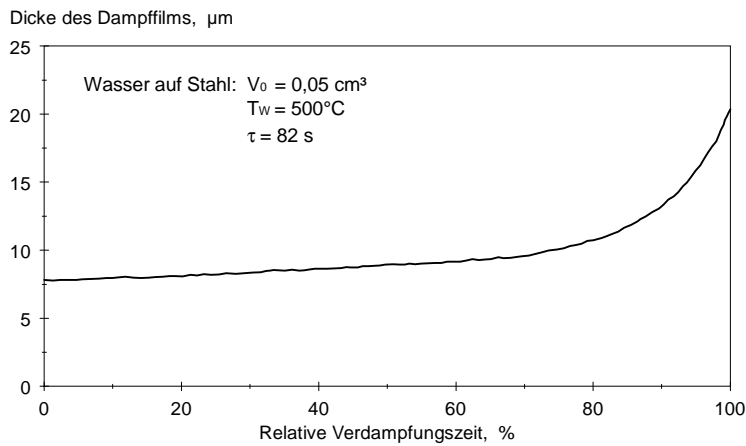


Bild: 2.4.5 Änderung der Dampffilmdicke während der Verdampfung im Filmsiedebereich [Gottfried, 1966]

Die Ergebnisse von Gottfried können nur mit Werten für zeitlich gemittelte Dampffilmdicken \bar{d}_b anderer Literaturstellen verglichen werden. Er selbst [Gottfried, 1966] zitiert eine Quelle bei der mit den selben experimentellen Randbedingungen (Wasser - Stahl, $T_W = 500^\circ\text{C}$) eine mittlere Dampffilmdicke von $\bar{d}_b = 60 \mu\text{m}$ gemessen wird. Alle Ergebnisse zur temperaturabhängigen Dampffilmdicke sind in Bild 2.4.6 zusammengefaßt.

Die Ansätze zur Beschreibung der mittleren temperaturabhängigen Dampffilmdicke von Gottfried [Gottfried, 1966] und Avedisian [Avedisian, 1987] (Gl. 2.4.3) berücksichtigen neben den Stoffdaten der Flüssigkeit und des entstehenden Dampfes auch die Tropfenform durch entsprechende Geometrieannahmen bzw. durch Formfaktoren. Das einfache Modell von Styricovich [Styricovich, 1978] (Gl. 2.4.4) geht von einer reinen Wärmeleitung durch den Dampffilm aus, die Tropfenform bleibt dabei unberücksichtigt.

Ein direkter Vergleich der Dampffilmdicken ist jedoch unter Berücksichtigung obiger Aussagen von Gottfried und Avedisian nur für Tropfen gleichen Ausgangsvolumens zulässig.

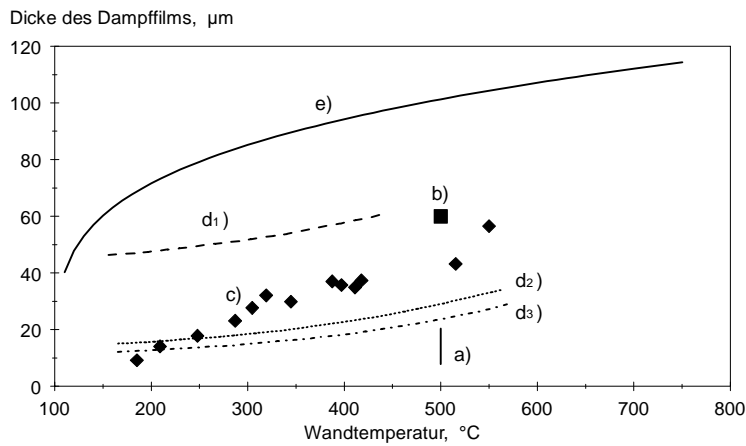


Bild: 2.4.6 Einfluß der Wandtemperatur auf die Dampffilmdicke im Filmsiedebereich, Literaturübersicht für Wasser auf Stahl:

- a) - berechnet [Gottfried, 1966], $V_0 = 0,05 \text{ cm}^3$
- b) - von Gottfried [Gottfried, 1966] zitierter Literaturwert, V_0 ist unbekannt
- c) - experimentell ermittelt [Styricovich, 1978], $V_0 = 0,0042 \text{ cm}^3$
- d₁) - verschiedene von Styricovich [Styricovich, 1978] zitierte Literaturwerte, V_0 ist jeweils unbekannt
- d₂) - verschiedene von Styricovich [Styricovich, 1978] zitierte Literaturwerte, V_0 ist jeweils unbekannt
- d₃) - verschiedene von Styricovich [Styricovich, 1978] zitierte Literaturwerte, V_0 ist jeweils unbekannt
- e) - berechnet [Avedisian, 1987], $V_0 = 0,05 \text{ cm}^3$

2.4.2 Einzeltropfenverdampfung auf porösen Oberflächen

Einfluß der Porosität auf das Verdampfungsverhalten

Durch den Einsatz poröser Wandmaterialien kann bei der Tropfenverdampfung die Leidenfrosttemperatur erhöht werden [Avedisian, 1987], [Hahnenberger, 1992]. In die poröse Oberflächenschicht wird ein Teil des entstehenden Dampfes transportiert. Dadurch erfolgt die Ausbildung eines stabilen Dampfpolsters zwischen Tropfen und Wand erst bei weit höheren Temperaturen. Im Filmsiedebereich, nach Überschreiten der Leidenfrosttemperatur, zeigen dichte und poröse Oberflächen keinen Unterschied in ihrem Verdampfungsverhalten. Die Siedekurven im Filmsiedebereich (vgl. Bild 2.1.2) sind deckungsgleich [Avedisian, 1987], [Hahnenberger, 1992].

Einfluß der Porosität auf die Dampffilmdicke im Filmsiedebereich

Unter der Annahme des teilweisen Dampftransportes in die poröse Oberfläche berechnet Avedisian [Avedisian, 1987] die Dampffilmdicke im Filmsiedebereich und gibt eine komplexe Lösung an, in die neben dem Tropfenvolumen und der Höhe der porösen Schicht auch deren Porosität und Permeabilität eingehen. Die Permeabilität wird jedoch nicht experimentell bestimmt, sondern nach dem Ansatz von Carman-Kozeny (Gl. 3.2.4) berechnet. Die Abhängigkeit der Dampffilmdicke von der Porosität bzw. der Permeabilität widerspricht den experimentellen Ergebnissen von Avedisian [Avedisian, 1987] und Hahnenberger [Hahnenberger, 1992]. Beide Quellen zeigen, daß dichte und poröse Oberflächen gerade im Filmsiedebereich keinerlei Unterschiede in den Verdampfungszeiten aufweisen. Dies bedeutet, daß die Wärmeübergänge gleich sind und damit nach Gl. 2.4.4 auch die Dampffilmdicke unabhängig von der Porosität bzw. der Permeabilität ist.

Verdampfung von Flüssigbrennstoffen auf porösen Oberflächen

Reale Brennstoffe sind Gemische aus mehreren Komponenten, die bei verschiedenen Temperaturen verdampfen. Man spricht daher nicht vom Siedepunkt sondern vom Siedeverlauf in einem brennstoffspezifischen Temperaturintervall. Die charakteristischen Siedeverläufe wirken sich ebenfalls auf die Tropfenverdampfung aus. Der Übergangssiedebereich erstreckt sich über ein breiteres Temperaturintervall als bei vergleichbaren einkomponentigen Brennstoffen, die Leidenfrosttemperatur wird durch die zuletzt siedende Komponente des Brennstoffes bestimmt.

Neben der Tropfenverdampfung realer Brennstoffe untersuchte Brandauer [Brandauer, 1993] auch die Belagbildung durch unverbrannte Rückstände. Die Belagbildung ist in Bild 2.4.7 relativ zur verdampften Gesamtbrennstoffmenge aufgetragen.

Bei allen untersuchten porösen Al_2O_3 -Werkstoffen erreicht die relative Belagbildung ein Maximum bei ca. 240°C . Auf kompakten (dichten) Metalloberflächen (Stahl, Kupfer) liegt das Maximum bei gleicher Temperatur, die Ablagerungen sind aber nochmals um den Faktor 4 bis 5 höher als bei dichtem Al_2O_3 . Die maximalen Rückstände auf den untersuchten porösen Al_2O_3 -Keramiken steigen mit zunehmender spezifischer Oberfläche an. Bei erhöhten Temperaturen können die Brennstoffablagerungen verbrannt werden, ab 400°C sind keine Rückstände mehr feststellbar.

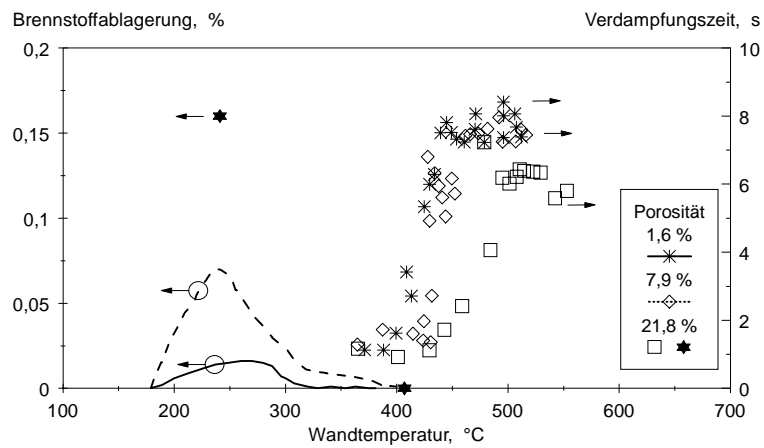


Bild: 2.4.7 Einzeltropfenverdampfung und Rückstandsablagerungen von Heizöl ($V_0 = 0,022 \text{ cm}^3$) auf Al_2O_3 [Brandauer, 1993]

Die Leidenfrosttemperatur liegt bei allen Werkstoffen über 400°C und steigt mit zunehmender Porosität der Werkstoffe an. Das Temperaturintervall zwischen der maximalen Temperatur bei der noch Belagbildung auftrat und der porositätsabhängigen Leidenfrosttemperatur definiert hier ein Einsatzfenster zur Verdampfung von Heizöl auf porösen Al_2O_3 -Keramiken. Dieses Einsatzfenster verbreitert sich mit zunehmender Porosität.

3 Herstellung und Eigenschaften poröser Werkstoffe

3.1 Pulvertechnologische Verfahren zur Herstellung poröser Keramiken

Die Sinterdichte keramischer Werkstoffe wird bestimmt durch die Sinteraktivität der Ausgangspulver, deren Teilchenanordnung bzw. -packung im Grünzustand sowie durch die gewählten Sinterparameter. Durch gezielte Variation dieser Parameter können poröse Werkstoffe hergestellt werden.

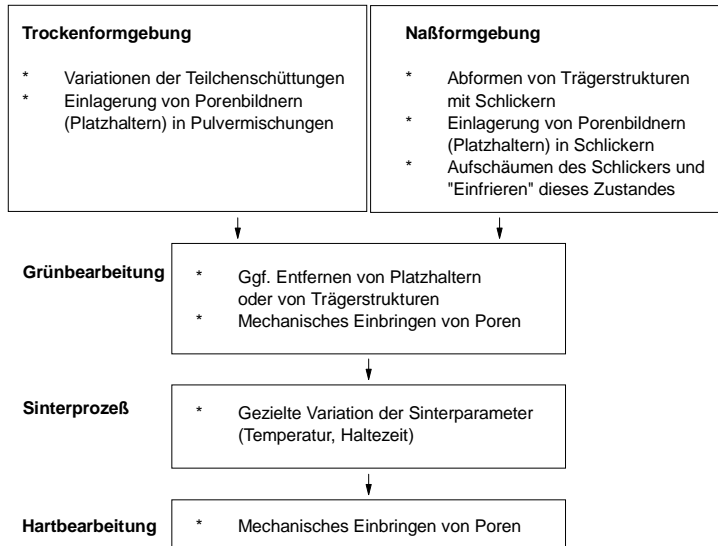


Bild 3.1.1 Pulvertechnologische Herstellprozesse für poröse keramische Werkstoffe, schematisch

Das Bild 3.1.1 zeigt das Ablaufschema eines pulvertechnologischen Herstellprozesses poröser keramischer Werkstoffe. Die Variationsmöglichkeiten zur Beeinflussung des Grünzustandes bzw. des Gefüges nach der Sinterung sind schematisch aufgezeigt. Die für diese Arbeit relevanten Verfahrensschritte werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1.1 Variation der Sinterparameter

Die Porosität eines Werkstoffes wird, bei sonst gleichen Sinterparametern, durch die maximale Sintertertemperatur und die isotherme Haltezeit bei Maximaltemperatur bestimmt.

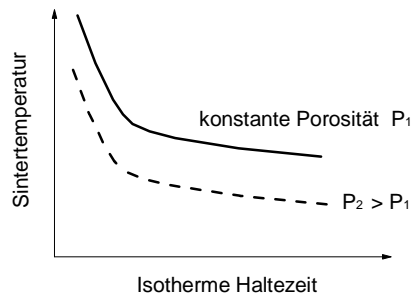


Bild: 3.1.2 Entwicklung der Porosität bei Variationen der Sintertertemperatur und der Haltezeit

Notwendige Voraussetzung dafür ist eine gleichbleibende Teilchenpackung sowie eine konstante Ausgangsdichte der Grünkörper. Die Porengröße nimmt mit zunehmender Sinterschwindung ab.

3.1.2 Variation der Teilchenschüttung / -packung

Die Packungsdichte monomodaler kugelförmiger Teilchen wird, unabhängig von ihrem Durchmesser, nur durch deren geometrische Anordnung bestimmt. Die kubisch einfache Packung hat die geringste Dichte von 52%, die dichtesten Kugelpackungen erreichen 74%. In der Packung definieren die verbleibenden Lückenvolumen, Porosität und Porengröße. Letztere ist abhängig vom Teilchendurchmesser. Werden die Zwickel mit kleineren kugelförmigen Teilchen aufgefüllt (bimodale Kugelpackungen), so reduzieren sich sowohl die Porosität als auch die Porengröße. Die erzielbaren Dichten sind abhängig von den Volumenanteilen der beiden Fraktionen und der maximal erreichbare Wert für bimodale Schüttungen wird mit $D = 87\%$ angegeben [Cumberland, 1987]. Reale Pulverteilchen sind in der Regel nicht kugelförmig und zeichnen sich durch eine Teilchengrößenverteilung aus, deren Schüttungen erreichen nur Dichten von ca. 20%. Durch zusätzliche Formgebungsschritte (axiales Pressen, kaltisostatisches Pressen und andere) werden Dichten von 50 bis 60% erzielt

Wird das Gefüge der gesinterten Werkstoffe durch deren Teilchenpackung eingestellt, sollte die Sinterschwindung gering sein. Bei groben, nicht mehr sinterfähigen Pulvern wird die Bindung zwischen den Teilchen durch Zugabe von Bindephasen in geringem Volumenanteil gewährleistet. Anwendungen dieses Herstellprinzips werden bei Schulle [Schulle, 1996] sowie Joensson [Joensson, 1994] beschrieben.

3.1.3 Einlagern von Platzhaltern

Eine Processing-Route für poröse Keramiken ist das "Platzhalterprinzip" wie es Kristoffersson [Kristoffersson, 1996] für Schlicker anwendet. Ein keramisches Pulver wird mit einer geeigneten Zweitphase (dem Platzhalter) homogen dispergiert. Nach der Formgebung müssen die Platzhalter vollständig aus dem Grünkörper entfernt werden. Die in der keramischen Pulvermatrix des Grünkörpers verbleibenden Hohlräume bestimmen die spätere Porenstruktur des gesinterten Werkstoffes.

3.1.4 Abformen einer Trägerstruktur

Mit ausreichend feinen keramischen Pulvern kann nahezu jede poröse Trägerstruktur abgeformt werden. Dazu wird das Trägermaterial mit einem keramischen Schlicker getränkt, der überflüssige Restschlicker wird durch Abgießen oder Schleudern entfernt. Nach Trocknung des an dem Träger haftenden Schlickers wird das Trägermaterial ausgebrannt und die poröse keramische Reststruktur gesintert. In der Literatur werden als geeignete Trägermaterialien Polymerschäume [Adler, 1996], durch galvanische Zersetzung hergestellte poröse Graphite [Gutmann, 1994] oder lithografische Masken aus Kunststoff [Nöker, 1992] aufgeführt.

3.2 Gefüge- und Temperaturabhängigkeit von Werkstoffeigenschaften

3.2.1 Einteilung der Werkstoffeigenschaften

Ondracek [Ondracek, 1986] teilt Werkstoffkenngrößen in drei Eigenschaftsgruppen auf.

Werkstoffliche Kenngrößen, die nur durch den atomaren Aufbau bzw. die Gitterschwingungen bestimmt sind, werden als thermochemische Eigenschaften

bezeichnet. Dazu gehören die Dichte ρ , der thermische Ausdehnungskoeffizient α , die spezifische Wärme c , der Dampfdruck, die Siede- und Schmelzpunkte sowie die Verdampfungsenthalpie.

Feldeigenschaften sind Kenngrößen, die durch das Vorhandensein von thermischen, elektrischen oder magnetischen Feldern charakterisiert werden. Dazu gehören die Wärmeleitfähigkeit λ , der elektrische Widerstand, die magnetische Permeabilität und optische Eigenschaften.

Unter mechanischen Eigenschaften versteht man diejenigen Kenngrößen, die das Werkstoffverhalten unter mechanischer Beanspruchung beschreiben. Dazu gehören zum einen elastische und plastische Kenngrößen (Elastizitätsmodul E , Querkontraktionszahl ν , Streckgrenze) sowie Kenngrößen, die das Werkstoffversagen beschreiben (Bruchfestigkeit σ_c).

Bei dieser Einteilung fehlen jedoch Kenngrößen, die ausschließlich durch den Gefügeaufbau poröser Werkstoffe bestimmt werden (Porosität P , spezifische Oberfläche und Permeabilität D_s). Diese werden im folgenden als die Eigenschaften poröser Gefüge zusammengefaßt.

3.2.2 Eigenschaften poröser Gefüge

Porosität

Mit zunehmender Gesamtporosität gibt es charakteristische Verläufe für die offene und geschlossene Porosität. Für verschiedene Werkstoffe wurden experimentelle Ergebnisse von Hirschhorn und Kikuchi durch Schulz [Schulz, 1981] zusammengefaßt (Bild 3.2.1).

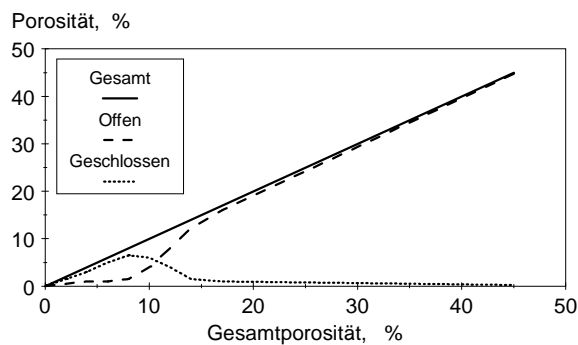


Bild: 3.2.1 Charakteristische Anteile von offener und geschlossener Porosität an der Gesamtporosität [Schulz, 1981]

Ist die Gesamtporosität klein, dominiert die geschlossene Porosität. Mit zunehmender Gesamtporosität steigt auch die geschlossene Porosität an und erreicht ein Maximum. Immer mehr Poren sind nun von außen zugänglich und werden als offene Porosität bestimmt. Für Gesamtporositäten größer 20% liegen nahezu alle Poren in offener Form vor. Die Lage des Maximums der geschlossenen Porosität wurde bisher nicht systematisch untersucht.

Permeabilität

Die Hagen-Poiseuille'sche Gleichung beschreibt den Druckverlust Δp bei der Durchströmung eines zylindrischen Rohres der Länge L und des Rohrdurchmessers D [Schulle, 1990].

$$\Delta p = w \cdot \frac{\rho}{2} \cdot c^2 \cdot \frac{L}{D} \quad \text{Gl. 3.2.1}$$

Für eine laminare Rohrströmung mit dem Widerstandsbeiwert $w_{\text{lam}} = 64 / \text{Re}$ ergibt sich mit der Reynoldszahl Re , dem Volumenstrom \dot{V} , der Geschwindigkeit c , der Viskosität η und der Querschnittsfläche des Rohres A der Druckverlust Δp sind:

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta \cdot \dot{V} \cdot L}{D^2 \cdot A} \quad \text{Gl. 3.2.2}$$

D'Arcy stellte als erster ein empirisches Gesetz für die laminare Strömung durch einen porösen Körper auf und definierte damit die Permeabilität D_s [DIN 51058, 1963].

$$D_s = \frac{\eta \cdot L \cdot \dot{V}}{A \cdot \Delta p} \quad \text{Gl. 3.2.3}$$

Der in der Literatur am häufigsten verwendete Ansatz zur empirischen Beschreibung der Permeabilität poröser Werkstoffe ist der von Carman und Kozeny [Dullien, 1992], der aber streng genommen nur für Partikelschüttungen gilt:

$$D_s = \frac{D_{\text{Partikel}}^2}{C} \cdot \frac{P^3}{(1-P)^2} \quad \text{Gl. 3.2.4}$$

Die Permeabilität wird beschrieben durch eine charakteristische Partikelgröße D , die Porosität P und die Konstante C ($C = 150$ bis 180).

3.2.3 Thermochemische Eigenschaften

Dichte

Die Dichte ρ eines mehrphasigen Werkstoffes kann aus den Dichten ρ_i und den entsprechenden Volumenanteilen v_i der einzelnen Phasen berechnet werden [Ondracek, 1986].

$$\rho = \frac{1}{100} \cdot \sum_i v_i \cdot \rho_i \quad \text{Gl. 3.2.5}$$

Mit der temperaturabhängigen thermischen Volumenausdehnung (siehe unten) ändert sich die Dichte eines Werkstoffes. Dabei ist ρ_0 die Dichte bei der Referenztemperatur T_0 .

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \alpha_{\text{Vol}} \cdot \Delta T} \quad \text{Gl. 3.2.6}$$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Für zweiphasige Werkstoffe gibt Ondracek [Ondracek, 1978] eine allgemeine Beziehung für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α an. Maßgebliche Größen sind neben den Volumenanteilen v_i die elastischen Kenngrößen (Elastizitätsmodul E_i und Querkontraktionszahl ν_i) der Matrixphase (Index M) und der eingelagerten bzw. durchdringenden Phase (Index E).

$$\alpha = \alpha_M + \frac{v_E \cdot (\alpha_E - \alpha_M) \cdot E_E \cdot (1 - 2 \cdot \nu_M)}{[v_M \cdot E_M \cdot (1 - 2 \cdot \nu_E)] + [v_E \cdot E_E \cdot (1 - 2 \cdot \nu_M)]} \quad \text{Gl. 3.2.7}$$

Für den Sonderfall des porösen Werkstoffes mit $E_E = 0$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient porositätsunabhängig.

Beginnend beim absoluten Nullpunkt steigt der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient α_{Vol} der meisten Festkörper proportional zur dritten Potenz der absoluten Temperatur an. Bei höheren Temperaturen geht diese Beziehung in eine lineare Proportionalität über [Ondracek, 1986]. Im Bild 3.2.2 sind Literaturwerte für die Temperaturabhängigkeit der linearen Ausdehnungskoeffizienten von SiC und Al_2O_3 zusammengefaßt.

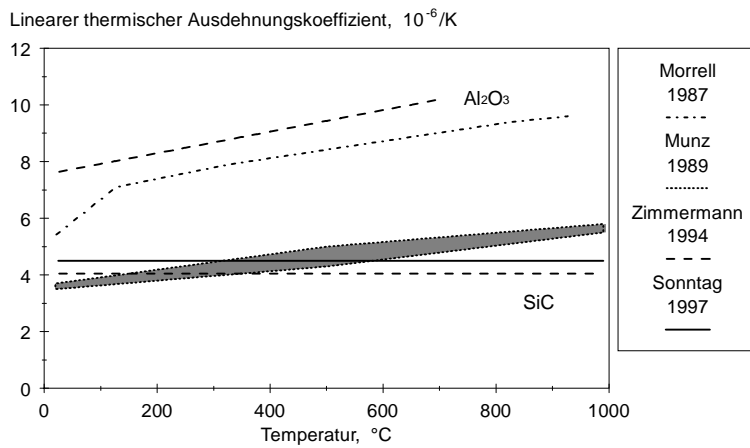


Bild: 3.2.2 Linearer Ausdehnungskoeffizient von SiC und Al₂O₃,
Literaturangaben

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von SiC ist kleiner als der von Al₂O₃. Bei Raumtemperatur liegen die Werte für SiC bei $\alpha_{\text{SiC}} = 3,5 \text{ bis } 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, die Angaben zu dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Al₂O₃ schwanken zwischen $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,5 \text{ bis } 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Für SiC ändert sich α über den gesamten Temperaturbereich von 20 bis 1000°C nur geringfügig [Munz, 1989] bzw. kann als konstant angenommen werden. Der Ausdehnungskoeffizient von Al₂O₃ nimmt oberhalb von 150°C linear zu und erreicht bei der Temperatur von 1000°C einen Wert von $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$.

Spezifische Wärme

Die Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 Mol eines Werkstoffes bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen um 1 Kelvin zu erwärmen ist verschieden. Es wird daher unterschieden zwischen der Molwärme \bar{c}_p bei konstantem Druck sowie der Molwärme \bar{c}_v bei konstantem Volumen. Für Festkörper gilt folgender Zusammenhang [Ondracek, 1986]:

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v \cong 1,46 \pm 0,63 \text{ J/(mol K)} \quad \text{Gl. 3.2.8}$$

Die Molwärme \bar{c} eines mehrphasigen Stoffes lässt sich aus den Molwärmern der einzelnen Phasen und deren Molanteilen n_i berechnen [Ondracek, 1986]. Gleiches gilt für die massenbezogene spezifische Wärme c , die sich aus den Massenanteilen μ_i der Phasen berechnet.

$$\bar{c} = \frac{1}{100} \cdot \sum_i n_i \cdot \bar{c} \quad \text{Gl. 3.2.9}$$

$$c = \frac{1}{100} \cdot \sum_i \mu_i \cdot c \quad \text{Gl. 3.2.10}$$

Der temperaturabhängige Verlauf der Molwärme ähnelt dem des thermischen Ausdehnungskoeffizienten: bei geringen Temperaturen ist die Molwärme proportional zur dritten Potenz der Temperatur. Bei Festkörpern strebt die Molwärme \bar{c}_p für hohe Temperaturen gegen einen Grenzwert von 26 J/(mol K).

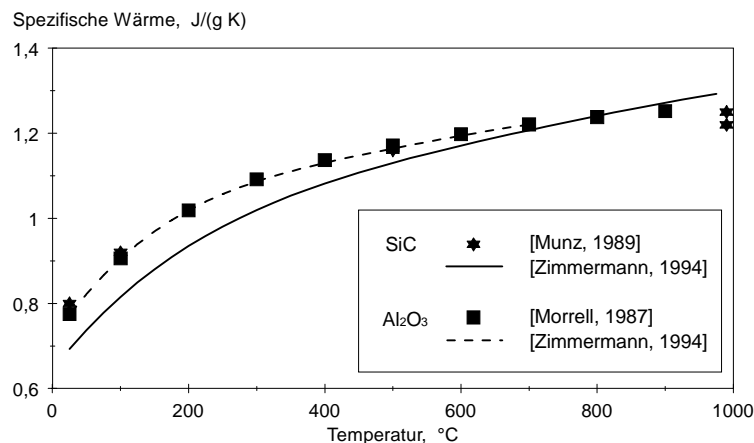


Bild: 3.2.3 Spezifische Wärme von dichtem SiC und Al₂O₃

Literaturwerte für die temperaturabhängige spezifische Wärme von dichtem SiC und Al₂O₃ sind in Bild 3.2.3 zusammengefaßt.

3.2.4 Feldeigenschaften

Eigenschaftsgrenzkurven

Ondracek postuliert für Feldeigenschaften zwei Ansätze zur theoretischen Beschreibung von Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen [Ondracek, 1987]. Unter den Voraussetzungen, daß der Werkstoff sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die einzelnen Phasen homogen verteilt sind, unterscheidet er zwischen dem Grenzwert- und dem Modellkonzept.

Grenzwertkonzept

Gedanklich werden die zweiphasigen Gefüge in ihre Bestandteile getrennt. Die beiden Phasen werden in Parallel- oder Reihenschaltung angeordnet und mit dieser Annahme die jeweilige Eigenschaft des zweiphasigen Werkstoffes berechnet. Als Lösung ergibt sich eine obere und eine untere Grenzwertgleichung von erster bis dritter Ordnung. Die hierzu nötigen Randbedingungen sind:

1. Ordnung: Zweiphasigkeit
2. Ordnung: Zweiphasigkeit und Isotropie
3. Ordnung: Zweiphasigkeit, Isotropie und Einlagerungsgefüge.

Mit zunehmender Ordnung nähern sich die Werte für die obere und untere Grenzwertgleichung einander an. Weitere Annahmen zur Gefügestruktur gibt es bei diesem Konzept nicht.

Modellkonzept

Hier werden Annahmen zur Gefügestruktur getroffen. Für zweiphasige Werkstoffe wird die eingelagerte Phase (Index E) mit ihrem Volumenanteil v_E , ihrer Orientierung beschrieben mit $\cos^2 \varepsilon_E$ und einem Formfaktor F_E charakterisiert. Der Formfaktor ist abhängig vom Achsenverhältnis a/b .

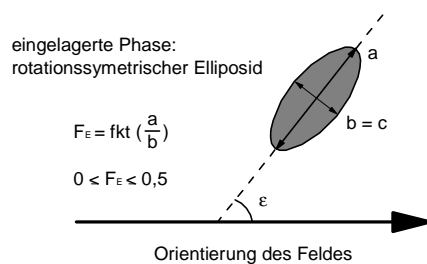


Bild: 3.2.4 Definition des Formfaktors F und des Orientierungswinkel α
[Schulz, 1981]

Ist die eingelagerte Phase statistisch regellos verteilt, wird $\cos^2 \varepsilon = 1/3$, für kugelförmige Geometrien dieser Phase ist $F_E = 1/3$. Mit dieser Beschreibung der Gefügestruktur können die Feldeigenschaften eines zweiphasigen Gefüges ermittelt werden. Die für ein isotropes Gefüge berechneten Extremwerte für den Formfaktor F_E ergeben die Grenzwertgleichungen zweiter Ordnung.

Je mehr Gefügeparameter (Form, Größe, Orientierung, Anordnung, statistische Verteilung der eingelagerten Phase) variiert werden, desto stärker weichen die Minimal- und Maximalwerte der Feldeigenschaft (beispielsweise der Wärmeleitfähigkeit), beschrieben durch die Grenzwertgleichungen zweiter Ordnung, bei konstantem Phasenverhältnis voneinander ab.

Wärmeleitfähigkeit

Eine allgemein gültige Gefüge-Eigenschafts-Beziehung für die Wärmeleitfähigkeit zweiphasiger Werkstoffe gibt Schulz [Schulz, 1981] an. Für Werkstoffe mit offener bzw. geschlossener Porosität existieren spezielle Lösungen, die Ondracek [Ondracek, 1987] und Schulz [Schulz, 1981] angeben. Daneben finden sich in der Literatur bei Schulz [Schulz, 1981] und Munz [Munz, 1989] für poröse Werkstoffe eine Vielzahl von empirischen Ansätzen. Diese Modelle oder empirischen Gesetzmäßigkeiten können nur das angenommene Modellgefüge bzw. die jeweils vorliegende reale Porenstruktur beschreiben (siehe oben). Beispielhaft zeigen die experimentellen Ergebnisse von Schulz [Schulz, 1981] den Einfluß der Porosität (sowie der Temperatur) auf die Wärmeleitfähigkeit von gesinterten Al_2O_3 -Werkstoffen.

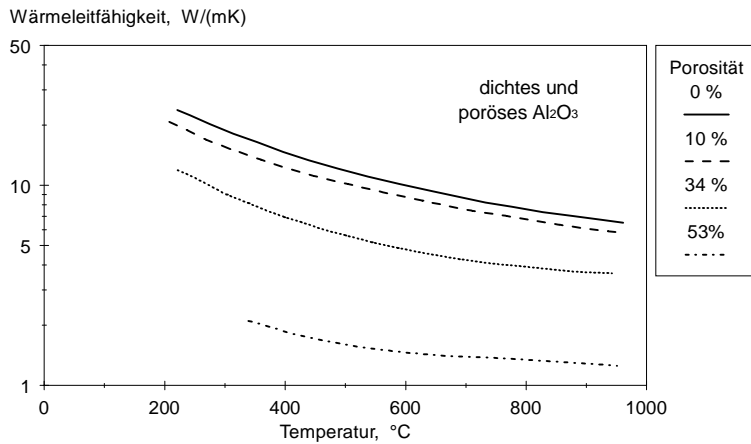


Bild: 3.2.5 Porositätsabhängige Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 [Schulz, 1981]

Durch eine Erhöhung der Porosität von 0 auf ca. 50% wird die Wärmeleitfähigkeit (bei konstanter Temperatur) um eine Größenordnung (Faktor 1/10) verringert.

Im Temperaturbereich von $0 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ nimmt die Wärmeleitfähigkeit von SiC und Al_2O_3 -Werkstoffen mit zunehmender Temperatur ab. Der relative Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ist für die in Bild 3.2.5 gezeigten porösen Al_2O_3 -Werkstoffe in erster Näherung unabhängig von der Porosität.

Weitere Literaturwerte für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dichter SiC und Al₂O₃-Werkstoffe sind in Bild 3.2.6 zusammengefasst.

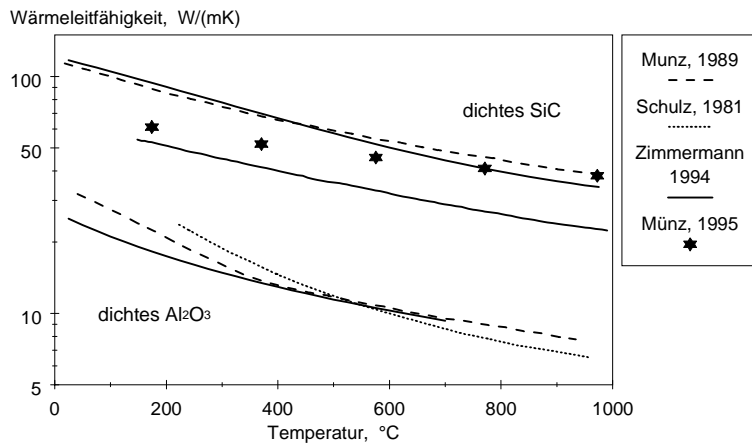


Bild: 3.2.6 Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von dichtem SiC und Al₂O₃

Die Wärmeleitfähigkeit von SiC liegt bei gleicher Temperatur etwa um das drei- bis fünffache höher als die der Al₂O₃-Werkstoffe. So wird für eine Temperatur von 200°C ein λ_{SiC} von 55 bis 90 W/(m K) angegeben, die Werte für $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ liegen bei 15 bis 25 W/(mK). Bei den SiC-Werkstoffen können die stark unterschiedlichen Werteangaben der λ -Werte bei gleicher Temperatur auf verschiedene Sinteradditive oder noch vorhandene geringe Restporositäten zurückgeführt werden.

3.2.5 Mechanische Eigenschaften

Elastische Eigenschaften

Die elastischen Eigenschaften können ebenfalls mit dem Grenzwertkonzept beschrieben werden. Für den Elastizitätsmodul E gibt Ondracek [Ondracek, 1978] die obere und untere Grenzkurve erster Ordnung an. Für den Schubmodul G und den Kompressionsmodul K finden sich Lösungen für die Grenzwertkurven 2. Ordnung bei Ondracek [Ondracek, 1986]. Daraus können die Grenzwertkurven 2. Ordnung für den Elastizitätsmodul E und die Querkontraktionszahl ν berechnet werden. Für den Sonderfall poröser Werkstoffe

gibt Ondracek [Ondracek, 1987] eine Lösung an. In der Literatur [Munz, 1989], [Panakkal, 1990], [Andersson, 1996] finden sich empirische Lösungen zur Berechnung des Elastizitätsmoduls E poröser Werkstoffe. Die davon am häufigsten verwendete gibt u.a. Munz [Munz, 1989] an:

$$E = E_{P=0} \cdot \exp(-C \cdot P) \quad \text{Gl. 3.2.11}$$

wobei C eine empirische Konstante und P die Gesamtporosität ist.

In der Literatur finden sich folgende experimentelle Werte zum porositätsabhängigen Elastizitätsmodul von SiC und Al_2O_3 (Bild 3.2.7).

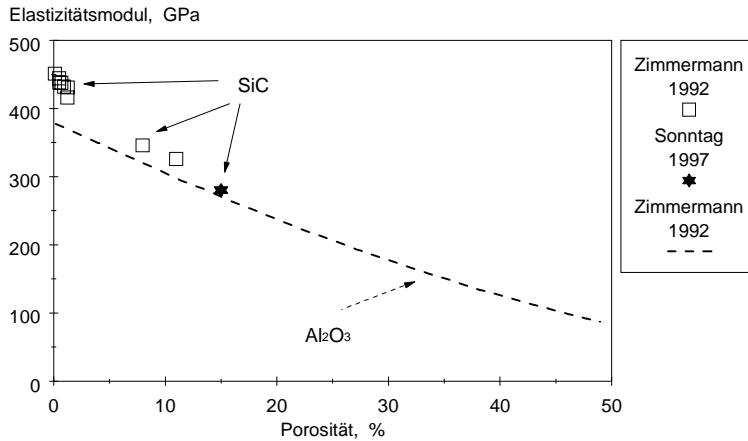


Bild: 3.2.7 Porositätsabhängigkeit der elastischen Eigenschaften von dichtem SiC (Punkte) und Al_2O_3 (Linie), gemessene Werte

Den Einfluß der Porosität auf die Querkontraktionszahl untersucht Boccaccini [Boccaccini, 1994]. Er gibt dazu mehrere Lösungen für isotrope Werkstoffe an. Zusätzlich zitiert er unter anderem folgende empirische Querkontraktionszahl-Porositäts Gleichung mit der Porosität P und einer Konstanten C :

$$\nu = \nu_{P=0} \cdot (1 - C \cdot P) \quad \text{Gl. 3.2.12}$$

Gemessene Werte der porositätsabhängigen Querkontraktionszahlen von SiC und Al_2O_3 liegen nicht vor.

Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Al_2O_3 gibt Zimmermann [Zimmermann, 1992] an

$$E(T) = E(T = T_0) \cdot [C \cdot T \cdot \exp(-T_0 / T)] \quad \text{Gl. 3.2.13}$$

mit der absoluten Temperatur T in Kelvin, der Temperatur $T_0 = 0 \text{ K}$ und der empirischen Konstante C .

Weitere Literaturwerte zu temperaturabhängigen elastischen Kenngrößen von dichtem SiC und Al_2O_3 sind in den Bildern 3.2.8 und 3.2.9 zusammengefasst. Mit steigender Temperatur fällt der Elastizitätsmodul ab; über den temperaturabhängigen Verlauf der Querkontraktionszahl lässt sich keine eindeutige Aussage machen.

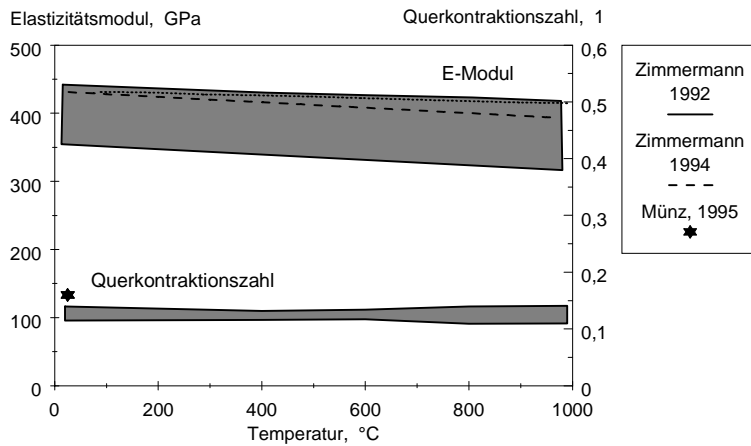


Bild: 3.2.8 Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften von dichtem SiC , Literaturwerte

Der E-Modul von dichten SiC -Wertstoffen fällt nur geringfügig mit steigender Temperatur ab. Die Werte für Raumtemperatur schwanken zwischen $E_{\text{SiC}} = 350$ bis 450 GPa . Die Querkontraktionszahl von SiC liegt im gesamten Temperaturbereich bei Werten von $\nu_{\text{SiC}} = 0,11$ bis $0,16$.

Für die dichten Al_2O_3 -Werkstoffe liegen die Werte des E-Moduls bei $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 300$ bis 400 GPa und bleiben so um ca. 50 GPa unter denen von SiC . Der E-Modul von Al_2O_3 fällt ebenfalls mit zunehmender Temperatur leicht ab. Für geringe Temperaturen ($< 700^\circ\text{C}$) ist $\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,25$ bis $0,3$ und temperaturunabhängig. Oberhalb von 700°C nimmt hingegen die Querkontraktionszahl von Al_2O_3 zu und erreicht für 900 bis 1000°C Werte von $\nu_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,3$.

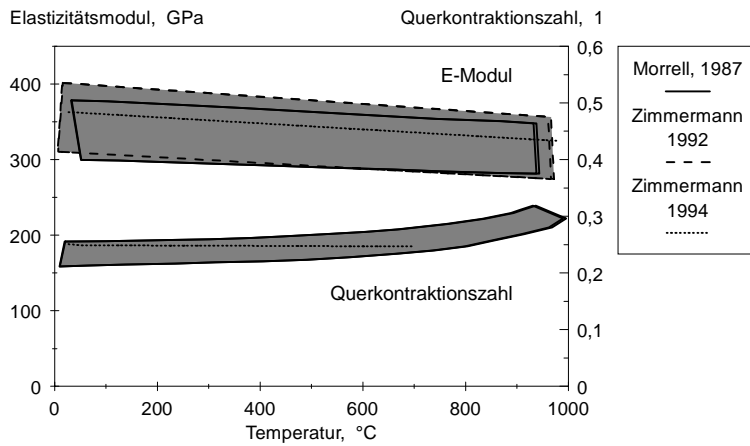


Bild: 3.2.9 Temperaturabhängigkeit der elastische Eigenschaften von dichtem Al_2O_3 , Literaturwerte

Bruchfestigkeit

Die Festigkeit keramischer Werkstoffe wird durch die im Bauteil statistisch verteilten Fehler (Defekte) bestimmt. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der Festigkeit σ_c , dem Spannungsintensitätsfaktor K_C , der Fehlergröße a und der Fehlerform beschrieben durch den Geometriefaktor Y [Munz, 1989]:

$$\sigma_c = \frac{K_C}{Y \cdot \sqrt{a}} \quad \text{Gl. 3.2.14}$$

Dieser Ansatz berücksichtigt nicht explizit den Einfluß der Porosität. Der Porositätseinfluß muß experimentell ermittelt werden.

Boccaccini [Boccaccini, 1994] gibt dazu unter anderem folgende empirische Formeln zur Beschreibung der porositätsabhängigen Festigkeit an.

$$\sigma_c = \sigma_M \cdot (1 - C \cdot P) \quad \text{Gl. 3.2.15}$$

$$\sigma_c = \sigma_M \cdot \exp(-C \cdot P) \quad \text{Gl. 3.2.16}$$

In der Literatur finden sich theoretische Ansätze (geometrische Modelle, Poren-Riß-Modelle und Ableitungen aus der Weibull-Statistik), die keine eindeutigen

Beziehungen zum Gefüge poröser Werkstoffe herstellen. Nur Boccaccini [Boccaccini, 1994] ermittelt eine von der Gefügestruktur abhängige Lösung. Die Festigkeit der Al_2O_3 -Werkstoffe nimmt im Temperaturbereich von 0 bis 1000 °C nur geringfügig ab, wie in Bild 3.2.10 für die 4-Punkt-Biegefestigkeit gezeigt ist. Die SiC-Werkstoffe weisen hingegen eine über den gesamten Temperaturbereich zunehmende oder zumindest konstante Biegefestigkeit auf. Für Temperaturen von ca. 1000°C geben Thümmler [Thümmler, 1980] und Salmang [Salmang, 1983] für SSiC-Werkstoffe ein Maximum der Festigkeit an.

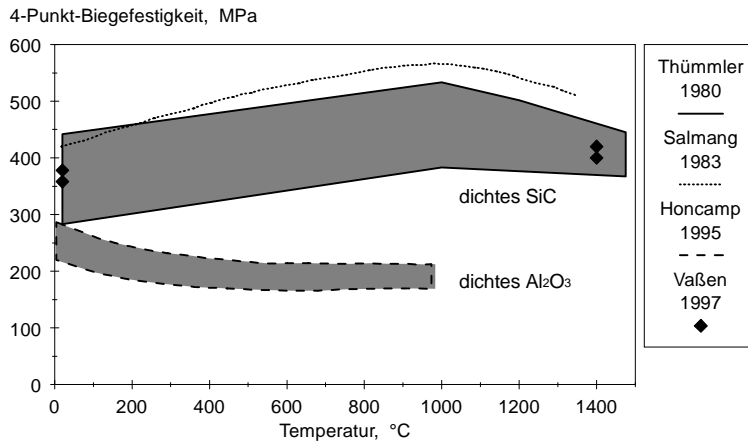


Bild: 3.2.10 Temperaturabhängigkeit der 4-Punkt-Biegefestigkeit von dichtem SiC und Al_2O_3 , Literaturangaben

Die hier gezeigten Festigkeiten sind jedoch keine Absolutwerte für dichtes SiC- und Al_2O_3 . Abhängig vom Herstellprozeß und den zugegebenen Sinteradditiven können die Absolutwerte für beide Keramiken stark von den hier angegebenen Werten abweichen.

3.2.6 Oxidationsverhalten von SiC

Das Oxidationsverhalten von SiC-Werkstoffen ist abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck wie in Bild 3.2.11 gezeigt wird. Man unterscheidet dabei zwischen aktiver und passiver Oxidation.

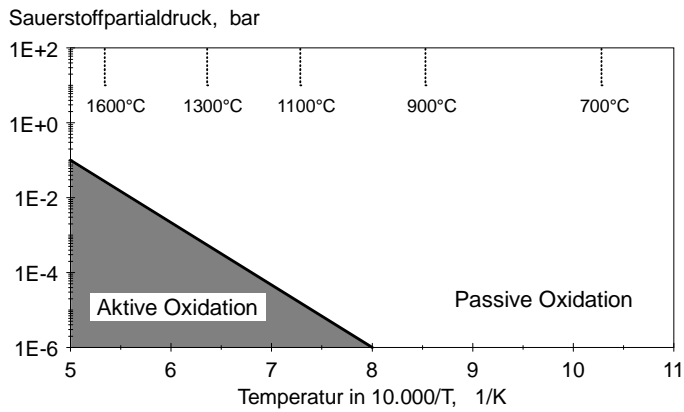
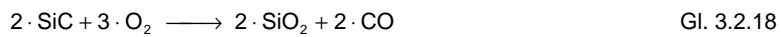


Bild 3.2.11 Randbedingungen für die unterschiedlichen Oxidationsarten von SiC [Jacobson, 1993]

Im Bereich der aktiven Oxidation reagiert SiC mit dem Luftsauerstoff zu SiO und CO. Diese beiden Reaktionsprodukte sind Gase, so daß SiC rückstandslos zersetzt wird.



Bei der passiven Oxidation reagiert SiC mit dem Sauerstoff zu SiO₂ und CO. Das entstehende SiO₂ (Cristoballit) ist ein Feststoff und wächst als Oxidschicht auf dem SiC auf. Die vollständige Reaktion / Umsetzung ergibt eine Massenzunahme von +50%.



Kinetik der passiven Oxidation

Die passive Oxidation ist relevant für den Einsatz von SiC-Werkstoffen in oxidierenden Atmosphären. Aufgrund des diffusionsgesteuerten Aufwachsens der Oxidschicht kommt es zu einer Massenzunahme. Die Kinetik wird wie folgt von Nickel [Nickel, 1994] beschrieben

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = K \cdot t \quad \text{Gl. 3.2.19}$$

mit der absoluten Massenzunahme Δm , der Oxidationsdauer t , der Bezugsfläche A der oxidierten Probe und der parabolischen Oxidationsrate K , in $\text{g}^2/(\text{cm}^4 \text{ h})$.

Die Bezugsfläche kann bei dichten SiC-Proben mit der geometrischen Oberfläche gleichgesetzt werden. Bei porösen SiC-Werkstoffen entspricht A für $t=0$ der spezifischen Oberfläche. Werden Poren durch die Oxidschicht verschlossen, verringert sich die zur Verfügung stehende Oberfläche [Porz, 1982].

Die in verschiedenen Literaturstellen angegebenen parabolischen Oxidationsraten variieren bei den selben Randbedingungen, zum Teil um mehrere Größenordnungen. Dies ist auf die jeweilige Wahl der Bezugsfläche zurückzuführen. In Bild 3.2.12 sind für gesinterte SiC-Werkstoffe und SiC-Pulver Literaturwerte der parabolischen Oxidationsrate (Oxidation an Luft) zusammengefasst [Rubisch, 1966], [Schlichting, 1979a & 1979b], [Völker, 1986], [Frisch, 1988], [Jacobson, 1993], [Nickel, 1994].

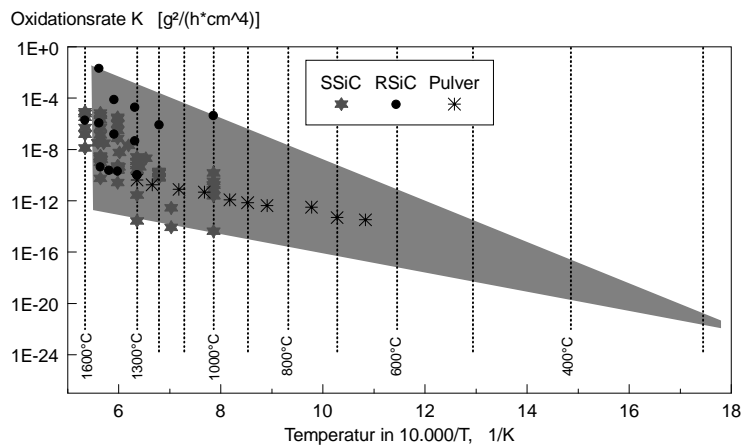


Bild 3.2.12 Literaturwerte zur parabolischen Oxidationsrate K von SiC-Werkstoffen und -pulvern (Oxidation an Luft)

Das schraffierte Feld umspannt die Maximalwerte und schätzt das Oxidationsverhalten auch hin zu geringeren Temperaturen ab.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Werkstoffherstellung

4.1.1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen poröse Werkstoffe mit definierten Gefügeparametern (Porosität, Porengröße und Porenform) hergestellt werden. Die Gefügeparameter sollten mit einer möglichst einfachen Processingroute reproduzierbar und unabhängig voneinander eingestellt werden können.

4.1.2 Weiterführende Überlegungen zum Platzhalterprinzip

Die Processingroute für poröse Keramiken wurde ausgewählt, um damit die Gefügeparameter Porosität, Porengröße und Porenform reproduzierbar variieren zu können. Die in der keramischen Pulvermatrix nach dem Entfernen der Platzhalter (Ausbrennen oder Verdampfen) verbleibenden Leerräume bestimmen Volumenanteil, Größe und Form der späteren Porenstruktur des gesinterten Werkstoffes. Die Sinterparameter sollten idealerweise so gewählt werden, daß die keramische Pulvermatrix vollständig verdichtet und gleichzeitig die durch die Platzhalter entstandenen Leerstellen weitestgehend erhalten bleiben.

Die Gefügeparameter können unabhängig voneinander eingestellt werden: die Porosität mit dem Volumenanteil der Zweitphase an der Pulvermischung, die Porengröße und -form durch die Geometrie der Platzhalter. Die Porenstruktur wird durch das Größenverhältnis zwischen Zweitphase und keramischem Matrixpulver beeinflusst. Sind die Platzhalter gegenüber der Matrix groß, bestimmen Platzhalterform und -größe die Porenstruktur. Ausreichend kleine Platzhalter füllen hingegen die Zwickel zwischen den Matrixteilchen. Die Porengeometrie wird durch die Zwickelform und -größe festgelegt. Abhängig von der Packungsdichte gibt Cumberland [Cumberland, 1987] für bimodale Kugelschüttungen charakteristische Durchmesserhältnisse an, bei denen die Platzhalter als Einlagerungsphase vorliegen bzw. kleiner sind als die Zwickel der keramischen Matrix.

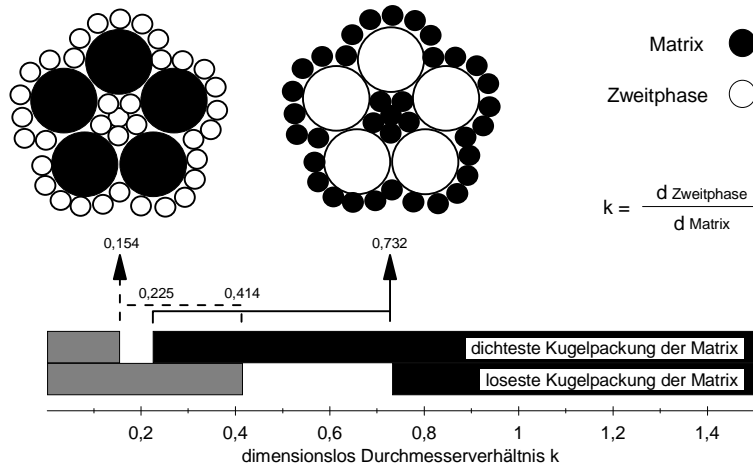


Bild: 4.1.1 Einfluß der Platzhaltergröße auf die bimodale Teilchenpackung [Cumberland, 1987]

Charakteristisch sind zwei Grenzfälle für das Durchmesserungsverhältnis von Zweitphase und Matrix: $k \leq 0,154$ ergibt eine durchdringende Porenstruktur, deren Vernetzung vom Volumenanteil der Zweitphase bestimmt ist. Bei $k \geq 0,732$ werden die porenbildenden Platzhalter eingelagert und von der keramischen Matrix abgeformt.

4.1.3 Poröse Al_2O_3 -Werkstoffe

Bei der Platzhalterauswahl für die Herstellung poröser Al_2O_3 -Werkstoffe waren folgende Kriterien relevant: die Platzhalter sollten idealerweise eine enge (möglichst monomodale) Teilchengrößenverteilungen aufweisen und sich durch das Al_2O_3 -Matrixpulver als Einlagerungsphase abformen lassen. Daneben sollte die Zweitphase problemlos und frei von toxischen Zersetzungsprodukten aus dem Grünkörper entfernbar sein ohne dabei die Sinteraktivität des keramischen Matrixpulvers zu verändern.

Diese Kriterien wurden durch Graphitpulver mit Kohlenstoffgehalten $>99,5\%$ erfüllt. Die verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 4.1.1 aufgeführt.

Die in Bild 4.1.2 gezeigten Teilchengrößenverteilungen des Al_2O_3 -Pulvers und der drei Graphit-Typen wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer (HELOS, Firma Sympatec) bestimmt. Die Pulver wurden dazu in Wasser mit Natriummetaphosphat in einem Ultraschallbad vordispersiert.

Bezeichnung	Hersteller	Produktname
Al ₂ O ₃ -Pulver	Condea Chemie GmbH	Ceralox HPA - 0,5 AF
Graphit Typ A	Lonza G+T Ltd.	Graphit KS 6
Graphit Typ B	Lonza G+T Ltd.	Graphit KS 44
Graphit Typ C	Edelgraphit GmbH	Edelgraphit EP 1480

Tabelle: 4.1.1 Verwendete Ausgangsmaterialien

Das Al₂O₃-Pulver ist deutlich feiner als die drei Platzhalter. Die Graphite vom Typ A und Typ B zeichnen sich durch ähnliche Teilchengrößenverteilungen aus und unterscheiden sich in ihrer Teilchengröße jeweils um den Faktor 3 bis 4. Der Graphit Typ C zeichnet sich durch eine bimodale Verteilung mit "breitem" Feinanteil aus.

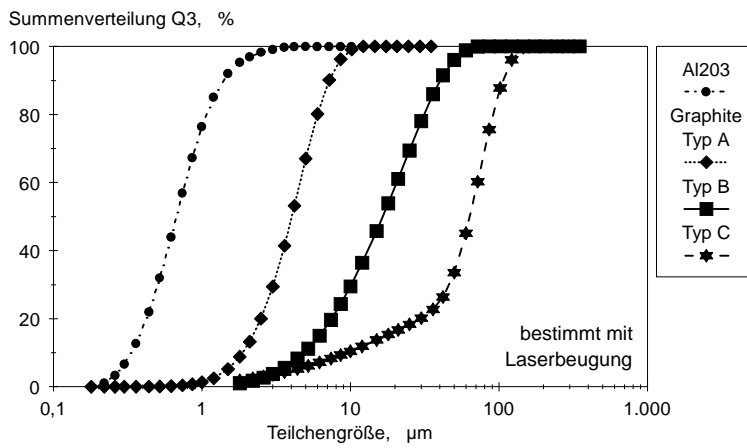


Bild: 4.1.2 Teilchengrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien für poröse Al₂O₃-Werkstoffe

Der Graphitgehalt der Pulvermischungen wurde in Abstufungen von 5, 10, 25, 50 und 75 Vol.-% variiert, die Pulver naß gemischt, getrocknet und gesiebt. Nach der Formgebung (axiales Trockenpressen, 10 MPa) wurden die Graphite in einem Ausbrennzyklus (strömende Luft, 725°C, 72 h) vollständig entfernt und anschließend die Grünkörper bei 1450°C, 15 h an Luft gesintert.

Mit diesen Processingrouten waren sowohl homogene poröse Werkstoffe [Both, 1995] als auch Werkstoffe mit Porositätsgradienten [Rössler, 1995] herstellbar. Um ein dichtes Referenzmaterial zu erhalten wurde das Al_2O_3 -Ausgangspulver mit 30 MPa axial gepreßt danach bei 1600°C, 2 h gesintert.

4.1.4 Poröse SSiC-Werkstoffe

Gemäß dem Platzhalterprinzip wurde auch eine Processingroute für poröse SSiC-Werkstoffe entwickelt [Huynh, 1996]. Das sprühgetrocknete und daher in agglomerierter Form vorliegende SiC-Matrixpulver war eine preßfertige mit Borcarbid dotierte Qualität, welche im Vergleich zu anderen kommerziellen Qualitäten nach einer Sinteroptimierung unter den gleichen Prozeßbedingungen die höchste Sinterdichte erreichte. Als Platzhalter wurden hier Wachse (vgl. Tabelle 4.1.2) verwandt, die trocken mit dem SiC-Pulver gemischt wurden und anschließend unter Schutzgasatmosphäre ohne Bildung toxischer Reaktionsprodukten vollständig verdampfen.

Bezeichnung	Hersteller	Produktname
preßfertiges SiC-Pulver	Norton AS	FCP 15 / RTP (Phenolic)
Kohlenwasserstoffwachs	Hoechst AG	Ceridust 130
Polyethylenwachs	Hoechst AG	Wachs TP P 300

Tabelle: 4.1.2 *Verwendete Ausgangsmaterialien*

Von dem sprühgetrocknetem SiC-Pulver wurden sowohl die Teilchengrößenverteilung der Primärteilchen als auch die der Agglomerate mit der Laserbeugung bestimmt. Um die Primärteilchen zu messen, wurde das SiC-Pulver zuvor in einer Mischung aus Wasser und Isopropanol (im Volumenverhältnis 10 : 1) mit Hilfe eines Ultraschall-Desintegrators (Sonifier W-450, Firma Branson) dispergiert. Die sprühgetrockneten Agglomerate des SiC-Pulvers wurden in Wasser ohne zusätzliche Dispergierhilfen und ohne eine Ultraschallbehandlung vor bzw. während der Messung dispergiert. Die gemessenen Teilchengrößenverteilungen des SiC-Pulvers und der beiden porenbildenden Platzhalter zeigt das nachfolgende Bild 4.1.3.

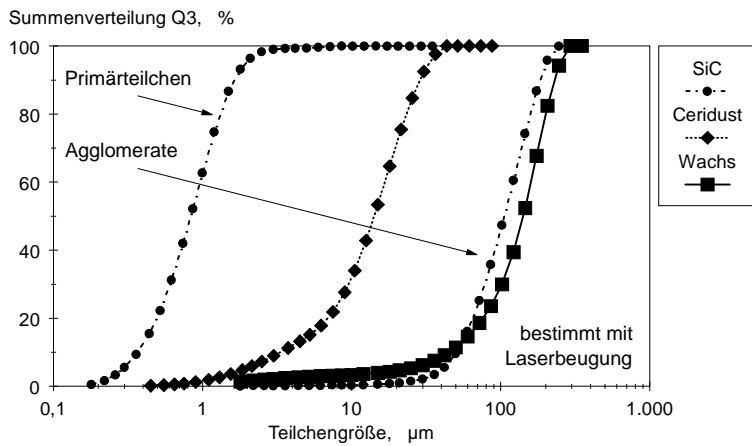


Bild: 4.1.3 Teilchengrößenverteilungen der Ausgangsmaterialien für poröse SSiC-Werkstoffe

Die porenbildende Phase wurde mit dem preßfertigen (agglomerierten) SiC-Pulver trocken vermisch, bei 20 MPa axial verpreßt und mit 300 MPa kaltisostatisch nachverdichtet (CIP). Unter strömendem Argon wurden die Platzhalter bei 680°C 12 min vollständig verdampft, die Grünkörper anschließend bei 2100°C 42 min unter Argon gesintert. Der Platzhalteranteil wurde von 7,5 bis 52,5 Vol.-% in Abstufungen von 7,5 Vol.-% variiert.

Für die Porenstruktur war das Größenverhältnis zwischen den Platzhaltern und dem agglomerierten SiC-Pulver ausschlaggebend. Der Platzhalter Ceridust ist deutlich feiner als das agglomerierte SiC-Matrixpulver und füllt daher bei der Formgebung die Zwickel zwischen den SiC-Agglomeraten aus, der Platzhalter Wachs wird in die SiC-Matrix eingelagert und abgeformt.

Parallel dazu wurden in einer zweiten Processingroute SSiC-Werkstoffe ausschließlich durch Variation der Sinterparameter hergestellt. Ein dichtes Referenzmaterial wurde nach kaltisostatischem Pressen mit 300 MPa bei 2100°C, 60 min gesintert. Zur Herstellung poröser SSiC-Werkstoffe wurde obiges SiC-Pulver nach der Formgebung (axiales Pressen, 20 MPa) bei unterschiedlichen Sintertemperaturen (1750°C bis 2150°C, in Abstufungen von $\Delta T = 50^\circ\text{C}$) gesintert. Dazu wurde die Temperatur mit 10°C/min bis zum Erreichen der maximalen Sintertemperatur erhöht und danach (ohne Haltezeit) mit -10°C/min abgekühlt.

4.2 Werkstoffcharakterisierung

4.2.1 Dichte und Porosität

Definitionen

Die Dichte ρ eines Werkstoffes ist definiert als das Verhältnis seiner Trockenmasse m zu seinem Volumen V [DIN 1306, 1984]; bei porösen Körpern spricht man von der Rohdichte.

Die theoretische Dichte ρ_{th} wird für ein porenfreies Volumen definiert. Diese Werte sind in Standardtabellenwerken wie zum Beispiel bei Weast [Weast, 1986] aufgeführt. Die relative Dichte D ist definiert als das Verhältnis von Rohdichte zur theoretischen Dichte [DIN 1306, 1984].

$$D = [\rho / \rho_{th}], \text{ dimensionslos} \quad \text{Gl. 4.2.1}$$

Für eine homogene Stoffmischung läßt sich deren theoretische Mischungs-dichte aus den theoretischen Dichten der einzelnen Stoffe berechnen [Ondracek, 1986] (vgl. Gl. 3.2.5).

Um die dazu benötigten Volumenanteile v_i aus den Massenanteilen μ_i berechnen zu können, wurde für Zweistoffgemische im Rahmen dieser Arbeit folgende Beziehung aus einer Massen- und Volumenbilanz abgeleitet:

$$\mu_1 = \left[\frac{v_1}{v_1 + [(1 - v_1) \cdot (\rho_{th,2} / \rho_{th,1})]} \right] \quad \text{Gl. 4.2.2}$$

$$v_1 = \left[\frac{\mu_1}{\mu_1 + [(1 - \mu_1) \cdot (\rho_{th,1} / \rho_{th,2})]} \right] \quad \text{Gl. 4.2.3}$$

Die Porosität P ist definiert als das Verhältnis von Porenvolumen zum Gesamtvolumen eines Werkstoffes.

$$P = [V_{\text{Poren}} / V_{\text{gesamt}}], \text{ dimensionslos} \quad \text{Gl. 4.2.4}$$

Es gilt die folgende Abhängigkeit zwischen relativer Dichte und Porosität:

$$P = 1 - D \quad \text{Gl. 4.2.5}$$

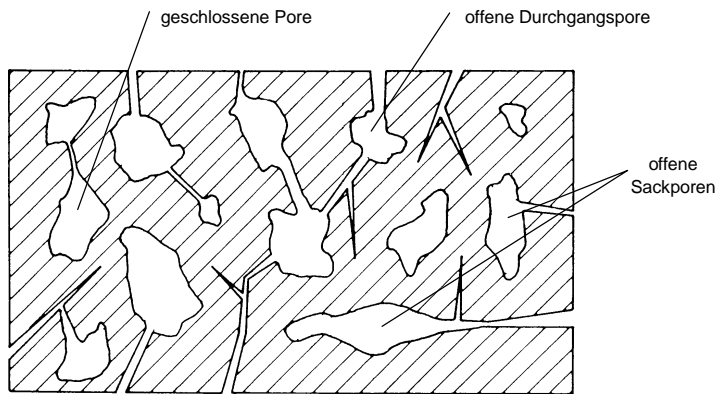


Bild: 4.2.1 Schematische Darstellung der verschiedenen Porenarten
[Porz, 1982]

Man unterscheidet zwischen offener und geschlossener Porosität. Offene Poren sind von außen zugänglich, man unterteilt diese wiederum in durchströmbare Poren sowie einseitig geschlossene Sackporen (Bild 4.2.1). Es gilt:

$$P = P_{\text{offen}} + P_{\text{geschlossen}} \quad \text{Gl. 4.2.6}$$

$$P_i = \left[V_{\text{Poren},i} / V_{\text{gesamt}} \right] \quad \text{Gl. 4.2.7}$$

Der Index i beschreibt dabei den Typ der Poren (offen oder geschlossen).

Angewendete Bestimmungsmethoden

Die geometrische Dichtebestimmung ist eine Methode, die bei Körpern mit einfachen Geometrien angewandt werden kann. Aus dem geometrisch bestimmten Volumen des Werkstoffes und seiner Masse wird die Rohdichte wie folgt berechnet:

$$\rho = m / V_{\text{geometrisch}} \quad \text{Gl. 4.2.8}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf diese Weise die Dichten der Pulverpreßlinge (Gründichte) ermittelt. Aus Abweichungen in der Probengeometrie oder durch eventuelle Kantenausbrüche resultieren verfahrensbedingte Ungenauigkeiten. Desweiteren gibt diese Methode keine Aussage darüber, in welcher Form die Porosität vorliegt (als offene oder geschlossene Poren).

Mit dem Wassereindringverfahren (Vakuum-Infiltrationsmethode) und dem Auftriebsverfahren (Archimedes-Prinzip) wurden die Rohdichten und die offenen Porositäten der gesinterten Werkstoffe gemäß der DIN-Normen [DIN EN 623-2, 1992], [DIN 51056, 1985] berechnet. Es müssen dazu folgende Meßgrößen bestimmt werden: Trockenmasse m_{trocken} , Auftriebsgewicht m_{Auftrieb} der im Wasser eingetauchten Probe sowie die Masse m_{feucht} der wassergesättigten Probe. Die Dichte des Wassers $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ist eine Funktion der Temperatur und in einer DIN-Norm [DIN EN 623-2, 1992] tabelliert.

$$\rho = \left[m_{\text{trocken}} / (m_{\text{feucht}} - m_{\text{Auftrieb}}) \right] \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Gl. 4.2.9}$$

$$P_{\text{offen}} = \left[(m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}) / (m_{\text{feucht}} - m_{\text{Auftrieb}}) \right] \quad \text{Gl. 4.2.10}$$

Mit diesen beiden Kenngrößen lassen sich für poröse Werkstoffe, bei bekannter theoretischer Dichte, die relative Dichte, die Gesamtporosität sowie die geschlossene Porosität bestimmen.

Mit der Pyknometrie wird die Volumenverdrängung einer Probe in einem mit Flüssigkeit oder Gas gefüllten Behälter gemessen. Das verdrängte Fluidvolumen entspricht der Summe der Volumina aus Werkstoffmatrix und geschlossenen Poren. Eine DIN-Norm [DIN ISO 5018, 1989] beschreibt für Flüssigkeitspyknometer die Vorgehensweise und Berechnung der Pyknometerdichte.

$$\rho_{\text{Pyknometer}} = \left[m / ((m + m_{\text{F}}) - m_{\text{P}}) \right] \cdot \rho_{\text{F}} \quad \text{Gl. 4.2.11}$$

mit: m	Trockenmasse der Probe
m_{F}	Masse des Pyknometers, vollständig mit Fluid gefüllt
m_{P}	Masse des Pyknometers, vollständig mit Probe und Fluid gefüllt
ρ_{F}	Dichte des Meßfluids

Die eigenen Messungen zur Bestimmung der theoretischen Dichten hochporöser SiC-Werkstoffe mit silikatischer Bindephase wurden mit einem Gaspyknometer vom Typ AccuPyc 1330 der Firma Micromeritics durchgeführt. Mit diesem Helium-Gaspyknometer können noch offene Poren mit einem Durchmesser von 0,1 nm gefüllt werden. Das von der Probe verdrängte Gasvolumen wird im Vergleich zu einem kalibriertem Gasreferenzvolumen bestimmt. Aus der Trockenmasse und dem Verdrängungsvolumen wird die Pyknometerdichte berechnet. Für Proben ohne geschlossene Poren (Materialien mit theoretischer

Dichte oder mit ausschließlich offener Porosität) kann die theoretische Dichte mit der Pyknometerdichte gleichgesetzt werden.

Zur expliziten Bestimmung der offenen und geschlossenen Porosität an Schaumkeramiken wurde ein eigenes Verfahren entwickelt. Für großporige Porennetzwerke mit hoher offener Porosität ist das Wassereindringverfahren nicht geeignet, da sich hier das Feuchtgewicht nicht mehr bestimmen läßt: das Wasser fließt aus der offenen Porenstruktur. An Schaumkeramiken wurde folgende Methode angewandt: die Rohdichte wurde gemäß Gl. 4.2.8 aus Trockenmasse und geometrisch bestimmtem Gesamtvolumen berechnet. Mit dem Archimedesprinzip wurde das Auftriebsgewicht und damit die Summe der Volumina aus porenfreier Werkstoffmatrix und geschlossenen Poren ermittelt.

$$\frac{m_{\text{Auftrieb}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = V_{\text{Auftrieb}} = V_{\text{Matrix}} + V_{\text{Poren, geschlossen}} \quad \text{Gl. 4.2.12}$$

Aus dem Gesamtvolumen und dem Volumen des verdrängten Wassers berechnet sich die offene Porosität zu:

$$P_{\text{offen}} = \left[\left(V_{\text{gesamt}} - \frac{m_{\text{Auftrieb}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) / V_{\text{gesamt}} \right] \quad \text{Gl. 4.2.13}$$

Die detaillierte Vorgehensweise bei der Quecksilber-Intrusionsporosimetrie wird im Abschnitt 4.2.2 näher erläutert. Mit diesem Verfahren wird die offene Porosität eines Werkstoffes bestimmt. Eine Meßgröße ist das Gesamtvolumen des in den porösen Werkstoff eindringenden Quecksilbers. Bei bekanntem Probengesamtvolumen berechnet sich die offene Porosität zu:

$$P_{\text{offen}} = \left[V_{\text{Quecksilber}} / V_{\text{gesamt}} \right] \quad \text{Gl. 4.2.14}$$

4.2.2 Porengrößenverteilung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Porenradienverteilungen der Al_2O_3 -Werkstoffe mit einem Porosimeter von Typ Autopore II, 9220 der Firma Micromeritics gemessen. An den SiC-Werkstoffen wurden die Porenradienverteilungen mit einer Kombination der Gerätetypen Pascal 240 und Porosimeter 2000 der Firma Fision Instruments gemessen.

Die physikalische Grundlage des Meßverfahrens der Quecksilber-Pososimetrie ist das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten in Kapillaren. Die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas definiert den Randwinkel θ an der Dreiphasengrenze (Gas, Flüssigkeit und Festkörper) und damit das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit auf dem Festkörper.

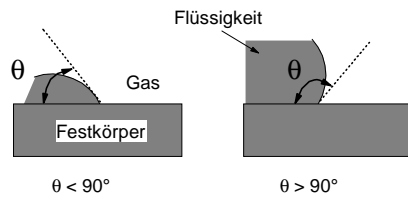


Bild: 4.2.2 Definition des Randwinkels an der Dreiphasengrenze [Schubert, 1982]

Für $\theta = 0^\circ$ spricht man von vollständig benetzenden, für $0 < \theta < 90^\circ$ von benetzenden und für $\theta \geq 90^\circ$ von nichtbenetzenden Flüssigkeiten. Für letztere beschreibt die Washburn-Gleichung das Eindringen einer Flüssigkeit in eine zylindrische Kapillare als Funktion des Kapillardurchmessers D sowie der anliegenden Druckdifferenz Δp [DIN 66133, 1993].

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{D} \cdot \cos \theta \quad \text{Gl. 4.2.15}$$

mit: γ Oberflächenspannung (Flüssigkeit / Gas)
 θ Randwinkel (Flüssigkeit / Festkörper)

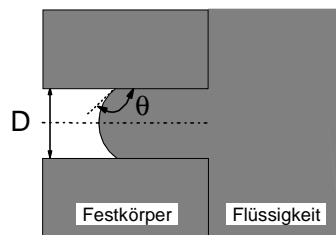


Bild: 4.2.3 Füllen einer Kapillare mit einer nichtbenetzenden Flüssigkeit

Diese Korrelation zwischen flüssigkeitsgefülltem Kapillar- bzw. Porendurchmesser und anliegender Druckdifferenz nutzt die Quecksilberdruckporosimetrie. Eine Probe wird evakuiert und unter Vakuum mit Quecksilber geflutet. Der Gas-

druck im Vakuum ($p_{\text{Gas}} \neq 0$, entspricht dem hydrostatischen Druck von einigen μm Quecksilbersäule) ist gegenüber dem hydrostatischen Druck des über der Probe stehenden Quecksilbers (ca. 10 mm) vernachlässigbar. Die Druckdifferenz Δp in Gl. 4.2.15 kann durch den Absolutquecksilberdruck ersetzt werden. Der hydrostatische Quecksilberdruck bestimmt den größten meßbaren Porendurchmesser von ca. 380 μm . Während der Messung wird der Druck in logarithmischen Abstufungen erhöht. Diese Druckstufen entsprechen Porenklassen mit abnehmendem Durchmesser. Das über einer Druckstufe bzw. einer Porenklasse in die Probe eindringende Quecksilbervolumen wird kapazitiv gemessen. Die maximalen Drücke liegen bei 4200 bar, was einem minimal meßbaren Porendurchmesser von 4 nm entspricht. Der Füllvorgang wird als Intrusionskurve bezeichnet. Senkt man den Druck in Stufen auf Atmosphärendruck ab, erhält man die Extrusionskurve. Liegen zylindrische Poren vor, fließt das Quecksilber vollständig aus den Poren heraus. Reale Meßkurven werden als Summenverteilungen des Quecksilbervolumens über dem Porendurchmesser dargestellt und zeigen meist eine Abweichung zwischen Intrusions- und Extrusionskurven.

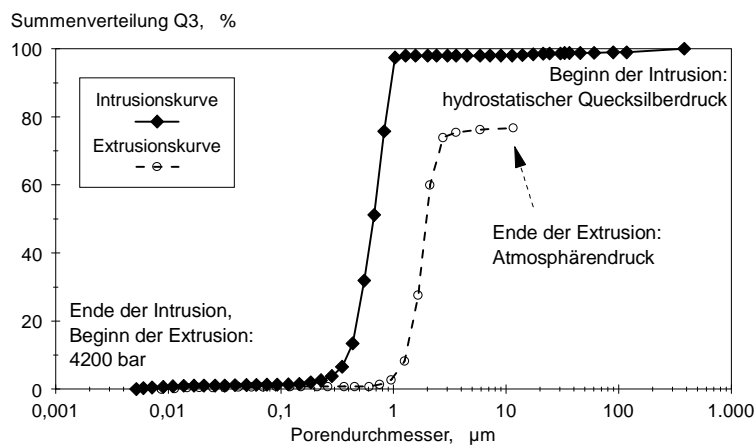


Bild: 4.2.4 Hysterese der Intrusions- und Extrusionskurve bei porösen Werkstoffen (eigene Messung)

Die Annahme zylindrischer Porenkanäle (Kapillaren) in Gl. 4.2.15 ist bei realen Porengeometrien nur selten erfüllt. Zum einen sind Porenquerschnitte nicht kreisförmig, zum anderen verändern sich die Querschnitte mit der Tiefenausdehnung der Poren. Als Vereinfachung werden kreisförmige Querschnitte angenommen, andere Querschnittsgeometrien können mit deren hydraulischen

Durchmesser berücksichtigt werden. Nichtzylindrische Poren mit kreisförmigem Querschnitt können in ihrer Tiefenausdehnung nur zwei mögliche Formen aufweisen: sogenannte Flaschenhalsporen, deren Querschnitt zum Probeninneren zunimmt oder Poren, deren Querschnitt nach außen zunimmt. Letztere können im Extrusionsvorgang vollständig geleert werden [Porz, 1982]. Flaschenhalsporen, wie sie meist in porösen Werkstoffen zu finden sind, beeinflussen das Meßergebnis bei Intrusion und Extrusion.

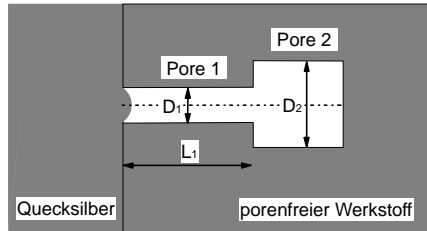


Bild: 4.2.5 Flaschenhalspore vor Intrusion

Zum Befüllen des Porensystems (Bild 4.2.5) wird der Druck auf $p_2 < p_1$ erhöht. Da der Poreneintrittsdurchmesser D_1 kleiner als D_2 ist, kann die Pore 2 nicht mit dem entsprechenden Druck gefüllt werden. Dieser Porenklasse (D_2) wird kein Volumen zugeordnet. Nach weiterem Druckanstieg auf $p_1 > p_2$ füllt sich die Pore 1 vollständig. Erreicht der Quecksilbermeniskus die Koordinate L_1 , wird die dahinter befindliche Pore 2 gefüllt, so daß das Volumen der Porenklasse D_1 überschätzt wird. Wenn beim Extrusionsvorgang der Druck auf p_1 gesenkt wird, entleert sich nur die Pore 1. Zum Entleeren der Pore 2 ist $p_1 > p_2$ zu hoch. Nach weiterer Druckabsenkung wird p_2 erreicht, die Pore 2 bleibt aber mit Quecksilber gefüllt, da zum Entleeren der Austrittsdurchmesser $D_1 < D_2$ relevant ist. Daraus resultiert die Hysterese bei Messungen mit der Quecksilberporosimetrie. Große Abweichungen zwischen Intrusions- und Extrusion weisen auf einen hohen Anteil an Flaschenhalsporen bzw. auf unregelmäßige Porenstrukturen hin.

4.2.3 Permeabilität

Die Permeabilität beschreibt unabhängig von dessen Geometrie die Durchströmung (den Durchströmungswiderstand) eines Werkstoffes beim Vorhandensein einer Druckdifferenz. Eine Meßvorschrift für die Gas-Permeabilität D_s oder auch Gasdurchlässigkeit wird in einer DIN-Norm [DIN EN 993-4, 1995] angegeben

$$D_s = \dot{V} \cdot \frac{\eta \cdot L}{A} \cdot \frac{2p}{(p_1^2 - p_2^2)} \quad \text{in m}^2 \quad \text{Gl. 4.2.16}$$

mit: \dot{V}	gemessener Volumenstrom
p_1	statischer Druck bei Gaseintritt in den Werkstoff
p_2	statischer Druck bei Gasaustritt aus dem Werkstoff
p	Druck, bei dem der Gasvolumenstrom gemessen wird
A	Querschnittsfläche des Werkstoffes
L	Länge des durchströmten Werkstoffes
η	dynamische Viskosität des Prüfgases

Der Zusammenhang gilt für eine laminare Durchströmung der Probe. Die DIN-Norm fordert mindestens drei Messungen mit verschiedenen Druckdifferenzen. Die daraus berechneten Permeabilitäten sollten sich untereinander um nicht mehr als 5 % unterscheiden. Als Prüfgas wird Luft verwendet, für die Werte der dynamische Viskosität in einer DIN-Norm [DIN EN 993-4, 1995] tabelliert sind. Für geringe Druckdifferenzen ($\Delta p < 0,01$ bar) oder für inkompressible Medien (Flüssigkeiten) kann obige Definition wie folgt vereinfacht werden:

$$D_s = \dot{V} \cdot \frac{\eta \cdot L}{A} \cdot \frac{1}{(p_1 - p_2)} \quad \text{Gl. 4.2.17}$$

In der Literatur wird die Permeabilität häufig noch in der Einheit "Perm" nach einer inzwischen veralteten DIN-Norm [DIN 51058-1, 1963] angegeben. Die Umrechnung in SI-Einheiten ergibt:

$$1 \text{ Perm} = 10^{-4} \text{ m}^2 \quad \text{Gl. 4.2.18}$$

Die eigenen Messungen wurden an einem Versuchsstand am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Dessen Aufbau wird detailliert bei Stadager [Stadager, 1995] beschrieben. Kreisförmige Proben mit einem Maximaldurchmesser von 38 mm und einer Höhe von 1 bis 10 mm wurden mit Hilfe zweier Dichtringe an der Ober- und Unterseite in einer Halterung eingespannt. Nach Öffnen eines Ventils wird die Probenoberseite mit einem konstanten Überdruck (0,1 bis 5 bar) beaufschlagt, an der Probenunterseite herrscht Atmosphärendruck. Der jeweilige Gasvolumenstrom durch den porösen Werkstoff wird vor der Probe gemessen.

4.2.4 Spezifische Oberfläche

Definition

Neben der Oberfläche, die den geometrischen äußeren Abmessungen entspricht, zeichnen sich poröse Körper durch eine innere Oberfläche aus. Diese ist weit größer als die geometrische Porenoberfläche. Die spezifische Oberfläche S wird auf die Masse m oder das Volumen V des Körpers bezogen

$$S_m = S / m \quad \text{Gl. 4.2.19}$$

$$S_v = S / V \quad \text{Gl. 4.2.20}$$

Bei bekannter Rohdichte ρ lassen sich massenspezifische Oberfläche S_m und volumenspezifische Oberfläche S_v ineinander umrechnen:

$$S_v = \rho \cdot S_m \quad \text{Gl. 4.2.21}$$

Bestimmung der BET-Oberfläche

Zur Messung der spezifischen Oberfläche poröser SiC-Werkstoffe wurde das Mehrpunkt-BET Gerät vom Typ ASAP 2000 der Firma Micromeritics verwendet.

Eine DIN-Norm [DIN 66131, 1993] beschreibt die Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch die Messung der von einem Körper ad- oder desorbierten Gasmenge. Die äußere und die innere Körperoberfläche wird dabei vollständig mit Gasmolekülen bedeckt. Die Anzahl der ad- oder desorbierten Gasmoleküle kann gravimetrisch oder volumetrisch ermittelt werden. Ein anderes Verfahren (Trägergasverfahren) mißt die Konzentrationsänderung durch Ad- bzw. Desorption in einem konstanten und nicht adsorbierbaren Trägergasstrom (Helium). Ist der Flächenbedarf eines einzelnen adsorbierenden Gasmoleküls in einer Monoschicht bekannt (Stickstoff: $a_{\text{Mono}} = 0,162 \text{ nm}^2$), läßt sich die spezifische Oberfläche berechnen.

$$S_m = n_{\text{Mono}} \cdot a_{\text{Mono}} \cdot N_A \quad \text{Gl. 4.2.22}$$

mit: n_{Mono} massenspezifische adsorbierte Gasmenge in der Monoschicht, in mol/g

N_A Avogadro-Zahl, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} / \text{mol}$

Mit der BET-Gleichung (Gl. 4.2.23) wird n_{Mono} abhängig vom Partialdruck p/p_0 aus der transformierten Adsorptionsisothermen bei konstanter Temperatur berechnet.

$$\frac{(p/p_0)}{n_{\text{ads}} \cdot [1 - (p/p_0)]} = \frac{1}{\frac{n_{\text{mono}} \cdot C}{a}} + \frac{C - 1}{\frac{n_{\text{mono}} \cdot C}{b}} \cdot (p/p_0) \quad \text{Gl. 4.2.23}$$

mit: n_{ads} massenspezifisch adsorbierte Gasmenge bei p/p_0
 C BET Konstante.

Eine typische BET-Adsorptionsisotherme ist in Bild 4.2.6 schematisch gezeigt.

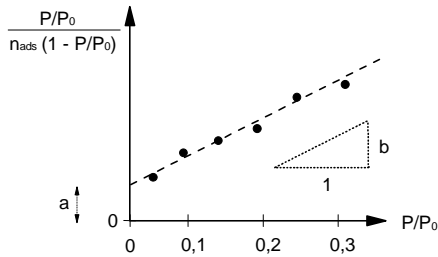


Bild: 4.2.6 BET-Adsorptionsisotherme [DIN 66131, 1993]

In der Mehrpunktbestimmung gehen die Steigung b und der y -Achsenabschnitt a der Isotherme ein, in der vereinfachten Einpunktmethode nur die bei einem Partialdruck ($0,2 \leq p/p_0 \leq 0,3$) gemessene, adsorbierte Gasmenge.

$$n_{\text{Mono}} (\text{Mehrpunkt}) = 1 / (a + b) \quad \text{Gl. 4.2.24}$$

$$n_{\text{Mono}} (\text{Einpunkt}) = n_{\text{ads}} \cdot [1 - (p/p_0)] \quad \text{Gl. 4.2.25}$$

4.2.5 Elastische Kenngrößen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Elastizitätsmodule und Querkontraktionszahlen poröser Al_2O_3 - und SiC -Werkstoffe mit zwei verschiedenen Meßmethoden bestimmt. Die Ultraschall-Laufzeitbestimmung wurde mit einem Gerät vom Typ USIP-12 der Firma Krautkrämer durchgeführt, das Impulserregungs-Verfahren mit dem MK 5 "Industrial" der Firma GrindoSonic.

Die Ultraschall-Laufzeitbestimmung (USL) nutzt den Effekt, daß die Laufgeschwindigkeit v einer Schallwelle durch einen Körper abhängig von dessen Elastizitäts-Modul ist. Nach der Bestimmung der Laufzeiten und -strecken longitudinaler und transversaler Ultraschallwellen in einem Körper können dessen elastischen Eigenschaften berechnet werden [ASTM E 494, 1995]:

$$E = \rho \cdot \frac{c_T^2 \cdot (3 \cdot c_L^2 - 4 \cdot c_T^2)}{c_L^2 - c_T^2}, \text{ in N/m}^2 \quad \text{Gl. 4.2.26}$$

$$\nu = \frac{1 - 2 \cdot (c_T/c_L)^2}{2 \cdot [1 - (c_T/c_L)^2]} = \frac{0,5 \cdot c_L^2 - c_T^2}{c_L^2 - c_T^2}, \text{ dimensionslos} \quad \text{Gl. 4.2.27}$$

mit: ρ Dichte des Körpers
 c_T Geschwindigkeit der Transversalwellen
 c_L Geschwindigkeit der Longitudinalwellen

Aus den Gleichungen 4.2.26 und 4.2.27 folgt:

$$E = c_L^2 \cdot \rho \cdot \frac{(1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{1 - \nu} \quad \text{Gl. 4.2.28}$$

Beim Impulserregungs-Verfahren (IEP) wird durch eine einmalige Impulserregung (mechanisches Anschlagen) der Körper in definierte Schwingungsarten versetzt. Diese sind abhängig von den elastischen Eigenschaften und der Geometrie des Körpers. Eine ASTM-Norm [ASTM C 1259, 1994] beschreibt die Berechnung des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls für stabförmige Proben mit rechteckigem oder kreisförmigem Querschnitt. Für kreis-scheibenförmige Körper wird derzeit ein ASTM-Standard erarbeitet, die Berechnung des Elastizitäts-Moduls und der Querkontraktionszahl gibt Glandus [Glandus, 1981] an.

4.2.6 Biegefestigkeit

Doppelring-Versuch

Die Biegefestigkeit der porösen Werkstoffe wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Doppelring-Biegeversuch ($R_1 = 6 \text{ mm}$, $R_2 = 12 \text{ mm}$) bestimmt. Die Probenradien R variierten chargenabhängig zwischen 17,2 und 20,8 mm, die Probendicken d zwischen 3,45 und 3,65 mm.

Die Durchführung des Doppelring-Tests ist für Gläser in einer DIN-Norm [DIN 52292-1, 1984] beschrieben, die Prüfanordnung bei diesem Biegeversuch ist nachfolgend schematisch in Bild 4.2.7 gezeigt.

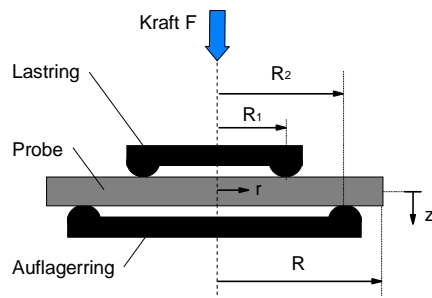


Bild: 4.2.7 Prüfanordnung beim Doppelring-Test, schematisch

Der bei Belastung einer kreisförmigen Scheibe vorherrschende biaxiale Spannungszustand berechnet sich nach [Munz, 1989] zu:

$$\sigma_i(z, r) = \frac{3 \cdot F \cdot z}{4 \cdot \pi \cdot d^3} \cdot k_i(r, R, R_1, R_2, \nu) \quad \text{Gl. 4.2.30}$$

mit: σ Biegespannung
 d Dicke der Scheibe
 R Radius der Scheibe
 ν Querkontraktionszahl
 r, z Laufkoordinaten
 Index i Art der Spannung (radial oder tangential)

Im Bereich für $0 \leq r \leq R_1$ wird an der Scheibenunterseite ($z = d/2$) die maximale Biegezugspannung erreicht. Der dimensionslose Faktor k_i ist dort konstant und unabhängig von r .

$$k_{i, \max} = \frac{(1 - \nu) \cdot (1 - a^2)}{b^2} - 2 \cdot (1 + \nu) \cdot \ln a \quad \text{Gl. 4.2.31}$$

mit: $a = R_1/R_2$ dimensionslose Größe
 $b = R_3/R_2$ dimensionslose Größe
 ν Querkontraktionszahl

Für $R_1 < r \leq R$ ist der Faktor $k_i < k_{\max}$ und für die Radial- und Tangentialspannung jeweils abhängig von der Laufkoordinate r . In Bild 4.2.8 ist der Verlauf des Faktors $k_{i, \max}$ für die verwendete Proben- und Auflagergeometrie gezeigt.

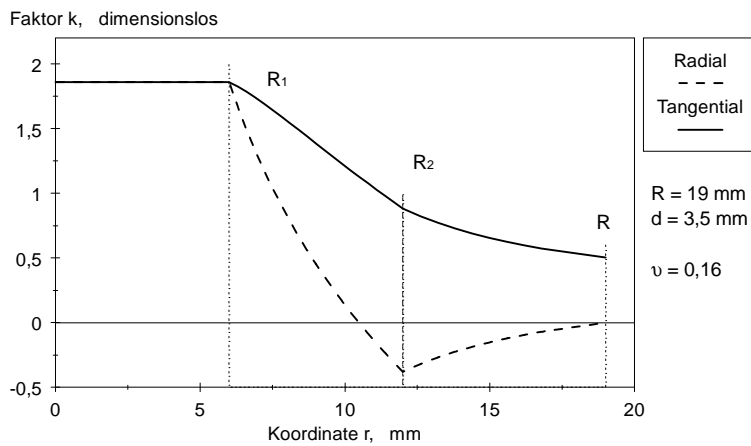


Bild: 4.2.8 Verlauf des Faktors k_{max} in einer Doppelringprobe mit $R = 19$ mm, $d = 3,5$ mm, $\nu = 0,16$ und $R_1 = 12$ mm, $R_2 = 24$ mm

Streuung der Festigkeitswerte

Die Streuung der Festigkeitswerte keramischer Bauteile ist auf eine statistische Verteilung der im Bauteil befindlichen Volumen- oder Oberflächenfehler zurückzuführen [Munz, 1989]. Die Weibullverteilung beschreibt für keramischer Werkstoffe die Festigkeitsverteilung. Die Weibullparameter m und σ_0 werden mit der Maximum-Likelihood Methode laut gemäß einer DIN-Norm [DIN 511103, 1991] berechnet. Die Vertrauensintervalle der beiden Parameter werden dort ebenfalls angegeben und sind stark abhängig von der Anzahl der getesteten Proben.

4.2.7 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Linearer Ausdehnungskoeffizient

Die Längenänderung eines Festkörpers ist eine temperaturabhängige Funktion. Der physikalische Ausdehnungskoeffizient wird in einer DIN-Norm [DIN 510451, 1976] definiert

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{dL(T)}{dT} \right)_p = \frac{d}{dT} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_p \right], \text{ in } 1/K \quad \text{Gl. 4.2.32}$$

mit: L_0 Probenlänge bei $T_0 = 20^\circ\text{C}$
 $L(T)$ Probenlänge bei Temperatur T
 ΔL Längenänderung bei Temperaturänderung um ΔT
 p konstanter Druck

Die relative Längenänderung der Proben wurde mit einem Abtastdilatometer vom Typ 402 E der Firma Netzsch bei geringen Aufheizraten von 1 K/min als Funktion der Temperatur gemessen.

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Probe}} = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{meß}} + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Probenhalter}}, \text{ dimensionslos} \quad \text{Gl. 4.2.33}$$

Die relative Längenänderung des verwendeten Probenhalters (Quarzglas-Gestänge mit geringer Eigendehnung) wurde mit einem kalibrierten Referenzmaterial, hier einem Standardsaphir nach Hahn [Hahn, 1977], bestimmt.

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Probenhalter}} = \underbrace{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Referenzmaterial}}}_{\text{tabelliert}} - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{Referenzmaterial meß}} \quad \text{Gl. 4.2.34}$$

Der lineare technische Ausdehnungskoeffizient berechnet sich nach einer DIN-Norm [DIN 51045-1, 1976] wie folgt:

$$\bar{\alpha}(T_0, T_1) = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{(L_1 - L_0)}{(T_1 - T_0)} = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad \text{Gl. 4.2.35}$$

mit: L_1 Probenlänge bei der Temperatur T_1

Physikalischer und technischer Ausdehnungskoeffizient stimmen nur dann überein, wenn die Längenänderung der Probe proportional zur Temperaturänderung ist.

Volumenspezifischer Ausdehnungskoeffizient

Die relative Volumendehnung $\Delta V/V_0$ kann aus der relativen Längenänderung $\Delta L/L_0$ berechnet werden [Porz, 1994].

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) &= \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)\right]^3 - 1 \\ &= 3 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) - 3 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.2.36}$$

Meistens werden die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt. Aus der Näherungslösung $(\Delta V / V_0) \approx 3 \cdot (\Delta L / L_0)$ ergibt sich für isotrope Werkstoffe der volumenspezifische Ausdehnungskoeffizient α_{vol} zu:

$$\alpha_{\text{vol}}(T) \approx 3 \cdot \alpha(T)$$

Gl. 4.2.37

4.3 Charakterisierung der Einzeltropfenverdampfung

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Einzeltropfenverdampfungsverhalten auf dichten und porösen Al_2O_3 - und SiC-Keramiken untersucht. Der dazu verwendete Versuchsstand ist in Bild 4.3.1 schematisch dargestellt.

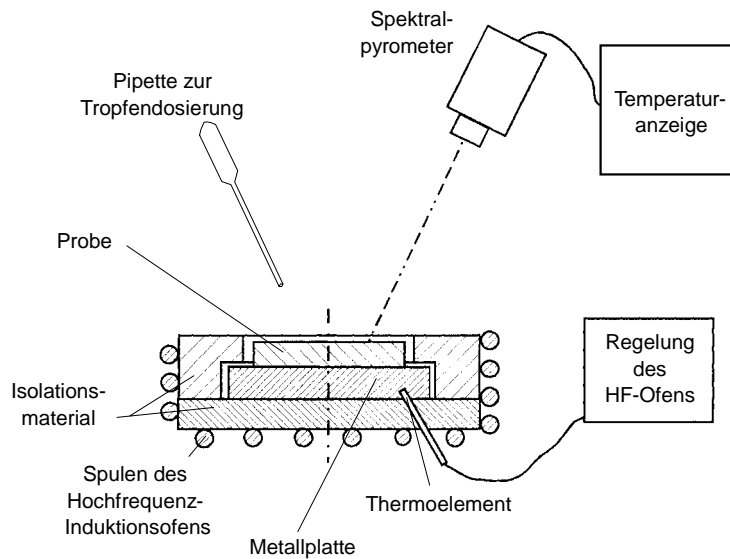


Bild: 4.3.1 Versuchsstand zur Bestimmung des Tropfenverdampfungsverhaltens auf dichten und porösen Keramiken

Die Keramiken wurden mit einem Hochfrequenz-Induktionsofen beheizt. Dessen Hochfrequenzfeld innerhalb der Spule erwärmt die darin befindliche Metallplatte auf Temperaturen bis zu maximal 1150°C. Seitlich und nach unten sind die Metallplatte sowie die darauf befindliche Probe mit einer Auskleidung aus Feuerfeststeinen thermisch isoliert. Auf der Unterseite der Metallplatte ist

ein Thermoelement angebracht, mit dessen Ausgangssignal der Hochfrequenz-Induktionsofen geregelt wurde.

Die Temperatur auf der Probenoberfläche ist durch die spezielle Anordnung der Spulen über der gesamten Keramik konstant. Gemessen wurden die Oberflächentemperaturen der Keramiken mit einem Strahlungspyrometer (Wellenlänge: 8 bis 14 μm). In diesem Wellenlängenbereich sind keine Störungen des Emissionswertes durch verdampfende Flüssigkeiten (Wasser, Heizöle) oder Verbrennungsgase (CO_2) zu erwarten. Durch Vergleichsmessungen auf einer dünn mit Graphitpulver beschichteten Probenoberfläche ($\epsilon_{\text{Graphit}} = 0,95$) und der danebenliegenden unbeschichteten Oberfläche konnten die Emissionswerte der verschiedenen Keramiken explizit bestimmt bzw. die gemessenen Temperaturen kalibriert werden [Büchner, 1996].

Das Verdampfungsverhalten konnte auf Proben mit einem Durchmesser von bis zu 70 mm und Dicken bis zu 20 mm gemessen werden. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, waren die eigenen Proben (Platten in 55 x 35 mm² oder \varnothing 35 mm) nahezu gleich dick (5 bis 7 mm).

Die Dosierung von Einzeltropfen definierten Volumens erfolgte mit Kunststoff bzw. Glaspipetten. Aufgrund der geringen Austrittsgeschwindigkeit aus der Pipette lösten sich immer nur einzelne Tropfen definierten Volumens ab. Die Ablösebedingung für Einzeltropfen (ET) wird von Zogg [Zogg, 1993] angegeben.

$$D_{\text{ET}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot \gamma \cdot D_{\text{Pipette}}}{\rho_F \cdot g}} \quad \text{Gl. 4.3.1}$$

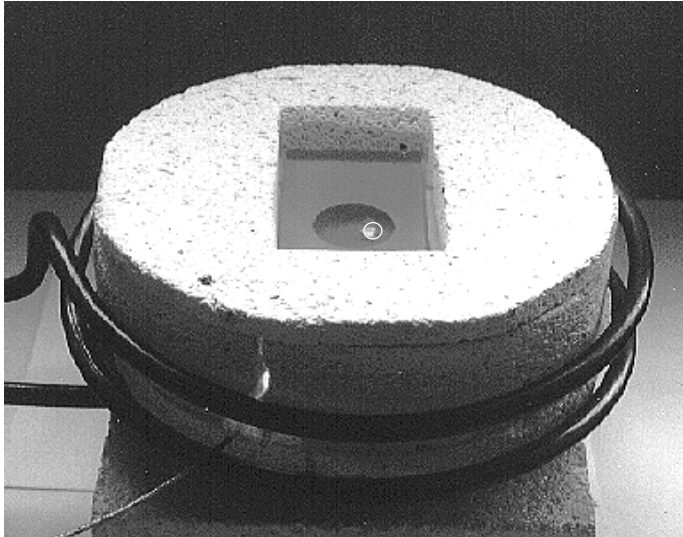
$$\text{Re} = \frac{c_F \cdot D_{\text{Pipette}} \cdot \rho_F}{\eta_F} \quad \text{und} \quad 1 < \text{Re} < 2 \quad \text{Gl. 4.3.2}$$

mit: D_{ET} Tropfendurchmesser
 D_{Pipette} Durchmesser der Pipette
 γ Oberflächenspannung
 ρ Dichte
 η dynamische Viskosität
 g Gravitationskonstante
 c Austrittsgeschwindigkeit

Mit den verwendeten Pipetten konnten einzelne Wassertropfen mit Volumina von 0,02 cm³ bis 0,09 cm³ reproduzierbar abgetropft werden. Wasser diente wegen seiner hohen Verdampfungsenthalpie und dementsprechend langen Verdampfungszeiten als "Modell"-Flüssigkeit. Um eine Erhitzung der Flüssigkeit in den Pipetten zu vermeiden, befanden sich diese nur während des Abtropfens

über der heißen Probenoberfläche. Der Einzeltropfen wurde nach Auftreffen auf der heißen Keramik durch eine flache Mulde bzw. eine dünne ringförmige Scheibe (dichte SiC-Keramik) bis zur vollständigen Verdampfung auf der Oberfläche gehalten. Letztere Variante ist wegen ihrer einfachen Handhabung vorzuziehen. Desweiteren ist die aufwendigere Formgebung der keramischen Grünkörper bzw. die zusätzliche Bearbeitung der gesinterten Keramiken zur Einbringung der Mulde hier nicht erforderlich. Durch vergleichende Messungen konnte gezeigt werden, daß die Gestaltungsweise der Tropfen-"Fixierung" keinen Einfluß auf das Tropfenverdampfungsverhalten hat.

In Bild 4.3.2 ist der Versuchsstand zur Einzeltropfenverdampfung unter Einsatzbedingungen bei einer Oberflächentemperatur von 950°C zu sehen.



*Bild: 4.3.2 Tropfenverdampfung von Wasser auf einer SiC-Keramik
(Oberflächentemperatur: 950°C)*

5 Ergebnisse

5.1 Bezeichnungen

5.1.1 SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe eigener Herstellung

Die SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe aus eigener Herstellung werden im weiteren folgendermaßen bezeichnet, die Kürzel beschreiben die jeweils verwendeten Herstellrouten: **-P** steht für das Platzhalterprinzip und **-S** für die Variation der Sinterparameter. Das nahezu dichte Referenzmaterial wird mit **-R** bezeichnet (Tabelle 5.1.1 und 5.1.2).

SiC-Werkstoffe eigener Herstellung	
SiC-R	dichtes Referenzmaterial
SiC-P 1	poröses SiC, Platzhalter: Ceridust 130
SiC-P 2	poröses SiC, Platzhalter: Wachs TP P 300
SiC-S	poröses SiC, Variation der Sinterparameter

Tabelle: 5.1.1 Bezeichnung der SiC-Werkstoffe eigener Herstellung

Al ₂ O ₃ -Werkstoffe eigener Herstellung	
Al ₂ O ₃ -R	dichtes Referenzmaterial
Al ₂ O ₃ -P 1	poröses Al ₂ O ₃ , Platzhalter: Graphit Typ A
Al ₂ O ₃ -P 2	poröses Al ₂ O ₃ , Platzhalter: Graphit Typ B
Al ₂ O ₃ -P 3	poröses Al ₂ O ₃ , Platzhalter: Graphit Typ C

Tabelle: 5.1.2 Bezeichnung der Al₂O₃-Werkstoffe eigener Herstellung

5.1.2 Kommerzielle SiC-Werkstoffe

Neben den SiC-Werkstoffen eigener Herstellung wurden auch kommerziell erhältliche poröse SiC-Keramiken (Kürzel **-K**) in die Untersuchungen mit einbezogen. Die ausgewählten kommerziellen SiC-Werkstoffe sind in Tabelle 5.1.3 aufgelistet.

Kommerzielle SiC-Werkstoffe		
weitere Bezeichnung	Hersteller, Produktname	Bemerkungen, P_{offen} und P_{gesamt}
SiC-K 1	Annawerk, AnnaNox CK	rekristallisiertes SiC (RSiC) 14,5% - 15,0%
SiC-K 2a	Schumacher, Schumalith 5	SiC mit silikatischer Bindephase 31,2% - 31,4%
SiC-K 2b	Schumacher, Schumalith 20	SiC mit silikatischer Bindephase 36,6% - 37,7%
SiC-K 2c	Schumacher, Schumalith 40	SiC mit silikatischer Bindephase 36,5% - 36,6%
SiC-K 2d	Schumacher, Schumalith 50	SiC mit silikatischer Bindephase 36,0% - 36,1%
SiC-K 3	FHG-IKTS, SiC-Schaumkeramik 100 ppi	SiC-Schaumkeramik, 100 ppi 80,0% - 89,6%

Tabelle: 5.1.3 Bezeichnung der kommerziellen SiC-Werkstoffe

Der Werkstoff SiC-K 1 ist ein rekristallisiertes SiC (RSiC) und wird als Brennhilfsmittel im Bereich des Porzellan-Schnellbrandes mit hoher thermischer und mechanischer Dauerbelastung eingesetzt.

Die Werkstoffe vom Typ SiC-K 2a...d dienen als Filtermaterialien für Gase und aggressive Flüssigkeiten bei Einsatztemperaturen bis zu 1000°C. Sie zeichnen sich, bei Variation der Porendurchmesser, durch eine nahezu gleiche Porosität aus und enthalten ca. 10 Masse-% silikatische Bindephase. Ihre theoretischen Dichten wurden pyknometrisch bestimmt und variierten von $\rho_{\text{th}} = 2,96$ bis $3,07 \text{ g/cm}^3$. Diese geringen Unterschiede dürften herstellbedingte Schwankungen sein.

Die Porengrößen von Schaumkeramiken werden in ppi (pores per inch) angegeben. Mit 10 bis 30 ppi werden offenporöse SiC-, Al_2O_3 - und ZrO_2 -Schaumkeramiken als Gießfilter im Eisen- und Nichteisenguß eingesetzt. Offenporöse Schaumkeramiken mit Zellenstrukturen von mehr als 100 ppi sind kommerziell nicht verfügbar. Die hier ausgewählte SiC-Schaumkeramik (SiC-K 3), mit 100 ppi, ist ein Entwicklungsprodukt.

5.2 Eigenschaftsspektrum der untersuchten Werkstoffe

5.2.1 Dichte und Porosität

Mit dem Platzhalterprinzip hergestellte poröse Werkstoffe

Mit dem Platzhalterprinzip konnten poröse SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe hergestellt werden. Dabei wurden Porositäten im Bereich von 5 bis 80% bei Al₂O₃-Werkstoffen und 5 bis 50% bei SiC-Werkstoffen eingestellt. Den Zusammenhang zwischen dem Platzhalter-Volumenanteil und der damit erzielten Gesamtporosität zeigt Bild 5.2.1.

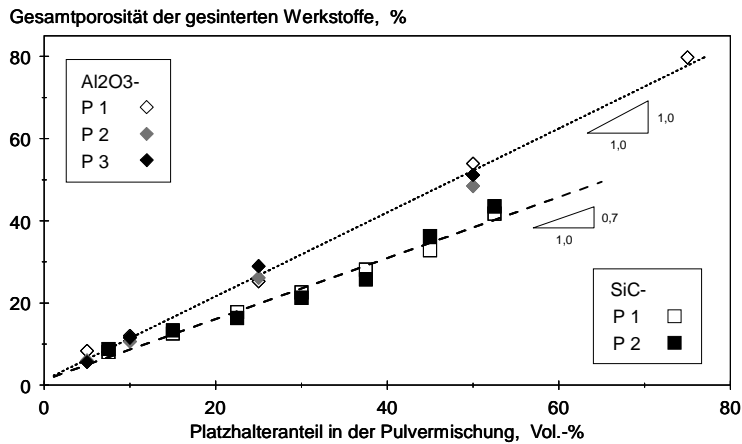


Bild: 5.2.1 Abhängigkeit der Gesamtporosität der gesinterten Werkstoffe vom Vol.-anteil des jeweiligen Platzhalters in der Pulvermischung

Für beide Werkstoffe (SiC und Al₂O₃) ergeben sich lineare Abhängigkeiten zwischen dem Platzhalteranteil (in Vol.-%) und der Gesamtporosität. Die daraus resultierenden Kennlinien sind unabhängig vom verwendeten Platzhalter. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß die Porenräume durch die Porenbildner (= Platzhalter) eingestellt werden können. Der hier nicht dargestellte Einfluß der Sinterparameter zeigt sich wie folgt: mit zunehmender Haltezeit bzw. bei höherer Sinter Temperatur wird, bei sonst gleichen Randbedingungen, die Porosität verringert, d.h. die Kennlinien werden flacher.

Herstellung poröser SiC-Werkstoffe durch Variation der Sinterparameter

Alle in dieser Arbeit verwendeten Grünkörper haben nach dem axialen Pressen mit 20 MPa Gründichten von 49 bis 51 %. Sintereffekte wurden erst ab 1700°C festgestellt. Bei der Sinterung oberhalb von 1750°C nimmt die Porosität linear mit zunehmender Sinter Temperatur ab. Ein für SiC-Werkstoffe typisches Dichtemaximum (= Porositätsminimum) wurde nicht festgestellt. Die Dichte der Grünkörper gibt die maximal erzielbare Porosität der gesinterten Werkstoffe vor. Bei 1750°C werden die Grünkörper nur angesintert, die Porosität ändert sich vom Grünkörper zum Sinterkörper nur um -3%.

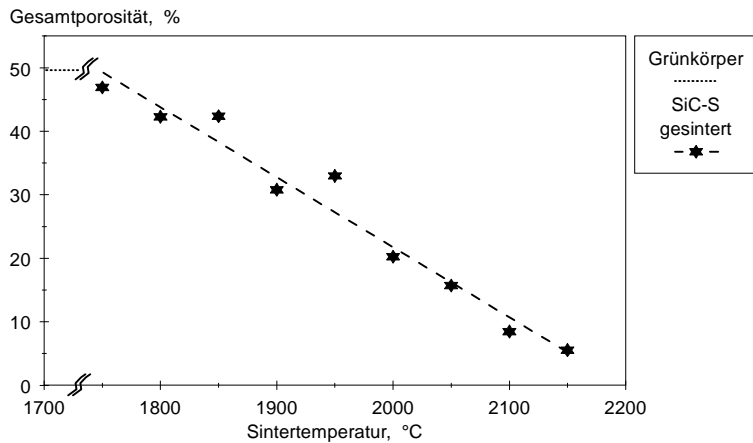


Bild: 5.2.2 Abhängigkeit der Gesamtporosität von der Sintertemperatur

Entwicklung der geschlossenen Porosität

Für SiC-Werkstoffe aus eigener Herstellung wurde der Verlauf der geschlossenen Porosität bei zunehmender Gesamtporosität untersucht. Der Kurvenverlauf und das Maximum der geschlossenen Porosität sind abhängig vom Werkstofftyp bzw. deren Porengrößen (vgl. nachfolgenden Abschnitt 5.2.2).

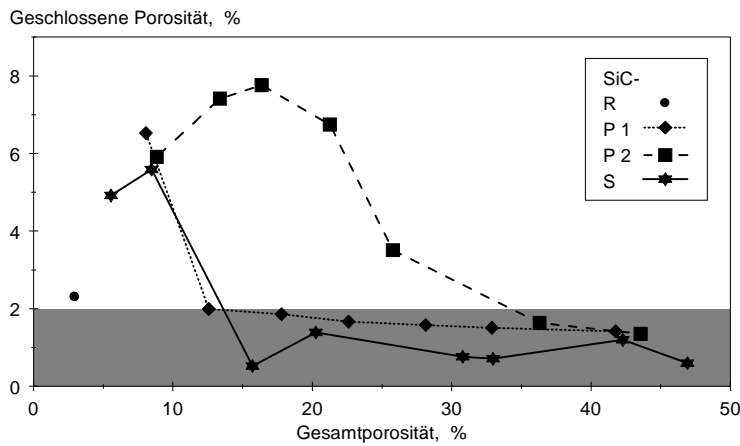


Bild: 5.2.3 Geschlossene Porosität der SiC-Werkstoffe, eigene Herstellung

Mit zunehmender Porengröße (maximal bei SiC-P 2) verbreitert sich das Maximum der geschlossenen Porosität und wird hin zu größeren Gesamtporositäten verschoben. Die Maxima der geschlossenen Porosität liegen bei den Werkstofftypen mit kleineren Porengrößen (SiC-P 1 und SiC-S) unterhalb von $P_{\text{gesamt}} = 10\%$. Die Lage der Maxima kann aber aufgrund fehlender Datenpunkte nicht mehr explizit bestimmt werden.

Die Werteschwankungen für geschlossene Porositäten kleiner $< 2\%$ (schraffierter Bereich) liegen in der Bandbreite der chargenabhängigen Porositätsunterschiede.

5.2.2 Porengrößenverteilung

Poröse SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffe aus eigener Herstellung

Die Porengrößenverteilungen wurden an ausgewählten porösen SiC und Al_2O_3 -Werkstoffen aus eigener Herstellung mittels der Quecksilber-Druckporosimetrie bestimmt.

Für poröse Al_2O_3 -Werkstoffe wird hier exemplarisch die für das Platzhalterprinzip typische Entwicklung der Gefüge bzw. der Porenradienverteilung dargestellt. Es wird dabei unterschieden zwischen der Variation des Platzhalters und des Platzhalteranteils. Der jeweils andere Parameter bleibt unverändert.

In Bild 5.2.4 wird eine Variation der Platzhalter bei konstantem Platzhalteranteil von 10 Vol.-% gezeigt. Mit zunehmender Platzhaltergrößen-Verteilung werden die Porenradien-Verteilungen hin zu größeren Werten verschoben. Die Verteilungen der Porenradien zeigen keine Bimodalität.

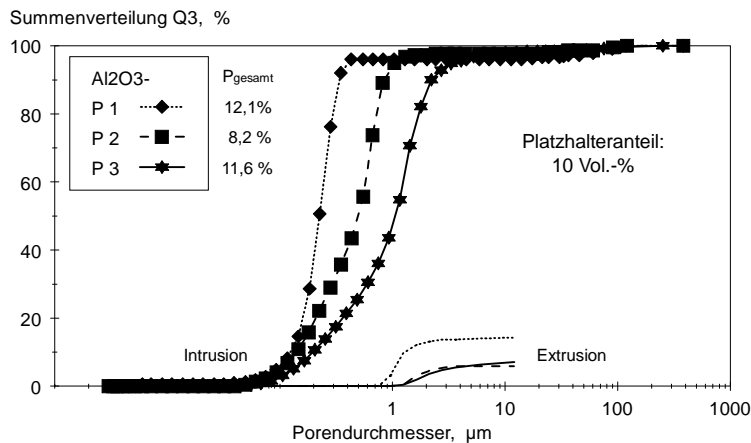


Bild: 5.2.4 Porenradienverteilungen poröser Al₂O₃-Werkstoffe, Variation des Platzhaltertyps

Die Messungen bestätigen die beim Platzhalterprinzip getroffene Annahme, daß die Porengröße durch die eingelagerten Platzhalter eingestellt werden kann. Notwendige Voraussetzung dafür war, daß die Porenbildner größer sind als die Teilchen des keramischen Matrixpulvers, welches die Platzhalter umgibt (vgl. Kapitel 3.1.3 und 4.1.2).

Die Extrusionskurven in Bild 5.2.4 (nur Linien, ohne Datenpunkte) zeigen, daß bei allen hier vorgestellten porösen Al₂O₃-Werkstoffen Flaschenhalssporen vorliegen. Die Extrusionskurven beschreiben die Volumenverteilung Q₃ der geleerten Flaschenhäse. Die Form der Flaschenhalssporen ist abhängig von der Porosität und der Platzhaltergröße und wird durch die Bilder 5.2.5 und 5.2.6 charakterisiert.

Mit steigender Porosität werden mehr Flaschenhäse bei der Extrusion geleert. Dieser Effekt tritt bei kleineren Platzhaltern noch stärker auf als bei großen. Beim feinporigen Werkstoff-Typ Al₂O₃-P 1 (mit P_{gesamt} = 54%) sind nahezu 80% des Porenvolumens Flaschenhäse, beim Typ Al₂O₃-P 3 (mit P_{gesamt} = 52%) sind es nur 35%.

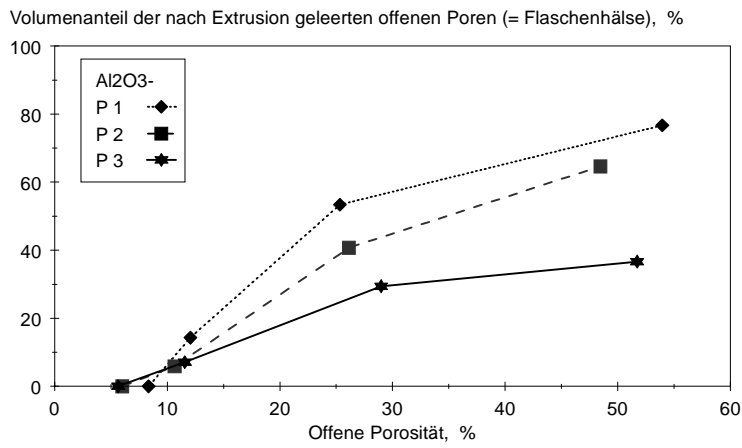


Bild: 5.2.5 Volumenanteil der nach der Extrusion geleerten Flaschenhalse

In der in Bild 5.2.4 gewählten Darstellungsweise (Porendurchmesser sind im logarithmischen Maßstab aufgetragen) sind die Extrusionskurven gegenüber den Intrusionskurven parallel hin zu größeren Durchmessern verschoben. Diese Verschiebung bedeutet, daß die Extrusionsdurchmesser um einen in erster Näherung konstanten Faktor größer sind als die Intrusionsdurchmesser.

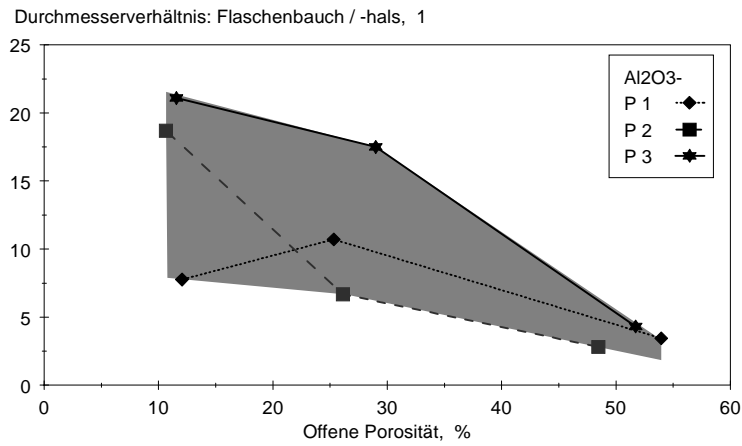


Bild: 5.2.6 Mittleres Durchmesser Verhältnis Flaschenbauch / -hals

In Bild 5.2.6 ist das Durchmesser Verhältnis $d_{\text{Extrusion}}$ zu $d_{\text{Intrusion}}$ dargestellt. Als relevante Durchmesser der Intrusions- und Extrusionskurven wurden deren d_{50} -Werte gewählt. In erster Näherung entspricht das im Bild 5.2.6 dargestellte Durchmesser Verhältnis dem Durchmesser Verhältnis von Flaschenbäuchen zu -hälsen und ist porositäts- und porengrößenabhängig.

Mit steigender Porosität nimmt das Durchmesser Verhältnis ab. Bei geringer offener Porosität (ca. 10%) liegen die Werte im Bereich von 7 bis 22, für hohe Porositäten von > 50% wird das Durchmesser Verhältnis reduziert auf Werte von 2 bis 5. Ein signifikanter Effekt der Platzhaltergröße war nicht auszumachen.

Die Variation des Platzhalervolumenanteils innerhalb eines Werkstofftyps (gleicher Platzhalter) beeinflusst zusätzlich die Porengrößenverteilung. Mit zunehmendem Volumenanteil verschiebt sich die gemessene Porengrößenverteilung in Bild 5.2.7 nach rechts, d.h. die Poreneintrittskanäle werden größer. Dies gilt ebenso für die hier nicht gezeigten Extrusionskurven.

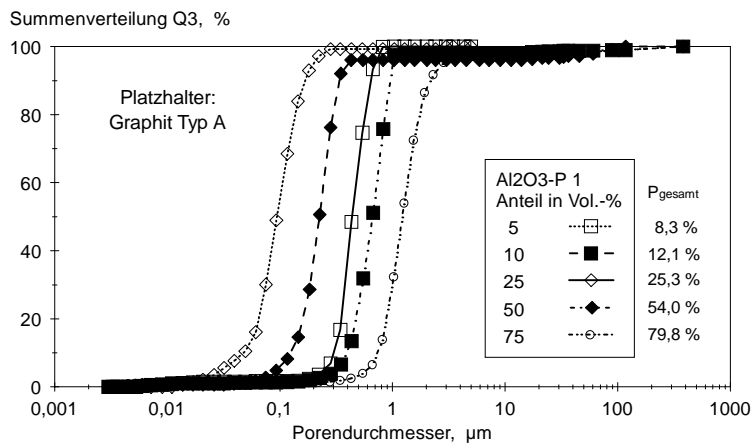


Bild: 5.2.7 Porenradienverteilungen poröser Al₂O₃-Werkstoffe, Variation des Platzhalervolumenanteils

Bei hohen Porositäten werden die Aneinanderlagerungen einzelner Poren immer wahrscheinlicher, so daß es zur Bildung eines komplexen offenen Porennetzwerkes kommt. Die in Bild 5.2.7 gezeigte charakteristische Entwicklung der Porenvergrößerung bei den porösen Al₂O₃-Werkstoffen finden sich ebenso bei den porösen SiC-Werkstoffen wieder.

Das Gesamtspektrum der Porengrößenvariationen der SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe aus eigener Herstellung wird in Bild 5.2.8 anhand eines charakteristischen Durchmessers zusammengefaßt. Es wurde dazu der d₉₀-Wert ausgewählt, da dieser maßgeblich für die Permeabilität der porösen Werkstoffe ist.

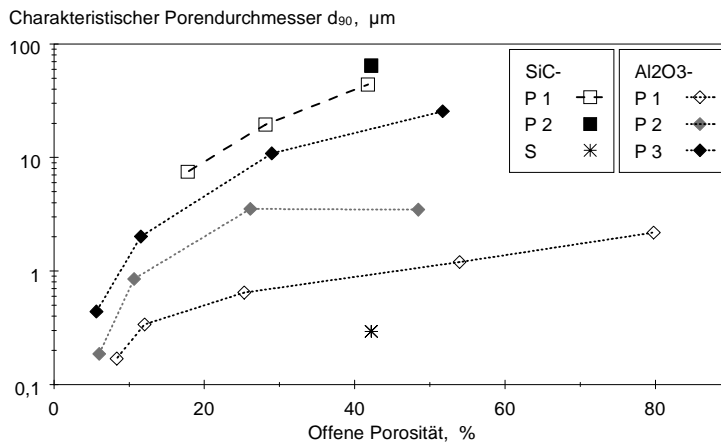


Bild: 5.2.8 Charakteristischer Porendurchmesser d₉₀ der porösen SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe aus eigener Herstellung

Mit zunehmender Porosität nimmt bei allen Werkstoff-Typen der charakteristische Porendurchmesser d₉₀ zu.

Bei den Al₂O₃-Werkstoffen wird ein Spektrum von 0,2 bis 25 µm abgedeckt, die Größenverhältnisse der d₉₀-Werte (bei jeweils gleicher Porosität) entsprechen in erster Näherung den Größenverhältnissen der als Platzhalter verwendeten Graphitpulvern.

Für die hier gezeigten SiC-Werkstoffe wird der Porendurchmesser d₉₀ in einem Bereich von 0,3 bis 60 µm variiert. Bei dem Werkstoff SiC-P 1, dessen Porenstruktur durch das Größenverhältnis zwischen dem Platzhalter und den agglomerierten SiC-Partikeln eingestellt wurde, zeigt sich ein steilerer Anstieg der Porendurchmesser (mit zunehmender Porosität) als bei den Al₂O₃-P Werkstoffen. Weiterhin fällt auf, daß die d₉₀-Werte der SiC-P 1 und SiC-P 2 Werkstoffe sich nur geringfügig unterscheiden obwohl die Teilchengrößen der beiden Platzhalter um den Faktor 10 auseinander liegen.

Durch die Variation der Sinterparameter (SiC-S) lassen sich auch bei sehr hohen Porositäten feinporöse Werkstoffe mit d₉₀ ≈ 0,3 µm herstellen.

Die mit der Quecksilber-Druckporosimetrie ermittelte offene Porosität stimmt bei allen untersuchten SiC- und Al₂O₃-Werkstoffen mit den Ergebnissen aus dem Wassereindringverfahren überein. Die Differenz zwischen beiden Meßverfahren beträgt maximal ±1% offene Porosität.

Kommerzielle poröse SiC-Werkstoffe

Für kommerzielle SiC-Werkstoffe liegen nur Herstellerangaben für Porengrößenverteilungen bzw. charakteristische Durchmesser vor. Diese können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie mit verschiedenen Meßverfahren bestimmt wurden. Die Werte der charakteristischen Porendurchmesser sind in Tabelle 5.2.4 unter Angabe des jeweiligen Meßverfahrens zusammengefaßt.

Charakteristische Porendurchmesser der kommerziellen SiC-Werkstoffe		
Bezeichnung	Porengröße	angewendetes Meßverfahren
SiC-K 1	d ₅₀ = 10 µm	Quecksilber-Druckporosimetrie
SiC-K 2a	d ₅₀ = 10 µm	Kapillar-Durchfluß-Porosimetrie
SiC-K 2b	d ₅₀ = 50 µm	Kapillar-Durchfluß-Porosimetrie
SiC-K 2c	d ₅₀ = 85 µm	Kapillar-Durchfluß-Porosimetrie
SiC-K 2d	d ₅₀ = 160 µm	Kapillar-Durchfluß-Porosimetrie
SiC-K 3	d ≈ 250 µm	Quantitative Gefügeanalyse: 100 ppi

Tabelle: 5.2.4 Bezeichnung der kommerziellen SiC-Werkstoffe

Die mittlere Porengröße der Schaumkeramik wurde aus der Definition der Zellengröße in ppi (pores per inch) berechnet.

5.2.3 Gefügevariationen

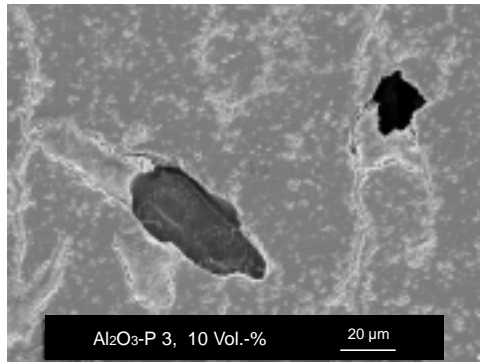
Die nachfolgenden Bilder 5.2.9 bis 5.2.12 zeigen die Gefüge der porösen SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffe. Aufgrund der Präparation sind die Poren teilweise mit Einbettmittel gefüllt.

Mit dem Platzhalterprinzip hergestellte poröse Werkstoffe

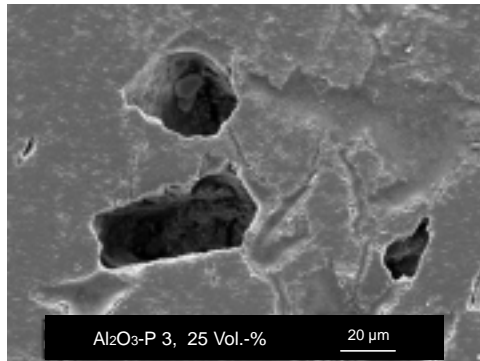
Das Bild 5.2.9 (Seite 74) zeigt für den Werkstoff Al_2O_3 -P 3 die Porositätsvariation bei gleichem Platzhalter, eingestellt durch verschiedene Volumenanteile des Platzhalters in der Pulvermischung. Man erkennt, daß die Poren in Form von "Flaschen" vorliegen. Die Größe der "Flaschenbäuche" wird direkt durch die Platzhaltergrößen-Verteilung bestimmt. Die Poren treten bei geringer Porosität noch isoliert auf. Mit zunehmender Porosität berühren sich mehrere dieser einzelnen Poren bzw. sind über enge "Flaschenhälse" miteinander verbunden. Bei Porositäten ab 25% ergibt sich eine vollständige Vernetzung der Poren. Daraus resultiert ein komplexes, offenporöses Netzwerk mit großen durchgängigen Poren. Die Gefügebildungen bestätigen in diesen Punkten die Ergebnisse der Quecksilber-Porosimetrie: die Flaschenhälse werden mit zunehmender Porosität erweitert, das Durchmesser Verhältnis Bauch zu Hals nimmt ab.

Die Gefügevariation durch Variation der Platzhalter bei gleichem Volumenanteil wird in Bild 5.2.10 (Seite 75) für die porösen Al_2O_3 -Werkstoffe (mit 10 Vol.-% Platzhalter) gezeigt. Es handelt sich hierbei um die selben Werkstoffe die in Bild 5.2.4 mit der Quecksilber-Porosimetrie charakterisiert wurden. Die Variation der Porengrößen ist anhand der Gefüge gut zu erkennen. Die Teilchengrößen-Verteilung der Platzhalter steht im direkten Zusammenhang zur Porengröße. Jedoch sind die mit der Porosimetrie gemessenen Porendurchmesser deutlich kleiner als die der im Gefüge vorliegenden Poren. Dieser Effekt beruht im wesentlichen darauf, daß mit der Porosimetrie nur die Flaschenhalsdurchmesser bestimmt werden können.

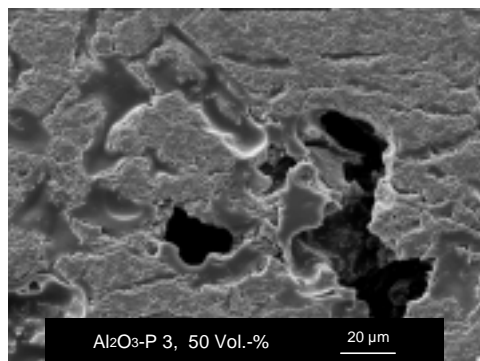
Bei den SiC-Werkstoffen wurde zusätzlich noch eine Variation der Durchmesser-Verhältnisse von Platzhaltern zur keramischen Matrix (agglomeriertes SiC-Pulver) durchgeführt. Damit kann die Porenstruktur zusätzlich verändert werden wie in Bild 5.2.11 (Seite 76) gezeigt wird. Verglichen werden hier die Werkstoffe vom Typ SiC-P 1 und SiC-P 2, der Platzhaltervolumenanteil an der Pulvermischung war mit 22 Vol.-% für beide identisch.



Gesamt-
porosität:
11,6 %

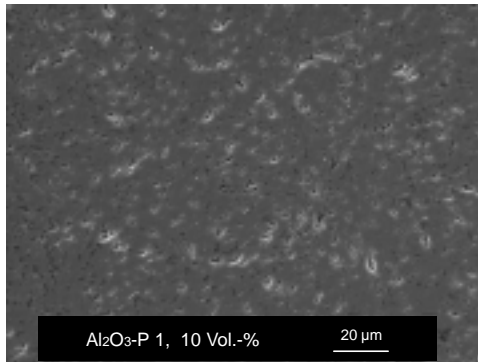


Gesamt-
porosität:
28,4 %

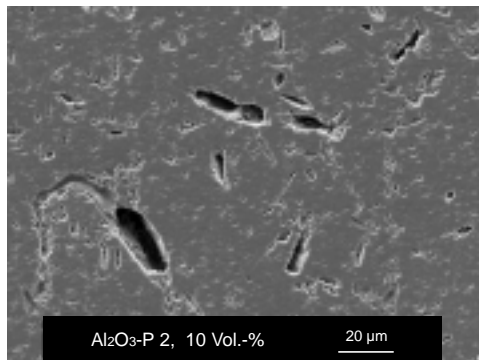


Gesamt-
porosität:
51,7 %

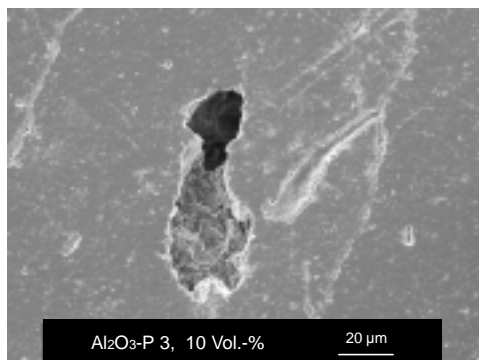
Bild: 5.2.9 Gefügevariation durch Veränderung des Platzhaltereinheitsanteils am Beispiel des porösen Werkstoffes Al₂O₃-P 3



Gesamt-
porosität:
12,1 %

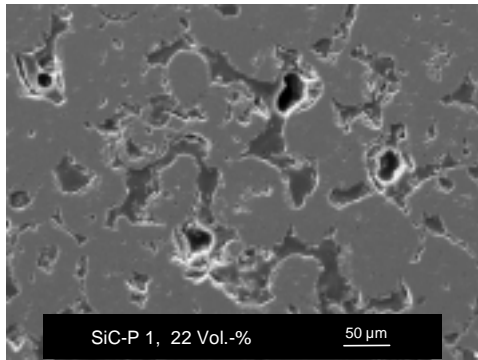


Gesamt-
porosität:
8,2 %

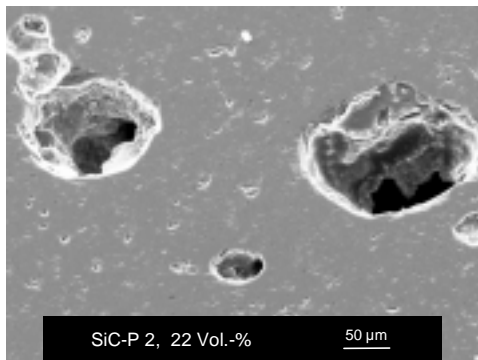


Gesamt-
porosität:
11,6 %

Bild: 5.2.10 Gefügevariation durch Einlagerung von Platzhaltern mit unterschiedlicher Teilchengröße am Beispiel der porösen Al₂O₃-P Werkstoffe mit 10 Vol.-% Platzhalter



Gesamt-
porosität:
17,8 %



Gesamt-
porosität:
16,4 %

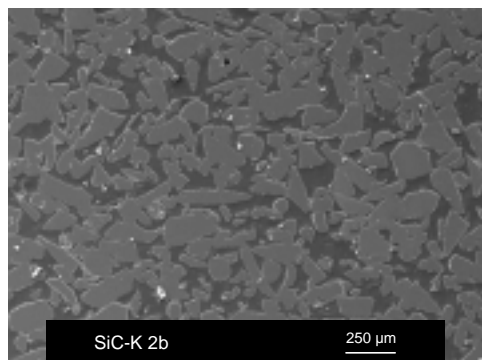
Bild: 5.2.11 Gefügevariation durch Einstellen der Größenverhältnisse zwischen dem Platzhalter und dem keramischem Matrixpulver am Beispiel der porösen SiC-P Werkstoffe (22 Vol.-% Platzhalter)

Bei dem Werkstoff SiC-P 1 wurden nur die Zwickel zwischen den SiC-Agglomeraten mit dem Platzhalter gefüllt und blieben als Porenraum erhalten. Die SiC-Agglomerate wurden bei der Formgebung kompaktiert und liegen nach der Sinterung als dichte Gefügebereiche vor. Analog zu den Al_2O_3 -Werkstoffen wurde bei dem Werkstoff SiC-P 2 der Platzhalter abgeformt. Aufgrund der regelmäßigen sphärischen Form des Platzhalter-Pulvers sind auch die Poren im gesinterten Gefüge kugelförmig.

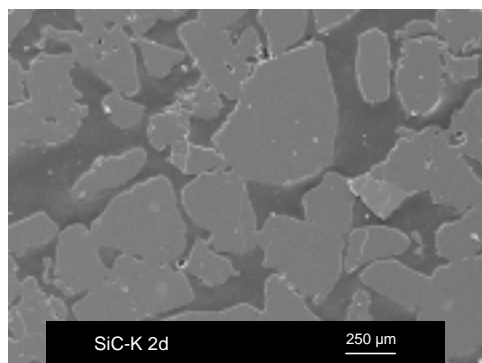
Mit zunehmendem Platzhalteranteil ist die Gefügeentwicklung beider SiC-P Werkstoffe mit der der Al_2O_3 -P Werkstoffe vergleichbar: es kommt mit erhöhtem Platzhaltervolumenanteil zur Porenvernetzung und zur Aufweitung der effektiven Porendurchmesser.

Kommerzielle SiC-K 2 Werkstoffe

Bei diesem kommerziellen Werkstofftyp (SiC-K 2a...d) werden die Porenstrukturen nur durch Variationen der Teilchenschüttung eingestellt. Die jeweilige Porengröße ergibt sich aus den Lückenvolumina der Schüttung verschieden großer SiC-Teilchen. Die Teilchen werden an ihren Kontaktstellen mit Hilfe der silikatischen Bindephase zusammengesintert. Sind die verschieden großen SiC-Partikel geometrisch ähnlich und die Schüttdichten gleich, bleibt die Porosität der gesinterten Werkstoffe konstant. Die Poren sind in Bild 5.1.12 vollständig mit Einbettmittel gefüllt.



Gesamt-
porosität:
37,7 %



Gesamt-
porosität:
36,1 %

Bild: 5.2.12 Gefügevariationen des kommerziellen Werkstoffes SiC-K 2, eingestellt durch die Schüttung verschieden großer SiC-Teilchen

Die mit der Kapillar-Durchflußporosimetrie bestimmten mittleren Porendurchmesser (gemäß den Herstellerangaben in Tabelle 5.2.4) liegen in der gleichen Größenordnung wie die Porendurchmesser in den hier gezeigten Gefügeanschliffen.

5.2.4 Permeabilität

Für das gesamte Spektrum der untersuchten SiC-Werkstoffe sind die gemessenen Permeabilitäten porositätsabhängig in Bild 5.2.13 zusammengefaßt.

Für offene Porositäten < 8% weisen die SiC-Werkstoffe nur Sackporen auf, die nicht durchströmt werden können. Die Werkstoffe sind quasi gasdicht. Die gemessenen Permeabilitäten kleiner 10^{-16} m^2 (schraffierter Bereich) liegen an der untere Auflösungsgrenze der Meßapparatur und resultieren aus dem kleinsten meßbaren Volumenstrom bzw. aus den Leckagen an Dichtungen.

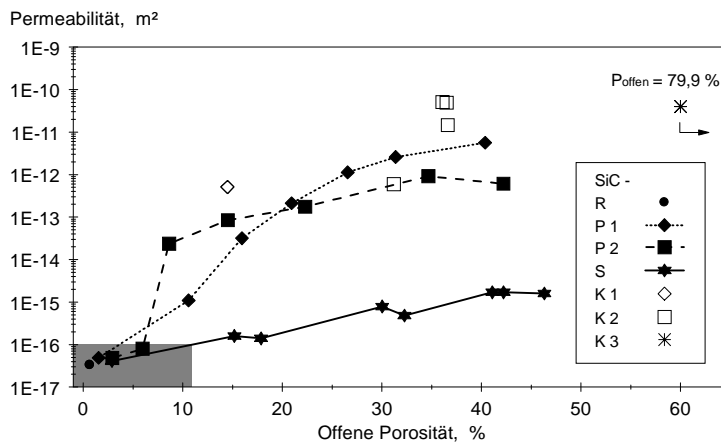


Bild: 5.2.13 Abhängigkeit der gemessenen Permeabilität von der offenen Porosität, gesamtes SiC-Werkstoffspektrum

Im Porositätsbereich von 8 bis 15% ist die Permeabilität nicht durch die offene Porosität sondern durch den Durchmesser der ersten durchströmbaren Durchgangspore bestimmt. Oberhalb von 15% offener Porosität beeinflusst die offene Porenstruktur die Permeabilität. Insgesamt konnte die Permeabilität mit den zur Verfügung stehenden porösen SiC-Werkstoffen über sechs Größenordnungen variiert werden. Mit dem Werkstoff SiC-K 2d und der Schaumkeramik SiC-K 3

wurden die maximalen Permeabilitäten von $\approx 10^{-10} \text{ m}^2$ erreicht. Diese Werte liegen an der oberen Grenze der Meßapparatur und zeigen, daß sehr hohe Permeabilitäten nicht nur bei Schaumkeramiken sondern auch mit SiC-Werkstoffen mit Porositäten von 35 bis 40% erzielt werden können.

5.2.5 Spezifische Oberfläche

Zur Charakterisierung der porösen SiC-Werkstoffe wurde die volumenspezifische Oberfläche aus der mit BET gemessenen massenspezifischen Oberfläche und der Rohdichte berechnet. Damit können poröse Werkstoffe des gleichen Bauteilvolumens direkt miteinander verglichen werden. In Bild 5.2.14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Die feinporösen Werkstoffe vom Typ SiC-S zeigen die höchsten volumenspezifischen Oberflächen S_v , deren Werte liegen alle oberhalb von $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Bei maximaler Porosität liegt die massenspezifische Oberfläche dieses Werkstoffes ($7,1 \text{ m}^2/\text{g}$) um ca. 50% unter der des SiC-Ausgangspulvers mit $15,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Werkstoff wurde nur angesintert und wies eine Sinterschwindung von 3% auf. Das heißt, daß der Werkstoff nahezu die gleiche Porenstruktur aufweisen muß wie der Grünkörper.

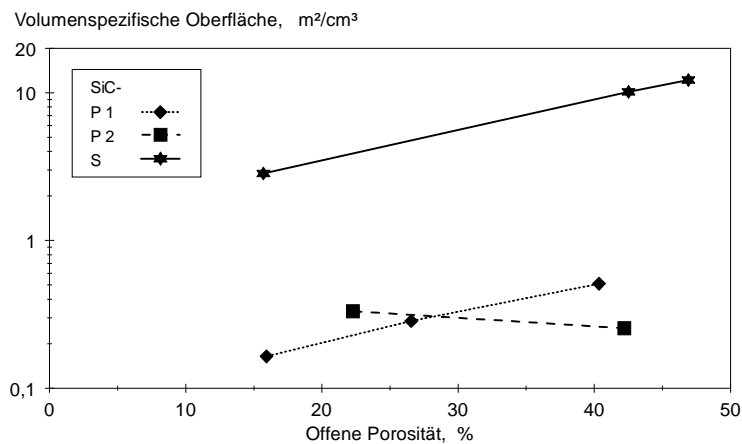


Bild: 5.2.14 Volumenspezifische Oberfläche der porösen SiC-Werkstoffe

Der Typ SiC-P 2, der sich auch bei geringen Porositäten durch kugelförmige Einzelporen auszeichnet, erreicht bei ca. 22% offener Porosität bereits ein Maximum der volumenspezifischen Oberfläche. Einzelne offene Poren lagern

sich zu größeren Porenclustern / Makroporen aneinander. Deren effektiver Durchmesser ist viel größer als der Durchmesser der einzelnen Poren, wodurch sich die volumenspezifische Oberfläche verringert. Bei den anderen SiC-Werkstoff-Typen (SiC-P 1 bzw. SiC-S) wurden die Maximalwerte der volumenspezifischen Oberfläche bei jeweils höchster Porosität erreicht. Hier werden durch die Porennetzwerkbildung bei hoher Porosität noch keine Porencluster / Makroporen gebildet.

5.2.6 Elastische Eigenschaften

Zum Elastizitätsmodul und vor allem zur Querkontraktionszahl poröser SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffe existieren für Porositäten größer 15% nur wenige gemessene Daten. An den Al_2O_3 - und SiC-Werkstoffen wurden beide elastischen Kenngrößen gemessen. Die Ergebnisse sind in den Bildern 5.2.15 und 5.2.16 gezeigt.

Der Elastizitätsmodul nimmt mit zunehmender Porosität stark ab. Dieser Abfall kann für alle Al_2O_3 - und SiC-Werkstoffe mit Exponentialfunktionen beschrieben werden. Bei den Al_2O_3 -Werkstoffen ist kein Effekt der Porenstruktur auf den Elastizitätsmodul, aufgrund der nur wenigen Meßpunkte, zu erkennen.

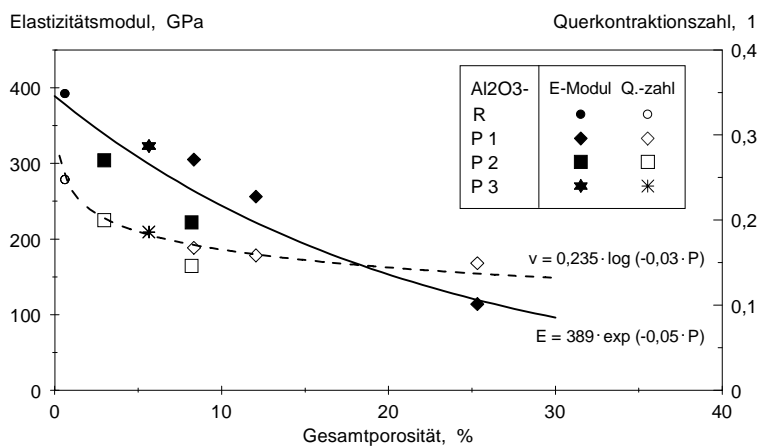


Bild: 5.2.15 Elastische Eigenschaften der porösen Al_2O_3 -Werkstoffe

Die Werte der Querkontraktionszahl fallen bei den Al_2O_3 -Werkstoffen für Porositäten von 0 bis 15% zuerst deutlich ab und streben danach gegen einen Grenzwert von $\nu = 0,1$ bis $0,15$. Dieser Verlauf ist unabhängig vom Werkstofftyp

und kann mit einer logarithmischen Gesetzmäßigkeit beschrieben werden. Für hohe Porositäten liegt allerdings auch hier nur ein Meßpunkt vor.

Bei den SiC-Werkstoffen zeigt sich ein signifikanter Porengrößeneffekt für den Elastizitätsmodul. Bei gleicher Porosität weisen die SiC-Werkstofftypen mit größeren Poren einen höheren Elastizitätsmodul auf als feinporige Typen. Auch für die maximalen Porositäten von ca. 50% ist dieser Porengrößeneinfluß gültig. Auch beim Porositätseinfluß auf die Querkontraktionszahl ergeben sich für die Al₂O₃- und SiC-Werkstoffe unterschiedliche Ergebnisse. Für Porositäten im Bereich von 3 bis 54% zeigen die porösen SiC-Werkstoffe bei der Querkontraktionszahl keinen signifikanten Porositäts- oder Porengrößeneffekt. Die über den gesamten Porositätsbereich gemittelte Querkontraktionszahl für SiC wurde mit $\nu = 0,159$ bestimmt.

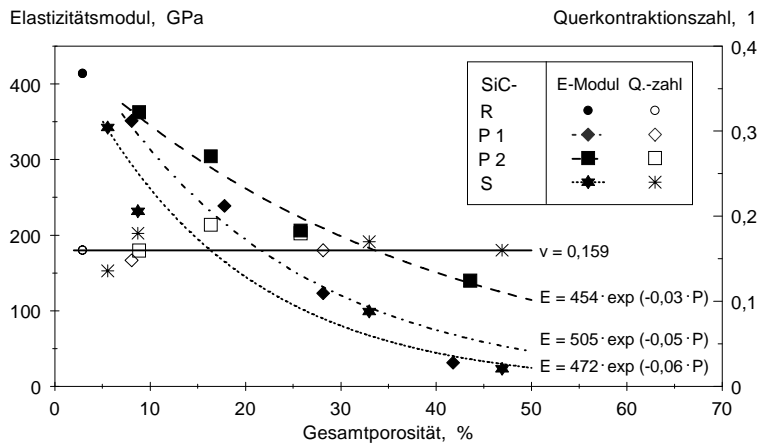


Bild: 5.2.16 Elastische Eigenschaften der porösen SiC-Werkstoffe

5.2.7 Festigkeit

Die Festigkeiten der porösen SiC-Werkstoffe (Probenradius: 17,2 bis 20,8 mm, Probenhöhe: 3,45 bis 3,65 mm) wurden mit dem Doppelring-Biegeversuch (Auflagergeometrie: $R_1 = 6$ mm, $R_2 = 12$ mm) ermittelt. Die zur Berechnung der Spannungen notwendige Querkontraktionszahl ($\nu = 0,159$) für die SiC-Werkstoffe ist konstant (vgl. Bild 5.2.16).

Die Festigkeiten werden mit Hilfe der Maximum-Likelihood Methode als Weibullverteilungen ausgewertet. Dabei muß angemerkt werden, daß pro Werkstoff-Charge nur 5 Proben anstatt der in der DIN-Norm [DIN 51110-3, 1991] geforderten 30 Proben zur Verfügung standen. Die mit jeweils aus nur fünf Proben berechneten Weibullparameter m liegen im Bereich von $m = 8,5$ bis $14,1$. Aufgrund der geringen Probenzahl sind die 90% Vertrauensintervalle mit $0,44 \cdot m$ bis $1,34 \cdot m$ sehr breit und überlappen sich. Für den Werkstoff SiC-P 1 mit der Porosität von 17,8% ergab sich ein Extremwert für den Weibullparameter mit $m = 62$. Zusammenfassend kann der Weibullparameter m nicht mit der Porosität oder der Porengröße korreliert werden.

Bild 5.2.17 zeigt als Weibullverteilungen den Porositätseinfluß auf die Festigkeiten der Werkstoffe vom Typ SiC-P 1 verglichen mit dem dichten SiC-R; die jeweils berechneten m -Werte sind angegeben. Mit zunehmender Porosität nehmen die Festigkeiten deutlich ab.

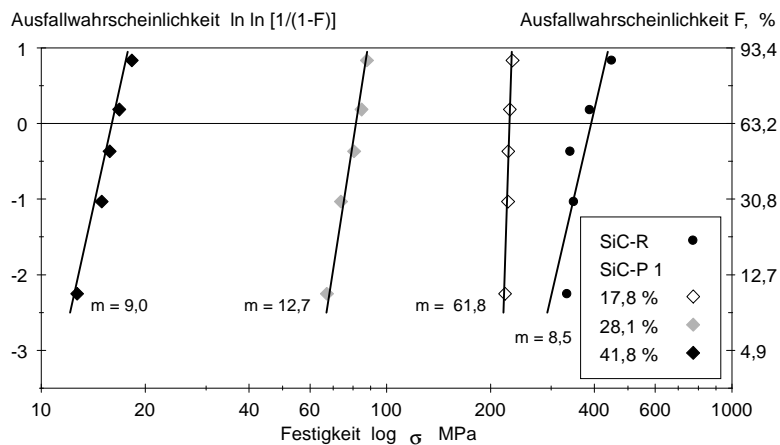


Bild: 5.2.17 Festigkeitenverteilungen als Weibulldiagramm der Werkstoffe vom Typ SiC-R und SiC-P 1

Dieser Festigkeitsabfall ist zusätzlich noch abhängig von der Porenstruktur. In Bild 5.2.18 ist der zweite Weibullparameter σ_0 für alle untersuchten SiC-Werkstoffe porositätsabhängig zusammengefaßt. Vergleicht man die SiC-P Werkstoffe mit dem Typ SiC-S fällt auf, daß letzterer über den gesamten Porositätsbereich höhere Festigkeiten aufweist. Dies ist auf die geringe Porengröße dieses Werkstoffes zurückzuführen.

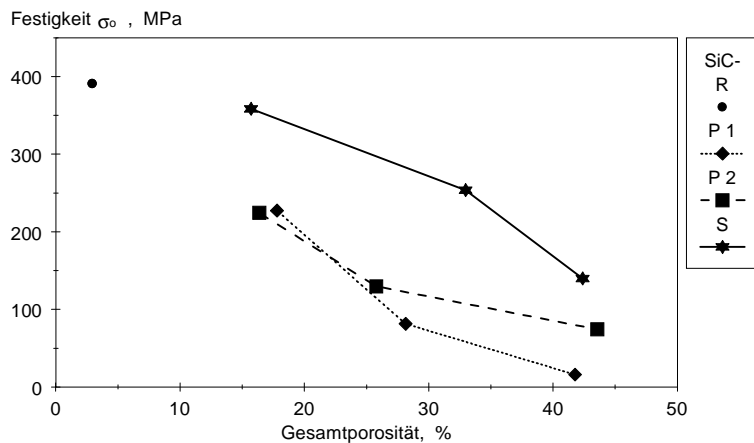


Bild: 5.2.18 Festigkeiten der porösen SiC-Werkstoffe aus eigener Herstellung (dargestellt als Weibullparameter σ_0)

Die Festigkeiten der SiC-P 1 Werkstoffe sind, trotz kleinerer Porengrößen (gemessen mit der Quecksilber- porosimetrie), ab 25% Porosität geringer als die des Typs SiC-P 2 (mit den großen sphärischen Poren). Hier scheint die Porenform das versagensrelevante Kriterium zu sein. Die sphärischen Poren mit einem großen Krümmungsradius sind im Hinblick auf die Festigkeit günstiger als die Poren in Zwickelform mit mehreren engen Krümmungsradien.

5.2.8 Thermische Ausdehnung

Für SiC-Werkstoffe wurden für eine gleichzeitige Variation von Porosität und Porengrößen (bei nahezu gleicher Porosität) die relativen Längenänderungen experimentell bestimmt (Bild 5.2.19).

Bei den relativen Längenänderungen waren keinerlei signifikante Effekte beider Einflußparameter Porosität und Porengröße feststellbar. Die geringfügigen Abweichungen innerhalb der Meßwerte sind auf apparative Streuungen zurückzuführen. Streuungen in dieser Größenordnung ergeben sich bereits bei mehreren Wiederholungsmessungen an einer Probe.

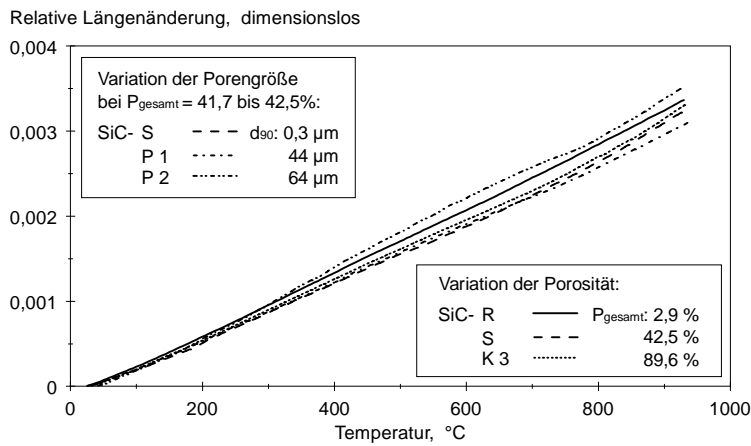


Bild: 5.2.19 Relative Längenänderung poröser SiC-Werkstoffe, bei Variation der Porosität bzw. der Porengröße

Der gemittelte lineare physikalische Ausdehnungskoeffizient wurde aus den relativen Längenänderungen berechnet und kann für SiC-Werkstoffe als Polynom zweiter Ordnung angegeben werden:

$$\alpha(T) = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2 \quad \text{Gl. 5.2.1}$$

mit: T in °C
 $C_0 = 3,59 \cdot 10^{-6}$ in $1/^\circ\text{C}$
 $C_1 = 1,59 \cdot 10^{-10}$ in $1/^\circ\text{C}^2$
 $C_2 = 6,66 \cdot 10^{-15}$ in $1/^\circ\text{C}^3$

im Temperaturbereich $T = 50$ bis 975°C

5.2.9 Oxidationsverhalten von SiC

Der dichte SiC-Werkstoff (SiC-R) und drei SiC-Qualitäten eigener Herstellung mit 40 bis 42% Gesamtporosität wurden bei 900°C und 1100°C jeweils 375 Stunden an Luft oxidiert. Bei diesen thermodynamischen Randbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) findet passive Oxidation statt.

Die Ergebnisse, dargestellt als flächenbezogene Massenzunahmen, sind in der Tabelle 5.2.4 gezeigt. Bei diesen Temperaturen tritt bei allen Proben eine Massenzunahme auf, die mit zunehmender Temperatur jeweils ansteigt. Die

auf die geometrischen Probenoberflächen bezogenen Massenzunahmen weichen, je nach Temperatur, um zwei bzw. drei Größenordnungen voneinander ab. Zur allgemeinen Beschreibung des Oxidationsverhaltens von porösen SiC-Werkstoffen ist diese Größe nicht geeignet. Geht man davon aus, daß die Werkstoffe an ihrer gesamten inneren (spezifischen) Oberfläche oxidieren, erscheint die auf BET-Oberfläche bezogene Massenzunahme als Kenngröße sinnvoll.

Massenzunahme bei Oxidation an Luft nach 375 h			
Temperatur	Werkstoff, offene Porosität	Massenzunahme, g/cm ²	
		geom. Oberfläche	spez. Oberfläche
900°C	SiC-R, 0,6 %	2,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁶
	SiC-P 1, 40,4 %	46·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁶
	SiC-P 2, 42,2 %	34·10 ⁻⁴	5,6·10 ⁻⁶
	SiC-S, 42,2 %	640·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁶
1100°C	SiC-R, 0,6 %	3,5·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁶
	SiC-P 1, 40,4 %	135·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻⁶
	SiC-P 2, 42,2 %	173·10 ⁻⁴	19,1·10 ⁻⁶
	SiC-S, 42,2 %	4080·10 ⁻⁴	9,5·10 ⁻⁶

Tabelle: 5.2.4 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 900°C und 1100°C

Die Ergebnisse in Tabelle 5.2.4 zeigen, daß die auf die BET-Oberfläche bezogenen Massenzunahmen aller Proben für gleiche Oxidationstemperaturen innerhalb einer Größenordnung liegen. Die Schwankungen innerhalb einer Größenordnung können auf Meßungenauigkeiten und Meßfehler bei der Bestimmung der geringen Massenzunahmen und der zum Teil sehr kleinen BET-Oberflächen zurückgeführt werden. Mit den so berechneten BET-Oberflächen bezogenen Massenzunahmen kann das Oxidationsverhalten der porösen SiC-Werkstoffe beschrieben werden.

Die aus der BET-Oberfläche, den absoluten Massenzunahmen und der Oxidationszeit berechneten parabolischen Oxidationsraten sind in Bild 5.2.20 dargestellt. Es ist kein signifikanter Einfluß der Werkstoffchargen erkennbar obwohl diese in ihrer Porenstruktur und auch der Porosität total unterschiedlich sind. Die Werte der Oxidationsrate $K(T)$ liegen innerhalb des aus der Literatur bekannten Feldes für temperaturabhängige Oxidationsraten von SiC an Luft.

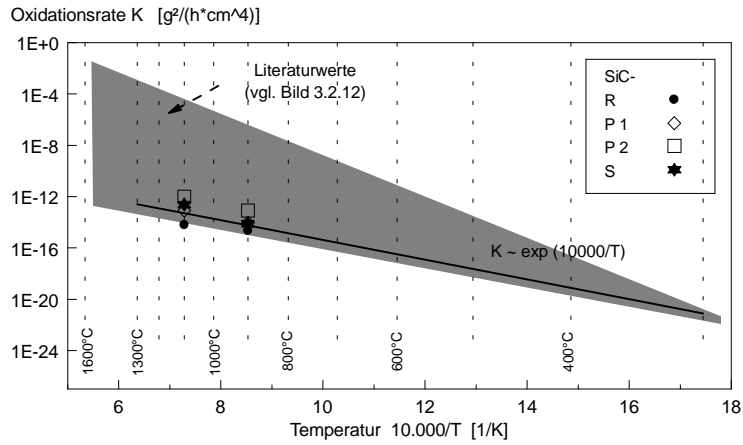


Bild 5.2.20 Berechnete Oxidationsraten der porösen SiC-Werkstoffe

Für Temperaturen T von 300 bis 1300°C wurden die Oxidationsraten aus den eigenen Messungen bei 900°C und 1100°C mit einer exponentiellen Gesetzmäßigkeit approximiert:

$$K(T) = C_0 \cdot \exp \left[C_1 \cdot \frac{10000}{T + 273^\circ\text{C}} \right] \quad \text{Gl. 5.2.2}$$

mit: T in °C
 $C_0 = 1,9 \cdot 10^{-8}$, in °C
 $C_1 = -1,766477$, in g²/(h·cm⁴)

5.3 Einzeltropfenverdampfungsverhalten

5.3.1 Tropfenverdampfungskurven

Dichte SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe

Für die dichten SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe sind in Bild 5.3.1 die Tropfenverdampfungskurven gezeigt. Die charakteristischen Siedebereiche sind mit den Ziffern 1 bis 4 gekennzeichnet.

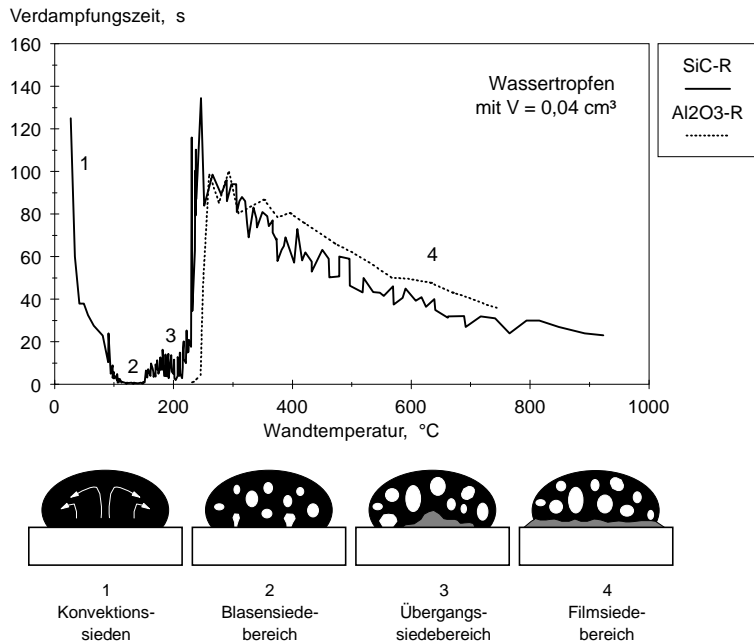


Bild: 5.3.1 Tropfenverdampfungsverhalten auf dichten SiC- und Al₂O₃-Keramiken, Siedebereiche

Der Konvektionssiedebereich (1), nur für SiC dargestellt, beginnt streng genommen erst oberhalb der Siedetemperatur T_S (für Wasser: $T_S = 100^\circ\text{C}$). In Bild 5.3.1 wurden zusätzlich für Temperaturen kleiner als T_S die gemessenen Verdampfungszeiten eingetragen. Der Blasensiedebereich (2) ist gekennzeichnet durch Verdampfungszeiten kleiner 1 sec und erstreckt sich für SiC über einen Temperaturbereich von 110 bis 150°C. Danach schließt sich der

Übergangsbereich (3) an. Dieser erstreckt sich für SiC über fast 100 K. In diesem Temperaturintervall gibt es keine eindeutige Korrelation zwischen Verdampfungszeit und der Oberflächentemperatur. Die Leidenfrosttemperatur ist gekennzeichnet durch einen starken Anstieg der Verdampfungszeiten (um ca. 100 s) für Temperaturen oberhalb von $T = 200^\circ\text{C}$. Die Leidenfrosttemperatur von SiC liegt 25 K unter der von Al_2O_3 . Im Filmsiedebereich (4) sinkt die Verdampfungszeit mit steigender Oberflächentemperatur ab. Die Verdampfungszeiten auf SiC und Al_2O_3 unterscheiden sich bis $T = 350^\circ\text{C}$ nur geringfügig, danach liegen die von Al_2O_3 ca. 10 K über denen von SiC.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die werkstofflichen Einflußgrößen auf das Verdampfungsverhalten am Beispiel von porösen SiC-Keramiken aufgezeigt. Diese Ergebnisse konnten durch Tropfenverdampfungsversuche auf porösen Al_2O_3 -Keramiken bestätigt werden.

In Bild 5.3.1 ist die Leidenfrosttemperatur sofort ersichtlich. Die Nukiyama-temperatur, bei der die geringste Verdampfungszeit gemessen wurde, ist in dieser Darstellung nicht eindeutig zu erkennen. Im Bild 5.3.2 wird deshalb die über die gesamte Verdampfungszeit gemittelte Verdampfungsrate $\dot{V} = (V_0 / \tau)$ eingeführt.

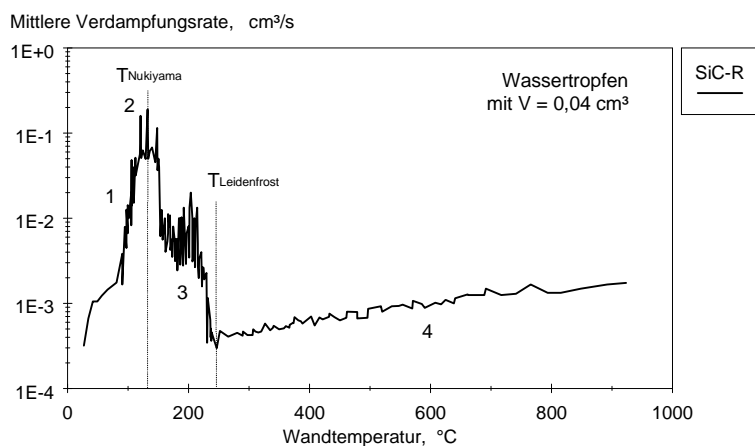


Bild: 5.3.2 Mittlere Verdampfungsrate bei der Tropfenverdampfung

In dieser Darstellungsweise sind nun für SiC die beiden charakteristischen Temperaturen sowie die einzelnen Siedebereiche gut zu erkennen.

Einfluß der Porosität

Mit steigender Porosität wird die Leidenfrosttemperatur erhöht. Die im Blasen-siedebereich erzielten maximalen Verdampfungsraten bleiben bei porösen Werkstoffen (vom selben Typ) über einen, sich mit zunehmender Porosität verbreiternden, Temperaturbereich ΔT unverändert. Dieses Temperaturintervall wird daher als Nukiyama-Siedebereich poröser Werkstoffe bezeichnet.

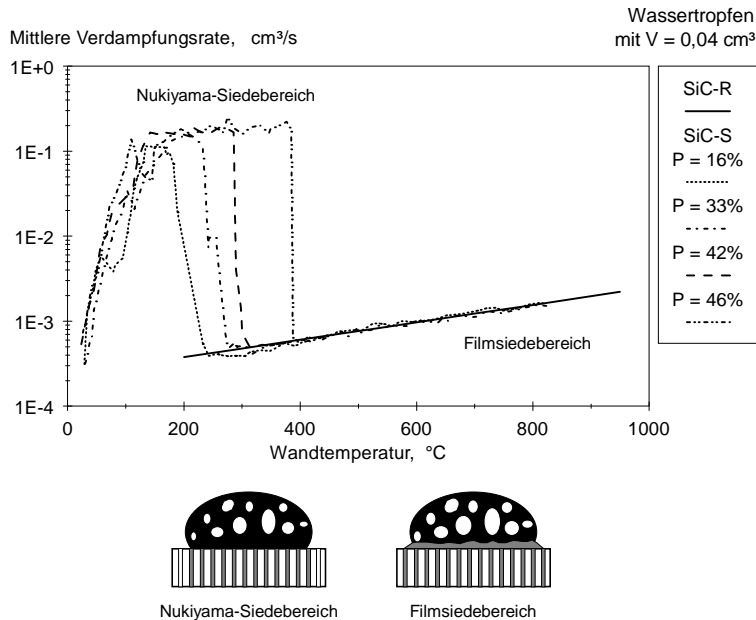


Bild: 5.3.3 Einfluß der offenen Porosität auf das Tropfenverdampfungsverhalten am Beispiel des Werkstoffs SiC-S

Im Nukiyama-Siedebereich kann ausreichend Dampf in den porösen Werkstoff abgeführt werden, so daß der Tropfen im direkten Kontakt mit der Werkstoffoberfläche steht. Daraus resultiert ein hoher Wärmeübergang. Oberhalb der Leidenfrosttemperatur entsteht unterhalb des Tropfens mehr Dampf als durch die Poren in den Werkstoff abgeführt werden kann und es kommt zur Bildung eines stabilen Dampfpolsters. Dieses Dampfpolster verringert den Wärmeübergang drastisch. Um diesen Effekt zu vermeiden, müßte auch bei hohen Temperaturen mehr Dampf abgeführt werden können.

Die Filmsiedelinie (die Verdampfungszeiten bzw. -raten) der porösen Werkstoffe ist identisch mit der des dichten Werkstoffes (SiC-R).

Einfluß der Porengrößen

Bei gleicher Porosität kann die Dampfabfuhr in den Werkstoff nur durch Vergrößerung der Porendurchmesser gesteigert werden. Der Einfluß der Porengrößen (bei nahezu gleicher Porosität) auf das Tropfenverdampfungsverhalten wird anhand des kommerziellen Werkstofftyps SiC-K 2 gezeigt.

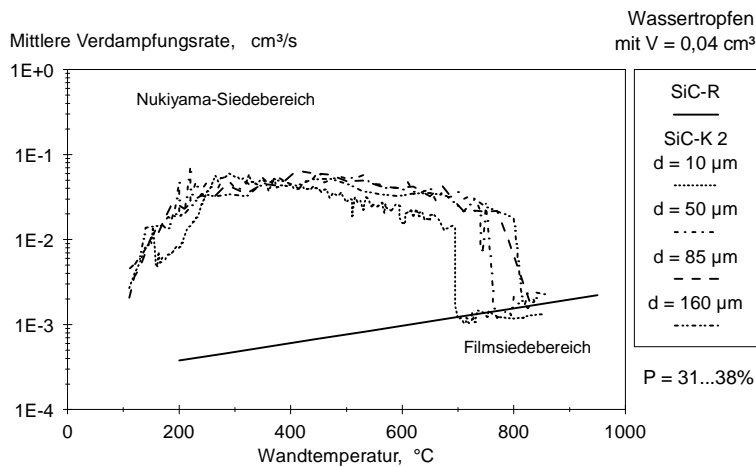


Bild: 5.3.4 Einfluß der Porengröße auf das Tropfenverdampfungsverhalten (bei gleicher offener Porosität) für den Werkstoff SiC-K 2

Die Leidenfrosttemperatur kann anfänglich mit Zunahme des mittleren Porendurchmessers erhöht werden. Die Werkstoffe mit einem mittleren Porendurchmesser von $85 \mu\text{m}$ bzw. $160 \mu\text{m}$ erreichen mit zunehmender Temperatur bei ca. 200°C ein Maximum der Verdampfungsrate und weisen bei höheren Temperaturen keinen signifikanten Unterschied mehr in ihrem Tropfenverdampfungsverhalten auf. Erst oberhalb der jeweiligen Leidenfrosttemperaturen (im Filmsiedebereich!) sinken die Verdampfungsraten um etwa eine Größenordnung ab.

Es fällt weiterhin auf, daß bei allen Werkstoffen vom Typ SiC-K 2 (offene Porosität: 31 bis 37%) die Leidenfrosttemperatur deutlich höher liegt, als die der SiC-Werkstoffe vom Typ SiC-S mit 44% bzw. 47% offener Porosität (vgl. Bild 5.3.3).

Einfluß der Permeabilität

Die bisherigen Ergebnisse der Tropfenverdampfung auf porösen Werkstoffen zeigen, daß mit einer Erhöhung der Dampfabfuhr in die poröse Struktur die Leidenfrosttemperatur weiter erhöht werden kann. Der strukturelle Parameter zur Beschreibung der Durchströmbarkeit poröser Werkstoffe ist die Permeabilität. Diese wird von der Porosität und der Porengrößenverteilung bestimmt. Bild 5.3.5 zeigt eine Werkstoffvariation mit zunehmender Permeabilität (und gleichzeitig abnehmender Porosität).

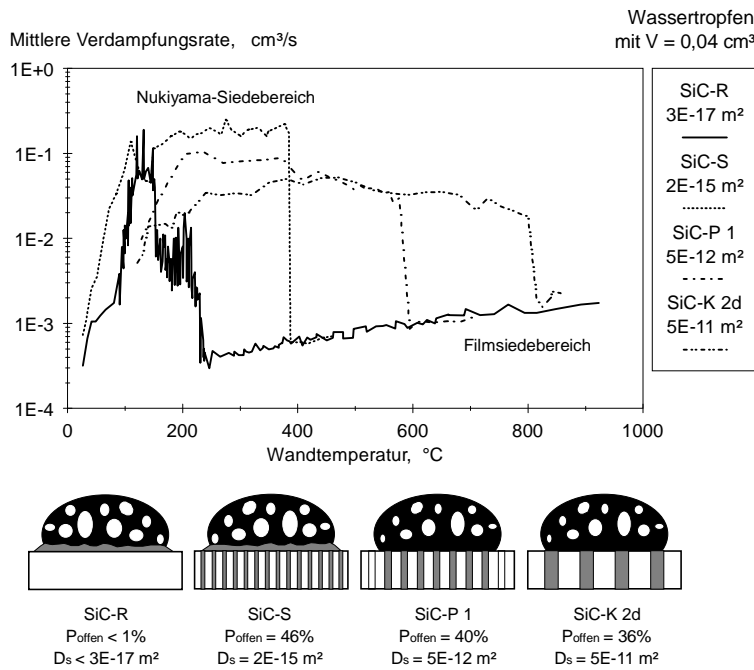


Bild: 5.3.5 Einfluß der Permeabilität auf das Tropfenverdampfungsverhalten der SiC-Werkstoffe

Die Leidenfrosttemperatur wird, wie aus den vorausgegangen Ergebnissen schon zu erwarten war, bei den SiC-Werkstoffen mit höheren Permeabilitäten hin zu höheren Temperaturen verschoben. Die Beträge der Verdampfungsraten im Nukiyama-Siedebereich sind werkstoffabhängig und über einen großen Temperaturbereich nahezu konstant. Der Nukiyama-Siedebereich wird mit zunehmender Permeabilität zusätzlich verbreitert.

Die Permeabilität muß aufgrund dieser Ergebnisse als der relevante strukturelle Parameter zur Beschreibung des Tropfen-Verdampfungsverhaltens angesehen werden.

Geometrische Grenzfälle

Bei dieser Überlegung müssen einige geometrische Grenzfälle für die Anwendbarkeit dieser These beachtet werden. Sind die Abstände zwischen benachbarten Poren größer als der Tropfendurchmesser bzw. sind die Poren auf der Werkstoffoberfläche stark inhomogen verteilt, treten kritische Geometrieverhältnisse auf, die sich ungünstig auf das Verdampfungsverhalten auswirken. In Bild 5.3.6 sind drei poröse Werkstoffe mit der gleichen Permeabilität schematisch dargestellt, d.h. ihr Tropfenverdampfungsverhalten sollte identisch sein. Der Werkstoff 1 hat eine homogene Porenstruktur, die Porendurchmesser sind im Verhältnis zur Tropfengröße klein. Das Verdampfungsverhalten auf diesem Werkstoff wird durch seine Permeabilität bestimmt.

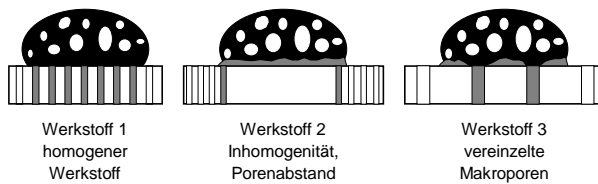


Bild: 5.3.6 Geometrische Grenzfälle der Tropfenverdampfung

Bei dem Werkstoff 2 ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Poren größer als der Tropfendurchmesser. Das Verdampfungsverhalten auf diesem Werkstoff entspricht dem eines dichten Materials, der Nukiyama-Siedebereich tritt nicht auf. Der Werkstoff 3 hat bei geringer Porosität große Porendurchmesser und daher eine hohe Permeabilität. Verdampft der Tropfen auf diesem Werkstoff, kann unter dem Tropfen der entstehende Dampf lokal nur teilweise abgeführt werden. Der Tropfen befindet sich in einem großen Temperaturintervall im Übergangssiedebereich. In Bild 5.3.7 ist das experimentell gemessene Verdampfungsverhalten für den idealen Fall (Werkstoff 1) sowie die beiden ungünstigen Grenzfälle (Werkstoffe 2 und 3) zusammenfassend aufgezeigt.

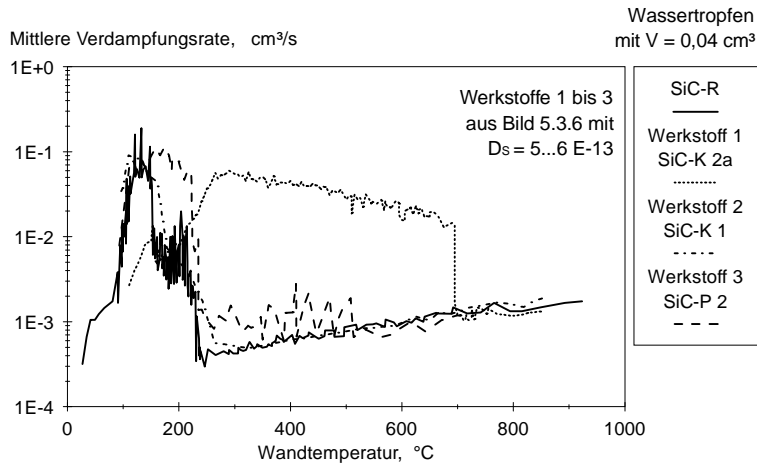


Bild: 5.3.7 Tropfenverdampfungsverhalten für ungünstige geometrische Grenzfälle für SiC-Werkstoffe

Einfluß der Tropfengröße

Wie die vorausgegangenen Ergebnisse gezeigt haben, ist das Tropfenverdampfungsverhalten im Filmsiedebereich unabhängig von der Porosität. Dichte und poröse Werkstoffe zeigen dort das gleiche Verdampfungsverhalten. Der Einfluß des Tropfenvolumens auf das Tropfenverdampfungsverhalten wurde daher nur auf der dichten Keramik (SiC-R) im Filmsiedebereich untersucht. Mit zunehmendem Tropfenvolumen kann in diesem Bereich die mittlere Verdampfungsrate erhöht werden (Bild 5.3.8).

Den selben Tropfengrößeneffekt kann man auch im Nukiyama-Siedebereich auf der porösen SiC-Keramik beobachten. Auch hier kann der Betrag der Verdampfungsrate mit größerem Tropfenvolumen gesteigert werden, der Temperatureinfluß bleibt jedoch unverändert (Bild 5.3.8).

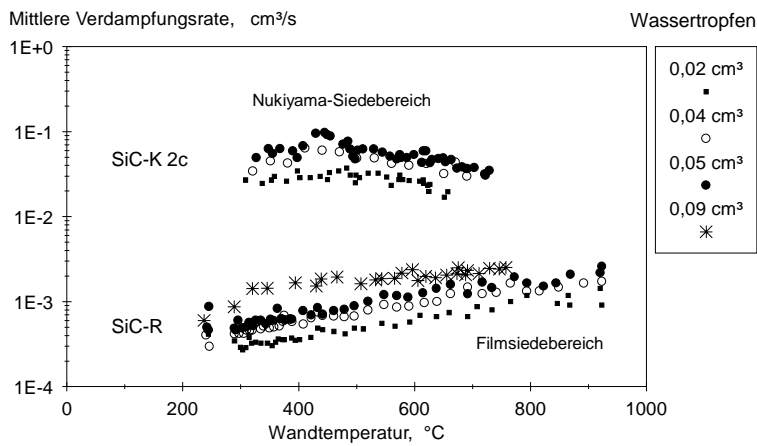


Bild: 5.3.8 Einfluß des Tropfenvolumens auf die mittlere Verdampfungsrate

Leidenfrosttemperaturen für SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe

Für alle hier untersuchten SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe wurde die Leidenfrosttemperatur bestimmt. An zwei der hochporösen Al₂O₃-Werkstoffe vom Typ Al₂O₃-P 2 und Al₂O₃-P 3 konnte die Leidenfrosttemperatur nicht mehr bestimmt werden (mit offenen Symbolen in Bild 5.3.9 dargestellt). Die maximalen, mit diesem Versuchsstand erzielbaren, Oberflächentemperaturen auf diesen Proben reichten aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeiten nicht aus, um den Tropfen in den Zustand des Filmsiedens zu versetzen. In Bild 5.3.9 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt.

Die hier gezeigten Leidenfrosttemperaturen geben eine obere Grenztemperatur für den Einsatz dieser Keramiken als Verdampferbauteile an.

Auf den SiC-Keramiken konnte die Leidenfrosttemperatur von T = 225°C (dichtes Material) durch den Einsatz hochpermeabler SiC-Werkstoffe auf Werte bis zu T = 780°C erhöht werden. Für Al₂O₃ wurde eine Erhöhung der Leidenfrosttemperatur von T = 250°C auf T > 570°C experimentell nachgewiesen.

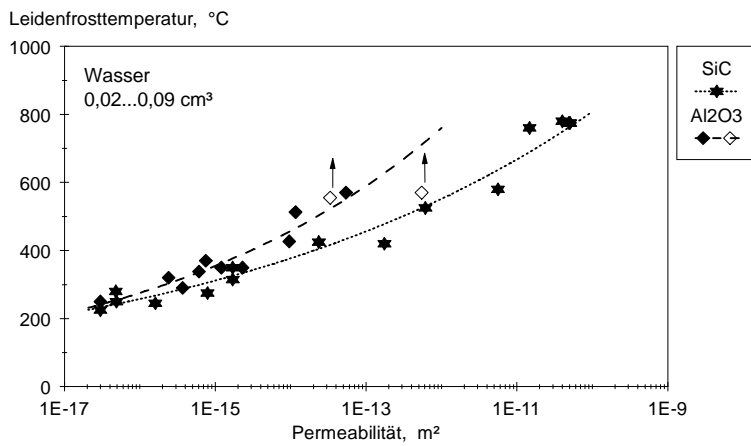


Bild: 5.3.9 Leidenfrosttemperaturen von Wasser auf porösen SiC- und Al₂O₃-Werkstoffen

Der Einfluß der Permeabilität D_s (in m²) auf die Leidenfrosttemperatur T_L (in °C) kann mit folgendem Ansatz approximiert werden:

$$T_L(D_s) = C_1 \cdot D_s^{C_2} \quad \text{Gl. 5.3.1}$$

Die Fitparameter sind für die SiC-Werkstoffe $C_1 = 0,543 \cdot 10^4$ und $C_2 = 0,083$ bzw. für die Al₂O₃-Werkstoffe $C_1 = 1,596 \cdot 10^4$ und $C_2 = 0,110$.

Kennfeld für die Tropfenverdampfung auf SiC-Werkstoffen

Die Leidenfrosttemperatur definiert nur die maximale Einsatztemperatur für die Tropfenverdampfung. Die Verdampfungsraten sind werkstoff- und temperaturabhängig. Wie gezeigt wurde ist die Permeabilität der relevante Strukturparameter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein temperatur- und permeabilitätsabhängiges Kennfeld zur Beschreibung der Tropfenverdampfung für poröse SiC-Werkstoffe entwickelt. Innerhalb dieses Parameterfeldes sind Temperaturintervalle angegeben, in denen vorgegebene mittlere Verdampfungsraten mindestens erreicht werden. Die begrenzenden Datenpunkte der Temperaturintervalle können aus den Tropfenverdampfungskurven der untersuchten SiC-Werkstoffe abgelesen werden.

Nach Vorgabe einer mindestens zu erzielenden Verdampfungsrate wird in der Tropfenverdampfungskurve eines Werkstoffes mit bekannter Permeabilität jenes Temperaturintervall ermittelt, in dem diese Verdampfungsrate überschritten wird. Die Minimal- und Maximalwerte des Temperaturintervalls werden in das Kennfeld eingetragen. Am Beispiel eines Werkstoffes vom Typ SiC-S ist die Vorgehensweise in Bild 5.3.10 gezeigt.

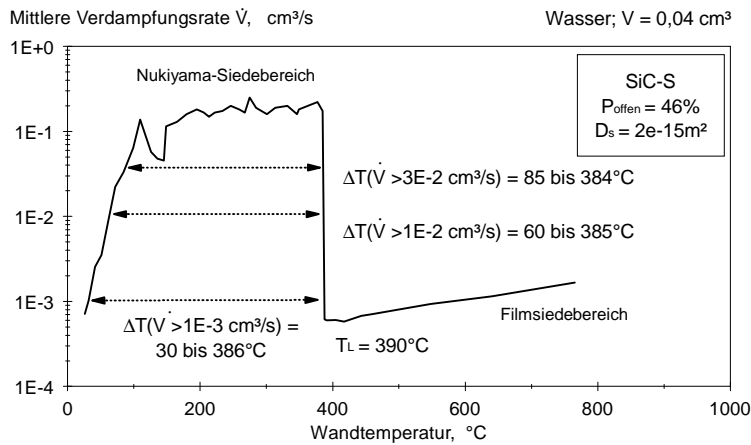


Bild: 5.3.10 Beispielhafte Vorgehensweise zur Erstellung des Kennfeldes

Bild 5.3.11 zeigt das für die Tropfenverdampfung von Wasser ($0,04 \text{ cm}^3$) auf porösem SiC ermittelte Kennfeld. Dabei wird das gesamte verfügbare SiC-Werkstoffspektrum, von der dichten SiC-Keramik ($D_s < 3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$) bis hin zur offenzelligen hochporösen SiC-Schaumkeramik ($D_s = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$), abgedeckt.

Oberhalb von 625°C werden auch im Filmsiedebereich bereits Verdampfungsrate von $\dot{V} > 0,001 \text{ cm}^3/\text{s}$ erreicht. Das Kennfeld wird oberhalb dieser Temperatur für diese Verdampfungsrate ($\dot{V} > 0,001 \text{ cm}^3/\text{s}$) daher unabhängig von der Permeabilität.

Für Verdampfungsrate von $\dot{V} > 0,03 \text{ cm}^3/\text{s}$ sind die experimentell ermittelten Temperaturen als Symbole (offene Kreise für die maximalen, volle Kreise für die minimalen Temperaturen) eingetragen. Die die Kennfelder eingrenzenden Kurven sowie die Leidenfrosttemperatur wurden mit Potenzgesetzen gefittet. Die Meßwerte für die obere Grenzkurve von $\dot{V} > 0,001 \text{ cm}^3/\text{s}$ und die Leidenfrosttemperaturen unterscheiden sich nur geringfügig.

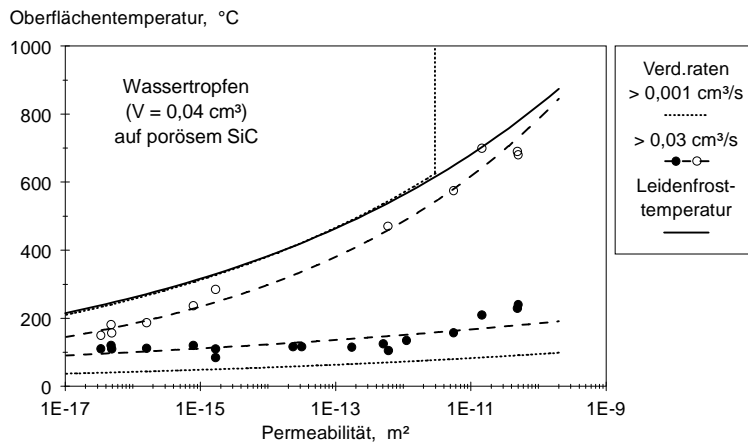


Bild: 5.3.11 Kennfeld zur Einzeltropfenverdampfung von Wasser ($0,04 \text{ cm}^3$) auf porösen SiC-Werkstoffen

Für dichte Werkstoffe (Permeabilität $D_S \rightarrow 0 \text{ m}^2$) streben die Kurven asymptotisch gegen Grenzwerte. Dieses Kennfeld für die Tropfenverdampfung auf SiC wird im weiteren Verlauf der Ergebnisse noch weiter verallgemeinert und dort diskutiert (Bild 5.3.14).

5.3.2 Wärmeübergang

Berechnung des Wärmeüberganges

Um eine Flüssigkeit von Raumtemperatur auf Siedetemperatur zu erhitzen und anschließend zu verdampfen, wird Energie / Wärme benötigt.

$$Q = m_F \cdot c_F \cdot (T_S - T_{F,0}) + m_F \cdot \Delta h_v \quad \text{Gl. 5.3.2}$$

Leitet man Gl. 5.3.2 nach der Zeit ab und ersetzt Massen durch Volumina ergibt sich die Wärmestromdichte zu:

$$\dot{q} = \frac{\rho_F}{A} \cdot [c_F \cdot (T_S - T_{F,0}) + \Delta h_v] \cdot \dot{V} \quad \text{Gl. 5.3.3}$$

Für den instationären Vorgang der Tropfenverdampfung werden die folgenden zeitlich gemittelten Größen definiert:

$$\bar{V} = \frac{V_0}{\tau} \quad \text{Gl. 5.3.4}$$

$$\bar{A} = A_{P,0} / 2 \quad \text{Gl. 5.3.5}$$

mit: \bar{V} mittlere Verdampfungsrate
 V_0 anfängliches Tropfenvolumen
 τ erforderliche Verdampfungszeit
 \bar{A} zeitlich gemittelte Bezugsfläche
 $A_{P,0}$ anfängliche Projektionsfläche des Tropfens

Somit ergeben sich die zeitlich gemittelte Wärmestromdichte \bar{q} und der zeitlich gemittelte Wärmeübergangskoeffizient $\bar{\alpha}$ zu

$$\bar{q} = \frac{\rho_F}{\bar{A}} \cdot [c_F \cdot (T_s - T_{F,0}) + \Delta h_v] \cdot \bar{V} \quad \text{Gl. 5.3.6}$$

$$\bar{\alpha} = \bar{q} / (T_w - T_s) \quad \text{Gl. 5.3.7}$$

Die zur Berechnung notwendigen Stoffwerte für Wasser bzw. Wasserdampf sind [VDI, 1994]:

Verdampfungsenthalpie	$\Delta h_v = 2256 \text{ J/g}$
Wärmekapazität	$c_{F,20..100^\circ\text{C}} \approx 4,18 \text{ J/gK}$
Dichte	$\rho_{F,100^\circ\text{C}} = 0,96 \text{ g/cm}^3$

Die mittlere Dampffilmdicke im Filmsiedebereich kann mit der Wärmeleitfähigkeit des Dampffilmes λ_D in erster Näherung gemäß Gl. 2.4.4 folgendermaßen angegeben werden:

$$\bar{d}_b = \frac{\lambda_D}{\bar{\alpha}} \quad \text{Gl. 5.3.8}$$

Einfluß der Tropfengröße

Aus dem Tropfenvolumen und der mittleren Verdampfungsrate wurde die mittlere Wärmestromdichte für die Tropfenverdampfung von Wasser nach Gleichung 5.3.6 berechnet. Die mittlere Wärmestromdichte ist bei konstanter Tropfengröße proportional zur mittleren Verdampfungsrate. Der Wärmeüber-

gang wird nicht signifikant durch die Tropfengröße (im Bereich von $\dot{V} = 0,02$ bis $0,09 \text{ cm}^3$) beeinflusst. Dies zeigt Bild 5.3.12 für einen porösen SiC-Werkstoff im Nukiyama-Siedebereich sowie für das dichte SiC-Referenzmaterial im Filmsiedebereich.

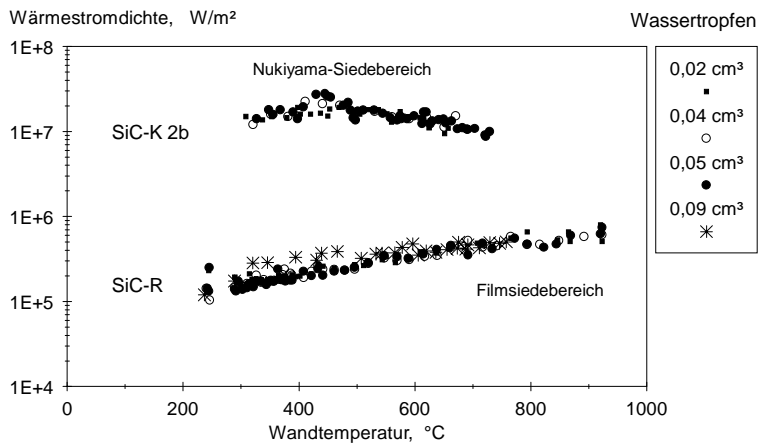


Bild: 5.3.12 Einfluß des Tropfenvolumens auf den Wärmeübergang bzw. auf die Wärmestromdichte bei der Tropfenverdampfung

Einfluß der Oberflächenrauheiten

Der in der Literatur beschriebene positive Einfluß von Rauheiten auf den Wärmeübergang wurde ebenfalls untersucht. Relevant war aber nicht die Qualität der Oberflächen, da diese bei allen untersuchten Proben mit den gleichen Parametern überschliffen wurden. Vielmehr war hier von Interesse inwieweit die Rauheiten innerhalb der Porenstruktur den Wärmeübergang im Nukiyama-Siedebereich verändern.

Es konnte gezeigt werden, daß die maximalen Wärmestromdichten im Temperaturintervall 150 bis 400°C durch sinterrauhe Oberflächen (SiC-P, SiC-R) um den Faktor 2 bis 10 gegenüber glatten inneren Oberflächen (SiC-K 2) erhöht werden können (Bild 5.3.13). Die maximalen Werte wurden mit den sinterrauen und feinporigen SiC-S Qualitäten erzielt. Oberhalb 400°C konnte diese Verbesserung nicht mehr nachgewiesen werden. Innerhalb eines Werkstofftyps sind die Werte für die maximalen Wärmestromdichten gleich.

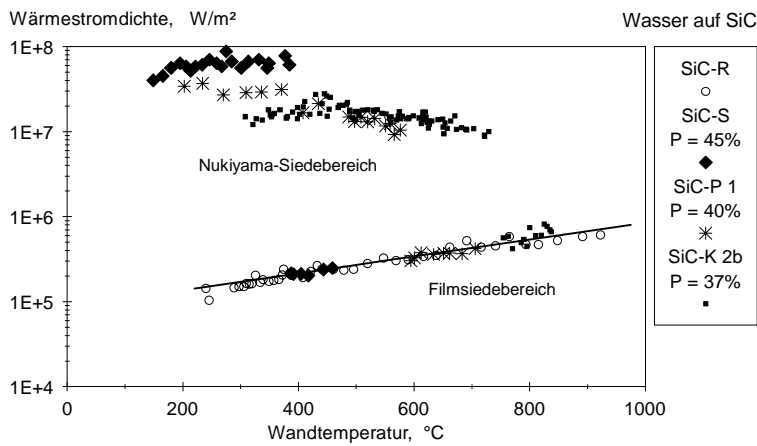


Bild: 5.3.13 Einfluß der Rauheit der Porenstruktur auf den Wärmeübergang im Nukiyama- und Filmsiedebereich

Da die Verdampfungsraten im Filmsiedebereich bei gleichem Tropfenvolumen porositätsunabhängig sind (vgl. Bild 5.3.2 bis 5.3.5), ist dort auch kein Effekt durch Oberflächenrauheiten nachweisbar.

Im Filmsiedebereich (stabil bzw. metastabil) kann die Wärmestromdichte bei der Tropfenverdampfung von Wasser unabhängig vom Tropfenvolumen mit folgendem, empirischen Ansatz, beschrieben werden (vgl. Bild 5.3.14):

$$\bar{q}_{\text{Filmsiedebereich}} = C_1 \cdot \exp(C_2 \cdot T) \quad \text{Gl. 5.3.9}$$

$$\bar{\alpha}_{\text{Filmsiedebereich}} = \frac{C_1 \cdot \exp(C_2 \cdot T)}{\Delta T} \quad \text{Gl. 5.3.10}$$

mit: $C_1 = 8,65 \cdot 10^4$, in W/m²
 $C_2 = 2,28 \cdot 10^{-3}$, in 1/°C

für die Temperatur T in °C im Bereich von T > 100°C.

Kennfeld für den Wärmeübergang bei der Einzeltropfenverdampfung von Wasser auf SiC

Mit den vorausgegangenen Ergebnissen kann das in Bild 5.3.11 gezeigte Kennfeld für den Wärmeübergang bei der Einzeltropfenverdampfung von Wasser auf

porösen SiC-Werkstoffen verallgemeinert werden. Dabei gilt, unabhängig vom Tropfenvolumen, das in Bild 5.3.14 dargestellte Auslegungskennfeld für die Wärmestromdichte.

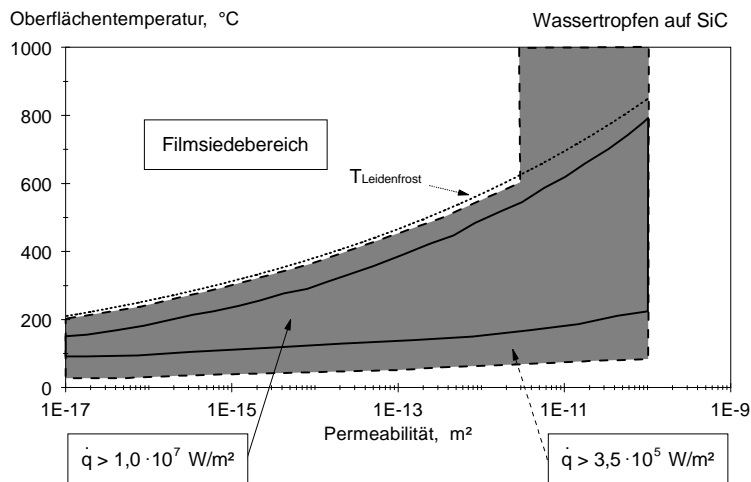


Bild: 5.3.14 Kennfeld für den Wärmeübergang der Tropfenverdampfung (Wasser auf SiC)

In diesem Kennfeld wird gezeigt, daß durch den Einsatz poröser SiC-Werkstoffe der Wärmeübergang bei der Verdampfung vom Wasser stark von der Struktur der porösen Werkstoffe abhängig ist. Mit zunehmender Permeabilität kann die maximale Einsatztemperatur (= Leidenfrosttemperatur) der effektiven Tropfenverdampfung erhöht werden. Zusätzlich verbreitern sich die Temperaturintervalle, in denen gleiche Wärmestromdichte erzielt wird. Daraus folgt, daß auch bei Temperaturschwankungen die Verdampfung gleich effektiv abläuft und die Verdampfungsraten konstant bleiben.

Mit diesem Kennfeld können nun Verdampfungsprozesse ausgelegt werden. Bei Vorgabe von Einsatztemperaturen und erforderlichen Wärmeübergängen ergibt sich aus diesen Anforderungen die erforderliche Permeabilität der porösen Werkstoffe, die diese Randbedingungen erfüllen.

5.3.3 Dicke des Dampffilmes im Filmsiedebereich

Aus den Gleichungen 5.3.7 und 5.3.10 und den im VDI-Wärmeatlas [VDI, 1994] tabellierten Werten für die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf kann die

mittlere Dampffilmdicke im Filmsiedebereich berechnet werden. Die Werte für den Wärmeübergang im metastabilen Bereich ($T < T_L$ der dichten SiC-Werkstoffe) wurden aus der Gleichung 5.3.3 approximiert. Die abgeleitete Kurve der Dampffilmdicke als Funktion der Wandtemperatur ist in Bild 5.3.15 dargestellt.

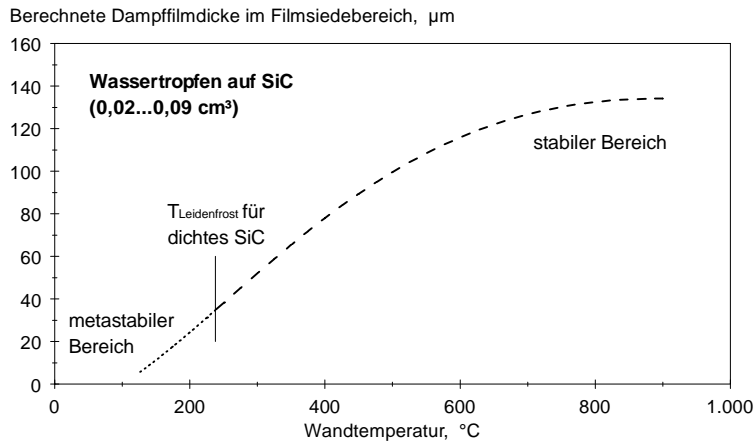


Bild: 5.3.15 Einfluß der Wandtemperatur auf die Dampffilmdicke im Filmsiedebereich, berechnet für Wasser auf SiC

Die berechneten Dampffilmdicken steigen bis 400°C in erster Näherung linear an. Für höhere Temperaturen strebt die Dampffilmdicke gegen einen Grenzwert von ca. 140 μm .

Der aus der Literatur beschriebene Tropfengrößeneffekt auf die Dicke des Dampffilmes konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden. Die in Bild 5.3.15 gezeigten Filmdicken gelten sowohl für dichte als auch poröse SiC-Werkstoffe, da der Wärmeübergang im Filmsiedebereich porositätsunabhängig ist.

6 Diskussion

6.1 Beschreibung der Porenstrukturen

6.1.1 Gesamtporosität

Mit der Einlagerung von porenbildenden Platzhaltern können poröse keramische Werkstoffe (Al_2O_3 und SiC) hergestellt werden. Die Gesamtporosität der gesinterten porösen Werkstoffe ist, bei gleichen Formgebungs- und Sinterbedingungen, proportional zum Volumenanteil der porenbildenden Platzhalter in der Pulvermischung (Bild 5.2.1). Die Proportionalitätskonstante wird dabei wesentlich durch die Sinterbedingungen bestimmt. Mit zunehmender Sintertemperatur bzw. mit längeren Haltezeiten werden die durch den Formgebungsprozeß in den Grünkörper gezielt eingebrachten Porenräume durch Sintervorgänge eliminiert; die Gesamtporosität der gesinterten Werkstoffe und damit auch die Proportionalitätskonstante nehmen ab.

Werden hingegen die Grünkörper nach Entfernen der Platzhalter nur angesintert, verbleiben Mikroporenstrukturen, die durch die Packung der keramischen Matrixpartikel untereinander bestimmt werden. Dies führt zu einer bimodalen Porenstruktur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beim Platzhalterprinzip die Sinterparameter so gewählt, daß solche bimodalen Porenverteilungen nicht auftraten. Parallel dazu wurde ein poröser SiC-Werkstofftyp ausschließlich durch die gezielte Variation von Sinterparametern hergestellt. Auch hier trat keine Bimodalität in der Porenstruktur auf.

6.1.2 Offene und geschlossene Porosität

Das aus der Literatur bekannte Maximum der geschlossenen Porosität (Bild 3.2.1) wurde bei allen porösen Al_2O_3 - und SiC-Werkstoffen experimentell nachgewiesen. Die Lage des Maximums der geschlossenen Porosität ist abhängig von der Porengröße. Variiert man bei gleicher Gesamtporosität die Porengröße, so ist bei kleineren Poren die Wahrscheinlichkeit, daß sich benachbarte Poren berühren bzw. miteinander verbunden sind größer als bei größeren Poren. Liegt nur eine von diesen vernetzten Poren am Werkstoffrand, spricht man von offener Porosität. Aufgrund dieser Überlegung muß das Maximum der geschlossenen Porosität bei kleineren Porengrößen bei einem geringeren Wert der Gesamtporosität liegen als bei größeren Porendurchmessern. Oberhalb

einer Gesamtporosität von ca. 20% liegt, unabhängig von der Porengröße, eine nahezu vollständig offenporige Netzwerkstruktur vor.

Für die SiC-Werkstoffe ist die porengößenabhängige Lage des Maximums der geschlossenen Porosität in Bild 5.2.3 gezeigt. Mit zunehmender Porengröße wird das Maximum der geschlossenen Porosität hin zu höheren Werten der Gesamtporosität verschoben. Bei den porösen Al_2O_3 -Werkstoffen von Typ Al_2O_3 -P 1 und Al_2O_3 -P 2 lagen die Maxima der geschlossenen Porosität bei Werten für P_{gesamt} größer 10%. Diese konnten aber nicht mehr explizit ermittelt werden. Nur beim Werkstofftyp Al_2O_3 -P 3 mit Porenradien von bis zu 25 μm kann die Lage des Maximums der geschlossenen Porosität mit $P_{\text{gesamt}} = 12\%$ angegeben werden.

6.1.3 Platzhalterprinzip

Die Form der Porenstruktur wird wesentlich durch das Größenverhältnis zwischen den Platzhaltern und dem keramischen Matrixpulver während der Formgebung bestimmt. Dies zeigen die Gefügevariationen der SiC-P 1 und SiC-P 2 Werkstoffe.

Beim Typ SiC-P 1 resultiert die Porenform aus Zwickelnlücken. Der dabei verwendete Platzhalter (Ceridust) erfüllt über die gesamte Teilchengrößenverteilung die von Cumberland [Cumberland, 1987] angegebene notwendige Bedingung zur Einlagerung der Platzhalter ($d_{\text{Platzhalter}} / d_{\text{SiC-Pulver}} < 0,154$) in die Zwickel zwischen den agglomerierten SiC-Teilchen (vgl. Bild 4.1.3). Die schematische Darstellung der Packung [Cumberland, 1987] nach der Formgebung und ein daraus resultierendes Gefüge des gesinterten Werkstoffes zeigt das Bild 6.1.1. Bei dem Werkstoff vom Typ SiC-P 2 sowie allen Al_2O_3 -Werkstoffen wurde das Durchmesser Verhältnis Platzhalter zu keramischer Matrix so gewählt, daß die Porenstruktur nur durch die Platzhalterform und Platzhaltergröße bestimmt werden. Für den SiC-Werkstoff vom Typ SiC-P 2 sind in Bild 6.1.1 die Packungssituation und das daraus resultierende Gefüge gezeigt.

Der Vergleich der beiden Packungsmöglichkeiten zeigt, daß um eine Porenstruktur definiert in Porenform und Porengröße durch Abformen von Platzhaltern einstellen zu können nur letzterer Variante mit dem Durchmesser Verhältnis $d_{\text{Platzhalter}} / d_{\text{SiC-Pulver}} > 0,732$ geeignet ist.

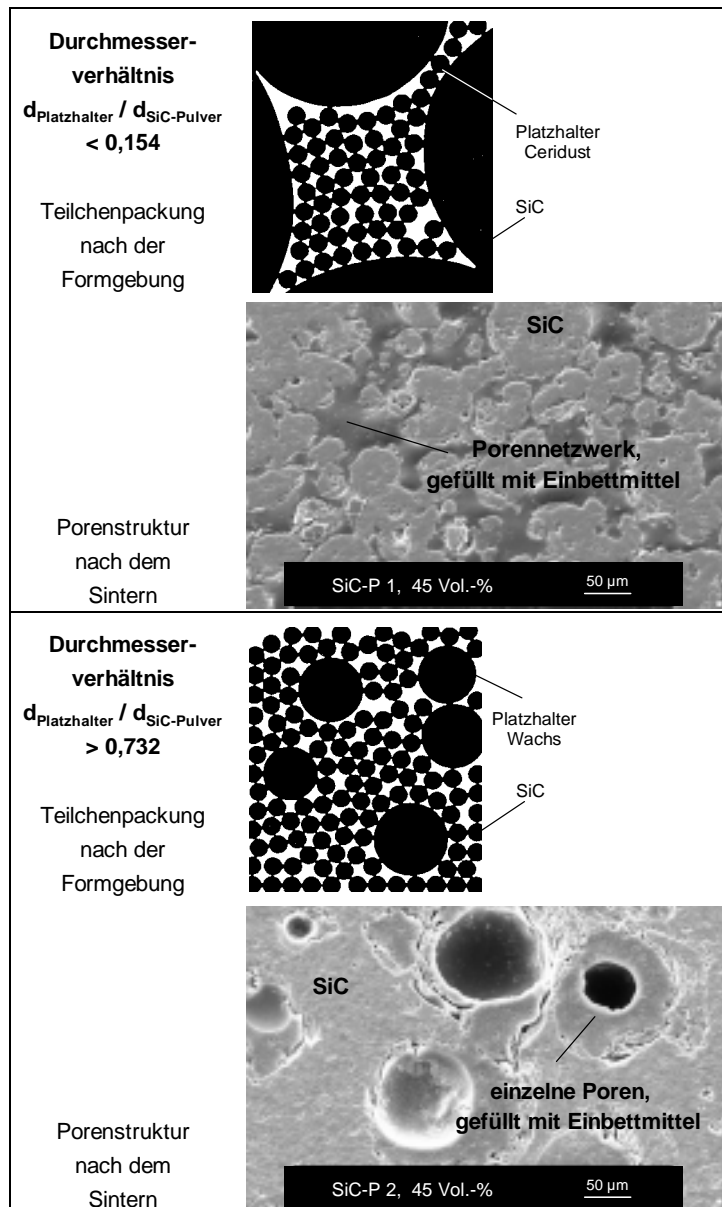


Bild 6.1.1 Schematische Darstellung der Teilchenpackungen im Grünzustand und der daraus resultierenden realen Porenstrukturen für verschiedene Durchmesserverhältnisse

Ausfüllen der Zwickel mit Platzhaltern

Ein solcher Gefügetyp wurde nur bei dem Werkstoff SiC-P 1 eingestellt. Abhängig von der Packung der agglomerierten SiC-Pulverteilchen werden bei geringen Platzhaltervolumenanteilen ausschließlich die Zwickel zwischen den SiC-Partikeln aufgefüllt. Die Zwickel bleiben dadurch während der Formgebung erhalten, die charakteristische Größe der Zwickel-Poren bleibt in erster Näherung unverändert. Wird der Volumenanteil des zugegebenen Platzhalters größer als die durch das Zwickelvolumen bedingte Porosität, weiten sich durch die Platzhalter die Zwickel auf, wodurch die Packungsdichte der SiC-Pulverschüttung verringert wird.

Die charakteristischen Porendurchmesser d_{90} der Werkstoffe vom Typ SiC-P 2 nehmen mit zunehmender Porosität (Bild 5.2.8) deutlich zu. Ein unterer Grenzwert der d_{90} -Werte ist bei der offenen Porosität von 18%, die einem Platzhaltervolumenanteil von 22,5 Vol.-% entspricht, nicht festzustellen. Dies bedeutet, daß bereits für Platzhalteranteile $\geq 22,5$ Vol.-% die Zwickel der SiC-Teilchenschüttung durch den Platzhalter aufgeweitet werden. Diese zunehmende Aufweitung der Zwickel, auch schon bei diesen geringen Platzhalter-Volumenanteilen, resultiert vermutlich aus agglomerierten Platzhalterclustern die größer sind als die Zwickel zwischen den SiC-Agglomeraten.

Abformen von pulverförmigen Platzhaltern

Die porösen Al_2O_3 -Werkstoffe wurden ausführlich mit der Quecksilber-Porosimetrie charakterisiert. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, bilden sich offenporöse Porenstrukturen aus. Die einzelnen Poren besitzen einen Flaschenhalscharakter und können daher durch die in Bild 6.1.2 dargestellte geometrische Modellannahme beschrieben werden.

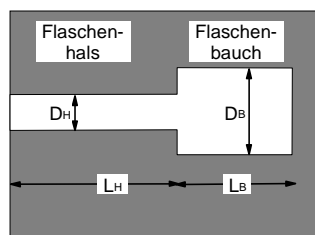


Bild: 6.1.2 Modell einer Flaschenhalspore mit Hals und Bauch

Sowohl die Flaschenhäse als auch die Flaschenbäuche werden als Zylinder angenommen. Dabei kann man zwischen zwei grundsätzlichen Typen offener

Poren unterscheiden: den Sackporen und den Durchgangsporen (Bild 6.1.3). Die geschlossenen Poren werden mit der Quecksilber- porosimetrie nicht erfaßt.

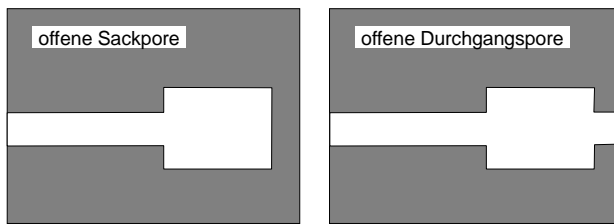


Bild: 6.1.3 Unterschiedliche Typen von Flaschenhalsporen

Die für diesen Herstellprozeß charakteristischen Porendurchmesserverteilungen sind ähnlich wie die Bilder 5.2.4 und 5.2.7 zeigen. Betrachtet man einen einzelnen porösen Al_2O_3 -Werkstoff ist die Intrusions- und Extrusionskurve in der logarithmischen Darstellung der x-Achse gegeneinander parallel verschoben, d.h. die Extrusionsdurchmesser sind um einen in erster Näherung konstanten Faktor C_1 größer als die Intrusionsdurchmesser.

Setzt man diesen Faktor C_1 gleich dem Durchmesser Verhältnis zwischen den Flaschenhälsen und den -bäuchen, können diese wie folgt abgeschätzt werden:

$$d_{\text{Bauch}} = C_1 \cdot d_{\text{Hals}} \quad \text{Gl. 6.1.1}$$

Das Volumen der Flaschenbäuche ist durch die Differenz C_2 zwischen dem maximalen Q_3 -Wert der Extrusionskurve (in %) und dem maximalen Q_3 -Wert der Intrusionskurve (= 100%) charakterisiert. Die Gesamtvolumina aller Flaschenhäse bzw. -bäuche können damit explizit bestimmt werden:

$$V_{\text{ges}}(\text{Bauch}) = \frac{C_2}{100\%} \cdot V_{\text{Poren}} \quad \text{Gl. 6.1.2}$$

$$V_{\text{ges}}(\text{Hals}) = \frac{100\% - C_2}{100\%} \cdot V_{\text{Poren}} \quad \text{Gl. 6.1.3}$$

Die Größe der Flaschenbäuche wird durch die eingebrachten Platzhalter vorgegeben. Betrachtet man die Gefügevariation des Werkstoffes Al_2O_3 -P 3 (Bild 5.2.9) fällt auf, daß auch mit zunehmender Porosität die Größe der Makroporen (= Bäuche) konstant bleibt. Die Übergänge bzw. Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Makroporen werden hingegen breiter und gleichzeitig kürzer. Diese Verbindungen werden im Porenmodell als Flaschenhäse beschrieben. Dies erklärt die in Bild 5.2.8 gezeigte Zunahme der aus den

Intrusionskurven ermittelten, charakteristischen Porendurchmesser d_{90} . Für sehr hohe Porositäten streben die gemessenen d_{90} -Werte der Porendurchmesser gegen einen Grenzwert.

Idealerweise liegen die Platzhalter nach der Formgebung im Maßstab 1 : 1 als Porenräume im Grünkörper vor. Durch die Sinterung verringert sich der Porendurchmesser um den Betrag der linearen Schwindung ($\Delta L/L$). Dieser betrug bei allen porösen Al_2O_3 -Werkstoffen 18 %. Damit kann aus der Teilchengröße des Platzhalters der Durchmesser der Flaschenbäuche abgeschätzt werden:

$$d_{\text{Bauch}} = [1 - (\Delta L/L)] \cdot d_{\text{Platzhalter}} \quad \text{Gl. 6.1.4}$$

Aus der Teilchengrößenverteilung berechnete charakteristische Bauchdurchmesser sind für die Al_2O_3 -Werkstoffe in Tabelle 6.1.1 gezeigt.

Berechnete Bauchdurchmesser			
Werkstoff	d_{10} , in μm	d_{50} , in μm	d_{90} , in μm
Al_2O_3 -P 1	1,6	3,3	5,7
Al_2O_3 -P 2	4,1	14	33
Al_2O_3 -P 3	8,2	52	90

Tabelle: 6.1.1 Mit der Teilchengrößenverteilung berechnete charakteristische Bauchdurchmesser

Die Gefügebilder (Bild 5.2.9 und 5.2.10) bestätigen qualitativ diese berechneten Bauchdurchmesser.

6.1.4 Pulverschüttungen und Sinterbedingungen

In dieser Arbeit wurden zwei poröse SiC-Werkstofftypen untersucht, deren Porenstruktur durch die Variation der Pulverschüttung und der sich anschließenden Sinterbedingungen eingestellt wurden. Jeweils eine der beiden Parameter wurde konstant gehalten.

Die Werkstoffe vom Typ SiC-S wurden ausgehend von einer konstanten Teilchenpackung / -schüttung mit unterschiedlichen Sintertemperaturen gesintert, damit wurde eine Porositätsvariation von 5 bis 47 % erzielt. Die geringen Porenradialen waren durch die dichte Packung der sprühgetrockneten SiC-Teilchen nach der Formgebung (axiales Pressen mit 20 MPa) bestimmt.

Bei den kommerziellen Werkstoffen vom Typ SiC-K 2a...d wurden im Grünzustand die Teilchenpackung ausschließlich durch die Teilchengröße der verwendeten SiC-Partikel gleicher Form variiert. Werden nahezu gleiche Gründichten eingestellt und die Sinterbedingungen nicht variiert, ergeben sich poröse Werkstoffe mit der gleichen Porosität die nur eine Variation der Porengrößen aufweisen. Dies bestätigen die Herstellerangaben zur Porosität (31 bis 38%) und den Porendurchmessern ($d_{50} = 10$ bis $160 \mu\text{m}$) dieses Werkstofftyps sowie die Gefügeaufnahmen in Bild 5.2.12.

6.2 Permeabilität

6.2.1 Durchströmung von Flaschenhalsporen

Die Poren können als Flaschenhalse modelliert werden, deren Permeabilität wird bestimmt durch die Durchmesser- und Volumenverhältnisse zwischen den Halsen und den Bäuchen. Das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschreibt für die laminare Rohrströmung den Zusammenhang zwischen dem Druckverlust Δp und dem Volumenstrom \dot{V} (vgl. Gl. 3.2.2). Eine durchströmbare Flaschenhalspore kann, wie in Bild 6.2.1 gezeigt, als Reihenschaltung von drei Rohrabschnitten betrachtet werden.

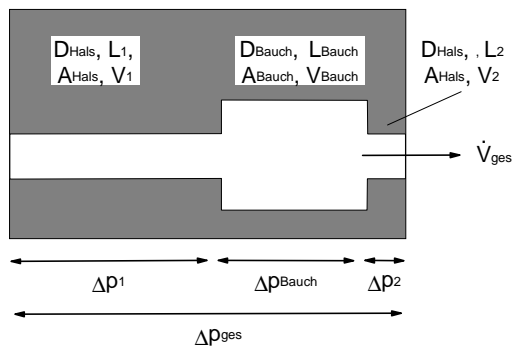


Bild 6.2.1 Modell einer durchströmbaren Flaschenhalspore

Bei konstantem Volumenstrom $\dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_{\text{Bauch}} = \dot{V}_{\text{Hals}}$ kann der gesamte Druckverlust Δp_{ges} durch die Flaschenhalspore als Summe der einzelnen Druckverluste Δp_i berechnet werden. Die Summe der Druckverluste bedingt durch die

Häse, wird mit $\Delta p_{\text{Hals}} = \Delta p_1 + \Delta p_2$ zusammengefaßt. Aus dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz und den Volumenströmen $\dot{V}_{\text{Bauch}} = \dot{V}_{\text{Hals}}$ ergibt sich

$$\Delta p_{\text{Hals}} = \frac{A_{\text{Bauch}} \cdot L_{\text{Hals}} \cdot D_{\text{Bauch}}^2}{A_{\text{Hals}} \cdot L_{\text{Bauch}} \cdot D_{\text{Hals}}^2} \cdot \Delta p_{\text{Bauch}} \quad \text{Gl. 6.2.1}$$

C

mit dem dimensionslosen Faktor C. Der Faktor C kann wegen $A_i = (\pi \cdot D_i^2) / 4$ und $L_i = (4 \cdot V_i) / (\pi \cdot D_i^2)$ wie folgt vereinfacht werden:

$$C = \frac{V_{\text{Hals}}}{V_{\text{Bauch}}} \cdot \frac{D_{\text{Bauch}}^6}{D_{\text{Hals}}^6} \quad \text{Gl. 6.2.2}$$

In der Gleichung 6.2.2 geht das Durchmesser Verhältnis $D_{\text{Bauch}} / D_{\text{Hals}}$ in sechster Potenz ein, das Volumenverhältnis $V_{\text{Hals}} / V_{\text{Bauch}}$ nur linear.

Da für den gesamten Druckverlust $\dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_{\text{Bauch}} = \dot{V}_{\text{Hals}}$ gilt, kann der Druckverlust Δp bei der Durchströmung der Flaschenhäse bzw. der Bäuche in Abhängigkeit von der äußeren Druckdifferenz Δp_{ges} berechnet werden.

$$\Delta p_{\text{Hals}} = \frac{C}{1+C} \cdot \Delta p_{\text{ges}} \quad \text{Gl. 6.2.3}$$

$$\Delta p_{\text{Bauch}} = \frac{1}{1+C} \cdot \Delta p_{\text{ges}} \quad \text{Gl. 6.2.4}$$

Für große Bauchdurchmesser strebt das Verhältnis $C/(C+1)$ gegen den Wert 1 bzw. das Verhältnis $1/(C+1)$ gegen Null. Dies bedeutet, daß der aus der Durchströmung der Bäuche resultierende Druckverlust vernachlässigt werden kann, der gesamte Druckverlust resultiert nur aus der Durchströmung der Häse. Für große Werte von C gilt daher $\Delta p_{\text{ges}} \approx \Delta p_{\text{Hals}}$.

Aus den gemessenen Porengrößenverteilungen wurde mit den experimentell bestimmten Verhältnissen $V_{\text{Bauch}} / V_{\text{Hals}}$ (Bild 5.2.5) und $D_{\text{Bauch}} / D_{\text{Hals}}$ (Bild 5.2.6) für die Al_2O_3 -Werkstoffe der Faktor C berechnet. Es ergeben sich Werte von $C = 10^3$ bis 10^7 . Die Permeabilität wird folglich bei den porösen Al_2O_3 -P 1...3 Werkstoffen nur vom Halsdurchmesser der Poren bestimmt.

6.2.2 Modellierung der Permeabilität

Bei laminarer Strömung durch einen zylindrischen Porenkanal (Länge L , Durchmesser D) ergibt sich bei der Druckdifferenz Δp der Volumenstrom \dot{V} zu:

$$\dot{V}_{\text{Porenkanal}} = \frac{1}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{A \cdot d^2}{L} \cdot \Delta p \quad \text{Gl. 3.2.2}$$

Für ein Bündel mit n zylindrischen Porenkanälen gilt unter den Voraussetzungen, daß L und Δp konstant sind:

$$\dot{V}_{\text{Kanalbündel}} = \frac{1}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \cdot \sum_{i=1}^n A_i \cdot d_i^2 \quad \text{Gl. 6.2.5}$$

Ein poröser Werkstoff wird hier als Parallelschaltung mehrerer zylindrischer Poren mit verschiedenen Durchmessern D_i betrachtet (Bild 6.2.2). Nimmt man weiterhin an, daß alle Poren gleich lang sind, die gleiche Verwindung k aufweisen und die äußere Druckdifferenz Δp konstant ist, kann der Volumenstrom \dot{V} in Abhängigkeit von der Länge L des durchströmten Körpers beschrieben werden (Gl. 6.2.6).

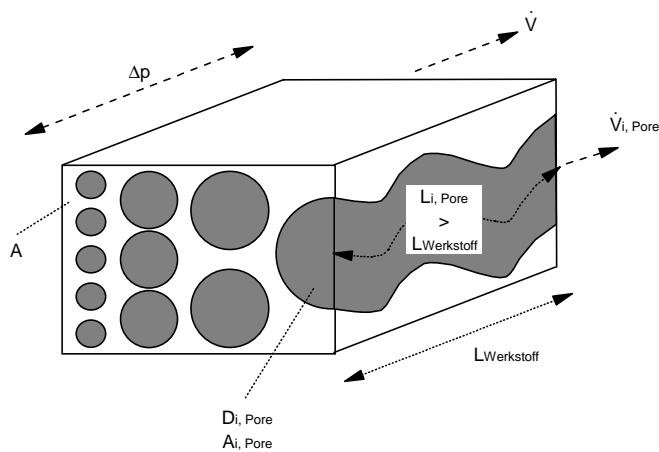


Bild 6.2.2 Zylinderporen-Modell zur Berechnung der Permeabilität eines porösen Körpers

$$\dot{V} = \frac{1}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta p \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\Delta v_{p,i} \cdot D_i^2}{k_i^2} \quad \text{Gl. 6.2.6}$$

- mit: L, A Länge bzw. Querschnittsfläche des porösen Werkstoffes
 $\Delta v_{P,i}$ Porenvolumenanteil der Porenklasse mit dem Durchmesser D_i
 bezogen auf die offene Porosität: $\Delta v_{P,i} = \Delta V_{\text{Poren},i} / V_{\text{Poren, offen}}$
 k Verwindung der Porenkanäle: $k_i = (L_{i, \text{Pore}} / L)$

Aus der Kopplung der Gleichung 6.2.6 mit dem Ansatz von D'Arcy (Gl. 3.2.3) kann nun die Permeabilität D_S des porösen Werkstoffes berechnet werden zu:

$$D_S = \frac{1}{32 \cdot k^2} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta v_{P,i} \cdot D_i^2 \quad \text{Gl. 6.2.7}$$

Die Werte für $\Delta v_{P,i}$ in Abhängigkeit von d_i erhält man aus Porenradienverteilungen (Intrusionskurven).

Für den Werkstoff $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P 2}$ ($P = 26\%$) sind in Bild 6.2.3 die Porengrößenverteilung und die mit der Gl. 6.2.7 berechnete Permeabilität (dargestellt als Summenverteilung Q_2) miteinander verglichen.

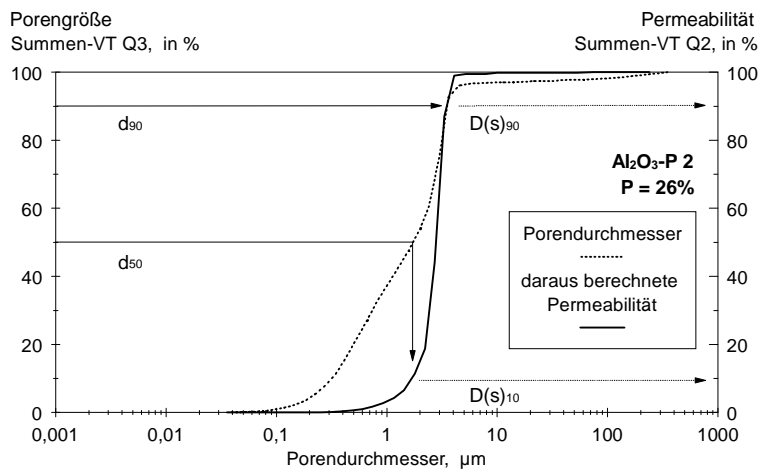


Bild 6.2.3 Porenradienverteilung des Werkstoffes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P 2}$ ($P = 26\%$) und die daraus mit dem Zylinderporen-Modell (Gl 6.2.7) berechnete Permeabilitätsverteilung

Die in diesem Beispiel berechnete Permeabilität wird maßgeblich durch große Porendurchmesser bestimmt. Nur 10% der berechneten Gesamtpermeabilität werden bei der Durchströmung aller Poren mit dem Durchmesser $D \leq d_{50}$ erzielt. Hingegen macht die Porenklasse $d_{50} \leq D \leq d_{90}$ einen Anteil von 80% an

der Gesamtpermeabilität aus. Zur Beschreibung der porengrößenabhängigen Permeabilität ist es daher zweckmäßig, den charakteristischen Durchmesser d_{90} anzugeben.

Im Bild 6.2.4 sind die nach diesem Modell berechneten und die gemessenen Permeabilitäten miteinander verglichen. Die Berechnung geht von verwindungsfreien Poren aus, also für $k = 1$. Es zeigt sich sowohl bei den SiC- als auch bei den Al_2O_3 -Werkstoffen, daß die berechneten Permeabilitäten um bis zu zwei Größenordnungen über den gemessenen Werten liegen. Dies bedeutet, daß $k \geq 1$ ist, d.h. daß sich die realen Porenstrukturen durch eine Verwindung auszeichnen. In der Literatur [Dullien, 1992] finden sich k-Werte von 1 bis 1,6.

Aus den gemessenen Permeabilitäten und der mit einem Wert für $k = 1$ berechneten Permeabilität kann die reale Verwindung k der Porenkanäle explizit bestimmt werden. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$k_{\text{Werkstoff}} = \sqrt{\frac{D_{S, \text{berechnet}} (k = 1)}{D_{S, \text{gemessen}}}} \quad \text{Gl. 6.2.8}$$

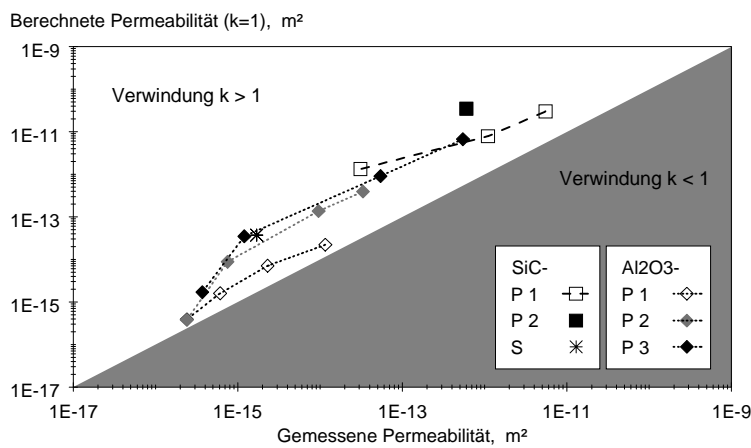


Bild 6.2.4 Vergleich der gemessenen und der berechneten Permeabilitäten

Für das Spektrum der porösen SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffe sind die Ergebnisse der berechneten Verwindungen k in Bild 6.2.5 zusammengefaßt. Alle Werte der so berechneten Verwindungen liegen zwischen 1,25 und 7,5. Die berechneten Permeabilitäten liegen um einen Faktor von $\approx 1,5$ bis 60 über den gemessenen Werten (vgl. Bild 6.2.4).

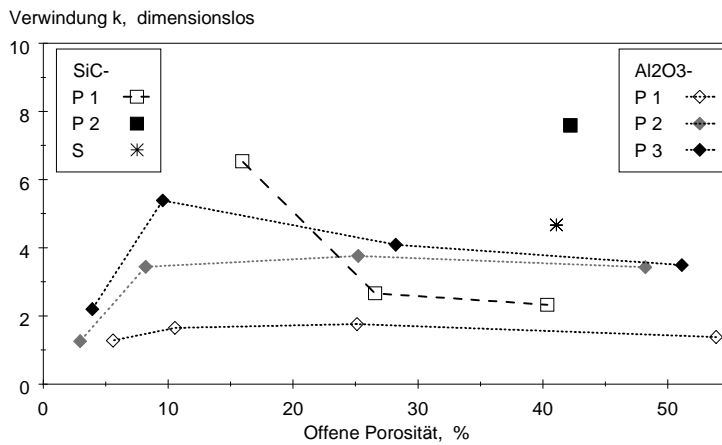


Bild: 6.2.5 Verwindung der Porenkanäle, bestimmt aus der gemessenen und der berechneten Permeabilität

Diese Abweichung kann auf die für große Porendurchmesser größere Meßungenauigkeit bei der Quecksilber-Intrusionsporosimetrie zurückgeführt werden. Zum einen können nur Porendurchmesser $\leq 380 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Zum anderen wird im Niederdruckteil der Druck in logarithmischen Abstufungen erhöht, so daß vor allem im Bereich der großen Porendurchmesser nur wenige Meßpunkte vorliegen. Die zur Berechnung verwendeten Porendurchmesser D_i sind die Mittelwerte dieser sehr breiten Porenklassen im Niederdruckteil. Daraus ergeben sich Fehler bei der Berechnung des Absolutwertes der Permeabilität.

6.3 Spezifische Oberfläche

Wie in Bild 5.2.14 gezeigt wurde, ist der Betrag der volumenspezifischen Oberfläche abhängig von der Porengröße. Kleinere Poren weisen höhere spezifische Oberflächen auf. Bemerkenswert ist, daß bei einer offenen Porosität von 22 % der Werkstoff SiC-P 2 bereits ein Maximum erreichte, während bei den anderen Werkstofftypen (SiC-P 1 und SiC-S) mit zunehmender offener Porosität (15 bis 46%) die spezifische Oberfläche noch gesteigert werden konnte. Zur Erklärung dieser Ergebnisse ist in Bild 6.3.1 der porositätsabhängige Verlauf der volumenspezifischen Oberfläche schematisch gezeigt.

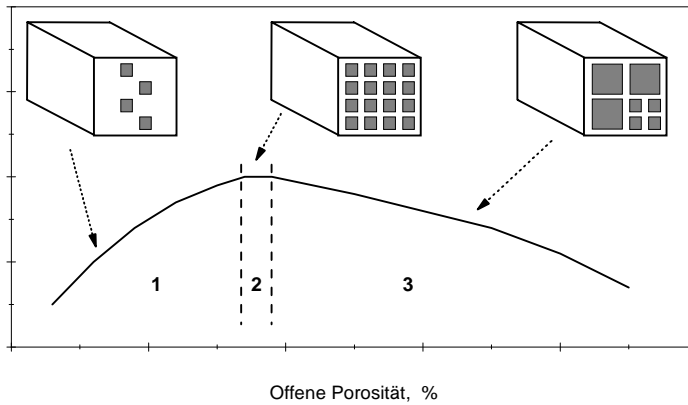
Volumenspezifischen Oberfläche, m^2/cm^3 

Bild: 6.3.1 Schematische Darstellung der Korrelation zwischen Porosität und volumenspezifischer Oberfläche

In den Porositätsbereichen 1 und 2 liegen mit Erhöhung der offenen Porosität nur einzelne Poren vor, die nicht miteinander verbunden sind. Die spezifische Oberfläche kann mit zunehmender Porosität weiter erhöht werden. Im Porositätsbereich 3 lagern sich kleinere Poren aneinander; es kommt zur Bildung von Makroporen, deren spezifische Oberfläche kleiner ist als die der einzelnen Poren. Der Absolutwert der volumenspezifischen Oberfläche überschreitet dementsprechend ein Maximum und fällt danach mit zunehmender Porosität stetig ab. Dieser Effekt ist ebenfalls porengößenabhängig: bei größeren Poren ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei benachbarte Poren aneinander lagern größer, der Übergang vom Bereich 2 in den Bereich 3 erfolgt bei geringeren absoluten Werten der offenen Porosität. Aufgrund der Makroporen liegt der Werkstoff SiC-P 2 im Porositätsbereich 3. Die Werkstoff-Typen SiC-P 1 und SiC-S (mit kleineren Porendurchmessern als SiC-P 2) liegen noch im Porositätsbereich 1 und 2, also unterhalb des Maximums der volumenspezifischen Oberfläche.

6.4 Festigkeiten

6.4.1 Kennfeld zur Bauteilauslegung

Für optimale Verdampfungseigenschaften sind hohe Permeabilitäten erforderlich (vgl. Bild 5.3.14). Diese werden bei hochporösen Porenstrukturen

mit großen Porendurchmessern erreicht. Die Festigkeit solcher poröser Strukturen nimmt aber mit zunehmender Porosität und steigender Porengröße stark ab. Zur Auslegung poröser Verdampferbauteile muß ein Kompromiß zwischen den geforderten Verdampfungseigenschaften und erforderlichen Festigkeiten getroffen werden. Im Bild 6.4.1 sind das für poröse SiC-Werkstoffe ermittelte Kennfeld der Einzeltropfenverdampfung (schraffierte Temperaturbereiche mit konstanter Wärmestromdichte \dot{q}) und die Festigkeiten σ_0 ausgewählter poröser SiC-Werkstoffe (dargestellt als Linien) jeweils in Abhängigkeit von der Permeabilität dargestellt.

Abhängig vom ausgewählten Werkstoff-Typ können hier bei vorgegebenen Anforderungen an die Bauteilfestigkeit die Verdampfungseigenschaften abgelesen werden. Dazu ein Beispiel: eine erforderliche Festigkeit von 200 MPa läßt die Auswahl aller drei porösen SiC-Werkstofftypen zu. Die maximale Wärmestromdichte von $\dot{q} > 10^7 \text{ W/m}^2$ wird beim Werkstoff SiC-S nur im Temperaturintervall von 110 bis 250°C erzielt. Hingegen wird beim Typ SiC-P 2 diese hohe Wärmestromdichte \dot{q} im breiteren Temperaturintervall von 150 bis 400°C erreicht.

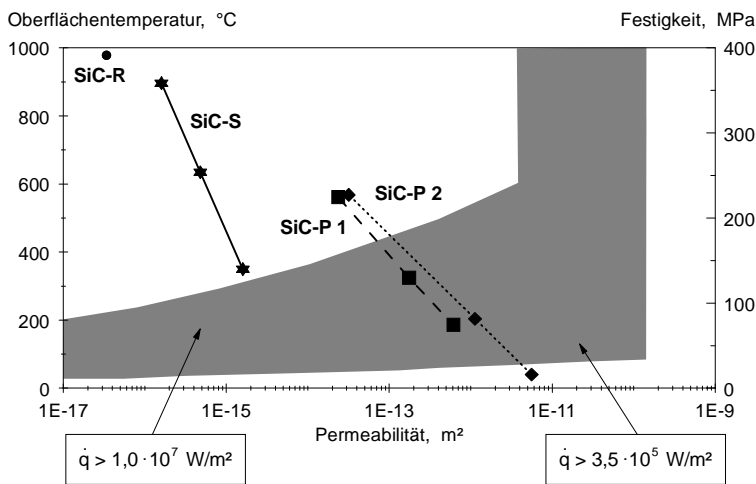


Bild 6.4.1 Abhängigkeit der Festigkeit und der Verdampfungseigenschaften von der Permeabilität poröser SiC-Werkstoffe

Die porösen SiC-Werkstoffe, die sehr gut als Verdampferbauteile geeignet sind, weisen leider nur sehr geringe Festigkeiten auf. Um zum einen die sehr guten Verdampfungseigenschaften der hochpermeablen SiC-Werkstoffe voll aus-

nutzen zu können und zum anderen die notwendigen Festigkeitsanforderungen erfüllen zu können, sollten Verdampferbauteile deshalb aus einer hochporösen Funktionsschicht und einer darunter befindlichen dichten Trägerschicht aufgebaut werden.

6.4.2 Bruchauslösende Fehler

Mit dem bruchmechanischen Ansatz (Gl. 3.2.14) kann aus der Festigkeit σ_C , dem Geometriefaktor Y und dem Spannungsintensitätsfaktor K_C die Größe der bruchauslösenden Fehler abgeschätzt werden. Es gilt:

$$a = \left(\frac{K_C}{\sigma_C \cdot Y} \right)^2 \quad \text{Gl. 6.4.1}$$

Beim Geometriefaktor Y muß unterschieden werden zwischen Oberflächenfehlern (Rissen) und Fehlern im Bauteilvolumen (Poren). Ansätze zur Berechnung der jeweiligen Geometriefaktoren gibt Munz [Munz, 1989] an. Für kreisförmige Oberflächenfehler ergibt sich ein Geometriefaktor von $Y = 1,19$.

Für die porösen SiC-Werkstoffe werden die bruchauslösenden Fehler jedoch als Kugelporen im Bauteilvolumen angenommen. Der Geometriefaktor berechnet sich für Kugelporen mit Saumriß zu [Munz, 1989]:

$$Y = \sqrt{\pi} \cdot [1,12 - 0,3 \cdot \arctan g] \cdot \left[1 + \frac{4 - 5 \cdot \nu}{2 \cdot (7 - 5 \cdot \nu) \cdot (1 + g)^3} + \frac{9}{2 \cdot (7 - 5 \cdot \nu) \cdot (1 + g)^5} \right] \quad \text{Gl. 6.4.2}$$

Für die SiC-Werkstoffe wurde die Querkontraktionszahl mit $\nu = 0,159$ (Bild 5.2.16) bestimmt sowie eine mittlere Korngröße von $g \approx 3 \mu\text{m}$ an Gefügeanschliffen ermittelt. Daraus ergibt sich der Geometriefaktor für Volumenfehler zu $Y_{\text{SiC}} = 3,52$.

Weiterhin wird die Rißzähigkeit K_C für SiC in erster Näherung porositätsunabhängig mit $K_C = 4,0 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ [Munz, 1989] angenommen.

Aus den Minimal- und Maximalwerten der experimentell ermittelten Festigkeiten σ_C wurden unter diesen Vorgaben die Größen der bruchauslösenden Volumenfehler berechnet. In Bild 6.4.1 ist das Verhältnis von Länge des bruchauslösenden Volumenfehlers a zum experimentell bestimmten Porendurchmesser d_{90} aufgetragen.

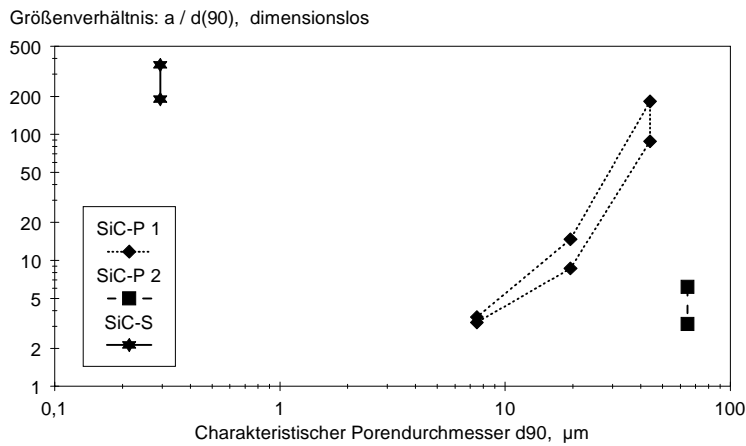


Bild 6.4.2 Größenverhältnis: bruchauslösender Volumenfehler (berechnet) zum experimentell bestimmten Porendurchmesser d_{90}

Das Verhältnis a / d_{90} liegt zwischen Werten von 3 bis 350. Beim Werkstoff mit kugelförmigen Poren (SiC-P 2, $P = 46\%$) sind die berechneten Fehlergrößen nur um den Faktor 3 bis 6 größer als die d_{90} -Werte. Berücksichtigt man zusätzlich, daß die d_{90} -Werte aus den Intrusionskurven bestimmt wurden, die nur die Flaschenhäuse charakterisieren, kann in diesem Fall der Durchmesser der größten Poren (Flaschenbäuche) mit dem für die porösen Al_2O_3 -Werkstoffe gemessenen Durchmesser verhältnisse $D_{\text{Bauch}} / D_{\text{Hals}}$ abgeschätzt werden. Für eine Porosität von 45 bis 50% lag das Verhältnis $D_{\text{Bauch}} / D_{\text{Hals}}$ bei Werten von 2 bis 5. Daraus ergibt sich, daß bei diesem Werkstoff (SiC-P 2) die Größe der realen kugelförmigen Poren (vgl. Bilder 5.2.11 und 6.1.1) der mit dem Kugelporenmodell (Gl. 6.4.2) berechneten bruchauslösende Fehlergröße entspricht. Beim Werkstoff SiC-P 1 wird die Porenform durch Zwickel mit engen Krümmungsradien bestimmt. Da diese unsymmetrischen Poren (vgl. Bilder 5.2.11 und 6.1.1) im Berechnungsansatz von Munz als kugelförmige Poren modelliert werden, wird der Geometriefaktor dieses Werkstoffes mit Gl. 6.4.2 zu gering abgeschätzt. Wegen $a \sim 1/Y^2$ werden so die Größen der bruchauslösenden Fehler zu hoch angegeben. Der Anstieg des Verhältnisses a / d_{90} mit zunehmender Porosität kann mit der Ausbildung der Porennetzwerkstruktur erklärt werden. Diese führt gerade bei diesem Porentyp zu einer starken Porenvergrößerung. Der Werkstoff SiC-S ist sehr feinporig und wird durch einen d_{90} -Wert von $0,3 \mu\text{m}$ charakterisiert. Die berechneten Fehlergrößen sind um den Faktor 190 bis 350 größer als der gemessene d_{90} -Wert, d.h. die Defekte liegen in der

Größenordnung von 65 bis 105 μm . Diese Defektgrößen sind nicht mehr auf die Porenstruktur, sondern auf das Processing zurückzuführen. Die sprühgetrockneten SiC-Agglomerate wurden mit 20 MPa axial verpreßt und nicht nachverdichtet. So können einzelne der sprühgetrocknete SiC-Agglomerate in Form von Hohlgranalien auch nach der Formgebung noch im Grünkörper vorliegen und im gesinterten Werkstoff als bruchauslösende Defekte wirken.

6.5 Oxidationsverhalten poröser SiC-Werkstoffe

Die untersuchten porösen SiC-Werkstoffe oxidierten alle an ihrer inneren (spezifischen) Oberfläche. Das bedeutet, daß der Luftsauerstoff in die offensoröse Netzwerkstruktur eindringt und in den Poren die Oxidschicht (SiO_2) aufwächst. Durch das Aufwachsen der Oxidschicht werden zunächst kleinere, nach ausreichend langen Oxidationszeiten auch große offenen Poren mit SiO_2 gefüllt bzw. verschlossen.

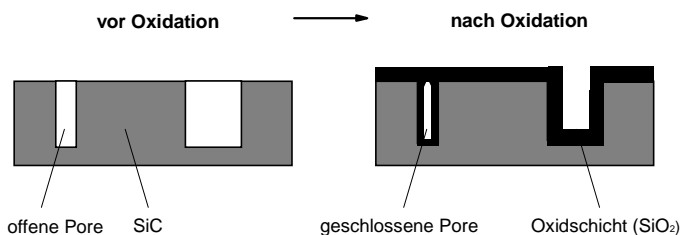


Bild: 6.5.1 Porenverschuß durch Oxidation (schematisch)

Dieser Porenverschuß bzw. die Verengung der Porenkanäle beeinflusst die Permeabilität. Werden nur kleine Poren verschlossen, ändert sich die Permeabilität nur geringfügig (vgl. Abschnitt 6.2.3). Werden hingegen durch die Oxidation große Porenkanäle verschlossen, wird die Durchströmbarkeit des porösen Werkstoffes signifikant verschlechtert, so daß die Permeabilität sinkt. Dies muß bei porösen SiC-Werkstoffen, die als Verdampferbauteile eingesetzt werden sollen, unbedingt vermieden werden.

Die parabolische Oxidationskinetik (Gl. 3.2.19) geht von einer konstanten Bezugsfläche A aus. Diese Annahme wird bei dichten Werkstoffen erfüllt. Hingegen nimmt die volumenspezifische Oberfläche der porösen SiC-Werkstoffe während der Oxidation durch den Porenverschuß, vor allem der kleineren Poren, ab. Die nach 375 Stunden experimentell bestimmte Oxidationsrate $K(T)$ ist konstant und war bezogen auf die BET-Oberfläche A_0 der porösen SiC-

Werkstoffe vor der Oxidation. Werden damit die absoluten Massenzunahmen $\Delta m(t)$ für sehr lange Oxidationszeiten (für $t \gg 375$ h) berechnet, ergibt sich für eine konstante Temperatur T aufgrund der Abnahme der volumenspezifischen Oberfläche $A(t)$ folgender Zusammenhang:

$$\Delta m(t) = \frac{A(t)}{A_0} \cdot \sqrt{K(T) \cdot t} \quad \text{Gl. 6.5.1}$$

Die Massenzunahme Δm nach sehr langen Oxidationszeiten wird also bei konstanter Oxidationsrate $K(T)$ zu hoch abgeschätzt. In wieweit dieser Fehler für poröse SiC-Werkstoffe relevant ist, hängt von deren Porenstruktur ab. Für Werkstoffe mit sehr großen Poren ist die Abnahme der BET-Oberfläche vernachlässigbar, bei Strukturen mit engen Porenkanälen wird die BET-Oberfläche durch das Zuwachsen kleinster Porenkanäle bereits massiv verringert.

Die Oxidschichtdicke d_{Oxid} kann aus der absoluten Massenzunahme Δm und der für die Oxidation zur Verfügung stehenden Oberfläche A berechnet werden. Bei der Oxidation von SiC wird angenommen, daß die SiO_2 -Oxidschicht in Form von Cristobalit mit der Dichte von $\rho = 2,32 \text{ g/cm}^3$ [Weast, 1986] vorliegt.

$$d_{\text{Oxid}} = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{A} = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot A} \quad \text{Gl. 6.5.2}$$

Die Massenzunahme Δm kann bei dichten und porösen SiC-Werkstoffen mit der parabolischen Oxidationsrate $K(T)$ beschrieben werden. Die für die Oxidation zur Verfügung stehende Oberfläche ist die volumenspezifische BET-Oberfläche der porösen SiC-Werkstoffe. Koppelt man Gl. 6.5.2 mit Gl. 3.2.19, welche die Kinetik der passiven Oxidation beschreibt, ergibt sich die Dicke der nach der Zeit t aufgewachsenen Oxidschicht zu:

$$d_{\text{Oxid}} = \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot \sqrt{K(T) \cdot t} \quad \text{Gl. 6.5.3}$$

Die so berechneten Werte für die Oxidschichtdicken werden ebenfalls zu hoch abgeschätzt, da d_{Oxid} proportional zu Δm ist. Wie oben bereits erklärt wurde, wird diese absolute Massenzunahme bei sehr langen Oxidationszeiten generell überschätzt.

Das nachfolgende Bild 6.5.2 zeigt die berechneten Oxidschichtdicken (dargestellt als Linien) für 600, 900 und 1200°C auf der Basis der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Oxidationsrate $K(T)$. Gleichzeitig sind von den porösen SiC-Werkstoffen der Typen SiC-P1, SiC-P2 und SiC-S (Porosität: 40 bis 42%)

die Bandbreiten der gemessenen charakteristischen Porenradien d_{10} bis d_{90} bei Beginn der Oxidation als schraffierte Bereiche eingetragen. Treffen die Linien der Oxidschichtdicke auf die untere Begrenzung der schraffierten Bereiche beginnt der Verschluss der Porenkanäle. Schneiden die Linien der Oxidschichtdicke die obere Begrenzung der schraffierten Bereiche, sind alle Poren verschlossen bzw. aufgefüllt.

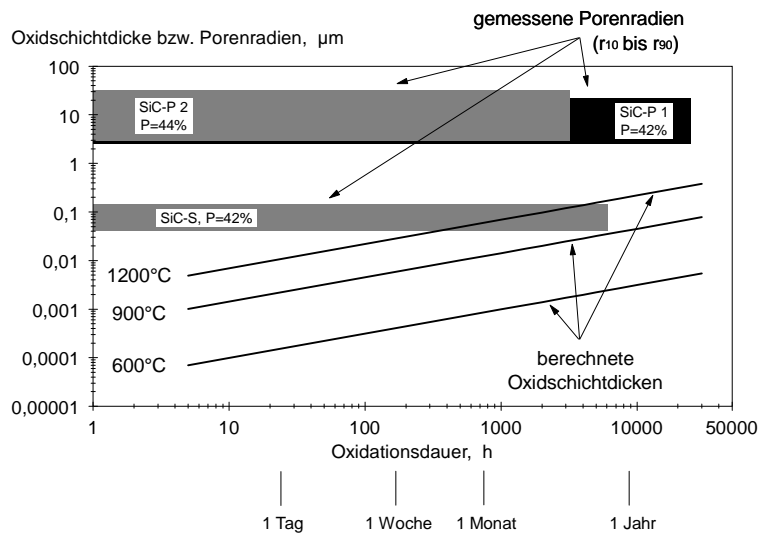


Bild: 6.5.2 Langzeit-Oxidationsverhalten der porösen SiC-Werkstoffe: berechnete Oxidschichtdicken (mit Gl. 6.5.3) und die gemessenen Porenradien

In Bild 6.5.2 ist das Aufwachsen der temperaturabhängigen Oxidschichtdicke für Oxidationsdauern von über einem Jahr abgeschätzt. Selbst nach diesem langen Zeitraum liegen die berechneten SiO_2 -Schichtdicken für die Temperatur von 1200°C noch eine Größenordnung unterhalb der Porenradien r_{10} der Werkstoffe vom Typ SiC-P 1 und SiC-P 2. Dies bedeutet, daß die in den Poren aufgewachsene Oxidschicht die Porengröße nur geringfügig bzw. vernachlässigbar verringert. Aus den Ergebnissen des Abschnitts 6.2. läßt sich ableiten, daß damit die Permeabilität auch nach diesen langen Oxidationszeiten konstant bleibt; die Werkstoffe sind im Hinblick auf die Oxidation langzeitstabil.

Hingegen werden bei dem feinporigen Werkstoff SiC-S die kleinen Porenradien (r_{10}) bei 1200°C schon nach Oxidationszeiten von 300 bis 400 Stunden verschlossen. Oberhalb von 3000 bis 4000 Stunden ist die Porenstruktur

vollständig mit SiO₂ gefüllt bzw. verschlossen. Die Permeabilität wird in diesem Zeitraum schnell verringert. Der Werkstoff (SiC-S) verliert bei Temperaturen oberhalb von 900°C aufgrund des oxidationsbedingten Porenverschlusses seine günstigen Verdampfungseigenschaften und ist daher ungeeignet als Verdampferbauteil !

6.6 Verdampfungsverhalten

6.6.1 Tropfenverdampfungskurven

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Modellversuch ausschließlich die Einzeltropfenverdampfung von Wasser auf porösen Keramiken untersucht. Um diese Ergebnisse auch für die angestrebten technischen Anwendungen der porösen SiC-Werkstoffe als Verdampferbauteile in Filmverdampfungs-Brennkammern nutzen zu können, werden im folgenden Abschnitt die Einflüsse der Tropfengröße, der Wärmestromdichte und des Fluides auf die Verdampfungszeit zusammengefaßt. Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse ist allerdings nur erfüllt, wenn die Verdampfung beider Flüssigkeiten bei den unten angegebenen Randbedingungen im selben Siedebereich stattfindet !

Die zur Verdampfung eines Einzeltropfens erforderliche Zeit τ kann nach Umformung der Gleichung 5.3.6 aus der Wärmestromdichte hergeleitet werden. Sie ergibt sich zu:

$$\tau = \frac{8}{3} \cdot \frac{R}{\dot{q}} \cdot \underbrace{\rho_F \cdot [c_F \cdot (T_S - T_{F,0}) + \Delta h_v]}_{\kappa(T_{F,0})} \quad \text{Gl. 6.6.1}$$

Die Verdampfungszeit τ ist also, bei sonst gleichen Randbedingungen (Wärmestromdichte, Heizertemperatur, Heizerwerkstoff, Flüssigkeit und Flüssigkeitstemperatur), proportional zum Tropfenradius R und damit zur dritten Wurzel des Tropfenvolumens V ($R \sim V^{1/3}$). Der in Gleichung 6.6.1 definierte Parameter $\kappa(T_{F,0})$ faßt alle fluidspezifischen Stoffgrößen zusammen und ist abhängig von der Flüssigkeitstemperatur $T_{F,0}$ vor der Verdampfung. Mit dem Parameter κ können nun die Verdampfungszeiten bzw. die Verdampfungsraten anderer Flüssigkeiten (für konstante \dot{q}) aus den bisherigen Ergebnissen der Einzeltropfenversuche abgeleitet werden:

$$\tau_{\text{Fluid}} = \tau_{\text{Wasser}} \cdot \frac{R_{\text{Fluid}}}{R_{\text{Wasser}}} \cdot \frac{\kappa_{\text{Fluid}}}{\kappa_{\text{Wasser}}} \quad \text{Gl. 6.6.2}$$

$$\dot{V}_{\text{Fluid}} = \dot{V}_{\text{Wasser}} \cdot \frac{R_{\text{Fluid}}^2}{R_{\text{Wasser}}^2} \cdot \frac{\kappa_{\text{Wasser}}}{\kappa_{\text{Fluid}}} \quad \text{Gl. 6.6.3}$$

Die Gleichungen 6.6.2 und 6.6.3 sind in der allgemeinen Form für beliebige Tropfenradien R_i dargestellt. Für eine Flüssigkeitstemperatur von $T_{F,0} = 25^\circ\text{C}$ ergeben sich κ -Werte von 2460 J/cm^3 für Wasser und ca. 790 J/cm^3 für Heizöl (Dieselkraftstoff). Dies bedeutet für gleiche Tropfenvolumina, daß bei sonst konstanten Randbedingungen (s.o.), die Verdampfungsraten für Heizöl um den Faktor 3,1 höher sind als die von Wasser. Die absoluten Verdampfungszeiten von Heizöl liegen entsprechend bei $\tau_{\text{Heizöl}} \approx 0,32 \cdot \tau_{\text{Wasser}}$.

6.6.2 Leidenfrosttemperatur

Modell von Baumeister

Für die Einzeltropfenverdampfung kann die Leidenfrosttemperatur dichter Werkstoffe mit dem Modell von Baumeister berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.4.1). Der maßgebliche Parameter β wird durch die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit sowie die spezifische Wärme des heizenden Wandmaterials bestimmt.

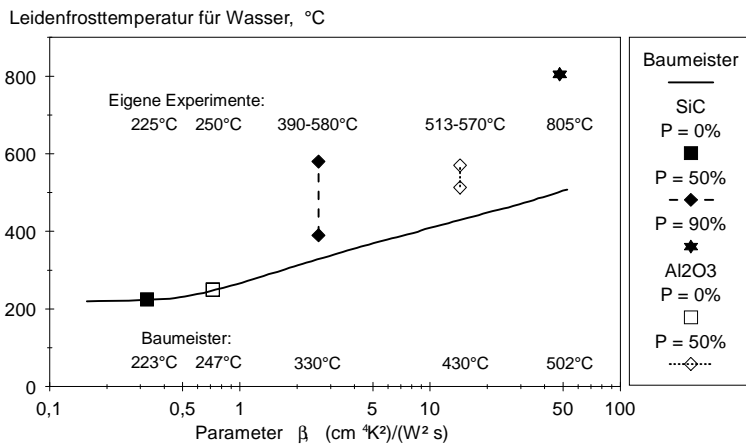


Bild: 6.6.1 Leidenfrosttemperatur: Vergleich des Modells von Baumeister [Baumeister, 1970 & 1973] mit experimentellen Ergebnissen

Das Bild 6.6.1 zeigt die nach Baumeister berechneten Leidenfrosttemperaturen von Wasser (Tropfenvolumen: $0,032 \text{ cm}^3$) in Abhängigkeit vom Parameter β .

Für die dichten SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe wurden die berechneten Leidenfrosttemperaturen bestätigt: die Abweichungen betragen nur 2 bis 3°C (vgl. Bild 6.6.1).

Wendet man das Modell von Baumeister auf poröse Werkstoffe an, verringern sich die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit mit der Porosität. Der Parameter β wird größer und die berechneten Leidenfrosttemperaturen steigen. Ein Anstieg der Leidenfrosttemperatur bei porösen Werkstoffen ist experimentell nachweisbar. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß die Permeabilität der relevante Parameter zur Beschreibung der Leidenfrosttemperatur poröser Werkstoffe ist. Werkstoffe gleicher Porosität und somit gleichem β können stark verschiedene Porenstrukturen aufweisen, woraus unterschiedliche Permeabilitäten resultieren. Dies kann durch das Modell von Baumeister nicht mehr beschrieben werden. Für poröse SiC und Al₂O₃-Werkstoffe mit einer Porosität von 50% (bzw. bei SiC zusätzlich $P = 80\%$) wurden die experimentell ermittelten und berechneten Leidenfrosttemperaturen miteinander verglichen. Der Parameter β wurde aus Literaturwerten für die spezifische Wärme und die Wärmeleitfähigkeit von porösen SiC und Al₂O₃-Werkstoffen bei Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 3.2) berechnet.

Wie aus Bild 6.6.1 ersichtlich, können mit dem Modell von Baumeister nur Leidenfrosttemperaturen dichter Werkstoffe bestimmt werden. Die gemessenen Leidenfrosttemperaturen poröser Werkstoffe liegen für die hier gezeigten Beispiele um 60 bis 300°C über den berechneten Werten.

Werkstoffeinfluß

Die Leidenfrosttemperatur poröser Werkstoffe kann mit der Permeabilität beschrieben werden (Bild 6.6.2). Allerdings muß dieser Permeabilitätseinfluß explizit für jeden neuen Werkstoff bestimmt werden. Die Differenz zwischen den Leidenfrosttemperaturen der dichten SiC- und Al₂O₃-Werkstoffe, mit Permeabilitäten $\leq 3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$, beträgt nur 25°C. Mit zunehmender Permeabilität weichen die Leidenfrosttemperaturen stärker voneinander ab. Bei einer Permeabilität von 10^{-14} m^2 beträgt die gemessene Differenz bereits 80°C, für eine Permeabilität von 10^{-11} m^2 kann die Differenz mit 300°C abgeschätzt werden.

Für dichte Werkstoffe werden unterschiedliche Leidenfrosttemperaturen von Baumeister durch den Parameter β ($\beta = 1 / (\rho \cdot c \cdot \lambda)$) beschrieben (Bild 6.6.1). Bei den Werkstoffen SiC und Al₂O₃ ergeben sich die unterschiedlichen Werte für den Parameter β vor allem aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten λ . Die Dichten ρ und die spezifischen Wärmen c unterscheiden sich nur geringfügig (vgl. Abschnitte 3.2.3 und 3.2.4).

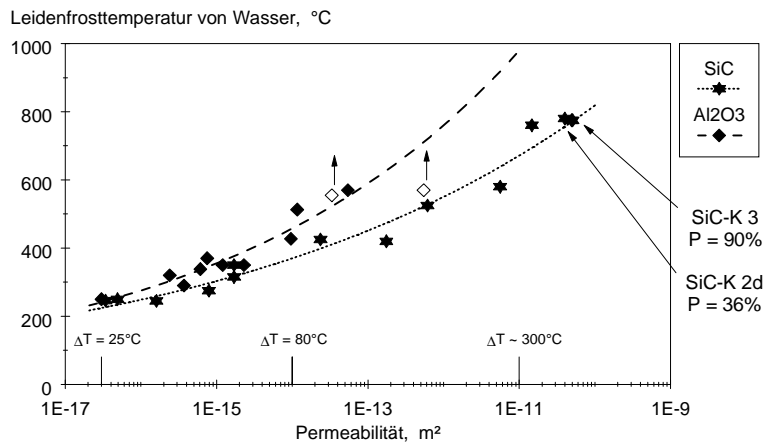


Bild: 6.6.2 Einfluß der Permeabilität auf die Leidenfrosttemperaturen von Wasser auf Al_2O_3 und SiC

Die mit zunehmender Permeabilität größer werdende Differenz zwischen den Leidenfrosttemperaturen von SiC und Al_2O_3 kann jedoch nicht erklärt werden. Der unterschiedliche Einfluß der Porosität auf den Parameter β und damit auf die Leidenfrosttemperaturen, kann ausgeschlossen werden. Die Wärmeleitfähigkeiten und damit der Parameter β der beiden Werkstoffe sind zwar porositätsabhängig; die Leidenfrosttemperatur wird aber nur durch die Porenstruktur und deren Permeabilität bzw. Durchströmbarkeit bestimmt. Beispielhaft sind in Bild 6.6.2 zwei SiC-Werkstoffe mit gleicher Permeabilität und damit gleichem Verdampfungsverhalten eingezeichnet. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Porositäten ($P = 36$ bzw. 90%) unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten λ und auch die Parameter β dieser beiden Werkstoffe um eine Größenordnung.

6.6.3 Kennfeld für den maximalen Wärmeübergang

Das permeabilitätsabhängige Kennfeld für den maximalen Wärmeübergang wurde explizit für poröse SiC-Werkstoffe ermittelt (Bild 5.3.14). Für die Verdampfung auf anderen porösen Werkstoffen müßte dieses Kennfeld mit hohem experimentellem Aufwand neu bestimmt werden.

Eine vereinfachte Abschätzung für die permeabilitätsabhängigen oberen und unteren Grenztemperaturen wurde aus dem Kennfeld der porösen SiC-Werkstoffe abgeleitet: die obere Grenztemperatur des maximalen

Wärmeüberganges liegt etwa 70°C unterhalb der permeabilitätsabhängigen Leidenfrosttemperatur. Die untere Grenztemperatur liegt in erster Näherung 80°C unterhalb der Leidenfrosttemperatur des dichten Werkstoffes. Dies wird exemplarisch in Bild 6.6.3 am Beispiel des Werkstoffes SiC-S ($P = 32\%$) gezeigt. Die Wärmestromdichte von $\dot{q} > 10^7 \text{ W/m}^2$ wird bei diesem Werkstoff im Temperaturbereich von 120 bis 237°C erreicht, die obige Abschätzung ergibt Werte von $\Delta T = 143$ bis 205°C.

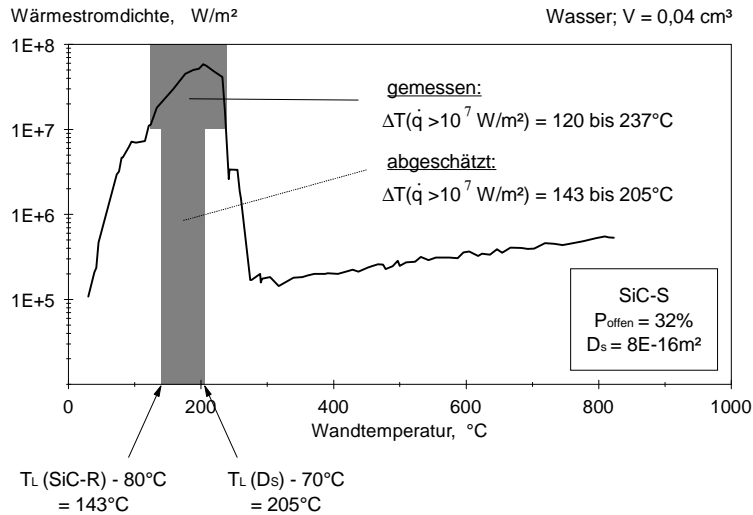


Bild: 6.6.3 Beispielhafte Vorgehensweise bei der Abschätzung des Kennfelds für den maximalen Wärmeübergang

Damit kann, zumindest in erster Näherung, der Temperaturbereich des maximalen Wärmeüberganges aus der permeabilitätsabhängigen Leidenfrosttemperatur und der Leidenfrosttemperatur des dichten Werkstoffes abgeschätzt werden.

In Bild 6.6.4 ist das für SiC-Werkstoffe experimentell bestimmte Kennfeld für $\dot{q} > 10^7 \text{ W/m}^2$ samt den Meßwerten für SiC als schraffierter Bereich in Abhängigkeit von der Permeabilität aufgetragen (vgl. auch Bild 5.3.14). Als Linien sind die abgeschätzten Temperaturbereiche für die porösen SiC- und Al_2O_3 -Werkstoffe zusätzlich eingezeichnet.

Das Kennfeld des maximalen Wärmeüberganges der Al_2O_3 -Werkstoffe weitet sich gegenüber dem Kennfeld für SiC-Werkstoffe bei hohen Permeabilitäten stärker auf. Dies ist vorteilhaft für den Einsatz der Al_2O_3 -Werkstoffe: es werden noch höhere Einsatztemperaturen erzielt als bei SiC-Werkstoffen. Die für den

Einsatz als Verdampferbauteile relevante obere Kennfeldgrenze wird sehr gut durch die einfache Abschätzung beschrieben. Die untere Kennfeldgrenze der SiC-Werkstoffe wird für hohe Permeabilitäten ($> 10^{-12} \text{ m}^2$) nur schlecht beschrieben. Die Grenztemperatur wird um maximal 100°C zu niedrig angegeben.

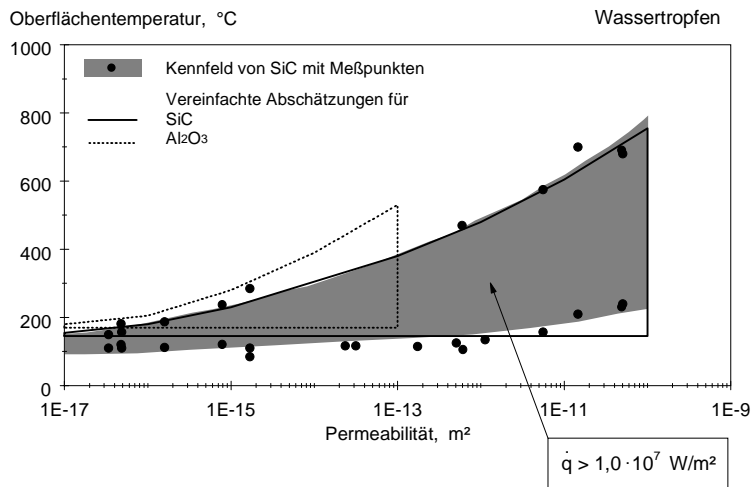


Bild: 6.6.4 Abschätzung der Kennfelder für den maximalen Wärmeübergang, für SiC verglichen mit den experimentellen Ergebnissen

Die maximal erreichten Wärmestromdichten im Nukiyama-Siedebereich wurden für die porösen Al_2O_3 -Werkstoffe nicht bestimmt. Ihre Beträge sind proportional zu $\sqrt{\beta_W}$ (Gl. 2.1.9) und können daher folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\dot{q}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \dot{q}_{\text{SiC}} \cdot \sqrt{\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \beta_{\text{SiC}}} \quad \text{Gl. 6.6.4}$$

Werden die Parameter β_W aus den Eigenschaften der dichten Werkstoffe bei Raumtemperatur berechnet, ergibt sich bei der Verdampfung auf Al_2O_3 -Werkstoffen eine um den Faktor 1,5 höhere Wärmestromdichte gegenüber der Verdampfung auf SiC-Werkstoffen.

6.6.4 Dampffilmdicke im Filmsiedebereich

Der temperaturabhängige Verlauf der mittleren Dampffilmdicke im Filmsiedebereich wurde in mehreren Arbeiten ([Gottfried, 1966], [Styricovich, 1978],

[Avedisian, 1987]) untersucht. Bei dem Beispiel von Wasser auf Stahl (vgl. Bild 2.4.6) liegen die Werte der Dampffilmdicken temperaturabhängig im Bereich von 10 bis 120 μm . Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Dampffilmdicke laut Avedisian von der Tropfengröße abhängig ist und die in Bild 2.4.6 gezeigten Ergebnisse an verschiedenen Tropfenvolumina bestimmt wurden.

Zusätzlich stimmen die aufgezeigten Berechnungsmodelle sowie die gemessenen Werte nicht einmal in ihren Kurvenverläufen (-krümmungen) überein. Bei der Berechnung von Avedisian flacht die Kurve mit zunehmender Temperatur ab, hingegen bei den gemessenen Kurven von Styricovich nimmt die Steigung der Kurven zu.

In Bild 6.6.5 sind die eigenen berechneten Dampffilmdicken für Wasser auf SiC mit den Literaturwerten (für Wasser auf Stahl) verglichen. Die Absolutwerte der Dampffilmdicken können nicht miteinander verglichen werden, da hier Wasser auf verschiedenen Heizermaterialien verdampft wurde. Der temperaturabhängige Kurvenverlauf, wie ihn Avedisian angibt, kann bestätigt werden. Mit zunehmender Temperatur erreicht die Dampffilmdicke für Wasser auf SiC einen Grenzwert.

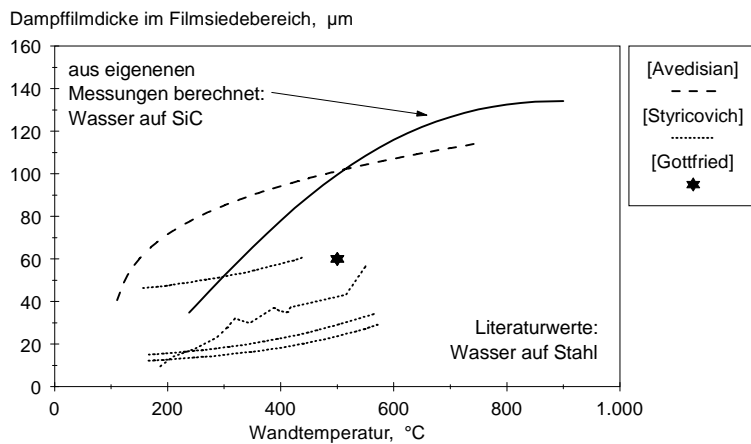


Bild: 6.6.5 Einfluß der Wandtemperatur auf die Dampffilmdicke im Filmsiedebereich

Die eigenen berechneten Ergebnisse zeigten im Gegensatz zum Modell von Avedisian keinen Einfluß der Tropfengröße auf die mittlere Dampffilmdicke. In ihrem Filmsiedebereich zeigten dichte und poröse Werkstoffe ein identisches Verdampfungsverhalten (bei sonst gleichen Randbedingungen). Daraus läßt

sich ableiten, daß auch die Dicke des "isolierenden" Dampffilmpolsters in beiden Fällen gleich ist. Bei dem porösen Werkstoff ist also im Filmsiedebereich die offenen Porenstruktur vollständig mit Dampf gefüllt bzw. der bei der Verdampfung entstehende Dampfvolumenstrom ist größer als der Dampfvolumenstrom der aufgrund der Permeabilität durch bzw. in die Porenstruktur noch abgeführt werden kann.

7 Zusammenfassung

Bei der Flüssigkeitsverdampfung ist für technische Anwendungen der Blasensiedebereich mit einem hohen Wärmeübergang vom Verdampferwerkstoff in die Flüssigkeit relevant. Der oberhalb der Leidenfrosttemperatur beginnende Filmsiedebereich ist gekennzeichnet durch die Ausbildung eines stabilen Dampffilmes zwischen der Flüssigkeit und dem Verdampferwerkstoff. Der Dampffilm verschlechtert aufgrund seiner geringeren Wärmeleitfähigkeit, den Wärmeübergang um Größenordnungen.

In dieser Arbeit wurde für die Einzeltropfenverdampfung gezeigt, daß poröse SiC- und Al₂O₃-Keramiken hervorragende Verdampferwerkstoffe sind. Das Temperaturfenster des Blasensiedebereiches konnte durch den Einsatz poröser Werkstoffe bei gleichem Wärmeübergang vergrößert und hin zu höheren Temperaturen verschoben werden. Sofern bei den porösen Verdampferwerkstoffen ein ausreichend hoher Dampftransport in und durch die Porenstruktur möglich ist, kann die Leidenfrosttemperatur im Vergleich zu den dichten Werkstoffen erhöht werden. Maßgeblicher struktureller Parameter zur Beschreibung des Verdampfungsverhaltens ist die Permeabilität der porösen Werkstoffe: um optimale Verdampfungseigenschaften zu erzielen, müssen die Verdampferwerkstoffe eine möglichst hohe Permeabilität aufweisen. Für die Porenstruktur resultiert daraus die Forderung nach einer hohen Porosität und Durchgangsporen mit großen Porenradien. Für die Verdampfung von Wassertropfen auf einem dichten SSiC-Werkstoff liegt der Blasensiedebereich bei Temperaturen zwischen 110°C und 150°C und bei einer hochpermeablen SiC-Schaumkeramik zwischen 230°C und 775°C, wodurch sich die maximale Einsatztemperatur des Verdampferbauteils um $\Delta T = 665$ K erhöht. Der Verdampfungsvorgang auf der SiC-Schaumkeramik ist desweiteren unempfindlich gegenüber Temperaturschwankungen, da das für den Blasensiedebereich relevante Temperaturfenster von $\Delta T = 40$ K (dichte SSiC-Keramik) auf $\Delta T = 545$ K (SiC-Schaumkeramik) erweitert wird. Für den Blasensiedebereich wurden Wärmestromdichten von $\dot{q} > 10^7$ W/m² ermittelt, im Filmsiedebereich lagen die Werte nur bei $\dot{q} > 3,5 \cdot 10^5$ W/m².

Wie Brandauer [Brandauer, 1993] gezeigt hat, ist die Belagbildung durch unverbrannte Verbrennungsrückstände in der Porenstruktur zum einen abhängig von der Einsatztemperatur, zum anderen nimmt der Betrag der Belagbildung vor allem bei hohen spezifischen Oberflächen des Verdampferwerkstoffes stark zu. Die Einsatztemperaturen sind unkritisch, da diese beim Einsatz poröser Ver-

dampferwerkstoffe erhöht werden. Um die spezifische Oberfläche der Verdampferwerkstoffe gering zu halten, sollte die Porenstruktur möglichst große Porenradien aufweisen. Es wurde gezeigt, daß bei porösen SSiC-Werkstoffen mit kleinen Porenradien die volumenspezifische Oberfläche sehr hohe Werte von $S_v = 3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ aufweist und mit zunehmender Porosität auf bis zu $S_v = 12 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ansteigt. Demgegenüber ist bei großen Porenradien die spezifische Oberfläche nahezu porositätsunabhängig bei Werten von $S_v = 0,15$ bis $0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Im Hinblick auf den Einsatz poröser SiC-Keramiken als Verdampferbauteile wurde deren Festigkeiten untersucht. Die Biegefestigkeit wurde im Doppelring-Test an porösen SSiC-Werkstoffen eigener Herstellung in Abhängigkeit von der Porosität und der Gefügestruktur ermittelt. Erwartungsgemäß kam es zur Abnahme der Festigkeit mit steigender Porosität. Der Festigkeitsabfall hing jedoch stark von der Porengröße und -form ab. Zur Erreichung hoher Festigkeitswerte ergaben sich für die Porenstruktur folgende Anforderungen: möglichst geringe Porosität, kleine Porenradien und kugelförmige Poren. Für den dichten SSiC-Werkstoff wurde mit der Weibullverteilung eine Festigkeit von $\sigma_0 = 392 \text{ MPa}$ ermittelt. Bei einer nahezu konstanter Porosität ($42 \% \pm 1,5 \%$) variierten die Festigkeiten, abhängig von der Porengröße und -form, im Bereich von $\sigma_0 = 16$ bis 140 MPa . Ein signifikanter Einfluß der Porenstruktur auf den Weibull-Parameter m konnte nicht ermittelt werden; der Mittelwert aller Gefügevarianten wurde mit $m = 9,1$ bestimmt.

Ein weiterer Aspekt der untersucht wurde, ist die Langzeitstabilität der porösen SSiC-Werkstoffe für den Einsatz bei hohen Temperaturen unter oxidierenden Bedingungen. Dazu wurde in isothermen Oxidationsversuchen an Luft die Oxidationskinetik ermittelt. Es ergab sich eine parabolische Gesetzmäßigkeit für die Massenzunahme während der Oxidation. Wird diese auf die spezifische Oberfläche der porösen SiC-Werkstoffe bezogen, ergibt sich eine von der Porenstruktur unabhängige temperaturabhängige parabolische Oxidationsrate. Es wurde ein einfaches Modell entwickelt, mit dessen Hilfe aus der Oxidationsrate die Dicke der entstehenden SiO_2 -Oxidschicht temperaturabhängig abgeschätzt werden kann. Aus dem Vergleich der Oxidschichtdicken mit den experimentell bestimmten Porengrößen konnte abgeleitet werden, daß für die Langzeitstabilität der SiC-Werkstoffe im Hinblick auf die Oxidation an Luft nur die Porenstrukturen mit großen Porenradien geeignet sind. Auch bei hohen Oxidationstemperaturen ($T > 1200^\circ\text{C}$) und sehr langen Oxidationszeiten ($t > 1$ Jahr) werden die Poren durch die aufwachsende Oxidschicht nicht ver-

geschlossen sondern nur geringfügig verengt. Dabei bleibt die Permeabilität der Porenstruktur nahezu unverändert und die Verdampfungseigenschaften bleiben erhalten.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich die Notwendigkeit einer komplexen Optimierungsaufgabe, um die gegenläufigen Anforderungen der Verdampfungseigenschaften, der Langzeitstabilität unter oxidierenden Bedingungen und der Festigkeiten zu erfüllen. Für die porösen Verdampferbauteile kommt ein geschichteter oder gradierter Wandaufbau in Frage, der am konkreten Bauteil mittels FEM-Rechnungen optimiert werden muß. Die dazu erforderlichen gefüge- und temperaturabhängigen Werkstoffparameter (Dichte, Permeabilität, elastische Kenngrößen, Festigkeiten, Wärmeausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit) wurden an porösen SiC- und Al₂O₃-Keramiken experimentell ermittelt oder aus der Literatur zusammengefaßt.

8 Literaturverzeichnis

[Adler, 1996]

J. Adler, G. Standke, Schaumkeramik ein "alter neuer" Werkstoff, Proceedings zur Werkstoffwoche 96, Stuttgart, 28.-31.05.1996, Symposium 6, Werkstoff- und Verfahrenstechnik, pp. 367-372, ISBN 3-88355-234-8, 1996

[Andersson, 1996]

C. A. Andersson, Derivation of exponential relation for effect of ellipsoidal porosity on elastic modulus, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, Nr. 8, pp. 2181-2184, 1996

[ASTM C 1259, 1994]

ASTM C 1259, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration, Mai 1994

[ASTM E 494, 1995]

ASTM E 494, Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials, März 1995

[Avedisian, 1987]

C. T. Avedisian, J. Koplik, Leidenfrost boiling of methanol droplets on hot porous / ceramic surfaces, International Journal of Mass and Heat Transfer, Vol. 30, Nr. 2, pp. 379-393, 1987

[Baumeister, 1966]

K. J. Baumeister, T. D. Hamill, G. J. Schoessow, A generalized correlation of vaporisation times of drops in film boiling on a flat plate, 3. International Heat Transfer Conference Chicago, 7.-12.8.1966, Papers 113-151, Vol. 4, pp. 66-73, 1966

[Baumeister, 1970]

K. J. Baumeister, F. F. Simon, R. E. Henry, Role of the surface in the measurement of Leidenfrost-Temperature, American Society of Mechanical Engineers, Winter Annual Meeting New York, Augmentation of convective heat and mass transfer, pp. 91-101, 1970

[Baumeister, 1973]

K. J. Baumeister, F. F. Simon, Leidenfrost Temperature - Its Correlation for Liquid Metals, Cryogenics, Hydrocarbons, and Water; Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, Serie C, Journal of Heat Transfer, Volume 95, Nr. 2, pp. 166-173, Mai 1973

[Boccaccini, 1994]

A. R. Boccaccini, Zur Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zweiphasiger und poröser Werkstoffe von der Gefüge- bzw. Porositätsstruktur, Dissertation, RWTH Aachen, 1994

[Both, 1995]

H. von Both, Herstellung und Charakterisierung poröser Werkstoffe aus Al_2O_3 , Studienarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), Juli 1995

[Brandauer, 1993]

M. Brandauer, Grundlegende Untersuchungen zur Bildung von Ablagerungen in Brennräumen unter gasturbinentypischen Bedingungen, Dissertation, Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 1993

[Brandauer, 1995]

Brandauer M., Schulz A., Wittig S., Optimization of fuel prevaporization on porous ceramic surfaces for low NO_x -combustion, Combustion technology for a clean environment, Lisboa, Portugal, 03.-06. July, 1995

[Büchner, 1996]

J. Büchner, Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zur Bestimmung der Leidenfrosttemperatur, Studienarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), Dezember 1996

[Buser, 1986]

B. Buser, Siedevorgang an porös beschichteten Rohren, Dissertation, ETH Zürich, 1986

- [Carslaw, 1959]
H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of heat in solids, Clarendon Press, Oxford, 2. Edition, 1959
- [Cumberland, 1987]
D. J. Cumberland, R. J. Crawford, The Packing of Particles, Elsevier Verlag, 1987
- [DIN 1306, 1984]
DIN 1306; Dichte, Begriffe und Angaben, Juni 1984
- [DIN 51045-1, 1976]
DIN 51045, Teil 1, Bestimmung der Längenänderung fester Körper unter Wärmeeinwirkung, Grundlagen, Oktober 1976
- [DIN 51056, 1985]
DIN 51 056, Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe, Bestimmung der Wasseraufnahme und der offenen Porosität, August 1985
- [DIN 51058-1, 1963]
DIN 51058, Teil 1, Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe, Bestimmung der spezifischen Gasdurchlässigkeit feuerfester Steine, Juni 1963
- [DIN 51110-3, 1991]
Entwurf zur DIN 51110, Teil 3, Prüfung von keramischem Hochleistungswerkstoffen, 4-Punkt-Biegeversuch; Statistische Auswertung, Ermittlung der Weibullparameter, März 1991
- [DIN 52292-1, 1984]
DIN 52292, Teil 1, Prüfung von Glas und Glaskeramik, Bestimmung der Biegefestigkeit Doppelring-Biegeversuch an plattenförmigen Proben mit kleinen Prüfflächen, April 1984
- [DIN 66131, 1993]
DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET), Juli 1993
- [DIN 66133, 1993]
DIN 66133, Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, Juni 1993
- [DIN EN 623-2, 1992]
DIN EN 623, Teil 2, Prüfverfahren für Hochleistungskeramiken; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften, Bestimmung von Dichte und Porosität, Juni 1992
- [DIN EN 725-7, 1992]
DIN EN 725, Teil 7, Hochleistungskeramik, Prüfverfahren für keramische Pulver, Bestimmung der absoluten Dichte, November 1992
- [DIN EN 993-4, 1995]
DIN EN 993, Teil 4, Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse, Bestimmung der Gasdurchlässigkeit, April 1995
- [DIN ISO 5018, 1989]
DIN ISO 5018, Feuerfeste keramische Werkstoffe, Bestimmung der Dichte, Oktober 1989
- [Dullien, 1992]
F. A. L. Dullien, Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure, ISBN 0-12-223651-3, Academic Press, 2. Edition, 1992
- [Emmerson, 1975]
G. S. Emmerson, The effect of pressure and surface material on the Leidenfrost point of discrete drops of water, International Journal of Mass and Heat Transfer, Vol. 18, Nr. 3, pp. 381-386, 1975
- [Frisch, 1988]
B. Frisch, W.-R. Thiele, R. Drumm, B. Münnich, Oxidationsmechanismen des Siliciumcarbids im Temperaturbereich von 300°C bis 1300°C, cfi / Berichte der DKG, 65. Jahrgang, Nr. 8/9, pp. 277-284, 1988

- [German, 1989]
R. M. German, Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation, ISBN 0-918404-83-5, 1989
- [Glandus, 1981]
J. C. Glandus, Rupture fragile et resistance aux chocs thermiques de ceramiques a usages mecaniques, Thesis, L'Université de Limoges, France, Dezember 1981
- [Gottfried, 1966]
B. S. Gottfried, C. J. Lee, K. J. Bell, The Leidenfrost phenomenon: film boiling of liquid droplets on a flat plate, International Journal of Mass and Heat Transfer, Vol. 9, pp. 1167-1187, 1966
- [Hahn, 1977]
T. A. Hahn
Standard Reference Material 732; Single Crystal Sapphire - Thermal Expansion, National Bureau of Standards Certificate, Oktober 1977
- [Hahnenberger, 1992]
S. Hahnenberger, Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten von Flüssigkeitstropfen auf keramischen Oberflächen, Diplomarbeit, Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 1992
- [Honcamp, 1995]
S. Honcamp, R. Jeschar, A. Clauder, Der Einfluß der mechanischen und thermo-physikalischen Werkstoffwerte auf die Temperaturwechselbeständigkeit keramischer Bauteile, Keramische Zeitschrift, 46. Jahrgang, Nr. 12, pp. 958-963, 1994 und 47. Jahrgang, Nr. 1, pp. 16-18, 1995
- [Huynh, 1996]
V. T. Huynh, Herstellung und Charakterisierung poröser Werkstoffe aus SiC, Studienarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), November 1996
- [Jacobson, 1993]
N. S. Jacobson, Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, Nr. 1, pp. 3-28, Januar 1993
- [Joensson, 1994]
M. Joensson, M. Kieback, Highly porous sintered parts with pore size gradient made by centrifugal powder metallurgy, Proceedings zur 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne; 10.-12.10.1994, pp. 33-39, ISBN 2-88074-290-0, 1994
- [Kristofferson, 1996]
A. Kristofferson, K. Lindqvist, J. B. Davis, Processing of porous ceramics with starches as fugitive materials, Proceedings zum American Ceramic Society 98th Annual Meeting and Expositions, Indianapolis, 14.-17.04.1996, 1996
- [Leuckel, 1992]
W. Leuckel, Wärme- und Stoffübertragung, Skriptum zur Vorlesung, Wintersemester 1992/93, 1992
- [Mitrovic, 1984]
J. Mitrovic, Intensivierung des Wärmeübergangs bei Verdampfung in freier Strömung, DI-Verlag, ISBN 3-18-144606-8, 1984
- [Morrell, 1987]
R. Morrell, Handbook of properties of technical and engineering ceramics, Part 2, Section 1, High Alumina Ceramics, ISBN 0-11-480053-5, 1987
- [Munz, 1989]
D. Munz, T. Fett, Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer Verlag, ISBN 3-540-51508-9, 1989

[Münz, 1995]

S. Münz, Entwicklung und maschinentechnische Bewertung neuer konstruktiver Konzepte für ein keramisches Flammrohr, Dissertation, Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 1995

[Nickel, 1994]

K. G. Nickel, H. Nickel, R. Förthmann, F. Porz, Recommendations for the Conduction of Corrosion Tests on Ceramic Materials, Part I: Furnace tests on passive oxidation and its influence on the mechanical properties of SiC materials, cfi / Berichte der DKG, 71. Jahrgang, Nr. 10, pp. 624-631, 1994

[Nishio, 1978]

S. Nishio, M. Hirata, Direct contact phenomenon between a liquid droplet and high temperature solid surface, 6. International Heat Transfer Conference, Toronto, 7.-11.8.1978, General Papers 113-151, Vol. 14, pp. 245-250, 1978

[Nöker, 1992]

F. Nöker, E. Beyer, Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik, Keramische Zeitschrift, 44. Jahrgang, Nr. 10, pp. 677-681, 1992

[Ondracek, 1978]

G. Ondracek, Zum Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Nr. 5371, August 1978

[Ondracek, 1986]

G. Ondracek, Werkstoffkunde, Leitfaden für Studium und Praxis, ISBN 3-88508-966-1, Expert Verlage, 2. Auflage, 1986

[Ondracek, 1987]

G. Ondracek, Zur Beziehung zwischen Gefügestruktur und thermomechanischen Eigenschaften bei zweiphasige Werkstoffen und porösen Sinterwerkstoffen, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Nr. 4205, März 1987

[Panakkal, 1990]

J. P. Panakkal, H. Willems, W. Arnold, Nondestructive evaluation of elastic parameters of sintered iron powder compacts, Journal of Materials Sciences, Vol. 25, pp. 1397-1402, 1990

[Pfeiffer, 1992]

A. Pfeiffer, Entwicklung einer keramischen Kleingasturbinen-Brennkammer: Neue Möglichkeiten zur schadstoffarmen Verbrennungsführung, Dissertation, Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 1992

[Porz, 1982]

F. Porz, Reaktionsgesinteres Siliciumnitrid: Charakterisierung, Oxidation und mechanische Eigenschaften, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), Bericht des Kernforschungszentrum Karlsruhe Nr. 3373, Oktober 1982

[Porz, 1994]

F. Porz, Praktikum Technische Keramik, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), April 1994

[Gutmann, 1994]

O. Guthmann, A. Reller, B. Kastening, J. Rödel, Processing of gradient materials with directed electrochemical oxidation of carbon foams, Proceedings zur 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne; 10.-12.10.1994, pp 179-184, ISBN 2-88074-290-0, 1994

[Rössler, 1995]

A. Rössler, Untersuchung zur Herstellbarkeit von Al₂O₃-Werkstoffen mit eindimensionalem Porositätsgradienten, Studienarbeit, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), August 1995

[Rubisch, 1966]

O. Rubisch, R. Schmitt, Eigenschaften von Siliziumkarbid-Formkörpern verschiedener Dichte, Berichte der DKG, 43. Jahrgang, Nr. 2, pp. 173-179, 1966

- [Salmang, 1983]
H. Salmang, H. Scholze, Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe, ISBN 3-540-12597-7, Springer-Verlag, 6. Auflage, 1983
- [Schlichting, 1979a]
J. Schlichting, Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff, Oxidations- und Hochtemperaturverhalten I, Berichte der DKG, 56. Jahrgang, Nr. 8, pp. 196-200, 1979
- [Schlichting, 1979b]
J. Schlichting, Siliciumcarbid als oxidationsbeständiger Hochtemperaturwerkstoff, Oxidations- und Hochtemperaturverhalten II, Berichte der DKG, 56. Jahrgang, Nr. 9, pp. 256-261, 1979
- [Schlünder, 1975]
E. U. Schlünder, Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung, Vieweg Verlag, 2. Auflage, ISBN 3-528-13314-7, 1975
- [Schlünder, 1983]
E. U. Schlünder, Einführung in die Wärmeübertragung, Vieweg Verlag, 4. Auflage, ISBN 3-528-33314-6, 1983
- [Schubert, 1982]
H. Schubert, Kapillarität in porösen Feststoffsystemen, Springer Verlag, ISBN 3-387-11835-7, 1982
- [Schulle, 1990]
W. Schulle, Feuerfeste Werkstoffe: Feuerfestkeramik - Eigenschaften, prüftechnische Beurteilung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie - Leipzig, 1. Auflage, ISBN 3-342-00306-5, 1990
- [Schulle, 1996]
W. Schulle, K. Rudolph, Möglichkeiten der Vibrationsverdichtung zur Herstellung von keramischen Werkstoffen mit unterschiedlichen Gefügemerkmalen, Proceedings zur Werkstoffwoche 96, Stuttgart, 28.-31.05.1996, Symposium 6, Werkstoff- und Verfahrenstechnik, pp. 477-482, ISBN 3-88355-234-8, 1996
- [Schulz, 1981]
B. Schulz, Thermal conductivity of porous and highly porous materials, High temperature - high pressures, Vol. 13, pp. 649-660, 1981
- [Sonntag, 1997]
A. Sonntag, Verbessertes R-SiC Werkstoff für den zyklischen Einsatz bei hohen Temperaturen: Halsic-RX, cfi / Berichte der DKG, 46. Jahrgang, Vol. 74, pp. 199-203, April 1997
- [Stadager, 1995]
C. Stadager, Die Entfeuchtung von Filterkuchen durch die Kombination von Zentrifugal- und Gasdruckkraft, Dissertation, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), VDI-Verlag, ISBN 3-18-341503-8, 1994
- [Stephan, 1988]
K. Stephan, Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden, Springer Verlag, ISBN 3-540-18075-3, 1988
- [Styricovich, 1978]
M. A. Styricovich, Y. V. Baryshev, The mechanism of heat and mass transfer between a water drop and a heated surface, 6. International Heat Transfer Conference, Toronto, 7.-11.8.1978, General Papers 113-151, Vol. 14, pp. 239-243, 1978
- [Thümmeler, 1980]
F. Thümmeler, Sintering and High Temperature Properties of Si₃N₄ and SiC, Proceedings zu Sintering Process, Notre-Dame, Indianapolis, 18.-20.06.1979, Edited by G. C. Kuczynski, Plenum Publishing Corporation, pp. 247-277, 1980

[Vaßen, 1997]

R. Vaßen, P. Mielke, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Colloidal near net shape processing of high-density SiC parts, Proceedings zur Euromat 97, Maastricht 21.-23.04.1997, Volume 2, Polymers and Ceramics, pp. 2/267-2/270, ISBN 90-803513-2-6, 1997

[VDI, 1994]

VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI Verlag, 7. Auflage, ISBN-3-18-401362-6, 1994

[Völker, 1986]

W. Völker, Passive Oxidation feuerfester SiC-Werkstoffe, Berichte der DKG, 63. Jahrgang, Nr. 7/8, pp. 385-391, 1986

[Weast, 1986]

R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-0467-9, 67 th Edition, 1986

[Zimmermann, 1992]

H. Zimmermann, Elastische Eigenschaften verschiedener keramischer Materialien, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Nr. 5392, September 1992

[Zimmermann, 1994]

H. Zimmermann, Thermoschock- und Temperaturwechselverhalten verschiedener keramischer Materialien, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Nr. 5303, April 1994

[Zogg, 1993]

M. Zogg, Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik, Teubner Verlag, ISBN 3-519-163195-5, 1993

Lebenslauf

Name Michael Dröschel

Geburtstag und -ort 6. März 1966 in Idar-Oberstein

Eltern Rudolf Dröschel, Edelsteinschleifermeister
Lieselotte Dröschel, geb. Loch

Staatsangehörigkeit deutsch

Familienstand ledig

Schul Ausbildung
09/1972 bis 07/1976 Grundschule Am Markt, Idar-Oberstein
09/1976 bis 06/1985 Staatliches Gymnasium Heinzenwies, Idar-Oberstein

Wehrdienst 07/1985 bis 06/1987

Akademische Ausbildung
10/1987 bis 03/1994 Studium des Allgemeinen Maschinenbaues
an der Universität Karlsruhe (TH)
05/1993 bis 11/1993 Diplomarbeit am Institut
für Keramik im Maschinenbau, Zentrallaboratorium
10/1991 bis 01/1992 Studienarbeit in der Motoren-
forschung der Daimler-Benz AG, Stuttgart
05/1992 bis 02/1993 Studentische Hilfskraft am Institut
für Zuverlässigkeit und Schadenskunde im Maschinenbau
11/1993 bis 03/1994 Studentische Hilfskraft am Institut
für Keramik im Maschinenbau, Zentrallaboratorium
04/1994 bis 03/1997 Promotion als Stipendiat der Deutschen Forschungs-
gemeinschaft in Rahmen des Graduiertenkollegs
"Technische Keramik", Institut für Keramik im Maschinen-
bau, Zentrallaboratorium, Universität Karlsruhe (TH)

Berufstätigkeit
seit 04/1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Keramik im Maschinenbau, Zentrallaboratorium,
Universität Karlsruhe (TH)

