

Oberflächenfunktionalisierte Keramikschaume für flüssig-flüssig-Reaktivextraktionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin / Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

von M. Sc. Katja Schelm

geb. am 20.04.1989 in Hannover

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: (akademischer Grad Vorname Name)

Prof. Dr. rer. nat. Michael Scheffler

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Promotionskolloquium am 29.04.2020

Kurzfassung

Offenzellige Festkörperschäume mit den aus ihren Strukturmerkmalen resultierenden fluiddynamischen Eigenschaften wie niedriger Druckverlust und hohe Tortuosität stellen interessante Werkstoffe für komplexe reaktionstechnische Anwendungen, beispielsweise als Packungen in Extraktionsanlagen, dar. Um die prozesstechnischen Anforderungen an solche Schäume erfüllen zu können, muss jedoch ihr Eigenschaftsspektrum auf die jeweilige Anwendung abgestimmt sein. Dies machte es erforderlich, Zellgröße, Oberflächenrauheit und Benetzungsverhalten dieser Schäume in weiten Grenzen und miteinander kombiniert einzustellen sowie die Wirkung dieser Parameter in einer Modellreaktion zu identifizieren. Dazu wurden Aluminiumoxidschäume über das Retikulatverfahren hergestellt und die Größe der Schaumzellen und somit die Größe ihrer spezifischen Oberfläche variiert. Eine weitere Änderung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch Variation der Oberflächenrauheit über die Zugabe von ausbrennbaren Opferwerkstoffen oder durch Nutzung verschiedener Partikelgrößen der Aluminiumoxid-Ausgangspulver. Die Änderung der Benetzungseigenschaften wurde über eine neuartige Beschichtung der Aluminiumoxidschäume mit einem füllstoffbeladenen präkeramischen Polymersystem und nachgelagerter Pyrolyse erzielt. Dabei wurde gezeigt, dass unterschiedliche Pyrolysetemperaturen – unter Erhalt der Schichthaftung auf dem Schaum – zur Veränderung der Oberflächenenergie und mit dieser zur Veränderung des Benetzungswinkels mit Wasser von hydrophil (12°) bis (super)hydrophob (116°) führen.

In einer Modellreaktion zur Testung dieser neuartigen Schäume, einer flüssig-flüssig-Reaktivextraktion zur Überführung des Orange II-Natriumsalzes aus wässriger Phase mit Hilfe von Tri-*n*-Octylamin in eine Cyclohexanphase, wurde aufgezeigt, dass die Schäume prinzipiell als strukturierte Packungswerkstoffe zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche in Extraktionsanlagen geeignet sind: Während sich die Oberflächenrauheit der Aluminiumoxid-Schaumstege kaum merklich auf die Austauscheffizienz dieser Reaktion auswirkt, nimmt ihre Effizienz bei gleicher Zellgröße mit zunehmend hydrophobem Charakter der Schaumoberfläche zu. Mit der Reduktion der Zellgröße und somit der Durchmesser der Fließpfade, gleichbedeutend mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche, wurde keine Erhöhung des Extraktionsumsatzes bei sonst gleichen Bedingungen festgestellt, was mit dem dadurch verkleinerten hydraulischen Durchmesser der Schaumpackungen erklärt wird.

Diese ersten Ergebnisse lassen neben einer weiteren Steigerung der Effizienz in der hier genutzten Modellreaktion auch die Übertragbarkeit auf ähnliche Fragestellungen in anderen Reaktivextraktionen erwarten. Das kann gelingen, wenn die prozessspezifisch erforderlichen Eigenschaften des neuartigen Werkstoffs –Keramikschäum mit Funktionsschicht– in noch größeren Bereichen variiert werden können.

Abstract

Open-cell solid foams with the fluid dynamic properties resulting from their structural features such as low pressure loss and high tortuosity are interesting materials for complex reaction technical applications, for example as packings in extraction devices. However, in order to meet the process-related requirements of such foams, their range of properties must be tailored to the respective application. This made it necessary to adjust cell size, surface roughness and wetting behavior of these foams within wide limits and in combination with each other, and to identify the effect of these parameters in a model reaction. Therefore, alumina foams were produced using the reticulation technique and the size of the foam cells and thus the size of their specific surface area was varied. A further change of the specific surface area was achieved by varying the surface roughness by adding combustible sacrificial materials or by using different particle sizes of the alumina starting powders. The change in the wetting behavior was achieved by a novel coating of the alumina foams with a filler-loaded preceramic polymer system and following pyrolysis. It was shown that different pyrolysis temperatures – while maintaining the layer adhesion on the foam – lead to a change of the surface energy and with it to a change of the wetting angle with water from hydrophilic (12°) to (super)hydrophobic (116°).

In a model reaction for testing these novel foams, a liquid-liquid reactive extraction to transfer the Orange II sodium salt from aqueous phase with the aid of Tri-*n*-octylamine into the cyclohexane phase, it was found that the foams are suitable in principle as structured packing materials for increasing the phase interface in extraction devices: While the surface roughness of the alumina foam struts has no noticeable effect on the exchange efficiency of this reaction, their efficiency increases for the same cell size with an increasingly hydrophobic character of the foam surface, but only in foams with a large cell size. With the reduction of the cell size, equivalent to the increase of the specific surface area, no increase of the extraction efficiency at otherwise equal conditions was found, which is explained by the resulting reduced hydraulic diameter of the foam packings.

These first results suggest that, in addition to a further increase in efficiency in the model reaction used here, the transferability to similar questions in other reactive extractions can be expected. This can be achieved if the process specific properties of the novel material – ceramic foam with functional layer – can be varied in even wider ranges.

Eidesstattliche Erklärung

„Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Verwendete fremde und eigene Quellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ich habe insbesondere nicht wissentlich:

- Ergebnisse erfunden oder widersprüchliche Ergebnisse verschwiegen,
- statistische Verfahren absichtlich missbraucht, um Daten in ungerechtfertigter Weise zu interpretieren,
- fremde Ergebnisse oder Veröffentlichungen plagiiert,
- fremde Forschungsergebnisse verzerrt wiedergegeben

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen das Urheberrecht Unterlassungs- und Schadensersatzansprüche des Urhebers sowie eine strafrechtliche Ahndung durch die Strafverfolgungsbehörden begründen kann.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Dissertation ggf. mit Mitteln der elektronischen Datenverarbeitung auf Plagiate überprüft werden kann.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.“

03.02.2020, Magdeburg

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
Eidesstattliche Erklärung	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XIII
Formelzeichen	XV
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Zellulare Keramiken – Schäume	4
2.1.1. Struktur keramischer Schäume	4
2.1.2. Herstellung keramischer Schäume	5
2.2. Schäume als Reaktoreinbauten und ihre Durchströmbarkeit	9
2.2.1. Extraktion	10
2.2.2. Fluiddynamisches Verhalten beim Durchströmen poröser Medien	12
2.3. Präkeramische Polymere und polymerabgeleitete Keramiken	21
2.3.1. Siliciumbasierte präkeramische Polymersysteme	22
2.3.2. Polymer-zu-Keramik-Umwandlung von Polyorganosiloxanen	23
2.3.3. Formgebungsverfahren	34
2.3.4. Beständigkeit polymerabgeleiteter Schichten gegenüber Chemikalien	39
3. Experimenteller Teil	41
3.1. Herstellung keramischer Al ₂ O ₃ -Trägersubstrate (Schäume, planare Substrate) 42	
3.1.1. Ausgangsmaterialien zur Herstellung der keramischen Schlicker	42
3.1.2. Schlickerherstellung	43
3.1.3. Formgebung der keramischen Träger	44
3.1.4. Temperaturbehandlung	45
3.2. Al ₂ O ₃ -Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen	46
3.3. Keramische Substrate mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit	46
3.3.1. Rauheitsänderung durch unterschiedliche Al ₂ O ₃ -Pulver	46
3.3.2. Einstellung der Oberflächenrauheit mit ausbrennbarem PE-Pulver	47
3.4. Präkeramische Schlickersysteme zum Beschichten keramischer Substrate und zum <i>Tape-Casting</i>	48
3.4.1. Ausgangsmaterialien der präkeramischen Schlicker	48
3.4.2. Herstellung der Schlicker	50

3.4.3.	Formgebung mit präkeramischen Beschichtungsschlickern.....	51
3.4.4.	Temperaturbehandlung.....	53
3.5.	Extraktionsuntersuchungen.....	53
3.6.	Bestimmung des Druckverlustes.....	56
3.7.	Bestimmung der Durchflusszeit.....	57
4.	Grundlagen der Charakterisierungsverfahren	58
4.1.	Charakterisierung der keramischen Schlicker.....	58
4.1.1.	Rheologische Eigenschaften	58
4.1.2.	Oberflächenspannung.....	60
4.2.	Charakterisierung der keramischen Substrate.....	61
4.2.1.	Mikro- und Makrostruktur.....	61
4.2.2.	Ermittlung der Porosität	64
4.2.3.	Analyse der Oberflächeneigenschaften	66
4.2.4.	Analyse funktioneller Gruppen mittels Raman-Spektroskopie	76
4.2.5.	Analyse des Massenverlustes mittels thermischer Analyse	77
4.2.6.	Analyse der mechanischen Eigenschaften.....	77
5.	Ergebnisse und Diskussion	79
5.1.	Beschichtete keramische Substrate und Möglichkeit der Einstellung der Oberflächenenergie durch den Pyrolysegrad präkeramischer Polymere	79
5.1.1.	Auswahl und Analyse der keramischen Träger und präkeramischen Schlickersysteme	79
5.1.2.	Charakterisierung des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000 90	
5.1.3.	Einfluss von Pyrolysetemperatur und –atmosphäre auf die Eigenschaften der polymerabgeleiteten Keramiken	100
5.1.4.	Charakterisierung der mit präkeramischem Schlicker beschichteten keramischen Schäume	116
5.1.5.	Kapitelzusammenfassung	125
5.2.	Polymerabgeleitete Replika-Schäume ohne keramisches Trägersubstrat.....	127
5.3.	Charakterisierung keramischer Schäume unterschiedlicher Rauheit.....	127
5.3.1.	Oberflächenrauheit durch ausbrennbare Füllstoffe	128
5.3.2.	Rauheit durch unterschiedliche Al ₂ O ₃ -Partikelgrößen	133
5.3.3.	Kapitelzusammenfassung	136
5.4.	Charakterisierung keramischer Schäume unterschiedlicher Zellgröße.....	137
5.4.1.	Kapitelzusammenfassung	140
5.5.	Extraktionsuntersuchungen.....	140
5.5.1.	Kontaktwinkelmessungen auf konkaven und konvexen Oberflächen	141

5.5.2.	Druckverlust, Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt	149
5.5.3.	Extraktionsuntersuchungen	162
5.5.4.	Kapitelzusammenfassung.....	171
6.	Zusammenfassung und Ausblick	175
7.	Anhang	177
7.1.	Thermische Zersetzung von Polyurethan.....	177
7.2.	Thermoanalytische Messung von Polyurethan und Polystyrol	178
7.3.	Fließverhalten des präkeramischen Schlickers und Einfluss der Katalysatoren 179	
7.4.	Raman-spektroskopische Analyse der PU-Template und polymerabgeleiteter Schichten	181
7.5.	XRD-Analyse von bei 1000 °C pyrolysierten Substraten	182
7.6.	Schichtdicke nach dem <i>Dip-Coating</i> in Abhängigkeit von der Herausziehgeschwindigkeit	182
7.7.	Oberflächeneigenschaften präkeramischer und polymer-abgeleiteter Schichten und Substraten	183
7.8.	Stegdickenverteilung eines beschichteten und unbeschichteten keramischen Schaums.....	184
7.9.	Weibull-Statistik	184
7.10.	Oberflächeneigenschaften gesinterter keramischer Substrate mit ausbrennbaren Füllstoffen im Schlicker.....	185
7.11.	Tropfenform von Kontaktwinkeln aus Wasser und Diiodmethan in Abhängigkeit des Tropfenvolumens.....	187
7.12.	Parameter zur Berechnung des scheinbaren Kontaktwinkels.....	188
7.13.	Erstellung der Kalibriergeraden zur Konzentrationsbestimmung von Orange II in der wässrigen Phase	188
8.	Referenzen	190

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Struktur einer offenporigen Schaumzelle	5
Abbildung 2 Templatstruktur eines PU-Schaums; a) Dreidimensionale Stegstruktur anhand einer computertomographischen Rekonstruktion und b) Querschnitte der Stege einer Zelle	7
Abbildung 3 Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche von Faserfiltern in Abhängigkeit von der originären Benetzung und der Benetzungs-Charakteristik beim Umströmen einer Faser; nach ^[89]	21
Abbildung 4 Strukturelle Umwandlung während der thermischen Pyrolyse von Polysiloxanen in inerter Atmosphäre; nach ^[134, 146]	31
Abbildung 5 Schema der Probenherstellung	42
Abbildung 6 Ausgangsstoffe zur Herstellung der präkeramischen Beschichtungsschlicker.	49
Abbildung 7 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Extraktionsuntersuchungen.	55
Abbildung 8 Versuchsaufbau zur Messung des Druckverlustes beim Durchströmen keramischer Schäume; a) Foto; b) Schematische Darstellung.	56
Abbildung 9 Schematische Darstellung eines Stegquerschnittes eines PU-Templates (links) und eines Replika-Schaums (rechts) mit eingezeichnetem Stegdurchmesser d	64
Abbildung 10 Schematische Darstellung eines Benetzungsvorganges an einer Feststoffoberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen mit eingezeichneten Grenz- und Oberflächenspannungen, nach ^[205]	67
Abbildung 11 Schematische Darstellung von Flüssigkeitstropfen auf einer (a) planaren, (b) konvexen und (c) konkaven Oberfläche, bearbeitet nach ^[222]	72
Abbildung 12 Schematische Darstellung der Rauheitskennwerte: a) Größte Höhe des Rauheitsprofils R_z ; b) R_z als arithmetisches Mittel von fünf Einzelmessstrecken; c) R_a als arithmetischer Mittelwert. ^[225]	74
Abbildung 13 AFM-Aufnahmen und zugehörige Rauheitswerte der Oberflächen von gesinterten Substraten aus CT1200 und CT3000.	83
Abbildung 14 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Struktur präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Schichten nach der Vernetzung bzw. Pyrolyse auf Substraten aus CT1200 (a) bzw. b)) und CT3000 (c) bzw. d)).	84
Abbildung 15 Querschnitt eines gesinterten, mit Beschichtungsschlicker beschichteten Substrats aus CT1200 nach der Pyrolyse bei 800 °C.	86
Abbildung 16 Parameter der Ostwald-de-Waele-Fits, (vgl Kapitel 4.1.1, Gl. 38) des Beschichtungsschlickers in Abhängigkeit der zugegebenen Vernetzungs-katalysatoren und der Zeit; (ausgefüllte Symbole= K ; nicht ausgefüllte Symbole= n)	91
Abbildung 17 Schichtdickenmessungen einer mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten und vernetzten Kerafol® Keral 96-Folie. Links ist jeweils die freie Substratoberfläche, rechts die beschichtete Oberfläche dargestellt; a) Falschfarbenbild der Oberfläche gemessen mit einem Streifenprojektionsgerät; b) entsprechende Höhenprofile von Linie 1 und 2 aus a); c) mit dem Profilometer gemessenes Höhenprofil.	97
Abbildung 18 Nach der Landau-Levich-Gleichung berechnete Schichtdicke nach Dip-Coating mit ($h_{LL} - LM$) und ohne (h_{LL}) des Anteils an Lösungsmittel sowie die gemessenen Werte mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 als Funktion der Ziehgeschwindigkeit	98

- Abbildung 19 Dicke der Schichten aus dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 auf Al_2O_3 -Substraten nach Vernetzung und Pyrolyse bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von v_{dip} ; Insets sind lichtmikroskopische Aufnahmen zur Erfassung der Schichtqualität nach der Pyrolyse und der kritischen Schichtdicke h_c und des Übergangs zur Schichtdicke h_D , ab derer Delaminationen auftreten. 99
- Abbildung 20 Thermoanalytische Charakterisierung ausgewählter vernetzter präkeramischer Substrate und präkeramischer Polymere; a) TG-Signale von vernetzten Substraten aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 in Luft, Stickstoff- und Argonatmosphäre sowie b) zugehörige DTG-Signale; c) TG-Signale von vernetztem H62C und MK ohne die Zugabe von Ölsäure und $\text{Al}(\text{acac})_3$ in Argonatmosphäre sowie in d) zugehörige DTG-Signale; e) TG-Signale von vernetzten Substraten aus den Schlickern H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 während der Aufheizphase in Argonatmosphäre und f) zugehörige DTG-Signale..... 102
- Abbildung 21 Raman-Spektren ausgewählter Ausgangswerkstoffe der präkeramischen Schlicker..... 103
- Abbildung 22 Raman-Spektren vernetzter und bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierter Substrate; a) Substrate aus H62C_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; b) Substrate aus MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; c) Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; d) Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Luft in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur..... 105
- Abbildung 23 Farbverlauf von Substraten und beschichteten Al_2O_3 -Substraten mit verschiedenen Beschichtungsschlickern in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur und –atmosphäre (jeweils unterhalb der Proben angegeben); a) bis c) Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 nach Pyrolyse in verschiedenen Atmosphären; d) und e) Schlicker MK_MTES_CT3000 und H62C_MTES_CT3000 nach Pyrolyse in Argon. . 107
- Abbildung 24 Substrate aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000, die nach der Pyrolyse bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ eine silberne Färbung auf der Oberfläche auswiesen; a) Foto; b) Raman-Spektren auf einem silbernen und einem schwarzen Bereich auf der Oberfläche der Probe aus a). 108
- Abbildung 25 Porosität und Dichte vernetzter und polymerabgeleiteter Substrate in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und –atmosphäre; a) Eigenschaften der Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon (die Schwindung ist zusätzlich für Substrate aus dem füllstofffreien Schlicker H62C_MK_MTES ($S_{v\text{ofS}}$) angegeben) und b) in Stickstoff; c) Eigenschaften der Substrate aus MK_MTES_CT3000 und d) aus H62C_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon. 110
- Abbildung 26 REM-Aufnahmen von mit H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten keramischen Substraten nach Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Argon. 115
- Abbildung 27 a) Detailaufnahmen einer bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Argon pyrolysierten Schicht aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 an einer Bruchfläche mit eingezeichneten EDX-Messpositionen; b) EDX-Spektren einer Kugel (EDX1) und der Matrix (EDX2). 116
- Abbildung 28 Makro- und Mikrostruktur bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierter, beschichteter und unbeschichteter Schäume. Links: drei-dimensionale μ -CT-Rekonstruktionen einzelner Stege; rechts: Oberflächenstruktur (REM-Aufnahmen). 118
- Abbildung 29 REM-Aufnahmen gesinterter CT1200-Schäume beschichtet mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 nach Vernetzung bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ 120
- Abbildung 30 Druckfestigkeiten der unbeschichteten sowie die der mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten Al_2O_3 -Trägerschäume nach Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen in Argonatmosphäre; a) σ_{cr} , c in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Die gestrichelte

Linie repräsentiert die charakteristische Druckfestigkeit eines unbeschichteten Trägerschaums; b) Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der relativen Dichte inklusive Gibson-Ashby Fits.....	122
Abbildung 31 Relative Masse in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Lagerung in Cyclohexan oder verdünnter Salzsäure.....	125
Abbildung 32 Stegdicken-- (a) und Porengrößenverteilung (b) von gesinterten Replika-Schäumen, die mit Templaten verschiedener ppi-Zahlen hergestellt wurden. Die Stegdicken- und Porengrößenverteilungen der eingesetzten Template sind außerdem in den entsprechenden Diagrammen gegeben (hellere Linien, invertierte y-Achse).	139
Abbildung 33 Querschnitt eines gesinterten Replika-Schaums aus dem Schlicker CT3000 mit einer Zellgröße des PU-Templates von 20 ppi. Eingezeichnet sind beispielhaft Biegeradien von Stegquerschnitten als auch von Fenstern. Die Abbildungen rechts zeigen Stegquerschnitte in den verschiedenen möglichen Formen (v.o.n.u.): (teilweise) rund, konvex, dreieckig.	142
Abbildung 34 Bestimmung des scheinbaren (a) und c)) und intrinsischen Kontaktwinkels (b) und d)) auf konkaven und konvexen Oberflächen.	142
Abbildung 35 Kritisches Tropfenvolumen von Wasser und Diiodmethan in Abhängigkeit des intrinsischen Kontaktwinkels auf Al ₂ O ₃	143
Abbildung 36 Kontaktwinkel mit Diiodmethan (a) 2 µl, b) 4 µl) und Wasser (c) 2 µl, d) 10 µl) auf gesinterten Al ₂ O ₃ -Substraten aus CT3000 und Anpassungen über verschiedene Modelle.	145
Abbildung 37 Untersuchung der Oberfläche einer Kerafol® Keral 96-Al ₂ O ₃ -Oberfläche nach Abbrennen mit einem Gasbrenner; a) Ramanspektrum der unbehandelten Oberfläche bei Raumtemperatur; b) Temperaturverlauf während des Abkühlens nach dem Ende des Glühprozesses nach dem Abbrennen; c) Verlauf des Kontaktwinkels von Wasser auf einer Kerafol® Keral 96-Folie nach definierten Zeiten nach dem Abbrennen; bis zur jeweiligen Kontaktwinkelmessung wurde das Substrat im Exsikkator über einer gesättigten NaCl-Lösung gelagert; d) Detailansicht von c).	149
Abbildung 38 Druckverlust als Funktion des hydraulischen Durchmessers verschiedener Al ₂ O ₃ -Schäume mit und ohne Beschichtung aus vernetztem präkeramischen Schicker H62C_MK_MTES_CT3000 sowie Vergleich mit berechneten Werten über die Modelle von Dietrich et al. ^[78] und Inayat et al. ^[77] mit verschiedenen Formen des Stegquerschnitts; das rechte Diagramm zeigt die experimentell ermittelten Werte mit kleinerer Skalierung der y-Achse.	151
Abbildung 39 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten in Abhängigkeit von der Zellgröße (hydraulischer Durchmesser).	156
Abbildung 40 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit.	158
Abbildung 41 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel mit Wasser der Schäume nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten gleicher Oberflächen-benetzbarkeit.	161
Abbildung 42 Relative Restkonzentration des Farbstoffes nach Durchführung der Extraktionsuntersuchungen in Abhängigkeit vom hydraulischen Durchmesser der Schaumpackungen.	164
Abbildung 43 Fließverhalten während einer Extraktionsuntersuchung mit fünf „10 ppi-Schäumen“.	165

Abbildung 44 Relative Orange II-Restkonzentration in der wässrigen Phase nach den Extraktionsuntersuchungen als Funktion der Oberflächenenergie der Schaumeinbauten.	167
Abbildung 45 Strömungsverlauf der wässrigen Phase während der Extraktionsuntersuchungen; a) Strömungskanäle innerhalb eines Schaumelements sichtbar durch dunkel gefärbte Bereiche in einem Schaum; b) Strömung durch wenige Kanäle, sodass wenige, geschlossene Strömungspfade aus dem unteren Schaumelement austraten; c) Strömung durch viele Kanäle, sodass eine diskontinuierliche Tropfenströmung aus dem untersten Schaumelement ausfloss....	168
Abbildung 46 Relative Orange II-Restkonzentration in der wässrigen Phase nach den Extraktionsuntersuchungen als Funktion der Rauheit der Schaumeinbauten.....	169
Abbildung 47 Konzentration an Orange II innerhalb der Reinigungslösung nach Waschen der aus der Kolonne entnommenen Schäume in Wasser.	171
Abbildung 48 Relative Restkonzentration an Orange II in der wässrigen Phase nach 15 min Extraktionszeit in Abhängigkeit von der eingesetzten Schaumpackung; die Ergebnisse sind nach der jeweils geänderten Schaumeigenschaft gruppiert; Einheitlich: jeweils fünf gleiche Schäume mit v. l. n. r. gleicher Zellgröße (Gruppe 1), Hydrophilie (Gruppe 2), Rauheit (Gruppe 3) übereinander in der Extraktionskolonne; Gradient: fünf Schäume in der Kolonne, (auf- bzw. absteigende Reihenfolge), deren Eigenschaft sich änderte.	172
Abbildung 49 Schema zur parameterabhängigen Extraktionseffizienz.	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Eigenschaften der eingesetzten Al_2O_3 -Pulver	43
Tabelle 2 Bezeichnung und Eigenschaften der in den Al_2O_3 -Schlickern eingesetzten Additiven.....	43
Tabelle 3 Schlickerzusammensetzungen mit Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.....	44
Tabelle 4 Zusammensetzung des Schlickers CT 800+3000 zur Einstellung einer bestimmten Rauheit auf Al_2O_3 -Substraten.....	47
Tabelle 5 Zusammensetzung keramischer Schlicker zur Generierung einer unterschiedlichen Oberflächenrauheit durch ausbrennbare PE-Kugeln.....	48
Tabelle 6 Zusammensetzungen der präkeramischen Beschichtungsschlicker zur Untersuchung der Eignung zum Beschichten keramischer Substrate und zum Herstellen von planaren Substraten.....	52
Tabelle 7 Zusammensetzung der fluiden Phasen für die Reaktivextraktion.....	55
Tabelle 8 Oberflächenspannung der zur Messung des Kontaktwinkels und Bestimmung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate eingesetzte Prüfflüssigkeiten.....	70
Tabelle 9 Eigenschaften der gesinterten keramischen Substrate aus Al_2O_3 -Pulvern verschiedener Partikelgrößen.....	81
Tabelle 10 Schichtqualität verschiedener präkeramischer Schlicker auf gesinterten keramischen Substraten aus CT1200 nach dem Vernetzen bei 130 °C.....	88
Tabelle 11 Schichtqualität präkeramischer Schlicker auf gesinterten keramischen Substraten aus CT1200 nach Pyrolyse bei 800 °C in Argonatmosphäre.....	89
Tabelle 12 Mischungen von Einzelkomponenten des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000. Angegeben ist jeweils das Massenverhältnis der eingesetzten Komponenten. Eine erkennbare Viskositätszunahme ist mit "Ja" gekennzeichnet.....	93
Tabelle 13 Rauheitswerte (R_a, R_z) und Benetzungswinkel von Wasser und Diiodmethan ($\theta_{\text{Wasser}}, \theta_{\text{Diiodm}}$) und Oberflächenenergien ($\gamma_{\text{sgd}}, \gamma_{\text{sgp}}, \gamma_{\text{sg}}$) von mit H62C_MK_MTES_CT3000-Schlicker beschichteter CT1200-Substrate nach der Vernetzung und Pyrolyse in Argonatmosphäre.....	113
Tabelle 14 Rauheitswerte (R_a, R_z) und Benetzungswinkel von Wasser und Diiodmethan ($\theta_{\text{Wasser}}, \theta_{\text{Diiodm}}$) und Oberflächenenergien ($\gamma_{\text{sgd}}, \gamma_{\text{sgp}}, \gamma_{\text{sg}}$) von mit MK_MTES_CT3000- und H62C_MTES_CT3000-Schlicker beschichteter CT1200-Substrate nach der Vernetzung und Pyrolyse in Argonatmosphäre.....	114
Tabelle 15 Druckfestigkeitsrelevante Parameter aus der Anpassung nach Gibson und Ashby für unbeschichtete sowie für beschichtete keramische Trägerträume nach Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Argonatmosphäre.....	123
Tabelle 16 Oberflächeneigenschaften gesinterner Al_2O_3 -Substrate mit ausgebrannten PE-Kugeln unterschiedlicher Größe und Konzentration; PE-s-Kugeln, $d_{50}=20 \mu\text{m}$; PE-m-Kugeln, $d_{50}=30 \mu\text{m}$; PE-l-Kugeln, $d_{50}=60 \mu\text{m}$	130
Tabelle 17 Mikro- und Makrostruktureigenschaften gesinterner Replika-Schäume mit ausgebrannten PE-Kugeln unterschiedlicher Größe und Konzentration.....	131
Tabelle 18 REM-Aufnahmen von Stegen gesinterner Replika-Schäume, die mit unterschiedlichen PE-Gehalten und -Größen hergestellt wurden.....	133
Tabelle 19 Oberflächeneigenschaften gesinterner Substrate hergestellt aus Schlickern mit Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.....	135

Tabelle 20 Strukturelle Eigenschaften gesinterter Replika-Schäume hergestellt aus Schlickern mit Al ₂ O ₃ -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.	136
Tabelle 21 Strukturelle Eigenschaften von PU-Schaumtemplaten mit unterschiedlicher Zellgröße.	137
Tabelle 22 Strukturelle Eigenschaften gesinterter Replika-Schäume hergestellt mit Templaten unterschiedlicher ppi-Zahl und dem Schlicker CT1200.	138
Tabelle 23 Stoffwerte von Wasser und Diiodmethan zur Berechnung des kritischen Tropfenvolumens.	144
Tabelle 24 Morphologische Parameter von beschichteten und unbeschichteten Al ₂ O ₃ -Schäumen mit verschiedenen Zellgrößen zur Ermittlung des Druckverlustes über die Modelle von Dietrich et al. ^[78] und Inayat et al. ^[77] sowie die experimentell bestimmten Werte des Druckverlustes.	154
Tabelle 25 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen als Funktion der Zellgröße der eingesetzten Schaumpackungen.	157
Tabelle 26 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf Schaumsegmenten mit ab- bzw. aufsteigender Zellgröße.	157
Tabelle 27 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen in Abhängigkeit der Rauheit der eingesetzten Schaumpackungen.	159
Tabelle 28 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen durch Schaumpackungen in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel mit Wasser.	161
Tabelle 29 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf Schaumsegmenten mit ab- bzw. aufsteigendem Kontaktwinkel mit Wasser.	162

Formelzeichen

A	Plattenfläche eines Rheometers im Platte-Platte-Aufbau
A_{fluid}	Durchströmbare Fläche einer (mit Füllkörpern gefüllten) Kolonne
A_P	Größe der Phasenkontaktfläche
a	Halbe Länge des Sehnenabschnittes, der die Kontaktlinie Gas-Flüssigkeit-Feststoff schneidet und orthogonal durch die Vertikalachse der Kugel/des Tropfens verläuft
C	Funktion in Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von Substrat- und Schichtmaterial
Ca	Kapillarzahl
C_6	Geometriekonstante im <i>Gibson-Ashby</i> -Fit
Δc_i	Konzentrationsgradient der Komponente i
d_c	Charakteristische Länge eines porösen Werkstoffes
d_h	Zylindrischer, hydraulischer Durchmesser von offenporigen Schäumen
$d_{h,part}$	Zylindrischer, hydraulischer Durchmesser von Kugelschüttungen
d_p	Durchmesser der Füllkörper
$\overline{d_{VS}}$	Tropfengröße (mittlerer Sauterdurchmesser)
E	Elastizitätsmodul
F	Angelegte Scherkraft im Rheometer
f_{sl}	Anteil der Fläche eines Tropfens auf einer Cassie-Baxter-Oberfläche, die zwischen Tropfen und Luft ausgebildet wird
G_f	Kritische Freisetzungsrate der Dehnungsenergie
g	Gravitationskonstante
h	Schichtdicke
h_0	Abstand zwischen Raketklinge und Untergrund
h_c	Kritische Schichtdicke
h_D	Schichtdicke, bei der Delaminierung auftritt
h_{dw}	Durchschnittliche Schichtdicke ermittelt nach einer Differenzwägung
h_{LL}	Schichtdicke nach der <i>Landau-Levich</i> -Gleichung unmittelbar nach dem Herausziehen aus der Lösung
h_s	Schichtdicke, bei der spiral- oder kreisförmige Risse auftreten
h_{LL-LM}	Schichtdicke nach der <i>Landau-Levich</i> -Gleichung mit „Verdunstungsfaktor“
h_R	Abstand der Platten im Rheometer im Platte-Platte-Aufbau
K	Fließkoeffizient, Konsistenzkoeffizient
K_P	Permeabilität eines porösen Feststoffes
k_1	Durchlässigkeitskoeffizient des linearen Terms
k_2	Durchlässigkeitskoeffizient des nichtlinearen Terms
L	Länge des durchströmten Mediums in Strömungsrichtung
m_0	Masse im vernetzten Zustand
m_{Auf}	Auftriebsmasse

m_B	Schichtmasse auf einem Substrat
m_i	Masse der infiltrierten Proben
m_t	Masse bei der Pyrolysetemperatur t
m_{tr}	Trockenmasse
n	Festigkeitsexponent
\dot{n}_1	Stoffmengentransport
p	Fließindex, <i>Herschel/Bulkley</i> -Index
P_{geschl}	Geschlossene Porosität
P_{ges}	Gesamtporosität
P_{offen}	Offene Porosität
$P_{offen,hydr}$	Hydrodynamisch relevante, offene Porosität
R	Krümmungsradius einer Kugeloberfläche
R_a	Arithmetischer Mittenrauwert
R_f	Feststoffoberfläche unterhalb eines aufliegenden Flüssigkeitstropfens
R_R	Plattenradius des Rheometers
R_t	Maximale Rautiefe
R_z	Rautiefe
r	Rauheit
r_T	Tropfenradius
Re_i	Intrazelluläre Reynoldszahl
$S_{vol-solid,hydr}$	Hydrodynamisch relevante spezifische Oberfläche eines Feststoffs bezogen auf das Feststoffvolumen
$S_{vol-geo,hydr}$	Hydrodynamisch relevante spezifische Oberfläche eines Feststoffs bezogen auf das geometrische Schaumvolumen
S_{Vt}	Schwindung eines präkeramischen Polymers bei der Pyrolysetemperatur t (ohne Füllstoff)
u_p	Geschwindigkeit beim Durchfließen eines porösen Werkstoffes innerhalb eines Rohres/einer Kolonne
u_s	Äußere Geschwindigkeit durch ein Rohr/Kolonne
u_z	Fluidgeschwindigkeit in z-Richtung
$V_{dispers}$	Volumen der dispersen Phase innerhalb einer Kolonne
V_F	Füllstoffgehalt
V_F^*	kritische Füllstoffgehalt
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_{krit}	Kritisches Tropfenvolumen
V_{Poren}	Porenvolumen
V_S	Feststoffvolumen eines Substrates
$V_{kontinuierlich}$	Volumen der kontinuierlichen Phase innerhalb einer Kolonne
v_{dip}	Herausziehgeschwindigkeit des Substrats während des <i>Dip-Coatings</i>
v	Geschwindigkeit der beweglichen Platte im Rheometer im Platte-Platte-Aufbau
W_{sl}^{ad}	Adhäsionsarbeit zwischen einer Flüssigkeit und einer Feststoffoberfläche

α und β	<i>Ergun</i> -Parameter
α^* und β^*	Tortuositätsparameter
β	Stoffübergangskoeffizient
γ	Oberflächenenergie
$\dot{\gamma}$	Geschwindigkeitsprofil des Flüssigkeitsfilms im Rheometer, Scherrate
γ^d	Dispersive Oberflächenspannung
γ^{di}	Oberflächenspannung aufgrund von Dipol-Dipol Wechselwirkungen
γ_{lg}	Oberflächenspannung zwischen flüssiger Phase und Gasphase
$\dot{\gamma}_m$	Gemittelte Scherrate
γ^n	Nicht dispersiver Anteil der Oberflächenspannung
γ^p	Oberflächenspannung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen
γ_{sl}	Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und fester Phase
γ_{sg}	Oberflächenenergie zwischen fester Phase und Gasphase
δ_t	Schichtdicke beim Tape-Casting direkt nach dem Rakeln
η	Dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel
θ_0	Intrinsischer Kontaktwinkel
θ'_0	Kontaktwinkel auf einer waagerechten, planaren Oberfläche
θ_{CB}	Kontaktwinkel auf rauher Cassie-Baxter-Oberfläche
θ_s	Scheinbarer Kontaktwinkel
θ_{smooth}	Kontaktwinkel auf glatter Oberfläche
θ_W	Kontaktwinkel auf rauher Wenzel-Oberfläche
μ	Dynamische Viskosität
ρ	Dichte
ρ_0	Dichte im vernetzten Zustand
ρ_{If}	Dichte der Immersionsflüssigkeit
ρ_{rel}	Relative Dichte
ρ_{roh}	Rohdichte
ρ_t	Dichte bei der Pyrolysetemperatur t
ρ_{theo}	Theoretische Materialdichte
σ	Spannung innerhalb der Schicht
σ_{cr}	Druckfestigkeit
σ_{fs}	Biegefestigkeit des Stegmaterials
τ	Tortuosität
τ_0	Fließgrenze
τ_s	Schubspannung
Φ	<i>holdup</i>
Φ_{dyn}	Dynamischer <i>holdup</i>
Φ_{stat}	Statischer <i>holdup</i>
φ	Geometrische Konstante, in Abhängigkeit der Schaumstegstruktur in Gl. 13
ω_{vt}	Volumetrische Schwindung eines präkeramischen Polymers mit Füllstoff

1. Einleitung und Motivation

Mehrphasenreaktionen sind in der chemischen Industrie häufig eingesetzte Prozesse zur Herstellung zahlreicher Zwischen- und Endprodukte. Dabei gewinnt die Extraktion zur Stofftrennung stetig an Bedeutung und wird zunehmend in unterschiedlichen Bereichen der Biotechnologie, der Chemie-, der Pharma- und der Lebensmittelindustrie, beispielsweise bei der Wasseraufbereitung, eingesetzt. Eine Gruppe innerhalb dieser Trennverfahren bildet die flüssig-flüssig Extraktion. Als Grund für den steigenden Einsatz wird unter anderem der teilweise verringerte Energieaufwand genannt, da die Extraktion je nach Einsatz umweltschonender und bei niedrigerer Prozesstemperatur als bei ähnlichen Fragestellungen eingesetzte Trennverfahren wie Verdampfen oder Destillieren betrieben werden kann. ^[1] Die flüssig-flüssig Extraktion ist ein Trennverfahren, das auf unterschiedlichen Löslichkeiten verschiedener Stoffe in unterschiedlichen Lösungsmitteln basiert. Dabei wird eine Zielkomponente durch selektives Herauslösen aus einem Fluid in ein anderes Lösungsmittel übertragen. Um einen möglichst hohen Extraktionsumsatz zu erreichen, ist es notwendig, die Zielkomponente enthaltende Abgeberphase intensiv mit der Aufnehmerphase - dem Lösungsmittel -, zu vermischen und eine ausreichende Kontaktzeit beider Phasen zu gewährleisten. Damit ein hoher Stoffaustausch zwischen den Phasen erfolgen kann, kommt es auf eine große Phasengrenzfläche sowie auf eine hohe Turbulenz an. Wobei letztere in einer hohen Grenzflächenenergieerneuerungsrate resultiert. Um dies zu erreichen, sind Extraktionskolonnen mit verschiedenen statischen oder dynamischen Einbauten versehen. ^[2]

Die Prozessbedingungen bestehender Anlagen werden stetig weiterentwickelt, um optimale Betriebsweisen zu garantieren. ^[1] Der Trend bezüglich der Einbauten geht vermehrt in Richtung Ersatz traditioneller Einbauten (wie Füllkörperschüttungen oder Rührer) durch strukturierte Packungen, da sie verschiedene fluiddynamische Vorteile wie einen geringen Flüssigkeitsinhalt (*holdup*) und einen niedrigen Druckverlust aufweisen. ^[3] Strukturierte Packungen werden aufgrund der bei verschiedenen Reaktionssystemen herrschenden Bedingungen und somit Anforderungen an die Trennungssysteme aus unterschiedlichen Materialien aus allen Werkstoffklassen hergestellt. So sind regelmäßige Gewebepackungen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften und Trennwirksamkeiten aus Metall, Keramik oder Polymer im Einsatz. Damit ist es möglich, eine auf das jeweilige Reaktionssystem optimierte Oberflächengestaltung sowie hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeiten bei reduziertem Materialaufwand zu erreichen. Ziel dabei ist immer eine höchst mögliche Leistungsfähigkeit, die sich durch einen hohen Durchsatz bei geringem Druckverlust und hoher Trennwirkung auszeichnet. Unabhängig von Typ und Größe können alle strukturierten Packungen ihr volles Potential bezüglich ihrer Trennwirksamkeit und der darin ausgebildeten Phasengrenzfläche nur entfalten, wenn eine optimale Packungsstruktur und ein optimales Benetzungsverhalten gewählt wurden. ^[1]

In neueren Arbeiten wird die potentielle Eignung von Schaumstrukturen für den Einsatz als trennwirksame Kolonneneinbauten in Extraktionsreaktionen untersucht. So zeichnen sich die Schaumeinbauten durch einen geringeren Druckverlust bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche wie von konventionellen Füllkörperschüttungen aus. Sie bieten eine hoch poröse Feststoffstruktur mit hoch tortuosen Strömungspfaden. ^[4] So zeigen beispielsweise keramische Schäume eine mit konventionellen strukturierten Packungen vergleichbare Trennwirkung in einer gas-flüssig Extraktion ^[5]. Der sich bei Durchströmung

der Schaumpackung einstellende Strömungsverlauf ist dabei von mehreren Struktur- und Oberflächeneigenschaften der Schäume abhängig. So bestimmt beispielsweise die Zellgröße bzw. die Zellanzahl pro Volumen der Schäume dessen spezifische Oberfläche, die Größe der Strömungsquerschnitte sowie die Tortuosität. ^[6] Die durch den hydraulischen Durchmesser ausgedrückte Größe der Strömungsquerschnitte bestimmt maßgeblich den Druckverlust, der sich beim Durchströmen der Schaumpackungen einstellt. ^[1] Neben dem durch den Druckverlust ausgedrückten Fließwiderstand bestimmt die Zellgröße darüber hinaus die volumetrische Fließrate und den *holdup*. ^[7] Die von der Zellgröße abhängige spezifische Schaumoberfläche bestimmt in Mehrphasenreaktionen maßgeblich die Größe der Grenzfläche und somit den Stoffübergang zwischen den zu mischenden Phasen. ^[8] Die spezifische Packungsfläche kann außerdem über die Oberflächenstruktur bzw. die Rauheit angepasst werden, was wiederum die Fluidynamik beeinflusst. ^[9] Ein weiterer wichtiger Oberflächenparameter ist das Benetzungsverhalten der eingesetzten Packungselemente. Durch Steuerung der Benetzbarkeit kann unter anderem die Strömungsform der dispersen Phase und darüber unter anderem auch die Größe der Phasengrenzfläche gesteuert werden. ^[4] Diese Parameter, die die Fluidynamik beim Durchströmen strukturierter Packungen beeinflussen, müssen auf das jeweilige Mehrphasensystem abgestimmt werden, denn nur so kann eine optimale Phasendispergierung und somit maximale Stoffübertragung zwischen den Phasen erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher keramische Schäume basierend auf dem Replika-Verfahren mit unterschiedlichen Struktur- und Oberflächeneigenschaften hergestellt und in einer Testreaktion auf ihre Trennbeeinflussung untersucht werden. Während die Zellgröße keramischer Replika-Schäume über die Wahl des polymeren Templates gut gesteuert werden kann ^[6], sind jedoch wenige Arbeiten zur Einstellung der Oberflächenrauheit und –benetzbarkeit bekannt. Potentielle Kandidaten zur Steuerung dieser letztgenannten Größen sind präkeramische Polymere, die zum Beschichten keramischer Schäume herangezogen werden können. ^[10] Aufgrund ihrer molekularen Struktur sind sie über verschiedene Formgebungsverfahren der Polymerverarbeitung applizier- und mittels Pyrolyse bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in keramische Systeme überführbar. ^[11]

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von strukturierten Kolonnenpackungen in Form keramischer Schaumstrukturen auf die Phasendispergierung am Beispiel der flüssig-flüssig Reaktivextraktionsreaktion zu analysieren. Als Modellreaktion wird die Reaktivextraktion eines organischen Farbstoffes, Orange II, mit einem flüssigen Ionenaustauscher, Tri-*n*-octylamin, aus einer sauren, wässrigen in eine organische Cyclohexan-Phase gewählt. Dabei sollen wichtige Oberflächen- und Porositätseigenschaften variiert und gezeigt werden, wie sich die Austauscheffizienz durch eine geänderte Fluidynamik über Anpassung der Schaumpackungen steuern lässt. Die von der Phasengrenzfläche abhängige Austausch- bzw. Reaktionseffizienz wird als Funktion definierter oberflächenchemischer und –physikalischer Eigenschaften sowie der Morphologie der eingesetzten Schäume untersucht. Dafür werden Versuchsreihen keramischer Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen bei konstanten Oberflächeneigenschaften und keramische Schäume unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften (Benetzbarkeit und Rauheit) mit konstanter Zellgröße hergestellt, charakterisiert und getestet. Ergänzend werden Untersuchungen an planaren Substraten durchgeführt, da insbesondere die Benetzbarkeit an gekrümmten Oberflächen,

wie sie Schäume aufweisen, noch nicht mit Standardcharakterisierungsverfahren zugänglich sind.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung der Struktur und der Herstellung keramischer Replika-Schäume sowie auf der Nutzung dieser Strukturen für Extraktionsreaktionen als Kolonneneinbauten. Im zweiten Teil des nachfolgenden Kapitels erfolgt die Beschreibung der theoretischen Modelle zu den präkeramischen Polymeren und die Polymer-zu-Keramik-Umwandlung, die diese bei der Pyrolyse, der thermischen Umwandlung unter Luftausschluss, durchlaufen. Besonders wird auf die Änderungen innerhalb der molekularen Oberflächenzusammensetzung und der damit einhergehenden Änderung der Benetzungseigenschaften eingegangen.

2.1. Zellulare Keramiken – Schäume

Die Eigenschaften verschiedener Werkstoffe werden nicht nur durch die sie aufbauenden atomaren oder molekularen Komponenten bestimmt, sondern in einem nicht zu vernachlässigenden Maße auch von der daraus resultierenden Struktur. Ein besonderes Augenmerk wird dabei bei der Betrachtung poröser Werkstoffe auf dessen Makrostruktur gelegt. Zellulare Keramiken zeichnen sich durch eine Porosität von mehr als 60 % aus. Dabei sind die keramischen Schäume Strukturen, die aus Zellen aufgebaut sind. Aufgrund ihrer besonderen Struktur bieten die zellularen Keramiken eine Vielzahl an Eigenschaften, die von nicht porösen Werkstoffen oft nicht erreicht werden können. So haben sie eine hohe spezifische mechanische Festigkeit bei gleichzeitig hoher Permeabilität, hoher spezifischer Oberfläche und niedriger relativer Dichte. ^[12-15]

In den folgenden Unterkapiteln wird die Struktur keramischer Schäume genauer betrachtet, da diese wichtige morphologische Parameter beinhaltet, die für die Betrachtungen der Durchströmung mit Fluiden wichtig sind; eine offenporige Struktur keramischer Schäume ermöglicht eine hohe Permeabilität bei geringem Druckverlust. Diese Kombination eröffnet viele industrielle Anwendungen. ^[14] So werden offenporige Keramikschaume seit kurzer Zeit in einer neuen potentiellen Anwendung getestet: dem Einsatz als trennwirksames Packungselement in Kolonnen für Mehrphasenströmungen. ^[5] Die fluiddynamischen Kenngrößen innerhalb dieser Mehrphasenströmungen sind von verschiedenen Strukturparametern abhängig ^[5], diese Zusammenhänge sind ebenfalls im folgenden Kapitel dargestellt. Außerdem wird auf die Replika-Technik, die in dieser Arbeit als Keramikschaum-Herstellungsverfahren eingesetzt wurde, genauer eingegangen, da die daraus resultierende Struktur spezifische Charakteristika aufweist.

2.1.1. Struktur keramischer Schäume

Schäume sind aus aneinandergrenzenden Zellen aufgebaut und durch Stege und dazwischenliegende polygonale Fenster abgegrenzt (siehe Abbildung 1). Da jeweils drei Fenster an einen Steg angrenzen, besitzen die Stege eine trigonale Struktur. Im Falle eines offenporigen Schaums sind die Fenster offen (nicht mit Material gefüllt), bei geschlossenporigen Schäumen sind die Fenster durch zwischen den Stegen gespannte Zellmembranen voneinander getrennt, sodass eine nicht durchlässige Schaumstruktur entsteht. ^[16, 17]

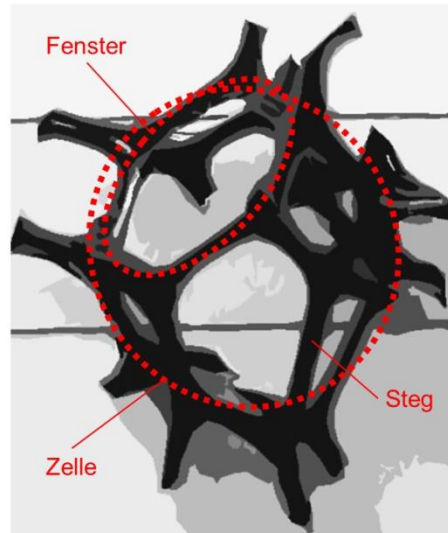


Abbildung 1 Struktur einer offenporigen Schaumzelle.

Aus der Literatur sind verschiedene geometrische Modelle zur Beschreibung von Schaumstrukturen bekannt, wie das kubische Zellmodell, das Tetrakaidekaeder-Modell, das *Weaire-Phelan*-Modell und das fünfeckige Dodekahedra-Modell. ^[18] Die Zellgeometrie kann nach Weaire and Phelan ^[19] am besten durch die Kombination zweier verschiedener Polyeder beschrieben werden, wobei die Schaum-Elementarzelle aus zwei unregelmäßigen Dodekaedern (12 Fünfecke) und sechs 14-edra (12 Fünfecke und zwei Sechsecke) beschrieben werden kann, was die Struktur besser beschreibt als das davor gebräuchliche Modell der *Kelvin*-Zellen in Form von Tetrakaidekaedern, da dieses eine um 0,3 % niedrigere Oberfläche liefert und so energetisch günstiger ist. Auf die Struktur von Polyurethan-Schäumen wird im nachfolgenden Abschnitt noch genauer eingegangen.

Schäume im Allgemeinen werden durch ihre Porendichte, über der nicht-SI-konformen ppi-Zahl (*pores per linear inch*), beschrieben, was eine Abschätzung der Zellgröße ermöglicht. Übliche Werte liegen zwischen 5 ppi und 100 ppi. Jedoch ist die Bewertung über die ppi-Zahl nicht exakt, da bei der Poreneinteilung keine Unterscheidung zwischen Fenstern und Zellen vorgenommen wird und die linearen Größenangaben nicht eindeutig definiert sind. ^[14, 17] Die dreidimensionale Struktur von Schäumen kann über geometrische Strukturparameter wie die Zellgrößenverteilung und –morphologie, die Größe und den Typ der Porosität sowie die Steggeometrie und Stegdickenverteilung, besser beschrieben werden. ^[14]

2.1.2. Herstellung keramischer Schäume

Für die Herstellung makroporöser keramischer Schäume existieren verschiedene Verfahren, die zu Schaumstrukturen unterschiedlicher Morphologie und somit unterschiedlichen Eigenschaften führen. Die am häufigsten genutzten Verfahren sind das Replika-Verfahren, das Direktschäumen eines flüssigen Schlickers sowie das *Sacrificial-Template*-Verfahren, bei denen partikuläre ausbrenn- oder auswaschbare Templatstrukturen genutzt werden. ^[14]

Beim Direktschäum-Verfahren werden Blasen innerhalb eines flüssigen keramischen oder präkeramischen Schlickers erzeugt oder in diesen eingebracht. Die interne

Blasengenerierung kann über mehrere Wege erfolgen: über das Verdampfen niedrig siedender Flüssigkeiten oder leichter flüchtige Feststoffe oder über chemische Reaktionen, die gasförmige Produkte erzeugen. Eine weitere Möglichkeit ist das mechanische Einbringen von Gasen durch Einblasen oder Rühren. Über dieses Verfahren können je nach Wahl der Prozessparameter, eingesetzte Werkstoffe und Additive offen- oder geschlossporige Schäume erhalten werden. ^[16, 20]

Das Opferfüllstoff-Verfahren nutzt thermisch oder chemisch zersetzbare oder in definierten Lösungsmitteln lösliche feste oder auch flüssige Füllstoffe, die dem keramischen Schlicker bzw. Pulver zugegeben oder die mit keramischen bzw. präkeramischen Schlickern imprägniert werden. Während des Ausbrandes zersetzt sich der Füllstoff und es bleiben Poren an gleicher Stelle zurück; bei löslichen Porenbildnern werden diese nach der Wärmebehandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Bei allen Verfahren schließt sich eine Temperaturbehandlung zum Sintern der Keramik bzw. zur Pyrolyse der präkeramischen Polymere an. Beim Direktschäumen und beim Einsatz von Opferfüllstoffen werden im Unterschied zum Replika-Verfahren Schäume mit dichten Stegen erhalten. ^[16, 20] Die in dieser Arbeit verwendeten Schäume wurden über das Replika-Verfahren hergestellt; eine Beschreibung folgt im anschließenden Unterkapitel.

2.1.2.1. Replika-Verfahren mit keramischen, pulverbasierten Schlickern

Das Replika-Verfahren nutzt zellulare Template zur Abformung einer Keramik. Seit Patentierung dieser Methode im Jahr 1963 von Schwartzwalder und Somers ^[21] ist es die am häufigsten in der Industrie verwendete Technik zur Herstellung offenporiger keramischer Schäume. Bei dieser Technik wird ein Templat mit einem keramischen Schlicker oder alternativ einem Sol-Gel-System oder einer kolloidalen Lösung beschichtet. Anschließend wird das Templat entfernt und die Keramik gesintert. So wird eine poröse Keramik mit der gleichen Struktur wie das Templat erhalten. Generell eignet sich jedes offenzellige Templat (natürlich oder synthetisch), das mit einem keramischen Schlicker imprägnierbar und nach Trocknung bzw. Vernetzung wieder (thermisch oder chemisch) entfernbare ist. Genauso eignen sich prinzipiell Keramiken unterschiedlichster Zusammensetzung, darunter auch präkeramische Polymere, die in einen geeigneten Schlicker überführbar und sinter- bzw. pyrolysierbar sind. Dieses Templat wird mit dem keramischen Schlicker imprägniert, überschüssiger Schlicker wird entfernt, entweder durch Zentrifugieren ^[22, 23], durch Auspressen zwischen zwei Rollen ^[24] oder durch Ausdrücken per Hand ^[25], sodass eine dünne Schlickerschicht auf dem Templat erhalten wird. Nach Trocknung wird das Templat ausgebrannt und der so erhaltene Grünkörper wird zur Verdichtung und Verfestigung gesintert. Dabei wird eine zellulare Struktur erhalten, die das Replikat des ursprünglichen Templates darstellt, jedoch hohle Stege aufweist. ^[14]

2.1.2.2. PU-Schäume als Template: Struktur und Eigenschaften

Damit ein Templat erfolgreich für das Replika-Verfahren eingesetzt werden kann, muss es unter anderem rückstandslos entfernbare sein. Zur vollständigen Imprägnierung mit Schlicker muss das Templat eine offenporige Struktur aufweisen und die Oberfläche sollte möglichst hydrophil sein, damit es von wässrigen Schlickern gut benetzbar ist. Außerdem

sollte es eine gewisse Rückstellkraft im Sinne eines elastischen Anteils besitzen, um überschüssigen Schlicker durch Ausdrücken entfernen zu können. Organische Schäume, die diese Anforderungen erfüllen, sind aus den Polymeren Polyurethan (PU), Polyvinylchlorid, Polystyrol, Cellulose und Latex kommerziell erhältlich. Für die Keramikschaum-Herstellung werden typischerweise Schäume aus Polyurethan als Template verwendet. [26] Bei Polyurethan-Schäumen werden aufgrund ihrer chemischen Struktur Polyester und Polyether basierte Schäume unterschieden. [27]

Die PU-Schäume besitzen zunächst eine geschlossenzellige Struktur, da die Fenster herstellungsbedingt durch dünne Zellmembranen verschlossen sind. Zur Öffnung der Fenster werden die Schäume retikuliert, wodurch die Zellmembranen zerstört bzw. entfernt werden. Dafür gibt es drei Verfahren: chemisch durch Ätzen bzw. Hydrolysieren in einer Metallhydroxid-Lösung [28–31], thermisch z. B. im Heißgasstrom [30], Plasmastrahl [32] oder durch Zünden eines Brenngas-Gemisches im Inneren des Schaums [33] sowie mechanisch [34, 35]. PU-Retikulatschäume sind mit Zellgrößen von 10 ppi bis 100 ppi und einer Porosität von bis zu 97 % kommerziell erhältlich. [27] Beim Replika-Verfahren nach Schwartzwalder und Somers muss beachtet werden, dass sich die Zellgrößen bei der Schaumherstellung aufgrund von Trocknungs- und Schwindungsprozessen ändern und nach der Wärmebehandlung kleiner sind, als die der verwendeten Template. [36]

Die retikulierten Schäume besitzen eine komplexe Makrostruktur, die aus einem Netzwerk verbundener Zellen besteht. Zwischen den Zellen werden durch das Material die Stege und Knoten (Verbindungspunkt meistens vierer Stege) gebildet. Durch die Schäumung besitzen die Stege die typische dreifache hypozykloide Struktur, die in Abbildung 2 im Querschnitt über den Verlauf eines Steges dargestellt ist. Entlang des Steges ergeben sich unterschiedliche Querschnittsgrößen, die zur Mitte des Steges kleiner und in Richtung der Knoten größer werden. Längere Stege besitzen innerhalb eines Schaums tendenziell kleinere Querschnitte als kürzere. [37, 38]

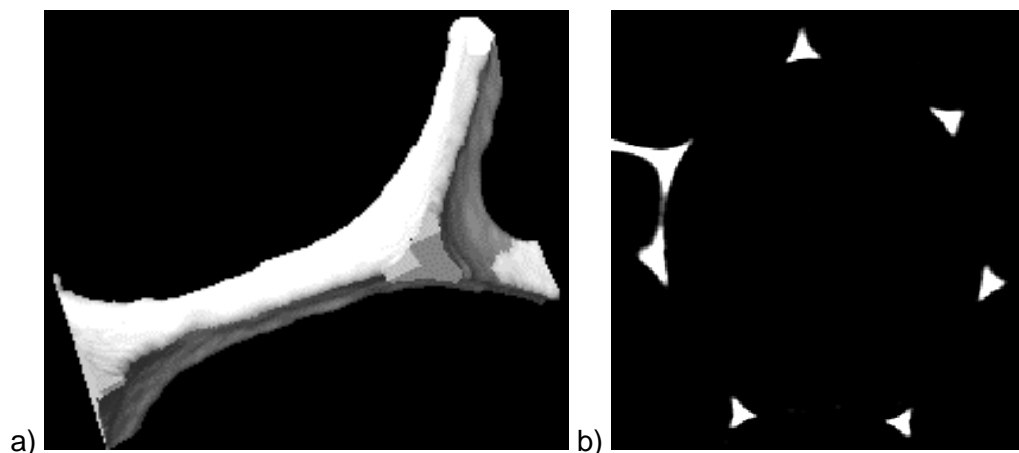


Abbildung 2 Templatestruktur eines PU-Schaums; a) Dreidimensionale Stegstruktur anhand einer computertomographischen Rekonstruktion und b) Querschnitte der Stege einer Zelle.

Bedingt durch den spezifischen Querschnitt der PU-Schaumstege ergeben sich einige Herausforderungen bei der gleichmäßigen Imprägnierung dieser mit keramischem Schlicker. Kritische Stellen sind dabei die im spitzen Winkel zulaufenden Kanten, die die Stege aufgrund der dreifach hypozykloiden Form aufweisen. Diese sind aufgrund eines unzureichenden Benetzungsverhaltens der PU-Schäume in wässrigem Medium nicht

durchgehend homogen mit wässrigem Schlicker beschichtbar. Aufgrund der dünneren Schicht an den Kanten und der thermischen Ausdehnung des Templats während des Ausbrands treten an den Kanten häufig Risse im gesinterten Schaum auf. Da diese Risse als Spannungskonzentratoren wirken, verringern sie die mechanische Festigkeit der Schäume. ^[13, 20, 39, 40]

2.1.2.3. Schlicker auf Basis keramischer Pulver -Anforderungen und Bestandteile-

Keramische Schlicker auf Basis keramischer Pulver beinhalten als Hauptbestandteile eine feste Phase in Form eines keramischen Pulvers, das in einer flüssigen Phase dispergiert ist. Als Dispersionsmittel wird häufig Wasser eingesetzt; auch nicht-wässrige Systeme z. B. auf Basis von Alkohol sind möglich. Außerdem werden verschiedene anorganische und organische Additive zugesetzt, um insbesondere die rheologischen Schlickereigenschaften zu beeinflussen. ^[41, 42]

Organische oder anorganische Bindemittel werden dem keramischen Schlicker zur Sicherstellung der Stabilität des Grünkörpers zugesetzt, um die Festigkeit im Grünzustand zu erhöhen. ^[26, 43] In dieser Arbeit wurde das auf Polyvinylalkohol basierende, temporäre Bindemittel Optapix PA 4 G (Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH) eingesetzt, welches gemäß Datenblatt ^([44, 45]) über eine Filmbildung auf der Partikeloberfläche für adhäsive Kräfte zwischen den Partikeln sorgt, indem die Bindermoleküle durch Ausbildung von Brücken verbunden werden. ^[46, 47]

Entschäumer werden eingesetzt, um das Schäumen keramischer Schlicker während der Verarbeitung zu verhindern. Aufgrund ihrer Oberflächenaktivität sorgen diese für ein Zusammenfließen von prozessbedingt entstandenen Luftblasen. ^[48] Der in dieser Arbeit eingesetzte Entschäumer ist gemäß Hersteller ^[48] ein nicht-ionischer amphiphiler Alkylpolyalkylenglykolether ((endgruppenverschlossener) Fettalkoholpolyglykolether) (Contraspum K1012, Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH).

Dispergier- und Verflüssigungsmittel verhindern das durch Van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte verursachte Agglomerieren und Sedimentieren der dispergierten keramischen Partikel, sodass kein durch Schwerkraft bedingter Dichtegradient innerhalb der Suspension ausgebildet wird. In oxidkeramischen Suspensionen sind die Partikeloberflächen strukturbedingt mit ungesättigten O^{2-} -Ionen beladen bzw. mit Hydroxygruppen besetzt. Im Allgemeinen beruht die Wirkungsweise der Dispergiermittel darauf, die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln zu erhöhen bzw. die anziehenden Kräfte zu verringern (zur Wirkungsweise der Verflüssiger siehe Ref. ^[43, 47, 49–52]). Durch den Einsatz von Verflüssigern können so unter Erhaltung einer geeigneten Viskosität (siehe Kapitel 4.1.1) maximale Feststoffgehalte in keramischen Schlickern erreicht werden, was zu einem größeren Anteil an Beschichtungsmaterial auf dem Templat und einer hohen Gründichte und somit zu einer geringen Schwindung und Rissbildung führt. ^[26, 46] Typische Feststoffgehalte in wässrigen pulverbasierten Schlickern liegen zwischen 50 Ma.-% und 70 Ma.-%. ^[14] Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verflüssigungsmittel Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH, Lahnstein, Deutschland) handelt es sich um ein polyelektrolytisches Zitronensäure-Derivat ^[53], genauer ein Ethanolammonium-Citrat ^[54]. Dolapix CE 64 hat gemäß Datenblatt ^([44]) eine elektrostatische Wirkung und wechselwirkt mit den Ladungen der Partikeloberfläche und bildet eine negative Oberflächenladung aus, was zu einer Verringerung der Viskosität führt. ^[55]

Temperaturbehandlung

Templat-Ausbrand. Nach der Imprägnierung des Templats und Trocknung des Schlickers ist eine Temperaturbehandlung erforderlich, um das Templat auszubrennen und anschließend den Grünkörper zu sintern oder im Falle der Verwendung präkeramischer Polymere zu pyrolysieren. Das Temperaturprogramm zum Templat-Ausbrand richtet sich nach dem Werkstoff des verwendeten Templats und wird beispielsweise mit thermoanalytischen Methoden in Kombination mit Infrarotspektroskopie oder Massenspektrometrie untersucht. ^[56–58] Dabei wird generell ein stufenweises Temperaturprogramm mit niedriger Heizrate (häufig unter 1 K min^{-1}) gewählt, damit die gasförmigen Zersetzungsprodukte austreten können ohne Druck auf die umgebenden Keramikstege auszuüben und diese möglicherweise zu beschädigen. ^[20]

Das für diese Arbeit relevante Ausbrennverhalten von Polyurethan-Schäumen verläuft stufenweise, wobei die genauen Zersetzungsreaktionen von der spezifischen chemischen Zusammensetzung des PU (die bei kommerziellen Produkten oft nicht genau bekannt gegeben ist) und der eingesetzten Atmosphäre abhängen. So gibt es signifikante Unterschiede bezüglich der Zersetzungsprodukte und Stufen bei Polyester- und Polyether-Polyurethanschäumen, wobei Polyester-PU thermisch stabiler ist als Polyether-PU. ^[58] Bei vollständiger Verbrennung in oxidativer Atmosphäre entstehen als Reaktionsprodukte Wasser, CO_2 und verschiedene Stickstoffverbindungen wie Isocyanate und Amine. Bei unvollständiger Verbrennung entstehen noch weitere Zersetzungsprodukte wie CO oder NO_x . Die Zersetzung in Luft von polyesterbasierten Polyurethanschäumen ist im Anhang (Kapitel 7.1; Gl. 71 bis Gl. 74) genauer betrachtet.

Sinterprozess. Der letzte Schritt des Replika-Verfahrens ist das Sintern des Grünkörpers zur Verfestigung und Verdichtung der Keramik. Dabei kommt es aufgrund des Bestrebens des Systems seine freie Enthalpie über die Minimierung der Ober- und Grenzflächenenergie durch Prozesse wie Kornwachstum und Porenschrumpfung zu verringern zu einer Verdichtung der Keramik. Während des Sinterns ohne Flüssigphasenbildung kommt es aufgrund von Diffusions-, Verdampfungs- und Kondensationsprozessen zur Sinterhalsbildung. Durch Annäherung der Partikel und Porenschrumpfung bzw. –eliminierung und letztendliche Partikelverschmelzung erfolgt Werkstoffverdichtung, was mit einer Schwindung des Materials einhergeht. ^[47]

2.2. Schäume als Reaktoreinbauten und ihre Durchströmbarkeit

Keramische Schäume besitzen spezifische Eigenschaften, resultierend aus ihrer zellularen Porosität und des eingesetzten keramischen Materials. ^[14] Dies macht sie für viele industrielle Anwendungen interessant. Die hohe Permeabilität offenporiger keramischer Replika-Schäume ermöglicht aufgrund hoher Porosität den Einsatz in Anwendungen, die einen Fluidtransport durch die Schäume beinhalten. Eine gute Durchströmbarkeit ermöglicht den Einsatz zum Beispiel in der (Metallschmelze-)Filtration ^[59, 60], als Heißgasfilter ^[61], in chemischen Reaktionen als Katalysatorträger ^[14] oder für den Stoffaustausch in Form trennwirksamer Kolonneneinbauten ^[5]. Aus der hohen Interkonnektivität der Poren resultiert, aufgrund eines niedrigeren Strömungswiderstandes als es beim Durchströmen von Kugelpackungen der Fall ist, ein geringerer Druckverlust bei einer gleichzeitig hohen Tortuosität und Turbulenz beim Durchströmen der gewundenen Strömungspfade. ^[14, 62]

Auch *Honeycombs* weisen beim Durchströmen mit Fluiden einen geringen Druckverlust auf, jedoch aufgrund der parallel verlaufenden Kanäle ohne radiale Vermischung. ^[63] Offenporige Schäume im Zellgrößenbereich von 5 ppi - 40 ppi besitzen außerdem eine größere spezifische Oberfläche als konventionelle, strukturierte Einbauten. Diese vorteilhaften Charakteristika keramischer Schäume bezüglich der hydrodynamischen Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Reaktoreinbauten machen sie für Kolonneneinbauten in Reaktoren für Mehrphasenreaktionen interessant. ^[5] Die Verbesserung der hydrodynamischen Performance unter dem Einsatz von Schaumstrukturen im Vergleich zu konventionellen Füllungen wie Kugelschüttungen oder Raschig-Ringen konnte in der Literatur ⁽⁸⁾ bereits gezeigt werden.

Der Einsatz von Schaumstrukturen in Reaktionskolonnen ist ein relativ neues Anwendungsgebiet. Die fluiddynamischen Parameter von Mehrphasenströmungen durch offenporige Schäume sind deshalb noch nicht hinreichend untersucht. ^[5] Es existieren bislang wenige Arbeiten zum *holdup* von im Gegenstrom betriebenen Flüssigkeits-Gas-Systemen in Schaumstrukturen. Mehrere Arbeiten sind zu reaktionstechnischen und fluiddynamischen Kenngrößen wie *holdup* und Tropfengeschwindigkeit an herkömmlichen gefüllten Kolonnen veröffentlicht. Im Unterschied dazu gibt es für den Druckverlust relativ viele Arbeiten und mathematische Beschreibungen für die trockene Durchströmung in Einphasensystemen und auch für die Durchströmung eines gas-flüssig-Mehrphasensystems. ^[5]

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, keramische Schäume mit unterschiedlicher Zellgröße und unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften in einer flüssig-flüssig-Mehrphasenreaktion als Kolonneneinbauten bezüglich dessen Einfluss auf die sich einstellenden Verteilungsgleichgewichte und daraus folgend den Reaktionsumsatz zu untersuchen. Deshalb werden in den folgenden Abschnitten zunächst die Grundlagen zur flüssig-flüssig-Extraktion gegeben. Nachfolgend wird auf wichtige Kenngrößen der Fluiddynamik, wie sie bei der Durchströmung von Schaumstrukturen auftreten, eingegangen. Diese werden über bekannte Korrelationen mit Strukturparametern von Schäumen in Bezug gesetzt.

2.2.1. Extraktion

Für alle Prozesse, die an Grenzflächen zwischen zwei Phasen ablaufen, ist eine große Phasengrenzfläche wichtig, da bei stofftransportlimitierten Reaktionen der Umsatz bzw. die Umsatzrate direkt von der Größe der Phasenkontaktfläche A_p abhängt. Dabei können die Phasen in gleichen oder unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Diese Abhängigkeit des Stoffmengentransports \dot{n}_1 ist über folgenden Zusammenhang gegeben:

$$\dot{n}_1 = \beta A_p \Delta c_i, \quad \text{Gl. 1}$$

dabei ist β der Stoffübergangskoeffizient und Δc_i der Konzentrationsgradient der Komponente i . ^[64]

Ein Beispiel für einen solchen Prozess, der an der Grenzfläche zweier Phasen abläuft, ist die Extraktion. Die Extraktion ist die selektive Übertragung definierter Substanzen (Wertstoff) mit Hilfe eines Lösungsmittels (Aufnehmerphase) aus einer Abgeberphase. Bei

der flüssig-flüssig-Extraktion findet der Transfer eines gelösten Stoffes von einem flüssigen in ein anderes flüssiges Medium statt, wobei die Lösungsmittel nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind. Dabei kann die Extraktion einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Bei der einstufigen Extraktion werden beide Phasen in der Mischerzone des Extraktionsaufbaus solange intensiv vermischt, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Eine der Extraktionsreaktion nachgeschaltete Phasentrennung liefert die wertstoffreiche Extraktphase und die an Wertstoff verarmte Raffinatphase. Bei der mehrstufigen Extraktion wird die Raffinatphase nacheinander in mehreren Stufen in jeweils frische bzw. regenerierte Aufnehmerphase geleitet. [2]

Eine von verschiedenen möglichen Bauarten von Extraktionsreaktoren sind die statischen Kolonnen. Sie werden neben anderen Bauarten wie Zentrifugalabscheidern, Rührwerks- oder pulsierten Kolonnen oder Turm-Mixer-Settlern (Mischer-Abscheider-Batterien) eingesetzt. Zu den statischen Kolonnen zählen Füllkörper-, Siebboden- oder Packungskolonnen ohne bewegte Einbauten. Als Einbauten werden lose Schüttungen aus verschiedenen Füllkörpern, geordnete Füllkörper oder strukturierte Packungen aus Keramik, Metall oder Kunststoff eingesetzt. Die Vermischung der durch sie hindurchfließenden Phasen findet ohne Energiezufuhr statt und die Phasen bewegen sich aufgrund von Dichtedifferenzen durch Schwer- bzw. Auftriebskraft. Diese Bauarten sind für Systeme mit relativ großen Dichteunterschieden der beiden Phasen ($\Delta\rho > 150 \text{ kg m}^{-3}$) geeignet. Bei der Gegenstromextraktion werden die beiden Phasen im Gegenstrom durch die Kolonne geleitet, wobei eine der Phasen –die disperse Phase– in Tropfen zerteilt wird und durch die andere kontinuierliche Phase fließt. Dabei gibt es zwei Ausführungsformen: Hat die disperse Phase eine geringere Dichte als die kontinuierliche Phase, wird sie von unten durch diese geleitet; andernfalls wird sie von oben nach unten durch die kontinuierliche Phase geleitet. Verschiedene Füllkörper dienen zur Verstärkung der Phasendispergierung und –turbulenz. Dabei werden das Dispergier- und Mischverhalten, die Geschwindigkeitsverteilung und Verweilzeit der Phasen unter anderem durch die Größe, Gestalt und Anordnung der Füllkörper bestimmt. [2, 65]

Die molare Übertragungsrate einer Komponente von einer Phase in eine andere ist proportional zur Phasengrenzfläche zwischen diesen beiden Phasen (Gl. 2). Daher kommt es bei der Extraktion neben dem Stoffübergangskoeffizienten auch auf eine große Kontaktfläche an, die den Stoffaustausch ermöglicht, also auf ein intensives Vermischen beider Phasen. Dabei wird für einen guten Stoffdurchgangskoeffizienten eine möglichst hohe Phasenturbulenz angestrebt sowie eine ausreichende Kontaktzeit, um eine gute Trennwirkung zu erreichen. Der Stofftransport über die Phasengrenzfläche erfolgt bei geringen Konzentrationen der Übergangskomponente hauptsächlich durch Diffusion. [2, 66]

Die Größe der Phasengrenzfläche A_p ist proportional zum Volumenanteil der in der kontinuierlichen Phase dispergierten Phase (*holdup* Φ , siehe Gl. 15) und der Tropfengröße (mittlerer Sauterdurchmesser) $\overline{d_{VS}}$:

$$A_p = \frac{6\Phi}{\overline{d_{VS}}}. \quad \text{Gl. 2}$$

Daher ist zur Vergrößerung der Kontaktfläche eine gute Vermischung bzw. Dispergierung der beiden Phasen notwendig; zum Beispiel kann dies durch Erhöhung der Turbulenz erreicht werden, sodass eine kleine Tropfengröße der dispersen Phase erzeugt wird.

Grundlage der Tropfengenerierung ist die Einbringung von Energie, wodurch neue Grenzflächen zwischen den Phasen ausgebildet werden. Durch den Energieeintrag wird ein Scherfeld erzeugt, welches die Tropfen bis zur Ausbildung einer stabilen Tropfengröße zerteilt. Dann liegen die Scherkraft, die an der Tropfenoberfläche wirkt und zur Relativgeschwindigkeit beider Phasen und dem Tropfendurchmesser proportional ist, und die Grenzflächenkraft im Gleichgewicht vor. Die Phasengrenzfläche ist somit umgekehrt proportional zum Tropfendurchmesser und direkt proportional zum *holdup* an disperser Phase. Unter anderem wird durch spezielle Einbauten die Phasenvermischung in Füllkörperkolonnen erhöht. Beim Durchfließen der Füllkörper erneuern sich darüber hinaus ständig die Grenzflächen, was die Diffusion und den Stofftransport verbessert. [2, 66]

Die so erzeugten Dispersionen sind aufgrund der Dichteunterschiede der Phasen instabil, sodass sich diese nach Beendigung des Mischungsvorganges wieder in zwei separate Phasen auftrennen. Innerhalb der trennwirksamen Zone sollen diese Koaleszenzeffekte möglichst vermieden werden, da dadurch die Phasengrenzfläche reduziert wird. Nach der Extraktion ist jedoch eine Phasenseparation zur Abtrennung der Übergangskomponente notwendig. Die Auftrennung der Dispersion erfolgt durch Koaleszenz der Tropfen innerhalb der Dispersionszone oberhalb der Bulk-Phase und Koaleszenz der Tropfen mit der Bulk-Phase. In flüssig-flüssig-Systemen ist die Rate der Phasenseparierung im Vergleich zu gas-flüssig-Systemen geringer und oft der geschwindigkeitsbegrenzende Prozessschritt. [2, 66]

2.2.2. Fluiddynamisches Verhalten beim Durchströmen poröser Medien

Zur Erzeugung einer möglichst geringen Tropfengröße werden verschiedene Einbauten innerhalb der Kolonnen eingesetzt. Dabei gibt es dynamische Einbauten, wie zum Beispiel Rührer, die durch Einbringen einer mechanischen Energie eine Tropfendispergierung erzeugen. Durch diese wird eine Turbulenz generiert, die die disperse Phase zu einzelnen Tropfen aufbricht. [66]

Neben den dynamischen Einbauten werden auch die statischen Mischer in vielen Anwendungen in der Chemietechnik eingesetzt. Sie zeichnen sich im Vergleich zu dynamischen Rührern durch einen geringen Energieverbrauch bei ähnlich hoher Mischungseffizienz aus. Da sie keine bewegten Teile besitzen, haben sie einen geringen Wartungsaufwand. Die statischen Mischer sorgen in Mehrphasenströmungen für eine Vermischung, indem sie die durch sie durchfließenden Phasen mehrfach aufteilen und wieder rekombinieren. Durch dabei lokal auftretende hohe Scherkräfte werden so neue Grenzflächen erzeugt. Die Tropfengrößenverteilung und ihre zeitliche Entwicklung hängen von den Dispergier- und Koaleszenzraten ab, welche wiederum von der Fließdynamik und von den physikalischen Eigenschaften der Phasen abhängen. Diese Parameter sind wichtige und fluiddynamisch relevante Einflussgrößen in trennwirksamen Kolonneneinbauten. [67, 68] Weitere fluiddynamisch relevante Parameter, die für Kolonnenauslegungen in flüssig-flüssig-Systemen herangezogen werden, sind der *holdup* Φ , der mittlere Sauter-Tropfendurchmesser $\overline{d_{VS}}$, die Stoffaustauschfläche A_P und der Stoffübergangskoeffizient zwischen den beiden flüssigen Phasen β sowie Vermischungseffekte. Für den energieeffizienten Betrieb spielt außerdem der Druckverlust beim Durchströmen der Packung eine Rolle. [65, 69]

Für konventionelle Kolonneneinbauten wie auch für Füllkörperschüttungen existieren viele Korrelationen, die diese Parameter in Abhängigkeit der stoff- und baulichen Eigenschaften herleiten. Große ^[5] zeigte, dass diese Korrelationen größtenteils auch auf Schäume innerhalb einer gas-flüssig-Dispersion anwendbar sind. Im Folgenden soll der Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Füllkörper auf Extraktion genauer betrachtet werden und es werden die wichtigsten Korrelationen für Schäume, insbesondere die des Druckverlustes, dargestellt.

Zur Beschreibung von Strömungen durch Füllkörper und verwandte Einbauten muss darauf geachtet werden, dass in Replika-Schäumen aufgrund ihrer Hohlstege zwei Arten von Oberfläche und Porosität unterschieden werden. Zum einen kann als Oberfläche die wahre Oberfläche, die sich durch Sorptionsmessungen ergibt, und zum anderen die äußere Oberfläche, ohne Berücksichtigung der Stegrauheit und der Hohlstege $S_{vol-solid,hydr}$ angegeben werden. Die letztgenannte Oberfläche, die gesamte glatte Außenfläche der Schäume, die mit äußeren Medien in Kontakt steht, ist für hydrodynamische Messungen relevant, da die innere Porosität und somit Oberfläche beim Durchströmen mit Fluiden keinen bzw. nur einen geringen Effekt auf die fluiddynamischen Eigenschaften ausübt. $S_{vol-solid,hydr}$ kann nicht über die klassischen Sorptionsmessungen wie die BET-Methode ermittelt werden, da die raue Oberfläche keramischer Schäume und die aufgrund des Templat-Ausbrands entstehende zusätzliche innere Oberfläche des Hohlstegvolumens bei diesen Methoden mitbestimmt wird. Bildgebende Verfahren wie die Mikrocomputertomographie (μ -CT) oder die Magnetresonanztomographie sind in der Lage, $S_{vol-solid,hydr}$ zu ermitteln. Das gleiche gilt auch für die Porosität. Es wurden jedoch verschiedene Modelle entwickelt, die auf Grundlage geometrischer Modelle Zusammenhänge zwischen verschiedenen zu messenden Strukturparametern wie dem Zell- und dem Stegdurchmesser, Werte für die spezifische Oberfläche liefern. ^[5, 18, 70]

2.2.2.1. Druckverlust

Der Druckverlust ΔP , der sich beim Durchströmen einer Packung oder Schüttung innerhalb einer Packungskolonne von einer Zweiphasenströmung im Gegenstrom einstellt, ist ein wichtiger Betriebsparameter. Der Druckverlust wurde in der Literatur hauptsächlich für einphasige und für Mehrphasensysteme im System Flüssigkeit-Gas untersucht. Druckverlust und *holdup* beim Durchströmen von Flüssigkeits- und Gasströmen durch Schäume sind vergleichbar mit denen durch Schüttungen. ^[71, 72]

Für die Modellierung der Druckverluste in offenporigen Schäumen gibt es in der Literatur zwei grundsätzliche Ansätze. Der erste Ansatz behandelt Schäume wie einen Komplex, der aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt ist (z. B. Rohrbündel oder Kugelschüttung). Die anderen Konzepte beschreiben den Druckverlust durch Gleichungen vom *Ergun*- bzw. vom *Forchheimer*-Typ. ^[73] Eine Übersicht über bestehende Modelle ist von Kumar und Topin in ^[74] gegeben. Dort diskutieren sie außerdem die Gründe für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment und die Schwierigkeiten, die sich bei der Ermittlung wichtiger Modellparameter ergeben.

Beim Durchströmen eines Fluides werden zwei Strömungsregime unterschieden: die viskose Strömung und das Trägheitsregime. Dabei ist ersteres durch ein symmetrisches und letzteres durch ein asymmetrisches Strömungsmuster gekennzeichnet. Das Gesetz von Darcy (Gl. 3) beschreibt den Druckverlust viskoser Einphasen-Strömungen durch

poröse Füllungen der Länge L mit der Permeabilität K_p in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Fluides u mit der dynamischen Viskosität μ . Es gilt unter der Annahme, dass auf die Strömung beim Durchströmen in z-Richtung nur ein viskoser Widerstand, der aus den Scherkräften, die sich auf der Oberfläche der Schäume ausbilden, resultiert. Dieser lineare Zusammenhang gilt jedoch nur bei niedrigen Reynolds-Zahlen innerhalb einer laminaren Strömung. ^[71, 72, 74]

$$\frac{\Delta p}{L} = -\frac{\mu}{K_p} u \quad \text{Gl. 3}$$

Bei höheren Geschwindigkeiten und Volumendurchsätzen wird diese Gleichung um einen Term C , der die Trägheit berücksichtigt, erweitert, da nun auch der Formwiderstand beachtet werden muss, und es wird die *Forchheimer*-Gleichung (Gl. 4) erhalten. Dabei ist ρ die Dichte des durchströmenden Fluides. Unter diesen Bedingungen ist der Druckverlust nicht mehr linear von der Durchströmungsgeschwindigkeit abhängig, sondern es kommt ein nichtlinearer Term hinzu. (Zum Übergang vom linearen in den nichtlinearen Bereich siehe auch Ref. ^[75].) Wird diese Gleichung mit den Durchlässigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 (die *Darcy*- und *nicht-Darcy*-Permeabilität) ausgedrückt, die beide von der Struktur des durchströmten, porösen Mediums abhängig sind, wird aus Gl. 4 Gl. 5 erhalten. ^[72, 74]

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\mu}{K_p} u + C \rho u^2 \quad \text{Gl. 4}$$

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\mu}{k_1} u + \frac{\rho_F}{k_2} u^2 \quad \text{Gl. 5}$$

Ergun und Orning ^[76] passten die *Forchheimer*-Gleichung für die Beschreibung des Druckverlustes von Gasströmungen durch zufällig gepackte Kolonnen an. So wird der Druckverlust über die spezifische, hydrodynamisch relevante Oberfläche des Feststoffs $S_{vol-solid,hydr}$ (auf das Feststoffvolumen bezogen) und der offenen, hydrodynamisch relevanten Porosität $P_{offen,hydr}$ zugänglich, Gl. 6:

$$\frac{\Delta p}{L} = \alpha \frac{S_{vol-solid,hydr}^2 (1-P_{offen,hydr})^2 \mu}{P_{offen,hydr}^3} u + \beta \frac{S_{vol-solid,hydr} (1-P_{offen,hydr}) \rho}{P_{offen,hydr}^3} u^2 \quad \text{Gl. 6,}$$

α und β sind dabei die *Ergun*-Parameter. ^[77] Nun kann die spezifische Oberfläche der Füllkörper $S_{vol-solid,hydr}$ durch den Durchmesser der Füllkörper d_p (bei sphärischen Füllkörpern $d_p = \frac{6}{S_{vol-solid,hydr}}$) ersetzt werden, und so wird die folgende Gleichung Gl. 7 erhalten ^[76, 77]:

$$\frac{\Delta p}{L} = 6^2 \alpha \frac{(1-P_{offen,hydr})^2 \mu}{P_{offen,hydr}^3 d_p^2} u + 6 \beta \frac{(1-P_{offen,hydr}) \rho}{P_{offen,hydr}^3 d_p} u^2 \quad \text{Gl. 7}$$

Die Schwierigkeit beim Übertragen dieser Korrelationen, die für Kugelschüttungen entwickelt worden sind, auf Schaumstrukturen als Einbauten ist d_p durch einen entsprechenden Schaum-Parameter zu ersetzen. In der Literatur existieren diesbezüglich

verschiedene Ansätze. Unter anderem werden die Zellgrößen zur Berechnung des Druckverlustes herangezogen. Oft wird auch der zylindrische, hydraulische Durchmesser d_h verwendet, da die Poren innerhalb einer Schaumstruktur eine Größenverteilung aufweisen und mit einer bestimmten Tortuosität miteinander verbunden sind. [6] Der hydraulische Durchmesser $d_{h,Part}$ von Partikelschüttungen berechnet sich nach folgenden Gleichungen (Gl. 8 und Gl. 9) in Abhängigkeit des Verhältnisses der durchströmbaren Fläche A_{fluid} und der benetzten Oberfläche bzw. über die zugängliche Porosität der Schüttung $P_{offen,hydr}$ und der spezifischen Oberfläche der Schüttung $S_{vol-solid,hydr}$:

$$d_{h,Part} = 4 \frac{A_{fluid}}{S_{vol-solid,hydr}} = 4 \frac{1-P_{offen,hydr}}{P_{offen,hydr} \cdot S_{v-solid,hydr}} \quad \text{Gl. 8}$$

Somit ergibt sich für d_p folgender Zusammenhang mit d_h :

$$d_p = 1,5 \frac{(1-P_{offen,hydr})}{P_{offen,hydr}} d_{h,Part} \quad \text{Gl. 9}$$

Damit kann d_h als äquivalenter Partikeldurchmesser für Schaumstrukturen in die Ergun-Gleichung eingesetzt und die Durchlässigkeitskoeffizienten berechnet werden. [6]

In der Literatur (z. B. [18, 70, 78]) existieren weitere z. T. semiempirische Modelle, die die Ergun-Parameter über geometrische Schaumparameter wie den Fenster- und Stegdurchmesser berechnen (siehe auch [77]). So berechnet sich der hydraulische Durchmesser von offenporigen Schaumstrukturen d_h alternativ nach Inayat et al. ([77]) über Gl. 10

$$d_h = 4 \frac{P_{offen,hydr}}{S_{v-geo,hydr}} \quad \text{Gl. 10}$$

Inayat et al. [77] entwickelten ein theoretisch gestütztes Model zur Berechnung des Druckverlustes beim Durchströmen offenporiger Schäume auf Grundlage dieser geometrischen Schaumparameter. Dabei sind zur Berechnung der *Ergun*-Parameter keine empirischen Größen notwendig, sondern diese können ausschließlich über mess- bzw. berechenbare Schaumparameter bestimmt werden. Die Gleichung ist von der *Hagen-Poiseuille*-Gleichung unter Berücksichtigung der Tortuosität τ in Abhängigkeit des Fließpfades durch offenporige Schäume zu folgender Gleichung abgeleitet (Gl. 11):

$$\frac{\Delta p}{L} = \alpha_{Inayat} \frac{\mu}{P_{offen,hydr} d_h^2} u + \beta_{Inayat} \frac{\rho}{P_{offen,hydr}^2 d_h} u^2 \quad \text{Gl. 11}$$

$$\text{mit } \alpha_{Inayat} = 32\tau^2 \text{ und } \beta_{Inayat} = \frac{\tau^3}{2}. \quad \text{Gl. 12 a, b}$$

Die Tortuosität kann ebenfalls über geometrische Schaumparameter nach Gl. 13 bestimmt werden:

$$\tau = 1 + \varphi \frac{[1 - 0,971(1 - P_{\text{offen,hydr}})^{0,5}]^4}{P_{\text{offen,hydr}}(1 - P_{\text{offen,hydr}})^{0,5}} (1 - P_{\text{offen,hydr}}), \quad \text{Gl. 13}$$

wobei φ eine geometrische Konstante darstellt, die von der Stegstruktur abhängig ist. Für zylinderförmige Stegquerschnitte beträgt der Wert für φ (φ_{zyl}) 4,87, für dreieckige Stege ist $\varphi_{\text{drei}}=5,62$ und für konkave, dreieckige Stege $\varphi_{\text{konk+drei}}=6,49$. Welche Stegstruktur die Schäume haben, hängt von deren Porosität ab. Nach Inayat et al. [77] haben keramische Schäume mit einer Porosität von unter 90 % eine zylindrische Querschnittsform. Mit steigender Porosität geht die Form von dreieckig zu dreieckig konkav über.

Gl. 11 [77] hat die gleiche Form wie die von Dietrich et al. [78] hergeleitete Gleichung. Nur Dietrich et al. setzt für die Konstanten A und B empirisch bestimmte Konstanten ein. Durch die Anpassung an experimentell erhaltene Ergebnisse bestimmten sie A_{Dietrich} zu 110 und B_{Dietrich} zu 1,45. Da die Ergun-Koeffizienten jedoch stark von der Stegform abhängig sind und deshalb bei Schäumen verschiedener Geometrien variieren, sollten die Koeffizienten eigentlich nicht als Konstanten angesehen werden. [74] Somit ergibt sich die Anpassung nach Dietrich et al. zu Gl. 14:

$$\frac{\Delta p}{L} = 110 \frac{\mu}{P_{\text{offen,hydr}} d_h^2} u + 1,45 \frac{\rho}{P_{\text{offen,hydr}}^2 d_h} u^2. \quad \text{Gl. 14}$$

2.2.2.2. Holdup

Der *holdup* Φ eines Gas-Flüssigkeits-Zwei-Phasen-Systems ist der mit Flüssigkeit gefüllte Volumenanteil innerhalb der Kolonne bzw. das Volumen der dispersen Phase V_{dispers} im Verhältnis zum Gesamtvolumen der dispersen und kontinuierlichen Phase ($V_{\text{dispers}} + V_{\text{kontinuierlich}}$):

$$\Phi = \frac{V_{\text{dispers}}}{V_{\text{dispers}} + V_{\text{kontinuierlich}}} \quad \text{Gl. 15}$$

Der *holdup* setzt sich aus dem statischen und dynamischen Anteil zusammen. Der statische Anteil Φ_{stat} ist das Flüssigkeitsvolumen, das durch kapillare und Haftkräfte nach Abfließen der dispersen Phase in den Einbauten gehalten wird. Dieser ist daher nur von Typ, Größe und Material der Einbauten sowie von der dispersen Phase abhängig. Im Betrieb vergrößert sich der Anteil um den dynamischen Anteil Φ_{dyn} , der die zusätzlich im freien Volumen befindliche Flüssigkeit, die die Kolonne in Form von Tropfen oder Rinnsalen durchströmt, darstellt. Der *holdup* ist ein relevanter Parameter, weil er den Massenübergangskoeffizienten und somit die Effizienz von Kolonnen beeinflusst. Für eine konstante Tropfengröße der dispersen Phase ist die Grenzflächengröße proportional zum *holdup*. [5]

Für herkömmliche Schüttungen gibt es mehrere Korrelationen, die den statischen *holdup* beschreiben. Die Modelle basieren auf der Impulsbilanz für eine inkompressible Strömung der flüssigen Phase. Nach Stemmet et al. [8] kann das Modell der relative Permeabilität von Sáez und Carbonell [79], das für kommerzielle Einbauten aufgestellt wurde, auch zur

Beschreibung des statischen *holdups* der flüssigen Phase (ohne Fluidfluss) in Schaumstrukturen genutzt werden. Nach diesem Modell ist die Widerstandskraft pro Volumen von der relativen Permeabilität jeder Phase abhängig. Die Gültigkeit des *Carbonell*-Modells für Druckverlust und *holdup* konnte auch von Edouard et al. ^[80] und Calvo et al. ^[81] bestätigt werden.

Untersuchungen an Aluminium-Schäumen zeigten, dass sich die Phasengrenzfläche Gas-Flüssigkeit mit steigendem *holdup* (im niedrigen *holdup*-Bereich) vergrößert, solange bis die Flüssigkeit nicht mehr in einzelnen Strömungspfaden sondern als geschlossener Film über die Schaumstege fließen. Im Bereich hoher *holdups* nimmt die Phasengrenzfläche mit steigendem *holdup* ab. ^[8]

Des Weiteren konnte ein Einfluss der ppi-Zahl auf den *holdup* und auf die Phasengrenzfläche festgestellt werden. Im Bereich niedriger *holdups* steigt die Phasengrenzfläche mit steigender ppi-Zahl und steigender Reynoldszahl. ^[8] Generell steigt der *holdup* mit steigender Porendichte aufgrund größer werdender Kapillareffekte. Mit steigender Flüssigkeitsgeschwindigkeit nimmt der *holdup* zu, bei steigender Gasgeschwindigkeit nimmt der *holdup* hingegen ab. Letzteres wird bei kleineren Zellgrößen und steigenden Flüssigkeitsdurchsätzen deutlicher. Bei kleiner werdenden Zellgrößen erhöht sich die Phasengrenzfläche Flüssigkeit-Gas und somit deren Wechselwirkungen. Der Einfluss des Flüssigkeitsdurchsatzes wird mit der Form des Flüssigkeitsfilms, der sich beim Durchströmen mit einer Flüssigkeit auf den Kolonneneinbauten ausbildet, begründet. Steigt der Flüssigkeitsdurchsatz wird die Oberfläche des Flüssigkeitsfilms zunehmend wellig, wodurch sich dessen Größe und somit die Phasengrenzfläche erhöht. ^[4] Steigt die Flüssigkeitsbeladung, steigt auch der *holdup* innerhalb der durchströmten Packung an. Aufgrund der durch das erhöhte Flüssigkeitsvolumen verringerten Querschnittsfläche steigt im Gegenstrom bei gas-flüssig-Systemen der Druckverlust. ^[8]

Für den Stoffaustausch und die Einstellung des Austauschgleichgewichtes ist neben der Phasengrenzfläche die Verweilzeit der dispersen Phase innerhalb der Mischerzone von Bedeutung. Daher stellt die Steig- bzw. Sinkgeschwindigkeit der Tropfen der dispersen Phase einen wichtigen Parameter zur Beschreibung von Trennkolonnen dar. Im Vergleich zur Durchströmung einer leeren Säule kommt es bei Füllkörperschüttungen zu Zusammenstößen der fließenden Tropfen mit den einzelnen Füllkörpern, wodurch sich die Tropfengeschwindigkeit gegenüber einer leeren Säule verringert. In einer leeren Säule ist die Geschwindigkeit eines Einzeltropfens von den stofflichen Parametern der beiden Phasen abhängig. Beim Durchfließen von Füllkörperschüttungen kommen die Abmessungen und Geometrien der Füllkörper als Einflussparameter hinzu. Die mathematischen Beschreibungen sind in ^([65] S. 316) aufgeführt.

2.2.2.3. Einfluss der Oberflächeneigenschaften von Füllkörpern auf die Strömung Durchfließen durch diese

Die Fließmuster der dispersen Phase in einer gepackten Kolonne für ein Zweiphasensystem (Gas-Flüssigkeit) hängen einerseits von der Anordnung und Größe der Füllkörper ab, die die Geometrie der durchströmbaren Kanäle beeinflussen, andererseits von den Eigenschaften der Flüssigkeit und der Flüssigkeitsbeladung. Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die Benetzungseigenschaft der eingesetzten Füllungen.

Die Kräfte, die die Flüssigkeit bei Gas-Flüssigkeits-Systemen auf der Oberfläche der Einbauten oder Füllkörper halten, sind die intermolekularen Adhäsionskräfte, deren Größe über die Benetzungsfähigkeit der Einbauten beschrieben wird. Die Benetzungsfähigkeit ist wiederum vom Kontaktwinkel θ zwischen Feststoffoberfläche und Flüssigkeit abhängig. Über den Benetzungsgrad der Füllkörper oder Einbauten kann die Größe der Phasengrenzfläche zwischen beiden Fluiden und somit der Wärme- und Stofftransport beeinflusst werden. Die Größe der Phasengrenzfläche setzt sich aus der mit der dispersen Phase benetzten Einbautenoberfläche und der Oberfläche der Ströme und Tropfen der dispersen Phase innerhalb des freien Volumens der kontinuierlichen Phase zusammen. ^[82] Der Benetzungsgrad der Kolonneneinbauten hängt neben dem Kontaktwinkel unter anderem von der Geometrie und Struktur der Packung wie Porosität und spezifischer Oberfläche, von den Eigenschaften der Flüssigkeit wie Viskosität und Oberflächenspannung und von der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die den *holdup* mit beeinflusst, ab. ^[83] Somit lässt sich innerhalb eines bestehenden Systems mit fester Geometrie der Einbauten für eine vorgegebene Extraktionsreaktion die Füllkörperkolonnen-Performance über die Änderung bzw. Anpassung der Oberflächenenergien der Einbauten steuern.

Zusammenhänge für konventionelle Füllungen. Für das Zweiphasensystem Gas-Flüssigkeit im Gegenstrom gibt es mehrere Arbeiten ^([83–85]), die die Benetzung von Füllkörpern bzw. strukturierten Einbauten mit der flüssigen Phase behandeln. Diese zeigen, dass eine gleichmäßige Beladung der Füllkörper, also eine vollständige Benetzung, für eine hohe Extraktionsrate wichtig ist, da dies die Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas erhöht. Eine nicht komplette Benetzung der Füllkörperoberfläche führt damit zu einer Verringerung der Trennwirkung innerhalb der Kolonne.

Auch für flüssig-flüssig-Systeme ist im Falle von konventionell gepackten Extraktionskolonnen bekannt, dass die Oberflächeneigenschaften wie das Benetzungsvermögen der Füllkörper den Massentransfer zwischen den beiden flüssigen Phasen und somit den Extraktionserfolg beeinflussen. So werden Füllkörper wie Raschig-Ringe aus Werkstoffen gefertigt, die von der kontinuierlichen Phase gut und von der dispersen Phase weniger gut benetzt werden, da dies zu kleineren Tropfen führt. Der entgegengesetzte Fall, in dem die disperse Phase die Füllkörper gut benetzt, führt zu vermehrter Tropfenkoaleszenz, was die Tropfen vergrößert und die Phasengrenzfläche und somit die Extraktionsrate verringert. ^[2]

Nieves-Remacha et al. ^[86] untersuchten Strömungsmuster einer Zweiphasenströmung von Hexan und Wasser anhand einer CFD-Simulation innerhalb eines *Advanced-Flow-Reaktors*. Dabei variierten sie unter anderem den Kontaktwinkel von Wasser auf den Reaktorwänden von schlechter zu besserer Benetzung und stellten fest, dass sich das Strömungsverhalten von einer Tropfenströmung hin zu einer laminaren, durchgehenden Strömung ändert. Verma und Sharma ^[87] untersuchten den Einfluss der Benetzung von Füllkörpern innerhalb einer Kolonne im Gegenstrom-Betrieb auf den Stoffübergangskoeffizienten, wobei Wasser als disperse und Cyclohexanon als kontinuierliche Phase gewählt wurde. Beim Vergleich von Pall-Ringen aus Stahl und Polypropylen stellten sie ein ähnliches Strömungsverhalten fest wie Nieves-Remacha et al. ^([86]). Die disperse Phase floss aufgrund der guten Benetzung an den Stahlringen hauptsächlich als Film- oder Rinnsal-Strömung entlang der Füllkörper; an den schlecht

benetzenden Polypropylenringen hingegen als Tropfenströmung. Sie erklären den reduzierten Stoffübergangskoeffizienten im Falle einer Tropfenströmung mit einer verringerten Erneuerungsrate der Oberfläche der dispersen Phase.

Osmon und Himmelblau ^[88] stellten fest, dass neben der Frage der Benetzung, ob die kontinuierliche oder die disperse Phase die Füllkörper besser benetzt, die Richtung des Stoffübergangs die Extraktionseffizienz in großem Maße beeinflusst und die Effekte der Oberflächeneigenschaften der Füllkörper überlagert. Die Richtung des Stofftransportes bestimmt auch die Größe der Tropfen der dispersen Phase. Dieses Verhalten lässt sich durch den *Marangoni*-Effekt erklären, aufgrund dessen Tropfen eher koaleszieren, wenn der Stofftransport aus der dispersen in die kontinuierliche Phase erfolgt. Grund dafür ist eine konvektive Strömung der kontinuierlichen Phase von Tropfenzwischenräumen (Zwickel) in Richtung der freien Tropfenoberfläche aufgrund von Konzentrationsgradienten der Übergangskomponente. Erfolgt der Stofftransport aus der kontinuierlichen in die disperse Phase, so vergrößert sich der Tropfenabstand. ^[2]

Zusammenhänge für Schäume. Zum Einfluss der Benetzungsfähigkeit bzw. des Kontaktwinkels auf den Extraktionserfolg oder auf die hydrodynamischen Verhältnisse innerhalb einer Mehrphasenströmung beim Durchströmen von Schaumstrukturen innerhalb einer Kolonne sind erst wenige Arbeiten veröffentlicht.

Große ^[5] untersuchte keramische Schäume als Kolonneneinbauten im Zwei-Phasen-System Luft-Wasser. Dafür wurden mehrere Schaumsegmente als Stapel übereinander in die Kolonne eingesetzt. Als Vergleichsgröße wurde der statische *holdup* gemessen. Allgemein konnte gezeigt werden, dass sich ein *holdup*-Profil innerhalb der Kolonne aufbaut, das heißt, der statische *holdup* hat vom obersten zum untersten Segment zugenommen, wobei dieser im untersten Segment stets stark erhöht gewesen ist. Dies ist auf ein schlechtes Abtropfverhalten des untersten Segments zurückzuführen. Um den Einfluss des Kontaktwinkels der Schäume auf den *holdup* unabhängig von geometrischen Parametern wie der Offenporigkeit betrachten zu können, wurden mit Paraffin beschichtete Aluminiumoxid-Schäume und unbeschichtete Schäume eingesetzt. Da bei Schäumen, die aus unterschiedlichen Werkstoffen und von anderen Herstellern gefertigt sind, die Steggeometrie, die Porosität und auch die Offenporigkeit variiert, zog Große ^[5] Schäume eines Typs heran und wählte eine Beschichtung, um eine Änderung der Oberflächeneigenschaften bei nur geringfügiger Änderung der Porosität zu erreichen. Dabei zeigten die Oberflächen der unbeschichteten Al₂O₃-Schäume (bestimmt auf ebenen Oberflächen) eine vollständige Benetzung und Aufsaugen des Wassers, sodass ein Kontaktwinkel von 0° angegeben wurde. Durch die Paraffin-Schicht konnte der Kontaktwinkel auf 89° erhöht werden. Die Versuche zeigten, dass eine Erhöhung des Kontaktwinkels den statischen *holdup* im oberen und mittleren Packungssegment der Kolonne nicht wesentlich beeinflusst. Im untersten Segment war der *holdup* jedoch stark verringert, was sie auf die bessere Drainage zurückgeführt haben, die aus der schlechteren Benetzung der Schaumoberfläche mit Wasser resultiert. So konnte das *holdup*-Profil innerhalb der Kolonne mit steigendem Kontaktwinkel verringert werden.

Zalucky et al. ^[4] untersuchten den statischen und dynamischen *holdup* in Abhängigkeit verschiedener Prozess- und Packungsparameter innerhalb einer mit SiSiC-Schäumen gefüllten Kolonne. Dabei wurde eine im Gleichstrom betriebene Zwei-Phasen-Strömung im System Gas-Flüssigkeit verwendet, wobei Wasser die disperse und Luft die kontinuierliche Phase bildete. Um den Einfluss der Benetzungsfähigkeit der Schäume mit

Wasser und dessen Steggeometrie zu ermitteln, verglichen sie mehrere Schäume aus unterschiedlichen Werkstoffen miteinander. Dabei nutzten sie ebenfalls den statischen *holdup*, um den Einfluss kapillarer Effekte und der Benetzungsfähigkeit der Schäume zu beurteilen. Dafür stellten sie verschiedene experimentell bestimmte Werte des statischen *holdups* in Abhängigkeit von der Eötvös-Zahl, die in Kolonnen mit unterschiedlichen Schäumen aus verschiedenen Materialien ermittelt wurde, mit nach dem *Carbonell*-Modell berechneten Werten gegenüber. Die erhaltenen Ergebnisse konnten dabei in Abhängigkeit von der Benetzungsfähigkeit des Füllkörperwerkstoffes in drei Kategorien eingeteilt werden: überbeladene, teilweise benetzte und vollständig benetzte Schäume. Die Abweichungen zum Modell für die teilweise benetzten Schäume wurden mit der unterschiedlichen (Steg-)Struktur und dem Kontaktwinkel erklärt. Die erste Kategorie, die überbeladenen Schäume, zeichnet sich durch sehr große *holdup*-Werte und Flüssigkeitsaufstauungen aus, da sie eine sehr gute Benetzung aufweisen. Schäume der zweiten Kategorie (teilweise benetzte Schäume) sind aufgrund ihrer schlechteren Benetzung oder der Stegform nicht von einer kompletten Flüssigkeitsschicht umgeben, sondern es formen sich einzelne Tropfen auf der Schaumoberfläche.

Nach der Kontaktzone innerhalb der Kolonnen ist eine Auftrennung der erzeugten Dispersion der beiden Phasen notwendig. Eine Möglichkeit besteht darin, die disperse Phase, die in Tropfenform innerhalb der kontinuierlichen Phase vorliegt, durch Koaleszenz der Tropfen zu separieren. In der Technik werden dafür unter anderem Koaleszenzfilter eingesetzt. In Ref. ^[89] sind Filtermedien aus unterschiedlichen Fasermaterialien beschrieben, die für die Phasenseparierung eines flüssig-flüssig Zwei-Phasen-System nach Durchlaufen der Kontaktzone sorgen. Dabei wurde der Einfluss der Hydrophobizität bzw. Hydrophilie der Filteroberflächen auf die Tropfenkoaleszenz untersucht. Hydrophile Filter führten zur Bildung großer Tropfen und einer guten Koaleszenz, wenn es sich bei der dispersen Phase um eine hydrophile Flüssigkeit innerhalb einer lipophilen, kontinuierlichen Phase handelte. Die hydrophile disperse Phase benetzte in diesem Fall das Filtermaterial gut und lief auf der Oberfläche zu größeren Tropfen zusammen. Hydrophobe Filter führten im Unterschied dazu nicht zu einem Zusammenschluss der Tropfen, weil beim Auftreffen auf die hydrophobe Oberfläche ihre Form erhalten bleibt und die Tropfen am Filtersteg vorbeilaufen (siehe Abbildung 3.). ^[89]

In Ref. ^[89] wurde außerdem der Druckverlust beim Durchströmen des Zwei-Phasen-Gemisches durch die unterschiedlich hydrophoben bzw. hydrophilen Filter bestimmt. Dafür wurden Filter mit unterschiedlichen Massenanteilen an hydrophilen und hydrophoben Fasern hergestellt und zur Druckverlustmessung eingesetzt. Je höher der hydrophile Anteil und je besser die Benetzung mit der dispersen wässrigen, hydrophilen Phase, desto geringer ist der gemessene Druckverlust.

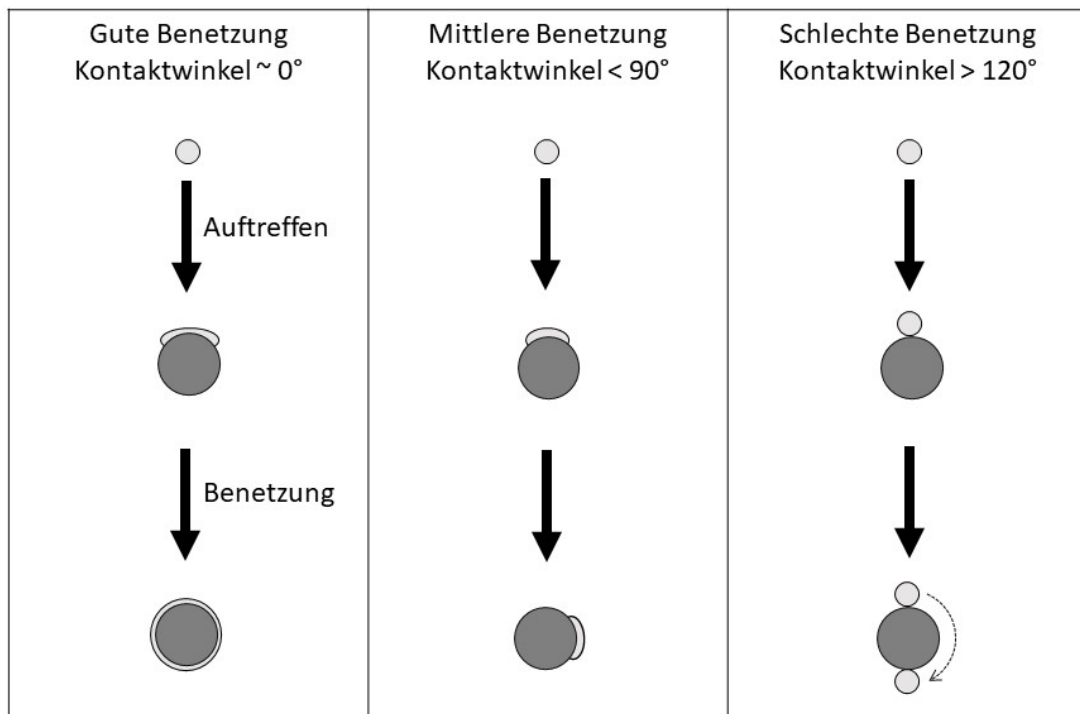


Abbildung 3 Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche von Faserfiltern in Abhängigkeit von der originären Benetzung und der Benetzungscharakteristik beim Umströmen einer Faser, nach ^[89].

2.3. Präkeramische Polymere und polymerabgeleitete Keramiken

Nach den ersten Arbeiten von Fritz ^[90] aus den frühen 1950er Jahren über die Bildung von siliciumorganischen Verbindungen beim thermischen Zerfall von Tetramethyl- und -ethylsilan und aus den 1960er Jahren von Ainger und Herbert ^[91] sowie von Chantrell und Popper ^[92] über die Möglichkeit, daraus nichtoxidische Keramiken zu synthetisieren, ist gut zehn Jahre später die erste industrielle Anwendung dieser siliciumorganischen Polymere veröffentlicht worden. Mitte der 1970er synthetisierten Yajima et al. ^[93–96] und Verbeek et al. ^[97–99] SiC-Fasern aus siliciumorganischen Verbindungen. Diese siliciumorganischen Verbindungen, auch als präkeramische Polymere bekannt, sind noch heute Gegenstand intensiver Forschung, da sie die Möglichkeit bieten, oxidische und nichtoxidische Siliciumkeramiken zu synthetisieren. Dabei bieten sie eine Reihe von Vorteilen gegenüber der klassischen Keramikherstellung über die Pulverroute. So benötigen sie im Vergleich zu konventionellen Sinterwegen von keramischen Pulvern niedrigere Prozesstemperaturen für die Fertigung keramischer Körper und lassen sich bezüglich ihrer Zusammensetzung in weiten Grenzen kontrolliert aufbauen. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist, dass sich präkeramische Polymere für eine Vielzahl an Formgebungsverfahren eignen, da die präkeramischen Polymere flüssig, schmelzbar oder löslich sind. ^[11] Aufgrund dieser großen Anzahl an Verarbeitungsmöglichkeiten wurde eine Vielzahl an Geometrien aus polymerabgeleiteten Keramiken hergestellt wie zum Beispiel kompakte Bauteile ^[100], Schäume ^[101], Fasern ^[102], planare Tapes ^[103], nahtlose Rohre ^[104] und Beschichtungen ^[105]. Diese Prozessroute der Keramikherstellung erfolgt allgemein in den Prozessschritten Polymersynthese, Versatzherstellung und Formgebung,

Wärmebehandlung zur Vernetzung und Wärmebehandlung zur Pyrolyse. Im letzten Prozessschritt erfolgt der Polymer-zu-Keramik-Übergang unter Bildung der polymerabgeleiteten Keramik. Weitere Temperaturerhöhung kann genutzt werden, um den Zustand des Systems von amorph über nanokristallin hin zu kristallin zu steuern. Allgemein können über die Pyrolysebedingungen die resultierenden Eigenschaften und die Zusammensetzung der Keramik mit den Parametern Temperatur, Druck, Zeit und Pyrolyseatmosphäre gesteuert werden. ^[11]

In den folgenden Kapiteln soll ein Überblick über die Polymer-zu-Keramik-Umwandlung siliciumbasierter präkeramischer Polymere als Vorstufen für polymerabgeleitete Keramiken gegeben werden. Dabei wird ein Überblick über den Aufbau und die Synthese der präkeramischen Polymere gegeben. In der Literaturübersicht und bezüglich der theoretischen Grundlagen erfolgt eine Beschränkung auf die Klasse der Polyorganosiloxane, da diese hauptsächlich im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Bei der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung wird besonders auf die Vernetzung und die Wirkungsweise von Ölsäure und $\text{Al}(\text{acac})_3$ als Vernetzungskatalysator eingegangen. Es werden die strukturellen Umordnungen während der Pyrolyse und die damit verbundene Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften zu beeinflussen, betrachtet. Die präkeramischen Polymere eignen sich für eine Vielzahl von Formgebungsverfahren, von denen einige für die experimentelle Durchführung zur Probenherstellung genutzt wurden. Diese werden in einem Unterkapitel beschrieben.

2.3.1. Siliciumbasierte präkeramische Polymersysteme

Präkeramische Polymere sind überwiegend siliciumbasierte Polymere, die in ihrer Polymerhauptkette weitere Elemente (X) aufweisen können. Die bekanntesten sind Sauerstoff, Stickstoff, Bor und Kohlenstoff. Von ihnen sind binäre bis pentanäre Systeme bekannt. Die in der Kette enthaltenen Elemente bestimmen die Klasse des jeweiligen Polymers. An das in der Polymerkette enthaltene Silicium sind verschiedene Seitengruppen (R, R') gebunden. In der Regel bilden Wasserstoff oder organische – aliphatische oder aromatische – Substituenten die Seitengruppen. Somit ergibt sich mit $-\text{[Si(R)(R')(-X)-]}_n-$ eine generelle, vereinfachte Summenformel für die präkeramischen Polymere. ^[11]

Die siliciumbasierten Polymere werden vorwiegend aus funktionalen Organosilanen mit der generellen Struktur $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$ hergestellt, wobei das X für Cl, -OR, -OC(O)R, -NR₂ oder andere leicht hydrolysierbare Gruppen steht. Am häufigsten werden Organochlorsilane eingesetzt. Diese werden synthetisch über die carbothermische Reduktion von SiO_2 zu Si (*Rochow-Synthese*) und anschließender Umsetzung mit organischen Verbindungen bzw. Chlor gewonnen. Für die Herstellung der Polysilsesquioxane stellen die Trichlorsilane die am häufigsten eingesetzten Ausgangsstoffe dar. Die Organochlorsilane werden durch Hydrolyse mit Wasser und anschließender Kondensation zu linearen und cyclischen Oligomeren umgesetzt. Diese werden anschließend über Polymerisation bzw. Polykondensation in die Silsesquioxane überführt. ^[106–108] Alternativ kann auch das Sol-Gel-Verfahren zur Polymersynthese eingesetzt werden. Dabei werden Silicium-Alkoxide über Hydrolyse und Kondensation in die entsprechenden Gele und anschließend in Polymere überführt. ^[11]

Für die Polysilsesquioxane werden verschiedene Strukturen in der Literatur diskutiert. So können sie in einer zufälligen Struktur angeordnet sein, in einer Leiter-, Käfig-, oder partiellen Käfigstruktur vorliegen. ^[107] Der molekulare Aufbau des Polymers beeinflusst die Zusammensetzung der späteren polymerabgeleiteten Keramik, die Anzahl an Phasen und deren Verteilung sowie deren Mikrostruktur. Über die Wahl und Anzahl der organischen Seitengruppen sind unter anderem die chemische und thermische Stabilität sowie die Löslichkeit und die rheologischen Eigenschaften steuerbar. Außerdem bestimmen die organischen Seitengruppen den Gehalt an Kohlenstoff innerhalb der späteren polymerabgeleiteten Keramik. ^[11]

Da in dieser Arbeit hauptsächlich mit Polysiloxanen gearbeitet wurde, beschränken sich die nachfolgenden Kapitel auf diese Klasse der präkeramischen Polymere. Stark vernetzte Polysiloxane mit der allgemeinen Struktur $[-\text{SiR}(-\text{O})_{1,5}]_n-$, also einem Si:O-Verhältnis von 1:1,5, werden als Polysilsesquioxane bezeichnet. ^[11] Für diese Arbeit wurden kommerziell erhältliche Polysilsesquioxane verwendet (siehe Kapitel 3.4.1), die unter anderem Methyl- und Phenylgruppen als eigenschaftsbestimmende Komponenten des Polymers beinhalten. So steuert zum Beispiel das Phenyl:Methyl-Verhältnis die Hydrophobizität, den Massenverlust während der Pyrolyse und die thermische Stabilität der resultierenden Keramik. Generell zeigen Polysiloxane ein hydrophobes Verhalten, wobei die *Polymethylsilane* mit 108° einen höheren Kontaktwinkel mit Wasser zeigen als die *Polyphenylsilane* mit 94° . ^[107]

2.3.2. Polymer-zu-Keramik-Umwandlung von Polyorganosiloxanen

Die Nutzung von siliciumbasierten Polymeren als Precursoren zur Herstellung von SiO- und SiC-Keramiken über die Pyrolyseroute wies in den letzten Jahren und weist immer noch eine große Forschungsaktivität auf. Die Polymerroute stellt nach wie vor eine der wenigen Möglichkeiten dar, bei Betrachtung der atomaren Ebene und vor dem Hintergrund der Bildung nanoskopischer Verbundkeramiken, um ternäre keramische Systeme wie SiCO oder SiCN herzustellen, da die entsprechenden binären Systeme nachträglich keine weiteren Elemente lösen können. Die Umwandlung der präkeramischen Polymere zu Keramiken erfolgt allgemein über die Schritte: Vernetzung und Wärmebehandlung in definierter, meist sauerstofffreier Atmosphäre (Pyrolyse), hin zu einer amorphen und bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer kristallinen Keramik. Die Pyrolyse von Polyorganosiloxanen führt zu Siliciumoxycarbid der allgemeinen Formel SiO_xC_y , wobei $x < 2$ und $y > 0$. Die amorphe Keramik, auch als schwarzes Glas bezeichnet, enthält Si-C und Si-O-Bindungen. Die Kombination von Si-O und Si-C-Bindungen ist spezifisch für diesen Typus polymerabgeleiteter Keramiken, da sie in anderen Verbindungen aus Kohlenstoff und SiO_2 nicht vorkommt. Im Endprodukt vorliegender freier Kohlenstoff führt zu einer schwarzen Färbung der Keramik. ^[11, 109]

2.3.2.1. Vernetzung

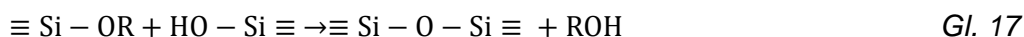
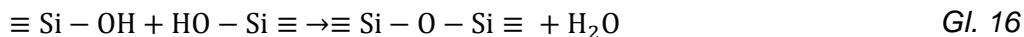
Die kommerziell erhältlichen und auch die in dieser Arbeit eingesetzten Polysilsesquioxane liegen flüssig vor, sind schmelzbar oder löslich. In den meisten Fällen (außer bei Verarbeitung der Polymere in Lösung, z. B. beim Lösungsspinnverfahren) ist zur Formgebung vor der Pyrolyse ein Vernetzungsschritt notwendig. Während der Vernetzung werden präkeramische Polymere in einen unschmelzbaren und unlöslichen

Duroplasten überführt, sodass die während der Pyrolyse formstabil bleiben. Ein hoher Vernetzungsgrad ist außerdem zur Erzielung einer hohen keramischen Ausbeute nach der Pyrolyse wichtig. Eine gute Vernetzung verhindert die Abgabe von Verbindungen mit geringem Molekulargewicht und die Fragmentierung der Polymere. ^[110] Oft wird die Vernetzung thermisch mit Vernetzungskatalysatoren bei moderaten Temperaturen zwischen 100 °C und 400 °C durchgeführt. ^[110] Dabei erfolgt die Vernetzung thermisch über im Polymer enthaltene vernetzungsaktive, funktionelle Gruppen. ^[111] Für die vorliegende Arbeit wurden präkeramische Polymere ausgewählt, die über Kondensationsreaktionen oder über eine Hydrosilylierung vernetzbar sind. In Abhängigkeit des ausgewählten Systems ist die Vernetzung jedoch auch über photochemische Prozesse ^[112] oder über Elektronen- oder γ -Strahlung ^[11] möglich.

Zur Verbesserung der Reaktionskinetik während der Vernetzung können den präkeramischen Polymeren Vernetzungskatalysatoren zugesetzt werden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Katalysatoren, Aluminium- ($\text{Al}(\text{acac})_3$) und Ölsäure, eingesetzt, um die Vernetzung des präkeramischen Schlickersystems zu katalysieren. Diese Kombination zweier Katalysatoren wurde in ähnlichen Systemen von verschiedenen Arbeitsgruppen ^[104, 113–117] eingesetzt. Demnach dient Ölsäure der Vernetzung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 100 °C und $\text{Al}(\text{acac})_3$ ist für die Vernetzung von Polymethylsiloxanen bei Temperaturen von über 100 °C notwendig. Im Folgenden werden die Mechanismen der Vernetzung, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind, näher beschrieben und die Wirkungsweise der eingesetzten Katalysatoren erläutert. Dazu wurden außerdem eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt und mit der Literatur verglichen, siehe Kap. 5.1.2.1.

Vernetzung durch Kondensation über Hydroxy- und Alkoxygruppen. Herstellungsbedingt besitzen verschiedene Polysiloxane die zur Vernetzung beitragenden funktionellen Gruppen schon in ihrem molekularen Aufbau. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Hydroxy-, Methoxy- und Ethoxygruppen, die in Gehalten zwischen 1 mol% und 10 mol% in den Siloxanen enthalten sind. Das Methylgruppen enthaltende Silres® MK (MK), das als präkeramisches Polymer (siehe Kapitel 3.4.1) eingesetzt wurde, ist ein durch Kondensation vernetzendes Polysiloxan. Die vernetzungsfähigen Hydroxy- und Ethoxygruppen nehmen dabei einen Anteil von etwa 4 Mol-% ein. ^[118] Nach Wolff et al. ^[119] teilt sich dieser Anteil in etwa 0,5 Ma.-% Hydroxy- und 4,4 Ma.-% Ethoxygruppen auf. Methyltriethoxysilan (MTES), das auch in dieser Arbeit als monomeres mitvernetzendes Lösungs- und Dispergiermittel für die Schlickerherstellung eingesetzt wurde, vernetzt ebenfalls durch Kondensation der enthaltenen Ethoxygruppen.

Die Kondensationsreaktionen können über Gl. 16 und Gl. 17 allgemein beschrieben werden, wobei -R in diesem Fall für -H, - CH_3 bzw. - C_2H_5 steht. Dabei wird bei der thermisch induzierten oder katalysierten Kondensation zweier Hydroxygruppen Wasser als Nebenprodukt abgespalten (Gl. 16); im Falle der Reaktion einer Alkoxy- mit einer Hydroxygruppe der korrespondierende Alkohol (Gl. 17). Das entstandene Wasser kann ebenfalls zu einer weiteren Eigenhydrolyse von Alkoxygruppen unter Bildung von Silanolgruppen und Alkoholen beitragen. Typische Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion sind Salze verschiedener Metalle, häufig von Blei, Zink oder Kobalt wie z. B. Zinkbis(2-ethylhexanoat). Aufgrund der sterischen Hinderung und begrenzten Beweglichkeit der oligomeren Silicone sind hohe Temperaturen von 150 °C bis 250 °C für eine vollständige Vernetzung notwendig. ^[107]



Aluminiumacetylacetonat als Katalysator für die Vernetzung von MK. Ohne Katalysator beginnt beim MK die Vernetzung ab etwa 100°C. Ab dieser Temperatur konnten in einer thermogravimetrischen Untersuchung an Luft bei einer Heizrate von 1 K min⁻¹ die ersten Vernetzungsprodukte (Wasser und Alkohole) nachgewiesen werden. Die Kondensation zweier Hydroxygruppen ist dabei die erste ablaufende Vernetzungsreaktion. Die zweite Kondensationsreaktion, jene zwischen einer Alkoxy- und einer Hydroxygruppe, findet im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 280 °C statt. Die Vernetzung des MK ist bei etwa 420°C abgeschlossen. Theoretisch ist durch die Abgabe der Kondensationsprodukte nach vollständiger Vernetzung ein Massenverlust von etwa 4 Ma.-% zu erwarten. Der reale Massenverlust ist jedoch mit etwa 11 Ma% deutlich höher, da bei höheren Temperaturen außerdem die Abgabe von oligomeren (CH₃SiO_{1,5})_n Käfigstrukturen zu beobachten ist. [118, 120, 121] Aus der Literatur sind weitere Temperaturangaben für den Vernetzungsbereich bekannt, so konnten Wolff et al. [122] während einer rheologischen Messung bei 130 °C noch keinen Beginn der Vernetzung nachweisen.

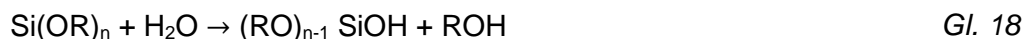
Um die Vernetzungstemperaturen zu verringern und die Vernetzung zu beschleunigen, können Katalysatoren zugesetzt werden. Metallacetylacetonate sind als latente Katalysatoren für die Vernetzung von Epoxidharzen bekannt. Diese Katalysatoren werden erst ab erhöhten Temperaturen wirksam, sind bei Raumtemperatur jedoch inaktiv. Metallacetylacetonate wie Aluminiumacetylacetonat (Al(acac)₃) oder Zirkoniumacetylacetonat (Zr(acac)₂) sind solche latenten Katalysatoren, die bei der Katalyse von Polysiloxanen im Einsatz sind. [122] In dieser Arbeit wurde Al(acac)₃ verwendet, um die Vernetzung des MK zu katalysieren. Das Al(acac)₃ katalysiert die Vernetzung der Alkoxygruppen unter Anwesenheit von Wasser. Diese Reaktion findet zweistufig statt. Zunächst bildet ein Wassermolekül mit dem Al(acac)₃ ein Zwischenprodukt, das die Alkoxygruppe des Methyltriethoxysilan-Moleküls protoniert. Die anschließende Hydrolyse findet durch ein weiteres Wassermolekül statt, das am Si-Atom angreift und dabei eine andere Ethoxygruppe als Ethanol abspaltet. [123] Carpenter et al. [120] untersuchten die Wirkung des Katalysators während der Vernetzung des MK mittels Thermoanalyse. Ihren Ergebnissen zufolge ändert sich die Temperatur der maximalen Hydrolyserate zwischen den Silanolen und den Hydroxygruppen unter Zugabe von 2 Ma. % Al(acac)₃ und die Hydrolysekinetik nicht. Jedoch verringert sich die Enthalpie der Reaktion von 12,28 J g⁻¹ auf 7,08 J g⁻¹ wodurch die Reaktionseffizienz erhöht wird. Sie stellten außerdem fest, dass sich mit steigender Katalysatorkonzentration die Enthalpie weiter verringert. [120] Balan und Riedel [124] konnten nachweisen, dass eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators die Vernetzungsrate erhöht. Jedoch setzten sie Zirkoniumacetylacetonat anstelle von Aluminiumacetylacetonat ein.

Harshe et al. [125] untersuchten die katalytische Wirkung von Zr(acac)₂ auf die Vernetzung von MK. Sie konnten durch die Zugabe von 2 Ma. % Zr(acac)₂ den Beginn der Vernetzung auf 102°C absenken. Die Starttemperatur der Vernetzung ist dabei von der Katalysatorkonzentration abhängig und sinkt mit steigender Konzentration. [125] Auch Zn(acac)₂ als ein weiteres Metallacetylacetonat ist in Bezug auf die Vernetzung des MK

katalytisch aktiv und zeigt dabei schon bei geringeren Temperaturen eine höhere Vernetzungsaktivität als $\text{Al}(\text{acac})_3$. Auch hier konnte die Starttemperatur der Vernetzung mit Erhöhung der $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Konzentration verringert werden. Aufgrund von Messungen der Aktivierungsenergie stellten sie außerdem die Hypothese auf, dass die Metallacetylacetonate nicht wie gewöhnliche Katalysatoren wirken indem sie die Aktivierungsenergie senken. Vielmehr könnten die Metallacetylacetonate auch als eine Art Additiv wirken und die Anzahl an aktiven Reaktionszentren, die an der Vernetzung beteiligt sind, erhöhen. ^[122]

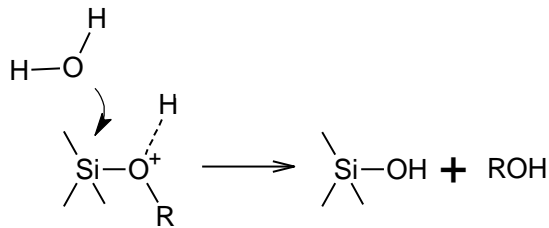
Katalysatoren für die Vernetzung von Siliciumalkoxiden. Aus Alkylsilantrien können durch Hydrolyse und anschließende Polymerisation Polysiloxane gebildet werden. Bei der Hydrolyse werden aus der Si-Alkoxygruppe Silanolgruppen gebildet, die anschließend, während der Polymerisation, $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ -(Siloxan-)Bindungen eingehen. Üblicherweise werden Säure- oder Basenkatalysatoren für Hydrolyse und Polymerisation von Siliciumalkoxiden in Sol-Gel-Prozessen und auch für die Polymerisation von Alkylsilantrien eingesetzt.

Säure- und basenkatalysierte Vernetzung von Siliciumalkoxiden. Die Bildung von Polysiloxanen aus Siliciumalkoxiden über das Sol-Gel-Verfahren ist in der Industrie ein weit verbreitetes Verfahren. Der erste Schritt des Sol-Gel-Verfahrens ist die Bildung eines Sols aus einem Precursor an den sich der zweite Schritt, die Bildung eines Gels, anschließt. Grundlage ist die Ausbildung von $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ -Bindungen über Hydrolyse und anschließende Polymerisation. Für diese Reaktionen werden die Siliciumalkoxide in einem Lösungsmittel (am besten eignet sich der korrespondierende Alkohol der Alkoxy-Gruppe des Alkoxids) gelöst. Durch Wasserzugabe reagieren die Alkoxygruppen über einen nucleophilen Angriff der Wassermoleküle nach Gl. 18 zu Hydroxygruppen, wobei in diesem Fall $-\text{R}$ für die Alkylgruppe steht und ROH für den gebildeten Alkohol. Die Hydroxygruppen kondensieren nach den in Gl. 16 und Gl. 17 beschriebenen Reaktionen.



Da diese Reaktion unkatalysiert sehr langsam verläuft, werden Katalysatoren eingesetzt. Dabei kann die Hydrolyse säure- oder basenkatalysiert ablaufen. Bei dem säurekatalysierten Mechanismus wird zunächst das Sauerstoffatom der Si-OR-Gruppe durch die Protonen der als Katalysator zugegebenen Säure protoniert. Dies bedingt eine Ladungsverschiebung innerhalb der Si-O-Bindung in Richtung des angreifenden Protons, wodurch die Si-O-Bindung elektrophiler wird, sodass die Bindung reaktiver gegenüber dem Angriff von Wassermolekülen wird. Anschließend greift wie Gl. 19 zeigt ein Wassermolekül an dem Siliciumatom an und hydrolysiert unter Abspaltung eines ROH-Moleküls das Siliciumalkoxid. Der gleiche Mechanismus katalysiert auch die Kondensation zweier $\equiv \text{Si-OH}$ -Gruppen. Da in säurekatalysierten Systemen die Elektronendichte durch die Protonen verringert wird, steigt die Hydrolyse- und Kondensationsrate mit steigender Elektronendichte der Reaktanden und die Hydrolysereaktionen laufen schneller ab als die Kondensationsreaktionen. ^[126]

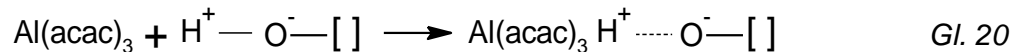
Die basenkatalysierte Bildung einer $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ -Bindung erfolgt zunächst durch einen nucleophilen Angriff eines deprotonierten Hydroxy-Ions an das Siliciumatom, das dadurch die gebundene Alkoxygruppe ersetzt. Im Falle der anschließenden Kondensation greift ein deprotoniertes Silanol am Silicium an. ^[126]



Gl. 19

Aluminiumacetylacetonat als Vernetzungs- und Polymerisationskatalysator für Siliciumalkoxide. Für das monomer vorliegende Methyltrimethoxysilan (MTMS), das dem Methyltriethoxysilan (MTES) sehr ähnlich ist, wirkt auch $\text{Al}(\text{acac})_3$ als Hydrolyse- und Polymerisationskatalysator. Nach Zhang et al. ^[127, 128] sind Säure-Base-Wechselwirkungen mit dem $\text{Al}(\text{acac})_3$ für den Einfluss des $\text{Al}(\text{acac})_3$ auf die Hydrolyse und Polymerisation der Silanole verantwortlich.

Hydrolyse. Unter sauren Bedingungen (ohne $\text{Al}(\text{acac})_3$) findet die Hydrolyse zu Siliciumhydroxiden statt, indem das Alkoxid protoniert wird und dann ein Wassermolekül an das Silicium angreift (siehe Gl. 19). Ohne Anwesenheit einer Säure und ohne $\text{Al}(\text{acac})_3$ hydrolysiert das MTMS in Aceton nach Wasserzugabe nur sehr langsam. Dessen Hydrolyse konnte durch $\text{Al}(\text{acac})_3$ beschleunigt werden, jedoch nur in säurefreien wässrigen Systemen. Es wird als Mechanismus angenommen, dass das $\text{Al}(\text{acac})_3$ ein Zwischenprodukt mit Lewisbasen wie zum Beispiel Wasser oder anderen Hydroxygruppen enthaltene Moleküle bildet (wie auch im Mechanismus von Zhang ^[123]) (siehe Gl. 20).

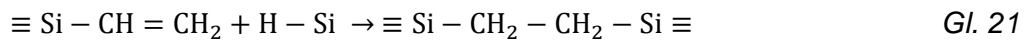


Diese Komplexe können Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Donatoren (wie z. B. Wasser) eingehen. Sie neigen dazu, Protonen von anderen Molekülen zu binden und mit diesen einen schwachen Komplex auszubilden. Wenn diese Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem $\text{Al}(\text{acac})_3$ und einem Wassermolekül vorliegt, kann eine intramolekulare Protonenübertragung innerhalb des Komplexes stattfinden. Diese Wechselwirkung kann wiederum die elektrolitische Dissoziation des Wassers erhöhen und somit für die katalytische Wirkung des $\text{Al}(\text{acac})_3$ verantwortlich sein. Jedoch wird angenommen, dass für diesen katalytischen Effekt die Anwesenheit von anderen protonenübertragenden Molekülen Voraussetzung ist. Es wird außerdem ein selbstkatalysierender Mechanismus für die späteren Hydrolysestadien unter Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$ diskutiert, da der pH-Wert während der Si-OH Bildung stark absinkt. Der oben beschriebene Mechanismus ist für die Hydrolyse im Anfangsstadium wichtig. ^[127]

Polymerisation. Die Polymerisation läuft basenkatalysiert über die Deprotonierung eines Silanols und dem anschließenden Angriff eines neutralen Silanols ab, was zur Ausbildung einer $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Bindung unter OH^- -Abgabe führt. Dieser Mechanismus kann auch durch das $\text{Al}(\text{acac})_3$ katalysiert werden, indem die Deprotonierung der Si-Hydroxygruppe durch Wechselwirkung mit dem $\text{Al}(\text{acac})_3$ erleichtert wird, wie in dargestellt. Diese Deprotonierung kann die Polymerisationsrate erhöhen. ^[127]

Vernetzung durch Hydrosilylierung von Si-Vinyl und Si-H-Gruppen. Neben dem MK wird als präkeramisches Polymer Silres® H62 C (H62C), ein Methylphenylvinylhydrogen-

Polysiloxan, eingesetzt (siehe Kapitel 3.4.1). Dieses vernetzt nach Gl. 21 über eine Hydrosilylierungsreaktion zwischen den Si-Vinyl- und Si-H-Gruppen, meist am endständigen Kohlenstoffatom (β -Addition).



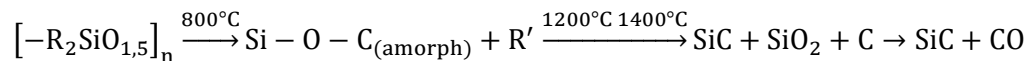
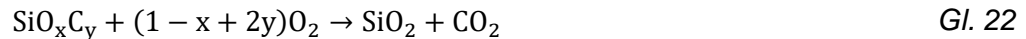
Diese Reaktion ist durch Pt- oder Rh-Metallkomplexe katalysiert, die meist als organometallische Verbindungen eingesetzt werden, um die Kompatibilität mit dem Reaktionsmedium zu erhöhen. Die am häufigsten eingesetzten Katalysatoren sind der Speier- (H_2PtCl_2 in *iso*-Propanol) und der Karstedt-Katalysator (Pt(0)-1,1,3,3-Tetramethyldisloxan Komplex).^[108, 129] Das H62C ist gebrauchsfertig und enthält nach Angaben des Herstellers Wacker Chemie GmbH bereits einen Platin-Vernetzungskatalysator. Die Vernetzung ist temperatur- und zeitabhängig und wird im Temperaturbereich von 150 °C bis 200 °C für einige Minuten bis zu mehreren Stunden durchgeführt, um ausreichende Festigkeiten der sich ausbildenden Netzwerke zu erzielen.^[130]

2.3.2.2. Pyrolyse

Zur Umwandlung der präkeramischen Polymere in polymerabgeleitete Keramiken schließt sich nach der Vernetzung die Pyrolyse an. Die Pyrolyse ist eine thermisch bedingte Reaktionsabfolge, die entweder in inerte oder reaktive Atmosphäre durchgeführt werden kann. Während der Pyrolyse wandeln sich die anorganisch-organischen Hybridpolymere in eine anorganische SiOC-Keramik um. Neben der Wahl der Pyrolyseatmosphäre ist die Temperaturführung (Temperatur und Heizrate) ein wichtiger Parameter zur Steuerung der Keramikeigenschaften. Durch Auswahl der Polymere und Anpassung der Pyrolysebedingungen ist es so möglich, viele Eigenschaften der polymerabgeleiteten Keramiken, wie die Porosität und Porenstruktur^[131] oder die elektrische Leitfähigkeit^[132], in weiten Grenzen zu steuern. Deshalb ist es von Bedeutung, die Prozesse und Reaktionen, die während der pyrolytischen Polymer-zu-Keramik-Umwandlung ablaufen, zumindest ansatzweise zu verstehen. Diese wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen ausgehend von Polyorganosiloxanen zu $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Keramiken anhand der Änderungen ihrer typischen Eigenschaften wie Massenverlust, Dichte- und Porositätsänderungen und Schwindung untersucht.^[133] Außerdem wurden Untersuchungen bezüglich der Änderung der mechanischen^[134] und elektrischen Eigenschaften^[132] des polymeren bzw. polymerabgeleiteten, keramischen Werkstoffs herangezogen, um den Pyrolyseprozess zu verstehen. Des Weiteren wurden die keramische Struktur, die Phasenzusammensetzung und das Kristallisationsverhalten untersucht. Dazu wurde eine Vielzahl an spektroskopischen und festkörperanalytischen Messmethoden, wie die Thermoanalyse, Raman- und Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Kernspinresonanzspektroskopie oder Massenspektroskopie, eingesetzt.^[118, 135-143]

In sauerstoffhaltiger Atmosphäre oxidieren Polysiloxane während der Pyrolyse vollständig zu SiO_2 (Gl. 22). Da Sauerstoff schon bei relativ niedrigen Temperaturen als Katalysator wirkt, der die Spaltung und Umlagerung von Si-O-Bindungen fördert, finden Depolymerisationsprozesse und die Entweichung flüchtiger Oligomere bei Temperaturen bereits bei etwa 290 °C statt.^[144] In inerte Atmosphäre beginnen diese Prozesse

hingegen ab Temperaturen von um 400 °C. ^[144] Außerdem bleibt in inerter Atmosphäre Kohlenstoff in der keramischen Matrix zurück. Aufgrund des Aufbrechens von Bindungen zwischen Silicium und den gebundenen funktionellen Gruppen werden organische Bestandteile abgegeben, sodass sich die polymere Struktur zu einem metastabilen, anorganischen SiOC-Netzwerk umformt, das bei höheren Temperaturen ab 1000 °C – 1400 °C zu kristallisieren beginnt. Dies kann allgemein mit der in Gl. 22 dargestellten Reaktionsfolge beschrieben werden. ^[132]



Gl. 23

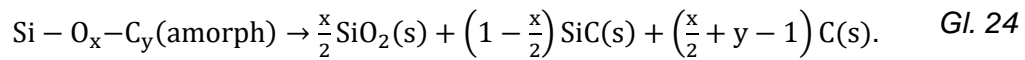
Diese Polymer-zu-Keramik-Umwandlung in inerter Atmosphäre, zum Beispiel bei der Pyrolyse in Argon, läuft schrittweise ab. Die Schritte der Keramisierung aus Gl. 23 können gemäß oben angeführter Referenzen detaillierter beschrieben werden. Dies ist im Folgenden für vernetzte Polyorganosiloxane mit Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, oder Ethoxygruppen als organische Reste in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur aufgezeigt. Präkeramische Polymere mit anderen funktionellen Gruppen oder Zusammensetzungen der Hauptkette können abweichende Reaktionen zeigen.

1. <400 °C: Bildung und Abgabe von Wasser und Ethanol durch verbliebene vernetzungsaktive Gruppen wie Si-OH und/ oder Si-C₂H₅O
2. Bindungsumverteilungsreaktionen:
 - >~300 °C: Austauschreaktionen von Si-O- mit Si-H-Bindungen
 - ~550 °C - 1000 °C: Umverteilungsreaktionen zwischen Si-O und Si-C-Bindungen unter Abgabe von flüchtigen Siliciumverbindungen (z. B. Me₃SiOSiMe₃) (siehe ^[140])
 - ~600 °C - 700 °C: Abgabe von höher aggregierten linearen oder zyklischen Polysiloxanen und/oder Tetramethylsilan
3. Radikalreaktionen und Abgabe gasförmiger organischer Verbindungen

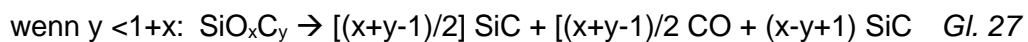
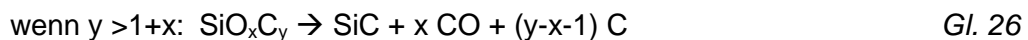
In Abhängigkeit von der an das Silicium gebundenen Gruppe sind die folgenden Reaktionen als Funktion der Temperatur möglich:

 - ~300 °C - 700 °C: Spaltung von Si-(C₆H₆)-Bindungen unter Abgabe von Benzen bei PhSiO_{1,5}
 - ~600 °C - 900 °C: Spaltung von Si-(CH₃)-Bindung unter Abgabe von Methan bei MeSiO_{1,5}
 - ~600 °C - 1100 °C: Dehydrogenierung
4. >800 °C: Bildung von freiem, amorphem Kohlenstoff

5. >1000 °C - 1600 °C: Anreicherung von SiO₄- und SiC₄-Einheiten und Bildung von SiO₂ und SiC-Nanokristallen aufgrund weiterer Bindungsumverteilung. Diese Entglasung läuft nach folgender Reaktionsgleichung (Gl. 24 ^[145]) ab:



6. >1200 °C - 1500 °C: Carbothermische Reduktion von SiO₂ (Gl. 25) und amorpher SiO_xC_y-Keramik (Gl. 26 und Gl. 27) durch Kohlenstoff ^[140]:



7. >1550 °C: Graphitisierung/ Kristallisation des Kohlenstoffs und Kristallisation von SiC

Diese Umwandlungsschritte des polymeren Siloxans hin zur keramischen Matrix gehen mit mikrostrukturellen (siehe Abbildung 4) und gravierenden geometrischen Änderungen des Probenkörpers einher. So steigt die Porosität in Abhängigkeit der gebundenen, organischen Gruppen bis zu einer Temperatur von 500 °C zunächst an. Aufgrund der Abgabe organischer Verbindungen, wie sie in Schritt 3 stattfinden, bildet sich zunächst ein Netzwerk an offener Porosität aus, das mit steigender Pyrolysetemperatur geschlossen wird und dessen Porosität wieder abnimmt. Außerdem ist diese Umwandlung mit einer Änderung der Dichte von etwa 1 g cm⁻³ der präkeramischen Polymere auf über 2 g cm⁻³ im Falle von SiO₂ verbunden. ^[146] Sind verschiedene organische Reste wie Methyl- und Phenylgruppen an das Polymer gebunden, werden diese aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärke zum Siliciumatom in unterschiedlichen Temperaturbereichen abgespalten. Da die Dissoziationsenergie der Si-Phenyl-Bindung mit 215 kJ mol⁻¹ kleiner ist als die der Si-Methylgruppen mit 318 kJ mol⁻¹, werden diese zuerst bei niedrigeren Temperaturen abgespalten. Die C-H-Bindungen innerhalb der organischen Gruppen sind mit Dissoziationsenergien von über 400 kJ mol⁻¹ stabiler. ^[134] Der Massenverlust, der mit der Abspaltung dieser Gruppen verbunden ist, läuft entsprechend der Pyrolysestufen auch schrittweise ab. Für H62C wurde ein gesamter Massenverlust bei der Pyrolyse in Argon bis 1200 °C von etwa 27 Ma.-% bis 35 Ma.-% gefunden. ^[132, 145] Ein Polysiloxan mit Methylgruppen (ähnlich dem MK) zeigt aufgrund des geringeren Kohlenstoffanteils einen geringeren Massenverlust von etwa 15 Ma.%. ^[132]

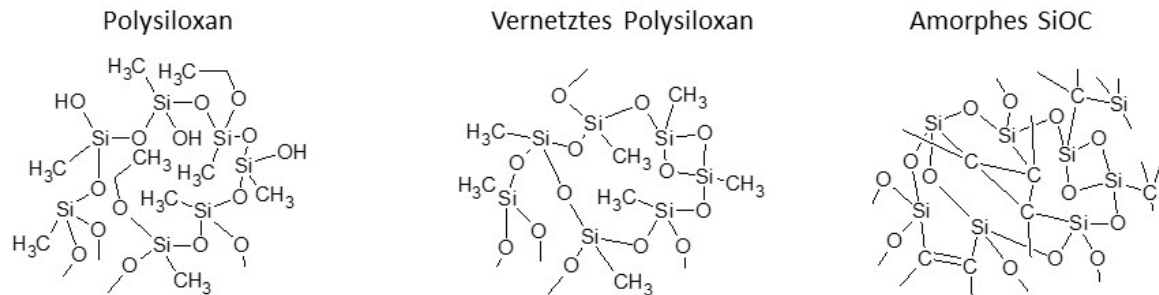


Abbildung 4 Strukturelle Umwandlung während der thermischen Pyrolyse von Polysiloxanen in inerter Atmosphäre; nach ^[134, 146].

Nach der Pyrolyse bleibt das ursprüngliche Verhältnis von Si:O von 1:1,5 innerhalb der Polysilsesquioxane erhalten, durch die Abgabe der organischen Bestandteile ändert sich jedoch das Si:C-Verhältnis. Der Gehalt an Kohlenstoff innerhalb des polymerabgeleiteten keramischen Werkstoffs kann durch die Wahl der organischen Gruppen gesteuert werden. ^[118] Nach Jones et al. ^[109] bleiben bei Phenylsilsesquioxanen 65,6 Atomprozent des ursprünglichen Kohlenstoffgehaltes nach der Pyrolyse in der SiOC-Keramik zurück, bei Methylsilsesquioxanen sind es 59 Atomprozent und bei Vinylsilsesquioxanen 76 Atomprozent. Bei Temperaturen ab 800 °C während der Pyrolyse von Polysiloxanen konnten zwei Arten von Kohlenstoff innerhalb des SiOC-Netzwerks nachgewiesen werden. Ein Teil ist über Bindungen zu Silicium innerhalb der $\text{SiCO}_{3/2}$ - bzw. $\text{SiC}_2\text{O}_{2/2}$ -Matrix gebunden. Überschüssiger Kohlenstoff liegt in Form von freiem Kohlenstoff innerhalb der Oxycarbid-Matrix vor. Dieser freie Kohlenstoff bildet Cluster kleiner zwei- bis dreilagiger polyaromatischer, graphitischer Schichten. Während der Kristallisation bildet sich ein Netzwerk aus turbostratischem Kohlenstoff aus. ^[132, 145] Nach der Pyrolyse von MK in Argon ist die molare Zusammensetzung nach Scheffler et al. ^[118] ermittelt worden und beträgt für SiO_2 54,3 mol%; für SiC: 17,1 mol%; und für C 28,6 mol%.

Der Anstieg der Dichte führt zu einer Volumenschwindung, die Werte von 50 % überschreiten und dadurch zur Bildung von Rissen und Poren innerhalb des Materials führen kann, wenn die dabei entstehenden Spannungen nicht abgebaut werden. Der Einsatz von Füllstoffen kann diese Schwindung verringern, sodass die Herstellung von kompakten Bauteilen ermöglicht wird. Die Füllstoffe werden dabei in passive und aktive Füllstoffe unterteilt. Passive Füllstoffe sind inert und gehen keine Reaktion mit der Matrix oder der Atmosphäre ein. Sie verringern die Schwindung, indem sie als eine Art Platzhalter wirken. Beispiele für passive Füllstoffe sind Metalloxide, -carbide oder -nitride (z. B. Al_2O_3 , SiC oder Si_3N_4). Aktive oder reaktive Füllstoffe wie zum Beispiel metallische oder intermetallische Werkstoffe gehen hingegen eine Reaktion, zum Teil unter Volumenzunahme mit aus der Pyrolyse resultierenden Zersetzungsprodukten oder mit der Atmosphäre, ein. Dadurch kann der Polymerschwindung entgegengewirkt und die präkeramischen Polymere endkonturnah gefertigt werden. ^[145] Die volumetrische Schwindung ω_{Vt} eines präkeramischen Polymers mit inertem Füllstoff kann durch folgende Gleichung (Gl. 28) ^[110] beschrieben werden, wobei V_F der Füllstoffgehalt ist und V_F^* der kritische Füllstoffgehalt, also der Volumenanteil, ab dem die Füllstoffpartikel ein Netzwerk bilden und das gesamte System keine Schwindung mehr zeigt; S_{Vt} ist die Schwindung des präkeramischen Polymers bei der Pyrolysetemperatur t (ohne Füllstoff). ^[110]

$$\omega_{Vt} = \left(1 - \frac{V_F}{V_F^*}\right) S_{Vt}. \quad \text{Gl. 28}$$

Konegger et al. ^[147] konnten jedoch zeigen, dass der sonst als passiv eingeordnete Füllstoff Al_2O_3 auch mit einer Polysilazan-Matrix reagieren kann. Diese Reaktivität bezüglich des Vernetzungs- und Pyrolyseverhaltens ist mit dem Vorhandensein von $-\text{OH}$ -Gruppen und absorbiertem Wasser auf der Al_2O_3 -Oberfläche und auch auf der Oberfläche von anderen Metalloxiden zu erklären. Auslagerung des Al_2O_3 bei Temperaturen über $800\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die oberflächlich gebundenen Komponenten entfernen.

2.3.2.3. Möglichkeiten zur Steuerung der oberflächenchemischen Eigenschaften polymerabgeleiteter Keramiken

Über die Wahl des präkeramischen Polymers sowie über die Wahl der Pyrolysebedingungen können die Eigenschaften der nach der Pyrolyse erhaltenen polymerabgeleiteten SiOC-Keramiken in einem weiten Bereich gesteuert werden. Aufgrund dieser organisch-anorganisch-Transformation ändern sich auch die Oberflächeneigenschaften mit voranschreitendem Pyrolysefortschritt. Während zu Beginn der Pyrolyse der organische Oberflächencharakter durch die nach außen weisenden Alkyl- bzw. Arylgruppen der Polysiloxane dominiert, wird innerhalb der pyrolysierten Keramik die Oberfläche durch die stärker polaren keramischen Bindungen bestimmt. Dieser Übergang von hydrophoben, unpolaren zu hydrophilen, polaren Oberflächen wurde in mehreren Arbeiten ^([10, 148–151]) an polymerabgeleiteten Beschichtungen, Tapes und Schäumen ebenso wie an Aerogelen beobachtet und zur gezielten Einstellung der Oberflächenbenetzbarkeit genutzt.

Werkstoffe, die unpolare Gruppen auf ihrer Oberfläche enthalten, lassen sich kaum mit Wasser benetzen und bilden dabei große Kontaktwinkel aus. ^[151] Präkeramische Organosiloxane, besonders die linearen Moleküle, haben aufgrund ihrer Struktur einen äußerlich unpolaren und somit hydrophoben Charakter. Die organischen Gruppen, die an dem anorganischen Si-O-Gerüst gebunden sind, sind frei drehbar und schirmen die polaren Si-O-Einheiten ab, da sie sich nach außen hin anordnen. ^[152, 153] Aufgrund dieser Abschirmung besitzen die Polymere eine niedrige Oberflächenspannung und ein hohes Spreitungsvermögen. Auch in Beschichtungen aus Polysiloxanen lagern sich Ketten aus Silicium- und Sauerstoffatomen an die Substratoberfläche an, wobei die unpolare gebundenen Gruppen nach außen zeigen und durch die Ausbildung einer geschlossenen Oberfläche aus Alkylgruppen eine Hydrophobierung der Oberfläche bewirken. ^[152, 154, 154]

Beim Erhitzen während der Pyrolyse werden die im Polysiloxan gebundenen, organischen Gruppen ab jeweils spezifischen Temperaturen abgespalten (siehe Kapitel 2.3.2.2). Somit ist es möglich, durch Anlegen eines Temperaturgradientens Proben mit einem Gradienten der Benetzung von hydrophob zu hydrophil auf der Oberfläche herzustellen. ^[149] Da unterschiedliche Alkyl- bzw. Arylgruppen aufgrund unterschiedlicher Bindungsstärken zum Silicium bei verschiedenen Temperaturen aufgebrochen werden, kann auch über die Zusammensetzung der an das Polysiloxan gebundenen organischen Gruppen der Übergang zur anorganischen keramischen Matrix und somit die Benetzung gesteuert werden. Somit erfolgt die Umwandlung von einer organischen, hydrophoben zu einer anorganischen, hydrophilen Matrix schrittweise durch eine Abspaltung verschiedener

Gruppen mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten konnten Prenzel et al. ^[10] an Proben aus einer Mischung von Polymethyl- und Polyphenylmethylsiloxanen zeigen. Durch einen Gradienten bezüglich der Methyl- und Phenylkonzentration konnten durch Pyrolyse in N₂ zwischen Temperaturen von 450 °C und 600 °C bezüglich des Benetzungsverhaltens abgestufte Proben hergestellt werden. Die Oberflächen zeigten eine mit steigendem Phenylgruppenanteil erhöhte Benetzung mit Wasser, da die Phenyl- im Vergleich zu den Methylgruppen bei niedrigeren Temperaturen abgespalten werden. Die Spaltung der Phenylgruppen findet demnach zwischen 500 °C und 600 °C, die der Methylgruppen zwischen 700 °C und 800 °C statt. Die von Prenzel et al. gemessenen Kontaktwinkel variierten zwischen 100° und 140° bzw. 80° und 100° bei Pyrolysetemperaturen von 630 °C bzw. 700 °C. Mit der Hydrophilie steigen aufgrund des vermehrten Verlustes der gebundenen organischen Gruppen die spezifische Oberfläche und die Porosität. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Yang et al. ^[151] an einem Polymethylsiloxan erhalten. Bis 300 °C konnten sie einen steigenden Kontaktwinkel aufgrund fortschreitender Vernetzung und der Kondensation von Si-OH-Gruppen nachweisen. Bei höheren Temperaturen sinkt auch hier der Kontaktwinkel aufgrund der fortschreitenden Abspaltung der Si-CH₃-Gruppen.

Die Beeinflussung der Benetzbarkeit kann auch über das Einbringen anderer funktionaler Gruppen (außer Methyl und Phenyl) erfolgen. So kann die Hydrophilie über die Erhöhung des Anteils an Hydroxygruppen erhöht werden ^[151] und die Hydrophobie zum Beispiel durch die Modifizierung mit großen Kohlenwasserstoffmolekülen ^[149]. Bei allen Untersuchungen muss berücksichtigt werden, dass die Polymer-zu-Keramik-Umwandlung neben der Änderung der chemischen Zusammensetzung auch eine strukturelle Änderung beinhaltet und sich die Oberflächenbeschaffenheit wie Rauheit oder Porosität mit steigendem Pyrolysefortschritt ändert, was wiederum einen Einfluss auf die Benetzbarkeit von Oberflächen hat (siehe Kapitel 4.2.3.3.).

Auch in Aerogelen kann die Pyrolyse- bzw. Kalzinierungstemperatur dazu genutzt werden, die Benetzbarkeit von dünnen Schichten zu ändern. Nadargi und Rao ^[155] und Budunoglu et al. ^[156] stellten ein hydrophobes Aerogel ausgehend von verschiedenen Silanen (Tetraethoxy-, Tetramethoxy-, Methyltrimethoxy- und Methyltriethoxysilan) säure- und basekatalysiert her. Alle hergestellten Aerogele zeigten aufgrund der an sie gebundenen Methylgruppen hydrophobe bis superhydrophobe Eigenschaften. Thermogravimetrische und spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass bei Temperaturen von über 500 °C in Luft die gebundenen Methylgruppen oxidieren bzw. abgespalten werden und so das anfänglich hydrophobe Aerogel aufgrund der SiO₂-Bildung hydrophil wird und sehr kleine Kontaktwinkel mit Wasser zeigt. An derartigen Sol-Gel-Schäumen konnte außerdem gezeigt werden, dass beim Erhitzen die Hydrophilierung großer Proben schrittweise stattfindet, bei porösen Proben ändert sich das Verhalten jedoch sprunghaft von superhydrophob zu flüssigkeitsabsorbierend. Dieses Verhalten wurde mit der porösen Struktur begründet, wobei die Poren innerhalb der Oberfläche entweder mit Flüssigkeit gefüllt sind oder nicht. Da es kein Zwischenstadium gibt, ändert sich der Kontaktwinkel sprunghaft und nicht schrittweise. ^[157]

2.3.3. Formgebungsverfahren

Präkeramische Polymere können mit konventionellen Formungstechniken aus der Polymerverarbeitung verarbeitet werden. ^[11] Ein Formgebungsverfahren, das in dieser Arbeit zur Herstellung von präkeramischen Probekörpern herangezogen wurde, ist das *Dip-Coating*-Verfahren, das auch mit dem *Spin-Coating*-Verfahren zum Beschichten keramischer Substrate kombiniert werden kann. Außerdem wurden, um spezifische Charakterisierungsverfahren wie die Kontaktwinkelbestimmung anwenden zu können, aus präkeramischen Polymeren planare Substrate über das *Tape-Casting*-Verfahren hergestellt. Als ein weiteres Formgebungsverfahren wurde das Replika-Verfahren angewandt, um präkeramische bzw. polymerabgeleitete keramische Schäume herzustellen. Um die Formgebungsverfahren anwenden zu können, wurde aus den eingesetzten Polysiloxanen ein Schlickersystem entwickelt, in dem neben den Vernetzungskatalysatoren noch Füllstoffe in einem Dispergier- bzw. Lösungsmittel enthalten sind. Im folgenden Abschnitt werden daher die grundlegende Zusammensetzung eines präkeramischen Schlickers mit den enthaltenen Komponenten sowie die eingesetzten Formgebungsverfahren erläutert.

2.3.3.1. Herstellung planarer Substrate mittels *Tape-Casting*-Verfahren

Zum Herstellen planarer dicker Schichten aus dem eingesetzten präkeramischen Polymersystem wurde in dieser Arbeit das *Tape-Casting*-Verfahren (auch: Raket-Verfahren) eingesetzt. Das *Tape-Casting*-Verfahren eignet sich sowohl für die Herstellung von planaren Substraten aus präkeramischen Systemen bzw. polymerabgeleiteten Keramiken ^[158] als auch für die Herstellung klassischer keramischer Substrate auf Grundlage von Schlickern mit Keramikpulver und Additiven zur Eigenschaftsanpassung. Dieses Verfahren wird in der Keramikindustrie aufgrund seiner Vielseitigkeit bezüglich der einsetzbaren Ausgangsstoffe und der Möglichkeit der Kombination dieser zum Herstellen von Tapes unter anderem für mehrlagige keramische Werkstoffe, Elektrolytmembranen in Festoxidbrennstoffzellen oder gradierte Funktionskeramiken eingesetzt. ^[159]

Beim *Tape-Casting*-Prozess wird ein Schlicker mit einem Rakel (*doctor blade*) zu flachen Schichten ausgestrichen, welche anschließend getrocknet werden. Dabei wird zwischen zwei Methoden unterschieden: das kontinuierliche und das diskontinuierliche Verfahren. Bei dem kontinuierlichen Verfahren werden das Schlicker-Reservoir und die Rakelklinge über eine unbewegte Unterlage bewegt. Bei dem diskontinuierlichen Verfahren wird die Unterlage unter dem Rakel bewegt. ^[160] Durch diesen Prozess können Schichtdicken zwischen 1 μm und 3000 μm realisiert werden. ^[159]

Die Schichtdicke h_0 ist dabei über die Entfernung des Rakels von der Unterlage einstellbar. Die sich hinter dem Rakel einstellende Schichtdicke im nassen Zustand δ_t ist aufgrund der vorliegenden Strömungsverhältnisse innerhalb des Schlickers jedoch geringer als der eingestellte Abstand zwischen Rakel und Untergrund. Die Schichtdicke des Grünkörpers nach dem Trocknen oder Vernetzen ist neben der Schichthöhe direkt nach dem Rakelprozess vom Anteil flüchtiger Komponenten wie dem Lösemittel abhängig. ^[159, 160]

2.3.3.2. Tauchbeschichtungsverfahren (Dip-Coating)

Dip-Coating zur Beschichtung planarer Substrate. Das *Dip-Coating*-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um definierte keramische Substrate mit präkeramischen Schlickern zu beschichten. Das *Dip-Coating* ist aufgrund der einfachen und günstigen Durchführung und der hohen erzielbaren Schichtqualität eines der am meisten eingesetzten Beschichtungsverfahren in der Industrie und im Labor. Das Prinzip beruht auf dem Mitziehen eines Flüssigkeitsfilms beim Herausziehen eines benetzbaren Substrates aus dieser Flüssigkeit oder Suspension. Das Mitziehen der Flüssigkeit beruht auf dem Gleichgewicht der Viskositäts- und der Schwerkraft und Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. dem mitgerissenen Flüssigkeitsfilm und der zurückfließenden Flüssigkeit. Die Schichtdicke, die sich nach dem Herausziehen einstellt, ist von mehreren Parametern abhängig. Neben Eigenschaften des Beschichtungsmediums hängt diese von der Herausziehgeschwindigkeit v_{dip} des Substrates aus der Flüssigkeit ab. Je langsamer das Substrat herausgezogen wird, desto kleiner ist die sich einstellende Schichtdicke, da sich die viskose Reibungskraft verringert, die das Mitziehen der Flüssigkeit bedingt. ^[161, 162]

Landau und Levich ^[163] stellten eine Gleichung auf, womit sich die Schichtdicke h_{LL} unmittelbar nach dem Herausziehen aus der Beschichtungsflüssigkeit im noch nassen Zustand der Schicht berechnen lässt. Die Gleichung gilt für newtonsche Fluide und Substrate, die groß genug sind, um Randeffekte vernachlässigen zu können. Dazu unterteilten sie die Beschichtungsflüssigkeit beim Herausziehen des Substrats in zwei Bereiche: die Beschichtungs- und die statische Meniskusregion. Dabei ist mit der Beschichtungsregion die Region des benetzten Substrates oberhalb des Flüssigkeitsspiegels gemeint, innerhalb derer die Flüssigkeit direkt mit dem Substrat aus dem Flüssigkeitsreservoir gezogen wird und parallel zu diesem verläuft. Die Meniskusregion ist die Region an der Flüssigkeitsoberfläche, die durch das Substrat verformt wird. Durch Verbinden der hydrodynamischen Gleichungen für beide Regionen erhielten sie die nach ihnen benannte *Landau-Levich*-Gleichung (Gl. 29) zur Berechnung von h_{LL} , wobei die Schichtdicke von den Flüssigkeitsparametern dynamische Viskosität μ , Dichte ρ und Oberflächenspannung γ_{lg} sowie von der Herausziehgeschwindigkeit v_0 und der Gravitationskonstanten g abhängig ist:

$$h_{LL} = 0,944 \frac{(\mu v_{dip})^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma_{lg}^{1/6}} \quad \text{für } Ca = \left(\frac{v_{dip} \mu}{\gamma_{lg}} \right) \ll 1 \quad \text{Gl. 29}$$

(In der originalen Veröffentlichung von Landau und Levich wird der Faktor mit 2,29 angegeben, wurde aber nach Ref. ^[164] von Levich auf 0,93 korrigiert und später auf 0,944 angepasst.)

Die Gleichung gilt für den Fall eines kontinuierlichen Beschichtens bei niedrigen Herausziehgeschwindigkeiten für Kapillarzahlen Ca kleiner als 1. Im Falle eines diskontinuierlichen Prozesses müssen die Koeffizienten innerhalb der *Landau-Levich*-Gleichung an das jeweilige System angepasst werden. Die maximale Schichtdicke, die sich bei Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit einstellen kann, ist jedoch aufgrund von Kapillarkräften begrenzt und ein Teil der Schicht läuft bis zur vollständigen Trocknung vom Substrat ab. ^[165] Für nicht kontinuierliche Beschichtungsvorgänge mit kleineren Substraten müssen Endeffekte an den Substratkanten aufgrund der endlichen Größe berücksichtigt werden. Unterhalb des konvexen Meniskus an den Substratkanten führt die

Oberflächenspannung zu einem erhöhten Druck innerhalb der Flüssigkeit, sodass diese von den Kanten wegläuft und die Schicht an den Kanten dünner wird. ^[162]

Für höhere Herausziehggeschwindigkeiten und Kapillarzahlen größer als 1 nimmt der Einfluss der Oberflächenspannung ab, aber dafür der der Gravitation zu. Für solche Fälle berechnet sich die Schichtdicke in Abhängigkeit von v_0 nach der folgenden Gleichung (Gl. 30). ^[162, 165]

$$h = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{v_{dip} \eta}{g \rho}} \quad \text{für } Ca > 1 \quad \text{Gl. 30}$$

Aufgrund der leichten technischen Ausführbarkeit des *Dip-Coating*-Verfahrens wird dieser Prozess auch für Beschichtungen mit präkeramischen Polymeren eingesetzt. Dabei sind diese Schichten für eine Vielzahl von Substraten aus verschiedenen Werkstoffen geeignet. So wurden Schichten auf metallischen, polymeren und keramischen Substraten realisiert. ^[166] Heimann et al. ^[167] setzten das *Dip-Coating* für das Beschichten von Siliciumcarbid-Fasern mit verschiedenen präkeramischen Polymersystemen aus der Lösung ein. Durch einen Pyrolyseschritt erhielten sie Schichten aus polymerabgeleiteten Keramiken, die als Oxidationsschutzschicht für die Fasern eingesetzt werden könnten. Bill und Heimann ^[168] setzten das *Dip-Coating* für das Beschichten von kohlenstoffaserverstärktem SiC mit einem Polysilazan-Schlicker ein. Durch Variation der Schlicker-Viskosität und Ziehgeschwindigkeit konnten sie die Schichtdicke zwischen 3 μm und 8 μm einstellen und diese durch Mehrfachbeschichten weiter erhöhen. Barroso et al. ^[105] setzten für das *Dip-Coating* von Stahlsubstraten auf Polysilazan und Polysilsesquioxan basierende, füllstoffbeladene Schlicker ein, die mit Ziehgeschwindigkeiten zwischen 0,1 mm s^{-1} und 0,5 mm s^{-1} aufgebracht wurden.

Konegger et al. ^[169] verglichen die gemessenen Schichtdicken reiner, flüssiger Polysilazane und solche aus 50 %iger Cyclohexan-Lösungen im vernetzten Zustand nach dem *Dip-Coating* mit der berechneten Schichtdicke nach der *Landau-Levich*-Gleichung (Gl. 29). Als unporöse Substrate wurden Glasplatten verwendet, die mit Geschwindigkeiten zwischen 10 mm s^{-1} und 200 mm s^{-1} aus der Beschichtungsflüssigkeit gezogen wurden. Dabei zeigten die reinen Polysilazane und auch die Lösungen newtonsches Fließverhalten im gesamten Scherraten-Messbereich von 15 s^{-1} bis 225 s^{-1} . Für das reine präkeramische Polymer konnte bis 100 mm s^{-1} eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten erreicht werden. Bei höheren Geschwindigkeiten konnte aufgrund von unregelmäßigen Schichten keine Messung der Schichtdicke mehr durchgeführt werden. Für die Lösungen des Polysilazans wurden aufgrund des Verdampfens des Lösungsmittels geringere Schichtdicken erhalten als mit Gl. 29 berechnet. Durch Einführung eines Korrekturterms einer frei gewählten Viskosität nach Yimsiri und Mackley ^[170] konnten bessere Übereinstimmungen erzielt werden. Die zeitabhängige Viskosität wird über Anpassung an die gemessenen Kurven erhalten und drückt aus, dass die Viskosität durch Lösungsmittelverdunstung mit der Zeit ansteigt. Außerdem wurde die Lösungsmittelverdunstung mit berücksichtigt, sodass die Messpunkte an die berechnete Schichtdicke angepasst werden konnten. Bei dem Beschichten poröser Substrate kann die *Landau-Levich*-Gleichung nicht angewandt werden, da die Flüssigkeit in die poröse Struktur einzieht und diese infiltriert, sodass die erwartete Schichtdicke erheblich von der berechneten abweicht.

Die *Landau-Levich*-Gleichung gilt nur für newtonsche Fluide, die über den gesamten Scherraten-Bereich eine konstante Viskosität aufweisen. Nach Friedrichs ^[171] ist das *Landau-Levich*-Modell für differentiell kleine Scherratenbereiche, aufgrund des quasi newtonschen Verhaltens bei steigender Scherrate auch für nicht-newtonsche Flüssigkeiten anwendbar. Für größere Scherratenbereiche müssen für Fluide mit nicht-newtonschem Verhalten Annahmen getroffen werden, um diese Gleichung anwenden zu können. Die rheologischen Verhältnisse der Viskositätsmessungen müssen mit denjenigen, die beim Tauchbeschichtungsprozess vorliegen, korreliert werden. Dafür wird die Scherung, die bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit des Rheometers vorliegt, in eine der *Dip-Coating*-Ziehgeschwindigkeit äquivalente Geschwindigkeit mit Hilfe von Gl. 41, siehe Kapitel 4.1.1 umgerechnet. So kann für jede Ziehgeschwindigkeit der entsprechende Viskositätswert berechnet werden.

Dip-Coating-Verfahren zum Beschichten von Schäumen. Die *Landau-Levich*-Gleichung (Gl. 29) gilt für senkrecht verlaufende, ebene Oberflächen. In dieser Arbeit wurden planare Substrate über das *Dip-Coating*-Verfahren und offenzellige keramische Schäume, die deutlich komplexere Geometrien aufweisen, beschichtet. Für die unregelmäßig verlaufenden Schaumstege kann die o. g. Gleichung deshalb nicht angewandt werden. ^[42] Aber auch für strukturierte Substrate ist die Herausziehgeschwindigkeit aus dem Beschichtungsmedium ein die Schichtdicke beeinflussender Parameter. Dabei spielen die rheologischen Eigenschaften des Beschichtungsschlickers, die unter anderem über Gehalt und Eigenschaften eingesetzter Füllstoffe angepasst werden können, eine wichtige Rolle. In Abhängigkeit von der Substratgeometrie und der Viskosität des Beschichtungsschlickers hängt die sich einstellende Schichtdicke auch vom Verhältnis der Gravitationskraft, die die ablaufende Schlickermenge beeinflusst, und der Viskositätskraft, die die mitgezogene Schlickermenge beeinflusst, ab. Das Gleichgewicht dieser Kräfte wird jedoch durch die Schaumstruktur gestört. Beim Beschichten von Schäumen ist der Effekt der viskosen Widerstandskraft nicht so stark wie im Falle von planaren Substraten. Aufgrund der Vielzahl an Stegen innerhalb der Schaumstrukturen ergeben sich zwischen den Zellen mehrere Menisken an der Flüssigkeitsoberfläche, wenn der Schaum in diese eintaucht. Da diese internen kleinen Menisken aufgrund der Schaumstruktur stärker gebogen sind, wird Flüssigkeit dort festgehalten. Die Beschichtungsflüssigkeit muss niedrigviskos genug sein, um das gesamte Substrat und bei Schaumstrukturen besonders auch die inneren Schaumstege benetzen zu können, aber auch viskos genug, damit genug Schlicker haften bleibt. Mit steigender Viskosität steigt auch die Beladung der Substrate. Mit steigender Porenzahl im Schaum sinkt generell die Beschichtungsdicke bei sonst gleichen Beschichtungsparametern. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Schaumabmessungen (dünnere Stege mit steigender ppi-Zahl) und den damit veränderten Meniskusbiegungen zurückzuführen. ^[172, 173]

Das schlickerbasierte *Dip-Coating*-Verfahren ist das typische Beschichtungsverfahren für keramische Schäume, meist zum Auftragen von katalytisch aktiven Schichten. Damit die Schlicker keine Poren verschließen, werden meist solche mit einer niedrigen Viskosität eingesetzt. ^[23] Im Falle von viskoserem Schlickern besteht ansonsten das Problem der nicht ausreichenden Beschichtung im Inneren der Schäume und der zur Schaummitte hin abnehmenden Schichtdicke. Durch Aufbringen von Druck während des Eintauchens des Schaums in den Schlicker kann die Benetzung verbessert werden. ^[174] Nach der Imprägnierung ist ein Schritt notwendig, in dem überschüssiger Schlicker aus den Schaumkörper entfernt wird, beispielsweise durch Schütteln oder Ausblasen. Dieses

Verfahren führt oft zu unregelmäßigen und dünnen Schichten. Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen von Schaumstrukturen kommen noch weitere Effekte wie die Kapillarität hinzu, die die Schichten beeinflussen können. ^[23] Um die Schichtqualität zu erhöhen, setzten Boettge et al. ^[23] eine Kombination aus dem *Dip-Coating*- und dem *Spin-Coating*-Verfahren ein. Dazu beschichteten sie Schäume durch Eintauchen mit kurzer Haltezeit mit dem entsprechenden Beschichtungsschlicker und schleuderten überschüssigen Schlicker durch Rotation in einer vertikalen Zentrifuge von den Schaumstrukturen ab. Die Schichtqualität und -dicke hängt dabei von den gewählten Parametern bezüglich des Zentrifugierens (hauptsächlich der Drehgeschwindigkeit) und Parametern bezüglich des Schlickers (rheologische Kenngrößen) ab. Zur Berechnung der sich einstellenden nassen Schichtdicken entwickelten sie ein Modell, das für das Beschichten keramischer Schäume mit scherverdünnenden Schlickern für das kombinierte *Dip*- und *Spin-Coating*-Verfahren gilt (siehe ^[23]).

Experimentell kann die durchschnittliche Schichtdicke h_{dw} auch über eine Differenzwägung der Substrate vor und nach dem Beschichten bestimmt werden. Wenn die geometrische Oberfläche des Substrates $S_{vol-solid}$ bekannt ist, kann über die aufgetragene Schichtmasse m_B mit der Dichte ρ und dem Volumen des Substrates V_S h_{dw} bestimmt werden (Gl. 31). Dabei ist m_B die Differenz der Massen der beschichteten und der unbeschichteten Substrate. ^[23, 173]

$$h_{dw} = \frac{m_B}{S_{geo} V_S \rho_B} \quad \text{Gl. 31}$$

Kritische Schichtdicke. Bei der Erzeugung polymerabgeleiteter Schichten sind jedoch die erzielbaren Schichtdicken intakter Schichten begrenzt. Beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke h_c entstehen während der Trocknungsvorgänge und während der Pyrolyse Risse und andere Defekten wie Delaminierungen innerhalb der Schicht bzw. zwischen Schicht und Substrat. Diese Defekte bilden sich, wenn eine systembedingt verursachte Schwindung, z. B. während Trocknungs- oder Umwandlungsprozessen, eine mechanische Spannung hervorruft, die die Fähigkeit des Schichtmaterials überschreitet, diese Spannung durch eine elastische Reaktionsfähigkeit zu kompensieren. ^[175] Bei Schichten, die mit dem Substrat fest verbunden sind, ist die Schwindung parallel zur Oberfläche verhindert und dementsprechend nur anisotrop, senkrecht zur Oberfläche möglich. Auch während der Pyrolyse präkeramischer Schichten können diese aufgrund der Verbindung zum Substrat die flüchtigen Pyrolyseprodukte nur in Richtung der Oberfläche abgeben. Die kritische Schichtdicke h_c liegt für Schichten aus Polysiloxanen bei etwa $3 \mu\text{m}$ ^[176]. Sie kann unter Berücksichtigung der kritischen Freisetzungsrates der Dehnungsenergie G_f mit folgender Gleichung (Gl. 32) ausgedrückt werden, wobei E der Elastizitätsmodul, σ die resultierende Spannung und C eine Funktion ist, die die Unterschiede der elastischen Eigenschaften des Schicht- und des Substratmaterials beschreibt. ^[175]

$$h_c = \frac{E G_f}{C \pi \sigma^2} \quad \text{Gl. 32}$$

Im Falle von Organo-Silicium-Solen liegt die kritische Schichtdicke in Bereichen von $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ ^[175]. Lazarus und Pauchard ^[177] untergliederten die kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der Defekterscheinungen bei Untersuchungen an wässrigen Dispersionen

von Latexpartikeln in vier verschiedene Stadien, wobei h die aktuelle Schichtdicke nach dem Trocknen darstellt:

- $h < h_c$ keine Risse innerhalb der Schicht,
- $h_c < h < h_D$ Risse innerhalb der Schicht, jedoch ohne Delaminierung,
- $h_D < h < h_s$ Risse innerhalb der Schicht inklusive Delaminierungserscheinungen und
- $h > h_s$ Risse und Delaminierungen innerhalb der Schicht und zusätzlich spiral- oder kreisförmige Risse.

2.3.4. Beständigkeit polymerabgeleiteter Schichten gegenüber Chemikalien

Um in chemischen Reaktionen eingesetzt werden zu können, müssen Werkstoffe, die in Kontakt mit den beteiligten Reaktionsmedien stehen, beständig gegenüber diesen sein. Im Falle der Reaktivextraktion sind an der Reaktion mehrere Phasen (die Aufnehmer- und Abgeberphase) und die in ihnen gelöste(n) Komponente(n) beteiligt. Die Reaktoreinbauten kommen innerhalb der Extraktionskolonne mit beiden Phasen und den Komponenten in Kontakt; eine Reaktivität muss dabei ausgeschlossen sein.

Die präkeramischen Polymere, die im Rahmen dieser Arbeit als Bestandteil des Beschichtungssystems für die keramischen Schäume genutzt wurden, sind sowohl im polymeren als auch im polymerabgeleiteten keramischen Zustand in der untersuchten Extraktionsreaktion eingesetzt worden. Für beide Zustände ist in der Literatur eine gute Chemikalienbeständigkeit angegeben. ^[107, 178] Für die Polysiloxane sind im polymeren Zustand hauptsächlich Anwendungen in Form von Schichten beschrieben. Aufgrund der hohen Temperaturstabilität der Polysiloxane bis etwa 500 °C werden sie oft als thermische Schutzschichten auf Kunststoffen oder Metallen eingesetzt. Außerdem werden sie zum Schutz zum Beispiel vor Abrasion, vor Chemikalien, vor UV-Strahlung oder zum Erzielen einer speziellen Funktion (z. B. Hydrophobierung) verwendet. ^[107, 178] Im präkeramischen Zustand hängt die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln unter anderem vom Vernetzungsgrad ab, wobei diese mit steigendem Vernetzungsgrad zunimmt. ^[179, 180] Einige Lösungsmittel können vernetzte Polyorganosiloxane signifikant aufquellen und oligomere Bestandteile aus diesen herauslösen. ^[181]

Auch im pyrolysierten Zustand weisen diese Schichten eine hohe Temperaturstabilität bis zu über 1200 °C auf und werden daher als Wärmeschutzschichten eingesetzt. ^[178, 182] Wang et al. ^[182] zeigten, dass polymerabgeleitete Schichten beständig gegenüber Oxidation und Korrosion (Schwefelsäurekorrosion) sind. Im Vergleich zu konventionellem Quarz- oder Kalk-Natron-Glas besitzen amorphe polymerabgeleitete Keramiken eine bessere Beständigkeit gegenüber sauren und alkalischen Medien. Die Erklärung liegt in der molekularen Struktur dieser Werkstoffe. Bis zu einer Pyrolysetemperatur von etwa 800 °C bis 1000 °C bildet sich in Inertgas aus Polyorganosiloxanen eine SiOC-Keramik, die sich aus einem zufälligen Netzwerk aus Si-O- und Si-C-Bindungen zusammensetzt, das eine Phase von freiem Kohlenstoff beinhaltet. Dieses SiOC-Netzwerk besitzt aufgrund seiner molekularen Struktur eine gute Beständigkeit unter sauren und basischen Bedingungen. Innerhalb von Quarz- und Kalk-Natron-Glas werden die netzwerkbildenden Si-O-Si-Bindungen in einer basischen Lösung durch die enthaltenen OH⁻-Ionen über einen

nucleophilen Angriff abgespaltet, wodurch das Netzwerk zerstört oder zumindest geschädigt wird. In einer Flusssäurelösung tritt derselbe Depolymerisationsmechanismus durch Angriff von F^- -Ionen auf. Innerhalb des SiOC-Netzwerkes sind im Unterschied zu den o. g. Gläsern auch Bindungen zwischen Si- und C-Atomen vorhanden. Da diese Bindungen aufgrund der geringeren Elektronegativität der C-Atome eine geringere Polarität aufweisen, sind sie beständiger gegenüber nucleophilen Angriffen und die polymerabgeleiteten amorphen Keramiken somit beständiger gegenüber Basen und HF. Die Beständigkeit ist jedoch immer von der Si-O- und Si-C-Bindungsverteilung innerhalb des amorphen Netzwerkes und dem Anteil an freiem Kohlenstoff sowie dem Grad der Vernetzung abhängig. Tritt bei höheren Pyrolysetemperaturen ($>1000\text{ °C}$ - 1200 °C) eine Phasenseparation durch Umstrukturierung des Netzwerkes zu SiC und SiO_2 auf, verringert sich die Beständigkeit gegenüber den beschriebenen sauren und basischen Medien, da sich in diesem Fall die SiO_2 -Strukturen lösen. ^[183]

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Verfahren zur Herstellung der Proben –Schäume und planare Substrate–, das zur applikativen Testung der Schäume eingesetzte Extraktionsverfahren sowie die Verfahren zur Ermittlung des Druckverlustes und der Durchflusszeiten beschrieben. Die Beschreibung der zur Charakterisierung der Schäume eingesetzten Verfahren und der Verfahren der Prozesskontrolle erfolgt gesondert in Kapitel 4.

Dem Ziel der Arbeit entsprechend (vgl. Kapitel 1) wurden keramische Schaumstrukturen mit definierten makrostrukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften hergestellt und applikativ getestet, um ausgewählte Schaumeigenschaften mit den Ergebnissen der Extraktionsuntersuchungen zu korrelieren. Dies machte es notwendig, Zellgrößen, Rauheiten und Benetzungseigenschaften der keramischen Schäume zu variieren und diese Eigenschaften auch quantitativ zu erfassen. Als besondere Schwierigkeit stellte sich dabei die Erfassung der Benetzungseigenschaften der Schaumstrukturen aufgrund der dünnen und gekrümmten Stege heraus. Daraus wurde die Notwendigkeit abgeleitet, zusammensetzungsgleiche planare und gebogene Keramiken zur Ermittlung dieser Eigenschaften herzustellen.

Zum Einstellen der Zellgröße wurden PU-Template unterschiedlicher Zellgrößen (ppi-Zahlen) eingesetzt. Zur Variation der Oberflächenrauheit der Schäume wurden Al_2O_3 -Schlicker hergestellt, die zum einen ausbrennbare PE-Kugeln unterschiedlicher Größe und Anzahl und zum anderen Al_2O_3 -Pulver unterschiedlicher Partikelgröße enthielten. Mit diesen Schlickern wurden PU-Template mit einheitlicher Zellgröße beschichtet und über das Replika-Verfahren keramische Schäume hergestellt.

Um die Benetzungseigenschaften der keramischen Schäume weiter zu variieren, wurden Al_2O_3 -Trägerschäume hergestellt, auf welche präkeramische Polymersysteme aufgebracht und welche in einer anschließenden Wärmebehandlung in unterschiedlichen Atmosphären (Argon, Stickstoff, Luft) im Temperaturbereich von Raumtemperatur (Vernetzung der polymeren Komponenten) bis 1200 °C (Pyrolyse bzw. Oxidation der präkeramischen Polymere an Luft) pyrolysiert wurden. Im Zuge dieser Arbeiten wurde der Beschichtungsschlicker auch hinsichtlich seines Vernetzungsverhaltens untersucht. Um die präkeramischen bzw. polymerabgeleiteten Keramiksichten vollständig analysieren zu können, wurden aus dem Beschichtungsschlicker planare Substrate mittels eines *Tape-Casting*-Prozesses mit einem Rakel hergestellt.

Die Schäume wurden schließlich mit einem Modellsystem für eine flüssig-flüssig-Extraktionsreaktion auf ihren Einfluss auf die Austauscheffizienz getestet. Eine Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen ist in Abbildung 5 dargestellt. Die experimentellen Arbeiten werden im Anschluss im Detail beschrieben.

Die Herstellung und Analyse der beschichteten Schäume sowie der planaren Substrate und die Durchführung der Extraktionsuntersuchungen sind teilweise in Ref. ^[184, 185] veröffentlicht.

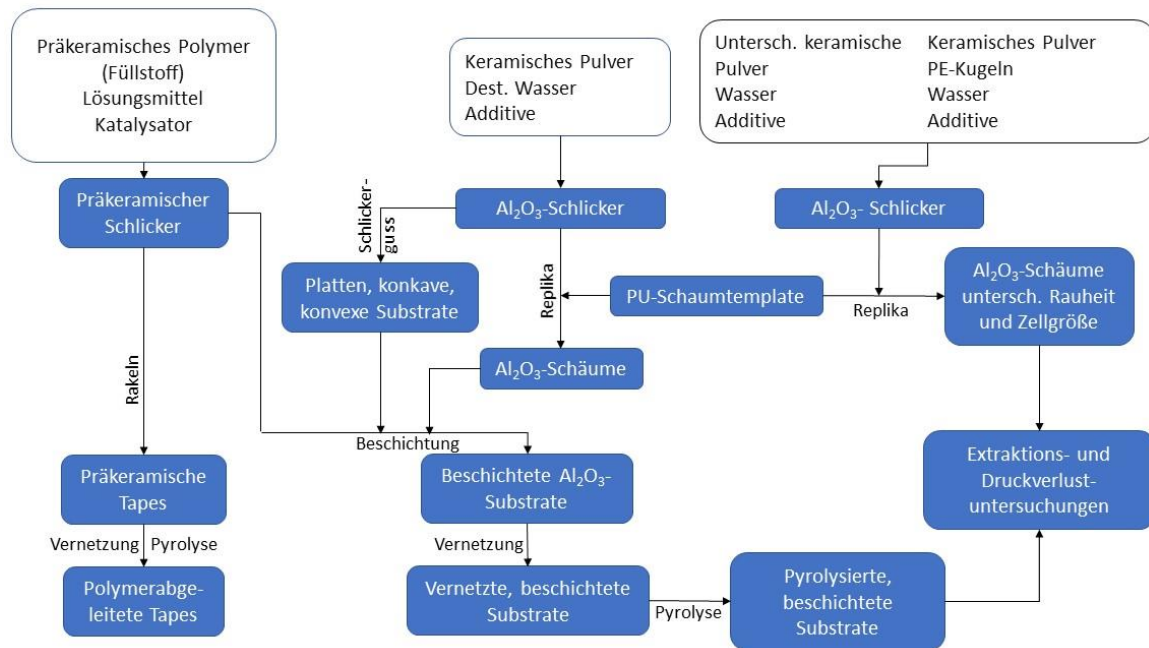


Abbildung 5 Schema der Probenherstellung.

3.1. Herstellung keramischer Al₂O₃-Trägersubstrate (Schäume, planare Substrate)

Zur Herstellung der keramischen Substrate aus Al₂O₃ (Replika-Schäume, planare und gebogene keramische Substrate über Schlickerguss), wurden unterschiedliche keramische Schlicker auf Basis von Al₂O₃-Pulvern eingesetzt.

3.1.1. Ausgangsmaterialien zur Herstellung der keramischen Schlicker

Alle in dieser Arbeit eingesetzten keramischen Schlicker zur Herstellung der verschiedenen Substrate basierten auf einer wässrigen Dispersion von Al₂O₃-Pulvern verschiedener Partikelgrößen mit dem Zusatz verschiedener Additive, die der Einstellung der Schlickereigenschaften dienen. Die in dieser Arbeit eingesetzten Al₂O₃-Pulver wurden von Almatix GmbH (Frankfurt, Deutschland) bzw. Taimei Chemicals Co., Ltd. (Tokyo; Japan) bezogen. Bei ersterem handelt es sich gemäß Datenblatt um chargenweise gemahlene und kalzinierte Pulver mit einer Reinheit von 99,8 % - 99,9 %. In dem Al₂O₃ sind etwa 0,07 % MgO als Wachstumshemmer zugegeben, die übrigen angegebenen Fremdoxide sind Na₂O, Fe₂O₃, SiO₂ und CaO. Zweites Pulver ist gemäß Datenblatt ein ultra-feines Pulver mit einer Reinheit von >99,99 %. Die Pulver besitzen jeweils verschiedene Partikelgrößen und unterscheiden sich somit in ihrer Sinteraktivität. Relevante Parameter auf der Basis von Herstellerangaben (^{186, 187}) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Eigenschaften der eingesetzten Al₂O₃-Pulver

	Einheit	CT 800 SG (CT 800)	CT 1200 SG (CT 1200)	CT 3000 SG (CT 3000)	TM-DAR
Hersteller		Almatis GmbH	Almatis GmbH	Almatis GmbH	Taimei Chemicals Co., Ltd.
Partikelgröße					
d ₅₀	µm	2,5-5,0 (3,4)*	1,0-1,5 (1,3)*	0,3-0,6 (0,5)*	0,05-0,2
d ₉₀	µm	k. A.	<3,6 (3,2)	<3,0 (2,0)*	
Spezifische Oberfläche/ BET	m ² g ⁻¹	0,8-1,5 (1,0)*	2,8-4,0 (3,1)*	6,5-8,5 (7,5)*	14,5
Sinterdichte (Sinterbedingung)	g cm ⁻³	k. A.	>3,86 (3,92)* (1670 °C, 1 h)	>3,88 (3,90)* (1670 °C, 1 h)	>3,95 (1350 °C, 1h)
Sinterschwindung	%	k. A.	15,6	16,8	k. A.

*Die typischen Werte sind in Klammern hinter dem Messwertbereich angegeben.

Als Schlicker-Additive wurden ein Dispergier- und ein Verflüssigungsmittel sowie ein Binder eingesetzt. Die Wirkungsweisen der einzelnen Additive sind in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben. Als Lösungs- bzw. Dispergiermittel wurde mittels eines Mischbett-Ionenauschers (behopur® Wasservollentsalzer, behr Labortechnik GmbH, Düsseldorf, Deutschland) vollentsalztes Wasser eingesetzt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Bestandteile der Schlicker mit der jeweiligen Funktion und den wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt.

Tabelle 2 Bezeichnung und Eigenschaften der in den Al₂O₃-Schlickern eingesetzten Additiven.

Funktion	Keramischer Werkstoff	Dispergier- mittel	Verflüssiger*	Binder*	Entschäumer*
Hersteller- bezeichnung	Siehe Tabelle 1		Dolapix CE 64	Optapix PA 4 G	Contraspum K1012
Hersteller	Almatis GmbH; Taimei Chemicals Co., Ltd.		Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH	Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH	Zschimmer & Schwarz Chemie GmbH
Werkstoff	Al ₂ O ₃	Voll- entsalztes Wasser	Ethanol- ammonium- Citrat	Polyvinyl- alkohol	Alkylpolyalkylen- glykolether
Dichte*	Siehe Tabelle 1	1,0 g cm ⁻³	1,2 g cm ⁻³	1,19 g cm ⁻³	0,99 g cm ⁻³

* Angaben aus Herstellerdatenblatt ^[44, 48]

3.1.2. Schlickerherstellung

Um den, für ein späteres Beschichten mit einem präkeramischen Schlicker, optimalen keramischen Schaum herzustellen, wurden verschiedene Al₂O₃-Partikelgrößen zur Keramischlicker-Herstellung eingesetzt. Zur Schlickergenerierung wurde eine Suspension aus den jeweiligen Al₂O₃-Pulvern und den eingesetzten Additiven in vollentsalztem Wasser angefertigt. Die Schlicker wiesen einen maximalen Feststoffgehalt

von 78 Ma.-% auf. Da die keramischen Pulver mit einer kleineren Partikelgröße aufgrund ihrer höheren spezifischen Partikeloberfläche eine höhere Wasserabsorptionskapazität aufweisen, steigt die Viskosität bei gleichem Feststoffgehalt.^[188] Aus diesem Grund wurde der Feststoffgehalt der Schlicker mit kleinerer Partikelgröße verringert, da die Schlicker ein ähnliches rheologisches Verhalten aufweisen sollten. Die Zusammensetzung der einzelnen Schlicker basierend auf den unterschiedlichen Al₂O₃-Pulvern ist in Tabelle 3 dargestellt. Der Anteil der Additive beträgt im Falle des Verflüssigers und des Binders jeweils 1,5 Ma.-% und im Falle des Entschäumers 0,1 Ma.-% bezogen auf den Al₂O₃-Gehalt des Schlickers.

Die Schlicker wurden wie folgt hergestellt: Zu Beginn wurde die benötigte Menge an Feststoff in ein geeignetes Mischgefäß auf einer Grobwaage (AW-Series, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) eingewogen. Anschließend wurden zunächst der Verflüssiger auf einer Analysewaage (ML 204, Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) und dann das Wasser über die Grobwaage eingewogen. Die Mischung wurde in einem Planeten-Zentrifugalmischer (ARE-250, Thinky Corporation, Tokyo, Japan) bei 2000 U min⁻¹ für 15 min homogenisiert. Im Anschluss wurden das Bindemittel und der Entschäumer auf der Analysewaage abgewogen und zur Suspension gegeben. Abschließend wurde der Schlicker erneut im Planeten-Zentrifugalmischer mit demselben Mischprogramm homogenisiert.

Tabelle 3 Schlickerzusammensetzungen mit Al₂O₃-Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.

Schlicker- bezeichnung	CT 800		CT 1200		CT 3000		TM-DAR	
	Ma.-%	Vol.-%	Ma.-%	Vol.-%	Ma.-%	Vol.-%	Ma.-%	Vol.-%
Al ₂ O ₃ -Pulver	79,30*	49,73*	79,94	50,72	78,06	47,85	76,86	46,11
Verflüssiger	1,19	2,45	1,20	2,50	1,17	2,36	1,15	2,27
Dispergiermittel	18,24	45,15	17,59	44,06	19,52	47,23	20,75	49,15
Binder	1,19	2,47	1,20	2,52	1,17	2,38	1,15	2,29
Entschäumer	0,08	0,20	0,08	0,20	0,08	0,19	0,08	0,18

*Für den Schlicker mit CT 800-Pulver setzte sich der Feststoffgehalt aus 75 Ma.-% CT 800- und 25 Ma.-% CT 3000-Pulver zusammen.

3.1.3. Formgebung der keramischen Träger

Es wurden keramische Träger unterschiedlicher Geometrien hergestellt, da die verschiedenen Analysemethoden und die experimentelle Durchführung bezüglich der Extraktionsuntersuchungen unterschiedliche Probenabmessungen und -geometrien erforderten (siehe auch Abbildung 5).

Die Schäume wurden über das Replika-Verfahren hergestellt, wobei Schaum-Template aus retikuliertem Polyester-Polyurethan der Firma Koepp Schaum GmbH (Oestrich-Winkel, Deutschland) mit einer Zellgröße von 20 ppi verwendet wurden. Es wurden runde Template mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Höhe von 15 mm sowie quaderförmige Template mit einer Abmessung von 15 mm x 15 mm x 20 mm eingesetzt. Die Template wurden in den jeweiligen Al₂O₃-Schlicker (siehe Tabelle 1) getaucht und durch mehrmaliges manuelles Zusammendrücken mit diesem infiltriert. Die Schäume

wurden auf die gewünschte Masse gebracht, indem sie manuell zusammengedrückt und dadurch überschüssiger Schlicker entfernt wurde. Geschlossene Fenster wurden durch einen manuell erzeugten Luftstrom geöffnet. Vor der Temperaturbehandlung wurden die beschichteten Template für mindestens 24 h bei Umgebungsbedingungen getrocknet.

Planare Substrate aus den jeweiligen Schlickern wurden über einen Gießprozess hergestellt. Dafür wurde der entsprechende Schlicker in eine Polymerform mit mehreren runden Aussparungen mit einem Durchmesser von 15 mm gegossen. Die Formen wurden in einem Exsikkator für mindestens 48 h über einer gesättigten NaCl-Lösung getrocknet, damit sich aufgrund der höheren Luftfeuchtigkeit eine niedrige Trocknungsrate der Proben einstellt und keine Trocknungsrisse entstehen. Die trockenen Proben wurden nach Abnahme des Bodens der Form aus dieser entfernt, sodass sie wärmebehandelt werden konnten. Zur weiteren Analyse wurde dabei nur die Oberseite der Substrate betrachtet, da die Unterseite aufgrund des Kontaktes mit der Gießform eine andere Oberflächenstruktur aufwies und somit nicht mit der an Luft getrockneten Schaumoberfläche vergleichbar ist.

3.1.4. Temperaturbehandlung

Die Temperaturbehandlung der keramischen Träger unterteilt sich in zwei Abschnitte. In einem Temperaturbereich bis etwa 400 °C erfolgte das Ausbrennen der PU- und Polystyrol-Template sowie der Additive. In einem zweiten Schritt wurde die Keramik gesintert.

Für die Temperaturbehandlung wurden die Grünkörper auf Sinterunterlagen aus Al₂O₃ platziert, die anschließend in einen Umluft-Kammerofen (KU40/4 dTRON, Thermconcept Dr. Fischer GmbH & Co. KG; Bremen, Deutschland) überführt wurden. Das Ausbrennen erfolgte mit einem schrittweise ansteigenden Temperaturprofil mit einer maximalen Temperatur von 400 °C und einer Haltezeit von 3 h. Eine Haltestufe wurde bei 110 °C für 2 h eingefügt, um das restliche im Grünkörper enthaltene Wasser langsam zu entfernen. Eine weitere Haltestufe wurde bei 250 °C, der Temperatur der maximalen Zersetzungsrate des PU-Templats (siehe Anhang, Abbildung A 1), eingestellt, damit die Zersetzungsprodukte aus dem Grünkörper entweichen können. Um den Zersetzungsprodukten die Möglichkeit zu geben, aus dem Keramikgefüge auszutreten, ohne dieses durch zu schnell entweichende Gase und dem damit verbundenen höheren Gasdruck zu zerstören, wurde eine geringe Heizrate von 1 K min⁻¹ eingestellt. [20]

Das Temperaturprogramm zur Templatentfernung der konvexen bzw. konkaven keramischen Träger mit Polystyrol-Template wurde um eine Haltestufe bei 450 °C für 3 h erweitert, da die thermische Zersetzung des Polystyrols erst bei 500 °C nahezu abgeschlossen ist (siehe thermogravimetrische Messung im Anhang (Abbildung A 2)).

Das Sintern der keramischen Proben erfolgte im Anschluss an den Ausbrennprozess in einem Kammerofen (HTL 04/18 bzw. HTL 10/17, Thermconcept Dr. Fischer GmbH & Co. KG) ebenfalls an Luft bei einer Temperatur von 1650 °C. Es wurde eine Haltestufe bei 600 °C eingefügt, die zur Entfernung von PU-Templatresten diente. Die Heizrate betrug während des Aufheizens und des Abkühlens jeweils 3 K min⁻¹ und die Haltezeiten lagen bei jeweils 3 h.

Um den gleichen thermischen Verlauf und so die Vergleichbarkeit mit den übrigen Substraten zu gewährleisten, wurden die planaren Substrate ebenfalls beiden

Temperaturprogrammen (Ausbrennen und Sintern) unterzogen, obwohl sie keine Template enthielten.

3.2. Al₂O₃-Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen

Keramische Replika-Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen wurden über PU-Template mit Zellgrößen zwischen 10 ppi und 60 ppi hergestellt. Zur Schaumherstellung wurde der keramische Schlicker mit dem Al₂O₃-Pulver CT3000 wie in Tabelle 3 angegeben genutzt. Das Templatbeschichten und die Temperaturbehandlung zum Ausbrennen und Sintern erfolgte analog der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise.

Zur Ermittlung des Einflusses der Biegung des Untergrundes auf die Biegeeigenschaften wurden zusätzlich konkave und konvexe Proben hergestellt. Für die Herstellung konvexer Oberflächen wurden Kugeln aus geschäumtem Polystyrol (Wollkämmerei Godosar, Grünberg, Deutschland) verschiedener Durchmesser zwischen 10 mm und 50 mm als Template verwendet. Zum Herstellen der konvexen Substrate wurde die jeweilige Polystyrol-Kugel mehrfach in den oben beschriebenen Schlicker getaucht, um diese damit zu beschichten. Polystyrol-Kugeln größerer Durchmesser wurden in kleinere Stücke geteilt. Zum Trocknen wurden die beschichteten Polystyrolformen auf Holzspieße gesteckt. Konkave Formen wurden wie folgt hergestellt: Von den o. g. Polystyrol-Kugeln wurden Gipsabdrücke angefertigt, in die der Schlicker gegossen wurde. Nach kurzer Zeit wurde noch flüssiger Schlicker aus der Form ausgegossen und der verbliebene Schlicker zum Trocknen der Raumtemperatur ausgesetzt. Anschließend konnten die Grünkeramikugeln aus den Gips-Formen entfernt werden. Damit wurde gewährleistet, dass die an Luft getrocknete, konkave Keramik-Oberfläche für weitere Untersuchungen genutzt werden konnte.

3.3. Keramische Substrate mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit

Um die Rauheit keramischer Replika-Schäume zu ändern, wurden zwei verschiedene Methoden genutzt: Zum einen wurden keramische Pulver unterschiedlicher Partikelgröße eingesetzt und zum andern wurden ausbrennbare Füllstoffe zu dem Al₂O₃-Schlicker gegeben.

3.3.1. Rauheitsänderung durch unterschiedliche Al₂O₃-Pulver

Es wurden die vier in Tabelle 2 dargestellten Al₂O₃-Pulver zur Schlickerherstellung eingesetzt. Aus diesen Pulvern wurden analog der in Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzungen keramischer Schlicker nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Jedoch wurde aufgrund der hohen Porosität (siehe Tabelle 9) der Substrate aus dem Schlicker, der ausschließlich CT 800-Pulver enthielt, das Pulver mit CT 3000 gemischt. Die Zusammensetzung dieses Schlickers CT 800+3000 ist in Tabelle 4 dargestellt. Zur Anpassung der Viskosität wurden für diesen Schlickeransatz eine $5,65 \cdot 10^{-5}$ molare Methylhydroxyethylcellulose-Lösung anstatt demineralisiertes Wasser eingesetzt (0,3 g Methylcellulose (Tylose® 3000 P,

Methylhydroxyethylcellulose, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland; ~160000 g mol⁻¹ in 33 g Wasser)).

Aus den verschiedenen Schlickern wurden Replika-Schäume mit PU-Templaten mit einer Zellgröße von 20 ppi hergestellt. Die Herstellung des Schlickers und die Temperaturbehandlung zum Templatausbrand und zur Sinterung erfolgte analog der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Zur Analyse der Rauheit wurden zusätzlich zu den Schäumen noch planare Substrate über das *Tape-Casting*-Verfahren mit Hilfe eines Universalapplikators (ZUA 2000 Universal-Applikator, ZEHNTNER GmbH, Sissach, Schweiz) mit einer Höhe von 0,5 mm hergestellt.

Tabelle 4 Zusammensetzung des Schlickers CT 800+3000 zur Einstellung einer bestimmten Rauheit auf Al₂O₃-Substraten.

Schlickerbezeichnung	CT 800+3000	
	Ma.-%	Vol.-%
Al ₂ O ₃ -Pulver CT 800 SG	59,95	38,08
Al ₂ O ₃ -Pulver CT 3000 SG	19,98	12,70
Verflüssiger	1,20	2,50
Dispergiermittel	17,59	44,01
Binder	1,20	2,52
Entschäumer	0,08	0,20

3.3.2. Einstellung der Oberflächenrauheit mit ausbrennbarem PE-Pulver

Als weitere Möglichkeit, unterschiedliche Rauheiten in einer höheren Größenordnung, hier im Bereich einiger zehn Mikrometer, auf der Oberfläche von Al₂O₃-Substraten zu generieren, wurden in den keramischen Schlicker ausbrennbare Polyethylen-Kugeln (GUR®UHMW-PE, GUR-X143 (PE-s), d₅₀=20 µm; GUR-2126 (PE-m), d₅₀= 30 µm; GUR-4150-3 (PE-l), d₅₀=60 µm; Dichte: 0,3 g cm⁻³; Ticona GmbH, Oberhausen, Deutschland ^[189]) unterschiedlicher Größe gegeben. Als Al₂O₃-Pulver wurde aufgrund der guten Sinteraktivität das Pulver CT3000 gewählt. Der Schlicker wurde nach der in Tabelle 3 gegebenen Zusammensetzung hergestellt, zu dem in verschiedenen Konzentrationen PE-Kugeln hinzugegeben wurden. Um die PE-Kugeln im wässrigen Schlicker dispergieren zu können, wurden jeweils einige Tropfen eines nichtionischen Fettalkoholethoxylats als Tensid (Alboclean n24-5, Albon-Chemie Dr. Ludwig-E. Gminder GmbH & Co. KG, Metzingen, Deutschland) hinzugegeben. Zur Viskositätsanpassung wurde der Wassergehalt bei hohen PE-Gehalten und niedrigen Partikelgrößen bei Bedarf erhöht. Es wurden PE:Al₂O₃-Volumen-Verhältnisse von 10:90, 20:80, 40:60, 50:50; 70:30 und 80:10, sowie 90:10 eingestellt. Da gesinterte Substrate aus Schlickern mit einem PE:Al₂O₃-Verhältnis von <70:30 keine Änderung der Oberflächenstruktur zeigten, wurden für weitere Arbeiten die Schlicker mit einem größeren PE-Anteil hergestellt. Aufgrund der hohen Viskosität der Schlicker mit einem PE:Al₂O₃-Volumenverhältnis von 90:10 waren diese nicht mehr verarbeitbar, sodass das Verhältnis von 80:20 den maximalen Gehalt darstellt. Um neben dem Einfluss der Konzentration den Einfluss der Größe der PE-Kugeln zu analysieren, wurden Kugeln mit drei verschiedenen Partikelgrößenverteilungen eingesetzt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Schlicker ist in Tabelle 5 aufgelistet. Die Probenbezeichnung der daraus hergestellten Substrate PE-x-y enthält an Position x

die Größe der PE-Kugeln (s, m oder l) und an Position y den Volumenanteil an PE-Kugeln bezogen auf das Gesamtvolumen von PE: und Al_2O_3 .

Aus diesen Schlickern wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, Replika-Schäume hergestellt und mit den gleichen Temperaturprogrammen ausgebrannt und gesintert. Jedoch wurde eine weitere Haltestufe von 3 h bei 450 °C eingefügt, da dieser PE-Typ in diesem Temperaturbereich die letzte Zersetzungsstufe hat ^[189, 190]. Außerdem wurden analog der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Vorgehensweise planare Substrate mit einer Schichtdicke von 0,5 mm gerakelt.

Tabelle 5 Zusammensetzung keramischer Schlicker zur Generierung einer unterschiedlichen Oberflächenrauheit durch ausbrennbare PE-Kugeln.

Schlickerbezeichnung	PE-50*		PE-70*		PE-80*	
	Ma.-%	Vol.-%	Ma.-%	Vol.-%	Ma.-%	Vol.-%
Al_2O_3 -Pulver (CT3000)	73,68	32,36	68,56	22,61	63,07	16,42
Verflüssiger	1,11	1,59	1,03	1,11	0,95	0,81
Dispergiermittel	18,42	31,93	17,14	22,31	15,77	16,21
Binder	1,11	1,61	1,03	1,12	0,95	0,82
Entschäumer	0,07	0,13	0,07	0,09	0,06	0,07
PE-Kugeln	5,61	32,38	12,18	52,75	19,21	65,69

3.4. Präkeramische Schlickersysteme zum Beschichten keramischer Substrate und zum *Tape-Casting*

Zur Ermittlung des Einflusses der Oberflächenbenetzbarkeit von Schaumeinbauten auf die Extraktionsrate wurden keramische Schäume mit unterschiedlicher Benetzbarkeit/Hydrophilie bzw. Hydrophobie hergestellt. Dafür wurden keramische Al_2O_3 -Trägerschäume hergestellt (siehe Kapitel 3.1), die anschließend mit einem präkeramischen Schlicker beschichtet wurden. Zur weiteren Analyse wurden keramische Substrate beschichtet sowie planare Substrate aus diesen Schlickersystemen hergestellt. Durch Pyrolyse unter unterschiedlichen Bedingungen wurden die Oberflächeneigenschaften der Proben in einem weiten Bereich eingestellt.

3.4.1. Ausgangsmaterialien der präkeramischen Schlicker

Der in dieser Arbeit verwendete präkeramische Schlicker setzte sich aus zwei verschiedenen bzw. nur einem präkeramischen Polymer, einem Lösungsmittel zur Anpassung der Viskosität des Schlickers und verschiedenen Füllstoffen zusammen. Zur Katalyse der Vernetzung wurden zwei Katalysatoren verwendet.

Der erste Schritt innerhalb der Entwicklung eines präkeramischen Schlickers war die Entwicklung eines Schlickersystems, das sich für das Beschichten von keramischen Substraten eignet. Das bedeutet unter anderem eine gute Haftung der aufgetragenen Schicht auf dem Substrat vor und nach der Pyrolyse sowie reproduzierbare und rissfreie Oberflächen. Dafür wurden zu Beginn verschiedene Zusammensetzungen bezüglich der Füllstoffe, des Lösungsmittels und der präkeramischen Polymere untersucht. Die Qualität der Schichten in Abhängigkeit des jeweils gewählten Schlickers wurde an beschichteten, keramischen, planaren Substraten im vernetzten Zustand und nach Pyrolyse bei 800 °C

in Argon anhand mikroskopischer Aufnahmen beurteilt. Die eingesetzten Ausgangsstoffe sind in Abbildung 6 dargestellt. Bei der Wahl der Ausgangsstoffe erfolgte eine Orientierung an vorangegangenen Arbeiten, die ein ähnliches füllstoffhaltiges, präkeramisches Schlickersystem zur Herstellung von Tapes^[103, 158] und Schichten^[191] oder auch zur Schaumherstellung nach dem Replika- und Direktschaum-Verfahren^[192] nutzten. Diese Schlickersysteme wurden an die Anforderungen dieser Arbeit angepasst.

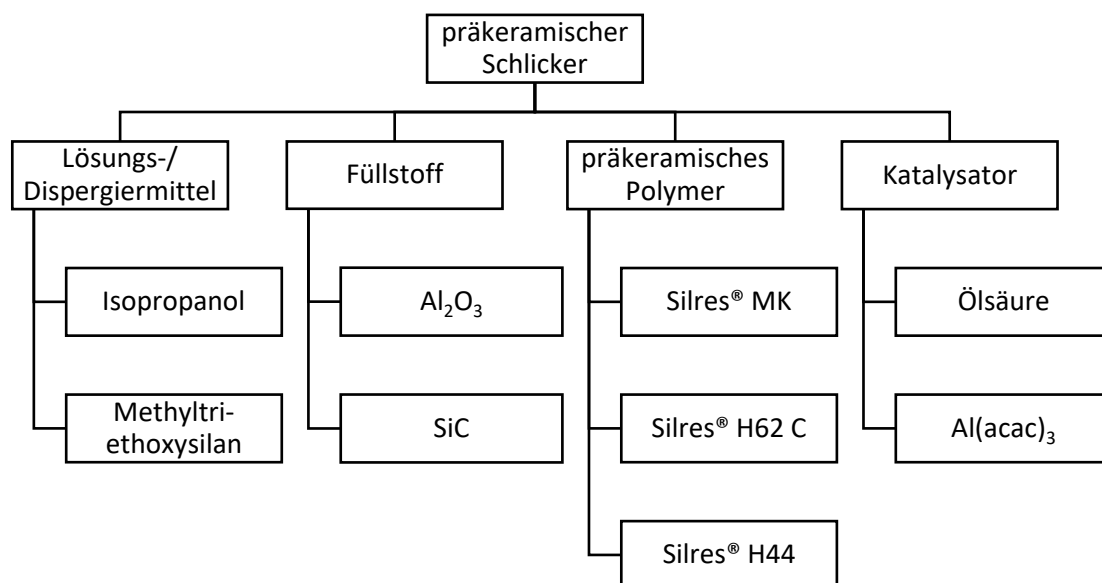


Abbildung 6 Ausgangsstoffe zur Herstellung der präkeramischen Beschichtungsschlicker.

Bei dem eingesetzten präkeramischen Polymer Silres® MK (MK, Wacker Chemie AG, München, Deutschland) handelt es sich um ein Methylgruppen enthaltendes Polysilsesquioxan mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, mit $n = 130 - 150$ und einem Molekulargewicht von 9400 g mol^{-1} ^[193]. Der Schmelzpunkt liegt bei $42 \text{ }^\circ\text{C}$, weshalb es bei Raumtemperatur pulverförmig vorliegt. Die Vernetzung erfolgt über Kondensationsreaktionen aktiver $-\text{OH}$ und $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppen (siehe Kapitel 2.3.2.1).^[113] Das MK zeichnet sich durch einen geringen Massenverlust während der Pyrolyse aus; der theoretische Massenverlust bei der vollständigen Umwandlung zu SiO_2 liegt bei $10,5 \%$.^[107] Silres H62 C (H62C, Wacker Chemie AG) ist ein bei Raumtemperatur flüssiges Methylphenylvinylhydrogenpolysiloxan mit der chemischen Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,44}(\text{CH}_3)_{0,24}(\text{C}_2\text{H}_3)_{0,16}\text{SiO}_{1,5}]_n$. Die Vernetzung läuft thermisch induziert über eine Polyadditionsreaktion ohne die Abgabe von flüchtigen Reaktionsprodukten (Hydrosilylierung, siehe Kapitel 2.3.2.1) ab.^[113, 130] Das dritte in dieser Arbeit verwendete Polysilsesquioxan ist ein Polyphenylmethylsiloxan (Silres® H 44 (H44), Wacker Chemie AG, München, Deutschland) der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_{0,62}(\text{CH}_3)_{0,31}\text{R}_{0,07}\text{SiO}_{1,5}]_n$ mit $n = 20 - 25$ und einem Molekulargewicht von etwa 2100 g mol^{-1} . H44 vernetzt wie MK über Polykondensationsreaktionen von enthaltenen Hydroxy- und Ethoxygruppen.^[192, 193]

Zur Verringerung der pyrolysebedingten Schwindung wurden den Schlickern verschiedene Füllstoffe zugesetzt, es wurden jedoch auch füllstofffreie Schlicker hergestellt und untersucht. Als Füller wurden Al_2O_3 (CT 3000 und CT 1200) und SiC (NF 25, ESK-SIC GmbH, Frechen, Deutschland) mit einer Partikelgröße von $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ (Herstellerangaben) verwendet.

Als Dispergier- bzw. Lösungsmittel wurde *Iso*-Propanol und Methyltriethoxysilan (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland) als monomer vorliegendes Silan eingesetzt.

Zur Katalyse der Polysiloxanvernetzung wurden zwei Vernetzungskatalysatoren, $\text{Al}(\text{acac})_3$ (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und Ölsäure (VWR International S.A.S., Fontenay-sous-Bois Cedex, Frankreich), eingesetzt. Die Mechanismen der Vernetzung sind in Kapitel 2.3.2.1 erläutert und wurden in Kapitel 5.1.2.1 genauer untersucht.

3.4.2. Herstellung der Schlicker

Es wurden Schlicker verschiedener Zusammensetzung aus den im vorhergehenden Kapitel 3.4.1 beschriebenen Ausgangsmaterialien hergestellt und bezüglich der Eignung als Beschichtungssystem auf keramischen Substraten getestet. Die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Schlicker sind in Tabelle 6 aufgelistet. Zur Herstellung wurde zunächst das Dispergier-/Lösungsmittel in einem Mixbehälter des Planeten-Zentrifugalmischers ARE-250 vorgelegt. Anschließend wurde das präkeramische Polymer portionsweise zugegeben und durch Rühren mittels Magnetrührer gelöst. Im Falle des Einsatzes von zwei präkeramischen Polymeren wurde zuerst das flüssige H62C vollständig gelöst, bevor das zweite, feste Polymer langsam hinzugegeben und gelöst wurde. Nach der vollständigen Lösung der Polymere wurde (bei füllstoffhaltigen Systemen) der Füllstoff mit gleichem Massenanteil wie das präkeramische Polymer hinzugegeben und die Mischung für ca. 24 h homogenisiert. Zwischen der Zugabe der Komponenten wurde der Behälter stets verschlossen, um ein Verdunsten des Lösungsmittels zu verhindern. Die jeweiligen Vernetzungskatalysatoren wurden als letzte Komponenten unmittelbar vor der Weiterverarbeitung hinzugegeben, um ein vorzeitiges Vernetzen des Schlickers zu verhindern. Es wurden 1 Ma.-% $\text{Al}(\text{acac})_3$ bezüglich der eingesetzten Masse an MK bzw. H44 und 0,1 Ma.-% Ölsäure bezüglich der Masse an MTES zugegeben. Nach der Katalysatorzugabe wurde der Schlicker bei geschlossenem Behälter für weitere 15 min gerührt und anschließend im Planeten-Zentrifugalmischer ARE-250 für 20 min bei 2200 U min^{-1} entschäumt.

Da sich der Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 neben dem Schlicker H62C_MK_MTES_F25 in der nachfolgenden Analyse als am besten für die Erfüllung der Problemstellung dieser Arbeit herausstellt, wurde dieser Schlicker für die weiterführenden Untersuchungen verwendet (siehe Kapitel 5.1.1.2). Um den Einfluss des Füllstoffs zu testen, wurde der Schlicker ohne Füllstoffe (H62C_MK_MTES_oFS) für die weitere Verwendung getestet.

Gemäß Ref. ^[103, 158] katalysiert Ölsäure die Vernetzung des MTES bei Temperaturen $<100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{Al}(\text{acac})_3$ die Vernetzung der präkeramischen Polymere MK und H44 bei Temperaturen zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Da sich bei der Schlickerverarbeitung Abweichungen bezüglich des Vernetzungsverhaltens im Vergleich mit der Literatur ergaben, wurden Untersuchungen mit verschiedenen Kombinationen der beiden Vernetzungskatalysatoren $\text{Al}(\text{acac})_3$ und Ölsäure durchgeführt. Dafür wurde der Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 mit unterschiedlichen Zusätzen an Katalysatoren gleich der oben beschriebenen Vorgehensweise hergestellt: einmal mit $\text{Al}(\text{acac})_3$ und Ölsäure, nur mit $\text{Al}(\text{acac})_3$ bzw. nur mit Ölsäure und ohne Zugabe von Katalysatoren.

Zur weiteren Untersuchung des Vernetzungsverhaltens wurden die in der Tabelle 12 angegebenen Mischungen der Einzelkomponenten angefertigt und jeweils bei Raumtemperatur in geschlossenen Behältern gelagert. Nach einer und erneut nach vier Wochen wurde überprüft, ob eine optisch erkennbare Viskositätszunahme festzustellen war.

3.4.3. Formgebung mit präkeramischen Beschichtungsschlickern

Die in Tabelle 6 aufgelisteten Beschichtungsschlicker wurden zur Herstellung von gerakelten, planaren Substraten und Beschichtungen eingesetzt. Die planaren Substrate wurden über das in Kapitel 2.3.3.1 erläuterte *Tape-Casting*-Verfahren mit einem Rakel hergestellt. Dafür wurde der entsprechende Schlicker auf eine handelsübliche Kopierfolie (Unicorn Kopie & Druck, Freiburg, Deutschland) gegossen und dieses mit einem Rakel (ZUA 2000 Universal-Applikator) der Spalthöhe 1,5 mm zu einem glatten Film gezogen. Die gegossene Schicht wurde für mindestens 24 h bei Umgebungsbedingungen getrocknet und anschließend zum Vernetzen in einen Trockenofen überführt. Dafür wurde die Kopierfolie auf einem ebenen Glas fixiert, um Verzug während der Temperaturbehandlung zu vermeiden. Zum Herstellen von Substraten mit einer höheren Dicke wurden die Schlicker in Silikonformen gegossen und darin vernetzt.

Mit den präkeramischen Beschichtungsschlickern wurden außerdem selbst hergestellte Al_2O_3 -Substrate und Schäume sowie kommerziell erworbene keramische Al_2O_3 -Folien (Kerafol® Keral 96, KERAFOL Keramische Folien GmbH, Eschenbach, Deutschland) mittels *Dip-Coating*-Verfahren beschichtet. Dafür wurden die Substrate an Folback-Klammern befestigt, die an einem Kugelgewindeschub (LES 5, isel Germany AG, Eichenzell, Deutschland) befestigt wurden. Die Absenk- und Hebegeschwindigkeit des jeweiligen Substrats in den Schlicker hinein bzw. aus diesem heraus betrug jeweils $0,75 \text{ mm s}^{-1}$. Vor dem Herausziehen wurden die Substrate über 10 s im Schlicker gehalten, um eine vollständige Benetzung des Substrats zu garantieren. Die beschichteten Substrate wurden hängend etwa eine Woche getrocknet bevor sie zur Wärmebehandlung in den entsprechenden Ofen überführt wurden.

Tabelle 6 Zusammensetzungen der präkeramischen Beschichtungsschlicker zur Untersuchung der Eignung zum Beschichten keramischer Substrate und zum Herstellen von planaren Substraten.

Schlicker-Bezeichnung	Anteil	Präkeramisches Polymer				Füllstoff		Dispergier-/Lösungsmittel		Katalysator		
		MK	H62C	H44	Al ₂ O ₃	SiC	MTES	/iso-Propanol	Al(acac) ₃	Ölsäure		
MK_ISO_CT1200	Ma.-%	38,08			38,08						0,38	
	Vol.-%	46,36			12,94						0,42	
MK_ISO_CT3000	Ma.-%	39,92			39,92						0,40	
	Vol.-%	50,33			14,05						0,46	
MK_MTES_CT3000	Ma.-%	33,84			33,84				31,81		0,34	0,17
	Vol.-%	40,71			11,37				47,30		0,37	0,25
H44_ISO_CT3000	Ma.-%			39,84	39,84					19,92	0,40	
	Vol.-%			50,17	14,01					35,37	0,46	
H44_MTES_CT3000	Ma.-%			39,76	39,76				19,88		0,40	0,20
	Vol.-%			52,29	14,60				32,31		0,48	0,32
H62C_MTES_CT3000	Ma.-%		49,02		49,02				1,75			0,22
	Vol.-%		74,76		21,44				3,38			0,42
H62C_MK_MTES_CT3000	Ma.-%	21,15	21,15		42,29				15,06		0,21	0,15
	Vol.-%	29,16	28,38		16,28				25,66		0,27	0,26
H62C_MK_MTES_oFS	Ma.-%	43,38	43,38						3,08		6,29	3,87
	Vol.-%	43,42	42,26						3,81		5,73	4,78
MK_MTES_F25	Ma.-%	39,76						39,76	19,88		0,40	0,20
	Vol.-%	50,61						17,34	31,28		0,46	0,31
H44_MTES_F25	Ma.-%			39,76				39,76	19,88		0,40	0,20
	Vol.-%			50,61				17,34	31,28		0,46	0,31
H62C_MTES_F25	Ma.-%		42,38					42,38	15,09			0,15
	Vol.-%		55,29					19,46	24,99			0,25
H62C_MK_MTES_F25	Ma.-%	21,19	21,19					42,38	15,09			0,15
	Vol.-%	28,19	27,44					19,32	24,81			0,25

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der sich einstellenden Schichtdicken wurden planare Substrate und Kerafol®-Folien mit unterschiedlichen Herausziehgeschwindigkeiten von $0,45 \text{ mm s}^{-1}$ bis $2,4 \text{ mm s}^{-1}$ mittels *Dip-Coating* Verfahren beschichtet und im Anschluss an die Trocknung vernetzt. Um die Schichtdicke mit optischen und mechanischen Verfahren auswerten zu können, wurde vor dem Beschichten eine Hälfte des Substrats mit Klebefilm abgeklebt, welcher nach dem Trocknen mitsamt der darauf befindlichen Schicht wieder entfernt wurde.

Gesinterte keramische Schäume verschiedener Abmessungen (aus zylinderförmigen Templaten für Extraktionsuntersuchungen, aus quaderförmigen Templaten für weitere Analysen) wurden über ein kombiniertes *Dip-* und *Spin-Coating*-Verfahren mit den Beschichtungsschlickern beschichtet. Dazu wurde der jeweilige Schaum für ca. 10 s in den entsprechenden Schlicker getaucht und diesem nach dem Herausheben Zeit zum Abtropfen gelassen. Anschließend wurden die Schäume in einer Zentrifuge (Eigenanfertigung) für 10 s bei einer bis auf 16 U s^{-1} steigender Umdrehungszahl zentrifugiert, um eine gleichmäßig dünne Schicht zu erzeugen und um durch den Schlicker verschlossene Fenster zu öffnen. Die beschichteten Schäume wurden für mindestens 24 h bei Umgebungsbedingungen getrocknet.

3.4.4. Temperaturbehandlung

Die mit den präkeramischen Schlickern beschichteten keramischen Träger sowie die planaren Substrate wurden in einem Umluftkammerofen (-ku40/4 dTRON) bei einer maximalen Temperatur von 130 °C für 24 h vernetzt. Das Aufheizen erfolgte mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} in Anlehnung an ^[103] schrittweise mit Haltestufen bei 60 °C und 90 °C für jeweils 3 h, damit die flüchtigen Kondensationsprodukte, die während des Vernetzens frei werden (siehe Gl. 16 und Gl. 17), langsam entweichen können und es nicht zu einem Aufschäumen des Systems kommt, was bei einer schnelleren Aufheizung erfolgen würde ^[192].

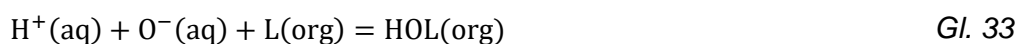
Im Anschluss an die Vernetzung wurden die präkeramische Polymere enthaltenden Proben pyrolysiert. Es wurden verschiedene Pyrolyseparameter variiert, um deren Einfluss auf die Polymereigenschaften und besonders auf deren Oberflächenbenetzbarkeit zu untersuchen. So wurden Pyrolysedauer und -atmosphäre geändert und die Proben anschließend charakterisiert.

Als Pyrolyseatmosphären für die Polysiloxan-Schlicker wurden Argon, Stickstoff und Luft verwendet. Pyrolysen unter Argon und Stickstoff wurden in einem Rohröfen (ROC 75/450/16, Thermconcept Dr. Fischer GmbH & Co. KG, Bremen, Deutschland) unter Gasfluss (10 L h^{-1}) und Wärmebehandlung an Luft in einem Kammerofen (HTL 14/08) durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen jeweils $1,5 \text{ K min}^{-1}$ und die Zieltemperatur wurde für 3 h gehalten. Es wurde je eine Maximaltemperatur von 300 °C , 400 °C , 500 °C , 600 °C , 800 °C , 1000 °C oder 1200 °C eingestellt.

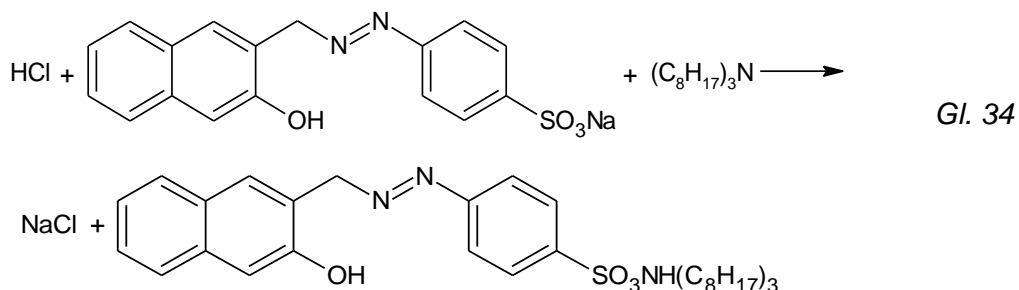
3.5. Extraktionsuntersuchungen

Diese Versuchsreihe hatte zum Ziel, die keramischen Schäume als statische Mischer in flüssigen Mehrphasenreaktionen zu testen und Einflussfaktoren zu identifizieren mit denen die Extraktionsrate beeinflussbar ist. Als Mehrphasensystem wurde eine reaktive,

homogen katalysierte und stofftransportlimitierte Farbstoffextraktion nach Reschke et al. ^[194] gewählt. Bei dem zu übertragenden Stoff handelt es sich um den Azofarbstoff Orange II (α -Naphtholorange, ACRÖS OrganicsTM, Thermo Fisher Scientific Ink, Geel, Belgien), das Natriumsalz der 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-benzolsulfonsäure. Der Farbstoff ist vollständig in Wasser dissoziierbar und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Durch Reaktion des Orange II mit einem Amin wird der Farbstoff wasserunlöslich und mischbar in unpolaren organischen Phasen. ^[194] In dieser Arbeit wurde als Amin Tri-*n*-octylamin (Thermo Fisher Scientific Ink., ACRÖS OrganicsTM, Geel, Belgien) eingesetzt. Während der Reaktion bildet sich unter Protonenaufnahme nach Gl. 33 allgemein und Gl. 34 speziell für die eingesetzte Reaktanden ein Ionenpaar zwischen dem Farbstoff und dem Amin, das nach der Reaktion nicht mehr wasserlöslich ist. Das Amin ist ursprünglich wasserunlöslich, sodass die Reaktion mit dem Farbstoff nur an der Phasengrenzfläche zwischen der wässrigen Phase und der organischen Phase, hier Cyclohexan, stattfinden kann. Wasser dient hier als Abgeberphase und Cyclohexan als Aufnehmerphase des Orange II. Die wässrige Phase wurde mit 37 %iger Salzsäure (Grüssing GmbH Analytica, Filsum, Deutschland) angesäuert, damit eine ausreichend hohe Protonenkonzentration vorliegt. Die genaue Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen für einen Reaktionsansatz ist in Tabelle 7 gegeben. Diese Zusammensetzung entspricht einer Farbstoffkonzentration von 0,0018 mol l⁻¹ in Wasser und der gleichen Aminkonzentration in Cyclohexan.



Org = löslich in organischer unpolarer Phase; O = Orange II



Die Reaktivextraktion wurde in der in Abbildung 7 dargestellten Reaktionsapparatur durchgeführt. Dafür wurde die wässrige Phase in einem über einen Hahn verschließbares Bundrohr vorlegt, in das auch die keramischen Schäume als Reaktoreinbauten platziert wurden. Die eingesetzten keramischen Schäume wurden mit PU-Schäumen zu den Rändern des Glasrohres hin abgedichtet. Anschließend wurde die organische Phase dazugegeben. Die wässrige Phase wurde während der Extraktion mittels einer Peristaltikpumpe (behr Labor-Technik GmbH, Düsseldorf, Germany) über PVC-Schläuche kontinuierlich durch die organische Phase gepumpt. Die Umpumpgeschwindigkeit wurde dabei auf 200 U min⁻¹ eingestellt, was bei dem eingesetzten Silikonschlauch mit einem Innendurchmesser von 7,9 mm und einer Wandstärke von 2,4 mm einem Durchsatz von etwa 1,75 L min⁻¹ entspricht. Bei einigen Versuchen musste der Durchsatz verringert werden, um die organische Phase im Bundrohr zu halten und nicht durch die Schläuche umzupumpen. Nach jeweils 15 min Reaktionszeit wurde eine Probe der wässrigen Phase

genommen und photometrisch mit einem Spektralphotometer (Shimadzu UVmini 1240, Shimadzu Scientific Instruments, Sydney, Australien; Wellenlänge λ : 485 nm) die Restkonzentration an Orange II bestimmt. Dafür wurde eine Kalibriergerade von Orange II in Wasser aufgenommen (siehe Abbildung A 9) und nach DIN 1349-1: 1972-06^[195] wurde über das *Lambert-Beer'sche-Gesetz* (Gl. 35) der Absorptionskoeffizient κ_n bestimmt.

$$(\Phi_{e\lambda})_{ex} = (\Phi_{e\lambda})_{in} e^{-\kappa_n c d}, \quad \text{Gl. 35}$$

wobei $\Phi_{e\lambda}$ der Strahlungsfluss (ex = austretend, in = einfallend), c die Konzentration und d die durchstrahlte Schichtdicke (der Küvette) darstellt.

Tabelle 7 Zusammensetzung der fluiden Phasen für die Reaktivextraktion.

	Totale Werte	Ma.-%	ml l⁻¹
Wässrige Phase			
Orange II	118,5 mg	0,063	0,39
Vollentsalztes Wasser	183,4 ml	98,14	983,55
Konzentrierte Salzsäure	3,0 ml	1,91	16,09
Organische Phase			
Tri- <i>n</i> -octylamin	0,15 ml	0,08	0,99
Cyclohexan	187,5 ml	99,92	999,0

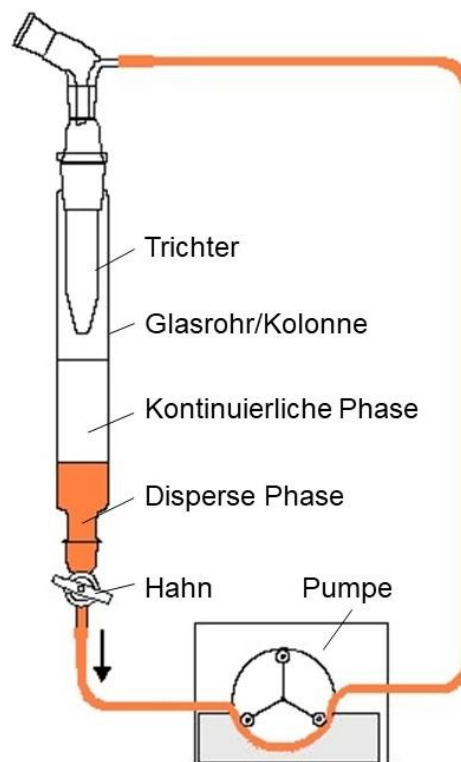


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Extraktionsuntersuchungen.

3.6. Bestimmung des Druckverlustes

Als weiterer reaktionstechnischer Parameter wurde der Druckverlust beim Durchströmen keramischer Schäume mit Wasser ermittelt. Dabei sollte der Einfluss der Zellgröße der Schäume auf den Druckverlust bestimmt werden. Dafür wurden gesinterte Al_2O_3 -Schäume eingesetzt, die wie in Kapitel 3.1 beschrieben mit dem Pulver CT3000 hergestellt wurden. Die Zellgrößen der Template variierten zwischen 10 ppi und 60 ppi. Die Abmaße der Schäume wurden so gewählt, dass sie im gesinterten Zustand einen Durchmesser von $35,2 \pm 0,7$ mm und eine Höhe von 17 ± 1 mm besaßen.

Um zusätzlich den Einfluss der Oberflächenhydrophilie auf den Druckverlust zu ermitteln, wurden die Schäume mit dem präkeramischen Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 (siehe Tabelle 6) beschichtet. Dazu wurden die Al_2O_3 -Schäume analog der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Vorgehensweise über Eintauchen und Schleudern mit dem Schlicker beschichtet. Nach der Trocknung wurden diese Schäume bei 130 °C vernetzt (siehe Kapitel 3.4.4).

Für die Untersuchungen wurde jeweils ein Schaum in einem Glasrohr platziert und mit einem Dichtring zur Glaswand hin abgedichtet, damit kein Fluid zwischen Glaswand und Schaum vorbeiströmt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt. Das Wasser wurde durch eine Kreiselpumpe (NoVAX-10 Oil, ESSKA.de GmbH, Hamburg, Deutschland) von unten nach oben durch die Schäume gepumpt. Für ein gleichmäßiges Einströmen des Wassers wurden unterhalb der Schäume keramische Füllkörper (Berl-Sattelkörper) platziert. Die Strömungsgeschwindigkeit lag je nach Zellgröße der Schäume bei $0,148 \pm 0,009$ m s⁻¹ ($\cong 9$ l min⁻¹); die Messung erfolgte mittels Schwebekörper-Durchflussmesser. Der Druckverlust beim Durchströmen der Schäume wurde mit einem Digitalmanometer (halstrup-walcher GmbH, Kirchzarten, Deutschland) gemessen.

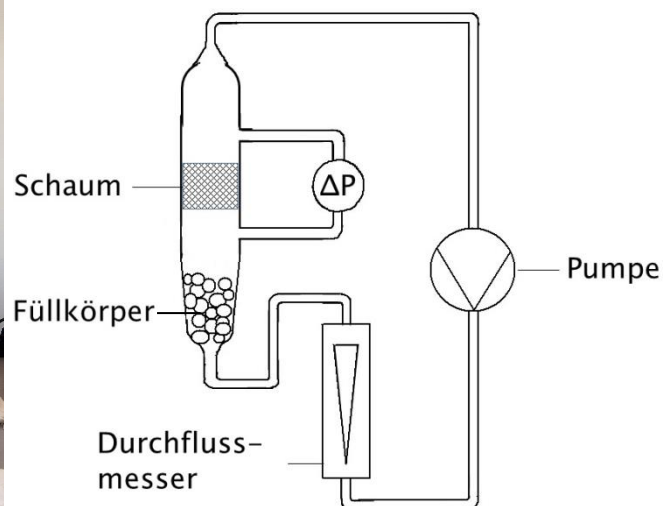
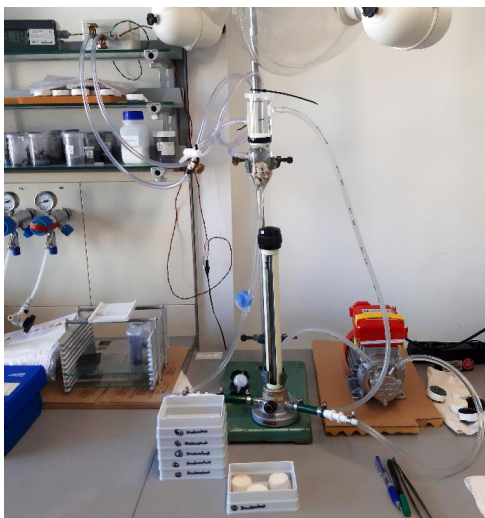


Abbildung 8 Versuchsaufbau zur Messung des Druckverlustes beim Durchströmen keramischer Schäume; a) Foto; b) Schematische Darstellung.

3.7. Bestimmung der Durchflusszeit

Um das Durchflussverhalten der Flüssigkeiten durch die keramischen Schäume zusätzlich zum Druckverlust zu bestimmen, wurde die Durchflusszeit als Indikator für die Verweilzeit der dispersen Phase innerhalb der Kolonne gemessen, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um durch keramische Schäume mit unterschiedlichen Zell- bzw. Zellgrößen und Oberflächeneigenschaften zu fließen. Daneben wurde die innerhalb der Schäume zurückgehaltene bzw. die herausgeflossene Flüssigkeitsmenge bestimmt, um so eine Abschätzung des Flüssigkeitsinhalts zu erhalten. Da der Flüssigkeitsinhalt, der nach Beendigung des Flüssigkeitszulaufs noch innerhalb der Schäume verbleibt, gemessen wurde, diente dieser als eine Abschätzung des statischen *holdups*. Dafür wurden jeweils fünf Schäume einer Probenserie (gleiche Zellgröße, Rauheit, Oberflächenhydrophilie) oder fünf verschiedene Schäume in gradierter Reihenfolge, die auch für die in Kapitel 3.5 beschriebenen Extraktionsuntersuchungen eingesetzt wurden, mit der PU-Dichtung in einem Kunststoffrohr platziert. Aus einem Trichter wurden auf die Schäume jeweils 100 ml Wasser gegossen und die Zeit gestoppt, die das Wasser benötigt, um durch die Schäume zu fließen. Dabei wurde einmal die Zeit gemessen, bis zu der das Wasser nicht mehr fließt, sondern nach dem Durchströmen zu tropfen beginnt, und die Zeit, nach der kein Wasser mehr aus den Schäumen tropft. Die herausgeflossene Flüssigkeitsmenge wurde nach Versuchsende bestimmt. Da das Kunststoffrohr unten abgeschlossen war, staute sich bei den Schäumen mit kleinen Zellgrößen das Wasser oberhalb der Schäume, da Luft nicht aus dem Rohr entweichen konnte. Deshalb wurde ein dünnes Kunststoffrohr (ca. 2 mm Durchmesser) an der Innenseite befestigt, das den Luftaustausch ermöglichen sollte. Die Schäume wurden nach jedem Durchlauf getrocknet und jeweils im trockenen Zustand für die Versuch eingesetzt.

4. Grundlagen der Charakterisierungsverfahren

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Verfahren zur Charakterisierung der keramischen und polymerabgeleiteten Schäume, der Substrate und der Schichten sowie deren Grundlagen vorgestellt. Ebenso erfolgt die Vorstellung der prozessbegleitenden Charakterisierungsverfahren wie die rheologische Untersuchung der Schlicker. Nach einer kurzen Darstellung des theoretischen Hintergrundes der jeweiligen Methode werden die experimentelle Durchführung jedes Verfahrens und die verwendeten Geräte beschrieben.

4.1. Charakterisierung der keramischen Schlicker

Damit keramische bzw. präkeramische Schlicker erfolgreich zur Herstellung keramischer Werkstoffe eingesetzt werden können, müssen sie vielfältige Anforderungen erfüllen. In der Regel wird eine Reihe an Charakterisierungsmethoden eingesetzt, um die Eignung für eine weitere Verarbeitung zu testen. Dazu werden solche Eigenschaften wie Homogenität und die Stabilität überprüft. Bei allen Beschichtungsvorgängen zum Beispiel der Templatimprägung oder des *Dip-Coatings* spielen die Benetzung des Substrates und die Fließeigenschaften des jeweiligen Beschichtungsmediums eine entscheidende Rolle. Diese Charakteristika müssen jeweils auf das Applikationsverfahren abgestimmt sein; so darf die Viskosität nicht zu hoch oder zu niedrig sein, da es andernfalls zum Ablösen der Schlickerschicht oder einer inhomogen beschichteten Oberfläche kommen kann. ^[196]

4.1.1. Rheologische Eigenschaften

Allgemein beschreibt die Rheologie über die Eigenschaften Viskosität und Elastizität das Fließ- und Deformationsverhalten fluider und fester Systeme. Dabei ist die Elastizität die Fähigkeit von Werkstoffen, ihre ursprüngliche Form nach einer Deformation wieder zurückzubilden. Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung eines Fluides, die überwunden werden muss, um das Fluid durch eine äußere Kraft zum Fließen zu bringen. ^[196, 197]

Das rheologische Verhalten der keramischen bzw. präkeramischen Schlicker bestimmt maßgeblich deren Verhalten während des Beschichtungsvorgangs der Template im Rahmen des Replika-Verfahrens und somit auch die späteren Eigenschaften der Schäume. ^[198] Auch für andere Formgebungsverfahren wie das *Spin-* oder *Dip-Coating* sind die rheologischen Eigenschaften der Applikationsmedien wichtige Prozessparameter. Während der Schaumherstellung über das Replika-Verfahren wirken unterschiedliche Scherkräfte auf die eingesetzten Schlicker. Typische Scherratenbereiche, in denen das *Dip-Coating* bzw. das *Tape-Casting* abläuft, liegen in Bereichen zwischen 1 s^{-1} und 100 s^{-1} bzw. zwischen 100 s^{-1} und 1000 s^{-1} . ^[197]

Die Messung rheologischer Eigenschaften wird darüber hinaus eingesetzt, um das Vernetzungsverhalten präkeramischer Systeme in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern zu verfolgen. Diese Methode gibt Aufschluss über die zeitabhängige Vernetzung und die Entwicklung der viskoelastischen Eigenschaften als wichtige Parameter während der Verarbeitung von präkeramischen Polymeren, da Vernetzungsgrad und -dauer die Formgebung begrenzen. ^[122]

Keramische Schlicker weisen oft nicht-newtonsches rheologisches Verhalten auf und zeigen ein scherverdünnendes Verhalten, das heißt, die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab. Außerdem besitzen sie eine Fließgrenze τ_0 , die Schlicker beginnen somit erst ab einer definierten Kraft zu fließen und verhalten sich bis zum Überschreiten dieser Kraft wie ein Festkörper. ^[24] Dies ist typisch für Dispersionen, da sich während der Scherung die enthaltenen Partikel in Strömungs- und Schergradientenrichtung orientieren und sich Agglomerate auflösen können. ^[197] Ein scherverdünnendes Verhalten und eine Fließgrenze keramischer Schlicker sind Voraussetzung für die Eignung im Replika-Verfahren. Im Allgemeinen muss der Schlicker eine Viskosität besitzen, die nicht zu hoch ist um das Templat vollständig zu benetzen. Unter statischen Bedingungen sollte die Viskosität so hoch sein, dass der Schlicker in einer ausreichenden Dicke ohne abzulaufen auf der Templatoberfläche haften bleibt. ^[198, 199]

Die Viskosität wird mit temperierten Viskosimetern mit Platte-Platte oder Platte-Kegel-Geometrie über Schersensoren gemessen. Dabei befindet sich das Fluid zwischen diesen Körpern. Im Falle der Platte-Platte-Geometrie wird die Fläche mit A und der Abstand mit h_R definiert. Aufgrund der Relativbewegung der Substrate gegeneinander und der sich ausbildenden Scherkraft stellt sich im Fluid eine laminare Schichtströmung mit einem Geschwindigkeitsprofil $\dot{\gamma}$ innerhalb der Flüssigkeit ein, das als Scherrate in Gl. 36 definiert ist:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh_R}. \quad \text{Gl. 36}$$

Die Schubspannung τ_s berechnet sich nach Gl. 37 aus der an die bewegliche Platte angelegte Scherkraft F pro Fläche A :

$$\tau_s = \frac{F}{A}. \quad \text{Gl. 37}$$

Die dynamische Viskosität η ergibt sich nach dem Gesetz von Newton als Quotient der Schubspannung und Scherrate und stellt somit den Proportionalitätsfaktor zwischen diesen beiden Größen dar (Gl. 38):

$$\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma}}. \quad \text{Gl. 38}$$

Bei newtonschen Fluiden ist dieser Zusammenhang linear, bei nicht-newtonschen Fluiden ist η zeit- oder scherratenabhängig. ^[196, 197]

Zur Beschreibung des Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit der Scherrate und zum Vergleich mehrerer Messungen können zur Auswertung rheometrischer Untersuchungen verschiedene Modellfunktionen zur Kurvenanpassung genutzt werden. ^[197] Messdaten nicht-newtonscher Fluide, die eine Fließgrenze besitzen, können über das *Herschel-Bulkley-Modell* ^[200] (Gl. 39) angepasst werden. Dieses Modell ist eine Erweiterung des empirischen *Ostwald-de-Waele-Modells* ^[201] (Gl. 40) um die Fließgrenze. K ist dabei der Fließ- oder Konsistenzkoeffizient und entspricht der Schubspannung bei einer Scherrate von $1,0 \text{ s}^{-1}$. Der Exponent n (Fließindex oder „Herschel/Bulkley-Index“) beschreibt die Art des Fließverhaltens, wobei $0 < n < 1$ bei einem scherverdünnenden, $n = 1$ bei einem

newtonschen und $n > 1$ bei einem scherverdickenden Verhalten gilt. Die Parameter K und n werden aus einer linearen Anpassung der Auftragung von $\log(\tau_s)$ gegen $\log(\dot{\gamma})$ erhalten. Dabei ist die Steigung der erhaltenen Geraden n und der $\log(K)$ der Schnittpunkt mit der y-Achse. ^[202]

$$\tau_s = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Gl. 39}$$

$$\tau_s = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Gl. 40}$$

Um das Fließverhalten, also die Scherraten-Schubspannungs-Abhängigkeit der in dieser Arbeit eingesetzten keramischen und präkeramischen Schlicker, zu messen, wurde ein Rotationstest eingesetzt. Dafür wurde ein Rotations- und Oszillationsrheometer Physica MCR 301 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) mit einem Platte-Platte-Messsystem mit einem Plattendurchmesser von 50 mm und einem Plattenabstand von 1 mm gewählt. Die Messung wurde scherraten gesteuert durchgeführt, wobei das Messprofil insgesamt 31 Messpunkte innerhalb des Scherratenbereichs von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 100 s^{-1} umfasste. Dabei wurde die Messzeit je Scherrate automatisch logarithmisch von 60 s beim ersten auf 1 s beim letzten Messpunkt verringert. Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurde die Software Rheoplus V. 3.40 (Anton Paar GmbH) verwendet und die Daten anschließend über das *Herschel-Bulkley* bzw. *Ostwald-de-Waele*-Modell (Gl. 39 bzw. Gl. 40) angepasst.

Beim Platte-Platte Messsystem steigt die Scherrate linear von der Plattenmitte zum -rand an. Eine Möglichkeit für die Auswertung der Messwerte ist, die maximale oder andernfalls die gemittelte Scherrate heranzuziehen. Die gemittelte Scherrate $\dot{\gamma}_m$ wird auf $\frac{2}{3}$ des Plattenradius R_R bezogen, sodass Gl. 41 gilt: ^[197]

$$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3}\dot{\gamma}(R_R). \quad \text{Gl. 41}$$

4.1.2. Oberflächenspannung

Als Oberflächenspannung wird die Grenzflächenenergie einer Flüssigkeitsoberfläche im Gleichgewicht mit der Dampfphase bezeichnet. Sie ist ein wichtiger Parameter bezüglich der Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten. Eine einfache Möglichkeit zur Oberflächenspannungsmessung ist die optische Methode am hängenden Tropfen. Die Kontur des an einer Kanüle hängenden Tropfens wird im Wesentlichen durch sein Eigengewicht bzw. die Gewichtskraft und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt. Aufgrund dieser beiden Kräfte stellt sich eine charakteristische Tropfenkontur für jede Flüssigkeit ein. Dabei zieht die Oberflächenspannung den Tropfen aufgrund des Bestrebens, die Oberfläche zu verringern, in eine Kugelform; die Gewichtskraft hingegen zieht den Tropfen in vertikale Richtung. Die Oberflächenspannung hat ihren Ursprung im Laplace-Druck, der im Inneren von Flüssigkeitstropfen herrscht. Dieser Anstieg des hydrostatischen Drucks Δp , der beim Überschreiten der Phasengrenze zwischen zwei Fluiden auftritt, kann durch die *Young-Laplace*-Gleichung (Gl. 42) beschrieben werden und ist gleich dem Produkt aus Oberflächenspannung γ_{lg} und der Krümmung der Oberfläche C :

$$\Delta p = \gamma_{lg} C = \gamma_{lg} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right), \quad \text{Gl. 42}$$

wobei R und R' die Krümmungsradien der Oberfläche darstellen. Im Falle eines hängenden Tropfens im Gleichgewicht ergibt sich die *Laplace*-Gleichung in vertikaler z -Richtung zu Gl. 43:

$$\gamma_{lg} C = \rho g z. \quad \text{Gl. 43}$$

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der Beschichtungsschlicker wurde ein optisches Kontaktwinkel- und Tropfenkonturenanalysegerät (OCA20, DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) und die dazugehörige Software SCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH) eingesetzt. Die Auswertung der Oberflächenspannung erfolgt softwaregesteuert, wobei über Gl. 42 und bekannter Flüssigkeitsdichte bzw. Dichtedifferenz zwischen Tropfenflüssigkeit und umgebendem Fluid die Tropfenkontur numerisch gelöst wird bis die berechnete Tropfenkontur mit der gemessenen übereinstimmt. [203, 204]

4.2. Charakterisierung der keramischen Substrate

In dieser Arbeit wurden verschiedene keramische und polymerabgeleitete keramische Substrate in Form von Schäumen oder planaren Schichten aus unterschiedlichen Schlickern hergestellt. Eine Übersicht der hergestellten Substrate ist in Abbildung 5 dargestellt. Das Ziel dabei war, die Eigenschaften der verschiedenen Substrate gezielt zu beeinflussen, wobei der Schwerpunkt auf der Einstellung der Oberflächeneigenschaften lag. Die dafür hergestellten Proben wurden bezüglich ihrer Eigenschaften wie die Makrostruktur, Oberflächen-, chemischen- und mechanischen Charakteristika mittels Standardmethoden der Festkörperanalytik charakterisiert. Aufgrund der komplexen Geometrie der Schäume wurden einige Untersuchungen an planaren Substraten mit zu den Schäumen identischer Zusammensetzung durchgeführt. Im Folgenden werden die Charakterisierungsverfahren und die dafür eingesetzten Gerätschaften mit den Geräteparametern erläutert.

4.2.1. Mikro- und Makrostruktur

Als wichtige Eigenschaft der Substratoberfläche wurde die Mikrostruktur der Substrate mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Außerdem wurde die Makrostruktur der keramischen Schäume mittels Mikro-Computertomographie über verschiedene Strukturparameter wie die Steg- und Zellgrößenverteilung oder die spezifische Oberfläche charakterisiert. μ -CT und REM wurden ebenso auch zur Beurteilung der Qualität der auf die keramischen Substrate aufgetragenen Schichten genutzt.

4.2.1.1. Rasterelektronenmikroskopie

Zu einer vollständigen Analyse der Oberflächeneigenschaften gehört die Untersuchung der mikrostrukturellen Morphologie wie zum Beispiel Textur und Rauheit der Proben, da

diese einen Einfluss auf Eigenschaften wie die Benetzung ausüben. ^[205] Die Rasterelektronenmikroskopie bietet die Möglichkeit, die Topologie von Werkstoffoberflächen zu untersuchen. Dabei wird die Probe im Vakuum mit einem gebündelten Primärelektronenstrahl, der in einer Glüh- oder Feldemissionskanone erzeugt wird, abgerastert. Durch Wechselwirkung der Probe mit den eingestrahlten Elektronen werden verschiedene Effekte, unter anderem die Abgabe von Sekundär- und Primärelektronen, angeregt. Die energetisch niedrigen Sekundärelektronen werden zur Gewinnung oberflächennaher Topologie-Informationen genutzt. Rückstreuielektronen sind an der Probe einfach oder mehrfach gestreute Primärelektronen, die die Probenoberfläche wieder verlassen. Die Anzahl dieser elastisch gestreuten Elektronen ist von der Ordnungszahl der jeweiligen Probenelemente abhängig und kann so zur Darstellung eines Materialkontrastes genutzt werden. Durch den Primärelektronenstrahl werden neben den zur Bilderzeugung angeregten Wechselwirkungen Röntgenstrahlen hervorgerufen. Treffen die Primärelektronen auf Hüllenelektronen der Probe, können diese herausgeschlagen werden. Beim Übergang äußerer Elektronen in die so entstandenen unbesetzten Elektronenlücken wird Energie in Form von Röntgenstrahlen element- und übergangsspezifischer Energie abgegeben. Diese Röntgenstrahlen können über einen EDX-Detektor (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) zur Elementanalyse genutzt werden. ^[206, 207]

Zur Analyse der für diese Arbeit hergestellten Proben wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs XL30 ESEM-FEG (FEI, Hillsboro, USA) mit integriertem EDX-Analysesystem (DX-4, EDAX Business Unit, Ametek GmbH, Meerbusch, Deutschland) genutzt. Dafür wurden die Festkörperproben mittels einer leitfähigen Kohlenstoffpaste (PLANO Leit-C, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) bzw. Pulverproben mit klebenden Polycarbonat/Graphit-Plättchen (Plano GmbH) auf Stiftprobentellern fixiert. Größere Proben wurden in Polymerharz eingebettet, geschliffen und poliert, um Querschliffe betrachten zu können. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit der keramischen Proben und zur Erhöhung der Sekundärelektronenausbeute wurden die Proben mit Gold besputtert (K550 Sputter Coater, Quorum Technologies Ltd, Kent, USA).

4.2.1.2. Mikro-Computertomographie

Die Mikro-Computertomographie ist ein Verfahren, das zur Charakterisierung von Inhomogenitäten, Fehlern und Poren in Werkstoffen eingesetzt werden kann. Aufgrund seines Charakters als zerstörungsfreies Verfahren eignet sich die Mikro-Computertomographie (μ -CT) für die Erfassung von Porosität, vorausgesetzt, die Zellgrößen liegen oberhalb der Auflösungsgrenze. ^[24] Strukturmerkmale keramischer Schäume wie die Steg- und Zellgrößenverteilung, die -spezifische Oberfläche und im Falle von beschichteten Proben die Schichtdicke und -qualität wurden in dieser Arbeit mittels μ -CT untersucht.

Das computertomografische Verfahren beruht auf der Abschwächung von Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie. Die Röntgenstrahlung wird entsprechend des Schwächungskoeffizientens des durchstrahlten Materials, der im Wesentlichen von der Dichte und der Ordnungszahl des jeweiligen Werkstoffs abhängt, geschwächt. Die durchgängigen Röntgenstrahlen werden von einem Detektorsystem erfasst und in elektrische Signale umgewandelt. Aus den gemessenen Linienintegralen

der Schwächungskoeffizienten werden ein Intensitätsprofil und anschließend ein Schwächungsprofil (Projektion) ermittelt. Die Probe, die sich dabei zwischen der Röntgenquelle und dem Detektorsystem befindet, wird zwischen jeder Einzelmessung um die eigene Achse rotiert, um Schwächungsaufnahmen aus einer Winkelabfolge zu ermitteln. Über einen Rekonstruktionsalgorithmus wird aus den daraus gebildeten Projektionswerten die Verteilung der Schwächungskoeffizienten für jedes Volumenelement (Voxel) ermittelt und Querschnitte der Proben senkrecht zur Rotationsachse berechnet. Aus diesen kann schließlich eine dreidimensionale Verteilung der Schwächungskoeffizienten innerhalb des Werkstoffs zusammengesetzt werden. Die ermittelten Schwächungskoeffizienten werden in einen Grauwert umgerechnet, der zur Darstellung des dreidimensionalen Bildes genutzt wird. Die Berechnung der Verteilung der Schwächungskoeffizienten aus den gemessenen Projektionsprofilen erfolgt über Faltung und Rücktransformation. Bei einer Kegelstrahlgeometrie findet häufig der *Feldkamp*-Algorithmus, der von Feldkamp, Davis und Kress entwickelt wurde, Anwendung. Die Faltung ist eine mathematische Rechenoperation, die dabei einer Hochpassfilterung jeder Projektion entspricht und die durch Anpassung der Projektionsprofile eine Verunschärfung verringert. ^[208]

Untersuchungen der makrostrukturellen Eigenschaften der Proben erfolgte an einem Mikro-Computertomographen (μ -CT) vom Typ phoenix Nanotom S180 (GE Sensing & Inspection, Wunstorf, Deutschland). Je nach Aufgabenstellung und benötigter Auflösung wurden entweder größere quaderförmige Schaumproben oder einzelne Schaumstege computertomografisch untersucht. Die Einstellungen der Röntgenröhre und die geometrischen Positionen der Probe und des Detektors in Bezug auf die Röntgenröhre wurden an das zu durchstrahlende Material angepasst. Die Einstellungen der Röntgenröhre lagen bei den durchgeführten Messungen bei Röhrenspannungen zwischen 40 kV und 80 kV und bei Stromstärken zwischen 140 μ A und 160 μ A.

Die Rekonstruktion der aufgenommenen Rohdaten erfolgte mit der Software Phoenix Datos|X 2.0 (GE Sensing & Inspection). Vor der Rekonstruktion wurde ein Inline-Median-Filter eingesetzt, um das Pixelrauschen zu minimieren. Die Auswertung der rekonstruierten Daten erfolgte entweder mit der Software myVGL 2.1.4 (Version 4.0.0, Volume Graphics GmbH, Heidelberg, Deutschland), die hauptsächlich zum Betrachten der Rekonstruktionsmodelle und Erstellen von Querschnitten mit Falschfarbenbildern in Abhängigkeit des Grauerthistogramms genutzt wurde, bzw. mit der Software CTAnalyzer 1.16 bzw. 1.18 (CTAn, Skyscan/Bruker microCT, Kontich, Belgien). Mit Letzterem erfolgte die Auswertung der Messungen von Schaumproben zur Ermittlung geometrischer makrostruktureller Merkmale. Es wurden Basiswerte, wie das Objektvolumen und die –oberfläche, und weitere morphologische Kenngrößen, wie die Stegdicken- oder Zellgrößenverteilung, berechnet. Dafür wurde der Datensatz zunächst binarisiert und ein geeigneter Schwellenwert festgelegt, der unterhalb eines Schwellenwertes für den Grauwert die Pixel der Luft zuordnet. Die Festlegung des Grauwertes erfolgte entweder manuell oder über das in Ref. ^[24] beschriebene Verfahren. Die Software Version CTAnalyzer 1.18 berechnet den Schwellenwert automatisch über den Otsu-Algorithmus. Die berechneten Verteilungen wurden über Gauß-Fits angepasst.

Zur Berechnung der Stegdickenverteilung ausgewählter keramischer Schaumproben wurden über eine morphologische Operation des CTAnalyzers die Stege geschlossen und anschließend die Hohlstege und andere Arten von Porosität innerhalb der Stege

softwareseitig gefüllt. Die Verteilungen der Zell- und Fenstergrößen wurde über die Funktion „*Structure separation*“ ebenfalls an den „gefüllten“ Stegen berechnet. Bezüglich der Extraktionsuntersuchungen ist für die Betrachtung der Durchströmung und des Druckverlustes nur die offene und von außen zugängliche und durchströmbare Porosität $P_{offen,hydr}$ hydrodynamisch relevant. ^[76] $P_{offen,hydr}$ wurde an „gefüllten“ Hohlsteinen mittels CTAnalyzer berechnet. Ebenso ist in Bezug auf die Extraktionsuntersuchungen die geometrische Oberfläche der Kolonneneinbauten von Bedeutung, da sie zum Vergleich mit anderen Kolonneneinbauten herangezogen wird. Die geometrische Oberfläche keramischer Schäume kann über bildgebende Verfahren wie CT oder Magnetresonanztomographie bestimmt werden, da sie nicht wie solche Verfahren, die auf Absorption beruhen, die Oberflächenrauheit berücksichtigen. ^[5] Die Berechnung der geometrischen Oberfläche erfolgte ebenfalls an rekonstruierten dreidimensionalen Darstellungen der Schaumproben mittels CTAnalyzer an Proben mit „gefüllten“ Stegen.

Der CTAnalyzer berechnet die Stegdicke als größtmöglichen Kugeldurchmesser, der vollständig innerhalb der Werkstoffoberflächen liegt. Abbildung 9 zeigt schematisch den Stegdurchmesser eines PU-Templates und den eines Replika-Schaums.

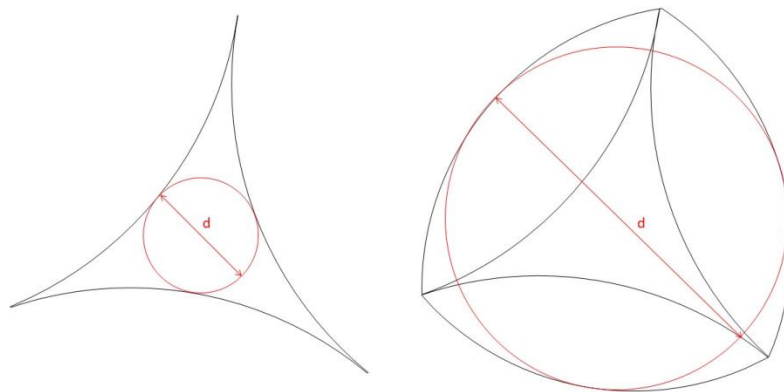


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines Stegquerschnittes eines PU-Templates (links) und eines Replika-Schaums (rechts) mit eingezeichnetem Stegdurchmesser d .

4.2.2. Ermittlung der Porosität

Die Poren innerhalb eines porösen Werkstoffs sind dessen wichtigstes Strukturmerkmal, da sie maßgeblich dessen Eigenschaften bestimmen, und sie werden gezielt zur Einstellung mechanischer, thermischer oder elektrischer usw. Eigenschaften eingebracht. Sie können daher als funktionale Phase betrachtet werden. Bei der Porosität wird zwischen der offenen, von außen zugänglichen Porosität P_{offen} und der geschlossenen, nicht zugänglichen Porosität P_{geschl} unterschieden. Aufgrund der unterschiedlichen Zugänglichkeiten werden sich komplementär ergänzende Messverfahren genutzt, um beide Porositätsarten, aber auch den mehrere Zehnerpotenzen überspannenden Bereich der Zellgrößen zu messen. Die offene Porosität bestimmt die Fluiddurchlässigkeit poröser Körper. ^[47, 209]

Die Gesamtporosität eines Körpers ist die Summe der offenen und geschlossenen Poren und ist definiert als das Porenvolumen V_{poren} im Verhältnis zum Gesamtvolumen eines Körpers V_{ges} . Über die relative Dichte ρ_{rel} ist die Porosität gemäß Gl. 44 definiert als: ^[210]

$$P = 1 - \rho_{rel} = \frac{V_{Poren}}{V_{ges}}. \quad \text{Gl. 44}$$

In keramischen Schäumen tritt Porosität herstellungsbedingt auf unterschiedlichen Skalen auf und muss bezüglich Porenform und –größe differenziert betrachtet werden. So werden die offenen Zellporen, die von den Stegen und Fenstern voneinander abgegrenzt werden, von der Porosität innerhalb der Stege unterschieden, die sich wiederum aus den Holstegen und eventuellen Defekten innerhalb der Stegstruktur sowie der Poren (offen und geschlossen), die nach dem Sinterprozess im keramischen Gefüge verbleiben, zusammensetzt. ^[211]

Für die Charakterisierung der unterschiedlichen Poren (gesamt, offen oder geschlossen) innerhalb verschiedener Größenbereiche existiert eine Vielzahl an Analysemethoden. Zur Bestimmung der offenen Porosität bieten sich Verdrängungsmethoden an, bei denen die in den Proben enthaltene Luft durch ein fluides Medium verdrängt wird. ^[47] Die in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren waren die Verdrängungs- bzw. Auftriebsmethode nach Archimedes, pyknometrische Messungen mit verschiedenen Medien sowie die Mikrocomputertomographie.

4.2.2.1. Das Archimedes- oder Immersionsverfahren

Beim *Archimedes*-Verfahren wird in Anlehnung an DIN EN 623-2 ^[212] die Probe mit einer Immersionsflüssigkeit mit der Dichte ρ_{If} infiltriert, sodass die offenen Poren damit gefüllt werden. Über die Bestimmung der Trockenmasse m_{tr} , der Auftriebsmasse m_{Auf} und der infiltrierten Masse m_i können die offene Porosität P_{offen} sowie die Gesamtporosität P_{ges} und daraus die geschlossene Porosität P_{geschl} des Probenvolumens mit Hilfe Gl. 45 bis Gl. 47 berechnet werden, wobei ρ_{roh} die Roh- und ρ_{theo} die theoretische Materialdichte ist. Das Prinzip beruht auf der Massenzunahme der durch die Immersionsflüssigkeit gefüllten offenen Poren und dem Auftrieb, den die in den geschlossenen Poren eingeschlossene Luft verursacht. In Bezug auf die keramischen Schäume stellen die Stege das Probenvolumen dar. Aufgrund der zum Teil stattfindenden Infiltration der Hohlstege wird das infiltrierte Hohlstegvolumen bei dieser Methode dem offenen Porenvolumen zugerechnet. Darüber hinaus ist es nicht möglich, wie in DIN EN 623-2 ^[212] beschrieben, die zum Teil raue Oberfläche der Proben und insbesondere die der Schäume von oberflächlich anhaftendem Wasser zu befreien, was zu einer Überbestimmung der Porosität führt.

Zur Messung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aluminiumoxid-Proben wurde Wasser, das mit einem Tensid versetzt war, als Immersionsflüssigkeit verwendet, im Falle der präkeramischen, hydrophoben und polymerabgeleiteten Proben wurde Ethanol gewählt, da Wasser die Poren nicht infiltriert. Für eine vollständige Benetzung und Infiltration wurden die Proben vor der Messung für mindestens 15 min in einem Ultraschallbad behandelt.

$$P_{\text{offen}} = \frac{m_i - m_{tr}}{m_i - m_{\text{Auf}}} \quad \text{Gl. 45}$$

$$P_{\text{ges}} = 1 - \rho_{\text{rel}} = 1 - \frac{\rho_{\text{roh}}}{\rho_{\text{theo}}}, \text{ mit } \rho_{\text{roh}} = \rho_{\text{If}} \frac{m_{tr}}{m_i - m_{\text{Auf}}} \quad \text{Gl. 46}$$

$$P_{\text{geschl}} = P_{\text{ges}} - P_{\text{offen}}. \quad \text{Gl. 47}$$

4.2.2.2. Pyknometrie mit Helium und mit Sand

Grundlage pyknometrischer Analysen ist die Verdrängung eines Messmediums durch die Probe. Beim Heliumpyknometer wird Helium als Messgas verwendet. Bei der pyknometrischen Messung wird das Probenvolumen inklusive der geschlossenen Poren über die Druckdifferenz, die sich zwischen zwei mit Helium gefüllten Messkammern durch die Zugabe des Probenvolumens einstellt, bestimmt. Über die Heliumpyknometrie ist es außerdem möglich, die Rein- oder Feststoffdichte zu bestimmen. Dazu ist es erforderlich, die Probe aufzumahlen, sodass offene und geschlossene Porosität entfernt wird. ^[213]

In dieser Arbeit wurde ein Heliumpyknometer AccuPyc 1330 (Micrometrics GmbH, Unterschleißheim, Deutschland) zur Bestimmung der Rohdichte von polymerabgeleiteten Proben verwendet. Dazu wurden die entsprechenden Proben entweder durch Mörsern oder durch Mahlen in einer Kugelmühle (RETSCH GmbH; Haan; Deutschland) mit Hilfe von Si₃N₄-Mahlkugeln zerkleinert. Die Rohdichte der jeweiligen Probe wurde über das als Mittelwert von fünf Messungen ermittelte Volumen und die jeweilige Masse ermittelt.

Mit der Pyknometrie ist außerdem die Bestimmung der Gesamtporosität von Bulk-Proben, bei denen die äußeren Abmaße geometrisch unbestimmbar sind, möglich. Dafür wird als Messmedium ein pulverförmiger Feststoff verwendet, dessen Partikel so groß sind, dass sie nicht in die offenen Poren des Werkstückes eindringen können. Durch Analyse des Volumenzuwachses durch die hinzugefügte Probe kann das äußere Volumen bestimmt werden. ^[214]

Zur Bestimmung der Rohdichte ausgewählter Proben, insbesondere der polymerabgeleiteten, planaren Keramik-Substrate, wurde ein Sandpyknometer der Firma Micrometrics (GeoPyc® 1360, Micrometrics GmbH, Aachen, Deutschland) verwendet, das nach dem Feststoffverdrängungsverfahren mit dem Messmedium DryFlo® (Micrometrics GmbH) arbeitet. Dazu wurden die Proben in kleine Stücke zerteilt, sodass sie in das Probengefäß mit einem Durchmesser von 10 mm eingefügt werden konnten. Anschließend wurde das Gefäß mit DryFlo® aufgefüllt und durch einen Druckstempel mit einer Kraft von 28 N unter Dreh- und Rüttelbewegungen verdichtet. Durch Vergleich der Stempelposition nach der Verdichtung mit der bei einer ohne Probe durchgeführten Leermessung wird über den bekannten Durchmesser des Probengefäßes das Probenvolumen und über die Probenmasse dessen Gesamtporosität ermittelt. Die Volumina wurden jeweils als Durchschnitt aus drei Verdichtungszyklen angegeben.

4.2.3. Analyse der Oberflächeneigenschaften

Rauheit und Oberflächenenergie eines festen Substrates bestimmen als Oberflächeneigenschaften maßgeblich dessen Benetzung mit einem fluiden Medium. ^[196]

Beide Größen wurden dem Ziel der Arbeit entsprechend über weite Bereiche variiert und mittels unterschiedlicher Charakterisierungsverfahren erfasst.

4.2.3.1. Benetzbarkeit, Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Die Benetzbarkeit ist ein wichtiger Parameter einer Werkstoffoberfläche, die dessen Anwendungsmöglichkeiten bestimmt und begrenzt. Sie beschreibt den Grad der Benetzung einer festen Oberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen, der durch intermolekulare Wechselwirkungen gesteuert wird. Die Bestimmung des statischen Kontaktwinkels θ ist eine übliche Methode zur Ermittlung der Benetzbarkeit. Der statische Kontaktwinkel ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase an dem Dreiphasenkontaktpunkt. ^[215] Die Gleichgewichtsverhältnisse (siehe Abbildung 10) werden durch die *Young-Gleichung* (Gl. 48)

$$\gamma_{lg} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{Gl. 48}$$

beschrieben, dabei ist γ_{sl} die Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen und der festen Phase, γ_{lg} die Oberflächenspannung zwischen flüssiger Phase und Gasphase und γ_{sg} die Oberflächenenergie der festen Phase in Kontakt mit der Gasphase. Der Benetzungswinkel θ ist ein Maß für die Benetzbarkeit von Feststoffoberflächen, die in mehrere Bereiche eingeteilt werden kann. So zeigt die Spreitung des Tropfens ($\theta=0^\circ$) eine vollständige Benetzung an; bei $\theta=180^\circ$ liegt eine vollständige Nichtbenetzung vor. Es ist zu beachten, dass der Fall einer vollständigen Nichtbenetzung bei $\theta=180^\circ$ in der Praxis nicht auftritt, da immer eine geringe Adhäsion wirkt. Bei Kontaktwinkeln von $>90^\circ$ liegt eine ausgeprägte Benetzung, bei Werten $<90^\circ$ eine unvollständige Benetzung vor. ^[205, 216] Im Allgemeinen bedeutet ein kleiner Kontaktwinkel, einen Anstieg der Intensität der flüssig-fest Wechselwirkungen im Vergleich zu einem großen Kontaktwinkel. ^[217]

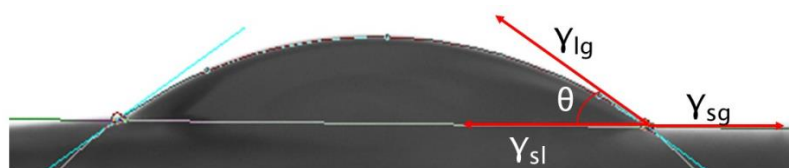


Abbildung 10 Schematische Darstellung eines Benetzungsvorganges an einer Feststoffoberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen mit eingezeichneten Grenz- und Oberflächenspannungen, nach ^[205].

Die Grenzflächenenergie lässt sich nach Fowkes ^[218, 219] in verschiedene Komponenten, die auf unterschiedliche Typen von zwischenmolekularen Kräften beruhen, aufteilen. So lässt sich die Oberflächenenergie γ als Summe der Teilkräfte wie zum Beispiel die dispersive Oberflächenspannung γ^d oder die Oberflächenspannung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen γ^p oder Dipol-Dipol Wechselwirkungen γ^{di} , darstellen:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{di} + \dots \quad \text{Gl. 49}$$

Oft wird die Oberflächenspannung als Summe aus dispersivem γ^d und nicht dispersivem Anteil γ^n zusammengefasst:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n. \quad \text{Gl. 50}$$

Für fest (Index: s)-flüssig (Index: l) Systeme ergibt sich aus geometrischen Überlegungen folgender Zusammenhang:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2}, \quad \text{Gl. 51}$$

der durch Kombination mit der *Young*-Gleichung (Gl. 48) zu folgendem Ausdruck (Gl. 52) führt: ^[205, 216]

$$\gamma_l \cos\theta = -\gamma_l + 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2}. \quad \text{Gl. 52}$$

Über die experimentelle Bestimmung der Kontaktwinkel mit verschiedenen Testflüssigkeiten mit bekanntem γ_{lg}^d und γ_{lg}^p lässt sich die Oberflächenspannung von Feststoffen bestimmen. Die sogenannte *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble*-Methode (OWRK) geht davon aus, dass die Oberflächenenergie von Feststoffen γ_{sg} und die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten γ_{lg} nach Gl. 53 jeweils aus einem dispersiven Anteil (Index: d) und polarem Wasserstoffbückenbindungsanteil (Index: p) zusammengesetzt ist:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sg}^d + \gamma_{sg}^p \quad \text{Gl. 53}$$

$$\gamma_{lg} = \gamma_{lg}^d + \gamma_{lg}^p. \quad \text{Gl. 54}$$

Unter der Annahme, dass der polare und der Dipol-Dipol-Anteil jeweils einen geometrischen Mittelwert besitzen, ergibt sich für die fest-flüssig Grenzflächenspannung γ_{sl} folgender Ausdruck:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{lg}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \cdot \gamma_{lg}^p}. \quad \text{Gl. 55}$$

Wird diese Gleichung mit der *Young-Dupre*-Gleichung (Gl. 56), die die Adhäsionsarbeit zwischen einer Flüssigkeit und einer Feststoffoberfläche W_{sl}^{ad} in Abhängigkeit von γ_{lg} und θ beschreibt, kombiniert, ergibt sich die OWRK-Gleichung (Gl. 57). ^[217]

$$W_{sl}^{ad} = \gamma_{lg}(1 + \cos\theta) \quad \text{Gl. 56}$$

$$\gamma_{lg}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{lg}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \cdot \gamma_{lg}^p} \quad \text{Gl. 57}$$

Für die experimentelle Ermittlung von γ_{sg} wird der Term so umgeformt, dass sich die Form einer Geradengleichung vom Typ $y=mx+b$ ergibt:

$$\frac{\gamma_{lg}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\gamma_{sg}^d} \quad \text{Gl. 58}$$

Über eine Auftragung von $\frac{\gamma_{lg}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\gamma_{sg}^p}$ über $\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$ ergibt sich γ_{sg}^p aus der Steigung $m = \sqrt{\gamma_{sg}^p}$ und γ_{sg}^d aus dem y-Achsen-Schnittpunkt $b = \sqrt{\gamma_{sg}^d}$, wenn die Messpunkte über eine lineare Regression gefittet werden. [204]

Die Messung der Kontaktwinkel erfolgte auf verschiedenen planaren, polymerabgeleiteten oder keramischen Substraten oder auch auf beschichteten keramischen Substraten in Anlehnung an DIN 55660-2:2011 [220]. Vor der Messung wurden die Substrate mit einem organischen Lösungsmittel (Ethanol) gereinigt. Als Testflüssigkeiten wurden Wasser oder Diiodmethan (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Zur Applikation und anschließender Messung der Flüssigkeitstropfen wurde ein optisches Kontaktwinkel- und Tropfenkonturenanalysegerät (OCA20, DataPhysics Instruments GmbH) und die dazugehörige Software SCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH) eingesetzt. Die Bestimmung des statischen Kontaktwinkels wurde nach der Methode des liegenden Tropfens (*sessile drop*) durchgeführt. Die Applikation der Testflüssigkeiten erfolgte über die Dosiervorrichtung aus einer Spritze in einem definierten Volumen. Wie in der DIN 55660 vorgeschlagen, wurde, wenn hier nicht anders angegeben, Diiodmethan mit einem Volumen von 2 μl und Wasser mit einem Volumen von 4 μl aufgetragen. Nachdem der Tropfen appliziert wurde, wurde die Basislinie innerhalb der Kameraaufnahme automatisch oder manuell festgelegt. Nach der Ermittlung des Tropfenprofils durch die Software wurde über diese der Kontaktwinkel bestimmt. Dabei standen mehrere mathematische Methoden zur Auswahl. In den überwiegenden Fällen wurde die *Young-Laplace*-Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels eingesetzt. Annahme dieser Methode ist, dass die Schwerkraft die einzig wirkende äußere Kraft ist und sie in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit den Tropfen achsensymmetrisch verformt. Durch softwareseitige Anpassung der Grenzflächenspannung und iteratives Lösen der *Young-Laplace*-Gleichung (Gl. 42) wird das theoretische an das experimentell bestimmte Tropfenprofil mit dem geringsten Anpassungsfehler angepasst. [217] Bei sehr flachen oder nicht achsensymmetrischen Tropfen war die Tropfenkonturbestimmung mit der *Young-Laplace*-Methode oft nicht korrekt möglich. In diesen Fällen wurde die Ellipsen-Methode, die den Tropfen als Teil einer Ellipse anpasst, verwendet. Im Anschluss wurde über die OWRK-Methode die Oberflächenenergie inklusive des polaren und dispersen Anteils bestimmt.

Die Eigenschaften des Wassers und des Diiodmethans, die als Prüfflüssigkeiten verwendet wurden, sind in der SCA 20-Software hinterlegt und in folgender Tabelle 8 dargestellt:

Tabelle 8 Oberflächenspannung der zur Messung des Kontaktwinkels und Bestimmung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate eingesetzte Prüfflüssigkeiten.

Prüfflüssigkeit	γ_{lg}^* [mN m ⁻¹]	γ_{lg}^d [mN m ⁻¹]	γ_{lg}^p [mN m ⁻¹]
Wasser	72,3	18,7	53,6
Diodmethan	50,8	49,5	1,3

* Die Stoffwerte wurden der in der Software SCA 20 hinterlegten Datenbank entnommen.

Zur Messung des Kontaktwinkels auf gebogenen Oberflächen wurden entweder konkave oder konvexe Substrate aus Al₂O₃ (Herstellung siehe Kapitel 3.1) verwendet. Die Substrate wurden vor der Messung in Aceton gereinigt und nach der Trocknung mit einem Gasbrenner abgeflammt, um oberflächlich anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Um vergleichbare Bedingungen zu erreichen, wurden alle Substrate nach dem Abflammen für 36 h in einem Exsikkator über einer gesättigten NaCl-Lösung gelagert. Die Messung der Kontaktwinkel auf den konvexen Oberflächen konnte direkt mit der OCA20 durchgeführt werden. Die Anpassung der gebogenen Basislinie und der Tropfenkontur innerhalb der Kameraaufnahme erfolgten manuell. Die Bestimmung der Kontaktwinkel auf den konkaven Substraten konnten nicht direkt innerhalb der OCA20 durchgeführt werden, da die Seiten der Substrate den Tropfen verdeckten und dieser so nicht mit der seitlich angeordneten Kamera erfasst werden konnte. Deshalb wurden die Kontaktwinkel von den konkaven Proben mit Hilfe von μ -CT-Messungen bestimmt. Dazu wurden die Tropfen mit einer Mikroliter-Spritze auf das Substrat, das im Probenraum des μ -CT fixiert war, manuell appliziert und anschließend eine Durchstrahlungsaufnahme angefertigt. Dieses wurde in die SCA 20-Software geladen und daran anschließend der Kontaktwinkel nach einer manuellen Festlegung der Basislinie und Tropfenkontur bestimmt. Die Bestimmung der Biegeradien der Substrate erfolgte an den Durchstrahlungsaufnahmen mit der Software LibreCAD.

4.2.3.2. Kontaktwinkelmessungen auf konkaven und konvexen Oberflächen

Im Falle der Keramiksäume stellen die Kontaktwinkel auf deren Stegen einen wichtigen Aspekt dar. Bei Messungen auf konkaven bzw. konvexen Oberflächen werden unterschieden: der scheinbare θ_s und der intrinsische Kontaktwinkel θ_0 . Der scheinbare Kontaktwinkel entspricht dabei, wie in Abbildung 11 zu sehen, dem Kontaktwinkel bezüglich einer horizontalen Ebene durch die Kontaktfläche Gas-Flüssigkeit-Feststoff. Der intrinsische Kontaktwinkel ist der Kontaktwinkel, der als Basislinie die Tangente durch die Drei-Phasengrenze an der Substratoberfläche nutzt. Der voranschreitende intrinsische Kontaktwinkel θ_0 entspricht nach Ref. [221, 222] dem Kontaktwinkel der gleichen Flüssigkeit auf einer waagerechten, planaren Oberfläche des gleichen Werkstoffs θ'_0 . Aufgrund der Krümmung des Substrates ist θ_s bei konvexen Oberflächen größer als θ_0 .

In der Literatur wurden mehrere Modelle entwickelt, mit denen der intrinsische Kontaktwinkel auf gebogenen Oberflächen anhand verschiedener geometrischer Kenngrößen der Oberfläche bzw. des applizierten Tropfens ableitbar ist, da die Erfassung des Kontaktpunktes Gas-Flüssigkeit-Feststoff zur direkten Kontaktwinkelbestimmung bei komplexeren Geometrien oft nicht möglich ist.

Der scheinbare Kontaktwinkel ist nach Extrand und Moon ^[221] nach Gl. 59 abhängig vom Krümmungsradius der Kugeloberfläche R , θ_s sowie a . Dabei ist a die halbe Länge des Sehnenabschnittes, der die Kontaktlinie Gas-Flüssigkeit-Feststoff schneidet und orthogonal durch die Vertikalachse der Kugel verläuft. In einer anderen Studie ^[222] wurde eine geometrische Abhängigkeit des scheinbaren Kontaktwinkels von dem Tropfenradius r_T , θ_s und R hergeleitet (Gl. 60).

$$\theta_0 = \theta_s - \sin^{-1}(a/R) \quad \text{Gl. 59}$$

$$\theta_s = \tan^{-1}\left(\frac{\sin(\theta_0)}{\cos(\theta_0) - r_T/R}\right) \quad \text{Gl. 60}$$

Da zahlreiche der benötigten Variablen der vorgestellten geometrischen Modelle experimentell schwierig bis unbestimmbar sind, entwickelten Wu et al. ^[223] einen Zusammenhang, der die Abhängigkeit von θ'_0 , V_L (Tropfenvolumen) und dem Krümmungsradius R des Substrates auf Grundlage geometrischer Überlegungen beschreibt:

$$\frac{V_L}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{\sin^3 \theta^*}{\sin^3 \theta_s} f(\theta_s) + n \cdot f(\theta^*) \quad \text{mit } f(x) = (2 - 3 \cos x + \cos^3 x)/4. \quad \text{Gl. 61}$$

Dabei gilt für konvexe Oberflächen: $\theta^* = \theta_s - \theta_0$, $n = -1$ und für konkave Oberflächen: $\theta^* = \theta_0 - \theta_s$, $n = 1$.

Bei Variationen der Tropfenvolumina sollte das kritische Tropfenvolumen V_{krit} berücksichtigt werden. Wenn $V_L > V_{krit}$ muss die Gravitationskraft g berücksichtigt werden, da die Tropfen dann von der Kugelform abweichen. Das kritische Tropfenvolumen ist dabei abhängig von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit sowie vom intrinsischen Kontaktwinkel auf der jeweiligen Oberfläche ^[224]:

$$V_{krit,i} = \frac{1}{48} \pi \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{3/2} \tan \frac{\theta_0}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta_0}{2}\right) \left(\left(1 + 8 \frac{\sin^2 \theta_0}{1 - \cos \theta_0}\right)^{1/2} - 1\right)^3. \quad \text{Gl. 62}$$

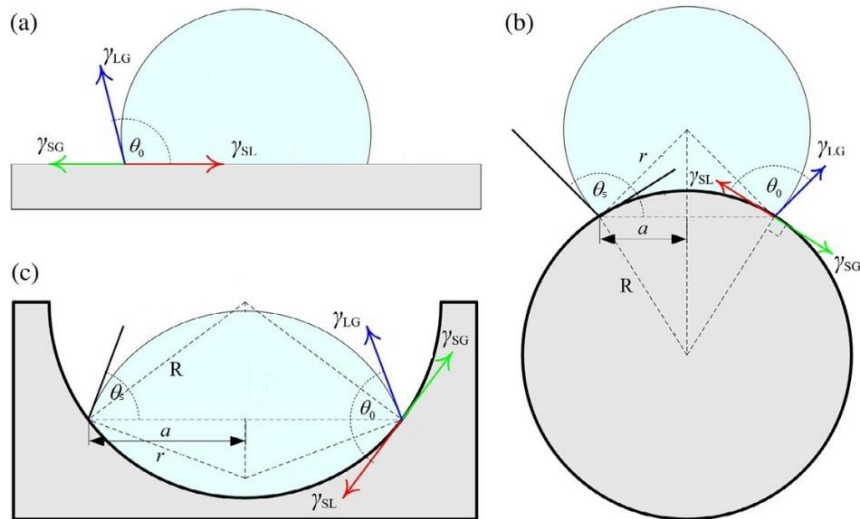


Abbildung 11 Schematische Darstellung von Flüssigkeitstropfen auf einer (a) planaren, (b) konvexen und (c) konkaven Oberfläche, bearbeitet nach [223].

4.2.3.3. Rauheit, Einfluss auf Kontaktwinkel

Die Rauheit ist eine wichtige Größe, die die Benetzbarkeit von Oberflächen mitbestimmt. [205] Sie dient der Beschreibung des Profils von Werkstoffoberflächen. Dabei werden verschiedene Arten von Oberflächen unterschieden. Die wirkliche Oberfläche ist dabei die Grenzfläche, die ein Objekt von seiner Umgebung trennt. Dabei werden die Ist-Oberfläche, die durch Messverfahren erfassbar ist, und die geometrische Oberfläche, die die Oberfläche ohne Rauheit repräsentiert, unterschieden. Die Rauheit ist nach DIN EN ISO 4288 [225] eine Gestaltabweichung der geometrischen Oberfläche, zu dessen Qualifizierung Rauheitskenngrößen herangezogen werden, siehe Abbildung 12. R_z ist der senkrechte Abstand zwischen dem höchsten und tiefsten Punkt des gemessenen Profilelements und ein Maß für die Streubreite. Angegeben wird R_z in der Regel als arithmetisches Mittel aus 5 Einzelmessstrecken. Die Gesamthöhe des Profils R_t stellt die Summe der Absolutbeträge zwischen dem höchsten und tiefsten Messpunkt innerhalb der gesamten Messstrecke, die sich aus mehreren Einzelmessstrecken zusammensetzt, da. Die gebräuchlichste Rauheitskenngröße ist R_a , die die mittlere arithmetische Abweichung der Rauheitsordinatenwerte von der Mittellinie innerhalb einer Einzelmessstrecke darstellt. [226]

Die Rauheit von Oberflächen beeinflusst bekanntermaßen die experimentell bestimmten Kontaktwinkel und damit das Benetzungsverhalten. Jedoch ist noch nicht bekannt, ab welchem Grad an Glätte die Oberflächentopographie den Kontaktwinkel nicht mehr beeinflusst. [205] Deshalb ist eine Messung und Angabe der Rauheitswerte parallel zu den Kontaktwinkel-Daten wichtig.

Für die Benetzung werden bei rauen Oberflächen zwei Grenzfälle unterschieden: der sogenannte *Wenzel*- und der *Cassie-Baxter*-Typ. Im Fall des *Wenzel*-Typs benetzt die Flüssigkeit jeden Teil der rauen Oberfläche; beim *Cassie-Baxter*-Typ hingegen wird innerhalb der Rauheit Luft eingeschlossen und die Flüssigkeit kann so die Oberfläche nicht vollständig benetzen. [217]

Generell wird durch Einbringen einer Rauheit die Benetzung einer hydrophilen Oberfläche durch Wasser verbessert, sodass dadurch Superhydrophilie mit $\theta < 10^\circ$ resultieren kann. Im Falle von hydrophoben oder moderat hydrophilen Oberflächen wird die Benetzung durch erhöhte Rauheit verringert. [217] Busscher et al. [227] zeigten auf Polymeren, die auf glatten Oberflächen Kontaktwinkel von über 86° zeigen, dass beim gleichen Polymer die Kontaktwinkel durch zusätzliche Rauheit vergrößert werden. Bei Kontaktwinkeln zwischen 60° und 86° auf glatten Oberflächen führte die Einbringung einer Rauheit zu keiner Veränderung der Kontaktwinkel. Bei glatten Oberflächen mit Kontaktwinkeln $< 60^\circ$ verringert eine zusätzliche Rauheit die Kontaktwinkel. Bei Rauheitswerten von $R_a < 0,1 \mu\text{m}$ stellten sie keinen Einfluss der Rauheit auf die gemessenen Kontaktwinkel mehr fest.

Dieser Zusammenhang wurde von Wenzel [228] mit der folgenden Gleichung für den Wenzel-Benetzungstyp beschrieben, wobei θ_{smooth} der Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche und θ_W der Kontaktwinkel auf der rauen Wenzel-Oberfläche ist. r ist ein Maß für die Rauheit und repräsentiert das Verhältnis der wirklichen zur geometrischen, projizierten Oberfläche und ist für glatte Oberflächen $r=1$ und bei rauen Oberflächen wird $r > 1$. [217, 229] Es gilt:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_{smooth}. \quad \text{Gl. 63}$$

Im Falle des Cassie-Baxter-Typs wird Gl. 63 um die zwischen der Werkstoffoberfläche und dem Tropfen eingeschlossene Luft erweitert, da der scheinbare Kontaktwinkel der Tropfen nur zu einem gewissen Anteil (f_{sl}) auf der Feststoffoberfläche R_f aufliegt und energetisch von beiden Kontaktflächen (Luft und Feststoff) abhängt. Somit ergibt sich für den Kontaktwinkel θ_{CB} beim Cassie-Baxter-Typ folgender Zusammenhang: [217, 229]

$$\cos \theta_{CB} = R_f f_{sl} \cos \theta_{smooth} - 1 + f_{sl}. \quad \text{Gl. 64}$$

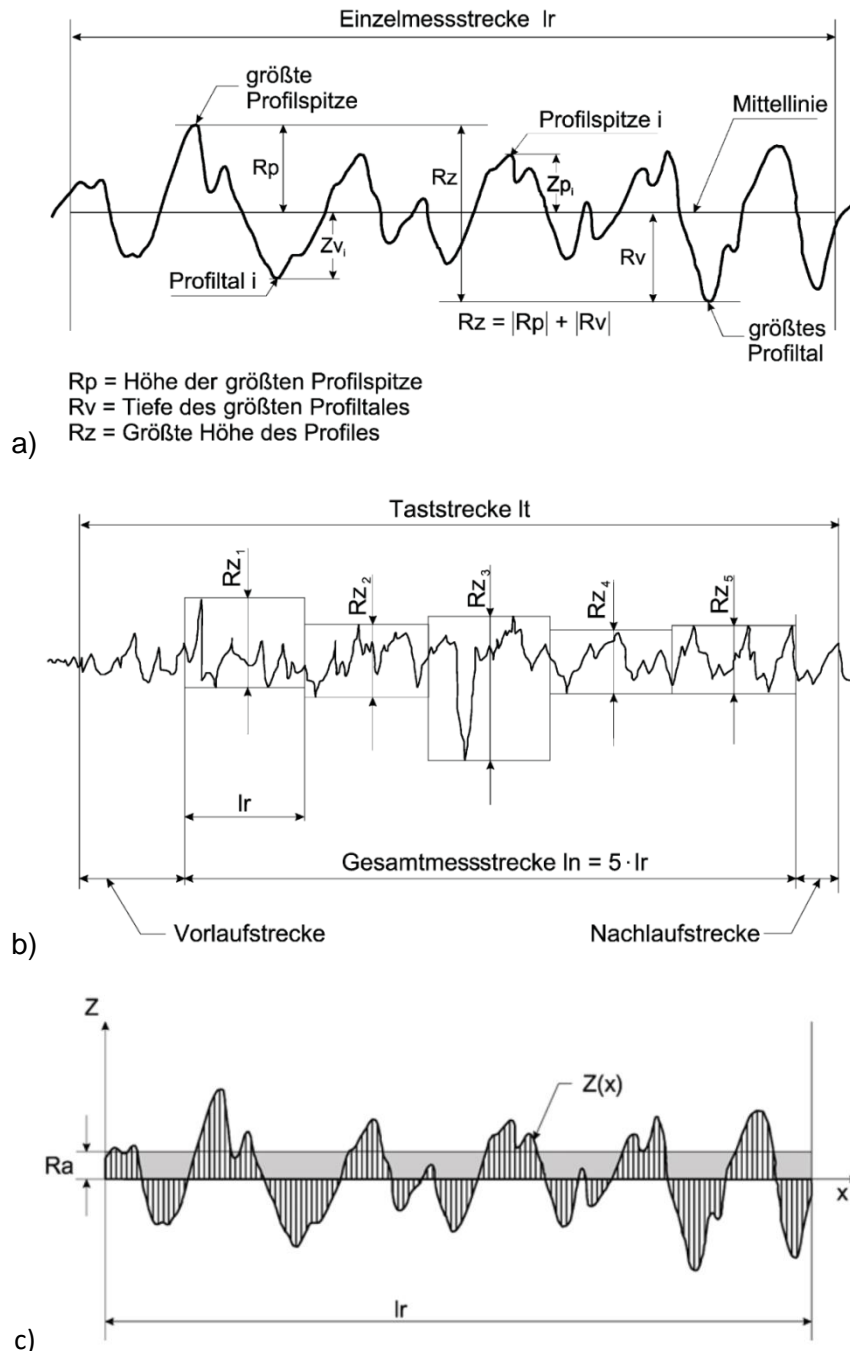


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Rauheitskennwerte: a) Größte Höhe des Rauheitsprofils R_z ; b) R_z als arithmetisches Mittel von fünf Einzelmessstrecken; c) R_a als arithmetischer Mittelwert. ^[226]

Der Effekt der Hydrophobierung durch Einbringen von Rauheit ist unter dem Begriff Lotusblatt-Effekt bekannt. Der Lotus-Effekt beschreibt nichtadhäsive Oberflächen, die superhydrophob sind und eine geringe Kontaktwinkelhysterese aufweisen, sodass Wassertropfen leicht von solchen Oberflächen ablaufen. Sie weisen eine geringe Adhäsion gegenüber flüssigen Medien auf. Es gibt jedoch auch den Effekt, dass die Oberflächen sehr hohe Kontaktwinkel mit einer Flüssigkeit zeigen, also superhydrophob sind, und gleichzeitig eine starke Adhäsion zu Wassertropfen bei großer Kontaktwinkelhysterese besitzen. Dieser Effekt wird auch als Rosenblatt-Effekt

bezeichnet. Beide Effekte beruhen auf einem unterschiedlichen Benetzungstyp aufgrund einer bestimmten Oberflächenstruktur mit einer multiskalaren Rauheit (Nano- und Mikrostruktur). Beim Lotus-Effekt ist sowohl in der Nanostruktur als auch in der Mikrostruktur Luft eingeschlossen. Beim Rosenblatt-Effekt ist nur die Nanostruktur mit Luft gefüllt, die Mikrostruktur wird durch das Wasser gefüllt. Die Infiltration der Flüssigkeit in die Mikrostruktur sorgt für die hohe Adhäsion zwischen der festen und flüssigen Phase. Im Vergleich dazu werden im *Wenzel*-Typ beide Phasen und beim *Cassie*-Typ nur die Mikrostruktur mit Wasser infiltriert. ^[229]

Die Bewertung der Rauheit verschiedener keramischer, präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Substrate oder Schichten erfolgte im Rahmen dieser Arbeit einerseits optisch über mikroskopische Aufnahmen und quantitativ über das Tastschnittverfahren. Das Tastschnittverfahren ist ein mechanisches Profillinienverfahren, das einen harten Tastfühler, der an einer leicht biegsamen Messzunge befestigt ist und auf der Messoberfläche aufliegt, über das Material bewegt. Durch Detektion der Durchbiegung der Messzunge kann so das Profil der Oberfläche gemessen und daraus die Rauheitskennwerte bestimmt werden. ^[226] Hier wurde das Tastschnittgerät Form Talysurf 120 (Ametek GmbH, Weiterstadt, Deutschland) mit einem Diamantkopf mit Spitzenradius von 2 µm eingesetzt. Die Messung erfolgte nach DIN EN ISO 4288 ^[225] entlang einer Messstrecke von 4 mm.

Vergleichend zu den Rauheitsmessungen wurden einige keramische Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop (Dimension® Icon®, Veeco New York, USA) analysiert, das Messungen mit deutlich größerer Auflösung jedoch in einem kleineren Messbereich ermöglicht.

4.2.3.4. Messung der Schichtdicke

Zur Bewertung des Beschichtungsprozesses der keramischen Schäume mit den verschiedenen präkeramischen Systemen und zur Analyse der Schichten auf den keramischen Substraten ist die Messung der Schichtdicke notwendig.

Für die Messung der Schichtdicke auf den keramischen Flachträgern und auf den keramischen Schäumen wurden verschiedene Verfahren eingesetzt. Die Schichtdickenmessung auf den keramischen ebenen Substraten erfolgte optisch über das REM (XL30 ESEM-FEG, FEI) an Querschliffen, die von den vernetzten und pyrolysierten Proben angefertigt wurden. Ergänzend wurde ein Tastschnittgerät (Form Talysurf 120, Ametek GmbH) und ein Streifenprojektionsgerät (Micro CAD compact, GF Messtechnik GmbH, Berlin, Deutschland) genutzt.

Das Streifenmessverfahren dient zur Erfassung der Topometrie einer Oberfläche. Dabei wird die zu vermessende Oberfläche mit Streifenmustern mit unterschiedlichen Gitterperioden beleuchtet. Die Form dieser Streifen wird durch die Oberflächenstruktur verändert und das verformte Streifenmuster wird mit einer CCD-Kamera erfasst. Durch den Vergleich mit einem Referenzmuster errechnet das Messsystem die 3D-Koordinaten der Oberfläche. ^[226] Da mit dieser Methode nur oberflächliche Profile darstellbar sind, wurde zum Erfassen der Schichtdicke der präkeramischen Schlicker auf den keramischen, planaren Substraten vor dem Beschichtungsprozess je eine Hälfte der unterschiedlichen Substrate mit einem Klebefilm abgeklebt. Nach dem Vernetzen wurde der Klebefilm wieder entfernt und die Schichtdicke nach Temperaturbehandlung über den Versatz

zwischen Substrat- und Schichtoberfläche an der durch den Klebefilm entstandenen Kante gemessen. Im Vergleich dazu wurde die Schichtdicke ebenfalls über die so entstandene Kante mit dem Tastschnittgerät Form Talysurf 120 ermittelt.

Die Dicke der Schichten, die mit den präkeramischen Schlickern auf die keramischen Schäume aufgetragen wurden, wurde über die Auswertung von μ -CT-Messungen ermittelt. Dabei wurde die aufgetragene Schichtdicke über Ausmessen der Schnittbilder der 3D-Rekonstruktionen und über Berechnung von Stegdickenverteilungen einzelner Schaumstege bestimmt.

Zur optischen Beurteilung der Schicht- und Oberflächenqualität und der Rauheit wurden mikroskopische Aufnahmen mit einem digitalen Auflichtmikroskop (VHX-500F, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Ilseburg, Deutschland) angefertigt.

4.2.4. Analyse funktioneller Gruppen mittels Raman-Spektroskopie

Im Verlauf der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung während der Pyrolyse präkeramischer Polymere laufen verschiedene Umordnungsprozesse ab. Dabei werden unter anderem vorher gebundene, organische Gruppen abgespalten und sich die Polymere mit steigender Temperatur zu einer amorphen, kovalenten Keramik umwandeln (siehe Kapitel 2.3.2). Die dabei ablaufenden Reaktionen können zur Verfolgung des Pyrolyseprozesses über verschiedene Analysemethoden wie der Raman-Spektroskopie untersucht werden. ^[12]

Die Raman-Spektroskopie wird bezüglich der Untersuchung präkeramischer Polymere hauptsächlich zur Analyse der Struktur des freien Kohlenstoffs, der sich während der Pyrolyse in der Keramik bildet, genutzt. ^[11, 136] Über die Auswertung der Raman-Spektren kann außerdem die chemische Zusammensetzung bezüglich der enthaltenen organischen Gruppen identifiziert werden. ^[230]

Die Raman-Spektroskopie nutzt monochromatische Lichtstrahlung meist im sichtbaren Bereich, die mit einem Laser erzeugt wird. Der Raman-Effekt beschreibt die unelastische Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie. Dieser Vorgang ist ein zwei-Photonen-Prozess. Dabei wird das eingestrahlte Photon durch Anregung der Elektronen der Moleküle zunächst aus dem Grundzustand in ein angeregtes virtuelles Level absorbiert. Diese „Störung“ oder Polarisation der Elektronen einer kovalenten Bindung induziert ein Dipolmoment. Die aus der Summe der induzierten Dipole resultierende makroskopische Polarisation bildet ein zweites elektrisches Feld, das Energie in Form eines sekundären Photons freigibt. Dabei gibt es drei verschiedene mögliche Energiestufen: die Stokes-, die Rayleigh- und Anti-Stokes-Übergänge. Bei der elastischen Rayleigh-Streuung wird die gleiche Energie, also elektromagnetische Strahlung der gleichen Wellenlänge, wieder abgegeben, da dabei die Elektronen nach der Anregung in den virtuellen angeregten Zustand wieder in ihren ursprünglichen Schwingungsgrundzustand zurückkehren. Werden durch das eingestrahlte Licht Schwingungsanregungen erzeugt oder vernichtet, hat das abgestrahlte Licht eine andere Wellenlänge bzw. Energie als das eingestrahlte. Strahlung mit geringerer Energie (Stokes-Strahlung) wird abgegeben, wenn das Elektron beim Zurückkehren aus dem virtuellen Zustand nicht wieder in den Ausgangsgrundzustand übergeht, sondern in einem angeregten Schwingungszustand verbleibt. Die Anti-Stokes-Strahlung resultiert, wenn die Elektronen nach der Anregung von einem angeregten Schwingungszustand in den Grundzustand zurückkehren. In einem Raman-Spektrum wird die Intensität des

gestreuten Lichts gegen die Raman-Verschiebung aufgetragen. Um in einem solchen Spektrum sichtbar zu sein, muss sich die entsprechende molekulare Polarisierbarkeit ändern und die Streuintensität wird durch den Grad der Polarisierbarkeit bestimmt. So wird ein charakteristisches Raman-Spektrum erhalten, das es ermöglicht bestimmte Bindungen bzw. Bindungsgruppen zu identifizieren. [231, 232]

Für die Analyse der Proben wurde ein konfokales Raman-Mikroskop (alpha 300 R, WITec, Ulm, Deutschland) mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm und der Mess-Software „WITec Control“ und Auswerte-Software „WITec Projekt 2.08“ verwendet. Es wurden verschiedene präkeramische bzw. polymerabgeleitete Proben (planare Substrate, Schäume) in Abhängigkeit von ihrer Pyrolysetemperatur untersucht, um den Pyrolyseverlauf in diesem Punkt nachvollziehen zu können. Außerdem wurden Raman-Spektren der Einzelkomponenten der präkeramischen Schlicker aufgenommen, um die Raman-Schwingungen den jeweiligen Bindungen zuordnen zu können.

4.2.5. Analyse des Massenverlustes mittels thermischer Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TG) ist ein Verfahren zur Bestimmung der Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur (oder der Zeit). [233] Sie wurde unter anderem dazu genutzt, den Pyrolyseverlauf der präkeramischen Proben nachzuzeichnen, da diese je nach chemischer Zusammensetzung und Struktur aufgrund der Spaltung bestimmter Bindungen spezifische Masseverluste in bestimmten Temperaturbereichen zeigen (siehe auch Kapitel 2.3.2). [118, 134] Zur Beurteilung von vernetzungs- und pyrolysebegleitenden Massenänderungen wurde in dieser Arbeit ein simultanes Thermoanalysegerät (STA 449F3 Jupiter®, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) verwendet. Das Messsystem zeichnet neben der Massenänderung ein Differenzkalorimetrie-(DSC-)Signal mittels eines Wärmefluss-DSC-Sensors auf, über das die Reaktionsenergien oder –wärmern detektiert werden können, die bei einer exothermen bzw. endothermen Reaktion entstehen. Dazu wird der Temperaturunterschied zu einer Referenzprobe, die sich neben der zu messenden Probe befindet und somit demselben Temperaturprogramm unterworfen ist, aufgezeichnet. [233] Die Messungen wurden in unterschiedlichen Gasatmosphären (synthetische Luft, Argon, Stickstoff) mit einer Durchflussrate von 50 ml min⁻¹ und einer Heizrate von 10 K min⁻¹ durchgeführt. Zur Analyse der Zersetzung der PU-Template und der eingesetzten PE-Füllstoffe wurden von diesen Polymeren auch thermoanalytische Messungen in Luft angefertigt. Zur besseren Darstellung der Massenverlustrate wird zusätzlich zu den TG-Signalen das differentielle thermogravimetrische (DTG-)Signal dargestellt.

4.2.6. Analyse der mechanischen Eigenschaften

Bei Schaumstrukturen sind die mechanischen Eigenschaften von dessen Struktur und dem Werkstoff, aus dem die Schäume aufgebaut sind, abhängig. Die wichtigsten Strukturparameter bezüglich der mechanischen Eigenschaften sind die relative Dichte, der Grad an Offen- bzw. Geschlossenporigkeit der Zellen sowie dessen Anisotropieverhältnis. Die mechanischen Eigenschaften zellulärer Werkstoffe wurden von Ashby et al. und Gibson [234, 235] für unterschiedliche Werkstoffe (Polymere, Metalle, Keramiken und Gläser) und unterschiedliche Strukturen (Honeycombs, offen- und geschlossporige Schäume) mathematisch beschrieben. Sie entwickelten Modelle, die die Abhängigkeit mechanischer, aber auch elektrischer Eigenschaften, beschreiben.

Unter Druckbelastung zeigen Schäume ein spezifisches Verhalten. So können die Spannungs-Dehnungs-Kurven generell in drei Bereiche unterteilt werden. Im ersten Bereich bei geringen Spannungen und Dehnungen (bei Keramiken typischerweise <5%) zeigen sie linear-elastisches Verhalten, das durch Biegung gekennzeichnet ist. Der anschließende Bereich ist die Plateau-Region, die durch Versagen der Zellen gekennzeichnet ist. Keramische Schäume sind spröde und zeichnen sich durch Sprödbbruchverhalten aus. Eine aufgebrachte Kraft bringt Biegemomente auf die Stege auf. Überschreitet die Biegespannung auf der Stegoberfläche dessen Biegefestigkeit, kommt es zum Versagen des Werkstoffs. Bei weiterer Erhöhung der Spannung schließt sich die Verdichtung an. ^[234]

Die Abhängigkeit der Druckfestigkeit σ_{cr} von der relativen Dichte wird im Falle von offenporigen, spröden keramischen Schäumen über folgende Gl. 65 beschrieben:

$$\frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{fs}} = C_6 \rho_{rel}^n. \quad \text{Gl. 65}$$

Dabei ist σ_{fs} die Biegefestigkeit des Stegmaterials und C_6 eine Geometrie konstante.

Dieses *Gibson-Ashby-Modell* ^[234, 235] nutzt als vereinfachte Schaumstruktur kubische Einheitszellen mit quadratischen Stegen.

Die Geometrie konstante C_6 ist abhängig von der Form der Einheitszelle. Nach Gibson und Ashby ^[235] beträgt sie 0,2. In der Literatur wird C_6 auch mit höheren Werten von 0,65 ^[233, 236] oder auch mit geringeren Werten von 0,16 ^[237] beschrieben.

Der Exponent n beschreibt die Stärke der Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der relativen Dichte und ist abhängig von der Biegeverformung der Stege und ihrem Bruchverhalten. ^[237] n ist demnach für spröde offenporige Schäume mit einem Wert von 1,5 behaftet. Dieser Wert gilt unter Annahme katastrophalen Versagens der Schaumzellen. ^[235] Schäumen, bei denen sich unter Druckbelastung die versagenden Stege in einem Bereich häufen („Schadensakkumulationsprozess“) sind Werte für n von etwa 3 bestimmt worden. ^[237, 238]

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgten die Darstellung und Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse. Es ist in mehrere Unterabschnitte unterteilt. Im ersten Teil erfolgt die Charakterisierung der keramischen und präkeramischen Proben und im zweiten Teil die Auswertung der durchgeführten Extraktionsuntersuchungen. Der erste Teil ist wiederum unterteilt in die Schaumserien, bei denen definierte Eigenschaften variiert und deren Einfluss auf die Extraktionsuntersuchungen getestet wurde. Die erste Schaumserie hatte die Änderung der Oberflächenenergie mithilfe verschiedener Pyrolysetemperaturen von präkeramischen Polymeren im Fokus. In der zweiten Schaumserie wurde die Oberflächenrauheit von Al_2O_3 -Schäumen variiert und in der dritten Serie erfolgte die Variation der Zellgröße.

Die Ergebnisse sind zum Teil den während dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen ^[184, 239] entnommen.

5.1. Beschichtete keramische Substrate und Möglichkeit der Einstellung der Oberflächenenergie durch den Pyrolysegrad präkeramischer Polymere

Aufgrund ihrer organisch-anorganischen Hybridstruktur lassen sich präkeramische Polymere durch Wärmebehandlung in Keramiken umwandeln. Diese Polymer-zu-Keramik-Umwandlung stellt einen gravierenden Umbau in der Elementverteilung des eingesetzten Werkstoffs dar, was drastische Änderungen sämtlicher Eigenschaften mit sich bringt. So ändert sich auch die Benetzungsfähigkeit des Festkörpers und seine Oberflächenenergie, was durch Kontaktwinkelmessungen charakterisierbar ist (siehe Kapitel 2.3.2.3). ^[10, 148–151]

5.1.1. Auswahl und Analyse der keramischen Träger und präkeramischen Schlickersysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberflächenenergie verschiedener präkeramischer Systeme als Funktion der Pyrolysetemperatur untersucht. Dafür wurden keramische Substrate mit präkeramischen Schlickern beschichtet sowie Substrate direkt aus präkeramischen Systemen hergestellt. Eine Übersicht der Proben ist in Abbildung 5 gegeben. Dafür musste zunächst herausgearbeitet werden, welches keramische Substrat am besten für ein Beschichten mit dem präkeramischen Schlicker geeignet ist; dazu gehört eine gute Haftung und Rissfreiheit der Schichten auf dem Substrat. Diesbezüglich wurden Al_2O_3 -Pulver mit unterschiedlicher Partikelgröße zur Substratherstellung eingesetzt, um so Substrate unterschiedlicher Eigenschaften herzustellen. Außerdem musste ein geeignetes präkeramisches System entwickelt werden, das sich für alle eingesetzten Formgebungsverfahren einsetzen lässt und das auch nach der Pyrolyse geeignete Schichteigenschaften besitzt.

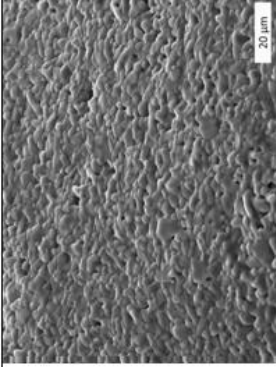
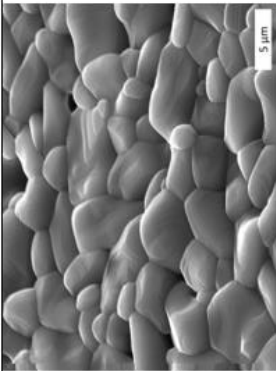
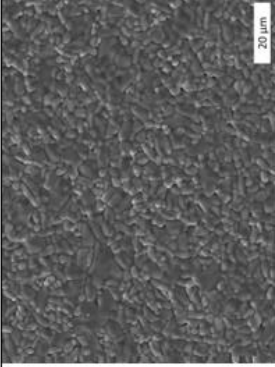
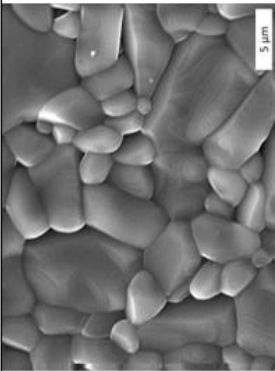
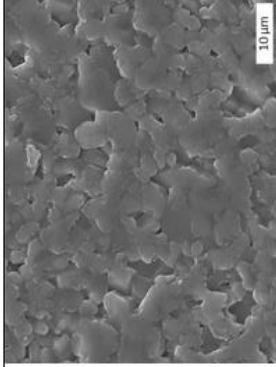
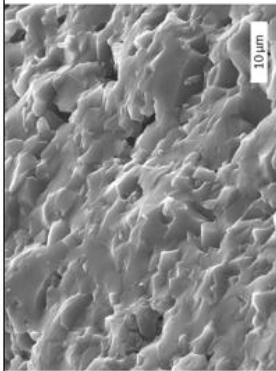
5.1.1.1. Auswahl des keramischen Pulvers und Charakterisierung der planaren keramischen Substrate

Als Substratwerkstoff wurde eine Keramik (Al_2O_3) gewählt, da Keramiken eine gute chemische und thermische Stabilität aufweisen^[20] und den Bedingungen der Pyrolyse der präkeramischen Schichten (hohe Temperaturen) während der Extraktionsuntersuchungen (mögliche chemische Reaktionen) standhalten. Da sich mit der Partikelgröße des keramischen Pulvers die Eigenschaften der daraus hergestellten Keramik aufgrund unterschiedlicher Sinteraktivität durch mit steigender Partikelgröße sinkende spezifische Oberfläche anpassen lassen^[20], wurden Pulver verschiedener Partikelgrößenverteilungen untersucht. Da die Herstellung der Substrate (bis auf die kommerziell erworbene Al_2O_3 -Folie Kerafol® Keral 96) im Labormaßstab erfolgte, wurden die Substrate bezüglich benutzungsrelevanter Parameter in Abhängigkeit der Partikelgröße charakterisiert. Die Eigenschaften der dafür verwendeten Ausgangspulver sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Da aufgrund der komplexen Struktur nicht alle Charakterisierungsmethoden an den Schäumen anwendbar sind, wurden über einen Schlickergussprozess ergänzend planare Substrate (siehe Kapitel 3.1.3) angefertigt und vermessen. In Tabelle 9 sind die ermittelten Eigenschaften der verschiedenen keramischen Substrate nach Sintern bei 1650 °C dargestellt. Die Porosität wurde über das *Archimedes*-Verfahren mit Wasser und die angegebene Rauheit mit dem Tastschnittgerät auf planaren Substraten bestimmt.

Aufgrund der mit sinkender Partikelgröße zunehmenden Sinteraktivität der keramischen Ausgangspulver steigt die lineare Schwindung der planaren Substrate (siehe Tabelle 9). Die Substrate aus CT800 wiesen beim Sintern die geringste lineare Schwindung ($7,0 \pm 0,2$ %) auf, was im Umkehrschluss zur höchsten Gesamtporosität von $24,4 \pm 3,0$ % und mit $2,9 \pm 3,1$ % zur höchsten offenen Porosität führte. Mit sinkender Partikelgröße nahm die Schwindung zu; so wiesen Substrate aus den Pulvern CT3000 und TM-DAR mit ≥ 15 % eine vergleichbare lineare Schwindung und nahezu keine offene Porosität sowie mit etwa 1 % eine sehr geringe Gesamtporosität auf. Die große offene Porosität des CT800-Substrates bedingte, dass sich auf diesen Substraten keine Kontaktwinkel ermitteln ließen; die Tropfen wurden von der Porosität der Keramik aufgenommen. Die Kontaktwinkel der anderen Substrate lagen im Bereich um 20°. Die Unterschiede in der Sinteraktivität wirkten sich außerdem auf die Oberflächenstruktur und Rauheit der Substrate aus.

Tabelle 9 Eigenschaften der gesinterten keramischen Substrate aus Al₂O₃-Pulvern verschiedener Partikelgrößen.

Pulver/ Folie	Parti- kel- größe*	Porosität			Lineare Schwin- dung	Rauheit**		Oberflächenstruktur (REM-Aufnahme)	
		P_{offen} %	P_{geschl} %	P_{ges} %		S_{linear} %	R_a μm	R_z μm	Übersicht
Einheit	d_{50} μm								
CT 800	3,4	21,4 ± 0,4	2,9 ± 3,1	24,4 ± 3,0	7,0 ± 0,2	0,9 ± 0,3	6,2 ± 1,8		
CT 1200	1,3	9,0 ± 6,6	0,0 ± 0,0	9,0 ± 1,5	13,1 ± 0,2	0,9 ± 0,3	2,8 ± 1,2		
Kerafol® Keral 96	k. A.	---	---	---	k. A.	0,34 ± 0,04	2,8 ± 0,5		

* gemäß Datenblatt [186,187]; ** Rauheit mit Tastschnittgerät Form Talysurf 120

Die in Tabelle 9 gezeigten REM-Aufnahmen zeigen die Oberflächen der gesinterten Substrate, wobei der Einfluss der Partikelgröße der eingesetzten Al_2O_3 -Pulver auf die Oberflächenstruktur deutlich zu erkennen ist. Mit steigender Partikelgröße wirken die Oberflächen weniger glatt und einzelne Partikel erheben sich aus der Oberflächenebene. Dies bestätigen auch die Rauheitswerte, da mit steigender Partikelgröße sowohl die R_a als auch die R_z -Werte ansteigen. Substrate aus TM-DAR-Pulver mit der geringsten Partikelgröße weisen die kleinsten Rauheitswerte von etwa $0,1 \mu\text{m}$ bzw. $0,9 \mu\text{m}$ für R_a bzw. R_z auf und zeigen aufgrund der glatten Struktur eine glänzende Oberfläche. Im Vergleich dazu besitzen die Substrate aus CT800 mit der größten Partikelgröße die höchsten Rauheitswerte von etwa $0,9 \mu\text{m}$ bzw. $6,2 \mu\text{m}$ für R_a bzw. R_z . Bei den Proben aus TM-DAR-Pulver wird anhand der einzelnen großen Körner sichtbar, dass während des Sinterns Riesenkorngwachstum auftrat. Dies ist dadurch zu erklären, dass das TM-DAR-Pulver im Vergleich zu den anderen, von der Altmatis GmbH bezogen Pulvern, keinen MgO-Zusatz als Kornwachstumshemmer^[47] enthält. Die Oberfläche der Kerafof® Keral 96-Folie hat eine abweichende Oberflächenstruktur im Vergleich zu den experimentell hergestellten Substraten. Die Oberfläche weist eine vergleichsweise hohe Anzahl an offenen Poren auf der Oberfläche auf und die Korngrenzen sind nicht klar voneinander abzugrenzen. Dies kann mit einem SiO_2 -Zusatz, der gemäß Herstellerangaben im Werkstoff enthalten ist, und dadurch bedingtes Flüssigphasensintern^[47] erklärt werden.

Aufgrund des Eindringens von Messflüssigkeiten in die CT800-Substrate infolge der hohen Porosität und des Ablaufens von Flüssigkeiten von den TM-DAR-Substraten wurden für weiterführende Untersuchungen die Substrate aus CT1200- und CT3000-Pulvern betrachtet. Substrate aus diesen Pulvern weisen moderate Porositäten und Rauheiten auf. Als Ergänzung zu den Profilometer-Messungen wurden von den Substraten, die aus Schlickern aus diesen beiden Pulvern gefertigt wurden, Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) angefertigt. Die 3D-Abbildungen der Oberflächen und die Rauheitswerte sind in Abbildung 13 gegenübergestellt. Die R_a - und R_z -Werte zeigen im Vergleich zu den mit dem Profilometer vermessenen Oberflächen deutlich kleinere Werte, wobei jedoch auch die Rauheit des CT1200- größer ist als die des CT3000-Substrats. Die Abweichungen können durch die kleinere Gesamtmessstrecke erklärt werden, die im AFM $20 \mu\text{m}$ und im Profilometer 4mm betrug. Es wird angenommen, dass Profilometermessungen aufgrund der größeren Messstrecke deutlich mehr größere Defekte wie zum Beispiel Luftblasen auf der Oberfläche oder andere Unebenheiten auf den Substraten miterfassen.

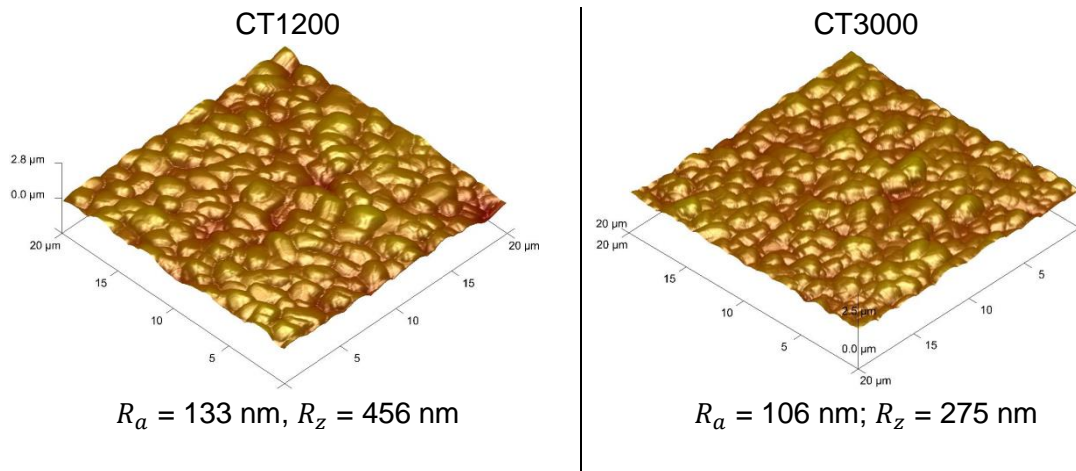


Abbildung 13 AFM-Aufnahmen und zugehörige Rauheitswerte der Oberflächen von gesinterten Substraten aus CT1200 und CT3000.

Um für die Herstellung von Substraten, die für weiterführende Analysen genutzt und auch in den Extraktionsuntersuchungen eingesetzt werden können, ein geeignetes Keramikpulver auszuwählen, wurden gesinterte Substrate und Schäume aus CT1200 und CT3000 mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 (siehe Tabelle 6) über das *Dip-Coating*-Verfahren mit einer Herausziehgeschwindigkeit von $0,75 \text{ mm s}^{-1}$ beschichtet und die Schichtqualität nach der Vernetzung bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft und nach Pyrolyse bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon verglichen. Wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 14 zeigen, sind die Schichten nach der Vernetzung vergleichbar und zeigen keine Risse oder unzureichend beschichtete Flächen. Nach der Pyrolyse zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in der Schichtqualität. Die Schicht auf dem CT1200-Substrat ist weiterhin rissfrei, wohingegen die Schicht auf dem CT3000-Substrat eine Vielzahl von Rissen aufweist. Die bessere Schichthaftung kann mit der größeren offenen Porosität des CT1200-Werkstoffs von etwa 9 % im Vergleich zum CT3000-Werkstoff von etwa 1 % erklärt werden: der Beschichtungsschlicker kann zum Teil in die Struktur einziehen, wodurch die mechanische Verankerung der Schicht erhöht und die Schichtdicke verringert wird. Damit wird die Verwendung des CT1200-Ausgangspulvers für alle weiterführenden Untersuchungen begründet.

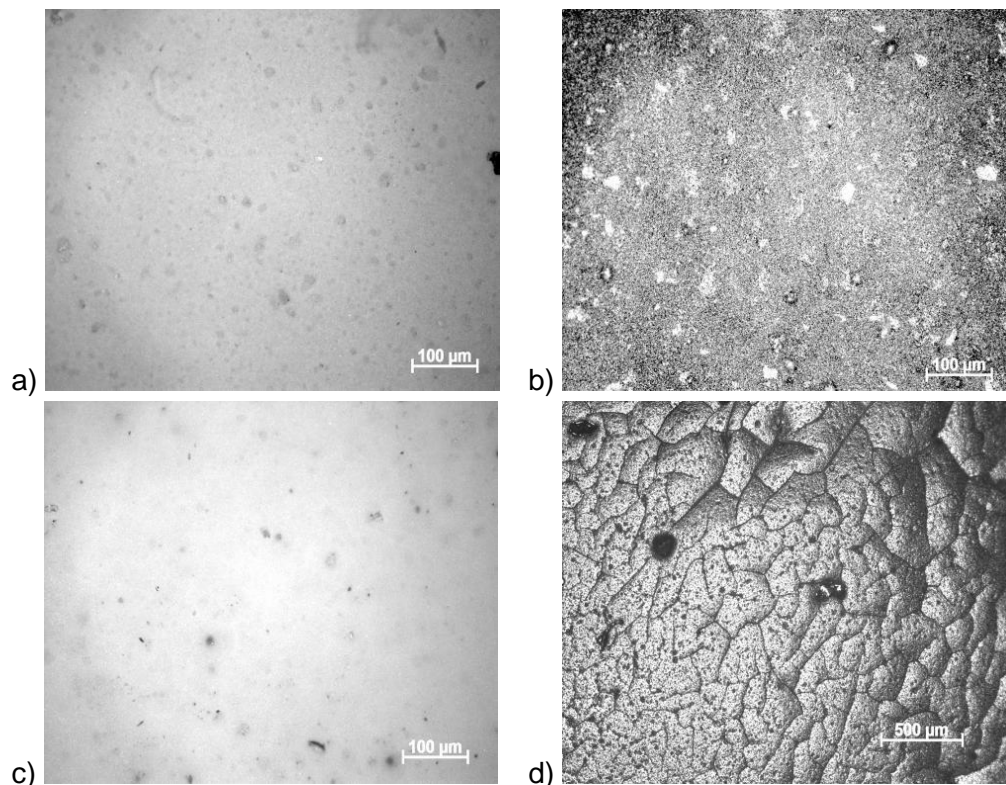


Abbildung 14 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Struktur präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Schichten nach der Vernetzung bzw. Pyrolyse auf Substraten aus CT1200 (a) bzw. b)) und CT3000 (c) bzw. d)).

5.1.1.2. Entwicklung und Auswahl der präkeramischen Schlickersysteme

Zur Herstellung des präkeramischen Beschichtungssystems wurden, wie in Abbildung 6 dargestellt, verschiedene präkeramische Polymere, Füllstoffe und Lösungsmittel verwendet, aus denen in unterschiedlichen Kombinationen verschiedene Schlicker hergestellt wurden (siehe Tabelle 6). Zur Beurteilung der Schlicker dienten auch Auswahlkriterien wie Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit. Um die Eignung als Beschichtungswerkstoff zu testen, wurden mit den jeweiligen Schlickern Schichten auf gesinterten Al_2O_3 -Substraten sowie Schäume aus CT1200-Pulvern hergestellt. Die Qualität der präkeramischen Polymer- bzw. polymerabgeleiteten Schichten wurde im vernetzten und im pyrolysierten Zustand charakterisiert.

Bezüglich des Lösungsmittels erwies sich Methyltriethoxysilan, MTES, als besser geeignet als das alternativ getestete *iso*-Propanol. Schlicker mit *iso*-Propanol ließen sich aufgrund dessen schneller Verdunstung schlecht verarbeiten. Außerdem lösten sich die präkeramischen Polymere langsamer in *iso*-Propanol, sodass beispielweise MK nur portionsweise hinzugegeben werden konnte und erst nach etwa 5 h vollständig gelöst war. Bedingt durch den langen Verarbeitungszeitraum kam es aufgrund der höheren Verdunstungsrate des *iso*-Propanols zu einem Anstieg der Viskosität. Dies verhinderte ein vollständiges Entgasen des Schlickers und im Schlicker verbliebene Blasen koaleszierten während der Vernetzung zu größeren Blasen. Im darüber hinaus getesteten MTES lösten sich die Polymere sehr gut, was die Verarbeitbarkeit deutlich verbesserte. Aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit der Schlicker mit *iso*-Propanol als Lösungsmittel wurde die

Charakterisierung von Proben aus solchen Schlickern nicht weiter verfolgt. Da MTES an Silicium gebundene Ethylgruppen besitzt, kann es während der Vernetzung mit den vernetzungsaktiven OH-Gruppen des MK reagieren und über die in Gl. 16 formulierte Kondensationsreaktion mit in das präkeramische Netzwerk eingebunden werden. Aufgrund eines geringeren Massenverlustes während der Temperaturbehandlung wurde eine bessere Schichtqualität als mit *iso*-Propanol hergestellten Proben erwartet, da es zu geringeren schwindungsbedingten Spannungen kommt.

Die Abbildungen in den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 10 und Tabelle 11) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen von präkeramischen (Tabelle 10) und polymerabgeleiteten Keramikschichten (Tabelle 11), die mit MTES-haltigen Schlickern sowie verschiedenen Füllstoffen und präkeramischen Polymeren als Schichten auf gesinterten Substraten aus CT1200-Pulvern hergestellt wurden. Nach Vernetzung war die Schichtqualität bei allen getesteten Schlickern vergleichbar gut, das heißt es konnten homogene Schichten ohne größere Defekte wie Risse oder nicht benetzte Bereiche hergestellt werden. Die visuelle Erscheinung der Proben nach Vernetzung variierte von matt bis glänzend von Probe zu Probe, jedoch auch innerhalb einer Probe. Dies wurde auf die Variation der Schichtdicke aufgrund teilweisen Einziehens der Schlicker in das Substrat zurückgeführt. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen der vernetzten Schichten mit Al₂O₃ als Füllstoff sind vereinzelt Blasen zu erkennen, die auf ein Verdunsten des Lösungsmittels oder auf die Abgabe gasförmiger Vernetzungsprodukte zurückgeführt wurden. Um die Blasenbildung durch Vernetzungsprodukte zu verhindern, wurde eine niedrige Heizrate während der Vernetzung (2 K min⁻¹) gewählt und in Anlehnung an ^[103] mehrere Haltestufen zum Entweichen der Gase definiert. Schichten mit SiC als Füllstoff zeigten im Unterschied zu Al₂O₃-gefüllten Schlickern bzw. daraus hergestellten Beschichtungen inhomogene Schichten mit zahlreichen Gaseinschlüssen. Schichten aus H62C_MK_MTES_F25-Schlickern (F25: SiC-Füllstoff) zeigen in den mikroskopischen Aufnahmen erkennbare Entmischungsstrukturen. In Ref. ^[115, 191] wurde ein ähnlicher Schlicker zur Erzeugung von Entmischungsstrukturen eingesetzt, jedoch war zur Generierung dieser Strukturen Methanol als zusätzliches Lösungsmittel in partikelgefüllten Systemen notwendig, auf das hier verzichtet wurde. Auch in der Arbeit von Cromme et al. ^[103] konnten keine Entmischungsstrukturen nachgewiesen werden. Die Ursachen der Bildung von Entmischungsstrukturen in dieser Arbeit wurden nicht geklärt, da es nicht im Fokus dieser Arbeit lag; ein Einfluss der Charge des präkeramischen Polymers scheint aber möglich.

Nach Pyrolyse in Argon sind deutliche Unterschiede bezüglich der Qualität der PDC-Schichten auf Al₂O₃-Substraten erkennbar. Al₂O₃-haltige Schlicker, die H62C, auch in Kombination mit anderen präkeramischen Polymeren enthielten, wiesen als Schicht stets eine bessere Qualität und eine bessere Haftung als H62C-freie Schlicker auf Aluminiumoxid-Substraten auf. H62C-haltige Schlicker führten auch stets zu einer niedrigeren Schichtdicke bei gleichen Herausziehgeschwindigkeit im Vergleich zu H62C-freien Schlickersystemen. Als Ursache wurde die niedrigere Viskosität des Schlickers im Vergleich zu den H62C-freien Schlickern angenommen; H62C ist bei Raumtemperatur flüssig. Neben der niedrigeren Viskosität wurde die bessere Haftung auf ein mögliches Eindringen in die Oberflächenporosität und die dadurch erfolgte, mechanische Verankerung zurückgeführt. Abbildung 15 zeigt exemplarisch den Querschnitt eines beschichteten Substrats, an dem die Teilinfiltration des Beschichtungsschlickers in die Porosität gut zu erkennen ist. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der beschichteten und

pyrolysierten Substrate belegen die Eignung des Schlickersystems mit MK und H62C gegenüber H62C-freien Systemen deutlich. Auch bei Arbeiten von Parcianello et al. [240] erwies sich eine Mischung aus MK und H62C als präkeramische Bestandteile zur Herstellung von Plättchen als am besten geeignet, da damit im Unterschied zu MK als einzige Präkursorkomponente rissfreie Proben erhalten werden konnten. Sie begründeten die Verbesserung durch H62C im unterschiedlichen Vernetzungsverhalten (siehe auch Kapitel 2.3.2.1). H62C vernetzt im Unterschied zu MK ohne Abgabe von gasförmigen Nebenprodukten, sodass durch den Austausch eines Teils an MK durch H62C während der Vernetzung weniger Gasblasen entstehen, die möglicherweise als Rissinitiatoren wirken. Außerdem bildet sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Charakteristiken der Polymere ein Siliciumoxid-Netzwerk, wodurch umstrukturierungsbedingte Spannungen besser abgebaut werden können. Wie in der Literatur (u. a. in Ref. [118], siehe auch Kapitel 2.3.2.2) und auch durch verschiedenen Analysemethoden in dieser Arbeit nachgewiesen (siehe Kapitel 5.1.3.1 und 5.1.3.2), besitzen MK und H62C aufgrund der unterschiedlich gebundenen organischen Gruppen unterschiedliche Temperaturbereiche, in denen die Polymer-zu-Keramik-Transformation abläuft. Deshalb verlaufen die Abgabe der Pyrolyseprodukte und die Umstrukturierung verteilt über einen vergleichsweise großen Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C, was sich zusätzlich positiv auf den Abbau von Spannungen auswirken kann.

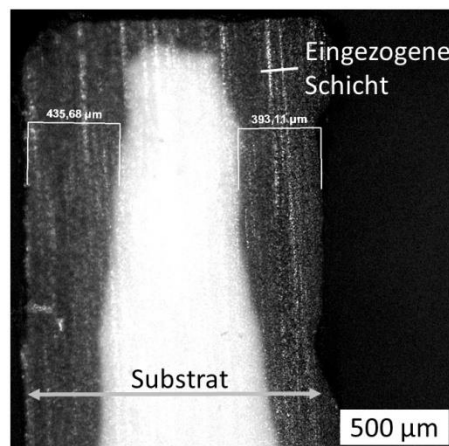


Abbildung 15 Querschnitt eines gesinterten, mit Beschichtungsschlicker beschichteten Substrats aus CT1200 nach der Pyrolyse bei 800 °C.

Schlicker, die H44 als präkeramisches Polymer enthalten, stellten sich als ungeeignet zur Schichterstellung heraus. Diese Schichten wiesen zahlreiche Risse und Blasen auf. H44 hat mit 7 Mol% im Vergleich zum MK mit 4 Mol% [118] eine höhere Konzentration an vernetzungsaktiven Gruppen; die Vernetzung erfolgt über Kondensationsreaktionen (siehe Gl. 16 und Gl. 17). Dies bedingt die Entstehung von Blasen durch Abgabe von gasförmigen Vernetzungsprodukten. H44 enthaltende Schlicker wurden in der Literatur ([192]) daher auch zur Herstellung polymerabgeleiteter Schäume über das Direktschäumverfahren eingesetzt, sind jedoch zur Erzeugung blasen- und defektfreier Schichten ungeeignet.

Die SiC-haltigen Schlicker zeigten nach Pyrolyse mit nahezu vollständigem Abblättern vom Substrat eine ungenügende Haftung. Für eine gute Haftung der Beschichtung auf den keramischen Substraten ist ein ähnlicher Verlauf der thermischen

Ausdehnungskoeffizienten Voraussetzung. Da Al_2O_3 als Füllstoff identisch mit dem Substratmaterial ist, gleicht es den Ausdehnungskoeffizienten des Schlickers an dieses, teilweise an, zumindest bei höheren Temperaturen. SiC hat mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{25-1000\text{ }^\circ\text{C}}=5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [47] im Vergleich zum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $\alpha_{25-1200\text{ }^\circ\text{C}}=9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [47] eine in etwa halb so großen thermische Ausdehnung. Damit wurde die deutlich schlechtere Haftung zwischen SiC-haltiger Schicht im Vergleich zur Al_2O_3 -haltigen Schicht auf dem Substratmaterial erklärt. Während der Pyrolyse geht der füllstoffhaltige Schlicker darüber hinaus eine Volumenschwindung von bis zu 35 Vol.-% (Abbildung 25) ein, was der thermischen Ausdehnung der Substrate entgegensteht und unweigerlich zu mechanischen Spannungen führt. Die pyrolysierte SiOC-Keramik hat einen geringen Ausdehnungskoeffizienten, der strukturabhängig ist und in der Literatur mit unterschiedlichen Werten für α angegeben ist: $\alpha_{200-1000\text{ }^\circ\text{C}}=1,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [241]; $3,12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [242] oder $3,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [243].

Da in den hier hergestellten Schlickersystemen bei Einsatz von Füllstoffpartikeln mit d_{50} -Werten $>1 \mu\text{m}$ Sedimentation beobachtet wurde, sollte die mittlere Partikelgröße kleiner als dieser Wert sein; dies ist beim Ausgangspulver CT3000 der Fall. Der Einfluss des Füllstoffes auf die Haftung am Substrat wurde getestet, indem der Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 ohne den Zusatz des Füllstoffes (also H62C_MK_MTES) hergestellt wurde und daraus ebenfalls Schichten auf keramischen Substraten hergestellt wurden. Diese Schichten wiesen aufgrund der größeren Schwindung (siehe auch Abbildung 25 a) nach Pyrolyse eine durchgehend rissige Struktur auf, sodass der Schlicker ohne Füllstoff nicht für weitergehende Untersuchungen eingesetzt wurde.

Auf Basis der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurde der Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 als am besten geeignetes Beschichtungssystem identifiziert und als Standardsystem für alle nachfolgenden Untersuchungen definiert. Dieses System wurde auch für die Herstellung von Proben verwendet, die in den Extraktionsuntersuchungen eingesetzt wurden.

Tabelle 10 Schichtqualität verschiedener präkeramischer Schlicker auf gesinterten keramischen Substraten aus CT1200 nach dem Vernetzen bei 130 °C.


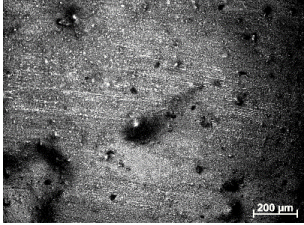



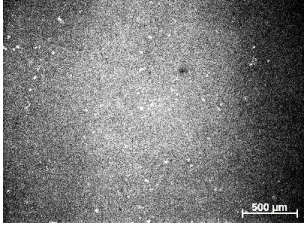

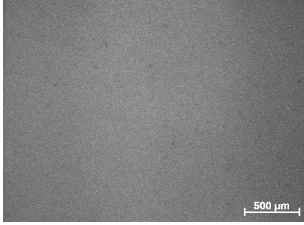

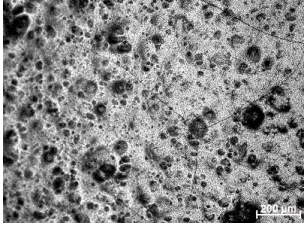
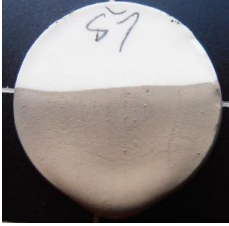
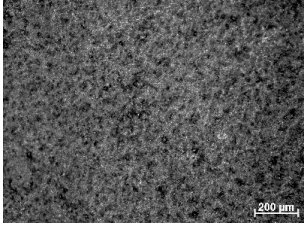

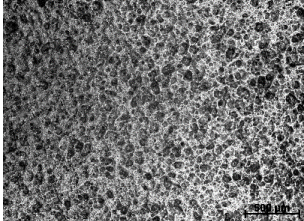

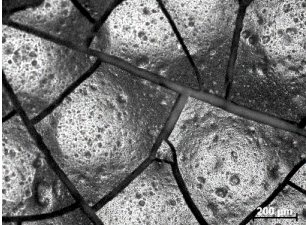

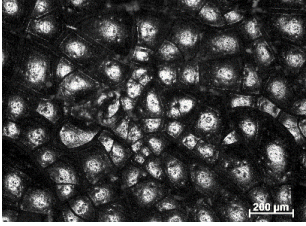

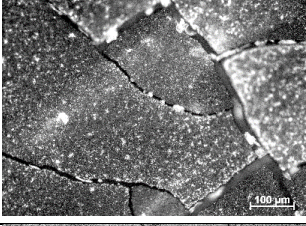

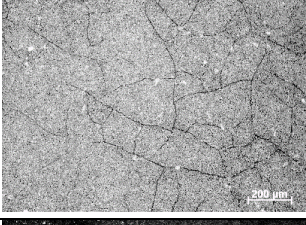

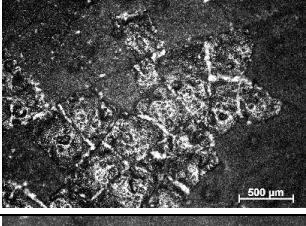

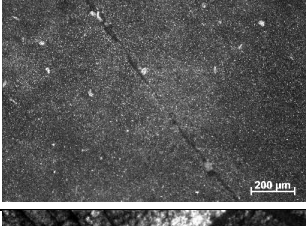

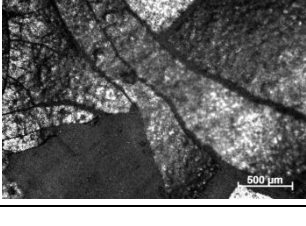
Schlicker- bezeichnung	Foto	Lichtmikroskopische Aufnahme	Bemerkung zur Oberflächen- erscheinung
MK_MTES_3000			Überwiegend matte Schicht
H44_MTES_3000			Stark glänzende Schicht, Risse und Blasen
H62C_MTES_3000			Matte Schicht
H62C_MK_ MTES_3000			Matte Schicht
H44_MTES_F25			Schicht etwas rissig
H62C_MTES_F25			Schicht etwas rau und rissig
H62C_MK_ MTES_F25			Homogene matte Schicht

Tabelle 11 Schichtqualität präkeramischer Schlicker auf gesinterten keramischen Substraten aus CT1200 nach Pyrolyse bei 800 °C in Argonatmosphäre.

Schlicker- bezeichnung	Foto	Lichtmikroskopische Aufnahme	Bemerkung
MK_MTES_3000			Stark großflächig abgeblätterte Schicht
H44_MTES_3000			Abgeblätterte blasige Schicht
H62C_MTES_3000			Teilweise abgeblätterte Schicht
H62C_MK_ MTES_3000			Schicht homogen, kein Abblättern
H44_MTES_F25			Nahezu komplette Schicht abgeblättert
H62C_MTES_F25			Nahezu komplette Schicht abgeblättert
H62C_MK_ MTES_F25			Abgeblätterte Schicht

5.1.2. Charakterisierung des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000

Der Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 wurde für das Beschichten keramischer Substrate und zur Herstellung von polymerabgeleiteten keramischen freitragenden Substraten eingesetzt, da er die besten Schichtqualitäten nach Vernetzung und Pyrolyse auf Al_2O_3 -Substraten zeigte (siehe Kapitel 5.1.1.2). Mit diesem Schlicker wurden nachfolgend keramische Schäume beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen in unterschiedlichen Atmosphären pyrolysiert. Mittels Steuerung des Pyrolysegrads wurde die Benetzungsfähigkeit der Schäume variiert. Vor Einsatz der Schlicker zum Beschichten wurden diese bezüglich ihres rheologischen und Beschichtungsverhaltens untersucht.

5.1.2.1. Viskosität und Vernetzung

Wie in Kapitel 2.3.2.1 erläutert, ist der Mechanismus der Katalysereaktionen während der Vernetzung des MK noch nicht vollständig aufgeklärt. Nach Literaturangaben sind Metallacetylacetonate sowohl bei der Vernetzung von MK als auch für die Vernetzung von monomer vorliegenden Siliciumalkoxiden aktiv. Bei der Vernetzung von Siliciumalkoxiden über Hydrolyse- und Polymerisationsreaktionen sind außerdem Säuren und Basen katalytisch aktiv. Die Viskosität präkeramischer Polymere wird direkt durch den Vernetzungsgrad der jeweiligen Silane beeinflusst. ^[119, 124] Die Viskosität, die als Folge von Vernetzungsreaktionen im Schlickersystem zunimmt, ist ein wichtiger Parameter im Beschichtungsprozess, da sie das Beschichtungsverhalten und die Schichtdicke bei Beschichtungsprozessen maßgeblich mitbestimmt (siehe Kapitel 2.3.3.2).

Da der Vernetzungsvorgang der präkeramischen Beschichtungsschlicker direkt nach Zugabe der Katalysatoren einsetzt, wurden im Rahmen dieser Arbeit die unterschiedlichen keramischen Substrate unmittelbar nach der Homogenisierung und Entgasung des Schlickers beschichtet. Um den Einfluss der Vernetzungskinetik auf die Viskosität zu erfassen, wurden orientierende zeitabhängige Viskositätsuntersuchungen nach der Katalysatorzugabe am Schlicker durchgeführt. Dazu wurden dem Schlickersystem verschiedene Katalysatoren in verschiedenen Kombinationen zugegeben; vergleichend wurde die Vernetzungskinetik an einem katalysatorfreien Schlicker untersucht.

Anhand der Subspannungsverläufe in Abhängigkeit von der Scherrate und den daraus resultierenden Viskositätsverläufen, die vom Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 mit verschiedenen Katalysator-Kombinationen sowie ohne Katalysatoren gemessen wurde (Abbildung A 3), wurden die zugehörigen Parameter der jeweiligen Potenzgesetze (*Ostwald-de-Waele-Modell*), vgl. Kapitel 4.1.1 (Gl. 40), nach Kurvenanpassung von Scherrate und Schubspannung berechnet und der Verlauf ist in Abbildung 16 dargestellt. Die genauen Werte sind in Tabelle A 1 im Anhang gegeben. Die Viskosität wurde im Abstand mehrerer Stunden bzw. Tage gemessen, wobei der Behälter zwischen den Messungen stets verschlossen wurde, um Umgebungseinflüsse gering zu halten.

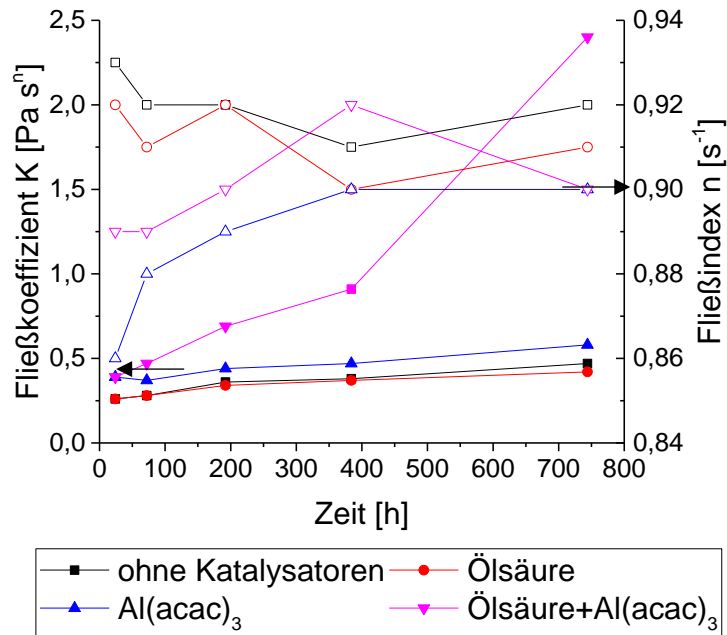


Abbildung 16 Parameter der *Ostwald-de-Waele*-Fits, (vgl Kapitel 4.1.1, Gl. 38) des Beschichtungsschlickers in Abhängigkeit der zugegebenen Vernetzungskatalysatoren und der Zeit; (ausgefüllte Symbole= K ; nicht ausgefüllte Symbole= n).

Alle Schlicker zeigen unabhängig von den zugegebenen Katalysatoren ein leicht scherverdünnendes Verhalten, das heißt, die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab; der Fließindex n lag bei allen Messungen bei <1 . Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Schlicker keine Fließgrenze aufweisen. Der Fließindex liegt bei allen Schlickern nach jeder Messung im Bereich von 0,9. Die Katalysatoren beeinflussen das Fließverhalten nur geringfügig, selbst nach Lagerung katalysatorhaltiger Schlicker von bis zu 31 Tagen ändert sich der Fließindex nur unwesentlich.

Der Fließkoeffizient K zeigte hingegen eine signifikante Abhängigkeit von der Zeit und des jeweils zugesetzten Katalysatorsystems. Die Viskosität des Schlickers H62C_MK_MTES_CT3000 ohne Katalysatoren stieg mit der Zeit nur geringfügig, der Fließkoeffizient erhöhte sich von 0,26 Pa sⁿ bei Messung nach drei Stunden auf 0,47 Pa sⁿ bei Messung nach 31 Tagen. Der geringe Anstieg der Viskosität wurde zunächst mit der Verdunstung des Lösungsmittels erklärt. Da der Schlickervorratsbehälter nur zur Probennahme für die jeweilige Messung geöffnet und danach wieder verschlossen wurde, dürfe dieser Effekt jedoch als gering anzusehen sein. Die Vernetzungsreaktionen des MK und des MTES verlaufen über eine Hydrolyse der Ethoxygruppen und anschließende Kondensation und Siloxan-Brückenbildung. Ohne säure- oder basenkatalysierte Reaktionen laufen diese Reaktionen jedoch nur sehr langsam ab ^[126]. Daher könnte der gemessene Viskositätsanstieg auch mit langsam einsetzenden Vernetzungsreaktionen begründet werden.

Wie Abbildung 16 zu entnehmen, zeigt die Ölsäure in diesem System als alleiniger Katalysator keinen Einfluss auf die Vernetzung. Die Viskosität und der Fließkoeffizient des Schlickers, der nur Ölsäure als Katalysator enthält, liegen bei allen Messungen unterhalb der des Schlickers ohne Katalysatoren. Der geringe Unterschied bezüglich der

Viskositäten der beiden Schlicker könnte möglicherweise durch einen Verdünnungseffekt durch die Ölsäure oder eine leicht abweichende Schlickerzusammensetzung zu Beginn der Messung hervorgerufen worden sein. Die Ölsäure ist im diesem Schlickersystem augenscheinlich nicht, wie in der Literatur ^([115, 116, 191]) beschrieben, bei Raumtemperatur vernetzungsaktiv. Der in Gl. 19 dargestellte säurekatalysierte Mechanismus ist in der Literatur ^([126]) nur im wässrigen System beschrieben; das hier untersuchte Schlickersystem ist jedoch nichtwässrig. Möglicherweise kann dieser Katalysemechanismus in diesem System nicht ablaufen, da im nichtwässrigen System die Löslichkeit bzw. Beweglichkeit der polaren oder geladenen Teilchen, wie die Protonen, stark eingeschränkt ist.

Der Schlicker, zu dem nur $\text{Al}(\text{acac})_3$ als Katalysator hinzugegeben wurde, zeigte bei der ersten Messung eine geringfügig erhöhte Viskosität mit einem Fließkoeffizienten von $K=0,39 \text{ Pa s}^n$ gegenüber den Schlickern ohne Katalysator und denen nur mit Ölsäure mit $K=0,26 \text{ Pa s}^n$. Diese Viskositätszunahme wird vermutlich durch Vernetzungsreaktionen innerhalb des MTES verursacht: nach Wolff et al. ^[122] wird das $\text{Al}(\text{acac})_3$ erst bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur vernetzungsaktiv bezüglich MK. Wie in Kapitel 2.3.2.1 und in Ref. ^[123, 127, 128] beschrieben, beeinflusst $\text{Al}(\text{acac})_3$ die Hydrolyse und Polymerisation von MTMS in wässrigen Systemen in Abhängigkeit von der Acidität des Systems. In säurefreien wässrigen Systemen wird die Hydrolyserate durch Zugabe von $\text{Al}(\text{acac})_3$ gesteigert, da $\text{Al}(\text{acac})_3$ mit dem Wasser einen Komplex eingeht, der dessen Dissoziation begünstigt. Die hier eingesetzten Schlicker sind wasserfreie Systeme, weswegen der Mechanismus nicht ohne Einschränkungen übertragen werden kann. Die Erhöhung der Vernetzungsrate in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$ deutet auf dessen Aktivität auch in den wasserfreien (bzw. wasserarmen) Systemen hin. Möglicherweise erfolgte durch auf dem Al_2O_3 -Pulver oberflächlich gebundenes Wasser ^[147], das als Füllstoff zugesetzt wurde, ein Wassereintrag, was den beschriebenen Mechanismus ermöglichen könnte.

Die Anfangsviskosität des Schlickers mit beiden Katalysatoren ist vergleichbar mit der des Schlickers, der nur $\text{Al}(\text{acac})_3$ enthält, jedoch steigt die Viskosität und damit verbunden auch die Vernetzung des Schlickers im Laufe der Zeit im Vergleich zu den anderen betrachteten Schlickern signifikant an. Im wässrigen System mit MTMS wurde gezeigt, dass bei gleicher Konzentration an $\text{Al}(\text{acac})_3$ eine Säurezugabe keine weitere Steigerung der Hydrolyserate bewirkt. ^[123, 127, 128] Im Unterschied dazu zeigt die Ölsäurezugabe jedoch innerhalb der hier eingesetzten wasserfreien Systeme eine Erhöhung der Vernetzungsrate bei Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$, die katalytische Wirkung des $\text{Al}(\text{acac})_3$ wird durch die Anwesenheit der Ölsäure gesteigert.

Ölsäure ist eine organische Säure und in organischen, nicht wässrigen Systemen löslich. Dies und die Ergebnisse der Viskositätsmessungen führen zu der folgenden Hypothese: Ölsäure wirkt im wasserfreien System im aprotischen Lösemittel als zusätzlicher Protonendonator und gleichzeitig als Transportmedium für Protonen. Im wässrigen System wird bei der Hydrolyse unter Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$ die Alkoxygruppe des Siloxans durch das Zwischenprodukt von $\text{Al}(\text{acac})_3$ und H_2O protoniert und anschließend durch einen nucleophilen Angriff eines weiteren H_2O -Moleküls hydrolysiert. Im wasserfreien System könnte die Ölsäure als Protonenüberträger dienen und möglicherweise einen Komplex mit den Acetylacetonat-Einheiten bilden und so die Hydrolyse beschleunigen.

Zur Bestätigung dieser Hypothese und um andere Einflüsse, wie von im Schlicker enthaltenen Additiven wie Al_2O_3 als Füllstoff auszuschließen, wurden in weiteren Untersuchungen die Wechselwirkungen von Mischungen der Einzelkomponenten des H62C_MK_MTES_CT3000-Schlickers untereinander untersucht. Die hergestellten Mischungen sind in der Tabelle 12 mit den entsprechenden Massenverhältnissen angegeben. Wenn eine deutliche Viskositätszunahme nach vier Wochen erkennbar war (Bewegen der Behältnisse und Reaktion des Schlickers im Vergleich zu einem Schlicker mit Ausgangsviskosität), wurde dies in der Tabelle mit „ja“ gekennzeichnet.

Tabelle 12 Mischungen von Einzelkomponenten des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000. Angegeben ist jeweils das Massenverhältnis der eingesetzten Komponenten. Eine erkennbare Viskositätszunahme ist mit "Ja" gekennzeichnet.

Komponenten							Viskositäts- zunahme
MK	H62C	MTES	Iso- propanol	Al(acac) ₃	Ölsäure	Wasser	
2			1	0,02			Nein
2			1		0,02		Nein
2			2	0,02	0,02		Nein
2		2		0,02			Nein
		2			0,02		Nein
		2		0,02	0,02		Nein
	2			0,02			Nein
	2				0,02		Nein
	2			0,02	0,02		Nein
2	2		2				Nein
2	2		2	0,02			Nein
2	2		2		0,02		Nein
2	2		2	0,02	0,02		Nein
2		2					Nein
2		2		0,02			Ja
2		2			0,02		Nein
2		2		0,02	0,02		Ja
	2	2					Nein
	2	2		0,02			Nein
	2	2			0,02		Nein
	2	2		0,02	0,02		Nein
2	2	2					Nein
2	2	2		0,02			Ja
2	2	2			0,02		Nein
2	2	2		0,02	0,02		Ja
2		2				1	Ja
		2				1	Nein

Die Ergebnisse der Vernetzungsversuche der Einzelkomponenten zeigen, dass eine Mischung aus MK und MTES bei Wasserzugabe schnell vernetzt. Genauso vernetzt eine Mischung aus MK und MTES bei Zugabe von $\text{Al}(\text{acac})_3$, mit und ohne Anwesenheit von Ölsäure. Nur in Gegenwart von Ölsäure findet jedoch keine Vernetzung statt. Das

Einsetzen einer Vernetzung von MK+MTES+Al(acac)₃ ohne die Zugabe von Wasser, lässt darauf schließen, dass der Eintrag von Wasser oder OH-Gruppen durch das Al₂O₃-Pulver im Schlicker nicht der ausschlaggebende Punkt innerhalb der Vernetzung des Schlickers ist. Es kann jedoch der Einfluss von Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden. Die Vernetzung des Systems MK+MTES+Wasser bei Raumtemperatur wurde als Hinweis darauf interpretiert, dass Wasser, auch in Form von Luftfeuchtigkeit, eine wichtige Rolle bei der Vernetzung spielt. Weiterhin legen die Ergebnisse nahe, dass Ölsäure als Einzelkomponente keinen Einfluss auf die Vernetzung innerhalb des Systems ausübt, solange kein Al(acac)₃ anwesend ist. Es wird daher angenommen, dass Al(acac)₃ die Vernetzung innerhalb des Systems MK+MTES schon bei Raumtemperatur katalysiert und Ölsäure dies beschleunigt. In der Literatur ⁽¹²²⁾ ist Al(acac)₃ bei Raumtemperatur noch nicht vernetzungsaktiv bezüglich des MK, sondern erst bei höheren Temperaturen. In Systemen mit MK und MTES setzt die Vernetzung dagegen schon bei Raumtemperatur ein, jedoch nicht in den Systemen, in denen nur MK oder MTES enthalten waren. Daher wird angenommen, dass sich MK und MTES auch untereinander beeinflussen.

5.1.2.2. Schichtdicke und Schichtqualität als Funktion der Ziehgeschwindigkeit

Die keramischen Substrate und Schäume wurden über das *Dip-Coating*-Verfahren mit ausgewählten präkeramischen Schlickersystemen beschichtet. Die beschichteten planaren Substrate wurden zur Messung der Kontaktwinkel auf den Schichten in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen genutzt, da Messungen auf den dünnen Stegen der Schäume nicht mit vertretbarem Aufwand möglich waren. Die Schichtdicke, die sich auf den Substraten einstellt, ist bezüglich der Kontaktwinkelmessungen dahingehend wichtig, da sie einen Einfluss auf die Rauheit der Schicht ausübt. Die Beschichtung auf einer rauen Oberfläche kann bei entsprechender Schichtdicke die Oberflächenrauheit dieser Oberfläche reduzieren, da sich Beschichtungsmaterial in Vertiefungen sammelt und sich auf Erhebungen eine reduzierte Schichtdicke einstellt. ^[244] Hinzu kommt die Rissentstehung in den Bereichen, die die kritischen Schichtdicke überschreiten ^[175]. Daher wurde die Schichtdicke auf verschiedenen Substraten in Abhängigkeit von den Prozessparametern gemessen und der Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften bestimmt. Die Schichtdicke, die sich nach dem *Dip-Coating* einstellt, ist neben Eigenschaften des Beschichtungsmittels von der Ziehgeschwindigkeit abhängig. Dieser Zusammenhang ist in der *Landau-Levich*-Gleichung ^[163] (Gl. 29) beschrieben. Diese Gleichung gilt jedoch nur für geringe Ziehgeschwindigkeiten, wenn für die Kapillarzahl gilt: $C_a < 1$. ^[165] Um die Gültigkeit der *Landau-Levich*-Gleichung für das hier eingesetzte Schlickersystem und die verwendeten Ziehgeschwindigkeiten zu überprüfen, wurde die Kapillarzahl berechnet. Dafür wurden zunächst die zur Berechnung benötigten Parameter des Schlickers, die dynamische Viskosität η und die Oberflächenspannung γ_{lg} , bestimmt.

γ_{lg} des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000 wurde über die Methode des hängenden Tropfens mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 (siehe Kapitel 4.1.2) mit einem Wert von 0,028 N m⁻¹ ermittelt. Die Dichte des Schlickers wurde über Masse- und Volumenbestimmung mit 1,6 g cm⁻³ bestimmt. Die hier eingesetzten Herausziehgeschwindigkeiten v_{dip} lagen zwischen 0,45 mm s⁻¹ und 2,40 mm s⁻¹. Die Viskosität des Beschichtungsschlickers lag beispielweise bei $v_{dip}=0,45$ mm s⁻¹ bei

$\mu_{0,45}=0,50$ Pa s. Somit ergeben sich für den Beschichtungsschlicker gemäß Gl. 29 Kapillarzahlen von $Ca=0,027$ (siehe Tabelle A 3), womit sie einen Wert von deutlich <1 aufweisen und die *Landau-Levich*-Gleichung hier angewendet werden kann.

Wie ebenfalls in Kapitel 4.1.1 erläutert wurde, gilt die *Landau-Levich*-Gleichung nur für newton'sche Fluide. Um die Gleichung dennoch auf nicht-newton'sche Fluide anwenden zu können, muss die Viskosität des Beschichtungsfluids für jede Ziehgeschwindigkeit bekannt sein. Dafür wird die Scherrate, die bei einer bestimmten Herausziehgeschwindigkeit v_{dip} auf das Fluid wirkt, mit der Scherrate im Rheometer bei gleicher Drehgeschwindigkeit gleichgesetzt. Die Bahngeschwindigkeit im Rheometer repräsentiert dabei die Ziehgeschwindigkeit beim *Dip-Coating*-Verfahren. Nach Gl. 36 und Gl. 41 ergibt sich mit der gemittelten Scherrate folgender Zusammenhang:

$$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \frac{v_{dip}}{H}. \quad \text{Gl. 66}$$

Die dynamische Viskosität des Beschichtungsschlickers (H62C_MK_MTES_CT3000 mit Ölsäure und $Al(acac)_3$, 3 h nach Katalysatorzugabe) ist in Abbildung A 3 dargestellt. Mit einem Plattenabstand H von 1 mm ergeben sich für die entsprechenden Ziehgeschwindigkeiten beim *Dip-Coating*-Verfahren die in Tabelle A 3 dargestellten Scherraten. Daneben ist die bei dieser Scherrate herrschende Viskosität des Schlickers angegeben.

Die Schichtdicke h des Schlickers H62C_MK_MTES_CT3000, die sich nach dem *Dip-Coating*-Verfahren einstellte, wurde an Schichten auf planaren Substraten aus CT1200 und auf Kerafol®-Folien gemessen. Dazu wurde das Tastschnittverfahren mittels Profilometer und zur Bestätigung der Ergebnisse das Streifenmessverfahren eingesetzt. Da beide Messverfahren einen Höhenunterschied messen, wurde jeweils eine Hälfte der Oberfläche vor dem Beschichten mit einem Klebefilm abgeklebt. Nach der Vernetzung wurde dieser abgezogen und der Höhenunterschied zwischen Substrat und der applizierten Schicht ermittelt.

Das Streifenprojektionsgerät erstellt eine Falschfarbendarstellung der Oberfläche, in das pro Messung drei Schnitte gelegt wurden, an denen das Höhenprofil ermittelt werden konnte. Eine beispielhafte Falschfarbendarstellung sowie die zugehörigen Höhenprofile der Schicht auf einer Kerafol® Keral 96-Folie, die mit einer Ziehgeschwindigkeit von $0,75 \text{ mm s}^{-1}$ beschichtet und zum Vernetzen bei 130 °C über 24 h ausgelagert wurde, ist in Abbildung 17 a) und b) dargestellt. Die zuvor mit Klebefilm abgeklebte Seite befindet sich im Bild links und die beschichtete Oberfläche im Bild rechts. In Abbildung 17 c) ist ein beispielhaftes, mit dem Profilometer gemessenes Höhenprofil derselben Probe dargestellt. Die gemessenen Schichtdicken sind in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit in Abbildung 18 gegenübergestellt. Die genauen Zahlenwerte sowie die zur Berechnung der Schichtdicke über die *Landau-Levich*-Gleichung nötige Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate $\eta(\dot{\gamma}_m)$ sowie Ca sind in Tabelle A 3 im Anhang angegeben. Die Werte der Profilometermessung stimmen mit denen Streifenprojektionsmessung für die Kerafol® Keral 96-Folien sehr gut überein. Die Schichtdicken für die CT1200-Substrate und die Kerafol® Keral 96-Folie weichen geringfügig voneinander ab. Um diesen Unterschied aufzuklären, wurden einige beschichtete Substrate in der Mitte durchtrennt und deren Querschnitte betrachtet. Eine lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen

beschichteten, pyrolysierten Substrats ist in Abbildung 15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Beschichtungsschlicker um bis zu etwa 300 μm in das Substrat einzog. An diesen Stellen ist das Substrat durch die pyrolysierte Beschichtung schwarz verfärbt. Darüber hinaus kann die Schichtdickenabweichung damit begründet werden, dass die Oberflächen der experimentell hergestellten Substrate nicht vollständig plan waren und daher die Bestimmung der Grundlinie bei einigen Proben nicht eindeutig war.

Mit steigender Ziehgeschwindigkeit v_{dip} steigen die gemessenen Schichtdicke sowohl auf dem planaren Substrat sowie auf den Kerafol® Keral 96-Folien an, wobei sie sich ab einer Ziehgeschwindigkeit von etwa 2 mm s^{-1} einem Plateau von annähernd 30 μm nähert. Die nach der *Landau-Levich*-Gleichung (Gl. 29) berechneten Werte für die Schichtdicke h_{LL} weisen deutlich höhere Werte auf, wofür es mehrere Gründe gibt: So berechnet die Gleichung die Schichtdicke unmittelbar nach dem Herausziehen aus der Beschichtungslösung und berücksichtigt kein Verdunsten von Lösungsmitteln. Der Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 hat einen Lösungsmittelanteil von 26 Vol.-%. Unter Annahme vollständiger Verdunstung des MTES und bei Haftung der Beschichtung auf dem Substrat mit nachfolgender Schwindung in z-Richtung (senkrecht zum Substrat), ergibt sich rechnerisch eine Höhenschwindung von 26 %. Diese wird als Faktor bei der Berechnung der Schichtdicke mittels *Landau-Levich*-Gleichung in h_{LL-LM} berücksichtigt. Auch nach Berücksichtigung des Lösemittelanteils liegt die berechnete Schichtdicke h_{LL} jedoch weiterhin über der gemessenen Schichtdicke h_{LL-LM} . Wie aus den Viskositätsmessungen hervorgeht, besitzt der Schlicker keine Fließgrenze, was während der Trocknungszeit einen kontinuierlichen Abfluss vom Substrat zur Folge hat, was die Schichtdicke während der Trocknung verringert.

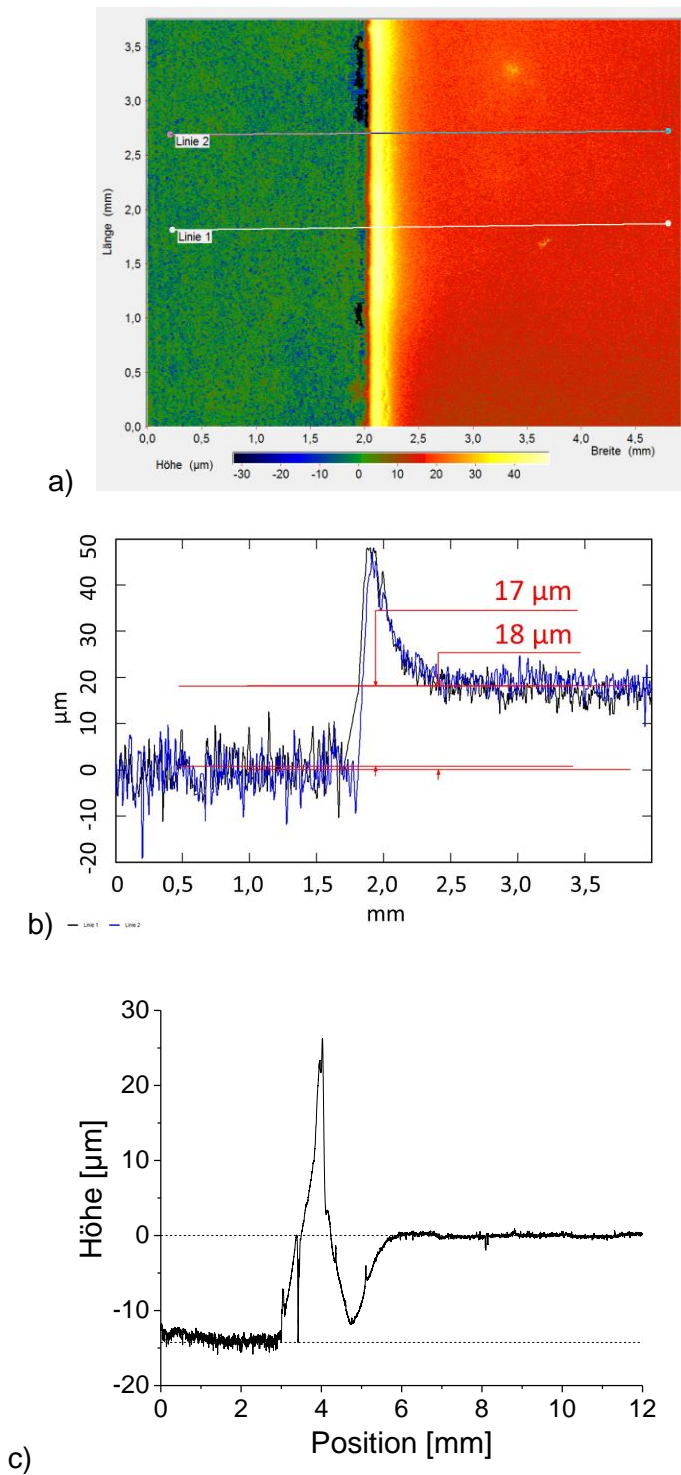


Abbildung 17 Schichtdickenmessungen einer mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten und vernetzten Kerafol® Keral 96-Folie. Links ist jeweils die freie Substratoberfläche, rechts die beschichtete Oberfläche dargestellt; a) Falschfarbenbild der Oberfläche gemessen mit einem Streifenprojektionsgerät; b) entsprechende Höhenprofile von Linie 1 und 2 aus a); c) mit dem Profilometer gemessenes Höhenprofil.

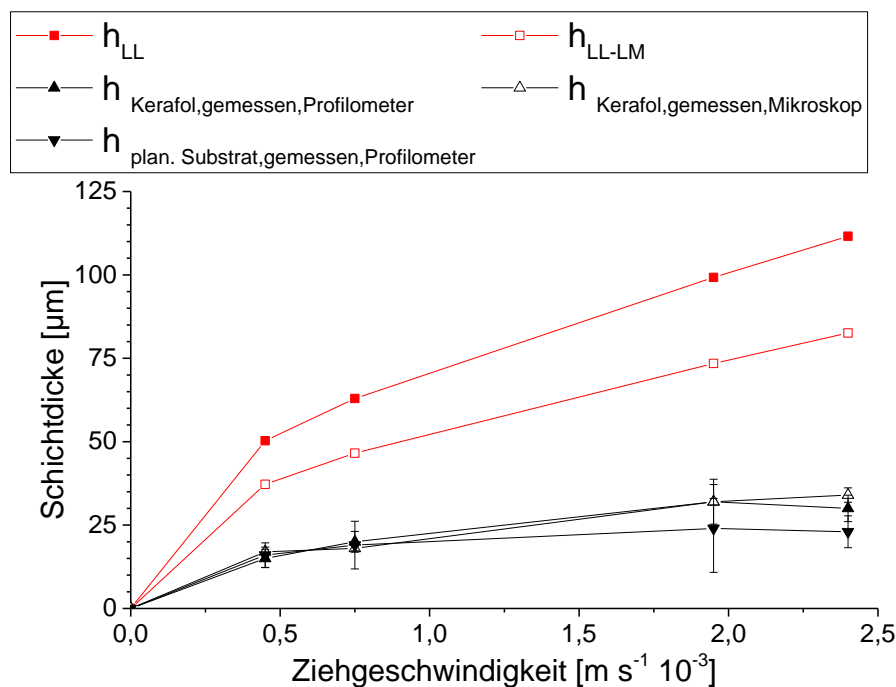


Abbildung 18 Nach der Landau-Levich-Gleichung berechnete Schichtdicke nach *Dip-Coating* mit (h_{LL-LM}) und ohne (h_{LL}) des Anteils an Lösungsmittel sowie die gemessenen Werte mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 als Funktion der Ziehgeschwindigkeit.

Kritische Schichtdicke. Wie in Kapitel 2.3.3.2 erläutert kommt es in präkeramischen Beschichtungen aufgrund von thermischen Spannungen nach dem Überschreiten der kritischen Schichtdicke h_c zur Bildung von Rissen und Delaminationen. h_c wurde für das System H62C_MK_MTES_CT3000 bestimmt, indem durch verschiedene Ziehgeschwindigkeiten beim *Dip-Coating*-Verfahren unterschiedliche Schichtdicken auf CT1200-Substraten erzeugt wurden. Die Schichtdicke nach Vernetzen und Pyrolyse bei 800 °C in Argon wurde mittels Streifenprojektion bestimmt. Wie in nachfolgender Abbildung 19 zu erkennen ist, liegt die kritische Schichtdicke (h_c) –die Dicke, unterhalb derer eine rissfreie Schicht im pyrolysierten Zustand erhalten wird–, bei etwa 15 μm im vernetzten Zustand. Das entspricht einer Schichtdicke nach der Pyrolyse von etwa 10 μm. Delaminationen treten ab einer Schichtdicke von $h_D \sim 20$ μm auf.

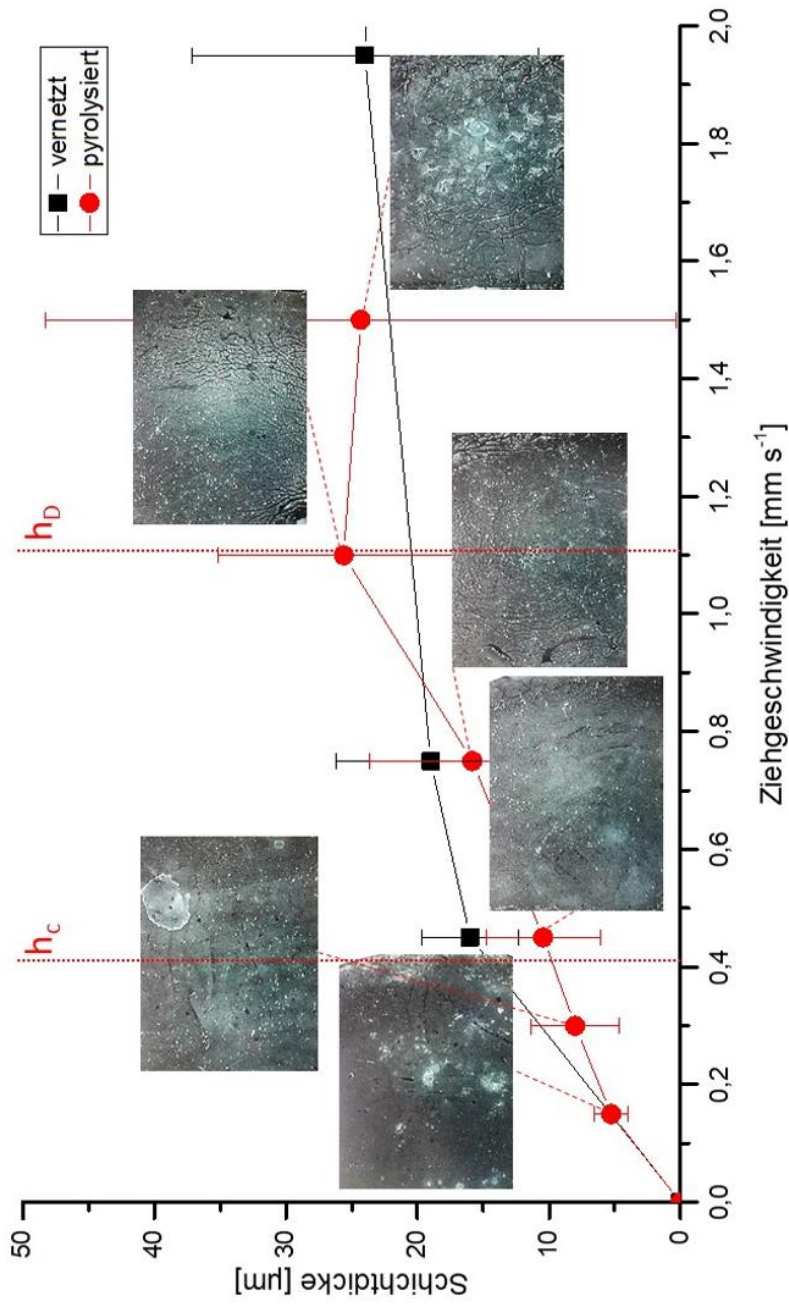


Abbildung 19 Dicke der Schichten aus dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 auf Al₂O₃-Substraten nach Vernetzung und Pyrolyse bei 800 °C in Abhängigkeit von v_{dip} ; Insets sind lichtmikroskopische Aufnahmen zur Erfassung der Schichtqualität nach der Pyrolyse und der kritischen Schichtdicke h_c und des Übergangs zur Schichtdicke h_D , ab derer Delaminationen auftreten.

5.1.3. Einfluss von Pyrolysetemperatur und –atmosphäre auf die Eigenschaften der polymerabgeleiteten Keramiken

Aufgrund des Verlustes der organischen Gruppen erfolgt bei präkeramischen Polymeren während der Pyrolyse eine organisch-anorganisch-Umwandlung. Dabei ändern sich die Eigenschaften des Werkstoffes erheblich. Dieser Effekt soll eingesetzt werden, um die Benetzbarkeit keramischer Schäume durch ein Beschichten mit präkeramischen Polymeren und nachgelagerter Pyrolyse von hydrophil bis hydrophob einzustellen. Diese Eigenschaftsänderungen werden in diesem Kapitel an dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES mit und ohne Füllstoff als Funktion von Pyrolysetemperatur und Pyrolyseatmosphäre untersucht. Dazu wurde vergleichend auch der Pyrolyseverlauf an den Schlickern H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000, die jeweils nur ein präkeramisches Polymer enthalten, untersucht. Der Pyrolyseverlauf wurde anhand verschiedener Charakterisierungsverfahren wie Simultan-Thermoanalyse, Raman-Mikroskopie, Dichtemessungen, Licht- und Elektronenmikroskopie, Messung der Kontaktwinkel und Ermittlung der mechanischen Eigenschaften nachgezeichnet. Für diese Verfahren wurden sowohl gerakelte Substrate aus den präkeramischen Schlickern (mittels Rakelverfahren hergestellt, kein Keramiksubstrat als Unterlage) und mit solchen Schlickern beschichtete Keramiksubstrate eingesetzt.

5.1.3.1. Charakterisierung des Pyrolyseverlaufs mittels Thermoanalyse

Mit der Thermoanalyse wurde der Massenverlust, der aufgrund der Abspaltung verschiedener Pyrolyseprodukte eintritt, untersucht. Dabei treten in Abhängigkeit von der gewählten Pyrolyseatmosphäre -Luft, Stickstoff oder Argon- deutliche Unterschiede auf. Abbildung 20 a) und b) zeigen die Massenverluste sowie die dazugehörigen differentiellen thermogravimetrischen Signale von vernetzten Substraten aus dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 in den drei untersuchten Pyrolyseatmosphären. Abbildung 20 c) und d) zeigen die thermogravimetrischen Ergebnisse nach Pyrolyse der Einzelkomponenten des Schlickers in Argonatmosphäre, um eine Zuordnung der Masseverluststufen zu den jeweiligen Pyrolysephasen zu ermöglichen. Dafür wurden H62C und MK vor der Messung für 24 h in Luft bei 130 °C vernetzt. Außerdem sind die Ergebnisse der Schlicker H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 in den Abbildung 20 e) und f) dargestellt.

Der Massenverlust der einzelnen präkeramischen Polymere, der während der Pyrolyse in Inertgas (Argon und Stickstoff) auftritt, verläuft in mehreren Schritten. Bei MK ist ein Massenverlust von insgesamt etwa 16 % zu verzeichnen, der bis zu einer Temperatur von 1400 °C in drei Stufen eintritt. Bei H62C ist der Massenverlust im Vergleich zum MK mit 24 % höher und verläuft über zwei Masseverluststufen. Die Stufen können den in Kapitel 2.3.2.2 dargestellten und erläuterten Reaktionen, die innerhalb des Pyrolyseverlaufs auftreten, zugeordnet werden. Die erste Stufe während der Pyrolyse des MK bei etwa 300 °C deutet auf eine unvollständige Vernetzung des Polymers hin. Die Vernetzung vor der thermogravimetrischen Untersuchung wurde für 24 h in Luft durchgeführt, jedoch ohne Zusatz von Vernetzungskatalysatoren. Es ist daher anzunehmen, dass die Vernetzung bei 130 °C noch nicht abgeschlossen ist und der Massenverlust aus der weiteren Abgabe von Kondensationsprodukten resultiert. Scheffler et al. ^[118] konnten über die Detektion von freiwerdendem Wasser, Ethanol und Oligomeren

als Vernetzungsprodukte bis zu einer Temperatur von 420 °C Vernetzungsreaktionen nachweisen. Die zweite Stufe des Massenverlustes des MK ab etwa 500 °C wird vermutlich durch die Abgabe von niedermolekularen Siloxanen verursacht. ^[245] Die letzte Massenverluststufe (~700 °C bis 900 °C) wird durch die Abgabe der Methylgruppen in Form von CH₄ verursacht. ^[118, 134] Die Masseverluststufe des vernetzten H62C bei um 500 °C ist auf die Abgabe von Benzen durch Abspaltung der –C₆H₅ Gruppen zu erklären. Die letzte Stufe ist identisch mit der Stufe im MK und ebenfalls auf die Abgabe der zuvor gebundenen Methylgruppen zu erklären. ^[134] Aufgrund der geringeren Bindungsenergien der Si-Phenyl-Bindung von 215 kJ mol⁻¹ im Vergleich zur Si-Methyl-Bindung mit 318 kJ mol⁻¹ ^[134] wird die –C₆H₅-Gruppe bei schon niedrigen Temperaturen abgespalten. Die thermoanalytischen Messungen der vernetzten Schlicker H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 zeigen einen vergleichbaren Verlauf wie die entsprechenden Einzelkomponenten, wobei jedoch der Gesamtmassenverlust der Schlicker aufgrund der Al₂O₃-Zugabe als inerte Füllstoff geringer ist. Außerdem ist im Schlicker MK_MTES_CT3000 die erste Massenverluststufe aufgrund der vollständigeren Vernetzung des MK deutlich geringer ausgeprägt, da die Vernetzung mit den Vernetzungskatalysatoren durchgeführt wurde und somit weiter fortgeschritten und der Vernetzungsgrad höher ist. Die TG- und DTG-Kurven des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000 bilden eine Kombination der Kurven der Schlicker H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000. Die keramische Ausbeute des vernetzten Schlickers liegt bei einer Temperatur von 1400 °C bei etwa 91 %. Die Messungen in Argon und Stickstoff zeigen bezüglich des Massenverlustes des Schlickers H62C_MK_MTES_CT3000 keinen signifikanten Unterschied. Das bedeutet, dass bis zu einer Temperatur von 1400 °C noch kein Stickstoff in signifikantem Ausmaß in die sich bildende SiOC-Matrix eingebaut wird. Die Nitridierung von präkeramischen Polymeren wurde von Rocha et al. ^[113] untersucht, wobei Al und Si als reaktive Füllstoffe eingesetzt wurden. Diese reagieren schon bei Temperaturen von unter 1000 °C mit der Stickstoffatmosphäre. Ohne den Einsatz solcher Füllstoffe ist im oben beschriebenen Schlickersystem keine Reaktion mit Stickstoff aus der Atmosphäre zu erwarten.

Bei Pyrolyse in Luft zeigt sich ein abweichender Verlauf. In Luft oxidieren die gebundenen organischen Gruppen und werden nicht in Form von freiem oder gebundenem Kohlenstoff in das SiOC-Netzwerk eingebaut. Aufgrund dessen ist die keramische Ausbeute bei Pyrolyse in sauerstoffhaltiger Umgebung deutlich geringer als in Inertgas. Der Massenverlust in Luft hängt vom Si:C-Verhältnis des präkeramischen Polymers bzw. des präkeramischen Schlickersystems ab und ist umso größer, je größer der Kohlenstoffanteil im Polymer ist. Dabei werden Methyl- leichter als die größeren Phenylgruppen abgegeben und letztere können zu einem geringen Anteil als amorpher Kohlenstoff im System zurückbleiben. ^[246] Die präkeramischen Polymere oxidieren zu SiO₂, H₂O und CO₂ ^[247], dabei werden die organischen Gruppen bei unterschiedlichen Temperaturen abgegeben. Nach Jovanovic et al. ^[248] findet die Zersetzung von Polymethylsiloxanen in Luft in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung im Temperaturbereich zwischen etwa 320 °C und 580 °C statt. In dem hier untersuchten System ist der Massenverlust in Luft erst bei einer Temperatur von etwa 800 °C abgeschlossen. Diese Abweichung kann möglicherweise durch abweichende Zusammensetzung und Struktur der verwendeten Ausgangspolymere erklärt werden. Da die Substrate vor der STA-Messung vernetzt wurden und aufgrund des enthaltenen Füllstoffs, verschieben sich möglicherweise thermische Umbau-/Zersetzungsreaktionen zu höheren Temperaturen. Der geringfügige

Massenzuwachs zu Beginn der Messung (Abbildung 20 a)) wurde auf die Oxidation von Si-H zu Si-OH-Gruppen, die nach der Vernetzung noch im H62C enthalten sind, zurückgeführt.

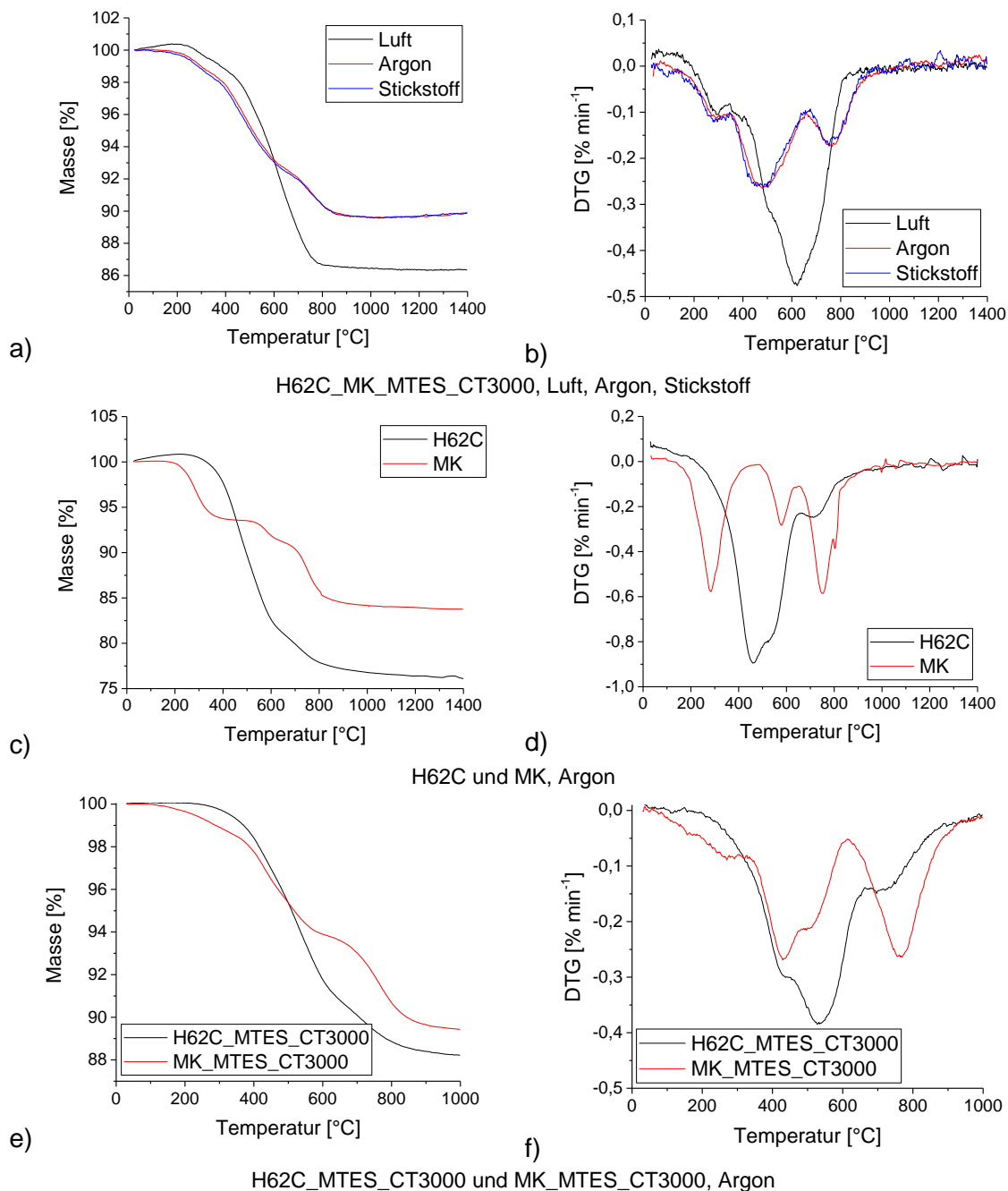


Abbildung 20 Thermoanalytische Charakterisierung ausgewählter vernetzter präkeramischer Substrate und präkeramischer Polymere; a) TG-Signale von vernetzten Substraten aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 in Luft, Stickstoff- und Argonatmosphäre sowie b) zugehörige DTG-Signale; c) TG-Signale von vernetztem H62C und MK ohne die Zugabe von Ölsäure und $\text{Al}(\text{acac})_3$ in Argonatmosphäre sowie in d) zugehörige DTG-Signale; e) TG-Signale von vernetzten Substraten aus den Schlickern H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 während der Aufheizphase in Argonatmosphäre und f) zugehörige DTG-Signale.

5.1.3.2. Charakterisierung des Pyrolyseverlaufs mittels Raman-Spektroskopie

In Ergänzung zur thermoanalytischen Charakterisierung wurden bei verschiedenen Temperaturen und Atmosphären pyrolysierte Substrate aus dem Beschichtungsschlicker (siehe Kapitel 3.4.3) mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Dieses wurden dazu genutzt, um die organisch-anorganisch-Transformation und den zugehörigen Temperaturbereich von Bindungsänderungen erfassen zu können.

Abbildung 21 zeigt Raman-Spektren ausgewählter Einzelkomponenten, aus denen die Schlicker auf Basis der unterschiedlichen präkeramischen Systeme hergestellt wurden sowie die Zuordnung der relevanten Peaks zu den zugehörigen Bindungen. Die genaue Zuordnung der in den Spektren enthaltenen Peaks zu den entsprechenden Bindungsschwingungen erfolgt in

Tabelle A 2 im Anhang. Die in den präkeramischen Polymeren enthaltenen organischen Gruppen bilden im Raman-Mikroskop spezifische Peaks im Wellenzahlenbereich von 2800 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} .

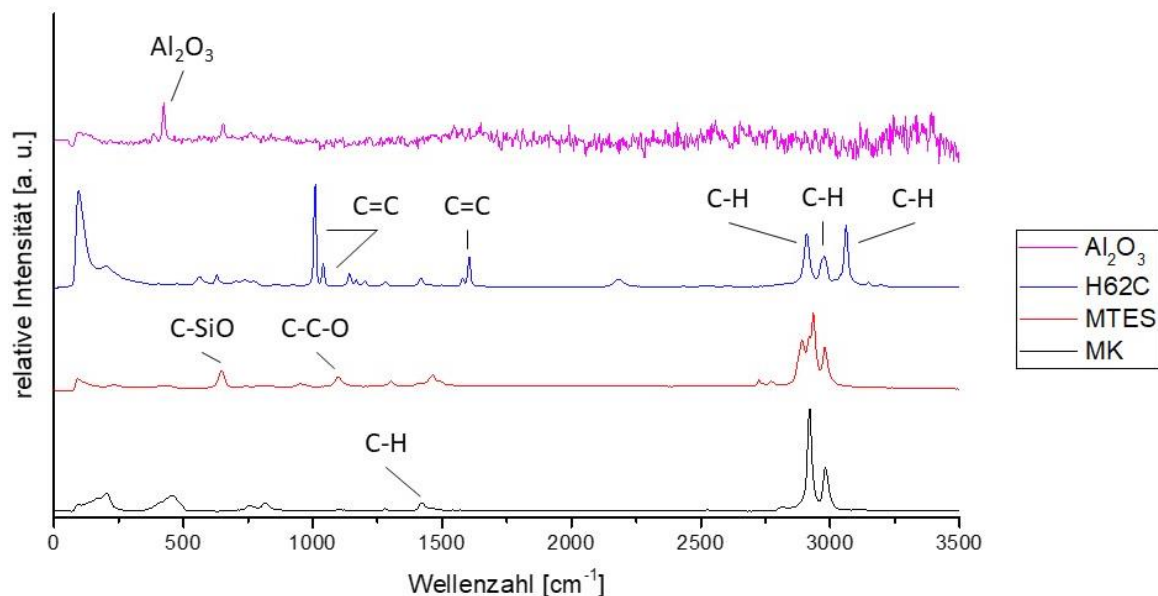


Abbildung 21 Raman-Spektren ausgewählter Ausgangswerkstoffe der präkeramischen Schlicker.

Die Raman-Spektren der vernetzten und bei verschiedenen Temperaturen und Atmosphären pyrolysierten Substrate aus den Beschichtungsschlickern sind in Abbildung 22 a) bis d) dargestellt. Die vernetzten Substrate des Schlickers H62C_MK_MTES_CT3000 und der Schlicker, die mit jeweils nur einem präkeramischen Polymer (MK_MTES_CT3000 oder H62C_MTES_CT3000) hergestellt worden sind, zeigen Spektren, die sich aus einer Kombination der Spektren der Einzelkomponenten (siehe Abbildung 21) ergeben. Es sind die charakteristischen Peaks der organischen Gruppen in einem Bereich von 2800 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} vorhanden.

Die Spektren der in Argon pyrolysierten Substrate zeigen bis zu einer Pyrolysetemperatur von 400 °C die auch im vernetzten Zustand aufgezeichneten Peaks. Bei Substraten aus H62C_MTES_CT3000 nimmt jedoch mit steigender Pyrolysetemperatur bis hin zu 500 °C die Intensität des Si-Phenyl-Peaks bei 3065 cm^{-1} im Vergleich zu den verbleibenden

Peaks ab, bis bei 600 °C keine Si-Phenyl-Peaks mehr nachgewiesen werden konnten. Dies ist durch die Abspaltung der Phenylgruppe zu erklären, da die Peakintensität zu dessen Konzentration proportional ist^[11, 249]. Die Messung im System H62C_MK_MTES_CT3000 zeigt bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C diesen Si-Phenyl-Peak nicht mehr, was mit der geringeren Konzentration des H62C im Schlicker begründet wird. Dieser Temperaturbereich der Phenylgruppenabspaltung ist in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (siehe Kapitel 2.3.2.2) sowie mit Ergebnissen aus thermoanalytischen Untersuchungen in Kapitel 5.1.3.1. Die Onset-Temperatur der Massenverluststufe des H62C liegt bei 385 °C, was bedeutet, dass ab dieser Temperatur die Abspaltungsreaktionen der Phenylgruppen beginnen.

Da die Dissoziationsenergie der Si-Methyl- größer ist als die der Si-Phenylgruppe^[134], beginnt die Abgabe dieser Gruppen bei höheren Pyrolysetemperaturen. Die Untersuchungen in der Literatur (siehe Kapitel 2.3.2.2) wie auch die thermoanalytischen Untersuchungen (Kapitel 5.1.3.1, Abbildung 20 c) und d)) bestätigen einen späteren Beginn der Abspaltung. So liegt die Onset-Temperatur der zweiten Masseverluststufe, die der $-CH_3$ -Gruppen-Abspaltung zugeordnet werden konnte, bei 527 °C. Die Raman-Spektren der Substrate aus MK_MTES_CT3000 (Abbildung 22 b)) und aus H62C_MK_MTES_CT3000 (Abbildung 22 a)) zeigen bis zu einer Pyrolysetemperatur von 500 °C keine signifikante Änderung, wobei auch nach Pyrolyse bei 600 °C keine Peaks mehr zu detektieren waren. Das zeigt ebenfalls, dass die Si-Methylgruppen bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 °C und 600 °C vollständig abgespalten werden. Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit denen von Cerný et al.^[134] überein, die die Pyrolyse eines Methyl- und Methylphenylsiloxans mittels IR-Analyse untersuchten.

Bei Pyrolysetemperaturen ab 800 °C werden in den Spektren Peaks bei 1350 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} sichtbar. Diese Peaks sind der D- und G-Bande des freien Kohlenstoffs, der sich ab dieser Temperatur innerhalb der SiOC-Matrix ausbildet, zuzuordnen. Die D-Bande ist die sogenannte Defektbande des Kohlenstoffs und die G-Bande resultiert aus einer Schwingung in Bindungsebene. Der freie Kohlenstoff liegt in Form von Graphenschichten mit geringem Ordnungsgrad innerhalb der Matrix vor. Die Überlappung beider Banden deutet auf einen amorphen Zustand hin.^[11]

Die Raman-Messungen der in Stickstoff pyrolysierten Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 zeigen einen nahezu identischen Verlauf mit dem der in Argon pyrolysierten Proben bezüglich der detektierten Peaks in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; siehe Anhang, Abbildung A 4.

Die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Messungen der in Luft pyrolysierten Substrate des Schlickers H62C_MK_MTES_CT3000 bestätigen die Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen. Die Oxidation der organischen Gruppen setzt in Luft bei einer niedrigeren Temperatur als bei der Pyrolyse in Argon oder Stickstoff ein. Da der Peak der Si-Phenylgruppe bei 3065 cm^{-1} ^[191] bei der bei 300 °C pyrolysierten Probe nicht mehr nachweisbar ist und die Peaks der Si-Methylgruppe bei 2923 cm^{-1} und 2985 cm^{-1} ^[250-252] nur noch mit sehr geringen Intensität auftraten, wurde gefolgert, dass die Oxidation unter Abspaltung der organischen Gruppen in einem Temperaturbereich zwischen 130 °C und 300 °C beginnt.

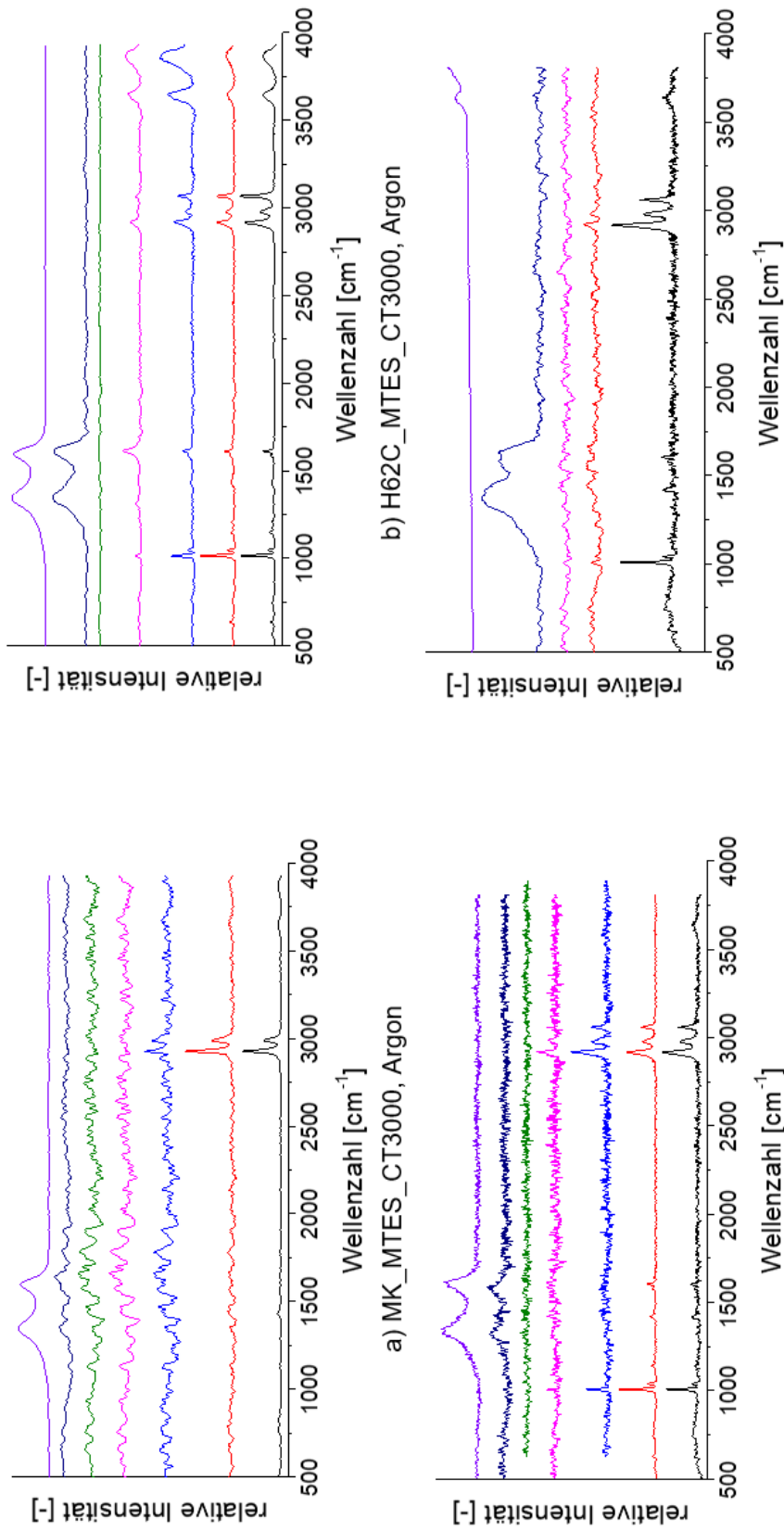


Abbildung 22 Raman-Spektren vernetzter und bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierter Substrate; a) Substrate aus H62C_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; b) Substrate aus MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; c) Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur; d) Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Luft in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.

5.1.3.3. Strukturelle Eigenschaften pyrolysierter präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter keramischer Schichten in Abhängigkeit des Pyrolyseverlaufs

Da die präkeramischen Schlicker als Beschichtung keramischer Schäume dienen sollen, um deren Oberflächeneigenschaften durch die Wahl der Pyrolysetemperatur gezielt zu beeinflussen, jedoch nicht alle Eigenschaften auf den gekrümmten Oberflächen der Schäume bestimmt werden können, wurden aus den Beschichtungsschlickern planare Substrate wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben hergestellt.

Abbildung 23 zeigt die pyrolysetemperaturabhängige Verfärbung der Substrate und beschichteten keramischen Träger (planare Al_2O_3 -Substrate und -Schäume), die mit den Schlickern der Zusammensetzung H62C_MK_MTES_CT3000, H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlichen Atmosphären pyrolysiert wurden. Proben aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach Pyrolyse in Inertgas (Abbildung 23 a) und b)) und aus H62C_MTES_CT3000 (Abbildung 23 e)) zeigen eine ab 600 °C beginnende Braunfärbung, die ab 800 °C in eine schwarze Färbung übergeht. Proben aus MK_MTES_CT3000 zeigen diese Färbung erst bei Pyrolysetemperaturen ab 700 °C (siehe Abbildung 23 d)). Diese Färbung ist auf die Bildung von freiem Kohlenstoff zurückzuführen, der sich aus dem Kohlenstoff der organischen Gruppen der präkeramischen Polymere bildet und in der Matrix niederschlägt. Die bei einer niedrigen Temperatur beginnende Verfärbung der H62C_MTES_CT3000-Proben ist auf eine deutlich früher einsetzende Abspaltung der organischen Gruppen des H62C und Ablagerung von freiem Kohlenstoff im Vergleich zum MK zurückzuführen. Dies wurde mittels Thermoanalyse (Kapitel 5.1.3.1) und Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.1.3.2) nachgewiesen. Bei Temperaturen ab 800 °C wurde an den schwarz gefärbten Proben mittels Raman-Spektroskopie freier Kohlenstoff detektiert.

Bei den H62C_MK_MTES_CT3000-Proben, die bei 400 °C und 500 °C in Inertgas pyrolysiert wurden, ist auffällig, dass sie innerhalb der ersten Stunde nach Öffnen des Ofens in kleine Bruchstücke zersprangen. Schichten auf keramischen Substraten zeigten durchgängig eine rissige Struktur, die zu starker Delamination neigten (siehe Abbildung 28 e) und f)). Wie in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben und über die thermoanalytischen und Raman-spektroskopischen Verfahren (Kapitel 5.1.3.1 und 5.1.3.2) bestätigt wurde, setzt in diesem Temperaturbereich die Bindungsumverteilung der Si-C- und Si-O-Bindungen ein und die Phenylgruppen werden durch Si-C-Bindungsspaltung abgegeben. Jedoch ist die Temperatur noch zu niedrig für Folgereaktionen, die das sich bildende SiOC-Netzwerk stabilisieren. ^[134] Aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Bindungsumverteilungen könnten freie Si-Bindungen im System vorliegen, die nach Öffnen des Ofens bei Kontakt mit Sauerstoff gesättigt werden, was die Ausbildung von Eigenspannungen nach sich zieht und das Zerspringen der Substrate bzw. Schichten verursacht.

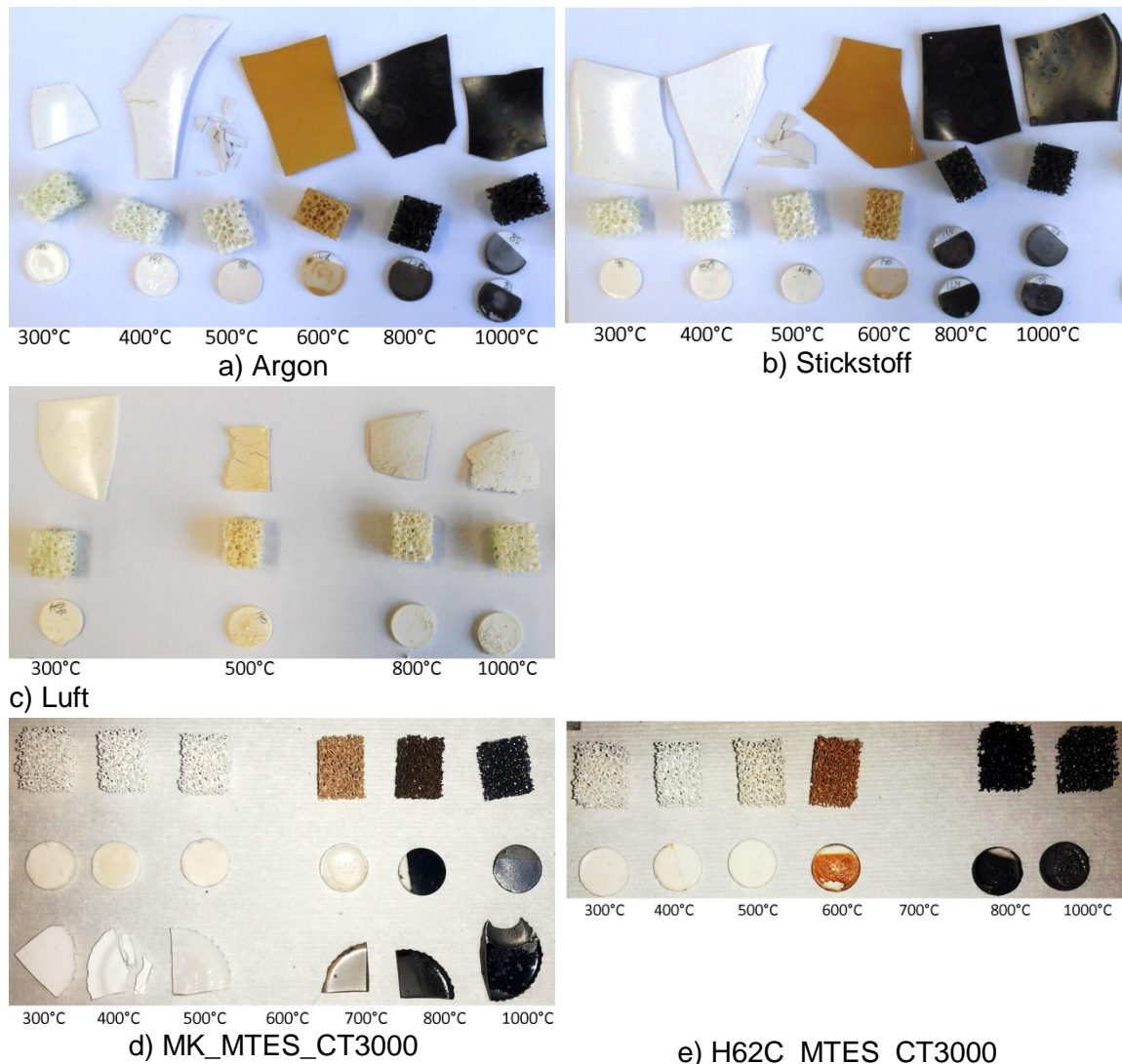


Abbildung 23 Farbverlauf von Substraten und beschichteten Al_2O_3 -Substraten mit verschiedenen Beschichtungsschlickern in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur und -atmosphäre (jeweils unterhalb der Proben angegeben); a) bis c) Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 nach Pyrolyse in verschiedenen Atmosphären; d) und e) Schlicker MK_MTES_CT3000 und H62C_MTES_CT3000 nach Pyrolyse in Argon.

Bei einigen Proben, die bei Temperaturen von über $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Argon pyrolysiert wurden, war eine oberflächliche silberne Verfärbung erkennbar. Abbildung 24 a) zeigt ein Foto einer solchen Oberfläche. Zur Charakterisierung wurden Raman-Spektren von schwarz und silbern erscheinenden Proben gegenübergestellt (Abbildung 24 b)). Die Raman-Spektren der silberfarbig erscheinenden Oberflächen zeigen wie die der schwarzen Proben die für Kohlenstoff charakteristischen Peaks bei 1350 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} [11], wobei sie gegenüber den Peaks auf dem schwarz erscheinenden Material geringfügig verschoben sind (der erste Peak zu kleineren, der zweite Peak zu größeren Wellenzahlen). Die stärkere Überlappung der Peaks der silberfarbigen Proben deutet auf einen eher amorphen Zustand des Kohlenstoffs hin. [11]

Möglicherweise handelt es sich um eine andere Kohlenstoffmodifikation, wie die des Graphits, die sich aufgrund von Verunreinigungen innerhalb des Ofens oder

Pyrolysegasstroms gebildet haben könnte. Die Röntgendiffraktogramme gemörserter silbern und schwarz erscheinenden Proben (siehe Anhang, Abbildung A 5) zeigten jedoch keinen Unterschied; es muss dabei jedoch beachtet werden, dass die silbern erscheinende Schicht nur als sehr dünne Schicht im μm -Bereich auf der Oberfläche identifiziert wurde und vermutlich die Konzentration für einen Strukturnachweis zu gering war. Aufgrund der gleichzeitigen oder im gleichen Ofen durchgeführten Pyrolyse von PU-Substraten scheint auch die Abscheidung von bei dieser Temperatur freigesetzten Pyrolyseprodukten möglich.

Die H62C_MK_MTES_CT3000-Proben zeigten nach der Pyrolyse in Luft (Abbildung 23 c) eine durchgängig helle Färbung. Im Raman-Spektrum der bei 800 °C pyrolysierten Probe sind jedoch die Peaks des freien Kohlenstoffs sichtbar. Dieses Ergebnis war allerdings nicht reproduzierbar. Das Auftreten der Kohlenstoff-Peaks war stark von den Probenabmaßen, insbesondere der Substrathöhe, und den Bedingungen (Beladung, Luftzirkulation) innerhalb des Ofens abhängig. Deshalb ist bei genügend Sauerstoff innerhalb der Pyrolyseatmosphäre und bei ausreichender Diffusionsfähigkeit des Sauerstoffs in die Matrix der Substrate eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 zu erwarten. Die gerakelten Substrate und auch die Beschichtungen auf den Schäumen und Al_2O_3 -Substraten zeigten bei jeder Pyrolysetemperatur in Luft eine stark ausgeprägte Rissbildung und schichtweises Abblättern von den Substraten. Dies ist durch den im Vergleich zur Pyrolyse in Inertgas größeren Massenverlust von etwa 14 % im Vergleich zu etwa 10 % aufgrund der Oxidation des Kohlenstoffs zu erklären (siehe Kapitel 5.1.3.1). Aufgrund der schlechten Beschichtungsqualität wurden unter Luft pyrolysierte Proben nicht für weiterführende Analysen eingesetzt.

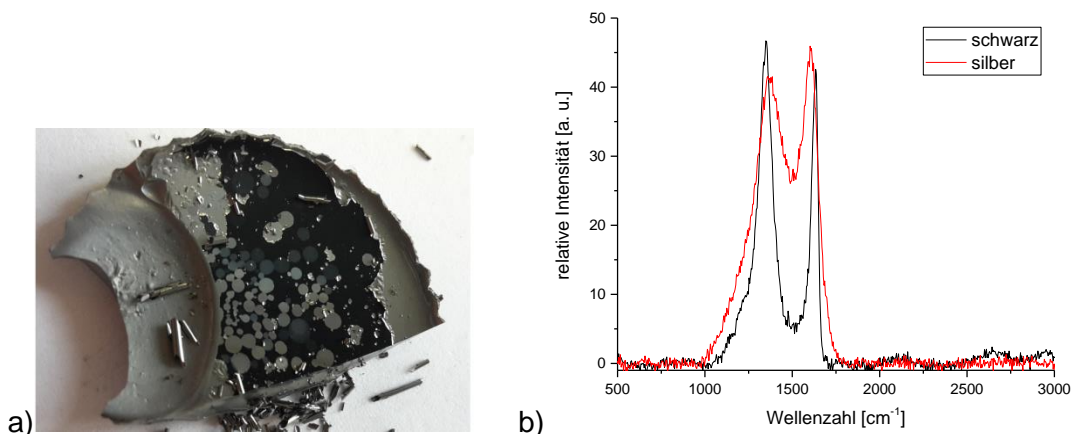


Abbildung 24 Substrate aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000, die nach der Pyrolyse bei 1000 °C eine silberne Färbung auf der Oberfläche auswiesen; a) Foto; b) Raman-Spektren auf einem silbernen und einem schwarzen Bereich auf der Oberfläche der Probe aus a).

Dichte, Porosität und Schwindung. Aufgrund der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung und der damit verbundenen Abgabe von Pyrolyseprodukten entsteht Porosität innerhalb der polymerabgeleiteten keramischen Systeme, einhergehend mit einer vergleichsweise hohen Schwindung, da die Umwandlung eine Dichteänderung mit sich bringt. Zur weiteren Charakterisierung des Pyrolyseverlaufs der präkeramischen Systeme wurden die Dichte, die Porosität und die Schwindung der Proben in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

untersucht. Diese Eigenschaften wurden an aus Schlickern hergestellten, gerakelten und pyrolysierten Substraten untersucht. Zur Ermittlung der geometrischen Dichte wurde ein Sandpyknometer eingesetzt, da es für die Probengeometrie besser geeignet war als das *Archimedes-Prinzip*. Das Rohvolumen wurde an gemörserten Substraten sowie das scheinbare Volumen an intakten Substraten mit einem Helium-Pyknometer bestimmt.

Während der Pyrolyse von Polysiloxanen bildet sich aufgrund der entweichenden gasförmigen Pyrolyseprodukte ab einer Temperatur von etwa 400 °C zunächst ein offenes Porennetzwerk von bis zu 25 Vol.-% aus. Bei höherer Temperatur geht die Porosität aufgrund von viskosem Fließen und diffusivem Materialtransport zurück. ^[146] Dieser Verlauf der Porosität konnte auch in den hier untersuchten polymerabgeleiteten Werkstoffen durch Dichtemessungen (siehe Abbildung 25) bestätigt werden. Die durch die Dichteänderung hervorgerufene volumetrische Schwindung S_{vt} ist ebenfalls in der Abbildung 25 dargestellt und wurde über *Gl. 67* berechnet. Dabei ist m_t bzw. ρ_t die Masse bzw. Dichte des Werkstoffs bei der Pyrolysetemperatur t und m_0 bzw. ρ_0 die Masse bzw. Dichte des Werkstoffs im vernetzten Zustand. ^[134] Die bei 500 °C pyrolysierten Proben lagen nach Pyrolyse in kleineren Bruchstücken vor, weshalb eine Analyse mit dem Sandpyknometer und folglich die Ermittlung der Rohdichte nicht möglich war.

$$S_{vt} = 1 - \frac{m_t \rho_0}{m_0 \rho_t} \quad \text{Gl. 67}$$

Im Vergleich zu Proben, die mittels füllstoffhaltigen Schlickern hergestellt wurden, ist in Abbildung 25 a) ebenfalls die volumetrische Schwindung von vernetzten, füllstofffreien Proben ($S_{vt \text{ oFS}}$) dargestellt. Ab Pyrolysetemperaturen von 600 °C liegen diese Werte bei ungefüllten Proben um etwa 10 % höher als bei Proben mit Füllstoffen (mFS), da das als inerter Füllstoff zugegebene Al_2O_3 -Pulver die Schwindung aufgrund seines „Volumenverdünnungseffektes“ reduziert.

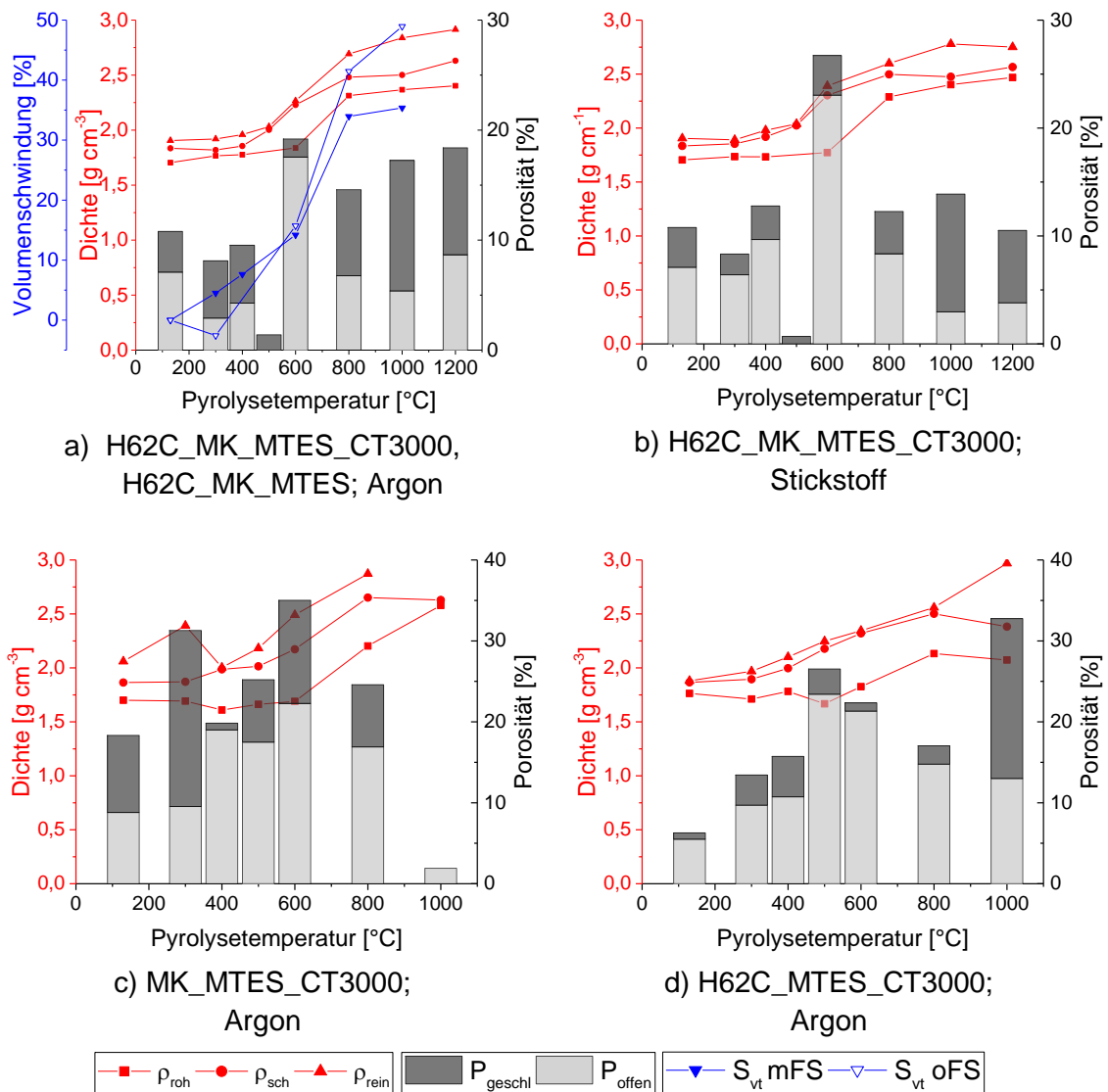


Abbildung 25 Porosität und Dichte vernetzter und polymerabgeleiteter Substrate in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und –atmosphäre; a) Eigenschaften der Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon (die Schwindung ist zusätzlich für Substrate aus dem füllstofffreien Schlicker H62C_MK_MTES ($S_{vt\ oFS}$) angegeben) und b) in Stickstoff; c) Eigenschaften der Substrate aus MK_MTES_CT3000 und d) aus H62C_MTES_CT3000 nach der Pyrolyse in Argon.

Die offene Porosität erreicht bei allen Substraten bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 °C und 600 °C ein Maximum von etwa 20 %, wobei P_{offen} bei den Substraten aus MK_MTES_CT3000 dieses Maximum bei 600°C und Substraten aus H62C_MTES_CT3000 dieses Maximum schon bei 500 °C erreichen. Dies lässt sich mit den unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die Abspaltung der Si-Methyl- und -Phenylgruppen stattfinden, wie es in Kapitel 5.1.3.1 und 5.1.3.2 nachgewiesen wurde, erklären. Durch das offene Porennetzwerk können die abgespaltenen gasförmigen Pyrolyseprodukte das SiOC-Netzwerk verlassen. Bei den Substraten aus H62C_MK_MTES_CT3000 ist erkennbar, dass die maximale Rate der Volumenschwindung bei Temperaturen ab 600 °C einsetzt, der Dichteanstieg (ρ_{sch} und

ρ_{rein}) aber schon bei Temperaturen ab 400 °C, woraus die maximale offene Porosität von nahezu 20 % resultiert. Die verschiedenen gemessenen Dichten der Substrate steigen während der Pyrolyse um etwa 1 g cm^{-3} . Die geschlossene Porosität dieser Substrate steigt ab Pyrolysetemperaturen von 800 °C an. Ab dieser Temperatur geht die offene Porosität zurück, da sie sich in geschlossene Porosität umwandelt. ^[146]

Die vergleichsweise hohen Gesamtporositäten von bis zu 20 % innerhalb der Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 müssen bei den durchgeführten Extraktionsuntersuchungen berücksichtigt werden, da die Möglichkeit der Wechselwirkung der eingesetzten Farbstoffs mit der Porosität nicht ausgeschlossen werden kann. Vergleichsmessungen mit Substraten, die aus einem füllstofffreien Schlicker und sonst gleicher Zusammensetzung hergestellt wurden, zeigten eine höhere maximale Gesamtporosität von etwa 25 %, da der zugegebene inerte Füllstoff die entstehende Porosität geringfügig kompensiert.

Bei den Substraten aus H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 ist dieser Trend nicht so klar erkennbar, was an der Anwesenheit von in der Matrix eingeschlossener Gasblasen, die sich während des Vernetzungsprozesses bildeten, erklärt werden kann und zu Abweichungen innerhalb der Messwerte der geschlossenen Porosität führt.

5.1.3.4. Oberflächeneigenschaften (Struktur, Rauheit, Oberflächenenergie) beschichteter keramischer Substrate

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Rauheits- und Benetzungsuntersuchungen sowie die daraus berechneten Oberflächenenergien vorgestellt und im Kontext der Pyrolysetemperaturen diskutiert. Die Messungen erfolgten an planaren Proben; die Übertragbarkeit auf gekrümmte Oberflächen der Schäume ist gegeben, da diese aus den gleichen Werkstoffkombinationen hergestellt wurden. Die Ergebnisse beruhen im Wesentlichen auf Systemen, die mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 hergestellt wurden. Dieses Beschichtungssystem wurde in den Extraktionsuntersuchungen eingesetzt, da es aufgrund unterschiedlicher organischer Gruppen (Si-Methyl-, Si-Phenylgruppen) im System bzw. in den präkeramischen Polymeren die größte Regelbreite darstellte, die Substratbenetzung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur zu steuern. Außerdem zeigten die Proben aus diesem Schlicker die besten Schichtqualitäten (siehe Kapitel 5.1.1.2). Außerdem sind die Oberflächeneigenschaften der mit den Schlickern H62C_MTES_CT3000 und MK_MTES_CT3000 beschichteten Substrate in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur charakterisiert worden.

Die Oberflächenenergien inklusive disperser und polarer Anteile wurden über die OWRK-Methode bestimmt. Dazu wurden die Kontaktwinkel mit Wasser und Diiodmethan gemessen. Dabei waren Messungen auf Proben, die bei 500 °C pyrolysiert wurden, nicht möglich, da die Messflüssigkeit aufgrund der rissigen und abgeblättern Schicht keine Kontaktwinkel ausbildete, sondern vollständig verlief bzw. in die Oberflächenporosität eindrang.

Die Messungen der Kontaktwinkel und die daraus berechneten Oberflächenenergien der beschichteten Substrate (Tabelle 13) zeigen die zunehmende Polarität der Oberflächen der mit dem MK- und H62C-haltigen System beschichteten Substrate mit zunehmender

Pyrolysetemperatur. Wie mittels Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.1.3.2) nachgewiesen, werden die organischen Gruppen durch Pyrolyse aus dem präkeramischen System abgespaltet. Durch die Kombination der beiden präkeramischen Polymere MK und H62C erfolgt die organisch-anorganisch-Umwandlung innerhalb der H62C_MK_MTES-CT3000-Proben über einen vergleichsweise großen Temperaturbereich von 300 °C bis etwa 800 °C, da zunächst die Phenylgruppen zwischen 300 °C und 700 °C und anschließend die Methylgruppen in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 900 °C abgespaltet werden. ^[134] Durch den Verlust der organischen unpolaren Gruppen, die sich auf den Oberflächen der Schichten anordnen, werden die stärker polaren Si-O-Bindungen oberflächenaktiv. Daraus resultiert ein sinkender Kontaktwinkel mit Wasser beginnend bei $116 \pm 7^\circ$ (Pyrolyse bzw. Vernetzung bei 300 °C) auf $12 \pm 4^\circ$ (Pyrolyse bei 1000 °C) und ein steigender polarer Anteil der Oberflächenspannung, wobei der disperse Anteil mit etwa 23 mN m^{-1} nahezu konstant bleibt. Dies führt mit steigender Pyrolysetemperatur zu einer größeren Oberflächenenergie. Da die Rauheiten der Oberflächen (siehe Tabelle 13) mit Werten von $R_a \leq 1,1 \text{ }\mu\text{m}$ relativ niedrig und unabhängig von der Pyrolysetemperatur (mit Ausnahme der bei 130 °C vernetzten Probe) sind und in einem engen Bereich liegen, dürfte dessen Einfluss auf alle Proben etwa gleich sein und die gemessenen Kontaktwinkel nicht signifikant ändern.

Vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Abspalttemperaturen von Methyl- und Phenylgruppen wurden auch von Prenzel et al. ^[10] an Membranen aus einem Schlickersystem, das diese beiden Gruppen beinhaltet, erhalten. Die beobachtete pyrolysetemperaturabhängige Hydrophilierung wurde ebenfalls auf die schrittweise Abspaltung der beiden verschiedenen organischen Gruppen zurückgeführt. Der hier ermittelte Übergang einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche deckt sich gut mit den Ergebnissen weiterer Arbeiten: Budunoglu et al. ^[156] untersuchten den Kontaktwinkel eines MTMS-Aerogels, das durch eine Oberflächenstrukturierung eine superhydrophobe Oberfläche mit Kontaktwinkeln von 180° ausbildete. Nach Temperaturbehandlung zwischen 500 °C und 600 °C beobachteten sie eine starke Abnahme des Kontaktwinkels auf $<5^\circ$, die parallel zum Verlust der Methylgruppen erfolgte. Shirtcliffe et al. ^[157] und Yang et al. ^[151] machten ähnliche Beobachtungen bei MTES-Gelen und mit Methylgruppen modifizierten SiO₂-Schichten. Rao et al. ^[253] ermittelten die Übergangstemperatur an MTMS-Gelen bei etwa 250 °C.

Die bei 130 °C vernetzte Oberfläche im System H62C_MTES_CT3000 hat mit einem Kontaktwinkel mit Wasser von $92 \pm 16^\circ$ einen niedrigeren Kontaktwinkel als die bei 300 °C pyrolysierte Oberfläche, die einen Kontaktwinkel von $116 \pm 17^\circ$ aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Vernetzung bei 130 °C noch nicht vollständig abgeschlossen ist und noch bis 300 °C weiter fortschreitet. Bei der Vernetzung werden die polaren Si-OH- bzw. Si-Ethoxygruppen der präkeramischen Polymere und des MTES kondensiert, sodass diese nicht mehr im System vorhanden sind. Aufgrund dessen und da die im System vorhandenen organischen Gruppen zur Oberfläche hin ausgerichtet sind, steigt die Hydrophobizität bis zur vollständigen Vernetzung weiter an. ^[157] Dieser Temperaturbereich der Abgabe von Vernetzungsprodukten deckt sich mit in der Literatur ^(103, 118) beschriebenen Ergebnissen.

Proben, die mit Wasser hohe Kontaktwinkel ausbildeten, zeigten eine starke Haftung der Wassertropfen an der Oberfläche. Wie in Kapitel 4.2.3.3 beschrieben, ist eine starke Adhäsion von Flüssigkeiten auf Oberflächen unter Ausbildung hoher Kontaktwinkel auf

den sogenannten Rosenblatteffekt zurückzuführen. Dabei sorgt die Mikrostruktur der Oberfläche, die komplett mit Wasser aufgefüllt wird, für gute Adhäsion.

Tabelle 13 Rauheitswerte (R_a, R_z) und Benetzungswinkel von Wasser und Diiodmethan ($\theta_{Wasser}, \theta_{Diiodm}$) und Oberflächenenergien ($\gamma_{sg}^d, \gamma_{sg}^p, \gamma_{sg}$) von mit H62C_MK_MTES_CT3000-Schlicker beschichteter CT1200-Substrate nach der Vernetzung und Pyrolyse in Argonatmosphäre.

H62C_MK_MTES_CT3000								
Parameter		R_a	R_z	θ_{Wasser}	$\theta_{Diiodm.}$	γ_{sg}^d	γ_{sg}^p	γ_{sg}
Einheit		μm	μm	°	°	mN m^{-1}	mN m^{-1}	mN m^{-1}
Pyrolyse- tempe- ratur [°C]	130	$0,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,4$	92 ± 16	66 ± 13	22,8	3,7	26,5
	300	$0,8 \pm 0,1$	$6,8 \pm 1,8$	116 ± 17	75 ± 10	19,2	1,1	20,3
	500	$1,1 \pm 0,1$	$7,6 \pm 1,3$	---	---	---	---	---
	600	$0,2 \pm 0,0$	$7,4 \pm 0,2$	78 ± 4	64 ± 12	22,0	10,1	32,1
	800	$0,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 1,5$	32 ± 5	46 ± 17	26,2	37,4	63,6
	1000	$1,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,8$	12 ± 4	49 ± 15	23,8	45,1	69,0

Sowohl der Pyrolyseverlauf als auch die Kontaktwinkel von in Argon pyrolysierten Proben mit in Stickstoff pyrolysierten Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede. Vergleichsmessungen mit rein präkeramischen (nicht auf Keramiksustrat applizierte Schichten), gerakelten, vernetzten bzw. pyrolysierten Substraten (siehe Anhang, Kapitel 7.7) wiesen im Vergleich zu beschichteten keramischen Substraten eine geringere Rauheit mit R_a -Werten von $0,3 \mu\text{m}$ bis $0,5 \mu\text{m}$ auf. Auf deren Oberflächen waren teilweise, so wie bei beschichteten Substraten, Entnetzungsstrukturen erkennbar, jedoch weniger stark ausgeprägt. Wie in Kapitel 4.2.3.3 erläutert, hat die Rauheit einen Einfluss auf die Ausbildung des Kontaktwinkels. Die Generierung von Rauheit erhöht den Kontaktwinkel mit Wasser bei hydrophoben Oberflächen und verringert den Kontaktwinkel bei hydrophilen Oberflächen. ^[227] Deshalb könnten die Kontaktwinkel der bei niedrigeren Temperaturen pyrolysierten Oberflächen der gerakelten Substrate einen geringeren und die bei höheren Temperaturen pyrolysierten Substrate einen höheren Kontaktwinkel mit Wasser als die beschichteten Substrate zeigen.

Die bei 1000 °C pyrolysierten Schichten der MK_MTES_CT3000- und H62C_MTES_CT3000-Systeme weisen entgegen der Erwartung im Vergleich zu den bei 800 °C pyrolysierten Schichten höhere Kontaktwinkel und höhere Oberflächenenergien auf. Bei steigender Pyrolysetemperatur werden die organischen Anteile aus den präkeramischen Systemen entfernt, sodass aufgrund der gestiegenen Polarität geringe Kontaktwinkel mit Wasser zu erwarten sind. Bei diesen beiden Systemen wiesen die bei 1000 °C pyrolysierten Proben im Unterschied zu vergleichbaren Proben eine silberne Färbung auf, die möglicherweise auf eine externe Kohlenstoffquelle z. B. als Ablagerung aus der Ofenatmosphäre hindeuten. Daher wird davon ausgegangen, dass die Abweichungen der Oberflächeneigenschaften auf diesen Effekt der silbernen erscheinenden Färbung zurückgehen.

Abbildung 26 zeigt REM-Aufnahmen von mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten keramischen CT1200-Schäumen nach Pyrolyse in Argonatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 14 Rauheitswerte (R_a, R_z) und Benetzungswinkel von Wasser und Diiodmethan ($\theta_{Wasser}, \theta_{Diiodm}$) und Oberflächenenergien ($\gamma_{sg}^d, \gamma_{sg}^p, \gamma_{sg}$) von mit MK_MTES_CT3000- und H62C_MTES_CT3000-Schlicker beschichteter CT1200-Substrate nach der Vernetzung und Pyrolyse in Argonatmosphäre.

MK_MTES_CT3000						
Parameter		θ_{Wasser}	θ_{Diiodm}	γ_{sg}^d	γ_{sg}^p	γ_{sg}
Einheit		°	°	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹
Pyrolyse- temperatur [°C]	130	80 ± 5	55 ± 3	27,3	7,3	34,6
	300	94 ± 3	61 ± 5	26,4	2,3	28,8
	500	83 ± 6	52 ± 3	35,2	5,3	40,5
	600	48 ± 7	42 ± 5	30,1	25,3	55,4
	800	51 ± 12	30 ± 4	36,1	20,3	56,3
	1000*	77 ± 7	22 ± 3	43,8	4,5	48,3
H62C_MTES_CT3000						
		θ_{Wasser}	$\theta_{Diiod-methan}$	γ_{sg}^d	γ_{sg}^p	γ_{sg}
		°	°	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹
Pyrolyse- temperatur [°C]	130	85 ± 5	57 ± 6	26,7	5,1	31,8
	300	87 ± 1	60 ± 3	25,0	5,0	30,0
	500	85 ± 3	41 ± 6	36,1	3,2	39,3
	600	91 ± 11	35 ± 2	41,2	1,1	42,3
	800	64 ± 20	33 ± 5	35,3	12,9	48,1
	1000*	101 ± 6	34 ± 6	44,2	0,0	44,3

* silberfarben erscheinende Oberfläche

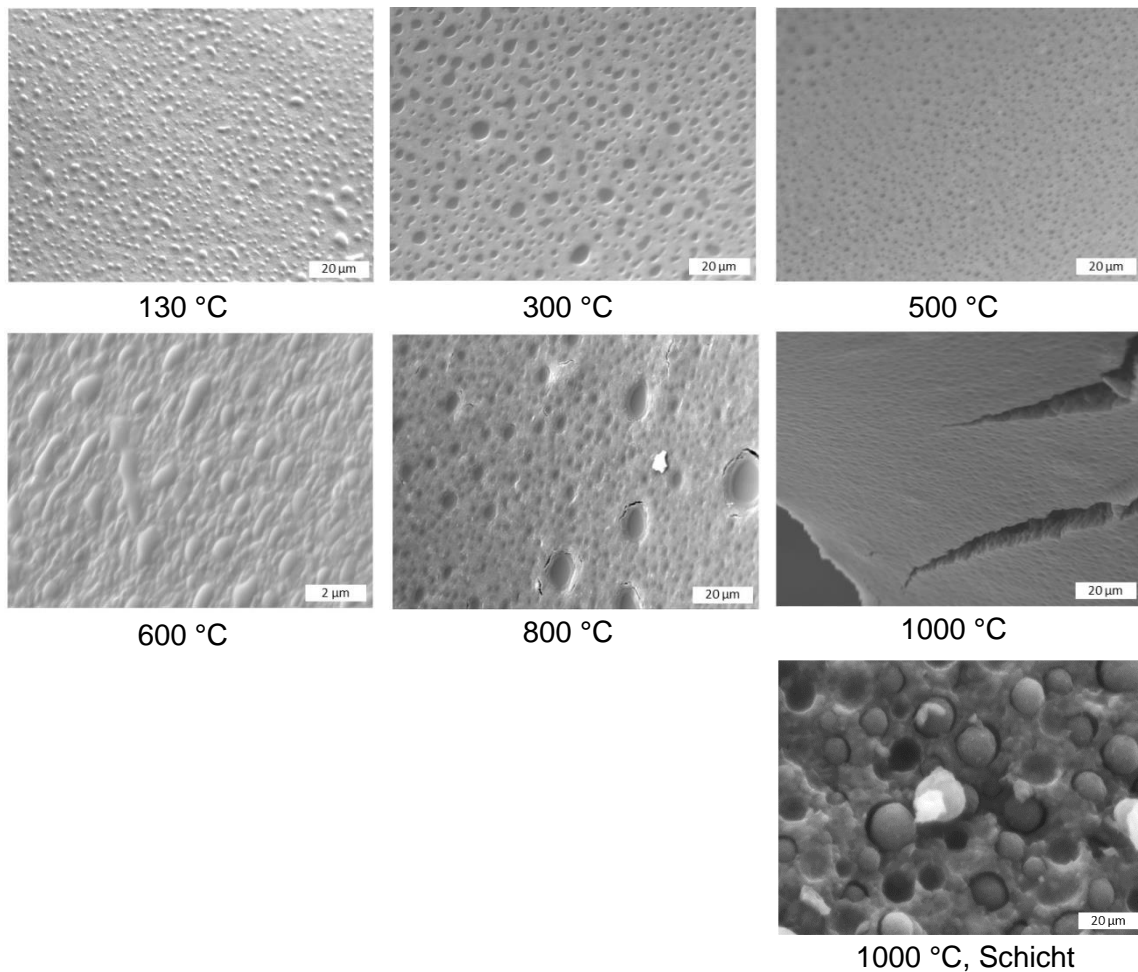


Abbildung 26 REM-Aufnahmen von mit H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten keramischen Substraten nach Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Argon.

Die REM-Aufnahmen der mit dem H62C-haltigen Schlicker beschichteten und vernetzten Substrate (Abbildung 26) zeigen eine Art Entmischungs-/Entnetzungsstruktur, wie sie in den Arbeiten von Laskowsky und Woiton ^[114, 115, 191, 254] bei einem ähnlichen Schlicker-system gefunden wurden. Jedoch setzten sie SiC anstelle von Al_2O_3 als Füllstoff ein, da letzterer bei ihren Arbeiten keine Entmischungsstrukturen zeigte. Die R_a - und R_z -Werte auf beschichteten und vernetzten Substraten zeigen mit etwa $0,3 \mu\text{m}$ bzw. $1,9 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den beschichteten und pyrolysierten Substraten mit Werten von etwa $1 \mu\text{m}$ bzw. $7 \mu\text{m}$ deutlich geringere Werte. Nach Pyrolyse ab 300 °C werden die Entnetzungsstrukturen deutlicher und es sind tieferliegende glatte Inseln in einer raueren Matrix zu erkennen. Diese Strukturen sind auch im Querschnitt der Schichten sichtbar. Die Querschnittsaufnahme einer bei 1000 °C pyrolysierten Schicht zeigt, dass die bei der in der Draufsicht glatten Inseln als Kugelstrukturen sichtbar werden. EDX-Messungen (Abbildung 27) auf einer solchen Kugel im Vergleich zur Matrix zeigen einen geringfügig höheren Kohlenstoff- und einen niedrigeren Sauerstoffgehalt, was darauf hindeutet, dass die Matrix aus MK und die Kugeln aus H62C gebildet werden. Der Füllstoff befindet sich in der Matrix und die Kugeln enthalten keine Al_2O_3 -Partikel. Aufgrund der stärker ausgeprägten Ausbildung der Entnetzungsstrukturen während der Keramisierung erhöht

sich mit steigender Pyrolysetemperatur die Rauheit. Das beschichtete und bei 600 °C pyrolysierte Substrat weicht mit einem R_a -Wert von 0,2 µm signifikant von den Proben, die bei anderen Temperaturen pyrolysiert wurden, ab. Im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 700 °C reduziert sich in den SiOC-haltigen polymerabgeleiteten Keramiksystemen die Porosität was als Plausibilitätserklärung herangezogen wird. Angemerkt werden muss, dass Ausbildung und Ausprägung der Entmischungs-/Entnetzungsstrukturen mit Blick auf die präkeramischen Polymere MK und H62C eine Chargenabhängigkeit aufweisen. Ziel der Arbeit war es jedoch nicht, diesen Effekt eingehender zu untersuchen. Vielmehr sollten geeignete Prozess- und Werkstoffvarianten von polymerabgeleiteten Schichten gefunden werden, die Beschichtungen und Variationen von Benetzungseigenschaften erlauben.

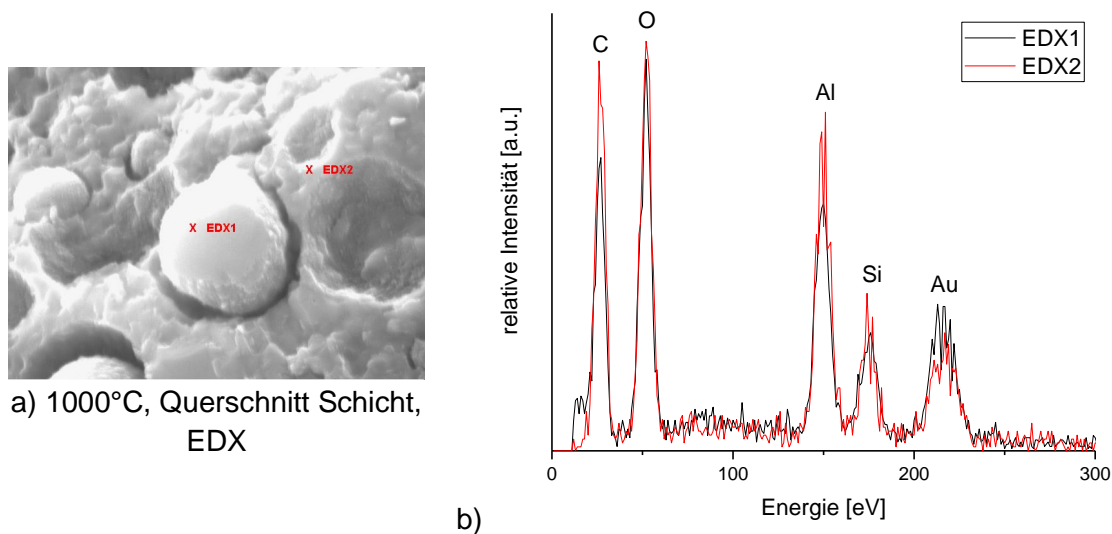


Abbildung 27 a) Detailaufnahmen einer bei 1000 °C in Argon pyrolysierten Schicht aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 an einer Bruchfläche mit eingezeichneten EDX-Messpositionen; b) EDX-Spektren einer Kugel (EDX1) und der Matrix (EDX2).

5.1.4. Charakterisierung der mit präkeramischem Schlicker beschichteten keramischen Schäume

Die Auswahl des keramischen Pulvers, das für die Herstellung der keramischen Träger am besten geeignet ist, erfolgte im vorhergehenden Abschnitt 5.1.1 anhand der Charakterisierung der daraus hergestellten planaren Substrate. Mit Hilfe dieser Substrate wurde auch die Schichtqualität des ausgewählten Beschichtungsschlickers auf den verschiedenen planaren Trägern beurteilt (Kapitel 5.1.1), wobei sich das Al_2O_3 -Pulver CT1200 als am besten geeignet heraus stellte. Für die Extraktionsuntersuchungen wurden aus diesem Schlickersystem (siehe Tabelle 3) Replika-Schäume hergestellt, die zur Anpassung der Oberflächeneigenschaften mit dem präkeramischem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichtet und pyrolysiert wurden. Im folgenden Kapitel erfolgt die werkstoffliche Charakterisierung dieser Schäume. Die Analyse solcher Eigenschaften wie die Oberflächenenergie oder die Dichte- und Porositätsänderung des Schichtmaterials in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur erfolgte zuvor an beschichteten keramischen Substraten oder an rein präkeramischen Substraten. An den Schäumen wurden die Mikrostruktur und Schichtqualität ermittelt. Diese Größen

bestimmen das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des offenzellularen Werkstoffs und sind daher notwendig, um die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen zu deuten. Zur Durchführung der Extraktionsuntersuchungen muss außerdem eine ausreichende mechanische Festigkeit gewährleistet sein und die Druckfestigkeit der bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Proben wurde gemessen.

5.1.4.1. Mikrostruktur und Schichtdicke der beschichteten Al_2O_3 -Schäume

Die Makrostruktur der gesinterten Al_2O_3 -Trägerschäume sowie die Makrostruktur der mit Beschichtungsschlicker beschichteten Schäume nach Vernetzung und Pyrolyse wurden mittels μ -CT und REM untersucht. Dafür wurden einzelne Stege von bei verschiedenen Temperaturen in Argonatmosphäre pyrolysierten Schäumen präpariert und untersucht. Pyrolyse in Stickstoff führte zu vergleichbaren Ergebnissen in Argon, sodass hier ausschließlich die Eigenschaften von in Argon pyrolysierten Proben diskutiert werden.

Der unbeschichtete Trägerschaum zeigt in der rekonstruierten μ -CT Darstellung und in der REM-Aufnahme (Abbildung 28 a) und b)) die typische Hohlstegstruktur von Replika-Schäumen. Darüber hinaus sind entlang der Kanten verlaufende Risse in der Struktur zu erkennen. Diese resultieren aus einer unzureichenden Benetzung des Templates mit dem Schlicker während der Herstellung.^[255] Die μ -CT Rekonstruktion eines beschichteten und bei 130 °C vernetzten Schaums (Abbildung 28 c)) zeigt, dass sich das Beschichtungsmaterial, das eine geringere Dichte als die Al_2O_3 -Stege und somit eine geringere Absorption der Röntgenstrahlung aufweist, auf der Schaumoberfläche und ebenso im Inneren der Hohlstege abgelagert. Innerhalb der Hohlstege ist der Schlicker hauptsächlich entlang der Ecken verteilt. Auch die Abbildung 28 d) zeigt einen mit Beschichtungsschlicker gefüllten Hohlsteg, der jedoch vollständig verschlossen ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit löste sich die Schicht aufgrund der vernetzungsbedingten Schwindung teilweise von der Steginnenseite. Sowohl bei den aus Beschichtungsschlicker hergestellten Substraten als auch den beschichteten keramischen Substraten (siehe Kapitel 5.1.3.3) zeigen die Schichten auf den Stegaußenseiten der keramischen Schäumen, die bei 400 °C und 500 °C pyrolysiert wurden, eine durchgehend rissige und schlecht haftende Schicht (Abbildung 28 e)). μ -CT-Rekonstruktionen zeigen auch eine rissige Schichtstruktur des im Hohlsteg eingelagerten Beschichtungsmaterials. Der Effekt der sich im polymerabgeleiteten Werkstoff nach Entnahme der Proben aus der Ofenatmosphäre verstärkenden Defekte (Zerspringen in kleine Teile, Zunahme der Rissanzahl) wurde in Kapitel 5.1.3.3 auf mögliche, freie Bindungen aufgrund des noch nicht abgeschlossenen Pyrolysevorgangs zurückgeführt und war auch an den beschichteten Schäumen zu beobachten. Die bei höheren Temperaturen (800 °C und 1000 °C) pyrolysierten Schichten zeigen nur noch vereinzelt Risse auf der Stegoberfläche innerhalb der Schichten, hauptsächlich an den Stellen, an denen die Entmischungsstrukturen (siehe Kapitel 5.1.3.3) großflächiger an der Schichtoberfläche hervortreten. Abbildung 28 h) zeigt kleinere Risse am Rand der füllstofffreien „Kugeln“. Da die füllstofffreien Bereiche eine stärkere thermisch bedingte Schwindung aufweisen als die füllstoffhaltige Matrix, kommt es an der Grenzfläche verstärkt zum Auftreten von Defekten. Die Schicht auf einem Schaumsteg zeigt nach der Pyrolyse bei 1000 °C in einer rekonstruierten μ -CT-Aufnahme (Abbildung 28 g)) keine weiteren größeren Defekte.

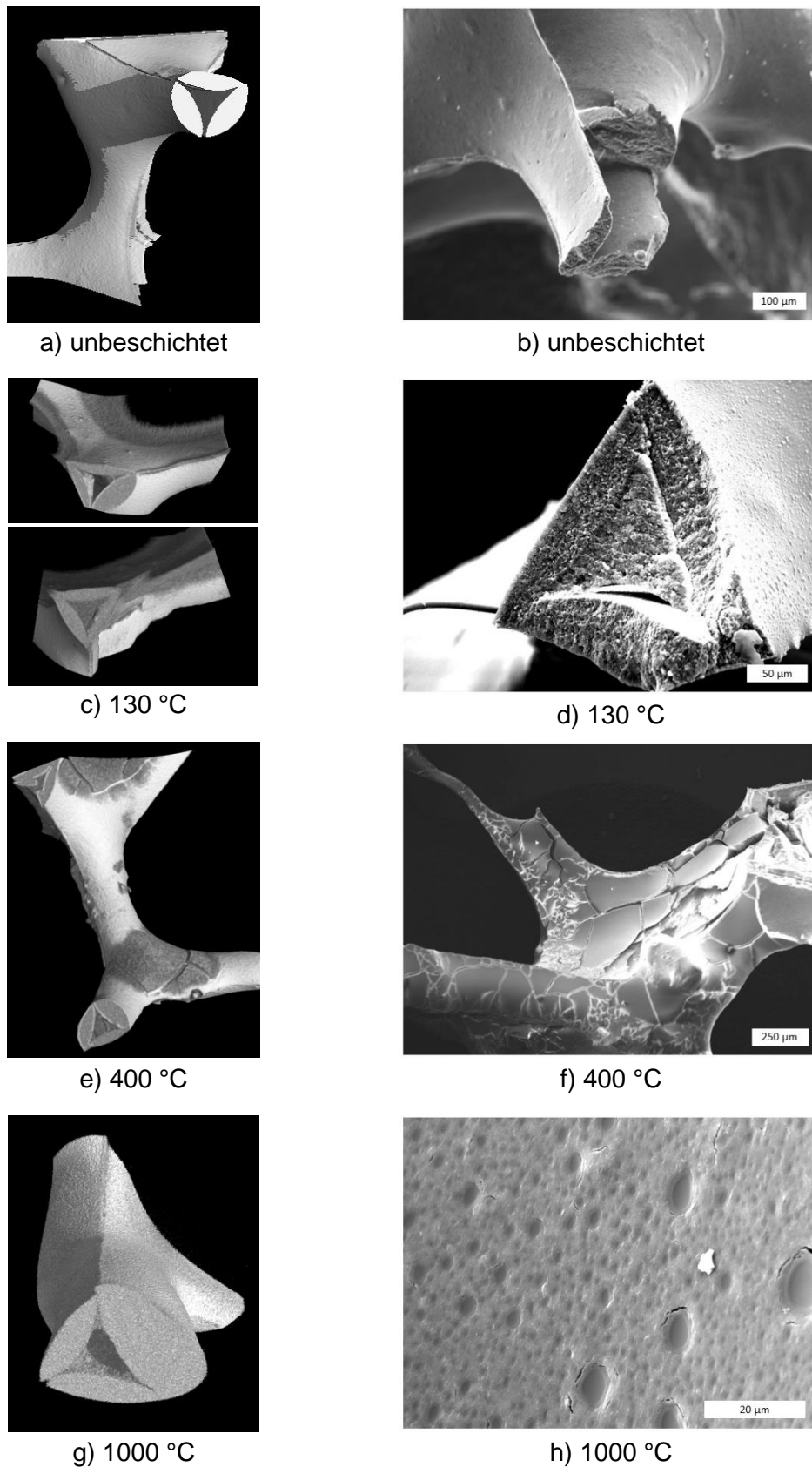


Abbildung 28 Makro- und Mikrostruktur bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten, beschichteter und unbeschichteter Schäume. Links: drei-dimensionale μ -CT-Rekonstruktionen einzelner Stege; rechts: Oberflächenstruktur (REM-Aufnahmen).

Die Dicke der erzeugten präkeramischen Schichten nach der Vernetzung wurde über μ -CT- und REM-Messungen bestimmt. Für die Schichtdickenbestimmung mittels μ -CT wurde ein beschichteter und vernetzter Schaum ausgewertet. Anhand der rekonstruierten Daten wurde eine Stegdickenverteilung berechnet. Dafür wurden die Porositäten innerhalb der Stege zunächst mittels Software virtuell gefüllt. Anschließend wurde der Schwellwert für die Berechnung einmal so gesetzt, dass der Grauwert des Schichtmaterials unterhalb des gesetzten Schwellenwerts lag. Aufgrund der geringeren Dichte der Beschichtung im Vergleich zum Trägerschaummaterial wurde die Schicht ausgeblendet und nicht in die Berechnung einbezogen, sodass die Berechnung nur für den Trägerschaum erfolgt. Anschließend wurde die Berechnung mit einem Schwellenwert wiederholt, bei dem das Schichtmaterial als Material behandelt wurde. Durch die Differenz der beiden Verteilungen konnte die mittlere Schichtdicke abgeschätzt werden. Die Stegdickenverteilungen sowie die Gauß-Fits beider Berechnungen sind im Anhang (Abbildung A 6) dargestellt. Die Stegdickenverteilung der rekonstruierten μ -CT Abbildung mit der präkeramischen Schicht zeigt ein Maximum von $329 \pm 146 \mu\text{m}$ und liegt somit im Durchschnitt $34 \mu\text{m}$ über dem Maximum der Stegdickenverteilung des Schaums ohne Schicht, die einen Wert von $295 \pm 146 \mu\text{m}$ aufwies. Somit ergibt sich die mittlere Schichtdicke als Hälfte der Stegdickendifferenz zu $17 \mu\text{m}$.

Wie jedoch auf den Schnittbildern eines rekonstruierten, beschichteten und vernetzten Schaums (Abbildung 29) zu erkennen ist, ist die Schichtdicke an unterschiedlichen Stellen auf dem Schaum unterschiedlich stark ausgebildet. Die ungleichmäßige Schichtdicke kann aus der Stegform resultieren, da bei den Stegen mit einer konkaven Form der Beschichtungsschlicker von den Ecken abläuft und sich zur Mitte der Stege hin sammelt. Außerdem wurden die Schäume während des Beschichtungsprozesses nach dem *Dip-Coating*-Schritt zentrifugiert. Dadurch scheint es möglich, dass sich der Schlicker aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Stege zur Zentrifugenmitte hin unregelmäßig verteilt (siehe auch Kapitel 2.3.3.2). Die nachfolgenden REM-Aufnahmen von einzelnen Schaumstegen (Abbildung 29) zeigen an vernetzten Schichten Schichtdicken im Bereich von $3 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$. Aufgrund der Schwindung, die die Polymer-zu-Keramik-Umwandlung begleitet (Abbildung 25 a)), verringern sich entsprechend die Schichtdicken bei höheren Pyrolysetemperaturen.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus den Berechnungen der Schichtdicken können zum einen an der Parameterfestlegung während der Auswertung der μ -CT-Daten resultieren. Die Werte für die jeweiligen Schwellenwerte für die μ -CT-Auswertung wurden manuell gesetzt, um die präkeramische Schicht auf dem Trägerschaum ein- bzw. auszublenden. Wie von Betke et al. ^[24] beschrieben, führt eine nicht exakte Bestimmung des Schwellenwertes zu einer Abweichung zwischen berechneter und wahrer Porosität und somit auch zu einer Abweichung innerhalb der Stegdicke. Zum anderen scheint eine Überbewertung der Schichtdicke in den μ -CT-Berechnungen möglich. Auf den Stegen mit einer konkaven Krümmung innerhalb der Stegquerschnitte sammelt sich der präkeramische Beschichtungsschlicker vermehrt in der Mitte der Stegoberfläche, sodass dort die Schichtdicke größer ist als an den nach außen zeigenden Ecken der Stege. Da die Berechnung der Stegdicke mittels der Software CTAnalyzer über eine Anpassung des Stegdurchmessers über einen innenliegenden Kreis, dessen Durchmesser als Stegdurchmesser gewertet wird, erfolgt (siehe Abbildung 9), kann aufgrund der lokal unregelmäßigen Schichtdicke diese höher als die wahre durchschnittliche Schichtdicke sein. Aufgrund der Fehlermöglichkeiten, die innerhalb der Schichtdickenberechnung über

die Auswertung der μ -CT-Daten auftreten können, können die mit dem REM ermittelten Werte als exakter angenommen werden. Damit können Schichtdicken jedoch nur vereinzelt und lokal erfasst werden.

Das Modell zur Schichtdickenberechnung anhand der aufgetragenen Schlickermasse und der Oberfläche der Schäume ^[23, 173] (Gl. 31) kann in diesem Fall nicht zur Validierung der Schichtdicke angewandt werden, da die Trägerschäume Hohlstege aufweisen. Wie die μ -CT-Rekonstruktionen in Abbildung 28 zeigen, wird während des Beschichtens auch ein Teil der Hohlstege mit dem Beschichtungsschlicker aufgefüllt, sodass die insgesamt aufgebrauchte Schlickermasse höher ist bei nur beschichteter äußerer Oberfläche; dies führt zu einer zu hoch berechneten Schichtdicke. Auch das Modell von Boettge et al. ^[23], das die *Dip-Coating*- und *Spin-Coating*-Parameter zur Schichtdickenberechnung nutzt, kann hier nicht angewandt werden, da die Trägerschäume hier mit einer nicht exakt definierten Geschwindigkeit aus dem Beschichtungsschlicker herausgezogen wurden und die Drehgeschwindigkeit während des Schleuderns schrittweise erhöht wurde (siehe Kapitel 3.4.3).

In Kapitel 5.1.2.2 wurde anhand keramischer Substrate eine kritische Schichtdicke des Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000 von $h_{krit}=15 \mu\text{m}$ ermittelt. Unterhalb dieser Schichtdicke treten innerhalb der Schichten während der Pyrolyse keine Risse auf, die jedoch bei höheren Schichtdicken aufgrund der Nichtübereinstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Al_2O_3 und des Schichtwerkstoffes zu finden sind. Die Schichtdicken der beschichteten Schäume liegen mit Werten von $3 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$ unterhalb h_{krit} , sodass keine Defekte innerhalb der Schichten nach Pyrolyse zu erwarten waren. Wie die Aufnahmen in Abbildung 28 bestätigen, zeigen die Schichten nach der Pyrolyse auch keine Risse. Die Defekte in den bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysierten Proben sind, wie bereits oben erläutert, auf eine chemische Reaktion zurückzuführen.

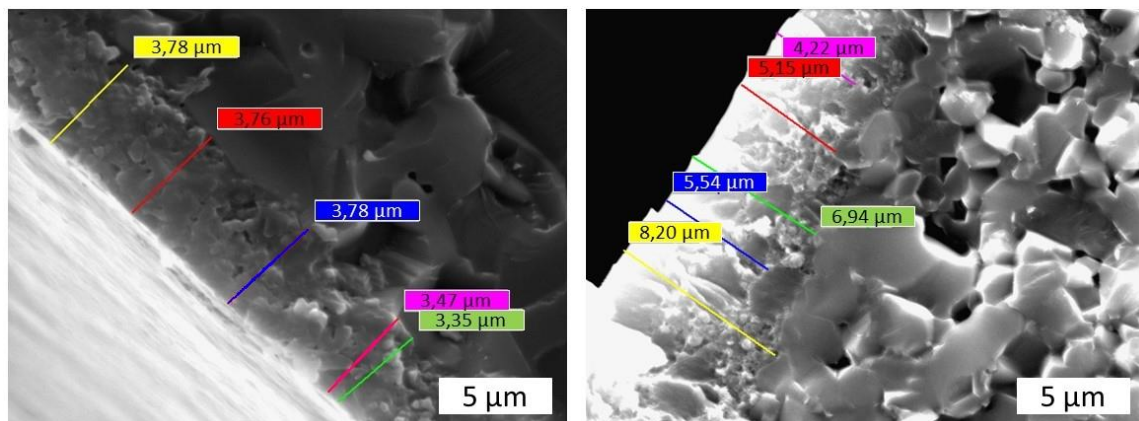


Abbildung 29 REM-Aufnahmen gesinterter CT1200-Schäume beschichtet mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 nach Vernetzung bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4.2. Druckfestigkeit

Zur Beurteilung der mechanischen Stabilität der beschichteten, keramischen Schäume in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur wurde die Druckfestigkeit bestimmt. Abbildung 30 zeigt den Effekt der Beschichtung auf die charakteristische Druckfestigkeit $\sigma_{cr,c}$, der Schaumserie für jede Pyrolysetemperatur. $\sigma_{cr,c}$ wurde dafür über

eine Zwei-Parameter *Weibull*-Verteilung (siehe Abbildung A 7) berechnet und entspricht der Festigkeit bei der 62,3 % der Proben versagt haben. Die charakteristische Druckfestigkeit der unbeschichteten Schäume liegt bei 0,38 MPa und ist als Referenzwert im Diagramm als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die *Weibull*-Parameter liegen zwischen 2,5 und 4,8 sind somit typisch für keramische Schäume ^[211]. Jedoch ist die Druckfestigkeit von der Porosität bzw. relativen Dichte abhängig ^[235] und daher schwer miteinander zu vergleichen, ohne die dazugehörigen Porositätswerte anzugeben. Die charakteristischen Druckfestigkeiten zeigen, dass die Beschichtungen bei Pyrolysetemperaturen zwischen 300 °C und 600 °C keinen signifikanten Effekt auf $\sigma_{cr,c}$ ausüben und nicht zu einer Verstärkung führen. Bei diesen Schaumserien wurde keine durchgängige Schicht generiert und die Schaumoberflächen wiesen generell eine schlechte Qualität mit zahlreichen Rissen und delaminierten Bereichen auf (Abbildung 28 e) und f)) (siehe auch Kapitel 2.1.2.2). Daher tritt keine Erhöhung der Festigkeit auf. Die beschichteten und bei 130 °C vernetzten sowie die bei 800 °C pyrolysierten Schäume zeigen im Gegensatz dazu eine Erhöhung von $\sigma_{cr,c}$ um etwa 50 %; die Festigkeitswerte lagen bei etwa 0,6 MPa. Nach Pyrolyse bei 1000 °C steigt $\sigma_{cr,c}$ auf 1 MPa, was einer Steigerung auf den 2,5-fachen Wert der unbeschichteten Schäume entspricht. Der Verstärkungseffekt ist wahrscheinlich eine Folge der Auffüllung der scharfkantigen Ecken und der dort häufig auftretenden Risse. Die Risse, die sich während des Herstellungsprozesses der Replika-Schäume bilden, wirken als Spannungskonzentratoren und verringern so dessen mechanische Festigkeit. ^[13, 20, 39] Durch eine Infiltration der Hohlstege und einem Verschließen der Risse wurde in der Literatur ^[256] eine Steigerung der Druckfestigkeit um 100 % bis 200 % bei Al₂O₃-Schäumen erreicht. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt die Festigkeit der polymerabgeleiteten Keramik zu, was zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit führte. Dies ist an dem Anstieg der Biegefestigkeit von etwa 14 MPa (130 °C) auf 78 MPa (1000 °C) bei einem vergleichbaren Schlicker erkennbar ^[239].

Wie in der Abbildung 25 gezeigt, geht das präkeramische Beschichtungsmaterial nach der Vernetzung während der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur eine charakteristische Schwindung von bis zu 30 Vol.-% nach der Pyrolyse bei 1000 °C in Argonatmosphäre ein. Da das Al₂O₃ der Schaumstege vor dem Beschichten bereits bei 1650 °C gesintert wurde, erfolgt bei diesem Werkstoff kein weiteres Schwinden. Die Schwindung des Schichtwerkstoffs führt somit zur Ausbildung von Eigenspannung auf den Stegen, was wiederum eine Erhöhung der Druckfestigkeit der keramischen Schäume bewirkt. ^[257] Zierath et al. ^[257] nutzten diesen Effekt, indem sie auf Al₂O₃-Replika-Schäumen eine Mullit-Schicht mit einem geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten generierten. Durch die dadurch entstehenden Druckeigenspannungen konnte die Druckfestigkeit der Schäume im Vergleich zu einem unbehandelten Al₂O₃-Schaum um bis zu 170 % gesteigert werden. Der Effekt der Eigenspannungen wurde durch die Teilauffüllung von Hohlstegen und Rissen entlang der Ecken der Stege mit Mullit verstärkt.

Die Porositäten der Schäume liegen zwischen 90 % und 95 %. Nach Gibson und Ashby und Mehl Medalist ^[234, 235] ist die Druckfestigkeit, wie in Gl. 65 dargestellt, von der Porosität beziehungsweise von der relativen Dichte abhängig. Deshalb wurden die Druckfestigkeiten auch als Funktion der relativen Dichte betrachtet. So konnten der Effekt der Beschichtung nach der Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen unabhängig von der Porosität charakterisiert werden. Zur Berechnung der relativen Dichte der Schäume wurde über die Mischungsregel die Dichte des Stegmaterials ermittelt. Der Massenanteil

an präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Schicht bezogen auf die Gesamtmasse der beschichteten Schäume liegt für jede gemessene Probe unterhalb von 20 Ma.%.

Zum Anpassen der einzelnen Messwerte wurde die logarithmische Form von Gl. 65 eingesetzt. Zur Anpassung wurde die Geometrie konstante C_6 auf einen festen Wert von 0,2 gesetzt. Der Exponent n und die Biegefestigkeit σ_{fs} wurden als freie Variablen über die erhaltenen Fits angepasst (Abbildung 30 b; Tabelle 15).

$$\ln(\sigma_{cr}) = \ln(C_6) + n \ln(\rho_{rel}) + \ln(\sigma_{fs}).$$

Gl. 68

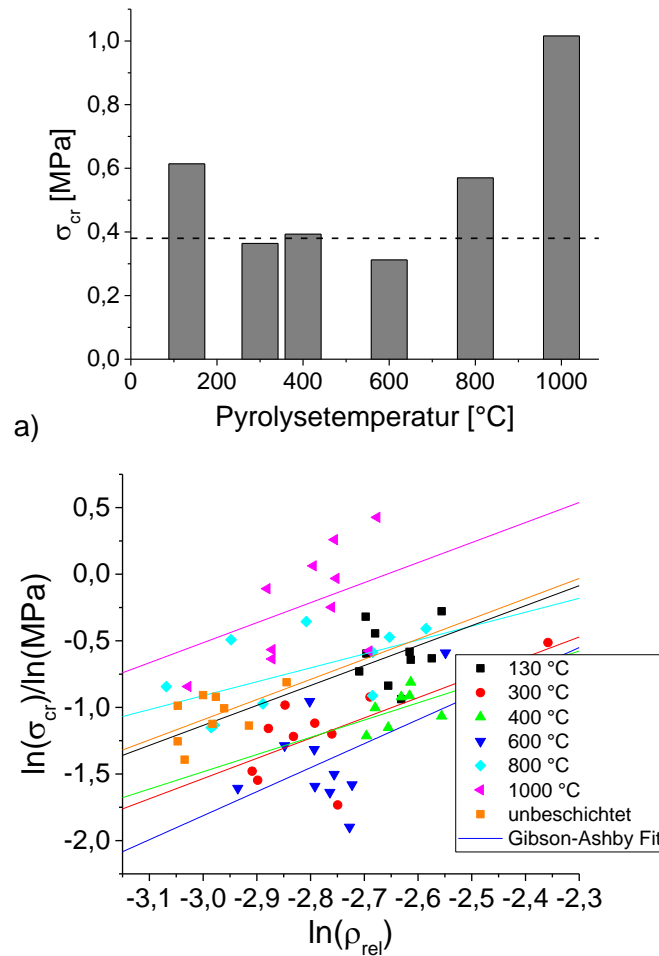


Abbildung 30 Druckfestigkeiten der unbeschichteten sowie die der mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten Al_2O_3 -Trägerschäume nach Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen in Argonatmosphäre; a) $\sigma_{cr,c}$ in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Die gestrichelte Linie repräsentiert die charakteristische Druckfestigkeit eines unbeschichteten Trägerschaums; b) Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der relativen Dichte inklusive *Gibson-Ashby* Fits.

Tabelle 15 Druckfestigkeitsrelevante Parameter aus der Anpassung nach Gibson und Ashby für unbeschichtete sowie für beschichtete keramische Trägerträume nach Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Argonatmosphäre.

Pyrolysetemperatur [°C]	n [-]	σ_{fs} [MPa]	$\sigma_{\rho_{rel}=0,06}$ [MPa]
Unbeschichtet	1,5 ± 0,9	55 ± 179	0,161
130 °C	1,5 ± 0,0	144 ± 10	0,423
300 °C	1,5 ± 0,5	103 ± 154	0,302
400 °C	1,3 ± 1,2	55 ± 179	0,284
600 °C	1,8 ± 1,2	182 ± 605	0,230
800 °C	1,0 ± 0,5	46 ± 68	0,552
1000 °C	1,5 ± 0,0	272 ± 29	0,800

Wie in Abbildung 30 b) und auch an den in Tabelle 15 dargestellten Ergebnissen der Anpassungen ersichtlich, liegt n für die unbeschichteten Schäume sowie für jede Pyrolysetemperatur der beschichteten Schäume bei etwa 1,5, wie es auch von Gibson und Ashby^[235] für spröde offenporige Schäume angegeben ist.

Die Biegefestigkeit des Stegmaterials für die unbeschichteten Schäume liegt bei 55 ± 179 MPa und somit unterhalb des in der Literatur^[47] angegebenen Wertes von 400 MPa für Al_2O_3 . Eine Ursache für die geringe Biegefestigkeit könnten die Risse sein, die entlang der Stege verlaufen. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, durchziehen diese Risse, die aus einer unzureichenden Benetzung des PU-Templats resultieren, nahezu den kompletten Steg. Der beschichtete Schaum nach Pyrolyse bei 400 °C zeigt einen identischen Wert wie die unbeschichteten Schäume, was wiederum zeigt, dass die Schicht nach der Pyrolyse bei dieser Temperatur aufgrund der in Abbildung 28 f) gezeigten schlechten Schichtqualität keine Verstärkungswirkung auf die Schäume ausübt. Nach Pyrolyse bei 1000 °C besitzt das Schaumstegmaterial die größte Biegefestigkeit bei einem Wert von etwa 270 MPa.

Der Betrachtung der Druckfestigkeiten im porositätsbereinigten Zustand, d. h. bei gleicher relativer Dichte (z. B. $\sigma_{\rho_{rel}}=0,06$; $\rho_{rel}=0,06$ bzw. $\ln(\rho_{rel})=-2,8$), ermöglicht den Vergleich der Schaumserien, ohne dass die unterschiedlichen Porositäten die Druckfestigkeit beeinflussen. Bei gleicher relativer Dichte zeigt sich der gleiche Trend innerhalb der Druckfestigkeiten wie auch in Abbildung 30 zu sehen.

5.1.4.3. Chemikalienbeständigkeit des präkeramischen bzw. polymerabgeleiteten Schichtmaterials

Die Chemikalienbeständigkeit ist ein weiterer wichtiger Parameter bezüglich der Charakterisierung keramischer Schäume, besonders wenn die betreffenden Werkstoffe für den Einsatz in aggressiven Medien bestimmt sind. Um die Funktionalität der in dieser Arbeit eingesetzten Schäume als Füllkörper in den Extraktionskolonnen gewährleisten zu können, müssen diese im verwendeten Fluid stabil sein und ausreichende Beständigkeit gegenüber den Komponenten der wässrigen und der organischen Phase(n) aufweisen.

Die für die Extraktionsreaktionen eingesetzten, nicht mischbaren flüssigen Phasen waren verdünnte Salzsäure und Cyclohexan (siehe Tabelle 7). Da besonders das organische

Lösungsmittel die als präkeramische Polymere eingesetzten Polyorganosiloxane angreifen könnten, wird die Chemikalienbeständigkeit des präkeramischen bzw. polymerabgeleiteten Beschichtungs-/Schichtsystems H62C_MK_MTES_CT3000 diskutiert. Da sich die Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung des polymeren Netzwerks während der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung ändert, wurde die Chemikalienbeständigkeit des präkeramischen bzw. polymerabgeleiteten Beschichtungsmaterials in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur untersucht. Dafür wurde jeweils ein vernetztes bzw. ein bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiertes Substrat aus dem Beschichtungsschlicker auf die Beständigkeit gegen die o. g. Lösungsmitteln getestet. Als Fluide wurden reines Cyclohexan und eine 0,46 molare Salzsäure-Lösung verwendet, in die die Substrate gelegt wurden. Als Hinweis auf die Beständigkeit wurde die Masseänderung der Substrate nach Auslagerung über 24 h und über 21 d in diesen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur ermittelt. Abbildung 31 zeigt die relativen Massen in Bezug auf die Ausgangsmasse der Substrate als Funktion der Pyrolysetemperatur nach Pyrolyse in Argonatmosphäre. Dabei zeigt sich in verdünnter Salzsäure keine Veränderung der Substratmasse. Auch nach einer Auslagerung im Fluid nach 21 d zeigen sich keine Massenveränderungen und auch keine lichtmikroskopisch sichtbare Änderungen der Oberflächenstruktur. In Cyclohexan dagegen ist die relative Masse der Substrate bis zu einer Pyrolysetemperatur von 400 °C mit Werten von 0,85 (Minimalwert) verringert. Wie in Ref. ^[181] beschrieben, können selbst aus vernetzten Polysiloxanen Oligomere aus dem Werkstoff herausgelöst werden, da nicht alle oligomeren Teile mit dem Gesamtnetzwerk verbunden sind. Das Vorhandensein von niedermolekularen Verbindungen im vernetzten Zustand konnte auch durch die Masseverluststufen des vernetzten füllstoffbeladenen Beschichtungsschlickers H62C_MK_MTES_CT3000 mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (siehe Abbildung 20) nachgewiesen werden. Der dort auftretende Massenverlust bis zu einer Temperatur von etwa 400 °C wurde auf eine noch nicht vollständig abgeschlossene Vernetzung zurückgeführt, woraus geschlossen wurde, dass im Werkstoff noch kürzerkettige Verbindungen enthalten sind, die durch Cyclohexan herausgelöst werden. Die Substrate, die bei Temperaturen bis 400 °C pyrolysiert wurden, zeigten nach Auslagerung in Cyclohexan ein Erweichen. Dies wurde ebenso auf die bei 300 °C noch nicht abgeschlossene Vernetzung zurückgeführt, da polymere Siliciumoligomere sich in diesem Zustand noch nicht resistent gegenüber organischen Lösungsmitteln verhalten. Diese haben auch bei anderen Polymeren, wie in der Literatur ^[(179, 180)] beschrieben, zum Quellen und zu Rissen im Werkstoff geführt. Die vergleichsweise niedrige relative Masse der bei 400 °C pyrolysierten Substrate nach Auslagerung in Cyclohexan ist möglicherweise auf den Verlust von Bruchstücken zurückzuführen, die im Lösungsmittel verblieben. Insofern sind diese Werte mit größeren Fehlern behaftet. Die Substrate zeigen nach 24 h Auslagerung in beiden Fluiden keine signifikanten Abweichungen der relativen Dichte im Vergleich zu Substraten, die 21 d lang ausgelagert wurden. Somit wurde davon ausgegangen, dass sich innerhalb der ersten 24 h Lösungs- und Sorptionsgleichgewichte eingestellt haben. Trotz der Wahrscheinlichkeit einer geringfügigen Löslichkeit von Bestandteilen aus den bei niedrigen Temperaturen pyrolysierten Proben in Cyclohexan sollten die Schichten während der Extraktionsuntersuchungen intakt bleiben.

Der Masseverlust des bei 130 °C und 300 °C pyrolysierten Beschichtungsmaterials ist mit maximal 3-5 % sehr gering. Der größere Massenverlust der bei 400 °C pyrolysierten Substrate ist auf das Zerfallen in einzelne Stücke zurückzuführen. Nach Verlängerung der

Auslagerungszeit von 24 h auf 21 d zeigte keine weitere Veränderung der Bruchstücke. Die bei dieser Temperatur pyrolysierten Beschichtungen zeigten jedoch auch schon vor der Behandlung mit Lösungsmittel eine rissige Struktur (siehe Abbildung 28) und wurden daher nicht für die Extraktionsuntersuchungen verwendet. Um die Haftung der Schicht auf dem Werkstoff der Trägerschäume unter Lösungsmiteleinfluss zu testen, wurden ebenfalls mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichtete, vernetzte und pyrolysierte Al_2O_3 -Substrate in den Fluiden ausgelagert und die Schichtqualität lichtmikroskopisch beurteilt, wobei keine Änderung der Oberflächenstruktur festgestellt werden konnte.

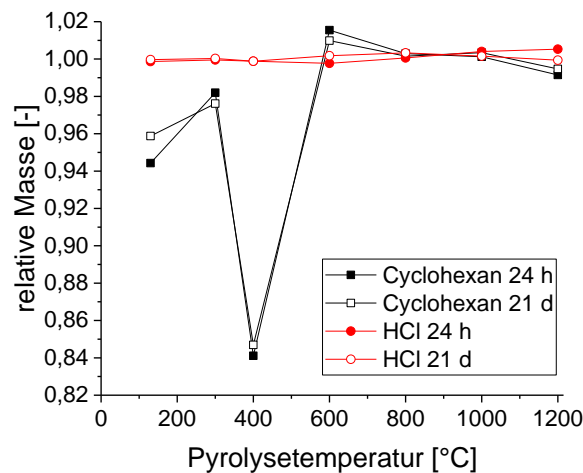


Abbildung 31 Relative Masse in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur präkeramischer bzw. polymerabgeleiteter Substrate aus H62C_MK_MTES_CT3000 nach der Lagerung in Cyclohexan oder verdünnter Salzsäure.

5.1.5. Kapitelzusammenfassung

Die Variation der Benetzbarkeit der Schaumstege wurde durch Beschichten eines Al_2O_3 -Schaumes mit einem präkeramische Polymere enthaltenden Beschichtungssystem und nachgelagerter Pyrolyse in verschiedenen Gasatmosphären erreicht. Als geeignete Werkstoffkombination – Schaum und präkeramische bzw. polymerabgeleitete Keramischicht – erwies sich ein Keramikschaum aus einem Al_2O_3 -Pulver mit einer Partikelgröße von $1,3 \mu\text{m}$ und ein Beschichtungssystem aus zwei präkeramischen Polymeren (H62C und MK), einem viskositätsmodifizierenden Silan (Methyltriethoxysilan) und einem Al_2O_3 -Pulver mit einer Partikelgröße von $d_{50}=0,5 \mu\text{m}$. Das Ausmaß der pyrolysebedingten Schwindung der Schicht wurde durch Zugabe von Al_2O_3 als Füllstoff reduziert, z. B. bei Pyrolyse in Argon bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ von 50 Vol.-% (ohne) auf 35 Vol.-% (mit Füllstoff). Erwähnt werden muss auch, dass defektfreie Schichten nur unter Zugabe von Füllstoffen zum Beschichtungssystem hergestellt werden konnten.

Das Beschichten der gesinterten Schäume erfolgte mittels Tauchbeschichtungsverfahren in Kombination mit einem Schleuderschritt. Im vernetzten Zustand wurden Schichtdicken auf den Schaumstegen im unteren μm -Bereich ($3 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$) erhalten, womit sie unterhalb der kritischen Schichtdicke des Schlickersystems lagen, sodass die Defektfreiheit der Schicht auch nach der Pyrolyse in Inertgas erhalten blieb. Außerdem

wurde die gute Haftung der auch nach der Vernetzung und Pyrolyse defektfreien Schicht auf dem Schaum u. a. mit der offenen Stegporosität des Schaums von $27 \pm 5 \%$, die auch das Hohlstegvolumen umfasste, erklärt. Das präkeramische System eignet sich neben dem Beschichten der Al_2O_3 -Trägerschäume auch zum Beschichten planarer Al_2O_3 -Substrate mittels Tauchbeschichtungsverfahren sowie nach Anpassung der rheologischen Eigenschaften zur Herstellung polymerabgeleiteter Substrate über ein Rakelverfahren. Die Dicken der Schichten auf Schäumen und planaren Substraten wurden über die Herausziehgeschwindigkeit eingestellt. Die Verfügbarkeit planarer Proben mit gleicher Zusammensetzung/gleichen oberflächenchemischen Eigenschaften wie die der Schäume war für Untersuchungen der Benetzungseigenschaften erforderlich. Nach Pyrolyse bei 400°C und 500°C wurden rissige, polymerabgeleitete Substrate (Schichten und freitragende Substrate) erhalten, was auf eine der Pyrolyse nachgelagerte Reaktion mit Luftsauerstoff zurückgeführt wurde, da die Bindungsumlagerungen innerhalb des SiOC-Systems nach Behandlung in diesem Temperaturbereich noch nicht abgeschlossen sind und reaktive, freie Si-Bindungen vorliegen.

Um das präkeramische Beschichtungssystem zu vernetzen, d. h. nach dem Beschichtungsprozess einen flüssig-fest-Übergang zu erzielen, wurden zwei Katalysatoren, Aluminiumacetylacetonat und Ölsäure, zugesetzt. In diesem wasserfreien System beeinflussten sich die Katalysatoren gegenseitig. Auf Basis experimenteller Befunde wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Ölsäure im hier untersuchten, wasserfreien System als Protonendonator und gleichzeitig als Protonenüberträger wirkt. Durch Ausbildung eines chemischen Komplexes mit Acetylacetonat-Einheiten könnte so die Hydrolyse der Hydroxy- und Ethoxygruppen des Silans und eine nachgelagerte Ausbildung von Siloxanbrücken beschleunigt werden.

Teilaspekte der molekularen Umwandlungen, die während der Pyrolyse ablaufen, wurden mit verschiedenen Analysemethoden verfolgt. Dabei wurden in Abhängigkeit von der Pyrolyseatmosphäre unterschiedliche Reaktionen nachgewiesen. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt die Umwandlung der präkeramischen Polymere unter Ausbildung einer zahlreiche Risse aufweisenden Struktur zu SiO_2 . Nach Pyrolyse in Inertgas wurden hingegen nahezu defektfreie Schichten erhalten, was auf die deutlich höhere, keramische Ausbeute von bis zu 90% zurückgeführt wird.

Da die im präkeramischen System enthaltenen Phenylgruppen aufgrund ihrer niedrigeren Bindungsenergie im Vergleich zu Methylgruppen bei niedrigeren Temperaturen abgespaltet werden, lassen sich die Eigenschaften der resultierenden polymerabgeleiteten Keramischichten in einem weiten Bereich steuern. So konnten auf beschichteten Substraten Kontaktwinkel mit Wasser von $116 \pm 17^\circ$ bis $12 \pm 4^\circ$ und Oberflächenenergien von $20,3 \text{ mN m}^{-1}$ bis $69,0 \text{ mN m}^{-1}$ durch Variation der Pyrolysetemperatur erzielt werden. Bei präkeramischen Beschichtungssystemen mit jeweils nur einem präkeramischen Polymer erfolgte die Änderung der Benetzungseigenschaften in jeweils anderen Temperaturbereichen. Darüber hinaus führte das Beschichten der keramischen Träger zu einer pyrolysetemperaturabhängigen Festigkeitssteigerung. Während der pyrolytischen Umwandlung steigt die Festigkeit des präkeramischen Beschichtungssystems mit zunehmender Temperatur bzw. mit Fortschreiten der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung. Es werden jedoch auch Risse in den keramischen Stegen beim Beschichten gefüllt, wodurch sich während der Pyrolyse

schwindungsbedingt mechanische Spannungen in den Stegen aufbauen, die als Druckspannungen festigkeitssteigernd wirken.

5.2. Polymerabgeleitete Replika-Schäume ohne keramisches Trägersubstrat

Die Einstellung der Oberflächenbenetzbarkeit offenerporiger Schäume durch Wahl der Pyrolysebedingungen präkeramischer Systeme ist nicht nur durch Aufbringen von Schichten auf keramische Schäume möglich. Sondern auch verschiedene präkeramische, füllstoffhaltige oder füllstofffreie Systeme sind für die direkte Anwendung des Replika-Verfahrens ohne keramische Trägerwerkstoffe einsetzbar ^[192, 258–264]. Deshalb wurde der Einfluss des Pyrolyseverhaltens präkeramischer Werkstoffe auf dessen Eigenschaften nicht nur in Form von planaren Substraten oder Schichten auf keramischen Trägern, sondern auch direkt in Form von Schäumen ohne einen Trägerwerkstoff untersucht.

Zum Vergleich der Prozessrouten und der resultierenden Schaumeigenschaften wurden polymerabgeleitete Replikaschäume mit identischen Schlickerzusammensetzungen hergestellt –es war lediglich die Anpassung der Viskosität durch Reduzierung des Lösungsmittelanteil notwendig– und mit den gleichen Methoden wie die beschichteten Keramikschaume charakterisiert. Hierbei wurden Schäume mit ähnlicher Makrostruktur und ähnlichen Oberflächeneigenschaften wie die der beschichteten keramischen Schäume erhalten. Hier ist jedoch das PU-Templat während der Temperaturbehandlung in den Schäumen enthalten, welches gleichzeitig ebenfalls pyrolysiert wird. Aufgrund der Pyrolyse in Argon ist die Zersetzung unvollständig und es bleibt ein Rückstand an Kohlenstoffverbindungen von etwa 8 wt% nach der Pyrolyse bei 1000 °C zurück. Wie gezeigt werden konnte, scheidet sich dieser Rückstand auch auf der Oberfläche der Replika-Schäume ab.

Die trägerfreien Replika-Schäume wären für die in Kapitel 5.5.3 beschriebenen Extraktionsuntersuchungen prinzipiell geeignet gewesen. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften zeigten jedoch, dass die Druckfestigkeit dieser Schäume deutlich unter der Druckfestigkeit der beschichteten und pyrolysierten Keramikschaume lag. Weitere Details bzgl. der Durchführung sowie der Ergebnissen und der Auswertung dieser Untersuchungen können Ref. ^[239] entnommen werden.

5.3. Charakterisierung keramischer Schäume unterschiedlicher Rauheit

Neben dem Einfluss der Oberflächenbenetzbarkeit keramischer Schäume wurde der Einfluss der Oberflächenrauheit von Al₂O₃-Schäumen auf den Extraktionsumsatz in einer flüssig-flüssig Extraktion, vgl. Kapitel 5.5 untersucht. In der Literatur sind verschiedene Methoden beschrieben, mit denen die Oberflächenstruktur keramischer Replika-Schäume erhöht werden kann. Neben der Möglichkeit auf die Schäume eine Schicht aus einem grobkörnigen Schlicker aufzubringen ^[23, 265], besteht die Möglichkeit, Partikel mit größeren mittleren Durchmessern auch direkt auf die noch nicht getrockneten Grünkörper aufzubringen ^[266]. Oxidgebundene SiC-Schäume können durch eine Ätzbehandlung und Herauslösen der SiO₂-Phase nachträglich aufgeraut werden. ^[267] In dieser Arbeit wurde

eine Änderung der Rauheit über die Wahl der Partikelgröße des keramischen Ausgangspulvers im Schlicker oder über den Zusatz ausbrennbarer Füllstoffe im Schlicker erzeugt. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Oberflächeneigenschaften, die an Substraten ermittelt wurden sowie die Strukturparameter der aus den verschiedenen Schlickern hergestellten Replika-Schäume diskutiert.

5.3.1. Oberflächenrauheit durch ausbrennbare Füllstoffe

Durch den Zusatz unterschiedlicher Anteile an PE-Kugeln mit verschiedenen Partikelgrößen zum keramischen Schlicker basierend auf dem Al_2O_3 -Pulver CT3000 (siehe Kapitel 3.3.2) sollten unterschiedliche Oberflächenstrukturen generiert werden. Dies sollte dadurch erreicht werden, dass die Struktur der PE-Kugeln, die im Vergleich zum Al_2O_3 -Pulver eine deutlich größere Partikelgröße aufweisen, nach der Sinterung auf der Probenoberfläche sichtbar wird. Aus den PE-Kugeln enthaltenden Schlickern wurden Replika-Schäume hergestellt, die bezüglich ihrer für den Extraktionsumsatz relevanten Strukturparameter untersucht wurden. Die Oberflächeneigenschaften der hergestellten Substrate wurden an gerakelten Substraten charakterisiert.

Gerakelte Substrate aus Aluminiumoxid. Um die zu untersuchenden PE-Gehalte und -Partikelgrößen, die für die Herstellung der Replika-Schäume eingesetzt werden sollten, einzuschränken, wurden Vorversuche in einem weiten Zusammensetzungsbereich (10 Vol.-% bis 90 Vol.-% PE-Kugeln) durchgeführt. Dafür wurden aus den jeweiligen Schlickern Substrate gegossen, der Opferwerkstoff PE ausgebrannt und die Substrate im Anschluss gesintert (siehe Kapitel 3.3.2). Die Ergebnisse der Rauheitsmessungen und die Oberflächenstrukturen an Substraten und an ausgewählten pyrolysierten Schäumen aus Vorversuchen (lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen) sind im Anhang (

Tabelle A 6) dargestellt. Die Ergebnisse der schlickergegossenen Substrate zeigten, dass das PE: Al_2O_3 -Volumen-Verhältniss im Schlicker mindestens 70:30 betragen muss, um eine deutlich erkennbare Oberflächenstruktur mit signifikant abweichenden Rauheitswerten zu erzielen. Die Substrate mit einem PE: Al_2O_3 -Volumen-Verhältniss kleiner 70:30 wiesen Rauheiten im Bereich von etwa $R_a \approx 1,0 \mu\text{m}$ bis $1,5 \mu\text{m}$ auf und lagen somit im Bereich der Rauheitswerte der Substrate aus CT3000 ohne PE-Zugabe, die Werte von etwa $R_a = 0,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ aufwiesen (siehe Tabelle 16). Substrate mit einem größeren PE-Gehalt zeigen höhere R_a -Werte, wobei jedoch die Zugabe der kleinen „PE-s-Kugeln“ mit einem Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ auch bei höheren PE-Gehalten keinen signifikanten Effekt auf die Rauheit ausübte. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass ab einem Volumenverhältnis von 70:30 PE: Al_2O_3 außerdem eine offene Porosität durch den Ausbrand der PE-Kugeln entstand. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Schlicker PE-l-70, PE-l-80, PE-s-80, PE-s-70, PE-m-80 für weiterführende Analysen und für die Durchführung der Extraktionsuntersuchungen ausgewählt.

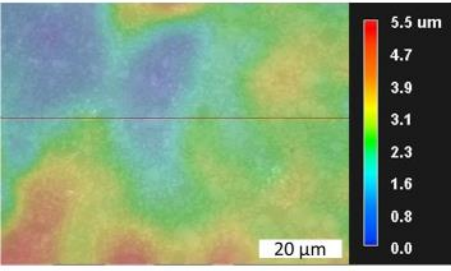
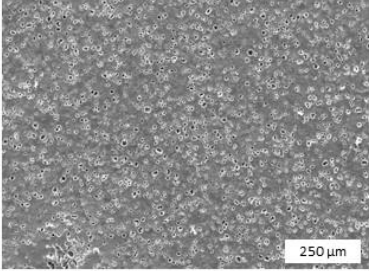
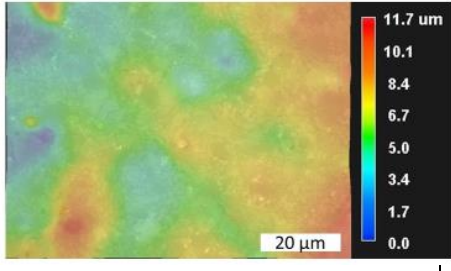
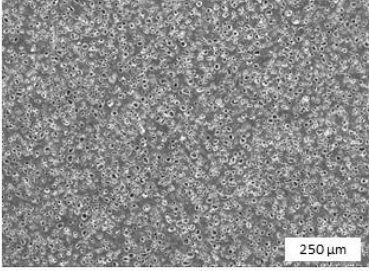
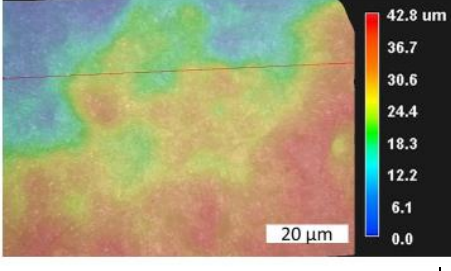
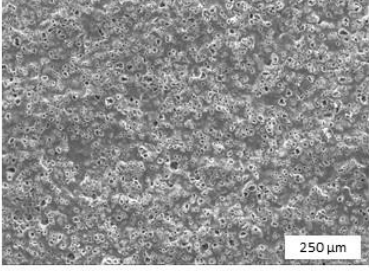
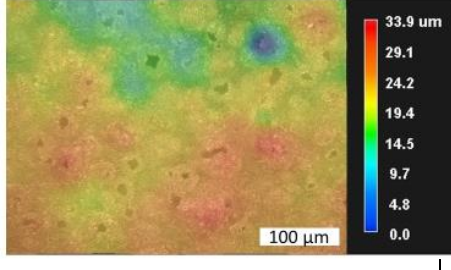
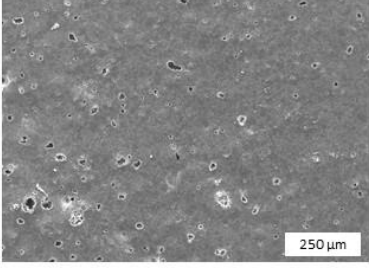
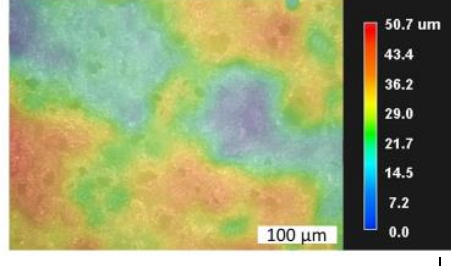
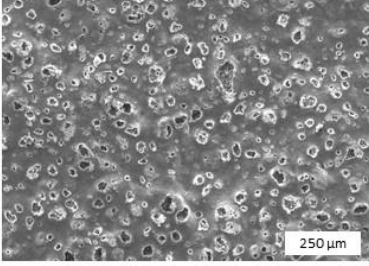
Aus diesen Schlickern wurden Substrate aus Aluminiumoxid mit einer Dicke von $0,5 \text{ mm}$ gerakelt, anschließend wurden Opferwerkstoffe und Additive ausgebrannt und bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert. Daran wurden die Oberflächenstruktur und die Rauheitswerte in Abhängigkeit von der PE-Konzentration und -Partikelgröße untersucht. Aus ausgewählten artgleichen Schlickern wurden Replika-Schäume hergestellt. Tabelle 16 zeigt REM-Aufnahmen und lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Substrate, über

welche ein mit dem Konfokal-Mikroskop erstelltes Höhenprofil gelegt wurde. Daneben sind die dazugehörigen Rauheitswerte angegeben. Die R_a -Werte steigen mit zunehmender Partikelgröße der PE-Kugeln und mit steigendem PE-Gehalt. Der R_a -Wert der Probe PE-s-70 mit dem geringsten PE-Gehalt und dem kleinsten PE-Kugeldurchmesser von $20\ \mu\text{m}$ ist im Vergleich zu den weiteren Proben mit $0,87 \pm 0,07\ \mu\text{m}$ am niedrigsten, liegt jedoch geringfügig über dem R_a -Wert des CT3000-Substrats ohne PE-Kugeln, ($0,38 \pm 0,03\ \mu\text{m}$; siehe Tabelle 19). Die Substrate PE-m-80 und PE-l-80 weisen die größten R_a -Werte von über $45\ \mu\text{m}$ auf, da sie eine größere PE-Partikelgröße von $30\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$ und eine höhere PE-Konzentration im Schlicker aufwiesen. Die R_z -Werte der Substrate zeigen den gleichen Trend wie die R_a -Werte und stimmen gut mit den im Lichtmikroskop aufgenommenen Höhenbildern überein. So liegen die R_z -Werte der Proben mit einem 80 Vol.-%-igen PE-Gehalt im Schlicker in etwa in der Größenordnung der PE-Partikel-Durchmesser. REM-Bilder der Substrate zeigen -genau wie auch bei den gegossenen Substraten- Poren auf der Oberfläche. Diese Poren sind durch das Ausbrennen der PE-Kugeln entstanden, wenn der Schlicker zuvor von der Kugeloberfläche abgeflossen ist. Mit steigendem PE-Gehalt und kleiner werdendem Kugel-Durchmesser erhöht sich die Anzahl der Poren. Aufgrund des größten Durchmessers der PE-Kugeln haben die PE-l-Substrate die größten Poren, jedoch auch die niedrigste Porenanzahl.

Im Vergleich zu den gegossenen Substraten (siehe Anhang,

Tabelle A 6) weisen die gerakelten Substrate gleicher Zusammensetzung eine höhere Rauheit auf. Ursache hierfür könnte sein, dass sich aufgrund der geringeren Schichtdicken der Substrate, die durch Rakeln hergestellt wurden, beim Ziehen die Oberflächenstruktur stärker ausprägt. Außerdem könnten sich die PE-Kugeln beim Rakelprozess übereinander anlagern und so einen größeren Einfluss auf die Struktur ausüben. Eine weitgehende Untersuchung dieses Effekts erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Tabelle 16 Oberflächeneigenschaften gesinterter Al_2O_3 -Substrate mit ausgebrannten PE-Kugeln unterschiedlicher Größe und Konzentration; PE-s-Kugeln, $d_{50}=20\ \mu\text{m}$; PE-m-Kugeln, $d_{50}=30\ \mu\text{m}$; PE-l-Kugeln, $d_{50}=60\ \mu\text{m}$.

Schlicker (PE- Al_2O_3 - Verhältnis)	Rauheit R_a [μm] R_z [μm]	LM-Abbildung	REM-Aufnahme
PE-s-70 (70:30)	$0,87 \pm 0,07$ $6,23 \pm 0,44$		
PE-s-80 (80:20)	$3,10 \pm 0,05$ $19,94 \pm 1,43$		
PE-m-80 (80:20)	$7,22 \pm 0,46$ $46,42 \pm 3,54$		
PE-l-70 (70:30)	$4,23 \pm 0,08$ $27,29 \pm 1,28$		
PE-l-80 (80:20)	$8,69 \pm 0,81$ $47,22 \pm 3,66$		

Al₂O₃-Schäume mit PE-Kugeln als Opferwerkstoff. Die identischen Schlicker, die zur Substratherstellung genutzt wurden, wurden auch zur Fertigung von Replika-Schäumen mittels Templaten mit 20 ppi eingesetzt. Aufgrund der während der thermischen Behandlung ausgebrannten PE-Kugeln wiesen die Schäume eine hohe Stegporosität von etwa 60 % auf. Tabelle 17 zeigt die über das *Archimedes*-Verfahren ermittelten Stegporositäten der gesinterten Schäume. Das Volumen der Hohlstege ist bedingt durch das Messverfahren mit in die Stegporosität einberechnet. Da die Stegdurchmesser der PE-enthaltenden und PE-freien Schäume aufgrund der Schlickereigenschaften andere Porositätswerte aufweisen und das Hohlstegvolumen bei dünneren Stegen stärker zur Gesamtporosität beiträgt, können die über das *Archimedes*-Verfahren ermittelten Dichtewerte dieser Schaumserien nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse des *Archimedes*-Verfahrens können jedoch innerhalb einer Schaumserie mit ähnlichen Stegdicken verglichen werden. Daneben ist die geometrische Porosität der Schäume angegeben. Die relevante Porosität, die zur Charakterisierung der als statischer Mischer verwendeten Schäume in der Extraktionskolonne eingesetzt wurde, ist die zugängliche, hydrodynamisch relevante Porosität P_{offen} [5, 76]. Diese Porosität wurde in dieser Arbeit über μ -CT-Messungen bestimmt. Da dafür die Hohlstege über eine Rechenfunktion des CT-Analyzers gefüllt werden, ist die Porosität kleiner als die Gesamtporosität.

Tabelle 17 Mikro- und Makrostruktureigenschaften gesinterner Replika-Schäume mit ausgebrannten PE-Kugeln unterschiedlicher Größe und Konzentration.

		Schlicker (PE-Al ₂ O ₃ -Verhältnis)				
Parameter	Einheit	PE-s-70 (70:30)	PE-s-80 (80:20)	PE-m-80 (80:20)	PE-l-70 (70:30)	PE-l-80 (80:20)
$P_{geschl,Steg}$	%	8 ± 1	12 ± 5	3 ± 1	9 ± 1	9 ± 2
$P_{offen,Steg}$	%	43 ± 1	51 ± 4	57 ± 1	46 ± 1	51 ± 1
$P_{ges,Steg}$	%	51 ± 1	62 ± 2	60 ± 1	55 ± 1	60 ± 1
$P_{ges,Schaum}$	%	92,8 ± 0,2	94,7 ± 0,4	93,7 ± 0,7	95,6 ± 0,1	93,8 ± 0,4
$P_{offen,hydr}$	%	87,3	88,2	83,6	88,1	83,6
Stegdick	µm	437 ± 138	463 ± 161	525 ± 240	431 ± 151	422 ± 171
Fenstergröße	µm	1885 ± 552	1893 ± 729	1698 ± 600	1747 ± 723	1933 ± 631
Zellgröße	µm	2369 ± 106	2222 ± 173	2175 ± 168	2460 ± 305	2311 ± 132
$S_{vol-geo,hydr}$	mm ² mm ⁻³	1,19	1,09	1,26	1,13	1,21
$S_{vol-solid,hydr}$	mm ² mm ⁻³	9,44	9,10	8,07	9,75	10,00

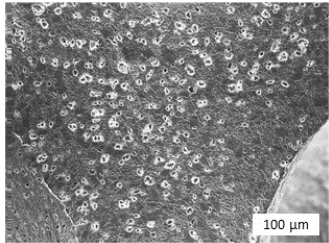
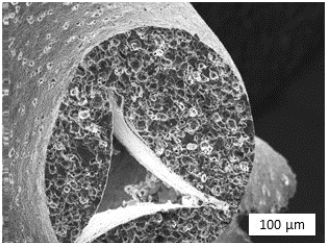
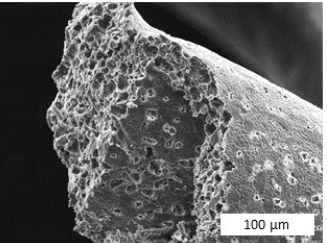
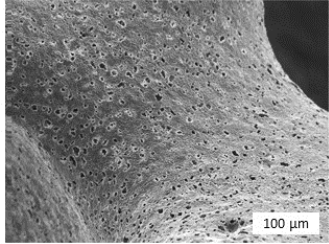
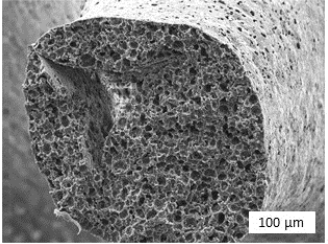
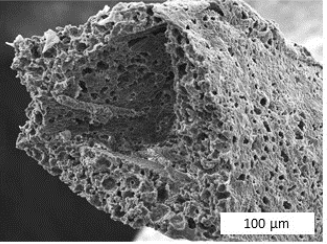
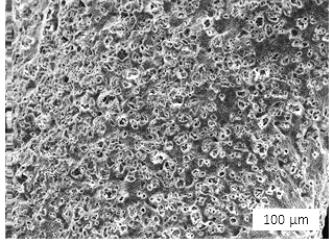
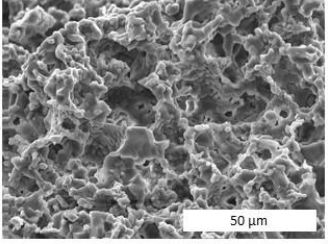
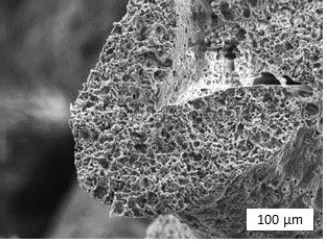
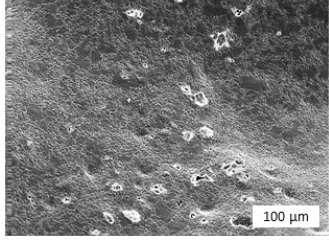
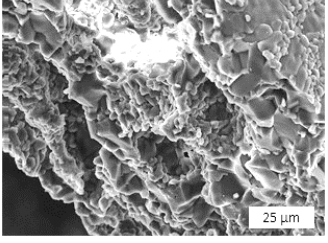
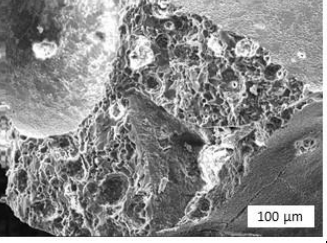
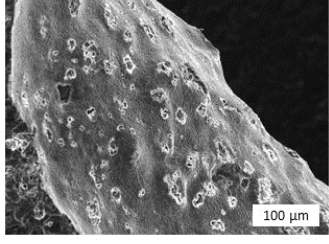
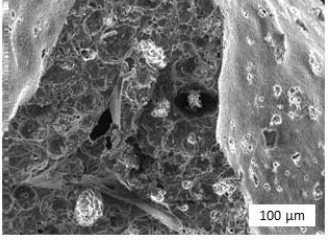
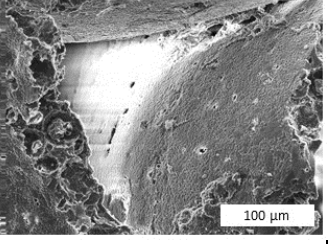
Die in Tabelle 18 dargestellten REM Bilder zeigen die Struktur der Schaumoberfläche und auch die Bruchkanten der Stege. Die Oberflächenstruktur der gesinterten Schäume ist vergleichbar mit denjenigen der gerakelten Al₂O₃-Substrate (siehe Tabelle 16). Deshalb können die Ergebnisse der Messungen der Oberflächenrauheit, die auf den planaren Substraten erfolgte, auf die Schäume übertragen werden.

Die geometrische Gesamtstegporosität der Schäume liegt zwischen 93 % und 96 %, wobei kein eindeutiger Zusammenhang mit dem ursprünglichen PE-Gehalt im Schlicker identifiziert werden konnte (Tabelle 17). Die Gesamtporosität liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Schäume der übrigen Schaumserien aus Al_2O_3 (siehe Tabelle 20 und Tabelle 22). Die Stege besitzen jedoch aufgrund der über die ausgebrannten Füllstoffe eingebrachten Porosität einen größeren Durchmesser von 400 μm bis 500 μm . Im Vergleich dazu haben Schäume ohne diese höhere Stegporosität einen mittleren Stegdurchmesser von etwa 250 μm (Schaum 3 in Tabelle 22). Aufgrund der höheren Stegdurchmesser ist die hydrodynamisch relevante äußere Porosität mit 84 % bis 88 % geringfügig verringert im Vergleich zu Schäumen ohne zusätzliche Stegporosität, die Werte für $P_{\text{offen,hydr}}$ von 88 %-90 % aufweisen. Die mittels $\mu\text{-CT}$ ermittelte äußere Oberfläche liegt bei allen Schäumen dieser Serie bei etwas über 1 $\text{mm}^2 \text{mm}^{-3}$. Die Erhöhung der Stegporosität war nicht das primäre Ziel der PE-Kugelzugabe, da der Fokus auf der Beeinflussung der Oberflächenstruktur durch die PE-Kugeln lag. Eine Verteilung der PE-Kugeln über das gesamte Schlickervolumen kann mit dieser Vorgehensweise jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Auch wenn zur Modellbildung z. B. für den *holdup* bei der Modell-Extraktion die äußere Porosität ohne Berücksichtigung der Stegporosität ($P_{\text{offen,hydr}}$) in die Betrachtungen einbezogen wird^[5], kann auch die Porosität innerhalb der Stege den *holdup* beeinflussen. Besonders im Falle hydrophiler Werkstoffe können polare Flüssigkeiten durch eine innerhalb der Kolonneneinbauten enthaltenen Mikroporosität in das Material hineingesogen werden^[268] und somit die Konzentrationsverteilung von in den Flüssigkeiten gelösten Stoffen beeinflussen. Die Analyse einer möglichen Adsorption des in dieser Arbeit eingesetzten Farbstoffes durch die eingesetzten keramischen Schäume in Kapitel 5.5.3.4 diskutiert.

Im Vergleich zur geometrischen Gesamtstegporosität zeigt die Stegporosität eine Abhängigkeit vom PE-Gehalt. Mit höher werdendem PE-Gehalt steigt auch die Stegporosität aufgrund des größeren Anteils ausgebrannter Füllstoffe. Die Gesamtstegporositäten der PE-80-Schäume liegen bei etwa 60 % und die der PE-70-Schäume mit einem geringeren PE-Anteil im Schlicker liegt bei etwa 55 %. Da die geschlossene Stegporosität nur einen geringen Anteil an der Gesamtstegporosität ausmacht, müssen die durch den PE-Ausbrand erzeugten Poren größtenteils untereinander verbunden sein. Die gesamte Stegporosität der gesinterten Schäume ist unabhängig von der Partikelgröße der zum Schlicker zugegebenen PE-Kugeln und nur von dessen Konzentration abhängig. Die Partikelgröße bestimmt hingegen die Größe der durch den Ausbrand entstandenen Poren. Wie auf den REM-Aufnahmen in Tabelle 18 zu erkennen, erstreckt sich die Porosität bis zur Innenseite der Hohlstege. Die Proben mit PE-I-Kugeln zeigen aufgrund ihrer Größe weniger Poren auf der Außen- und Innenseite als Proben mit kleineren PE-Kugeln.

Tabelle 18 REM-Aufnahmen von Stegen gesinterter Replika-Schäume, die mit unterschiedlichen PE-Gehalten und -Größen hergestellt wurden.

Schlicker (PE-Al ₂ O ₃ - Verhältnis)	Außenseite	Bruchkante	Innenseite Hohlsteg
PE-s-70 (70:30)			
PE-s-80 (80:20)			
PE-m-80 (80:20)			
PE-l-70 (70:30)			
PE-l-80 (80:20)			

5.3.2. Rauheit durch unterschiedliche Al₂O₃-Partikelgrößen

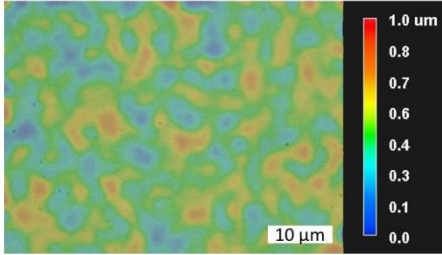
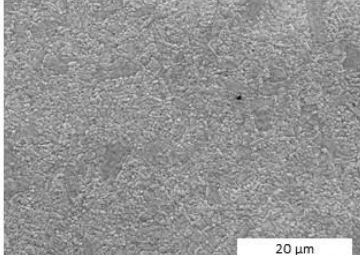
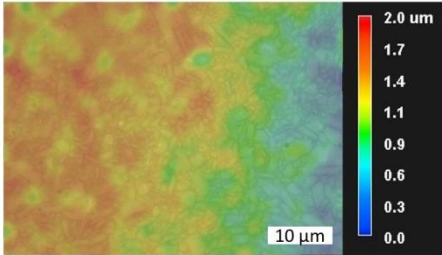
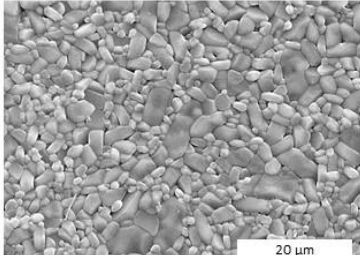
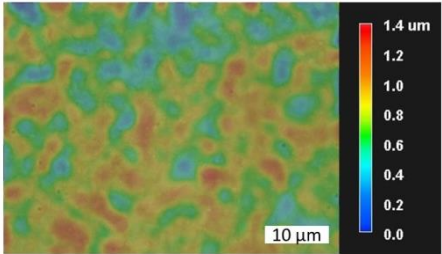
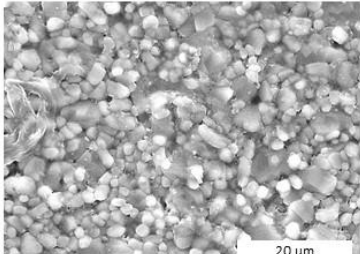
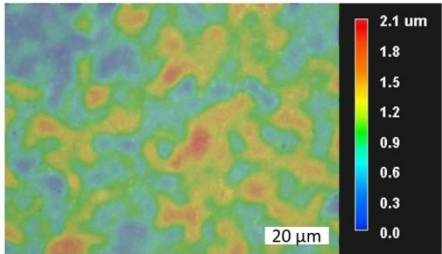
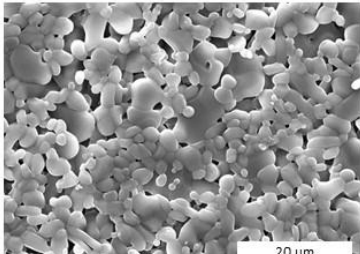
Als weitere Möglichkeit, die Rauheit auf keramischen Schäumen zu variieren, wurden Al₂O₃-Partikel unterschiedlicher Partikelgröße mit d_{50} -Werten zwischen 0,05 µm und 5 µm (siehe Tabelle 1 und Tabelle 3) eingesetzt. Aus den mit diesen Pulvern angefertigten Schlickern wurden wie in Kapitel 3.3 erläutert planare Substrate mit einer Stärke von 0,5 mm gerakelt und anschließend gesintert. Replika-Schäume mit 20 ppi-Templaten wurden ebenfalls hergestellt.

Gerakelte, planare Substrate aus Al_2O_3 -Pulver verschiedener Partikelgröße. Tabelle 19 zeigt die mit dem Profilometer ermittelten Rauheitswerte der gesinterten planaren Substrate in Abhängigkeit des eingesetzten Keramikpulvers. Außerdem sind rasterelektronen- und lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen gezeigt. Über die lichtmikroskopischen Aufnahmen ist jeweils das mit dem Konfokalmikroskop erstellte Höhenprofil gelegt.

Die Falschfarbendarstellungen der unterschiedlichen Oberflächen zeigen alle eine ähnliche Makrooberflächenstruktur mit einzelnen sichtbaren Partikeln, wobei die Rauheit mit steigender Partikelgröße des Keramikpulvers größer wird. Die R_a -Werte liegen alle unterhalb von $1\ \mu\text{m}$ und damit unterhalb der R_a -Werte der Proben mit PE-Füllstoffen. Es ist anzunehmen, dass mit steigender Partikelgröße die Rauheit zunimmt, da mit steigender Partikelgröße die Sinteraktivität abnimmt^[47] und so die größeren Partikel durch geringeres Zusammensintern und die so stärker erhalten gebliebene Porosität die Rauheit erzeugen. Dies ist hier bei den Proben aus CT1200 und CT3000 zu beobachten, wobei erstere aufgrund der größeren Partikelgröße ($d_{50}=1,3\ \mu\text{m}$) eine größere Rauheit mit $R_a\approx 0,97\ \mu\text{m}$ und $R_z\approx 6,70\ \mu\text{m}$ zeigen als die CT3000-Substrate mit einer Partikelgröße von $d_{50}=0,5\ \mu\text{m}$ und einem R_a - bzw. R_z -Wert von etwa $0,38\ \mu\text{m}$ bzw. $1,6\ \mu\text{m}$. Die gesinterten Substrate aus TM-DAR zeigen jedoch mit einem R_a -Wert von $0,82 \pm 0,34\ \mu\text{m}$ einen größeren Wert als die Proben aus CT1200. Bei der TM-DAR waren nach dem Sintern größere Agglomerate auf der Oberfläche sichtbar, die vermutlich aus einer nicht vollständigen Dispergierung der Komponenten während der Schlickerherstellung resultieren. Da aber aus dem gleichen Schlickeransatz auch die für die Extraktionsuntersuchungen eingesetzten Schäume hergestellt wurden, wurden diese Proben weiter charakterisiert. Vergleichsmessung aus einem anderen Schlickeransatz gleicher Zusammensetzung ohne Agglomerate ergab eine Rauheit von $R_a=0,12 \pm 0,01\ \mu\text{m}$. Die Rauheit einer bei $1600\ ^\circ\text{C}$ gesinterten Probe aus dem gleichen Al_2O_3 -Pulver TM-DAR, welches vor dem Sintern mit einem glatten Stempel ($R_a=0,1\ \mu\text{m}$) gepresst wurde, wurde zu etwa $0,5\ \mu\text{m}$ bestimmt^[269]. Die R_a -Werte der Substrate aus dem CT800+3000-Schlicker sind mit $0,23 \pm 0,01\ \mu\text{m}$ vergleichsweise gering. Die ebene Oberfläche mit jedoch etwas Porosität ist auch in der REM-Abbildung zu sehen. Da der Schlicker aus einer Mischung des groben CT800- und des relativ feinkörnigen CT3000-Pulvers besteht, werden die zwischen den groben Partikeln gebildeten Hohlräume mit den kleinen Partikeln aufgefüllt und sorgen für eine glattere Oberfläche.

Die R_z -Werte der Substrate weisen im Vergleich zu den R_a -Werten größere Zahlen auf. R_z stellt die gemittelte Rautiefe dar, die die höchsten und niedrigsten Punkte der jeweiligen vermessenen Abschnitte des Profils zur Berechnung nutzt, wohingegen R_a den Mittelwert der Abweichungen des Profils von der mittleren Höhe darstellt. (DIN EN ISO 4288^[225]) Daher ist R_a definitionsgemäß geringer als R_z . Durch das Rakelverfahren ist es zum Beispiel durch an der Klinge anhaftende Partikel möglich, Rillen in der Oberfläche zu erzeugen, diese könnten die hohen R_z -Werte bei einigen Proben erklären.

Tabelle 19 Oberflächeneigenschaften gesinterter Substrate hergestellt aus Schlickern mit Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.

Schlicker (typischer $d_{50} \text{Al}_2\text{O}_3$)	Rauheit R_a [μm] R_z [μm]	LM-Abbildung	REM-Aufnahme
TM-DAR (0,05-0,2 μm)	$0,82 \pm 0,34$ $4,66 \pm 1,50$		
CT3000 (0,5 μm)	$0,38 \pm 0,03$ $1,60 \pm 0,12$		
CT1200 (1,3 μm)	$0,97 \pm 0,12$ $6,70 \pm 1,26$		
CT800+3000 (3,4 μm)	$0,23 \pm 0,01$ $1,71 \pm 0,11$		

Schäume aus Al_2O_3 -Pulver verschiedener Partikelgröße. Die Replika-Schäume, die aus den Schlickern mit unterschiedlicher Al_2O_3 -Partikelgröße hergestellt wurden, wurden bezüglich ihrer hydrodynamisch relevanten Parameter charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse der Porositätsbestimmung über das *Archimedes*-Verfahren und über μ -CT-Messungen sowie die über das μ -CT bestimmten Strukturparameter sind in Tabelle 20 in Abhängigkeit des eingesetzten Pulvers dargestellt.

Die Gesamtporositäten der Schäume liegen wie zu erwarten alle in einem vergleichbaren Bereich von etwa 92-93 %, da sie mit etwa dem gleichen Gesamtgewicht hergestellt wurden. Auch die hydrodynamisch relevante Porosität, die über μ -CT-Messungen an über die Software gefüllten Schäumen berechnet wurde, liegt in einem vergleichbaren Bereich von knapp unter 90 %. $P_{\text{offen,hydr}}$ ist unter anderem von den äußeren Stegabmessungen

abhängig, die bei allen Schäumen innerhalb der Standardabweichung vergleichbar ist. Das etwas geringere Maximum innerhalb der Stegdickenverteilung des gemessenen CT1200-Schaums kann aus einer im Vergleich zu den übrigen Schaumserien leicht geringeren Schlickerviskosität resultieren. Die Stegporosität liegt bei etwas über 25 %, wobei zu beachten ist, dass bei der Messung über das *Archimedes*-Verfahren der Hohlsteg mit als Porenvolumen gewertet wurde. Die CT800+3000-Schäume haben jedoch gegenüber der übrigen Schäume eine erhöhte Stegporosität von etwas über 40 %, da die offene Stegporosität im Vergleich um mehr als 10 % erhöht ist. Der Anstieg innerhalb der Stegporosität ist auf die verringerte Sinteraktivität des CT800-Pulvers aufgrund der höheren Partikelgröße zurückzuführen. Trotz der Zugabe von CT3000-Pulver bleibt die Porosität geringer, wie auch in Tabelle 19 in der REM-Aufnahme zu sehen. Die übrigen Schäume zeigen kaum Porosität innerhalb ihrer Struktur. Die hydrodynamisch relevante Oberfläche in Bezug auf die äußere Probenabmessung bzw. in Bezug auf das gefüllte Stegvolumen liegt aufgrund der vergleichbaren Steggeometrien bei allen Schäumen bei einem etwa gleichen Wert von ca. $1,0 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$ bzw. $8,8 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$ bis $9,7 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$.

Tabelle 20 Strukturelle Eigenschaften gesinterter Replika-Schäume hergestellt aus Schlickern mit Al_2O_3 -Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.

Parameter	Einheit	Schlicker (typischer $d_{50} \text{ Al}_2\text{O}_3$)			
		TM-DAR (0,05-0,2 μm)	CT3000 (0,5 μm)	CT1200 (1,3 μm)	CT800+3000 (3,4 μm)
$P_{\text{geschl,Steg}}$	%	15 \pm 1	18 \pm 1	27 \pm 5	32 \pm 1
$P_{\text{offen,Steg}}$	%	9 \pm 3	5 \pm 1	8 \pm 4	9 \pm 3
$P_{\text{ges,Steg}}$	%	25 \pm 4	23 \pm 9	34 \pm 1	41 \pm 4
$P_{\text{ges,Schaum}}$	%	91,9 \pm 0,8	91,5 \pm 0,9	92,3 \pm 0,3	93,4 \pm 0,5
$P_{\text{offen,hydr}}$	%	87,9	90,3	88,7	89,5
Stegdicke	μm	463 \pm 156	374 \pm 131	269 \pm 144	502 \pm 160
Fenstergröße	μm	1936 \pm 760	1641 \pm 523	1867 \pm 470	2200 \pm 762
Zellgröße	μm	2494 \pm 359	2103 \pm 153	2443 \pm 149	2692 \pm 154
$S_{\text{vol-geo,hydr}}$	$\text{mm}^2 \text{ mm}^{-3}$	1,11	1,10	1,03	0,93
$S_{\text{vol-solid,hydr}}$	$\text{mm}^2 \text{ mm}^{-3}$	9,10	11,26	9,67	8,79

5.3.3. Kapitelzusammenfassung

Die Rauheit von Keramiksubstratoberflächen kann sowohl über Wahl der Größe der Al_2O_3 -Partikel also auch über ausbrennbare Polyethylen-Kugeln, die dem Schlicker zugesetzt werden, gesteuert werden. Bei Ersterem ist jedoch auf die mit steigender Partikelgröße abnehmende Sinteraktivität der Keramikpartikel zu achten, was dazu führt, dass ab einer gewissen Partikelgröße die Keramiken nach dem Sintern eine Restporosität behalten. Insgesamt wurde hier durch die Änderung der Al_2O_3 -Partikelgrößen (d_{50} zwischen 0,05 μm und 3,4 μm) ein Rauheitsbereich zwischen $R_a \approx 0,23 \mu\text{m}$ und $0,97 \mu\text{m}$ erzeugt. Die Rauheit konnte über ausbrennbare PE-Kugeln (d_{50} zwischen 20 und 60 μm) bis auf

$R_a \approx 8,7 \mu\text{m}$ erhöht werden. Jedoch wurde durch die ausbrennbaren Füllstoffe auch ein hoher Anteil an Porosität mit in die keramischen Substrate eingebracht.

5.4. Charakterisierung keramischer Schäume unterschiedlicher Zellgröße

Der Druckverlust, der sich beim Durchströmen offenzelliger Schäume mit einem Fluid einstellt, ist von verschiedenen Strukturparametern abhängig. Ein diesbezüglich wichtiger Parameter ist die Zellgröße der Schäume. ^[77] In dieser Arbeit wurden Al_2O_3 -Schäume verschiedener Zellgrößen eingesetzt, um einerseits den Druckverlust in Abhängigkeit dieses Parameters zu untersuchen, andererseits um den Einfluss auf den Extraktionsumsatz aufgrund veränderter Strömungsverläufe innerhalb der Schäume zu charakterisieren.

Zur Generierung unterschiedlicher Zellgrößen wurden hier PU-Template unterschiedlicher ppi-Zahlen zwischen 10 ppi und 60 ppi eingesetzt, die mittels Replika-Verfahren mit dem Schlicker CT1200 in keramische Schäume überführt wurden. Da die ppi-Zahl jedoch sehr ungenau ist ^[14, 17], wurden die Porengrößen (Fenster- und Zelldurchmesser) sowie weitere wichtige Strukturparameter der Template über μ -CT-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 21 dargestellt. Dabei ist jeweils das Maximum des Gauß-Fits der Stegdickenverteilung angegeben. Bei der Porengröße wurde die Verteilung jeweils über zwei Gauß-Peaks angepasst, wobei das erste Maximum für die Fenster- und das zweite Maximum für die Zellgröße steht. Die Template und auch die daraus hergestellten Replika-Schäume wurden nach der ppi-Zahl des entsprechenden Templats benannt.

Tabelle 21 Strukturelle Eigenschaften von PU-Schaumtemplaten mit unterschiedlicher Zellgröße.

		Templat				
Parameter	Einheit	10 ppi	15 ppi	20 ppi	30 ppi	60 ppi
P_{ges}	%	97,8	97,5	97,2	96,6	94,9
Stegdicke	μm	218 ± 82	211 ± 86	188 ± 67	151 ± 60	132 ± 40
Fenstergröße	μm	3820 ± 1356	3184 ± 1039	2428 ± 628	1532 ± 347	893 ± 175
Zellgröße	μm	4363 ± 275	3780 ± 225	3062 ± 142	1899 ± 101	1057 ± 61
$S_{vol-geo,hydr}$	$\text{mm}^2 \text{mm}^{-3}$	0,37	0,44	0,55	0,90	0,78
$S_{vol-solid,hydr}$	$\text{mm}^2 \text{mm}^{-3}$	16,70	17,38	19,76	26,21	34,83

Diese Template wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben über das Replika-Verfahren zur Herstellung keramischer Schäume genutzt. Dafür wurden sie mit dem CT1200-Schlicker (siehe Tabelle 3) beschichtet und anschließend temperaturbehandelt. Aufgrund des Beschichtens mit Schlicker und der Schwindung während des Sinterns weichen die Strukturparameter der Replika-Schäume von denen der eingesetzten PU-Template ab. Die ermittelten Parameter der keramischen Schäume, welche für die spätere Auswertung der Extraktionsuntersuchungen, in denen sie als statische Mischer eingesetzt wurden,

relevant sind, sind in der Tabelle 22 dargestellt. Da der gleiche Schlicker aus CT1200 zur Herstellung der Schäume eingesetzt wurde, wie auch für die Generierung einer unterschiedlichen Oberflächenrauheit, wird davon ausgegangen, dass die Stegporosität bei gleicher Zellgröße vergleichbar ist (siehe Tabelle 20). Außerdem ist bezüglich der Fluidodynamik nur $P_{offen,hydr}$ relevant und deshalb wurde auf eine Messung und Darstellung der Stegporosität über das *Archimedes*-Verfahren dieser Schaumserie verzichtet. Zur anschaulicheren Darstellung der Strukturparameter der Schäume sind die Gaus-Anpassungen der Steg- und Porengrößenverteilungen in Abbildung 32 gezeigt. Zusätzlich sind die Größenverteilungen der PU-Template in dem Diagramm gegeben.

Tabelle 22 Strukturelle Eigenschaften gesinterter Replika-Schäume hergestellt mit Templaten unterschiedlicher ppi-Zahl und dem Schlicker CT1200.

		Schaum (ppi-Zahl Templat)				
Parameter	Einheit	10 ppi	15 ppi	20 ppi	30 ppi	60 ppi
$P_{ges,Schaum}$	%	93,2 ± 0,9	92,0 ± 0,5	92,3 ± 0,3	92,3 ± 0,3	92,6 ± 0,3
$P_{offen,hydr}$	%	91,5	89,2	88,7	88,9	84,7
Stegdickte	µm	428 ± 235	424 ± 223	269 ± 144	271 ± 143	139 ± 60
Fenstergröße	µm	2863 ± 901	2378 ± 746	1867 ± 470	1397 ± 322	680 ± 136
Zellgröße	µm	3588 ± 243	2979 ± 175	2443 ± 149	1731 ± 104	845 ± 72
d_{hm}	µm	5382	4198	3445	2757	1201
$S_{vol-geo,hydr}$	mm ² mm ⁻³	0,68	0,85	1,03	1,29	2,82
$S_{vol-solid,hydr}$	mm ² mm ⁻³	8,02	7,92	9,67	11,60	18,44

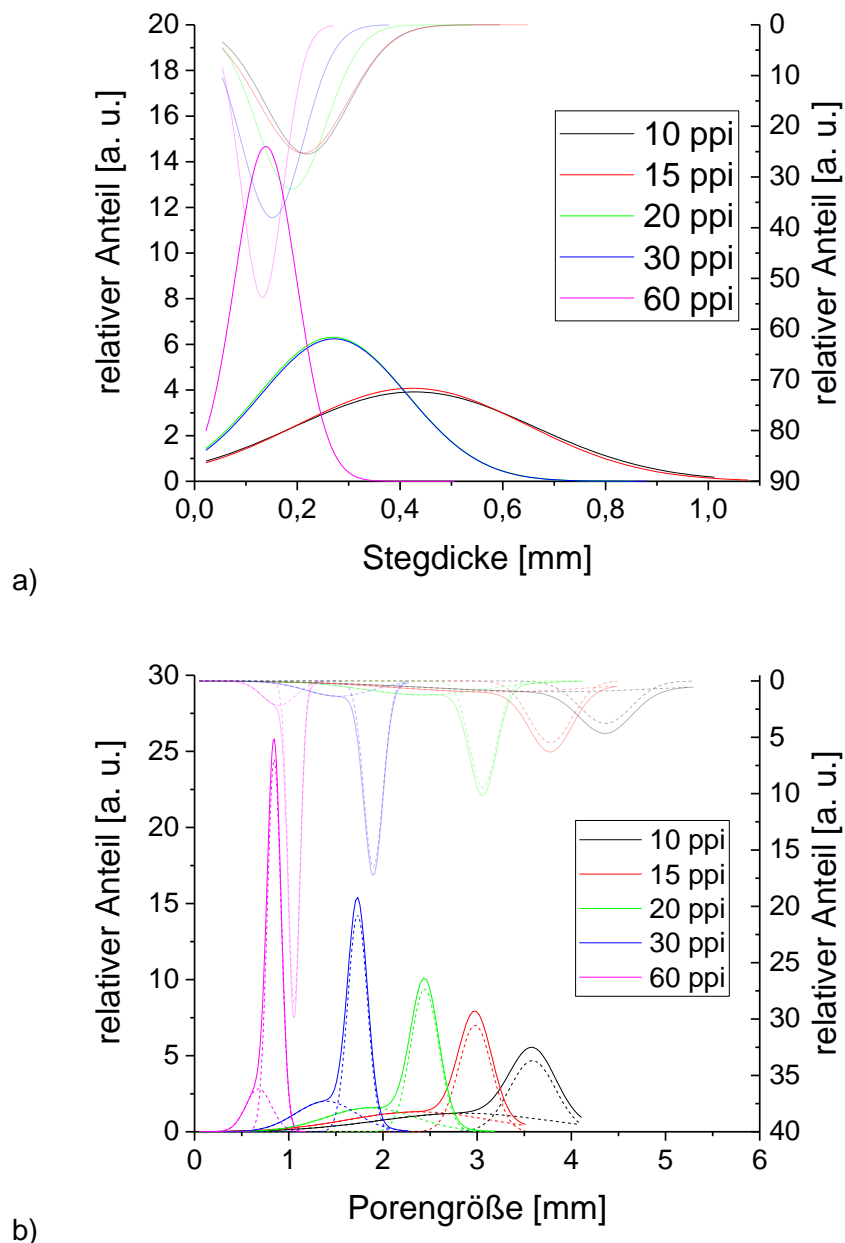


Abbildung 32 Stegdicken-- (a) und Porengrößenverteilung (b) von gesinterten Replikaschäumen, die mit Templaten verschiedener ppi-Zahlen hergestellt wurden. Die Stegdicken- und Porengrößenverteilungen der eingesetzten Template sind außerdem in den entsprechenden Diagrammen gegeben (hellere Linien, invertierte y-Achse).

Die Porosität der PU-Template steigt mit kleiner werdender ppi-Zahl, also mit steigender Zellgröße. Das heißt, dass die Zellgröße verhältnismäßig stärker ansteigt als die Stegdicke, sodass sich insgesamt die Porosität geringfügig von 95 % auf 98 % erhöht. Die Stegdicke der Template erhöht sich dabei von 130 μm auf 220 μm und die Zellgröße von 1100 μm auf 4400 μm .

Die keramischen Schäume wurden so hergestellt, dass für jeden Schaum innerhalb der Probenserie in etwa die gleiche Schlickermasse bezogen auf die entsprechende

Templatmasse aufgetragen wurde. Wie in Tabelle 22 zu erkennen ist, besitzen die Schäume nach der Sinterung deshalb alle eine vergleichbare geometrische Gesamtporosität P_{ges} zwischen 92 % und 93 %. Die Fenster- als auch die Zellgrößen nehmen mit steigender ppi-Zahl entsprechend der eingesetzten Template ab. Im Vergleich zu den Templaten besitzen die gesinterten keramischen Schäume kleinere Zelldurchmesser, zum einen aufgrund des Beschichtens der Stege mit Schlicker, wodurch sich die Stegdurchmesser vergrößern, und zum anderen aufgrund der Sinterschwindung der Keramik von etwa 30 Vol.-%. Genauso wie bei den Templaten werden die Verteilungen der Zellgröße mit kleiner werdender Zellgröße breiter. Mit sinkenden Zelldurchmessern verringern sich auch die Stegdurchmesser. Aufgrund der höheren Anzahl und geringeren Durchmesser der Stege erhöht sich die auf das geometrische Volumen der Schäume bezogene Oberfläche $S_{vol-geo,hydr}$ sowie die auf das Stegvolumen bezogene Oberfläche $S_{vol-solid,hydr}$ der Schäume mit steigender ppi-Zahl von $0,7 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$ auf $2,8 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$ und von $8,0 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$ auf $18,4 \text{ mm}^2 \text{ mm}^{-3}$. Da für die Berechnung der hydrodynamisch relevanten, äußeren Porosität die Hohlstege und die Stegporosität mit der μ -CT-Software gefüllt werden, ist diese geringer als die geometrische Porosität. $P_{offen,hydr}$ sinkt mit steigender ppi-Zahl von 91,5 % auf 84,7 %, was zu der sinkenden Porosität der Template passt.

5.4.1. Kapitelzusammenfassung

Durch Verwendung von PU-Templaten unterschiedlicher Zellgrößenverteilungen wurden keramische Schäume mit mittleren Zellgrößen zwischen $3588 \pm 243 \text{ }\mu\text{m}$ und $845 \pm 72 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Aufgrund der Sinterschwindung weisen die keramischen Schäume geringere Zellgrößen als die Template auf. Mit steigender Zellanzahl pro Schaumvolumen steigt die Schaumoberfläche bei gleichzeitiger Abnahme der offenen, hydrodynamisch relevanten Porosität.

5.5. Extraktionsuntersuchungen

In den vorhergehenden Kapiteln erfolgten die Beschreibung der Herstellung und die Analyse struktur- und prozesstechnisch relevanter Parameter verschiedener keramischer Schäume. Unter anderem wurde die Zellgröße bei gleichbleibender Oberflächenstruktur von Al_2O_3 -Schäumen durch Wahl der PU-Template gezielt eingestellt. So wurden Replika-Schäume mit Zellgrößen zwischen $850 \text{ }\mu\text{m}$ und $3600 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt (siehe Tabelle 22). Außerdem wurden Replika-Schäume mit einer gleichen Zellgrößenverteilung aber unterschiedlichen Oberflächenrauheiten mit R_a -Werten zwischen $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ und $8,7 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt (siehe Tabelle 16 und Tabelle 19). Als dritter Parameter wurden Replika-Schäume mit einer unterschiedlichen Oberflächenbenetzbarkeit zwischen hydrophil und hydrophob angefertigt. Dies wurde über das Beschichten von Al_2O_3 -Schäumen mit einem präkeramischen System realisiert, wobei über die Wahl der Pyrolysebedingungen die Benetzbarkeit und Oberflächenenergie gesteuert werden kann (siehe Tabelle 13).

Innerhalb von Stofftrennanwendungen in Kolonnen war es und ist es immer noch das Ziel, die Leistungsfähigkeit zu optimieren. ^[1] Dies schließt eine Prozessführung mit hohem Durchsatz bei geringem Druckverlust und einer möglichst hohen Trennwirksamkeit ein. Bei flüssig-flüssig Extraktionen stehen sich mehrere Forderungen gegenüber: unter

anderem die Forderung nach einem hohen Stoffdurchsatz bei einer hohen Trennwirksamkeit sowie die Forderung nach einer großen Phasengrenzfläche bei einer strömungsgünstigen Tropfengrößenverteilung. Zur Optimierung der Extraktionsapparate werden hauptsächlich bestehende Betriebsausführungen sowie Einbauten weiterentwickelt. Dafür liegen in Bezug auf strukturierte Packungen die Hauptaugenmerke unter anderem auf einer angepassten Formgestaltung sowie die Werkstoffauswahl und die Oberflächenstruktur. [1] Große [6] zeigte das Potential keramischer Schäume als Kolonneneinbauten innerhalb einer gas-flüssig-Extraktion indem sie unter anderem die Trennleistung untersuchte.

Im folgenden Kapitel soll nun die Eignung keramischer Schäume als trennwirksame Kolonneneinbauten innerhalb einer flüssig-flüssig Extraktion getestet und der Einfluss der oben genannten Struktur- und Oberflächenparameter, die von den keramischen Schäumen variiert worden sind, auf den Extraktionsumsatz analysiert werden.

5.5.1. Kontaktwinkelmessungen auf konkaven und konvexen Oberflächen

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die Bestimmung verschiedener Oberflächeneigenschaften keramischer und präkeramischer Schäume. Da die Struktur der Schäume aufgrund der einzelnen Stege relativ komplex ist und die Stege mit Durchmessern von $<300\ \mu\text{m}$ sehr schmal sind, ist die Analyse der Oberfläche direkt auf den Stegen mit Standardmessverfahren schwierig. Deshalb wurden die oberflächenspezifischen Kenngrößen wie die Rauheit und die Oberflächenenergie auf planaren Proben aus dem entsprechenden Schaumstegmaterial gemessen, die der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen wurden wie die Schäume. Im Gegensatz zu den planaren Proben weisen die Stegoberflächen eine charakteristische Biegung auf. Diese Biegung hängt von dem verwendeten PU-Templat und von den Schlickereigenschaften ab, da diese die Templatbeladung mit Schlicker beeinflussen [199]. Die Biegeradien der Schaumstege keramischer Stege wurden beispielhaft an Querschnittsabbildungen gesinterter Replika-Schäume aus CT3000 mit einer Templat-Zellgrößen von 20 ppi, die über μ -CT-Rekonstruktionen erstellt wurden, bestimmt. Wie die Abbildung 33 zeigt, streuen die Radien sehr stark. So sind innerhalb einer Probe konkave und konvexe Oberflächen mit Radien zwischen 0,2 mm und 13 mm zu finden. Die Biegeradien der Fenster (längs des Steges) liegen in der Größenordnung der mittels μ -CT bestimmten Zellgrößen. Um den Einfluss der Biegung der Stege auf die Messung des Kontaktwinkels zu bestimmen, wurden Kontaktwinkelmessungen zusätzlich zu planaren Proben auch auf konkaven und konvexen Oberflächen verschiedenen Biegeradien durchgeführt.

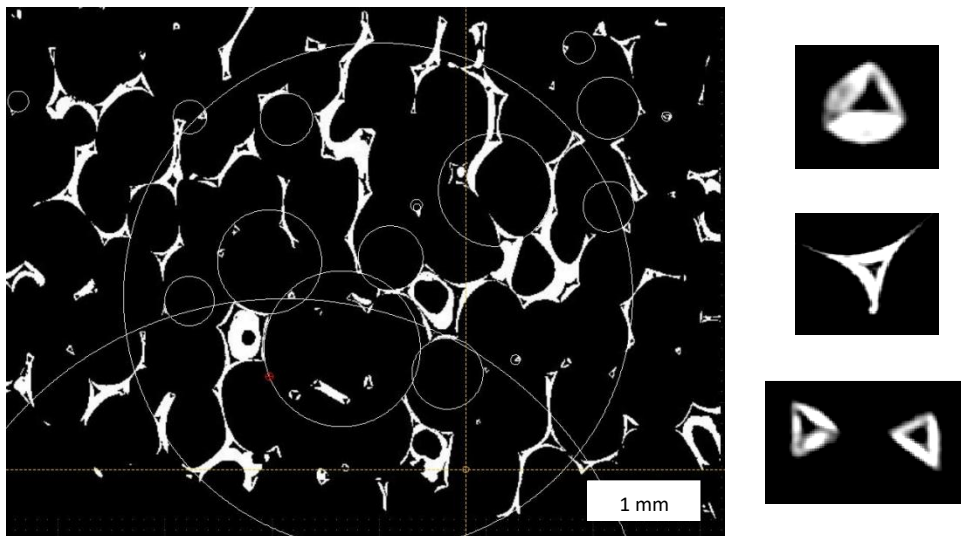


Abbildung 33 Querschnitt eines gesinterten Replika-Schaums aus dem Schlicker CT3000 mit einer Zellgröße des PU-Templates von 20 ppi. Eingezeichnet sind beispielhaft Biegeradien von Stegquerschnitten als auch von Fenstern. Die Abbildungen rechts zeigen Stegquerschnitte in den verschiedenen möglichen Formen (v.o.n.u.): (teilweise) rund, konvex, dreieckig.

Eine Bestimmung der Kontaktwinkel mittels der Methode des liegenden Tropfens ist mit dem optischen Kontaktwinkel-Messgerät über Aufnahmen mit einer horizontal zur Probe angeordneten Kamera auf planaren und konvexen Oberflächen problemlos möglich. Auf konkaven Oberflächen ist die Erfassung des Tropfens mit der Kamera jedoch nicht möglich, da dieser von dem Substratmaterial verdeckt wird. Deswegen wurden die Flüssigkeitstropfen auf den konkaven Substraten im μ -CT untersucht, da dort innerhalb einer Durchstrahlungsmessung der Tropfen sowie die Geometrie des Substrats erfasst werden kann. In Abbildung 34 sind Beispiel-Aufnahmen der Messungen für den intrinsischen und scheinbaren Kontaktwinkel sowohl über OCA 20-Kameraaufnahmen für konvexe Proben sowie über μ -CT-Durchstrahlungsaufnahmen für konkave Proben gezeigt. Aufgrund der geringen Abschwächung der Röntgenstrahlung durch Wasser, waren diese Tropfen im μ -CT nicht messbar und die Messungen wurden nur mit Diiodmethan durchgeführt, welches eine stärkere Absorption zeigt.

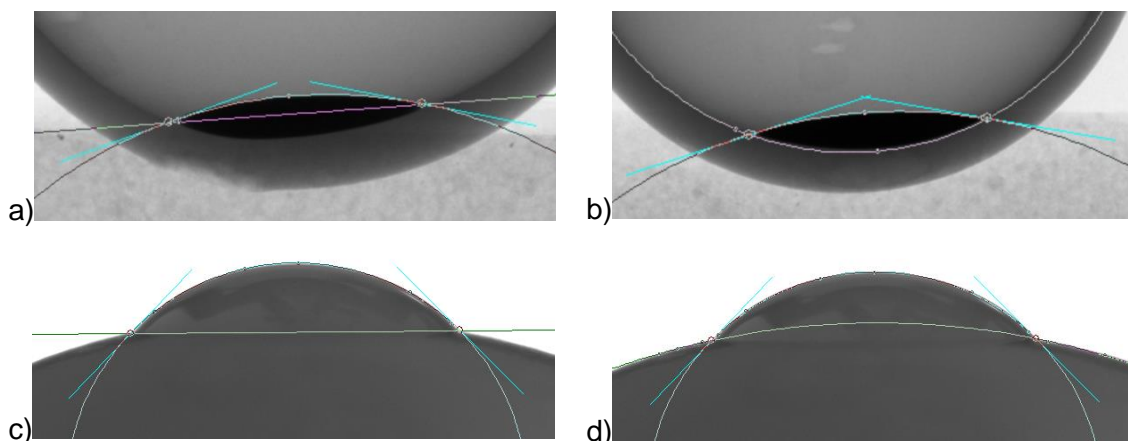


Abbildung 34 Bestimmung des scheinbaren (a) und c)) und intrinsischen Kontaktwinkels (b) und d)) auf konkaven und konvexen Oberflächen.

Die kritische Tropfengröße, ab derer der Einfluss der Gravitation nicht mehr unberücksichtigt bleiben sollte, da sie ab dann die Kapillarkraft überwiegt, wurde nach Gl. 62 berechnet. Bei Überschreiten von V_{krit} weicht die Tropfenform von der einer Kugel ab, sodass diese bei der Kontaktwinkelmessung nicht mehr durch eine Kreisform angepasst werden kann. ^[270] Abbildung 35 zeigt die Abhängigkeit des kritischen Tropfenvolumens der jeweiligen Prüfflüssigkeit vom intrinsischen Kontaktwinkel, wobei die Messungen auf gesinterten Al_2O_3 -Oberflächen erfolgten. Die Kurvenverläufe zeigen bei etwa 70° ein Maximum von V_{krit} , was durch das Zusammenwirken des Kapillar- und des hydrostatischen Druckes zurückzuführen ist. Bei kleiner werdenden θ'_0 wird der Tropfen flacher, wodurch beide Drücke geringer werden, jedoch fällt der Kapillardruck in einem größeren Maße, sodass das Potential für eine Formabweichung größer wird. Bei größer werdenden θ'_0 steigt die Tropfenhöhe und der Biegungsradius des Topfens sinkt. Dann ist der Kapillardruck größer als der hydrostatische Druck. Eine Formabweichung am unteren Teil des Tropfens kann in diesem Fall aber durch den Kontaktdruck, der durch die Masse des Tropfens, die nur auf eine kleine Fläche wirkt, hervorgerufen werden. ^[270] In Tabelle 23 sind die jeweils benötigten Stoffwerte zur Berechnung von V_{krit} gegeben. Die Werte von θ'_0 für Wasser und Diiodmethan auf einem gesinterten Al_2O_3 -CT1200-Substrat und die daraus die berechneten Werte des kritischen Tropfenvolumens sind ebenfalls gezeigt.

Für Al_2O_3 liegt $V_{krit,Wasser}$ bei $20,9 \mu\text{l}$ und somit oberhalb der eingesetzten Tropfenvolumen von $2 \mu\text{l}$ und $10 \mu\text{l}$, sodass die Anpassungen der Tropfenform durch einen Kreis gut mit der realen Form übereinstimmen sollten. Dies bestätigen auch die Aufnahmen (Abbildung A 8) der Wassertropfen auf den verschiedenen Substraten. Für Diiodmethan liegt V_{krit} mit $3,4 \mu\text{l}$ aufgrund der geringeren Oberflächenspannung unterhalb des Wertes von Wasser. Damit überschreitet das eingesetzte Tropfenvolumen von $4 \mu\text{l}$ diesen Wert, wohingegen die $2 \mu\text{l}$ darunter liegen. (Aufnahmen siehe Anhang, Abbildung A 8) Aufgrund dessen ist es wahrscheinlicher, dass die Tropfenform der $4 \mu\text{l}$ großen Tropfen etwas von der Kugelform abweicht. Da bei der Auswertung festgestellt wurde, dass die Abweichungen jedoch nur gering waren, wurden die Werte mit in die Auswertung einbezogen.

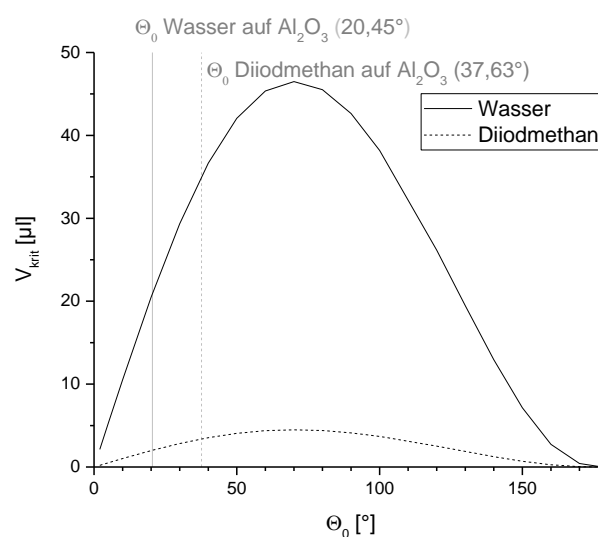


Abbildung 35 Kritisches Tropfenvolumen von Wasser und Diiodmethan in Abhängigkeit des intrinsischen Kontaktwinkels auf Al_2O_3 .

Tabelle 23 Stoffwerte von Wasser und Diiodmethan zur Berechnung des kritischen Tropfenvolumens.

Fluid	g^* [m s ²]	ρ^* [kg m ³]	γ_{LV}^* [kg s ²]	θ'_0 auf Al ₂ O ₃ [°]	V_{krit} auf Al ₂ O ₃ [μl]
Wasser	9,81	998	0,073	20,45	20,9
Diiodmethan	9,81	3300	0,051	37,63	3,4

*Die Daten wurden der in der Software SCA 20 hinterlegten Datenbank entnommen.

Die in Kapitel 4.2.3.2 beschriebenen Modelle zur Berechnung der scheinbaren und intrinsischen Kontaktwinkel beruhen hauptsächlich auf geometrischen Grundlagen, die an Messungen an konvexen Substraten experimentell überprüft wurden. Hier wurden die Kontaktwinkel mit Diiodmethan außerdem an konkaven Substraten bestimmt. Die mit Wasser und Diiodmethan bestimmten Kontaktwinkel auf Al₂O₃ aus gesinterten CT3000-Substraten sind in den Abbildung 36 a) bis d) in Abhängigkeit des jeweiligen Biegeradius der Substrate dargestellt. Es wurden für Wasser zwei verschiedene Tropfenvolumen von 2 ml und 10 μl und für Diiodmethan von 2 μl und 4 μl eingesetzt, um dessen Einfluss auf die Kontaktwinkel zu analysieren. Dabei zeigen die ausgefüllten, schwarzen Symbole die Messwerte der scheinbaren und intrinsischen Kontaktwinkel auf konvexen Substraten und die unausgefüllten, schwarzen Messpunkte zeigen die entsprechenden Messwerte auf konkaven Substraten. Die intrinsischen Kontaktwinkel wurden jeweils über eine lineare Anpassung gefittet, um diesen Wert mit θ'_0 (dargestellt als grüne Linie in den Diagrammen) vergleichen zu können. Die gemessenen Kontaktwinkel wurden mit verschiedenen geometrischen Modellen (siehe Kapitel 4.2.3.2) verglichen, dessen berechnete Werte ebenfalls in der Abbildung 36 über rote Kurven bzw. Symbole dargestellt sind.

Die in Abbildung 36 dargestellten Messwerte zeigen, dass der intrinsische Kontaktwinkel sowohl für Diiodmethan als auch für Wasser innerhalb der Standardabweichungen der Messwerte unabhängig vom Kugelradius ist. Dass θ_0 dem Kontaktwinkel auf dem gleichen Material auf einem planaren Substrat des gleichen Werkstoffs θ'_0 entspricht, ist in der Literatur ^[221, 222] schon bekannt und konnte über die hier durchgeführten Messungen bestätigt werden. So ergeben sich für Diiodmethan aus den linearen Anpassungen der Messwerte auf konkaven und konvexen Substraten Werte für θ_0 von 35° und 41°. Das auf einem planaren Substrat gemessene θ'_0 liegt mit 38° bzw. 39° für 2 μL bzw. 4 μl sehr gut innerhalb dieser Werte. In der Literatur ^[271, 272] wurde der Kontaktwinkel von Diiodmethan auf Al₂O₃ auf Werte zwischen 35° und 45° bestimmt, was gut mit den hier bestimmten Ergebnissen übereinstimmt. Wenn V_{krit} überschritten wird, kann es zum Abflachen der Tropfen kommen, wodurch sich der Kontaktwinkel vergrößern würde. Obwohl das hier verwendete Tropfenvolumen von 4 μl etwas über V_{krit} von 3,4 μl liegt, sind die Werte für 2 μl und 4 μl Tropfenvolumen vergleichbar.

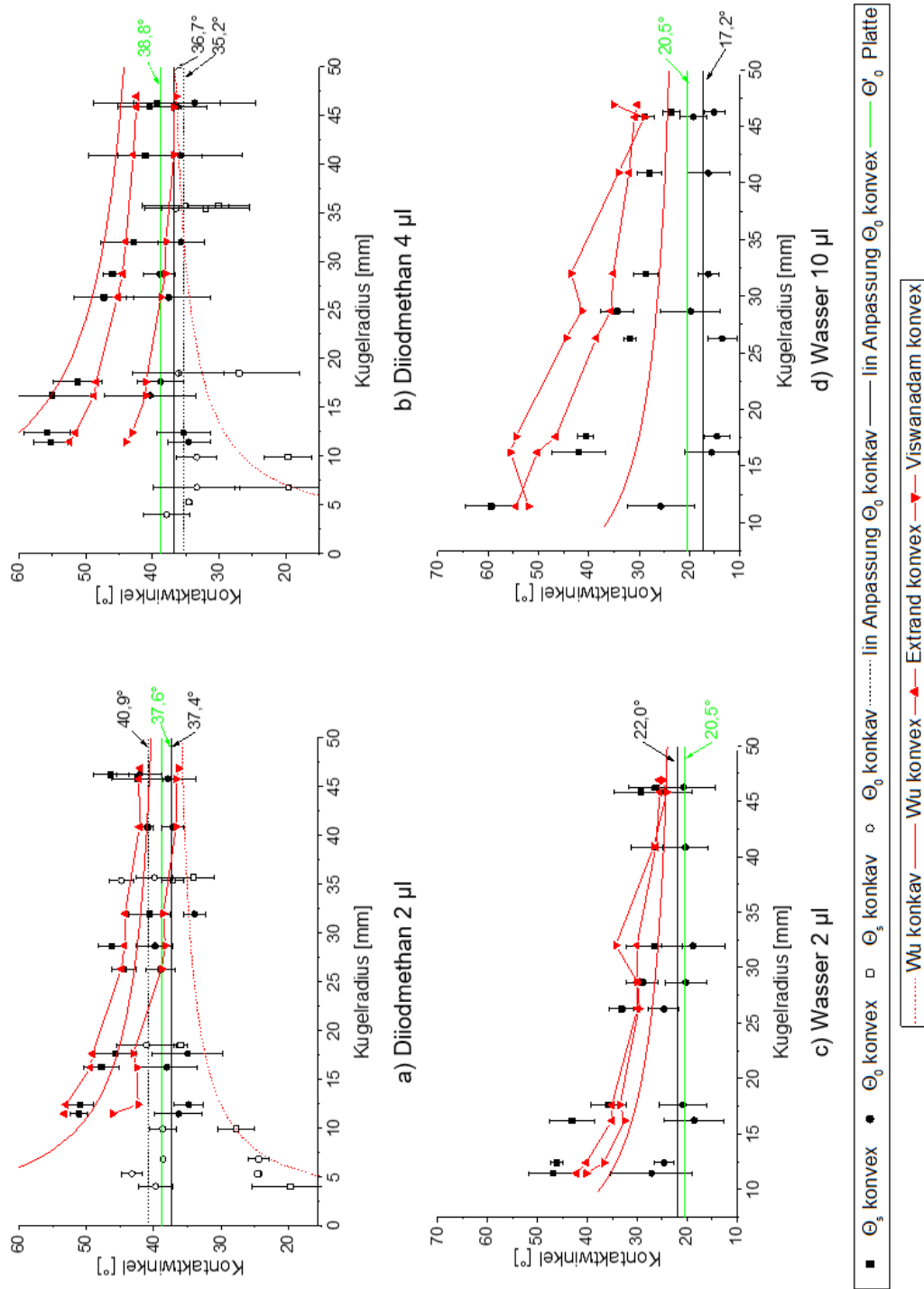


Abbildung 36 Kontaktwinkel mit Diiodmethan (a) 2 µl, b) 4 µl und Wasser (c) 2 µl, d) 10 µl auf gesinteren Al_2O_3 -Substraten aus CT3000 und Anpassungen über verschiedene Modelle.

Für Wasser liegt der gemessene Kontaktwinkel θ_0 in Abhängigkeit des Tropfenvolumens zwischen 17° und 22° . Auch hier liegt der auf einem ebenen Substrat bestimmte θ'_0 mit $20,5^\circ$ bei einem vergleichbaren Wert. Aufgrund der höheren Oberflächenspannung des Wassers und des höheren polaren Anteils, sind die Kontaktwinkel im Vergleich zum Diiodmethan geringer. In Kapitel 5.5.1.1 sind die Einflussfaktoren auf die Kontaktwinkel bei Messungen auf Al_2O_3 -Substraten näher erläutert. Die hier erhaltenen Messwerte sind aber in guter Übereinstimmung mit in anderen Arbeiten ^[(273)] bestimmten Ergebnissen.

Wie zu erwarten steigt der scheinbare Kontaktwinkel mit steigendem Krümmungsradius sowohl für die konkaven als auch für die konvexen Substrate an. Der scheinbare Kontaktwinkel ist bei gleichem Substrat und gleicher Prüfflüssigkeit über geometrische Zusammenhänge aus θ'_0 für verschiedene Krümmungsradien R berechenbar. Die Diagramme in Abbildung 36 zeigen θ_s berechnet über drei geometrische Modelle. Dabei nutzt das Modell von Viswanadam und Chase ^[(222)] θ_0 und R (siehe Gl. 59). Außerdem geht der Tropfenradius r_T mit in die Gleichung ein. Die gemessenen Werte des Tropfenradius von Wasser und Diiodmethan ist in Abhängigkeit von dem Krümmungsradius des Substrates bei den verschiedenen Tropfenvolumina im Anhang (siehe Tabelle A 7) angegeben. Dieser muss aus Aufnahmen der jeweiligen Tropfen für die entsprechenden Krümmungsradien bestimmt werden. Hier wurde r_T durch Kreissegmente an mit der Kamera des Kontaktwinkelmessgerätes aufgenommenen Bildern angepasst. Das Modell von Extrand und Moon (Gl. 60) ^[(221)] berechnet den scheinbaren Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Krümmungsradius und θ_0 , wobei zur Berechnung noch a (halbe horizontale Verbindungslinie der Dreiphasenkontaktpunkte), welche auch über Aufnahmen der Kontaktwinkel bestimmt werden müssen, nötig ist. Die hier erhaltenen Messwerte stimmen gut mit dem Modell von Extrand und Moon überein. Auch die Modellwerte nach Viswanadam und Chase spiegeln den Verlauf der Messwerte wieder. Nur für ein Tropfenvolumen von $4 \mu\text{l}$ für Diiodmethan liegen die Mess- oberhalb der Modellwerte, bei $2 \mu\text{l}$ für Wasser jedoch darunter. Diese größeren Abweichungen könnten auf Schwierigkeiten, die geometrischen Daten aus den Kontaktwinkelmessungen korrekt zu bestimmen, zurückzuführen sein. So war es beispielsweise schon während der experimentellen Durchführung schwierig, den Tropfen exakt in die Mitte der Substrate zu platzieren, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich der Tropfen nicht ganz in der Messebene befand, sondern etwas nach vorne oder hinten gelaufen ist. Dieses Problem des Herunterlaufens war bei den größeren Tropfenvolumen stärker ausgeprägt als bei den kleinen Tropfenvolumina. Das Modell von Wu et al. ^[(223)] (Gl. 61) berechnet den scheinbaren Kontaktwinkel in Abhängigkeit von V_L und R nur über den intrinsischen Kontaktwinkel. Mit Ausnahme der Messungen mit Wasser und einem Tropfenvolumen von $10 \mu\text{l}$ passen die damit berechneten Werte sehr gut mit dem Modell überein. Da hier nur θ'_0 als gut zu bestimmende Größe in das Modell eingeht, ist dieses Modell nicht so stark mit geometrischen Messfehlern behaftet. Solange das kritische Tropfenvolumen nicht überschritten wird, ist der Kontaktwinkel θ'_0 auf dem gleichen Substrat unabhängig vom Tropfenvolumen. Der scheinbare Kontaktwinkel ist nach dem Modell von Wu et al. geringfügig vom Tropfenvolumen abhängig (siehe Abbildung 36). Die hier gemessenen Werte für θ_s für Wasser weichen in für $V_L=2 \mu\text{l}$ oder $10 \mu\text{l}$ mit kleiner werdendem Krümmungsradius des Substrates um bis zu 10° voneinander ab. Auch die Modellwerte von Wu et al. liegen unterhalb der Messergebnisse. Dies könnte an den Messfehlern während der Aufnahme der Kontaktwinkel erklärt werden. Wenn die Anfertigung der Aufnahme zu schnell nach dem Absetzen des Tropfens auf der Oberfläche erfolgte,

könnte das Gleichgewicht sich noch nicht eingestellt haben, sodass der Tropfen zu große Kontaktwinkel zeigt. Die beiden Modelle von Extrand und Moon sowie Viswanadam und Chase in denen weitere geometrische Werte mit eingehen, stimmen besser mit den Messwerten überein.

5.5.1.1. Kontaktwinkel auf planaren Al_2O_3 -Substraten

Einfluss der Vorbehandlung der Oberflächen von Al_2O_3 -Substraten auf den Kontaktwinkel. Viele Metalloxide sind vollständig durch Wasser benetzbar, da an ihrer Oberfläche eine große Anzahl von Hydroxygruppen gebunden ist. ^[274] Da die anfänglichen Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf verschiedenen Al_2O_3 -Oberflächen mit Werten von 40° bis 80° sehr starken Schwankungen unterlagen und für Messungen auf der polaren keramischen Oberfläche relativ hohe Werte zeigten, wurde angenommen, dass sich organische Verunreinigungen, die möglicherweise in der Laboratmosphäre vorhanden waren, auf der Oberfläche der keramischen Substrate abgeschieden haben. Um diese möglichen Verunreinigungen von den Oberflächen zu entfernen, wurden die keramischen Substrate mit einem Gasbrenner auf Temperaturen zwischen beginnender Rotglut (etwa $525^\circ C$) und dunkler Rotglut ($700^\circ C$) erhitzt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass schon geringe Mengen organischer Bestandteile die Benetzungsfähigkeit hydrophiler Oberflächen beeinflussen ^[275]. Diese organischen Verbindungen stammen oft aus der Laboratmosphäre und sind somit spezifisch für einen Laborraum. Für Aluminiumoxide sind innerhalb von drei bis vier Tagen nach der Reinigung Kontaktwinkelanstiege von 50° bis 60° bei Lagerung unter Laborbedingungen festgestellt worden. Es wurde außerdem festgestellt, dass oberflächlich an Metalloxide gebundene OH-Gruppen organische Verunreinigungen anziehen und deren Konzentration mit der der organischen Verbindungen korreliert. ^[276, 277] Ähnliche Beobachtungen, wie die Zunahme der Kontaktwinkel von Wasser auf Aluminiumoxidoberflächen aufgrund der Absorption von organischen Verbindungen aus der Laboratmosphäre, wurden auch von Yang et al. ^[274] gemacht. Sie erzielten durch Erhitzen der Proben auf eine Temperatur von über $350^\circ C$ eine vollständig hydrophile Oberfläche.

Untersuchungen zum Dehydroxyierungsverhalten zeigen, dass durch Erhitzen auf Temperaturen von $350^\circ C$ bis $400^\circ C$ die Dichte von an der Oberfläche gebundenen Hydroxygruppen auf der Metalloxydoberfläche reduziert wird. ^[274] Das Erhitzen ändert daher die Eigenschaften der Oberfläche, was wiederum einen Einfluss auf die Kontaktwinkel ausübt. Von Lamb und von Furlong und Nalaskowski et al. ^[278, 279] wurde ein Zusammenhang zwischen der Anzahl an OH-Gruppen auf oxidischen Oberflächen und dem Kontaktwinkel ermittelt.

Auch dehydroxylierte Oberflächen sind aufgrund ihrer hohen Hamaker-Konstante und ihrer hohen Polarität durch viele Flüssigkeiten benetzbar. Durch Auslagerung in Umgebungsatmosphäre werden chemisch saubere Oberflächen durch Absorption organischer Verunreinigungen allmählich hydrophob. ^[274]

Das Ramanspektrum einer gesinterten keramischen Oberfläche, die mehrere Tage in Laboratmosphäre gelagert wurde, ist in

Abbildung 37 a) dargestellt. Es wurden keine Peaks organischer Kohlwasserstoffgruppen, die im Bereich von um die 3000 cm^{-1} ^[280] auftreten, nachgewiesen, was an einer zu

geringen Konzentration an organischen Verunreinigungen liegen könnte. Jedoch treten bei sehr hohen Wellenzahlen Peaks bei 4375 cm^{-1} und 4404 cm^{-1} auf. Diese Peaks könnten von Chrom-Verunreinigungen stammen. ^[281]

Um den Absorptionsverlauf nachzeichnen zu können, wurde eine keramische Oberfläche nach dem Abbrennen nach unterschiedlichen Zeiten untersucht. Dafür wurden Al_2O_3 -Folien (Kerafol® Keral 96) verwendet. Der Temperaturverlauf auf der Keramikoberfläche nach Abbrennen ist für die ersten 5 min in Abbildung 37 b) dargestellt. Der Verlauf des Kontaktwinkels mit Wasser wurde nach dem Abbrennen und Abkühlen der Probe auf 30 °C im Exsikkator über einer gesättigten NaCl-Lösung über eine längere Zeit bei Raumtemperatur gemessen, um den optimalen Messzeitpunkt zu ermitteln. Dafür wurde für jede Messung jeweils eine neue Folie aus dem Exsikkator entnommen. Der Verlauf in Abbildung 37 c) zeigt, dass unmittelbar nach dem Abkühlen die Oberfläche durch Wasser komplett benetzt wird, d. h., dass sich sehr kleine Benetzungswinkel ausbilden. Erst nach einer Zeit von etwa 25 h nach dem Abbrennen bildeten sich Kontaktwinkel aus, die zuverlässig gemessen werden konnten. Nach etwa 50 h erreichte der Kontaktwinkel bei einem Werte von etwa 15° ein Plateau. Nach 500 h stieg der Kontaktwinkel innerhalb kurzer Zeit auf etwa 40° , was den endgültigen Wert darstellte. Um Vergleichbarkeit zu schaffen, wurden die Kontaktwinkel stets 76 h nach dem Abbrennen gemessen.

Santos et al. ^[273] untersuchten den Verlauf des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie von Al_2O_3 nach einer Stickstoffplasmabehandlung. Die Ergebnisse zeigen eine Verringerung des Kontaktwinkels unmittelbar nach der Plasmabehandlung von ca. 37° auf 20° . Nach einiger Zeit kam es zur Erhöhung des Kontaktwinkels, bis nach etwa 500 h wieder der anfängliche Kontaktwinkel erreicht wurde. Die Autoren deuteten den Verlauf des Kontaktwinkels mit der Änderung von Polarkräften auf der Oberfläche durch das Plasma, wodurch die nicht-dispersive Komponente der Oberflächenspannung verändert wurde.

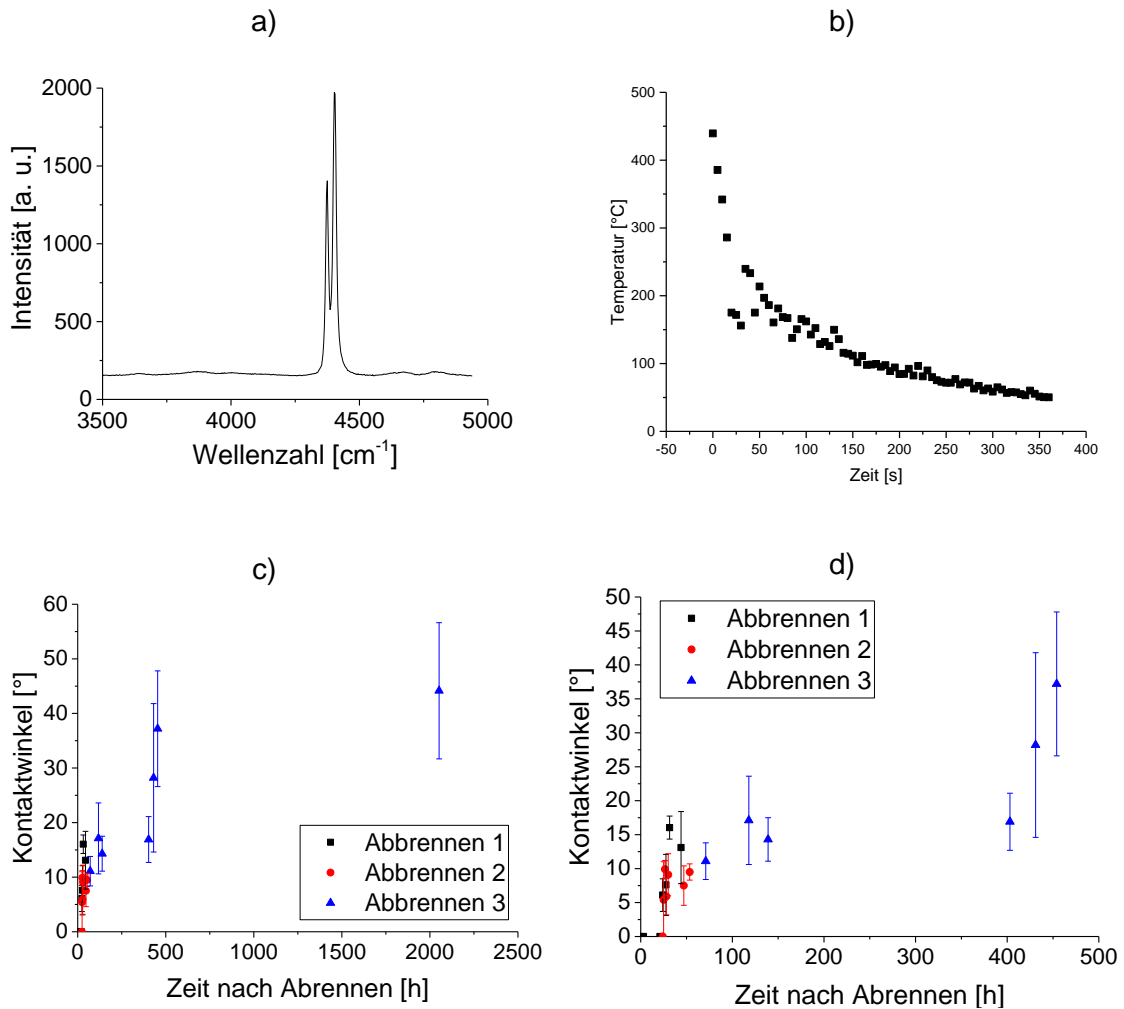


Abbildung 37 Untersuchung der Oberfläche einer Kerafol® Keral 96-Al₂O₃-Oberfläche nach Abbrennen mit einem Gasbrenner; a) Ramanspektrum der unbehandelten Oberfläche bei Raumtemperatur; b) Temperaturverlauf während des Abkühlens nach dem Ende des Glühprozesses nach dem Abbrennen; c) Verlauf des Kontaktwinkels von Wasser auf einer Kerafol® Keral 96-Folie nach definierten Zeiten nach dem Abbrennen; bis zur jeweiligen Kontaktwinkelmessung wurde das Substrat im Exsikkator über einer gesättigten NaCl-Lösung gelagert; d) Detailansicht von c).

5.5.2. Druckverlust, Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt

Die Fluidodynamik beim Durchströmen von Kolonnen mit Schaumstrukturen in Mehrphasensystemen bestimmt maßgeblich deren Betriebsbereich und Stoffübergang. Als wichtige Parameter zählen der holdup und die Verweilzeitverteilung der durchströmenden Phase sowie der Druckverlust. [5] Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit der Druckverlust und der Flüssigkeitsinhalt sowie die Durchflusszeit durch Schaumpackungen bestimmt. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

5.5.2.1. Druckverlust

Als wichtiger reaktionstechnischer Parameter zur Beurteilung der Eignung keramischer Schäume als Reaktoreinbauten in einer Extraktionskolonne wurde der Druckverlust, der beim Durchströmen der Schäume mit Fluiden auftritt, bestimmt. Der Druckverlust ist bei konstanten Messbedingungen unter anderem von der Zellgröße der Schäume abhängig. Eine Verringerung der Zellgröße geht mit einer Erhöhung der Porenzahl pro Volumen einher, was zu einer Verringerung des Zellvolumens und Erhöhung der Steganzahl führt. Dies resultiert in einer Reduzierung der einzelnen Strömungsquerschnitte sowie in einer Erhöhung der Tortuosität. Beide Effekte verursachen einen Anstieg des Druckverlustes bei kleiner werdender Zellgröße. [6]

In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte bezüglich des Verständnisses der Fluidströmungen in porösen Medien erzielt. Dennoch bestehen immer noch Schwierigkeiten, den Druckverlust in offenporigen Schäumen anhand verschiedener morphologischer Kenngrößen der Schäume zu beschreiben. Obwohl viele Modelle in der Literatur entwickelt wurden, um den Druckverlust in offenporigen Schäumen vorherzusagen, treten zum Teil erhebliche Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten und analytisch berechneten Daten auf. Gründe dafür sind unter anderem die Komplexität der Schaumstrukturen bezüglich ihrer morphologischen Kenngrößen, die einen sehr großen Einfluss auf die strömungstechnischen Eigenschaften und somit den Druckverlust ausüben. [74]

In dieser Arbeit wurde der Druckverlust an keramischen Schäumen aus Al_2O_3 mit verschiedenen Zellgrößen beim Durchströmen von Wasser gemessen. Die eingesetzten Schäume „10 ppi“ bis „60 ppi“ hatten mittlere Zellgrößen zwischen $850\ \mu\text{m}$ und $3600\ \mu\text{m}$ (siehe Tabelle 22). Die Charakterisierung bezüglich ihrer fluiddynamischen Strukturparameter erfolgte in Kapitel 5.4. Wie in Abschnitt 3.6 dargestellt, wurde für die Druckverlustmessungen jeweils ein Schaum mit einem Durchmesser von etwa $35\ \text{mm}$ und einer Höhe von $18\ \text{mm}$ in ein Glasrohr eingesetzt und mit Wasser durchströmt. Die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers betrug $0,148 \pm 0,009\ \text{m s}^{-1}$ ($\cong 9\ \text{l min}^{-1}$). Es wurden jeweils drei Messungen pro Schaum durchgeführt. Zur Charakterisierung des Einflusses der Oberflächenenergie wurden auch Schäume mit einer hydrophoben Beschichtung gemessen. Dafür wurden Al_2O_3 -Schäume mit dem Beschichtungsschlacker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichtet, siehe Kapitel 3.4.3. Nach der Vernetzung der Schicht wurden die Schäume erneut zur Messung des Druckverlustes eingesetzt. In der folgenden Darstellung (Abbildung 38) sind die Ergebnisse der Druckverlustmessungen in Abhängigkeit vom hydraulischen Durchmesser d_h der eingesetzten Schäume gezeigt, der über Gl. 8, siehe Kapitel 2.2.1 berechnet wurde.

Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, hängt der Druckverlust stark von den morphologischen Kenngrößen der Schäume ab. Mit zunehmender Zellgröße bzw. mit zunehmendem hydraulischen Durchmesser sinkt der gemessene Druckverlust. So haben die Schäume „10 ppi“ mit den größten getesteten Zellen und einem Zelldurchmesser von etwa $3600\ \mu\text{m}$ bzw. einem hydraulischen Durchmesser von $d_h=5400\ \mu\text{m}$ einen Druckverlust von durchschnittlich $194 \pm 16\ \text{Pa m}^{-1}$. Die Schäume „60 ppi“ mit einem Zelldurchmesser von $850\ \mu\text{m}$ ($\cong d_h=1200\ \mu\text{m}$) zeigen einen Druckverlust von $5021 \pm 50\ \text{Pa m}^{-1}$. Der Anstieg des Druckverlustes ist auf einen erhöhten Fließwiderstand aufgrund der mit sinkender Zellgröße geringeren Permeabilität der Schäume

zurückzuführen. Mit sinkender Zellgröße steigt die Anzahl der Stege im Schaumvolumen an und die Reibungsfläche vergrößert sich damit. ^[14]

Die hydrodynamisch relevante Porosität der in dieser Arbeit untersuchten Schäume variiert zwischen etwa 92 % und 85 % (Tabelle 24). Die Porosität beeinflusst die Permeabilität im Vergleich zur Zellgröße jedoch nur geringfügig, da die Größenverhältnisse der Stegabmessungen (Durchmesser und Länge) bei variierender Zellgröße nahezu konstant bleiben. Die Zellgröße bzw. -anzahl pro Volumen hat einen größeren Einfluss, da sie die Tortuosität und Reibungsfläche beeinflusst. ^[14]

Die präkeramisch beschichteten Schäume zeigten geringere Druckverluste als unbeschichtete Schäume. Die Druckverluste in Abhängigkeit der hydraulischen Durchmesser sind ebenfalls in Abbildung 38 dargestellt. Aufgrund der geringen Schichtdicken von etwa 10 μm wird die hydrodynamisch relevante Porosität nur geringfügig von der Schicht beeinflusst. So haben die Schäume „20 ppi“ mit einer Zellgröße (unbeschichtet) von 2400 μm eine hydrodynamisch relevante, offene Porosität $P_{hydr,offen}$ von 91,4 % und nach Beschichten von 89,1 %.

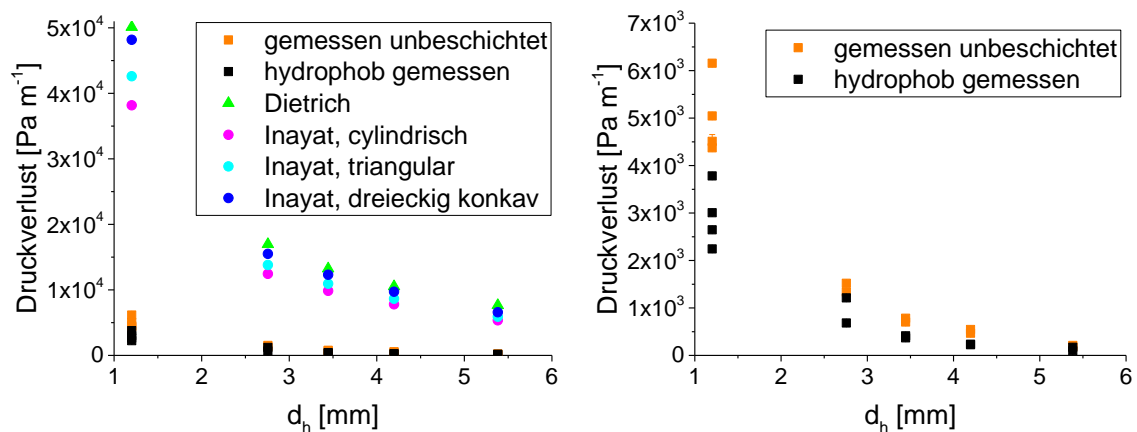


Abbildung 38 Druckverlust als Funktion des hydraulischen Durchmessers verschiedener Al₂O₃-Schäume mit und ohne Beschichtung aus vernetztem präkeramischen Schicker H62C_MK_MTES_CT3000 sowie Vergleich mit berechneten Werten über die Modelle von Dietrich et al. ^[78] und Inayat et al. ^[77] mit verschiedenen Formen des Stegquerschnitts; das rechte Diagramm zeigt die experimentell ermittelten Werte mit kleinerer Skalierung der y-Achse.

In Ref. ^[89] wurde der Druckverlust beim Durchströmen von Faserfiltern verschiedener Hydrophobizität innerhalb eines flüssig-flüssig Systems untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Druckverlust mit steigendem hydrophilem Charakter des Filtermaterials ansteigt. Im Falle eines hydrophoben Charakters ist der Druckverlust geringer, da die disperse, wässrige Phase sich nicht auf dem Filtermaterial ansammelt.

Dietrich et al. ^[78] untersuchten den Druckverlust beim Durchströmen verschiedener keramischer Replika-Schäume mit Luft. Dabei stellten sie fest, dass der Druckverlust bei Schäumen mit der gleichen ppi-Zahl nahezu unabhängig vom Werkstoff ist, aus dem die Schäume gefertigt sind. Obwohl demnach die geometrischen Parameter wie die ppi-Zahl oder die Porosität den Druckverlust in einem stärkeren Maße beeinflussen als der Werkstoff, zeigen die beschichteten und somit hydrophobierten Schäume, die in dieser Arbeit untersucht wurden, einen etwas niedrigeren Druckverlust als die unbeschichteten

Schäume. Dabei wird die Differenz des Druckverlustes zwischen unbeschichteten und beschichteten Schäumen mit sinkender Zellgröße zunehmend größer. So haben die beschichteten bzw. unbeschichteten Schäume bei einem d_h von 5,3 mm („10-ppi“-Schäume) einen Druckverlust von durchschnittlich 134 Pa m^{-1} bzw. 194 Pa m^{-1} und mit $d_h=1,2 \text{ mm}$ („60-ppi-Schäume“) einen Druckverlust von 2919 Pa m^{-1} bzw. 5021 Pa m^{-1} . Die geringe Abweichung der Druckverluste beim Durchströmen von beschichteten und unbeschichteten Schäumen gleicher Zellgröße kann möglicherweise auf eine, durch das Beschichten bedingte geringfügige Änderung der Steggeometrie oder durch die Änderung der Oberflächenrauheit der Schäume zurückgeführt werden. Durch das Beschichten wird die ursprüngliche Rauheit der Trägerschäume von $R_a = 1 \text{ }\mu\text{m}$ und $R_z = 7 \text{ }\mu\text{m}$ auf $R_a = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$ und $R_z = 1,9 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert (siehe Tabelle 13).

Die intrazelluläre Reynoldszahl Re_i beschreibt die Reynoldszahl im Inneren eines porösen Werkstoffes, sie beschreibt das Fließverhalten unter Berücksichtigung der mikroskopischen Struktureigenschaften. Dabei wird der in der ursprünglichen Form der *Reynolds*-Gleichung verwendete Rohrdurchmesser durch die charakteristische Länge des porösen Werkstoffes d_c ersetzt und Re_i ergibt sich zu:

$$Re_i = \frac{d_c \rho u_s}{P_{hydr-offen} \mu} \quad \text{Gl. 69}$$

mit u_s als äußere Geschwindigkeit (Geschwindigkeit beim Durchfließen des leeren Rohres). Gelegentlich wird u_p , die Geschwindigkeit beim Durchfließen der Poren,

$$u_p = \frac{u \tau}{P_{hydr-offen}} \quad \text{Gl. 70}$$

eingesetzt, wobei u die Leerrohrgeschwindigkeit und τ die Schaumtortuosität ist. Re_i grenzt die unterschiedlichen Strömungsregime (viskoses Regime vs. Trägheitsregime) voneinander ab. Für $Re_i < 1$ erfolgt die Energieübertragung nur durch Reibung an der Oberfläche des porösen Werkstoffes. In diesem Fall gilt das Gesetz von Darcy (Gl. 3) und $\Delta P / \Delta L$ ist proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Bei größeren Reynoldszahlen von $Re_i \approx 1-10$ treten gegenüber dem Gesetz von Darcy Abweichungen auf, da innerhalb der noch laminaren Strömung Trägheitskräfte auftreten. Für höhere Reynoldszahlen bis etwa 150 gilt die *Forchheimer*-Gleichung (Gl. 4), in der durch den zusätzlichen quadratischen Term der zusätzliche Strömungswiderstand, der durch die auftretenden Trägheitskräfte und dadurch verursachten Turbulenzen innerhalb der Stromlinien verursacht wird, berücksichtigt wird. Mit noch größerem Re_i ($150 < Re_i < 300$) wird das Strömungsregime instabil und schließlich ab $Re_i > 300$ chaotisch, wobei auch Turbulenz auftritt.^[14, 282] Die für dieses System auftretenden intrazellulären Reynoldszahlen (berechnet über Gl. 69 und Gl. 70) sind in Tabelle 24 aufgelistet und liegen mit Werten von > 346 im turbulenten Bereich, sodass die *Forchheimer*-Gleichung angewendet werden muss.

Die gemessenen Werte des Druckverlustes in Abhängigkeit von dem hydraulischen Durchmesser sollen im Folgenden mit den in der Literatur aufgestellten Modellen von Inayat et al.^[77] und Dietrich et al.^[78] verglichen werden, da diese beiden Modelle aufgrund der Validierung anhand einer Vielzahl an Literaturdaten als die geeignetsten Modelle zur Beschreibung des Druckverlustes durch offenporige Schäume erscheinen.^[73]

Das Modell von Inayat ^[77] et al. berücksichtigt die verschiedenen geometrischen Eigenschaften der Schäume und setzt den hydraulischen Durchmesser als charakteristische Länge ein. Die *Ergun*-Parameter sind in diesem Modell über die Tortuosität berechenbar, welche sich wiederum aus den morphologischen Größen der Schäume berechnen lässt. Dietrich et al. ^[78] bestimmten die *Ergun*-Parameter empirisch zu $(A_{Dietrich})_{d_h}=110$ und $(B_{Dietrich})_{d_h}=1,45$ (Gl. 14). Die Berechnung der *Ergun*-Parameter und der Tortuosität über das Modell von Inayat et al. erfolgten über Gl. 11 bis Gl. 13. Zur Berechnung der Tortuosität für die Modellwertberechnung ist je nach Stegform ein anderer Zahlenwert für die Geometriekonstante φ einzusetzen. Da die Stegform der Schäume, wie in der Abbildung 33 dargestellt stark variiert und sowohl dreieckige als auch zylindrische Stege, vereinzelt auch dreieckig-konkave Stege, in den Schäumen zu finden sind, wurden die Druckverluste für alle drei Fälle berechnet und dargestellt. Die für das Modell zu berechnenden Variablen sind in Tabelle 24 dargestellt. Darüber hinaus sind für Vergleichszwecke die gemessenen Werte des Druckverlustes für die jeweiligen Schäume angegeben. Weiterhin ist jeweils der Durchschnitt der Werte für die Schäume gleicher Zellgröße angegeben, wohingegen Abbildung 38 die Werte der einzelnen Schäume zeigt. Außerdem sind zum Vergleich die gemessenen Druckverluste für die beschichteten und für die unbeschichteten Schäume gegenübergestellt. Die wichtigsten morphologischen Kenngrößen, die an quaderförmigen Schäumen bestimmt wurden, sind in Tabelle 22 gegeben.

Wie in Abbildung 38 und Tabelle 24 zu erkennen ist, liegen die Werte, die über die beiden Modelle nach Inayat et al. ^[77] und Dietrich et al. ^[78] bestimmt wurden, bei kleinen Zellgrößen um mehr als $3,5 \cdot 10^4$ Pa (entspricht etwa dem achtfachen Wert) über den experimentell ermittelten Werten, wobei der Trend in Abhängigkeit vom hydraulischen Durchmesser der gleiche ist. Die Werte der beiden Modelle stimmen hingegen gut überein. Die Druckverluste nach Inayat et al., die mit verschiedenen Zahlenwerten für φ berechnet wurden, weichen aufgrund der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Tortuositäten voneinander ab. Dabei zeigen zylindrische Stege den geringsten und dreieckig-konvexe Stege den größten Druckverlust. Die *Ergun*-Parameter $(A_{Inayat})_{d_h}$ bzw. $(B_{Inayat})_{d_h}$ liegen in Abhängigkeit von $P_{hydr-offen}$ und φ zwischen 52,3 und 68,7 bzw. 1,0 und 1,6. Damit liegt $(A_{Inayat})_{d_h}$ unterhalb des von Dietrich et al. ermittelten Koeffizienten von $(A_{Dietrich})_{d_h}=110$. In anderen Arbeiten liegen die Werte für A und B in Bereichen von 100 bis 850 und 0,65 und 2,65. ^[74]

Mögliche Gründe für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment können im experimentellen Aufbau liegen. Da die Template zur Schaumherstellung manuell in die benötigte Form geschnitten wurden, scheint möglich, dass trotz der Abdichtung der Schäume mit einem Dichtring die Schäume nicht exakt mit dem Rand des Glasrohres abschließen. In einem solchen Fall kann ein Teil des Wassers die Schäume am Rand des Rohres umfließen, was den Druckverlust in Abhängigkeit von der Größe des entstandenen Spaltes verringern würde. Bei den Schäumen mit kleinen Zellgrößen waren nach Einsetzen dieser in das mit Wasser gefüllte Glasrohr vereinzelt Luftblasen innerhalb der Poren eingeschlossen, die sich beim Durchströmen mit Wasser nicht vollständig entfernen ließen. Bei den hydrophobierten Schäumen war dieses Problem stärker ausgeprägt als bei den unbeschichteten Schäumen. Im Fall der beschichteten Schäume konnte die Blasenanzahl durch eine vorherige Benetzung der Schäume mit Wasser im Vakuum reduziert werden. Durch die mit Luft verschlossenen Poren kann kein Wasser mehr durchfließen, was den möglichen Strömungsquerschnitt verringert und so den Druckverlust erhöhen würde.

Tabelle 24 Morphologische Parameter von beschichteten und unbeschichteten Al_2O_3 -Schäumen mit verschiedenen Zellgrößen zur Ermittlung des Druckverlustes über die Modelle von Dietrich et al. [76] und Inayat et al. [77] sowie die experimentell bestimmten Werte des Druckverlustes.

Schaum (ppi-Zahl Templat)	d_h [μm]	S_{v-geo} [$\text{m}^2 \text{m}^3$]	$P_{hydr-offen}$ [-]	Höhe [10^{-3}m]	$(A_{Inayat})_{d_h}$ [-]	$(B_{Inayat})_{d_h}$ [-]	T kd; T d; T z	ΔP_{Inayat} kd; ΔP_{Inayat} d; ΔP_{Inayat} z	$\Delta P_{Dietrich}$ [Pa m^{-1}]	$\Delta P_{g,oB}$ [Pa m^{-1}]	$\Delta P_{g,mB}$ [Pa m^{-1}]	Re_i [-]
10	5382	680	0,915	1,8	60,12	1,29	1,37; 1,32; 1,28	6581,81; 5356,72; 5903,02	6749,48	194,14	133,87	1252
15	4198	850	0,892	1,7	63,35	1,39	1,41; 1,35; 1,31	9713,36; 7794,65; 8648,03	10528,32	507,17	229,55	1052
20	3445	1030	0,887	1,9	64,00	1,41	1,42; 1,36; 1,31	12308,24; 9857,95; 10947,37	13245,66	743,59	391,06	877
30	2757	1290	0,889	1,7	63,74	1,41	1,41; 1,36; 1,31	15503,54; 12447,53; 13803,90	16964,22	1427,15	1935,20	697
60	1201	2820	0,847	1,8	68,65	1,57	1,47; 1,40; 1,35	48175,53; 38171,50; 42611,16	50118,59	5021,21	2919,16	346

Index: g,oB= gemessen ohne Beschichtung; g,mB= gemessen mit Beschichtung; z= zylindrisch; k= konkav; kd= konkav-dreieckig

5.5.2.2. Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt

Zellgrößenabhängige Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt. Die volumetrische Fließrate durch Schaumstrukturen ist unter anderem von der Zellgröße abhängig. Mit steigendem Fließwiderstand muss mehr Energie aufgebracht werden, um das Fluid durch die Struktur zu fördern. Ebenso erhöhen sich der Stoff- und der Wärmeübergang zwischen eingesetztem Werkstoff und dem Fluid. [7] Es wurde in Ref. [283] gezeigt, dass die Permeabilitätskonstante proportional zum Quadrat der Zellgröße ist.

Als Ergänzung zu den Druckverlustmessungen wurde an den Al_2O_3 -Schäumen verschiedener Zellgröße die Durchflusszeit mit Wasser bestimmt. Dafür wurden jeweils fünf Schäume übereinander in einem Kunststoffrohr platziert und mit einem feinporigen PU-Schaum am Rand abgedichtet. Es wurden für die Schaumserien „10 ppi“ bis „60 ppi“ jeweils die Durchflusszeit von 100 ml Wasser bestimmt, sowie die innerhalb der Schäume zurückgehaltene Wassermenge.

Abbildung 39 und Tabelle 25 zeigen die gemessenen Durchflusszeiten für die verschiedenen Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen. Mit sinkendem d_h von 5,4 mm auf 1,2 mm („10 ppi“ bis „60-ppi“-Schäume) erhöht sich die Zeit, in der das Wasser durch die Schäume in Form eines ununterbrochenen Strahls durch die fünf übereinanderliegenden Schäume floss, von etwa 4 s auf 11 s. Mit sinkender Zellgröße erhöht sich auch die Streuung der gemessenen Zeiten, da diese stark von der Platzierung der Schäume innerhalb des Rohres abhängen. So verringerte sich die Durchflusszeit, wenn die Schäume nicht exakt waagrecht in das Rohr eingesetzt waren, da das Wasser vermehrt an dem nach unten hängenden Schaumsegment abfloss. Nach Strahlabriss bildete sich eine Tropfenströmung aus. Die zugehörige Tropfzeit stieg mit sinkendem hydraulischen Durchmesser gleichgerichtet mit der Fließzeit. Die Messung wurde gestoppt, wenn zwischen zwei einzelnen Tropfen eine Zeit von mehr als 10 s lag. Die steigende Durchflusszeit bzw. abnehmende Durchflussrate mit abnehmender Zellgröße kann durch die Schaumgeometrie erklärt werden. So sinkt bei gleichem Druck die Fließrate mit abnehmender Zellgröße, da sich die möglichen Querschnitte für die Flüssigkeitsdurchströmung verkleinern. Eine Erhöhung der Steganzahl pro Schaum führt zu einer Vergrößerung der spezifischen bzw. auf das Schaumvolumen bezogenen Oberfläche, wie auch in Tabelle 22 dargestellt. Die größere Oberfläche erhöht die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Al_2O_3 , was zur Verringerung der Durchflussrate führt. [36]

Aufgrund der durch die größere Oberfläche verursachten größeren Wechselwirkungen steigt auch der Flüssigkeitsinhalt im Inneren der Schäume. Dies ist an der Verringerung des durch die Schäume durchgeflossenen Wasservolumens bzw. der Vergrößerung des Volumens, das im Packungsvolumen verbleibt (Flüssigkeitsinhalt), zu sehen (Abbildung 39). Das Flüssigkeitsvolumen, das im Kolonneneinbau ohne Betrieb verbleibt, ist der statische *holdup* Φ_{stat} , auch als Flüssigkeitsinhalt bekannt. Dieser ist unter anderem von der Geometrie der Packung und der resultierenden Oberfläche abhängig. Aufgrund von Kapillarkräften wird die Flüssigkeit in der Packung zurückgehalten. [284] Da die Kapillarkräfte bei Schäumen mit kleinerem Durchmesser größer werden, steigt auch der Flüssigkeitsinhalt. Mit steigender Oberfläche wird aufgrund der Haftkräfte mehr Flüssigkeit innerhalb der Schäume gehalten. Dieser Flüssigkeitsanteil wird während des Betriebs nur langsam gegen neue Flüssigkeit ausgetauscht und hat daher eine sehr lange Verweilzeit innerhalb einer Kolonne. [284] Dieses wurde auch von Große [5] beobachtet.

Große ^[5] untersuchte auch den statischen *holdup* in Schaumpackungen aus Al_2O_3 und Silicat. Wie in dieser Arbeit war die Packung als modularer Aufbau konzipiert und aus mehreren übereinander liegenden Schäumen. Bei den Messungen wurde festgestellt, dass sich ein Gradient bezüglich des Flüssigkeitsinhalts zwischen den einzelnen Schaummodulen aufbaut, wobei dieser von oben nach unten zunahm. Im untersten Schaumelement befand sich aufgrund des erschwerten Abtropfens der mit Abstand höchste Flüssigkeitsinhalt. Dieser Gradient wird mit kleinerer Zellgröße noch ausgeprägter. Mit steigender Hydrophobizität verringert sich der Flüssigkeitsinhalt im Inneren des untersten Elements. Große führte dies auf die schlechte Benetzbarkeit des Wassers und die damit vereinfachte Drainage zurück.

Gleiche Beobachtungen, das Auftreten der größten Wasseransammlung im untersten der fünf Schaumelemente bei kleiner werdenden Zellen, wurden auch in den hier durchgeführten Durchflussuntersuchungen gemacht. Deshalb wurde in den anschließenden Extraktionsuntersuchungen, wie von Große ^[5] vorgeschlagen, jeweils ein Schaum gleicher Zusammensetzung mit größeren Zellen (hier 10 ppi des PU-Templat) zusätzlich als unterstes Schaumelement in den Reaktor eingesetzt. Da Schäume mit größeren Zellen einen geringeren Flüssigkeitsinhalt aufwiesen und zu einer verbesserten Drainage führten, verringerte sich der Flüssigkeitsinhalt im darüber liegenden Schaumelement.

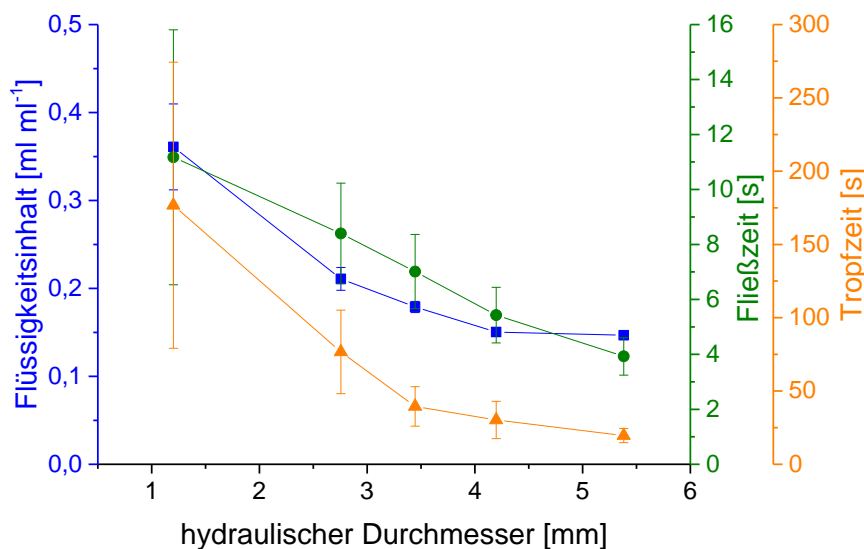


Abbildung 39 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten in Abhängigkeit von der Zellgröße (hydraulischer Durchmesser).

Tabelle 25 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen als Funktion der Zellgröße der eingesetzten Schaumpackungen.

Schaum ppi-Zahl Templat	d_h [μm]	Flüssigkeitsinhalt [ml ml ⁻¹]	Zeit geflossen [s]	Zeit getropft [s]
10	5382	0,147 ± 0,004	4 ± 1	20 ± 5
15	4198	0,150 ± 0,005	5 ± 1	30 ± 13
20	3445	0,179 ± 0,006	7 ± 1	39 ± 13
30	2757	0,211 ± 0,013	8 ± 2	77 ± 29
60	1201	0,361 ± 0,049	11 ± 5	177 ± 98

Schaumpackungen mit Zellgrößengradienten. Neben Durchflussuntersuchungen mit Schäumen einer Zellgrößenverteilung wurden Versuche mit Schaumpackungen mit gradienten Zellgrößenverteilungen durchgeführt. Dazu erfolgte die Platzierung von fünf Schäumen im Messrohr mit aufsteigender bzw. mit absteigender Zellgröße. Die Ergebnisse des Flüssigkeitsinhaltes und der Durchflusszeit sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf Schaumsegmenten mit ab- bzw. aufsteigender Zellgröße.

Schaumreihenfolge Oben→unten	Flüssigkeitsinhalt [ml ml ⁻¹]	Zeit geflossen [s]	Zeit getropft [s]
10→15→20→30→60	0,23 ± 0,02	5,0 ± 0,6	36 ± 24
60→30→20→15→10	0,22 ± 0,03	4,7 ± 0,3	16 ± 6

Die Ergebnisse dieser Gradientenuntersuchungen zeigen, dass der Flüssigkeitsinhalt von der Reihenfolge der Schäume unabhängig ist, da beide Versuchsdurchführungen in etwa den gleichen Flüssigkeitsinhalt mit 0,22 ml ml⁻² bzw. 0,23 ml ml⁻² aufwiesen; der Flüssigkeitsinhalt wird nur von der Zellgröße der eingesetzten Schäume beeinflusst. Bei den Gradientenuntersuchungen befindet sich ein Schaum jeder Zellgröße im Messrohr, deshalb ergibt sich ein Flüssigkeitsinhalt, dessen Werte etwa im Mittel der Untersuchungen, bei denen jeweils fünf Schäume einer Zellgröße eingesetzt wurden, liegen.

Die Fließzeit liegt auch für beide Schaumreihenfolgen im Rahmen der Standardabweichung in etwa bei gleichen Werten. Mit Fließzeiten von etwa 5 s sind diese Ergebnisse mit denen der großzelligen Schäume (Template mit 10 ppi und mit 15 ppi) vergleichbar. Wie oben beschrieben, ist die Fließzeit von der Zellgröße abhängig; aufgrund der kleineren Fließpfade und der größeren spezifischen Oberfläche nehmen die Fließzeiten mit steigender Zellanzahl zu. Die vergleichsweise kurzen Fließzeiten bei den Zellpackungen mit verschiedenen Zellgrößen werden mit der guten Übertragbarkeit von einem auf das folgende, darunterliegende Schaumsegment begründet. Die Zeit, die das Wasser nach Beendigung des Fließens noch von den Schäumen abtropft, ist für die beiden Schaumrichtungen jedoch unterschiedlich. Dabei ist die Tropfzeit für die Probenserie, bei der der kleinzellige Schaum das unterste Segment bildete (10→15→20→30→60), im Vergleich zur Tropfzeit bei umgekehrter Schaumreihenfolge nahezu doppelt so lang. Die Ursache könnte im schlechteren Abtropfen des Wassers aus dem untersten, kleinzelligen Schaumsegment liegen.

Rauheitsabhängige Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt. Neben dem Einfluss der Zellgröße wurde auch der Einfluss der Oberflächenrauheit von Al_2O_3 -Schäumen bei gleicher Zellgröße auf den Flüssigkeitsinhalt und die Durchlaufzeit eines definierten Wasservolumens untersucht. Dazu wurden die Schäume, die über Al_2O_3 -Pulver mit unterschiedlicher Partikelgröße sowie Schäume, die mit ausbrennbaren PE-Kugeln hergestellt wurden, eingesetzt. Analog der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils fünf Schäume der gleichen Rauheit für einen Versuch übereinander im Messrohr platziert und mit jeweils 100 ml Wasser durchströmt.

Wie Abbildung 40 und Tabelle 27 zeigen, ist keine klare Abhängigkeit der untersuchten Parameter von der Oberflächenrauheit zu beobachten. Die Fließzeit des Wassers durch die Schaumpackung liegt im Mittel bei etwa 6 s und die Tropfzeit bei etwa 40 s. Der Flüssigkeitsinhalt lag bei allen untersuchten Schaumpackungen bei etwa $0,2 \text{ ml ml}^{-1}$.

Schug ^[9] stellte bei Untersuchungen im gas-flüssig-System eine Abhängigkeit zwischen Oberflächenstrukturierung metallischer, strukturierter Packungen und dem *holdup* fest. Mit steigender Komplexität der Mikrostruktur stieg in diesen Untersuchungen der *holdup* für gut benetzende Flüssigkeiten im Unterschied zu schlechter benetzenden Oberflächen an. Er begründete den Anstieg des *holdups* damit, dass durch die Mikrostruktur die Flüssigkeit beim Durchströmen der Einbauten stärker als bei glatten Oberflächen abgebremst wird und somit die Verweilzeit der Flüssigkeit innerhalb der Packung steigt, was sich auf den *holdup* auswirkt.

Im Unterschied zu den Untersuchungen von Schug konnte in dieser Arbeit keine Korrelation der Oberflächenrauheit mit dem Flüssigkeitsinhalt oder mit der Durchlaufzeit festgestellt werden. Ein Grund dafür könnte die kleine Größenordnung der Änderung der Oberflächenstruktur sein. Bei Schug lag die Größenordnung der Strukturierung im mm-Bereich, wohingegen die Strukturierung hier über Änderung der Rauheit im μm -Bereich lag. Möglicherweise ist die Strukturierung im Vergleich zur Tropfengröße bzw. Größe des Fließpfades zu gering, um für die gemessenen Parameter signifikant ins Gewicht zu fallen.

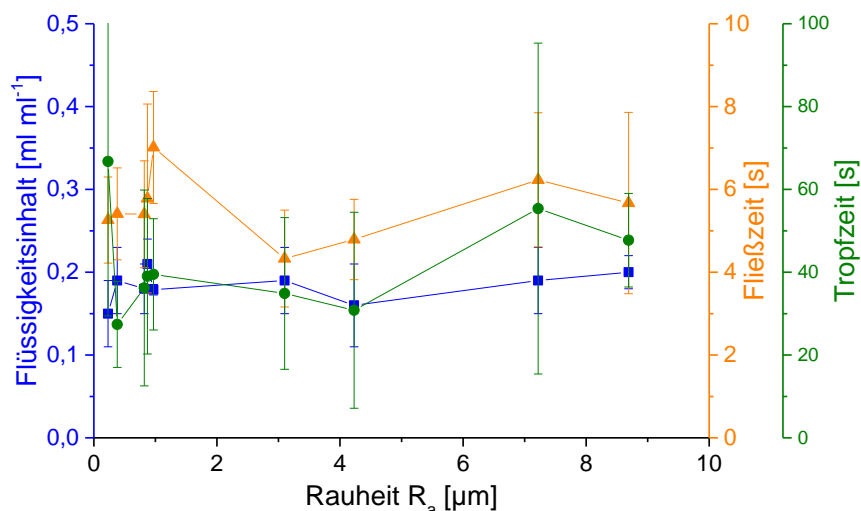


Abbildung 40 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit.

Tabelle 27 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen in Abhängigkeit der Rauheit der eingesetzten Schaumpackungen.

Schaum	Rauheit R_a [μm]	Flüssigkeitsinhalt [ml ml^{-1}]	Zeit geflossen [s]	Zeit getropft [s]
CT800+3000	0,23	$0,15 \pm 0,04$	$5,0 \pm 1,0$	66 ± 37
CT3000	0,38	$0,19 \pm 0,04$	$5,4 \pm 1,1$	27 ± 10
TM-DAR	0,82	$0,18 \pm 0,03$	$5,4 \pm 1,3$	36 ± 24
PE-s-70	0,87	$0,21 \pm 0,03$	$5,8 \pm 2,3$	39 ± 19
CT1200	0,97	$0,18 \pm 0,01$	$7,0 \pm 1,4$	40 ± 13
PE-s-80	3,10	$0,19 \pm 0,04$	$4,3 \pm 1,2$	35 ± 18
PE-I-70	4,23	$0,16 \pm 0,05$	$4,8 \pm 1,0$	31 ± 24
PE-m-80	7,22	$0,19 \pm 0,04$	$6,2 \pm 1,6$	55 ± 40
PE-I-80	8,69	$0,2 \pm 0,02$	$5,7 \pm 2,2$	48 ± 11

Oberflächenenergieabhängige Durchflusszeit und Flüssigkeitsinhalt. Wie in Kapitel 2.2.2.3 erläutert, hängt die Fluidodynamik von Flüssigkeiten beim Durchströmen von Packungen im System gasförmig-flüssig und flüssig-flüssig von den Benetzungseigenschaften der durchströmenden Phase mit den Einbauten der Packungen ab. Die Benetzungseigenschaften, die unter anderem vom Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Packungsoberfläche abhängen, werden durch die intermolekularen Adhäsionskräfte beider Phasen bestimmt. Bei einer guten Benetzung, das heißt, bei kleinem Kontaktwinkel, wird die benetzte Fläche erhöht und die sich bildenden Strömungspfade abgeflacht, in flüssig-flüssig Systemen resultiert dies jedoch in einer Tropfenkoaleszenz. Schlecht benetzende Oberflächen führen hingegen nicht zur Ausbildung von geschlossenen Strömungspfaden; es entstehen kleine Tropfen. Im Falle schlecht benetzender Oberflächen verringert sich aufgrund einer besseren Drainage außerdem der statische *holdup*. Gut benetzende Packungen haben hingegen höhere *holdup*-Werte, da viel Flüssigkeit auf der Packungsoberfläche verteilt ist. Jedoch tritt gleichzeitig der Effekt auf, dass gut benetzende Oberflächen zur Bildung großer Tropfen führt, die wiederum aufgrund ihrer Größe besser von der Packung, hier vom Schaum, abtropfen können.

Abbildung 41 und Tabelle 28 zeigen die Ergebnisse der Parameter für die vernetzten und pyrolysierten, beschichteten Schäume als Funktion des Kontaktwinkels mit Wasser. Wie aus der Abbildung deutlich wird, ist keine signifikante Abhängigkeit des Flüssigkeitsinhalts und der Durchflusszeiten von der Benetzung der Packung mit dem durchfließenden Wasser zu erkennen. Dabei ist auffällig, dass die Schäume eine große Standardabweichung bezüglich der Messergebnisse (Flüssigkeitsinhalt, Tropf- und Durchflusszeit) haben. Möglicherweise wirken zwei Effekte gleichzeitig, die zu einem ähnlichen großen statischen *holdup* bzw. Flüssigkeitsinhalt bei den hydrophoben und hydrophilen Schäumen führen. Hydrophile Packungsoberflächen lassen sich gut mit Wasser benetzen, sodass sich das Wasser gut auf der Oberfläche verteilt und sich daher ein geschlossener Flüssigkeitsfilm ausbildet. Somit haftet viel Flüssigkeit auf der Oberfläche, was den Flüssigkeitsinhalt erhöht. Die gute Benetzung bedingt gleichzeitig auch eine gute Tropfenkoaleszenz, was zu großen Tropfen innerhalb der Packung führt. Diese größeren Tropfen lösen sich besser von den (besonders dem untersten) Schaumsegmenten und führen dazu, dass der Flüssigkeitsinhalt aufgrund des besseren Abtropfens reduziert wird. Bei hydrophoben Oberflächen bildet sich kein geschlossener

Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche aus, da das Wasser an den Packungselementen (z. B. an einzelnen Stegen) vorbeiläuft, ohne diese zu benetzen (siehe Abbildung 3). Durch die geringere Menge an Flüssigkeit auf der Packungsoberfläche verringert sich der *holdup*. Die weniger stark ausgeprägte Neigung zur Tropfenkoaleszenz resultiert in kleineren Tropfen, die aufgrund der Kapillarkräfte der Packungsstruktur möglicherweise innerhalb der Packung gehalten werden und nicht ablaufen; dies erhöht den *holdup*. Das Ablaufverhalten ist jedoch auch von der Größe der freien Strömungspfade in der Packung (z. B. als Funktion des relevanten hydrodynamischen Durchmessers d_{hydr}) abhängig.

Die mit präkeramischen Schlickern beschichteten und somit hydrophobierten, bei niedrigen Temperaturen pyrolysierten oder nur vernetzten Oberflächen bilden große Kontaktwinkel mit Wasser aus, zeigen aber gleichzeitig eine starke Adhäsion. Dieses als Rosenblatteffekt (siehe Kapitel 4.2.3.3) bezeichnete Verhalten bewirkt eine gute Haftung der Tropfen auf der Oberfläche, da keine Luft zwischen Tropfen und Oberfläche in der Mikrostruktur verbleibt, wie dies beim Lotuseffekt der Fall ist. Diese Haftung könnte auch einen Einfluss auf den Flüssigkeitsinhalt ausüben, da dadurch die kleinen Tropfen in der Packung festgehalten werden. Wie sich dieser Effekt im System flüssig-flüssig auswirkt, wenn also die Substratoberfläche bereits mit einer anderen Flüssigkeit benetzt ist, und ein Tropfen einer nichtmischbaren Flüssigkeit auf dieser Oberfläche platziert wird, wurde anhand von beschichteten und bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten planaren Substraten untersucht. Dafür wurde das Substrat in Cyclohexan getaucht und ein 4 μl großer Wassertropfen auf der Oberfläche platziert. Dabei war es außerordentlich schwierig, den Tropfen auf die hydrophoben Oberflächen zu applizieren, da die Adhäsion an der Spitze der Spritzenkanüle größer war als an der Substratoberfläche. Nach Applikation zeigte der Tropfen auf den hydrophoben Oberflächen keine oder eine sehr geringe Haftung, die mit steigender Pyrolysetemperatur jedoch zunahm. Der Rosenblatteffekt war somit an den hier untersuchten Oberflächen nicht nachweisbar. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die Hohlräume innerhalb der Oberflächenstruktur bei hydrophoben Oberflächen aufgrund der besseren Benetzung zuerst durch das Cyclohexan gefüllt werden. Bei Auftragung von Wassertropfen können diese Hohlräume nicht durch Wasser verdrängt werden, weshalb keine oder nur eine geringe Adhäsion zu beobachten ist. Außerdem konnte beobachtet werden, dass aufgrund des umgebenden Cyclohexans und des dadurch vergrößerten Drucks auf den Wassertropfen die Tropfenform runder war als bei Messungen an Luft. Dies resultierte in größeren Kontaktwinkeln.

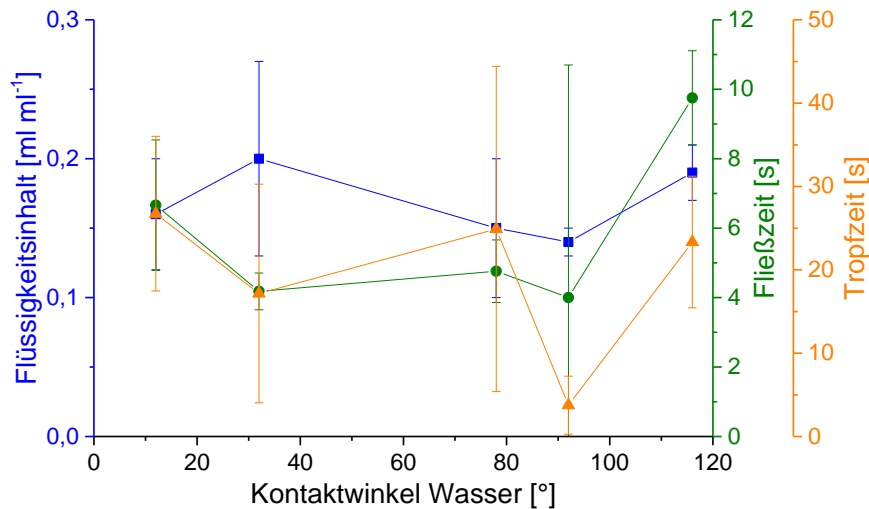


Abbildung 41 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel mit Wasser der Schäume nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf einzelnen Schaumsegmenten gleicher Oberflächenbenetzbarkeit.

Tabelle 28 Ergebnisse der Durchflussuntersuchungen durch Schaumpackungen in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel mit Wasser.

Schaum Pyrolyse-temperatur [°C]	Kontaktwinkel mit Wasser [°]	Flüssigkeitsinhalt [ml ml ⁻¹]	Zeit geflossen [s]	Zeit getropft [s]
130	92	0,15 ± 0,02	8,2 ± 3,3	19 ± 20
300	116	0,17 ± 0,03	4,5 ± 2,7	21 ± 13
600	78	0,12 ± 0,06	5,8 ± 1,9	17 ± 17
800	32	0,17 ± 0,06	5,2 ± 3,0	19 ± 10
1000	12	0,16 ± 0,04	6,7 ± 1,9	27 ± 9

Gradient des Kontaktwinkels in einer Packung. Die Gradientenversuche zeigen im Vergleich mit Untersuchungen mit Schäumen nur einer Pyrolysetemperatur, also mit gleicher Benetzbarkeit, einen geringfügig erhöhten Flüssigkeitsinhalt von etwa 0,22 ml ml⁻¹. Die Tropfzeiten sind erhöht, zeigen jedoch auch eine große Standardabweichung. Der etwas höhere Flüssigkeitsinhalt kann mit dem Strömungsverlauf im Inneren der Schäume erklärt werden, da hier Schäume mit unterschiedlichen Hydrophobizitäten übereinander eingesetzt wurden. Wenn z. B. Wasser von einem besser benetzbaren Schaumsegment in ein schlechter benetzbares Segment übergeht, ändert sich die Flüssigkeitsverteilung im Inneren der Schaumpackung. In ersten Fall fließt das Wasser aufgrund der besseren Benetzung eher als durchgängige Phase entlang der Stege und im schlechter benetzenden Segment eher als Tropfenströmung. Beim Übergang von einem Segment in ein anderes ist die Änderung des Strömungsverlaufs sehr wahrscheinlich, wodurch das durchfließende Wasser abgebremst werden könnte.

Tabelle 29 Flüssigkeitsinhalt und Durchflusszeit nach dem Durchströmen von 100 ml Wasser durch eine Schaumpackung mit 113 ml Gesamtvolumen, zusammengesetzt aus jeweils fünf Schaumsegmenten mit ab- bzw. aufsteigendem Kontaktwinkel mit Wasser.

Schaumreihenfolge Oben→unten	Flüssigkeitsinhalt [ml ml ⁻¹]	Zeit geflossen [s]	Zeit getropft [s]
300→130→600→800→1000	0,22 ± 0,04	6,8 ± 6,3	29 ± 29
1000→800→600→130→300	0,22 ± 0,02	4,2 ± 2,4	38 ± 53

5.5.3. Extraktionsuntersuchungen

Bei der flüssig-flüssig Extraktion wird ein intensiver Kontakt der beiden flüssigen Phasen angestrebt, damit die Stoffaustauschfläche und die Phasenturbulenz möglichst groß sind und somit eine hohe Stoffübergangsrate erreicht werden kann. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist der Einsatz von Füllkörpern oder Packungen, die ohne bewegliche Teile für einen guten Phasenkontakt sorgen. Bei allen Designs ist daher die sich einstellende Tropfengröße ein entscheidender Parameter, da dadurch die Phasengrenzfläche eingestellt werden kann. Jedoch darf die Tropfengröße nicht zu gering werden, da die dispergierte Phase nach der Phasenkontaktierung wieder koaleszieren muss; dies ist bei flüssig-flüssig Extraktionen oft der geschwindigkeitslimitierende Schritt. ^[2, 66] In dieser Arbeit wurden keramische Schaumstrukturen aufgrund ihrer guten Durchströmbarkeit, ihrer großen Oberfläche und ihres positiven Quervermischungsverhaltens als Kolonneneinbauten eingesetzt. Diese Systeme wurden in einer vorhergehenden Arbeit als geeignet identifiziert ^[5].

Im folgenden Kapitel erfolgt die Auswertung der Reaktivextraktionsuntersuchungen am Beispiel der Extraktion von Orange II aus der wässrigen dispersen in die organische, kontinuierliche Phase. Dabei wird der Einfluss verschiedener Strukturparameter und Oberflächeneigenschaften der Schäume auf den Reaktionsumsatz untersucht. Da der Stoffübergang an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist ^[194], kann der Reaktionsumsatz als Maß für die Größe der Phasengrenzfläche angesehen und die Effektivität der jeweiligen Schaumpackung beurteilt werden.

Für die Untersuchungen wurde die wässrige, disperse Abgeberphase über eine Schlauchpumpe mehrfach durch die organische, kontinuierliche Aufnehmerphase gepumpt (Versuchsaufbau siehe Kapitel 3.5). Als Kolonneneinbauten wurden jeweils fünf Schäume übereinander in die Kolonne eingesetzt, sodass sie in die kontinuierliche Phase eintauchten. Nach jeweils 15 min wurde die Extraktion beendet und die in der wässrigen Phase verbliebende Restkonzentration an Orange II bestimmt. Von jeder unterschiedlich zusammengesetzten Schaumpackung wurden drei Extraktionsuntersuchungen durchgeführt und der Mittelwert, siehe Abbildung 48, gebildet. Angegeben ist dabei die relative Restkonzentration des Orange II in der wässrigen Phase bezogen auf dessen Anfangskonzentration.

5.5.3.1. Extraktionseffizienz in Abhängigkeit von der Schaumzellgröße von Al_2O_3 -Schäumen

Zur Berechnung des Extraktionskoeffizienten der wässrigen Orange II-Lösung wurde eine Kalibriergerade aufgenommen, worüber aus der gemessenen Absorption die Farbstoffkonzentration berechnet werden konnte (siehe dazu Abbildung A 9 im Anhang).

Wie die Ergebnisse in der gegenüberstellenden Abbildung 48 zeigen, erreicht die relative Restkonzentration des Farbstoffes in der wässrigen Phase unter Verwendung der unbeschichteten Al_2O_3 -Schäume mit einer Zellgröße von 10 ppi im Vergleich mit den übrigen keramischen Schäumen der Versuchsreihe mit unterschiedlicher Zellgröße den geringsten Wert von etwa 0,06, entsprechend der Ausgangskonzentration von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ entspricht dies $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Das bedeutet, dass die größte Menge des Farbstoffes in die Cyclohexan-Phase übergegangen ist. Die hohe Extraktionsrate ist gleichbedeutend mit einer großen Phasengrenzfläche. Dies wird mit dem Charakter dieser Modellreaktion als stofftransportlimitierte Reaktion begründet. ^[194, 285] Die Extraktionsuntersuchungen mit kleineren Zellgrößen zeigten hingegen größere relative Restkonzentrationen, die im Bereich von 0,13 bis 0,17 lagen.

Der Grund für die unterschiedliche Austauscheffizienz liegt in der unterschiedlichen Fluidynamik, die sich während des Durchströmens der wässrigen Phase durch die Schaumpackungen im Betrieb der Kolonne einstellen. Die „10 ppi-Schäume“ zeigten aufgrund der großen Poren bzw. aufgrund des größten hydraulischen Durchmessers das beste Fließverhalten. Das heißt, die wässrige Phase ist durch den Schaum geflossen ohne dass sich auf den Schäumen viel Wasser gestaut hat, was bei den Schäumen mit kleineren Zellgrößen bei der ursprünglich eingestellten Durchsatz von $1,75 \text{ L min}^{-1}$ der Fall gewesen ist. Wenn sich zu viel Wasser auf den Schäumen staute, musste die Pumpgeschwindigkeit reduziert werden, um die kontinuierliche Phase nicht mit durch den Schlauch zu pumpen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die wässrige Phase durch viele einzelne Strömungspfade durch die Schaumpackung floss und diese in Form vieler Einzeltropfen verließ (siehe Abbildung 43). Mit kleiner werdendem hydraulischen Durchmesser verschlechterte sich die Fluidynamik in dem Maße, dass sich die umgepumpte Phase auf der Schaumpackung sammelte und langsamer durch die Packung floss. Aufgrund dieses Aufstauens vereinigten sich die auf die Schäume auftreffenden Tropfen zunächst wieder zu einer zusammenhängenden Phase. Dies wirkt einer homogenen Verteilung der dispersen Phase am Eintritt der Kolonne entgegen, was nach Ref. ^[2] jedoch wichtig für ein günstiges Dispergier- und Mischverhalten ohne die Ausbildung von „Flüssigkeitsstrahlen“ ist.

Die Schäume „30 ppi“ und „60 ppi“ mit Fenster- bzw. Zelldurchmessern kleiner als $1400 \mu\text{m}$ bzw. $1700 \mu\text{m}$ stellten sich als ungeeignet für die eingestellte Durchflussmenge heraus, da aufgrund des großen Druckverlusts der Flüssigkeitsdurchsatz durch die Schaumpackungen in diesem Fall geringer als die Umpumpgeschwindigkeit war und diese deshalb verringert werden musste. Aufgrund des Aufstauens der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Schaumsegmenten, was auch der mit kleiner werdenden Zellgrößen zunehmende Flüssigkeitsinhalt (siehe Abbildung 39) zeigt, konnte die größere spezifische Oberfläche und die etwas höhere Tortuosität der kleinerzelligen Schäume nicht genutzt werden.

In diesen Fällen wurde die Cyclohexanphase zu einem großen Teil aus der Schaumpackung verdrängt und die Schaumporen waren mit der dispersen Phase gefüllt. Die wässrige Phase floss nicht in einzelnen Strömungspfaden sondern als zusammenhängende Phase durch die Packung, wodurch sich die Phasengrenzfläche und ihre Neubildungsrate verringerten. Für weiterführende Untersuchungen sollte daher eine Vergrößerung der Zellgröße in der Schaumpackung untersucht werden.

Während bei der Untersuchung einer gas-flüssig-Extraktion die Phasengrenzfläche mit abnehmender Zellfenstergröße tatsächlich zunahm ^[4], zeigte sich in der für diese Arbeit herangezogenen Modellreaktion ein deutlich abweichendes Verhalten: als Maß für die Effizienz der Extraktion, indirekt dafür steht die Größe der Phasengrenzfläche, wurde die relative Farbstoff (Orange II)-Restkonzentration herangezogen. Diese verringerte sich erst ab einer Schaumzellgröße von 2900 μm auf einen Wert von 0,06. Bei Zellfenstergrößen zwischen 600 μm und 2900 μm lag die relative Farbstoffrestkonzentration zwischen 0,13 und 0,16. Diese Werte liegen über den Werten relativer Restkonzentrationen, die ohne Schaumeinbauten in der Extraktionskolonne durchgeführt wurden. Der Zusammenhang zwischen relativer Restkonzentration und dem hydraulischen Durchmesser ist in Abbildung 42. dargestellt.

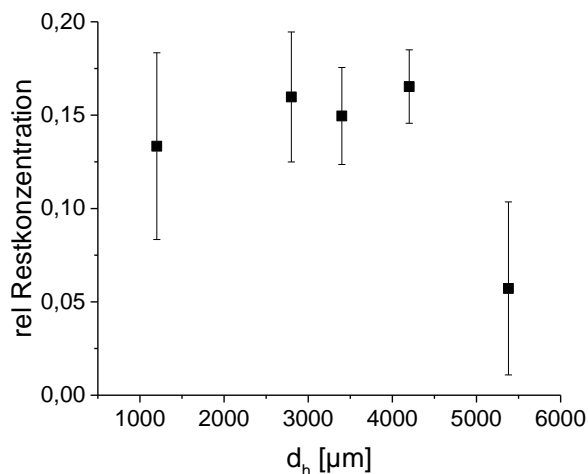


Abbildung 42 Relative Restkonzentration des Farbstoffes nach Durchführung der Extraktionsuntersuchungen in Abhängigkeit vom hydraulischen Durchmesser der Schaumpackungen.

Die Tropfenkoaleszenzrate nahm mit kleiner werdenden Zellgrößen am unteren Ende der Kolonne ab. Bei den „60 ppi-Schäumen“ (kleinste Zellgröße) staute sich die wässrige Phase auch zwischen den einzelnen Schaumsegmenten. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der Durchflussuntersuchungen und Druckverlustmessungen (siehe Abbildung 39). Aufgrund der kleiner werdenden hydraulischen Durchmesser und der sich dadurch verringerten Durchmesser der einzelnen Strömungspfade verstärkte sich die Wechselwirkung zwischen der hydrophilen Feststoffoberfläche und der wässrigen Phase. Dies ist auf die größere spezifische Oberfläche bei kleinzelligen Schäumen zurückzuführen (siehe Tabelle 24). Als Konsequenz erhöht sich der Fließwiderstand und damit verbunden der Druckverlust (siehe Abbildung 38). Der dadurch bedingte, verringerte Flüssigkeitsdurchsatz und die damit verbundene verringerte Umpumpgeschwindigkeit

bewirkten, dass die wässrige Phase weniger oft durch die kontinuierliche Phase floss und somit den Reaktionsumsatz verringerte. Die somit verringerte Tropfengeschwindigkeit und die dadurch erhöhte Verweilzeit der dispersen Phase wurden in ^[65] auch an Füllkörperschüttungen beschrieben. Im System Gas-Flüssigkeit wird die Oberfläche des an den Schäumen herablaufenden Flüssigkeitsfilms mit zunehmendem Flüssigkeitsdurchsatz aufgrund der höheren Filmdicke zunehmend welliger, wodurch die Phasengrenzfläche ansteigt. ^[4] Bei den hier durchgeführten Versuchen musste mit steigender ppi-Zahl der Schäume die Durchflussgeschwindigkeit der wässrigen Phase reduziert werden, was jedoch zu einer niedrigeren Phasengrenzfläche und somit zu einer verringerten Austauscheffizienz führte. Damit lässt sich auch der höhere Extraktionsumsatz der Versuche ohne Schaumeinbauten erklären: das weitgehende Ausbleiben der Tropfenkoaleszenz beim Einfließen der Tropfen in die kontinuierliche Phase resultierte in einer größeren Tropfenoberfläche, als es beim Aufstauen und Koaleszieren in den kleinerzelligen Schäumen der Fall war. Lediglich in den „10-ppi-Schäumen“ war der Aufstauprozess der wässrigen Phase nicht, jedoch war eine gut ausgebildete Filmströmung auf den Schaumstegen zu erkennen.



Abbildung 43 Fließverhalten während einer Extraktionsuntersuchung mit fünf „10 ppi-Schäumen“.

Die Extraktionsuntersuchungen, bei denen die Schaumpackung aus Schäumen verschiedener Zellgröße in auf- bzw. absteigender Reihenfolge zusammensetzt war, zeigten eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der eingesetzten Schäume. Wie in Abbildung 48 dargestellt, ist die relative Restkonzentration des Farbstoffes in der wässrigen Phase bei den Versuchen, bei denen die Zellgrößen von oben nach unten anstiegen mit 0,18 im Vergleich zur umgekehrten Reihenfolge (0,10) deutlich höher. Wenn der Schaum mit der kleinsten Zellgröße oben auf der Schaumpackung auflag, staute sich die wässrige Phase oberhalb der Packung, sodass die Pumpgeschwindigkeit und somit der Durchsatz verringert werden musste. Andernfalls wäre die disperse Phase durch den Schlauch gezogen worden. Wenn die Zellgröße von oben nach unten abnahm, floss die

wässrige Phase ohne Einschränkungen durch die ersten größerzelligen Schäume hindurch und begann sich zwischen dem dritten und vierten sowie dem vierten und fünften Schaum in der Packung zu stauen. Dies ist ein Hinweis auf ein günstiges Strömungsverhalten bei umgekehrter Schaumreihenfolge im oberen Teil der Extraktionskolonne, im unteren Teil hingegen treten die Effekte auf, die bei kleinzelligen Schäumen beobachtet wurden.

5.5.3.2. Extraktionseffizienz als Funktion der Oberflächenenergie bei gleicher Zellgröße

Neben der Zellgröße wurde der Umsatz der Extraktion an unterschiedlich benetzbaren Schäumen untersucht. Dafür wurden Al_2O_3 -Schäume mit einem präkeramischen Schlicker beschichtet. Durch Variation der Pyrolysetemperatur wurde die Oberflächenenergie bzw. die Benetzung mit Kontaktwinkeln zwischen hydrophil ($\theta=10^\circ$) und hydrophob ($\theta=120^\circ$) eingestellt. Darüber hinaus wiesen die verwendeten Schäume ausreichende mechanische Festigkeit und Chemikalienbeständigkeit auf; ausgenommen waren bei 400°C und bei 500°C pyrolysierte Schäume, da die PDC-Schichten nur mäßig an den Schäumen hafteten (siehe Abbildung 28). Nach Vernetzung bzw. Pyrolyse des präkeramischen Schichtsystems im Temperaturbereich zwischen 130°C bis 600°C war der disperse Anteil der Oberflächenenergie stets größer als der polare Anteil, nach Pyrolyse bei 800°C bis 1000°C pyrolysierten Schäume überwog hingegen der polare Anteil (siehe Tabelle 13). Folglich sollten die bei höheren Temperaturen pyrolysierten Schäume besser von polaren Flüssigkeiten (wie die hier als disperse Phase eingesetzte wässrige Phase) benetzt werden. Daraus resultiert eine höhere Gesamtoberflächenenergie der Schaumoberflächen bei höheren Pyrolysetemperaturen.

Wie in Ref. [2, 86, 87] an Mehrphasenströmungen bestätigt wurde, führt eine gute Benetzbarkeit von Kolonneneinbauten mit der dispersen Phase zu einer durchgehenden Strömung der wässrigen Phase entlang der Packungsoberfläche, die zu höherer Tropfenkoaleszenz und somit zu einer Verringerung der Phasengrenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase führt. Hydrophile Oberflächen führen hingegen zu einer Tropfenströmung der wässrigen Phase, die im Vergleich zur durchgängigen Phasenströmung zu einer erhöhten Grenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase führt.

Wie die relativen Restkonzentrationen in Abhängigkeit der Oberflächenenergie der eingesetzten Schäume (Abbildung 44) zeigen, führen in dieser Arbeit die hydrophoben im Vergleich zu den hydrophilen Schaumpackungen zu einem höheren Extraktionsumsatz. Die Restkonzentration liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen, die mit den polaren unbeschichteten 20 ppi- Al_2O_3 -Schäumen durchgeführt wurden.

Die Phasenströmung, mit der die wässrige Phase durch die hydrophilen Schäume fließt, generiert in diesem Versuchsaufbau eine kleine Phasengrenzfläche und somit einen geringeren Extraktionsumsatz als die Tropfenströmung, mit der die wässrige Phase durch die hydrophoben Schäume fließt. Aufgrund des ungünstigeren Benetzungsverhaltens der Schaumpackungen, die bei niedrigeren Temperaturen pyrolysiert wurden, sammelte sich während des Durchfließens der wässrigen Phase diese vermehrt oberhalb der Schaumpackung.

Bei diesen Schäumen wurde die Oberflächenenergie bei konstanter Zellgröße durch Pyrolyse im Temperaturbereich zwischen 130 °C und 1000 °C variiert. Im Falle abweichender Zellgrößen und somit anderer Strömungsquerschnitte sollte das Verhältnis der Phasengrenzfläche bei einer Phasen- im Vergleich zu einer Tropfenströmung signifikante Abweichungen ergeben. Neben der Phasengrenzfläche spielt die Erneuerungsrate der Oberfläche der dispersen Phase eine wichtige Rolle bezüglich des Stoffübergangskoeffizienten und somit der Extraktionsrate, die bei Tropfenströmungen möglicherweise reduziert ist. ^[87]

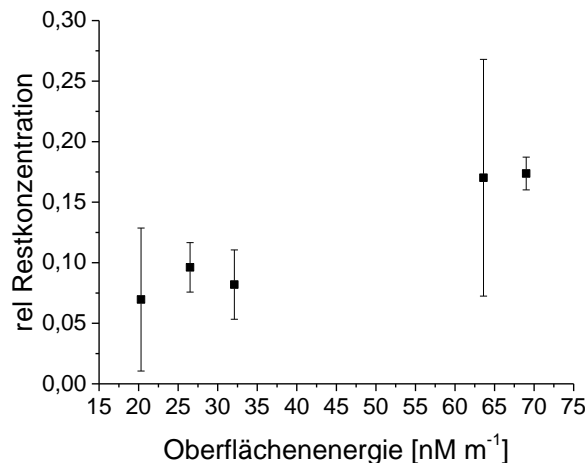


Abbildung 44 Relative Orange II-Restkonzentration in der wässrigen Phase nach den Extraktionsuntersuchungen als Funktion der Oberflächenenergie der Schaumeinbauten.

Die Extraktionsuntersuchungen, bei denen die Schäume innerhalb der Kolonne in gradueller Reihenfolge mit auf- bzw. absteigender Reihenfolge der Oberflächenenergie eingesetzt wurden, zeigen einen Extraktionsumsatz, der vergleichbar ist mit demjenigen der Untersuchungen mit fünf übereinander gepackten, hydrophoben Schäumen. Dieser vergleichsweise hohe Extraktionsumsatz könnte damit erklärt werden, dass sich das Strömungsverhalten innerhalb der Schäume beim Durchfließen von einer Tropfen- zu einer Phasenströmung (oder umgekehrt) ändert und sich somit eine hohe Erneuerungsrate der Phasengrenzfläche einstellt.

Schäume, die bei 130 °C vernetzt wurden, waren nach Entnahme aus der Kolonne, d. h. nach Beendigung der Extraktionsuntersuchungen orange gefärbt. Dies ist mit der noch unvollständigen Vernetzung der präkeramischen Polymere in der Schicht und der damit noch nicht vollständig ausgeprägten Beständigkeit gegenüber Cyclohexan in der organischen Phase zu erklären, siehe Kapitel 5.1.4.3. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Kontakt der Schicht mit der Cyclohexanphase zum Quellen und zur Aufnahme von Orange II führt.

5.5.3.3. Extraktionseffizienz als Funktion der Oberflächenrauheit

Die nach den Extraktionsuntersuchungen ermittelten Farbstoff-Restkonzentrationen in der wässrigen Phase lassen sich nicht mit den Oberflächenrauheiten der Schäume oder mit dem Extraktionsumsatz korrelieren. Die relative Restkonzentration des Farbstoffs von

Untersuchungen mit Schäumen unterschiedlicher Oberflächenrauheit ist vergleichbar mit der relativen Restkonzentration die nach Extraktionsuntersuchungen mit Schäumen, die bei 800 °C und 1000 °C pyrolysiert wurden, siehe Abbildung 48. Die Al₂O₃-Schäume mit unterschiedlicher Rauheit haben genauso wie die bei hohen Temperaturen (800 °C und 1000 °C) pyrolysierten beschichteten Schäume eine hydrophile Oberfläche, was an einem niedrigen Kontaktwinkel mit Wasser von etwa 15° zu erkennen ist (siehe Kapitel 5.5.1.1). Die wässrige Phase floss aufgrund der guten Benetzung der Schaumoberfläche in Form einer Phasenströmung entlang der Schaumstruktur durch die Packung. Dabei bildeten sich einzelne Strömungspfade oder -kanäle über die gesamte Versuchsdauer aus, was durch die dunkle Orangefärbung auf den Schäumen nach Entnahme aus der Extraktionskolonne sichtbar war (siehe Abbildung 45 a). Je nach Ausbildung der Strömungspfade floss die wässrige Phase entweder durch wenige Kanäle aus dem unteren Schaumsegment in Form durchgängiger Ströme oder bei Ausbildung mehrerer Strömungspfade in Form mehrerer Ströme, die sich zu einzelnen Tropfen teilten (siehe Abbildung 45 b) und c)). Bei Ausbildung mehrerer Strömungspfade auf den Schaumstegen war der Extraktionsumsatz im Vergleich zu Versuchen, bei denen sich nur wenige Kanäle ausbildeten, geringfügig erhöht. Der Verlauf der Strömungskanäle –wenige oder mehrere– konnte selbst bei Verwendung derselben Schäume in der Extraktionskolonne nicht reproduziert werden; bei jedem Einzelversuch bildete sich ein anderes Kanalmuster aus. Diese Kanalmuster blieben jedoch während eines Versuchs jeweils konstant. Eine weitere Beobachtung betrifft die Schaumoberseiten, die häufig stärker gefärbt waren als die Schaumunterseiten. Dies wurde auf die Ansammlung von wässriger Phase zwischen den einzelnen Schaumsegmenten zurückgeführt.



a)



b)



c)

Abbildung 45 Strömungsverlauf der wässrigen Phase während der Extraktionsuntersuchungen; a) Strömungskanäle innerhalb eines Schaumelements sichtbar durch dunkel gefärbte Bereiche in einem Schaum; b) Strömung durch wenige Kanäle, sodass wenige, geschlossene Strömungspfade aus dem unteren Schaumelement austraten; c) Strömung durch viele Kanäle, sodass eine diskontinuierliche Tropfenströmung aus dem untersten Schaumelement ausfloss.

Wie schon bei den Durchlaufuntersuchungen in Kapitel 5.5.2.2 erläutert, ist bei den Versuchen, bei denen die Schäume konstanter Zellgröße aber unterschiedlicher Rauheit als Mischelemente in die Kolonne eingesetzt wurden, keine Abhängigkeit von der Rauheit sichtbar (siehe Abbildung 46). Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die

Größenordnung der Oberflächenrauheit mit R_a -Werten zwischen $0,23 \pm 0,01 \mu\text{m}$ und $8,69 \pm 0,81 \mu\text{m}$ im Vergleich mit der Schaumoberfläche von $S_{vol-solid,hydr}$ knapp unter $10 \text{ mm}^2 \text{ mm}^3$ bzw. der Größe der Strömungspfade mit d_{hydr} von etwa $3400 \mu\text{m}$ zu gering ist und die Rauheit deshalb keinen Einfluss auf die Durchlauf- und Extraktionsuntersuchungen zu erkennen ist. In ^[9] wurde bei größer strukturierten Packungen gefunden, dass sich bei gut benetzenden Oberflächen mit steigender Oberflächengröße eine größere Phasengrenzfläche ausbildet. Diese vergrößerte Phasengrenzfläche, einhergehend mit einer größeren benetzten Oberfläche ist die Ursache für einen höheren Stoffübergang bzw. eine höhere Extraktionseffizienz, siehe auch Kapitel 2.2.2 ^[9].

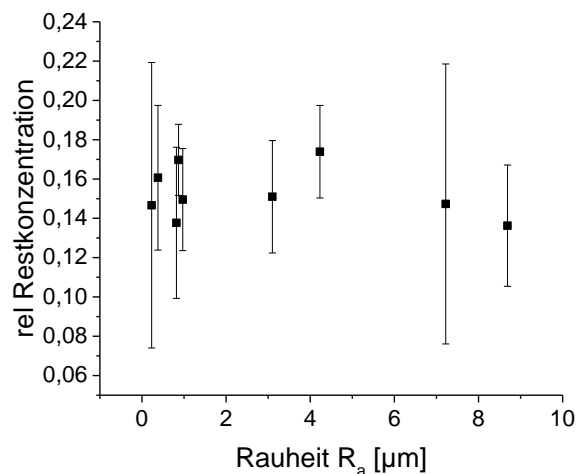


Abbildung 46 Relative Orange II-Restkonzentration in der wässrigen Phase nach den Extraktionsuntersuchungen als Funktion der Rauheit der Schaumeinbauten.

5.5.3.4. Farbstoffaufnahme der Schaumpackungen

Aufgrund der Restporosität in den Schaumstegen (siehe Tabelle 17 und Tabelle 20) konnte die Adsorption von Orange II in diesen Poren nicht ausgeschlossen werden. Daraus wurde abgeleitet, dass die in der wässrigen Phase gemessene Orange II-Restkonzentration niedriger sein könnte, als erwartet werden kann.

Um die Menge an adsorbiertem Orange II zu bestimmen, wurden die Schäume nach Beendigung der Extraktionsuntersuchungen aus der Kolonne entnommen und in einer Zentrifuge geschleudert, sodass in den Poren haftende Flüssigkeit entfernt wurde. Anschließend wurden die Schäume in 200 ml Wasser gewaschen und die Orange II-Konzentration der Reinigungslösung photometrisch bestimmt (siehe Kapitel 3.5).

Wie die in Abbildung 47 dargestellten Ergebnisse zeigen, steigt die aufgenommene Farbstoffmenge mit sinkender Zellgröße der Schäume, was mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche der Schäume korreliert. An der Al_2O_3 -Schaumoberfläche wird aufgrund kleiner Benetzungswinkel mit Wasser die wässrige Phase adsorbiert, was die aufgenommene Farbstoffmenge erhöht. Dabei zeigten die Reinigungslösungen der Schäume, bei denen die Oberflächenrauheit durch eine unterschiedliche Al_2O_3 -Partikelgröße oder durch Verwendung ausbrennbarer PE-Kugeln variiert wurde, eher niedrigere Farbstoffkonzentrationen, obwohl diese Schäume (insbesondere diejenigen,

die unter Zugabe von PE-Kugeln hergestellt wurden) die höchsten Stegporositäten aufwiesen (siehe Tabelle 17). Eine Filtrationswirkung über die Stegporosität der Schäume kann mit diesen Ergebnissen ausgeschlossen werden. Jedoch scheint möglich, dass nicht die gesamte aufgenommene Farbstoffmenge durch Waschen entfernt wurde; ein Indiz dafür ist die nach dem Waschen verbliebene Orangefärbung einiger Schäume.

Nach dem Waschen der mit dem präkeramischen System beschichteten und bei 130 °C vernetzten Schäume zeigt die Reinigungslösung eine vergleichsweise hohe Orange II-Konzentration (siehe Abbildung 47), was durch die mangelnde Beständigkeit der Schicht gegenüber der Cyclohexanphase erklärt wurde (siehe Kapitel 5.1.4.3). Durch die Wechselwirkung der Schicht in der Cyclohexanphase wurde eine größere Menge an Orange II aufgenommen, was die nicht vollständig entfernbare Orangefärbung der Schäume erklärt. Die Ursachen für die hohe Orange II-Konzentration der Reinigungslösung der bei 600 °C pyrolysierten Schäume konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Diese Schäume ließen sich aufgrund eines ähnlichen polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie gleich gut von Cyclohexan und von Wasser benetzen (siehe Tabelle 13). Die Oberflächenrauheit dieser Schäume lag mit 0,2 µm im Bereich der übrigen beschichteten Schäume (siehe Tabelle 13). Diese wiesen jedoch eine andere Oberflächenmorphologie auf (siehe Abbildung 26); dies könnte die größere Menge an adsorbiertem Farbstoff in diesen Schäumen erklären.

Im Falle der Al₂O₃-Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen zeigte sich, dass mit steigender ppi-Zahl die Farbstoffkonzentration in der Reinigungslösung stieg (Abbildung 47). Dies kann durch die steigende Oberfläche (siehe Tabelle 22) mit sinkender Zellgröße begründet werden, so vervierfacht sich die volumenbezogene geometrische Oberfläche $S_{vol-geo,hydr}$ der 60 ppi- im Vergleich zu den 10 ppi-Schäumen in etwa. An der größeren hydrophilen Oberfläche kann eine höhere Farbstoffmenge angelagert werden, sodass die am Schaum haftende Farbstoffkonzentration und folglich die der Reinigungslösung nach dem Waschen steigt.

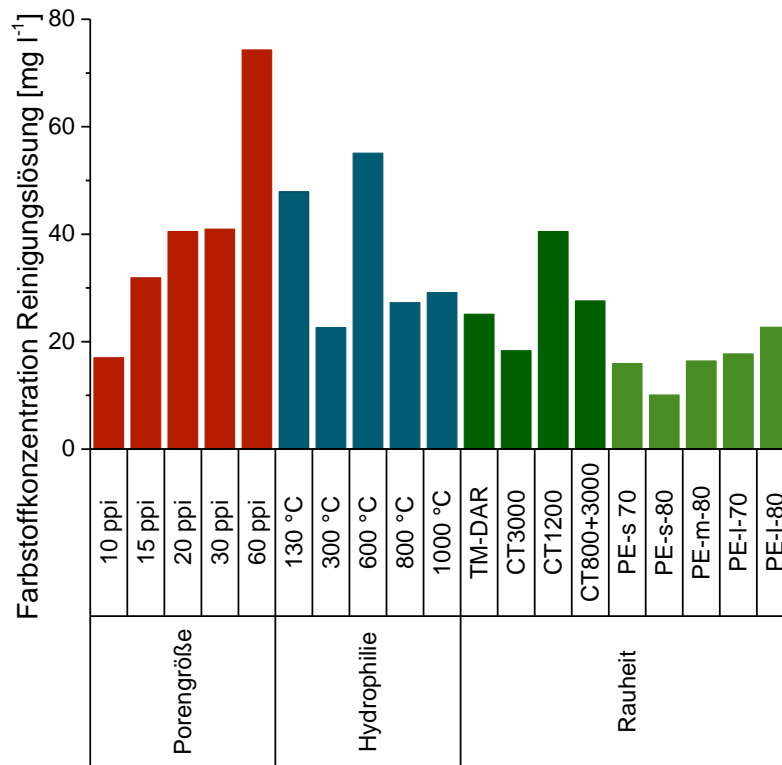


Abbildung 47 Konzentration an Orange II innerhalb der Reinigungslösung nach Waschen der aus der Kolonne entnommenen Schäume in Wasser.

5.5.4. Kapitelzusammenfassung

Die applikative Testung der oberflächenmodifizierten Keramikschaume und Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößen umfasste die Untersuchung einer flüssig-flüssig-Mehrphasen-Reaktivextraktion. Die Reaktionseffizienz wurde in Abhängigkeit der Fluidynamik beim Durchströmen von Schäumen als Kolonneneinbauten als Funktion der variierten Eigenschaften bzw. Parameter (Zellgröße, Rauheit, Benetzbarkeit) untersucht. Als Modellreaktion wurde die Reaktivextraktion des organischen Farbstoffes Orange II mittels des flüssigen Ionentauschers Tri-*n*-octylamin von der wässrigen in die organische Phase Cyclohexan gewählt. Dabei stellte die organische Phase die kontinuierliche Phase dar, in die jeweils eine Schaumpackung bestehend aus fünf Schaumelementen platziert wurde. Am unteren Ende der Extraktionskolonne wurde jeweils ein großzelliger Schaum eingesetzt, um das Abfließen der wässrigen, dispersen Phase aus der Schaumpackung zu verbessern. Die wässrige, disperse Phase, die zu Reaktionsbeginn den Farbstoff enthielt, wurde durch die die organische Phase enthaltende Schaumpackung gepumpt. Die untersuchten Schaumparameter zeigten unterschiedliche Auswirkungen auf den Strömungsverlauf und somit auf die Größe der Phasengrenzfläche, die sich zwischen den beiden flüssigen Phasen einstellt, was wiederum die Extraktionseffizienz beeinflusst. Eine Übersicht der Extraktionseffizienz –gemessen an der relativen Restkonzentration des Farbstoffes in der wässrigen Phase– in Abhängigkeit der eingesetzten Schäume zeigt Abbildung 48.

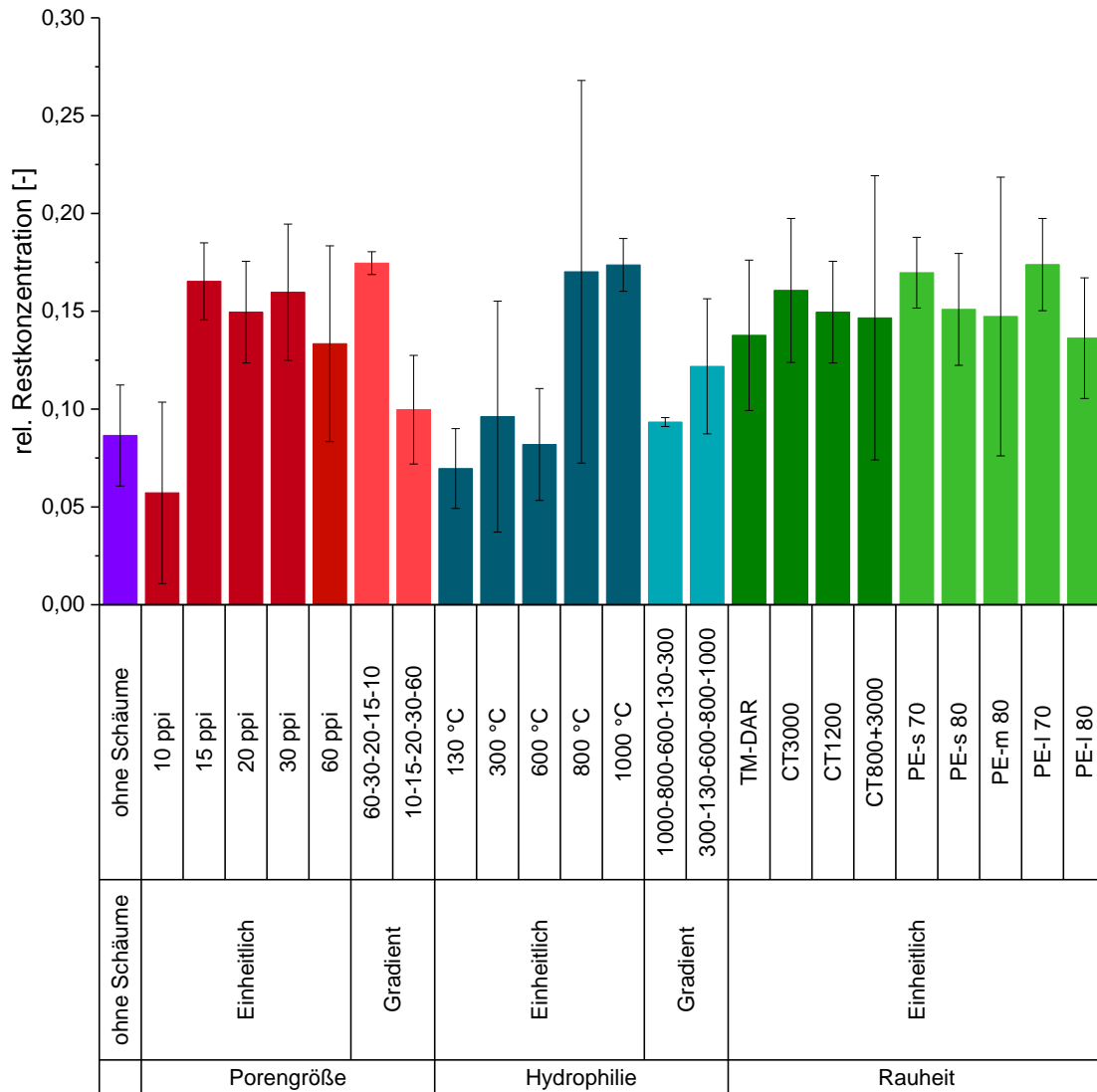


Abbildung 48 Relative Restkonzentration an Orange II in der wässrigen Phase nach 15 min Extraktionszeit in Abhängigkeit von der eingesetzten Schaumpackung; die Ergebnisse sind nach der jeweils geänderten Schaumeigenschaft gruppiert; Einheitlich: jeweils fünf gleiche Schäume mit v. l. n. r. gleicher Zellgröße (Gruppe 1), Hydrophilie (Gruppe 2), Rauheit (Gruppe 3) übereinander in der Extraktionskolonne; Gradient: fünf Schäume in der Kolonne, (auf- bzw. absteigende Reihenfolge), deren Eigenschaft sich änderte.

Da die Zellen der Keramikschaume als Funktion ihrer Zellgröße unterschiedliche Öffnungsradien und die Schaumstege unterschiedliche Biegeradien aufwiesen, was Kontaktwinkelmessungen mit Standardverfahren unmöglich machte, wurden derartige Messungen auf planaren, aber auch auf konkaven und auf konvexen Al_2O_3 -Modellsubstraten durchgeführt. Die Al_2O_3 -Oberflächen zeigen aufgrund des anteiligen ionischen Bindungscharakters eine gute Benetzbarkeit mit Wasser (Kontaktwinkel von etwa 21°). Ein interessanter Aspekt der Kontaktwinkeluntersuchungen resultierte in einem hydrophilen Verhalten zuvor thermisch behandelter Al_2O_3 -Oberflächen und der Zunahme des hydrophoben Charakters bei Auslagerung unter kontrollierter Feuchte.

Kontaktwinkelmessungen auf gebogenen Oberflächen zeigten, dass der scheinbare Kontaktwinkel erwartungsgemäß vom Biegeradius der Oberfläche abhängt. Der intrinsische Kontaktwinkel hingegen zeigte sich unabhängig vom Biegeradius und zeigte Werte ähnlich der auf planaren Substraten. Für die Analyse konkaver Oberflächen wurde aufgrund der guten Sichtbarkeit bei Durchstrahlung im Mikrocomputertomographen Diiodmethan als Messflüssigkeit eingesetzt und der Kontaktwinkel mittels Durchstrahlungsaufnahmen bestimmt.

Die Zellgröße der eingesetzten Schäume zeigte einen signifikanten Einfluss auf die Fluidynamik beim Durchströmen der Schaumpackungen und somit auch auf die Extraktionseffizienz. Mit kleiner werdender Zellgröße verringert sich die Extraktionseffizienz, trotz Zunahme der Schaumoberfläche. Dieses Verhalten wird mit schmaler werdenden Strömungspfaden bei abnehmender Schaumzell- bzw. Schaumsteggröße und somit abnehmendem hydraulischem Durchmesser begründet. Darüber hinaus zieht die abnehmende Zellgröße und die zunehmende Wechselwirkung zwischen schaumbenetzender Flüssigkeit und Schaumstegen eine Erhöhung des Druckverlustes in der Schaumpackung nach sich. Aufgrund des erhöhten Fließwiderstands mit geringer werdender Zellgröße steigt der Druckverlust beim Durchströmen mit Wasser mit sinkender Zellgröße von 194 Pa m^{-1} (d_h Schaum=5400 μm) auf 5021 Pa m^{-1} (d_h Schaum=1200 μm). Dadurch staut sich die wässrige Phase in der Schaumpackung, so dass die Umpumpgeschwindigkeit reduziert werden musste. Dies wiederum resultierte in einer geringeren Turbulenz, was möglicherweise die Phasenoberflächenenergieherabsetzung herabsetzte. Damit wurde ein Erklärungsansatz für den größten Extraktionsumsatz am Keramikschaum mit der größten Zellgröße –10 ppi– gefunden; der Umsatz lag über dem der Untersuchungen ohne Schaumpackung.

Die Variation der Oberflächenrauheit, die an „20-ppi“-Schäumen durchgeführt wurde, zeigte in der hier gewählten Modellreaktion keinen erkennbaren Einfluss auf den Extraktionsumsatz. Dies wurde mit der nur geringen Änderung der Rauheit und der damit geringen Änderung der Schaumoberfläche erklärt.

Die Variation der Benetzbarkeit der Schaumeinbauten, die über Beschichten mit einem präkeramischen Schlickersystem und Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen in Inertgasatmosphäre erreicht wurde, zeigte einen signifikanten Einfluss auf den Extraktionsumsatz. Während hydrophile, bei 800 °C und 1000 °C pyrolysierte Schäume in der Extraktionskolonne zu keiner Erhöhung des Reaktionsumsatzes im Vergleich zur packungsfreien Kolonnen führten, verbesserte sich der Umsatz in Kolonnen, die Schäume mit bei 130 °C bis 600 °C pyrolysierten Schichten enthielten. An diesen Schäumen bilden sich aufgrund der schlechten Benetzung mit der wässrigen Phase wahrscheinlich eine Tropfen- und keine Phasenströmung auf den Stegen aus. Aufgrund der größeren Ober- und damit Phasengrenzfläche erhöht sich der Umsatz während der Extraktion.

Zusammenfassend ist der qualitative Einfluss, der in dieser Arbeit untersuchten Schaumparameter, auf die Extraktionseffizienz grafisch in Abbildung 49 dargestellt.

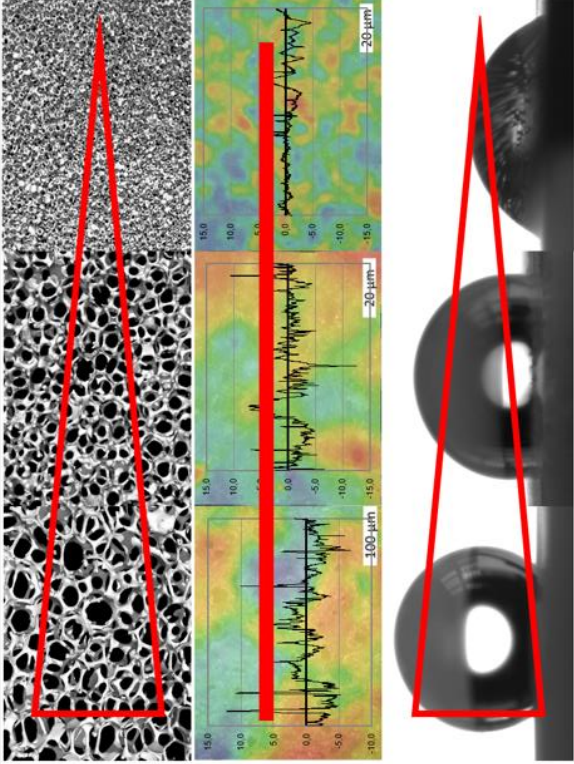
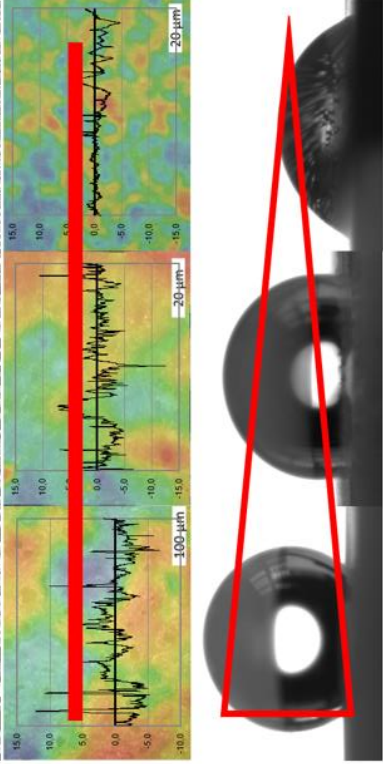
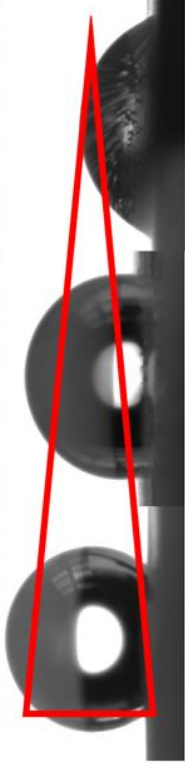
Extraktionseffizienz		
<p>Hydraulischer Durchmesser: groß</p> <ul style="list-style-type: none"> - gute Durchströmbarkeit - geringer Druckverlust - höhere Turbulenz <p>→ höhere Phasenerneuerungsrate</p>		<p>Hydraulischer Durchmesser: klein</p> <ul style="list-style-type: none"> - schlechte Durchströmbarkeit - hoher Druckverlust - geringe Turbulenz <p>→ geringe Phasenerneuerungsrate</p>
<p>Rauheit: hoch</p> <ul style="list-style-type: none"> - keinen Einfluss auf Extraktionseffizienz, da Größenordnung zu gering 		<p>Rauheit: niedrig</p> <ul style="list-style-type: none"> - keinen Einfluss auf Extraktionseffizienz, da Größenordnung zu gering
<p>Oberfläche: hydrophil</p> <ul style="list-style-type: none"> - gute Benetzung der dispersen Phase - Tropfenströmung <p>→ größere Phasengrenzfläche</p>		<p>Oberfläche: hydrophob</p> <ul style="list-style-type: none"> - schlechte Benetzung der dispersen Phase - Phasenströmung <p>→ keine erhöhte Phasengrenzfläche</p>

Abbildung 49 Schema zur parameterabhängigen Extraktionseffizienz.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Offenzellige Schäume weisen makroskopische Strukturmerkmale auf, die sie für den Einsatz in verschiedenen fluiddynamischen Anwendungen interessant machen. Dazu gehört neben der heterogenen und der Mehrphasenkatalyse auch die Stofftrennung. So wurde das Potenzial dieser Strukturen als Alternative zu konventionellen Kolonnenpackungen in gas-flüssig-Mehrphasen-Extraktionsprozessen untersucht. Als wichtige strukturelle Eigenschaften wurden ihre große Oberfläche sowie günstige fluiddynamische Eigenschaften wie hohe Tortuosität der Fließpfade, niedriger Druckverlust und großer hydraulischer Durchmesser identifiziert. Für die Größe der für Extraktionsprozesse wichtigen Phasengrenzfläche kommt hinzu, dass sich bei Schaumstrukturen die Zellgröße und die Oberflächenrauheit gezielt einstellen lassen; beide Werte tragen unmittelbar zur Oberfläche der Schaumstrukturen bei. Gelingt es darüber hinaus, die Benetzungseigenschaften der Schaumoberfläche einzustellen, steht ein weiterer Steuerparameter für den Extraktionsprozess zur Verfügung.

Bislang sind für flüssig-flüssig-Extraktionsprozesse keine Arbeiten bekannt, die sich mit Schaumstrukturen als Packungselemente in Extraktionskolonnen befassen. Ziel dieser Arbeit war es daher, den Einfluss makrostruktureller und oberflächenchemischer Eigenschaften offenzelliger Schaumstrukturen auf die Effizienz eines *flüssig-flüssig*-Mehrphasen-Extraktionsprozesses zu untersuchen und diese Eigenschaften als Prozessparameter zu identifizieren und zu wichten. Dazu war es notwendig, offenzellige Schäume mit unterschiedlichen Zellgrößenverteilungen und unterschiedlichem Benetzungsverhalten herzustellen und in einem geeigneten Modell-Extraktionsprozess zu testen.

Die eingesetzten offenzelligen Schäume wurden über das Replika-Verfahren aus Al_2O_3 hergestellt. Zur Variation der Zellgröße wurden Polyurethan-Template mit unterschiedlichen Zellgrößen verwendet. Damit wurden Aluminiumoxidschäume mit hydraulischen Durchmessern von $1200\ \mu\text{m}$ bis $3500\ \mu\text{m}$ und spezifischen, auf das Stegvolumen bezogenen Oberfläche von $18,44\ \text{mm}^2\ \text{mm}^{-3}$ bis $8,04\ \text{mm}^2\ \text{mm}^{-3}$ hergestellt. Die Al_2O_3 -Oberflächen zeigen aufgrund des anteiligen ionischen Bindungscharakters eine gute Benetzbarkeit mit Wasser (Kontaktwinkel von etwa 21°).

Die Variation der Benetzbarkeit der Schaumstege wurde durch Beschichten von Al_2O_3 -Schäumen mit einem präkeramische Polymere enthaltenden Beschichtungssystem und nachgelagerter Vernetzung und Pyrolyse in Argonatmosphäre erreicht. Als geeigneter Beschichtungsschlicker erwies sich ein System aus zwei präkeramischen Polymeren (H62C und MK), einem viskositätsmodifizierenden Silan (Methyltriethoxysilan) und einem Al_2O_3 -Pulver ($d_{50}=0,5\ \mu\text{m}$).

Während der temperaturinduzierten Polymer-zu-Keramik-Umwandlung werden die im präkeramischen System enthaltenen organischen Gruppen abgespalten (Phenylgruppen bei geringer Temperatur als Methylgruppen). Dies bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften der resultierenden polymerabgeleiteten Keramikschichten in einem weiten Bereich zu steuern. Die Pyrolyse bedingt neben verschiedenen molekularen und strukturellen Umwandlungen aufgrund der Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie eine Verringerung des Kontaktwinkels mit Wasser.

Im applikativen Teil dieser Arbeit wurde das dynamische Verhalten von Fluiden in den Schäumen als Funktion der variierten Eigenschaften bzw. Parameter (Zellgröße, Rauheit, Benetzbarkeit) und die Effizienz einer flüssig-flüssig-Mehrphasen-Reaktivextraktion untersucht. Als Modellreaktion wurde die Reaktivextraktion des organischen Farbstoffes Orange II mittels des flüssigen Ionentauschers Tri-*n*-Octylamin, von der wässrigen, dispersen in die organische, kontinuierlich Phase Cyclohexan gewählt.

Der hydraulische Durchmesser der eingesetzten Schäume zeigte einen signifikanten Einfluss auf die Extraktionseffizienz, dahingehend, dass sich diese mit kleiner werdender Zellgröße verringert. Begründet wird dies mit einem erhöhten Fließwiderstand und Druckverlust aufgrund der Zunahme der Schaumoberfläche und somit Erhöhung der Wechselwirkung zwischen schaubenetzender Flüssigkeit und Schaumstegen und durch die schmaler werdenden Strömungspfade bei abnehmender Schaumzellgröße. Aufgrund dessen musste die Durchflussrate der dispersen Phase reduziert werden, was mit einer geringeren Turbulenz und somit Verringerung der Erneuerungsrate der Phasengrenzfläche einhergeht. Schäume mit einem großen hydraulischen Durchmesser zeigen hingegen eine Erhöhung des Reaktionsumsatzes im Vergleich zu einer Extraktion ohne Kolonneneinbauten.

Ebenso zeigte die Variation der Benetzbarkeit der Schaumeinbauten einen signifikanten Einfluss auf den Extraktionsumsatz. Hydrophobe Schäume führen aufgrund der schlechten Benetzung zu einer Tropfenströmung der dispersen Phase innerhalb der Schaumpackung, was die Phasengrenzfläche und somit den Extraktionsumsatz im Vergleich zur Phasenströmung, die sich im Inneren von hydrophilen Schäumen einstellt, erhöht.

Die Oberflächenrauheit der Replika-Schäume, die über Al₂O₃-Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen und über ausbrennbare Polyethylen-Kugeln, die dem zur Schaumherstellung verwendeten Schlickern zugegeben wurden, variiert wurde, zeigte in dem hier getesteten Umfang (R_a 0,23 μm bis 8,69 μm) keinen Einfluss auf den Extraktionsumsatz der gewählten Modellreaktion.

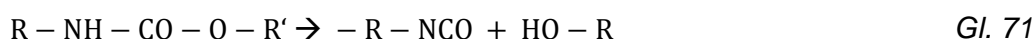
Die Ergebnisse der flüssig-flüssig-Reaktivextraktion zeigen, dass keramische Schäume mit maßgeschneiderter Makrostruktur in Kombination mit angepassten oberflächenchemischen Eigenschaften als Packungen in Extraktionskolonnen den Extraktionsumsatz bei gleicher Prozesszeit steigern können. Als wichtigste Parameter wurden die Zellgröße der Schäume und die Benetzungseigenschaften durch die beiden Flüssigphasen identifiziert. Ein wichtiger Aspekt ist die hydrophil/hydrophob einstellbare Schicht, die neben einer guten Haftung auf dem Schaum auch defektfrei sein sollte. In künftigen Arbeiten sollte diesen Aspekten weitere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Außerdem scheint es sinnvoll, die Zellgrößen und die Stegdicken weiter zu variieren, um auch die Wechselwirkungen von Schaumstruktur und Viskosität verschiedener flüssiger Phasen zu erfassen. Darüber hinaus bieten keramische Schäume aufgrund ihrer einstellbaren Anzahl an Oberflächen-Hydroxylgruppen als Ankergruppen die Möglichkeit der Funktionalisierung mit organischen Komponenten, die spezifisch für die Wechselwirkung mit den Flüssigphasen ausgewählt und auf die Schäume aufgebracht werden können.

7. Anhang

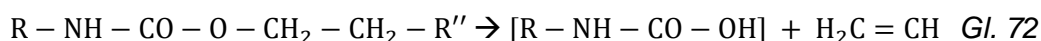
7.1. Thermische Zersetzung von Polyurethan

Der Abbau von Polyurethanen erfolgt hauptsächlich über drei Zersetzungsreaktionen ^[56, 57]:

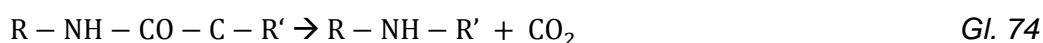
- Depolymerisation unter Wasserstoffumlagerung zu Isocyanat und Alkohol:



- Zersetzung zu primären Aminen, Olefinen und CO₂:



- Bildung sekundärer Amine unter Abspaltung von CO₂:



In Luft ist die thermische Zersetzung von PU-Schäumen (nicht so wie in N₂-Atmosphäre) vollständig und somit beträgt der Massenverlust 100 %. Salinas ^[56] untersuchte die Zersetzung von Polyester-Polyurethanen mittels thermischer Analyse und konnte drei Abbaustufen in den Temperaturbereichen von ~335 °C, ~395 °C und 545 °C-600 °C nachweisen. Dabei werden in der ersten Zersetzungsstufe hauptsächlich CO₂ und Wasser frei. In der zweiten Stufe sind die Hauptprodukte Wasser und HCN sowie Acetonitril und eine Mischung aus Butandiol-1,4, Tetrahydrofuran (aus der Dehydratation von Butandiol-1,4 zu Tetrahydrofuran und Wasser) und anderen Polyethern und organischen Produkten. In der dritten Abbaustufe konnte hauptsächlich CO₂ nachgewiesen werden.

In Stickstoff verläuft die thermische Zersetzung von (Polyester-)Polyurethanen in nur zwei Stufen und nicht vollständig ab, insgesamt bleibt ein Rückstand von 15 etwa Ma. % nach Pyrolyse bis 800 °C erhalten. In der ersten Abbaustufe entsteht, ähnlich wie bei der Zersetzung in oxidierender Atmosphäre, hauptsächlich CO₂. Während der zweiten Stufe werden neben Wasser weitere Produkte wie Methan, Nitrile, Butandiol-1,4 und Cyclopentanon freigesetzt. ^[56]

Aufgrund der stufenweisen Zersetzung werden die Temperaturprogramme zum Templatausbrand mit mehreren Haltestufen durchgeführt. Dressler et al. ^[286] untersuchten den Templatausbrand im Inneren eines mit keramischem Schlicker imprägnierten PU-Schaums. Dabei zeigte sich, dass sich das PU sowie die umgebende Keramik bis zu einer Temperatur von 167°C (vor Einsetzen der thermischen Zersetzung) ausdehnen. Bei einer Temperatur von 260°C, die der maximalen Zersetzungsrate der ersten Zersetzungsstufe für das untersuchte PU entspricht, ist der überwiegende Anteil des PU entfernt und nur noch ein dünner Film auf der Innenseite der keramischen Hohlstege und in den Ecken zwischen den drei Seiten, die den Hohlsteg bilden, detektierbar, obwohl in der ersten Stufe der Massenverlust nur 13 % beträgt. Sie erklärten die frühe Bildung der Hohlstege bei niedrigen Temperaturen damit, dass PU-Zersetzungsrückstände im Inneren der Stegwände zwischen den keramischen Partikeln kondensieren und somit zu Hohlstegen, aber nur zu dem beobachteten, geringen Massenverlust führen. Ab 500 °C konnten keine PU-Rückstände mehr nachgewiesen werden.

7.2. Thermoanalytische Messung von Polyurethan und Polystyrol

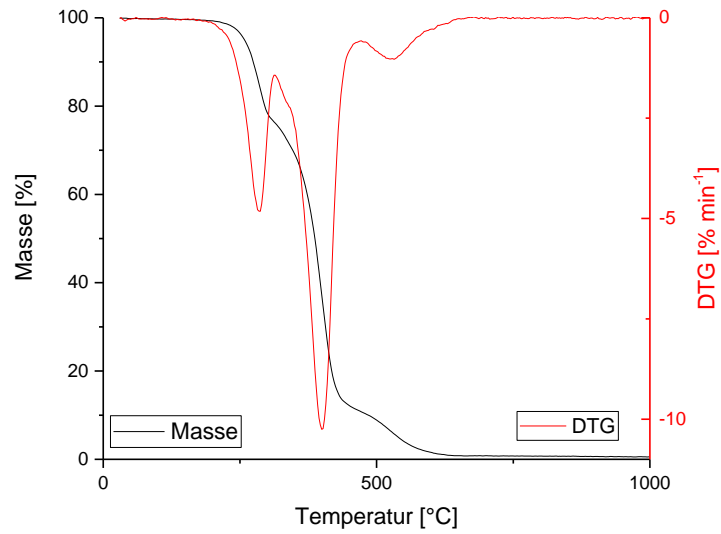


Abbildung A 1 Ergebnisse der thermoanalytischen Messung der Pyrolyse von Polyurethan in Luft.

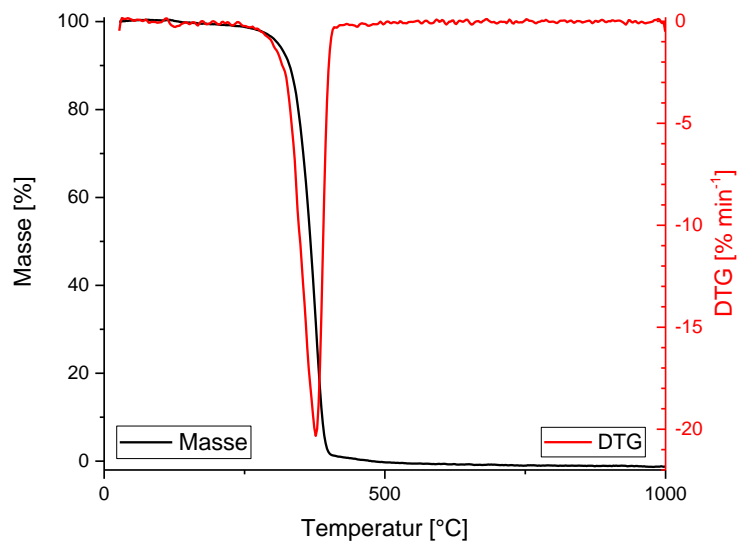
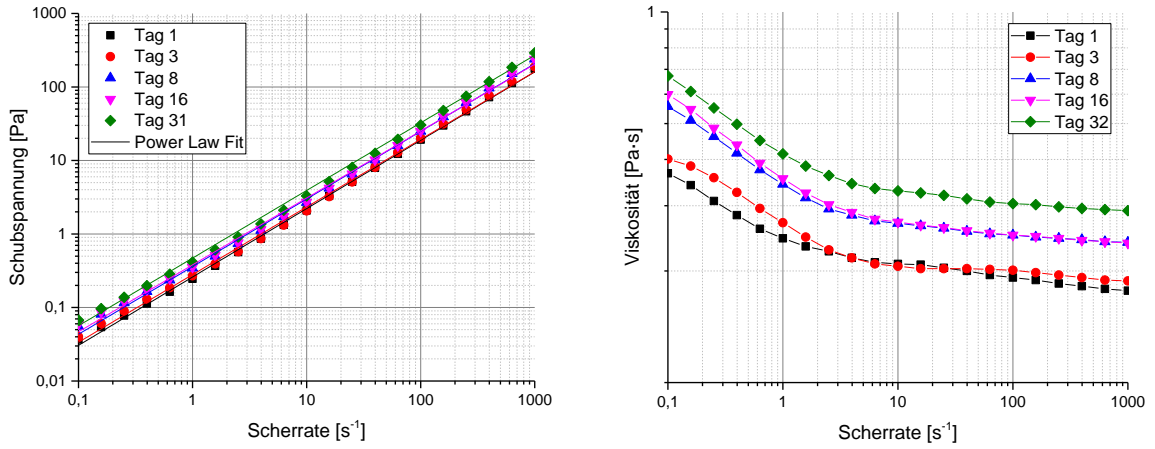
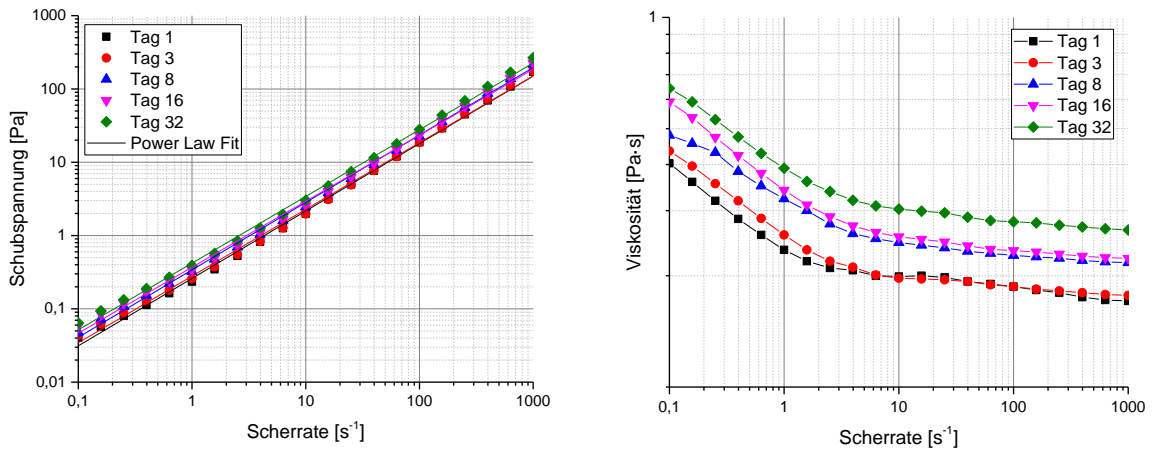


Abbildung A 2 Ergebnisse der thermoanalytischen Messung der Pyrolyse von Polystyrol in Luft.

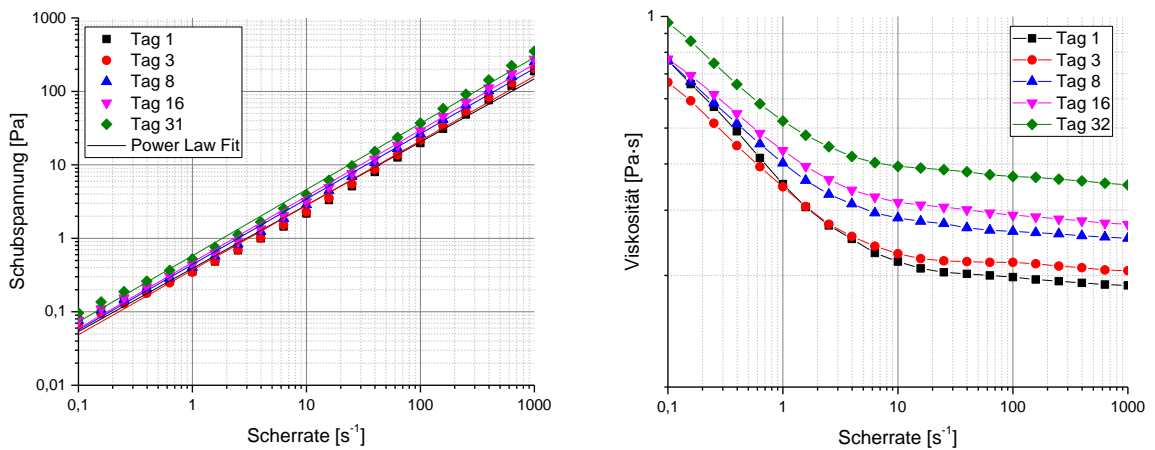
7.3. Fließverhalten des präkeramischen Schlickers und Einfluss der Katalysatoren



H62C_MK_MTES_CT3000 ohne Katalysatoren

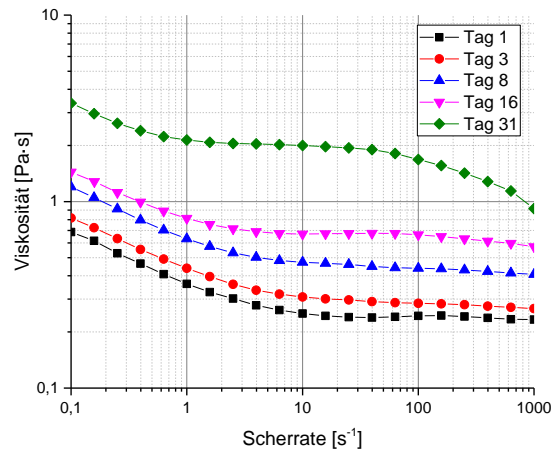
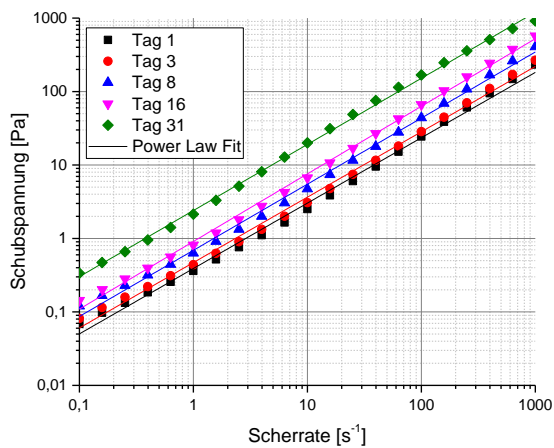


H62C_MK_MTES_CT3000 mit Ölsäure



H62C_MK_MTES_CT3000 mit Al(acac)₃

Abbildung A 3 Schubspannung und Viskosität des Beschichtungsschlickers mit unterschiedlichen Kombinationen an Vernetzungskatalysatoren oder ohne Katalysatoren in Abhängigkeit der Scherrate, inklusive der *Ostwald-de-Waele*- (Power-Law) Fits für die Schubspannungs-Kurven.



H62C_MK_MTES_CT3000 mit Ölsäure und $\text{Al}(\text{acac})_3$

Fortsetzung Abbildung A 3

Tabelle A 1 Berechnete Werte der *Ostwald-de-Waele*-Parameter, des Beschichtungsschlickers in Abhängigkeit der zugegebenen Vernetzungskatalysatoren und der Zeit.

		Schlicker			
	Lagerdauer	H62C_MK_MTES_CT3000 ohne Katalysatoren	H62C_MK_MTES_CT3000 mit Ölsäure	H62C_MK_MTES_CT3000 mit $\text{Al}(\text{acac})_3$	H62C_MK_MTES_CT3000 mit Ölsäure und $\text{Al}(\text{acac})_3$
Fließkoeffizient K [Pa s ⁿ]	Tag 1 (24 h)	0,26	0,26	0,39	0,39
	Tag 3 (72 h)	0,28	0,28	0,37	0,47
	Tag 8 (192 h)	0,36	0,34	0,44	0,69
	Tag 16 (384 h)	0,38	0,37	0,47	0,91
	Tag 31 (744 h)	0,47	0,42	0,58	2,40
Fließindex n [s ⁻¹]	Tag 1 (24 h)	0,93	0,92	0,86	0,89
	Tag 3 (72 h)	0,92	0,91	0,88	0,89
	Tag 8 (192 h)	0,92	0,92	0,89	0,90
	Tag 16 (384 h)	0,91	0,90	0,90	0,92
	Tag 31 (744 h)	0,92	0,91	0,90	0,90

7.4. Raman-spektroskopische Analyse der PU-Template und polymerabgeleiteter Schichten

Tabelle A 2 Zuordnung der detektierten Peaks der in Abbildung 21 gezeigten Raman-Spektren der Schlickerausgangswerkstoffe.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe	Referenz
425	Al ₂ O ₃	[287]
650	Sym. Valenzschwingung C-SiO ₃	[251]
1005	C=C; Si-Vinyl oder -Phenyl	[288]
1102	C-C-O (Ethoxy)	[251]
1425	C-H-Spreizschwingung, CH ₃	[250]
1606	C=C-Streckschwingung, Si-Vinyl oder -Phenyl	[251]
2923	C-H-Streckschwingung, CH ₃	[250-252]
2985	C-H-Streckschwingung, CH ₃	[250-252]
3065	Si-Phenyl, C=C	[191]
3644	-O-H	[280]

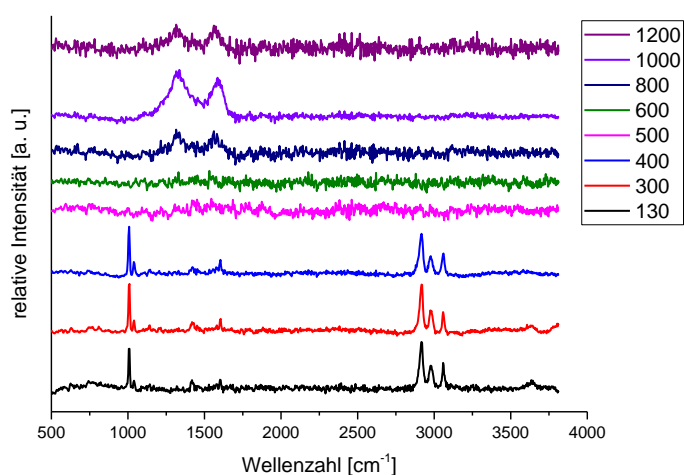


Abbildung A 4 Analyse des Pyrolyseverlaufs in Stickstoffatmosphäre der polymerabgeleiteter Substrate aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 über eine Raman-spektroskopische Analyse

7.5. XRD-Analyse von bei 1000 °C pyrolysierten Substraten

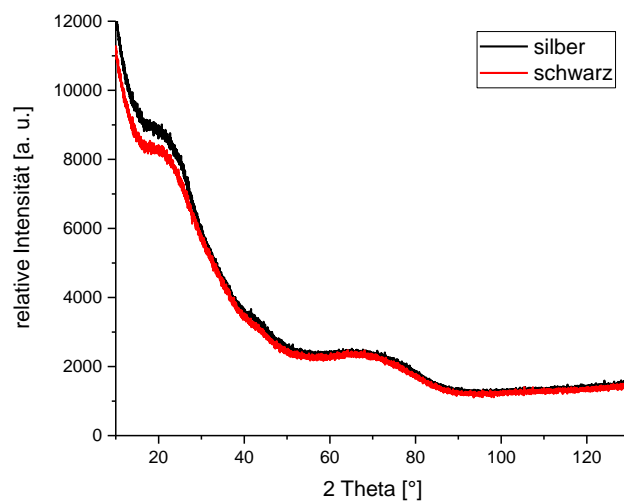


Abbildung A 5 XRD-Spektrum gemörserterer, polymerabgeleiteter Substrate aus dem Schlicker H62C_MK_MTES nach der Pyrolyse bei 1000 °C in Argon, die unterschiedliche Oberflächenfärbungen aufweisen.

7.6. Schichtdicke nach dem *Dip-Coating* in Abhängigkeit von der Herausziehgeschwindigkeit

Tabelle A 3 Schichtdicke nach Dip-Coating mit dem Schlicker H62C_MK_MTES_CT3000 als Funktion der Ziehgeschwindigkeit und der Schlickerviskosität.

	Herausziehgeschwindigkeit v_{dip} [mm s ⁻¹]			
	0,45	0,75	1,95	2,40
$\dot{\gamma}_m$ [s ⁻¹]	0,3	0,5	1,3	1,8
$\eta(\dot{\gamma}_m)$ [Pa s]	0,50	0,42	0,32	0,31
Ca [-]	0,008	0,011	0,022	0,027
$h_{plan. Substrat, gemessen, Profilometer}$ [μm]	16 ± 4	19 ± 7	24 ± 13	23 ± 4
$h_{Kerafol, gemessen, Profilometer}$ [μm]	15 ± 3	20 ± 3	32 ± 7	30 ± 4
$h_{Kerafol, gemessen, Mikroskop}$ [μm]	17 ± 1	18 ± 1	32 ± 1	34 ± 2
h_{LL} [μm]	50	63	99	111
h_{LL-LM} [μm]	37	47	73	83

7.7. Oberflächeneigenschaften präkeramischer und polymer-abgeleiteter Schichten und Substraten

Tabelle A 4 Oberflächeneigenschaften bezüglich der Rauheit und Benetzung von mit H62C_MK_MTES_CT3000-Schlicker beschichteten CT1200-Substraten nach der Vernetzung bzw. Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.

Pyrolyse- temperatur	H62C_MK_MTES_CT3000			
	R_a	R_z	θ_{Wasser}	$\theta_{Diodmethan}$
[°C]	μm	μm	°	°
130 °C	$0,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,4$	92 ± 16	66 ± 13
300 °C	$0,9 \pm 0,1$	$6,1 \pm 1,5$	132 ± 4	88 ± 6
500 °C	$1,1 \pm 0,2$	$5,1 \pm 2,3$	---	---
600 °C	$0,2 \pm 0,0$	$7,4 \pm 0,2$	93 ± 7	59 ± 12
800 °C	$0,8 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,8$	21 ± 7	36 ± 10
1000 °C	$0,9 \pm 0,1$	$6,6 \pm 1,1$	15 ± 4	42 ± 7

Tabelle A 5 Oberflächeneigenschaften bezüglich der Rauheit und Benetzung von gerakelten Substraten aus H62C_MK_MTES_CT3000-Schlicker nach der Vernetzung bzw. Pyrolyse in Argonatmosphäre in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.

Pyrolyse- temperatur	H62C_MK_MTES_CT3000			
	R_a	R_z	θ_{Wasser}	$\theta_{Diodmethan}$
[°C]	μm	μm	°	°
130 °C	$0,32 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,4$	95 ± 3	67 ± 5
300 °C	$0,20 \pm 0,04$	$7,3 \pm 0,5$	106 ± 5	75 ± 10
500 °C	---	---	---	---
600 °C	---	---	90 ± 7	65 ± 4
800 °C	$0,2 \pm 0,1$	$2,2 \pm 1,1$	67 ± 4	57 ± 6
1000 °C	$0,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 1,1$	61 ± 11	59 ± 7

7.8. Stegdickenverteilung eines beschichteten und unbeschichteten keramischen Schaums

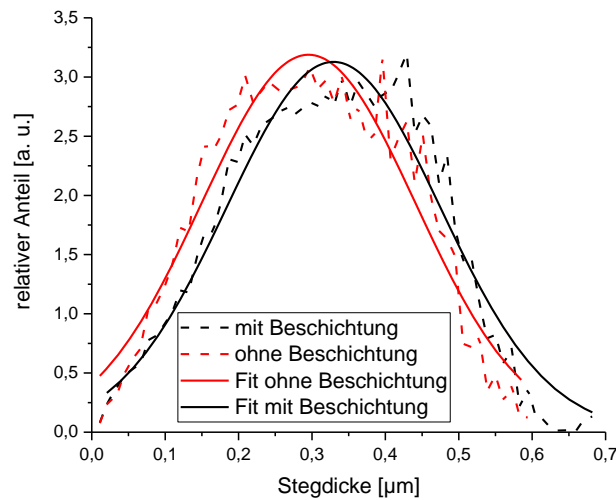


Abbildung A 6 Stegdickenverteilung und entsprechender Gaus-Fit eines unbeschichteten Replika-Schaums aus dem Schlicker mit CT3000 sowie einer mit dem Beschichtungsschlicker H62C_MK_MTES_CT3000 beschichteten Schaums nach der Vernetzung bei 130 °C.

7.9. Weibull-Statistik

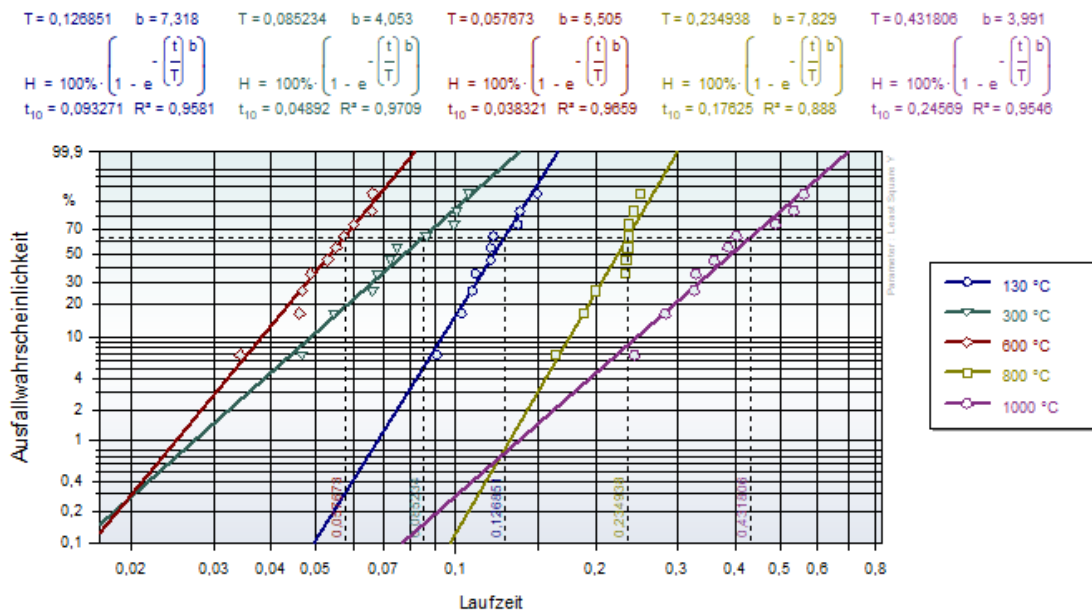
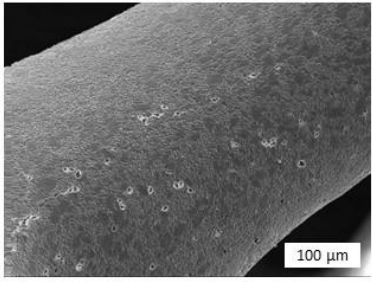
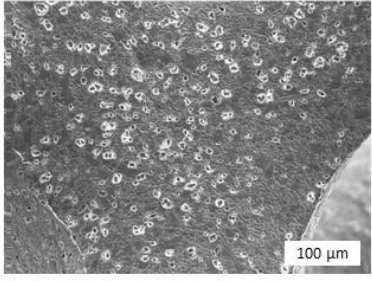
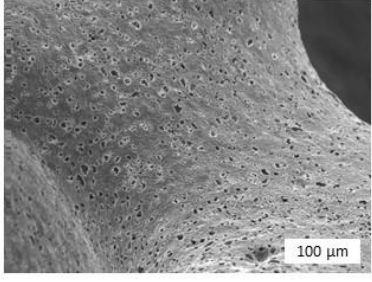
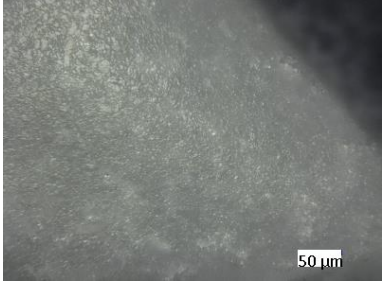


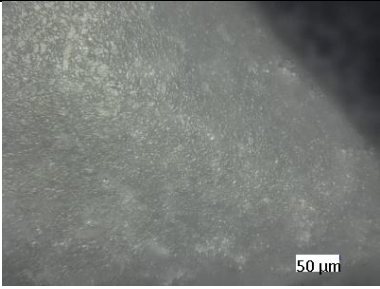
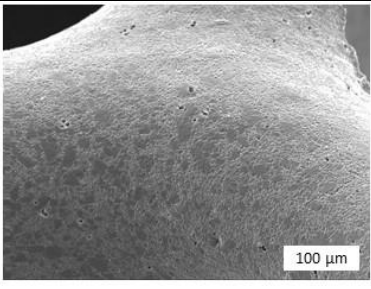
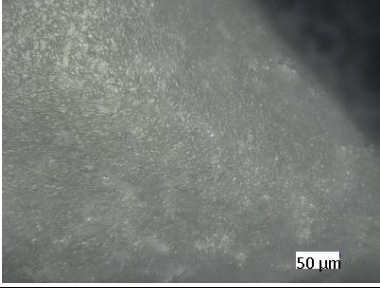
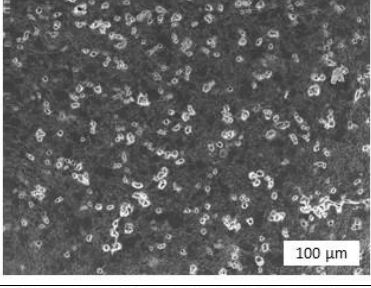
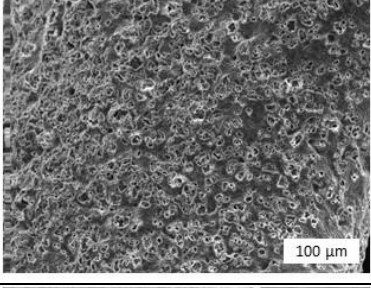
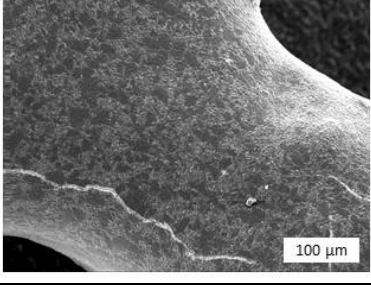
Abbildung A 7 Weibull-Diagramm für bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiertes Replika-Schäume aus dem Schlicker H62C_MK_MTES_oFS_R.

7.10. Oberflächeneigenschaften gesinterter keramischer Substrate mit ausbrennbaren Füllstoffen im Schlicker

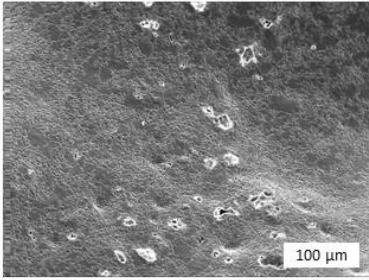
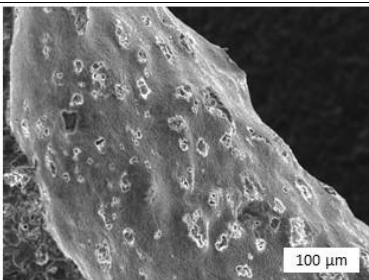
Tabelle A 6 Oberflächenrauheit gesinterter planarer Substrate, welche ausbrennbare PE-Kugeln im keramischen Schlicker enthielten sowie zugehörige REM- und lichtmikroskopische Aufnahmen entsprechender gesinterter Schäume.

Schlackerbezeichnung g (PE-Al ₂ O ₃ -Verhältnis)	R_a gesintertes Substrat [μm]	LM Aufnahmen gesinterter Schäume	REM-Aufnahmen gesinterter Schäume
PE-s 50% (1:1)	$1,4 \pm 0,6$		
PE-s 70% (7:3)	$1,4 \pm 0,3$		
PE-s 80% (4:1)	$1,0 \pm 0,2$		
PE-m 10% (1:9)	$1,0 \pm 0,2$		
PE-m 20% (1:4)	$1,1 \pm 0,2$		

Fortsetzung Tabelle A 6

PE-m 30% (3:7)	$0,8 \pm 0,2$		
PE-m 50% (1:1)	$1,5 \pm 0,3$		
PE-m 60% (3:2)	$1,7 \pm 0,4$		
PE-m 70% (7:3)	$1,9 \pm 0,0$		
PE-m 80% (4:1)	$2,5 \pm 0,2$		
PE-l 50% (1:1)	$1,5 \pm 0,1$		

Fortsetzung Tabelle A 6

PE-I 70% (7:3)	1,4 ± 0,1		
PE-I 80% (4:1)	3,7 ± 0,4		

7.11. Tropfenform von Kontaktwinkeln aus Wasser und Diiodmethan in Abhängigkeit des Tropfenvolumens

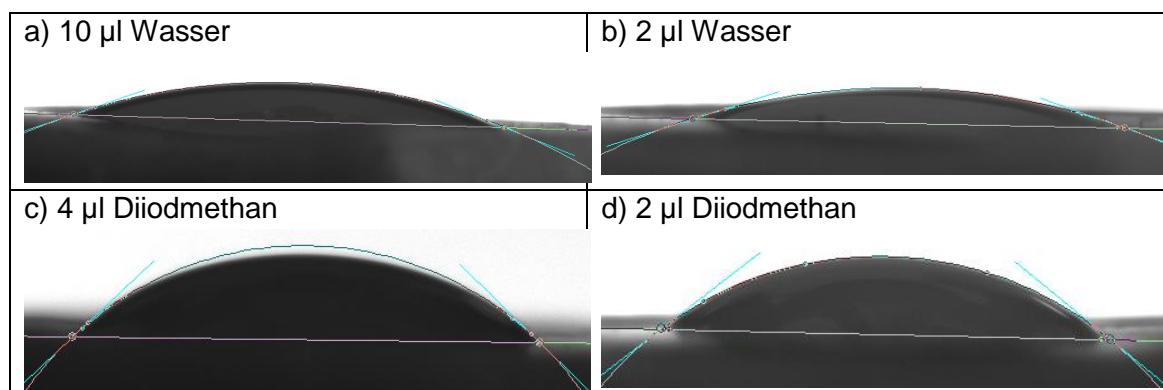


Abbildung A 8 Kontaktwinkel mit Wasser und Diiodmethan mit verschiedenen Tropfenvolumina. Eingezeichnet sind die gesetzte Basislinie und das Kreiselement zur Anpassung des Tropfenumfangs sowie die Tangenten zur Kontaktwinkelbestimmung.

7.12. Parameter zur Berechnung des scheinbaren Kontaktwinkels

Tabelle A 7 Parameter zur Berechnung des scheinbaren Kontaktwinkels nach dem Modell von Viswanadam und Chase ^[222] sowie berechnete Werte.

		Wasser; $V_L=2\mu\text{l};$ $\theta_0=20,45^\circ$		Wasser; $V_L=10\mu\text{l};$ $\theta_0=20,45^\circ$		Diiodmethan; $V_L=2\mu\text{l};$ $\theta_0=37,63^\circ$		Diiodmethan; $V_L=4\mu\text{l};$ $\theta_0=38,79^\circ$	
Parameter	R	r_T	θ_s	r_T	θ_s	r_T	θ_s	r_T	θ_s
Einheit	mm	mm	°	mm	°	mm	°	mm	°
	11,5	6,0	40,2	7,6	52,0	4,0	46,1	3,3	44,0
	12,4	5,8	36,7	---	---	3,3	42,3	3,3	43,0
	16,2	6,3	32,5	11,3	55,6	4,4	42,5	3,5	41,0
	17,6	7,2	33,5	12,1	54,5	5,0	43,1	3,8	41,0
	26,3	8,5	29,7	15,3	44,5	4,7	38,8	4,1	38,7
	28,7	9,5	30,0	15,5	41,4	4,7	38,3	3,9	38,0
	32,0	13,6	34,3	18,2	43,5	5,5	38,6	4,3	38,0
	40,9	9,9	26,7	17,2	34,1	4,8	36,7	4,0	36,7
	45,8	7,1	24,1	14,0	29,0	5,4	36,7	4,5	36,8
	46,9	8,6	24,9	20,6	35,1	5,0	36,3	4,2	36,5

7.13. Erstellung der Kalibriergeraden zur Konzentrationsbestimmung von Orange II in der wässrigen Phase

Da nach dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* (Gl. 35) die Absorption von Strahlung beim Durchgang durch eine farbige Lösung proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes ist, wurde die Restkonzentration an Orange II in der wässrigen Phase über ein Photometer bestimmt. Dafür musste zunächst der Absorptionskoeffizient κ_n ermittelt werden, um der Absorption eine Konzentration zuordnen zu können. Dazu wurde eine Kalibriergerade über verdünnte Lösungen mit verschiedenen, definierten Orange-II-Konzentrationen in der dispersen Phase aufgenommen (Abbildung A 9). Da der Messbereich des Photometers auf eine Absorption von 3 begrenzt ist, siehe Knickpunkt in der Kalibriergeraden, konnten die Messwerte nur bis zu einer Orange II-Konzentration von $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ausgewertet werden. Dabei war im Photometer die durchstrahlte Länge der Lösung 1 cm. Der Absorptionskoeffizient κ_n ergibt sich aus der Steigung der Kalibriergeraden, die über eine lineare Anpassung der Messpunkte erhalten wurde, zu $18612 \pm 625 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

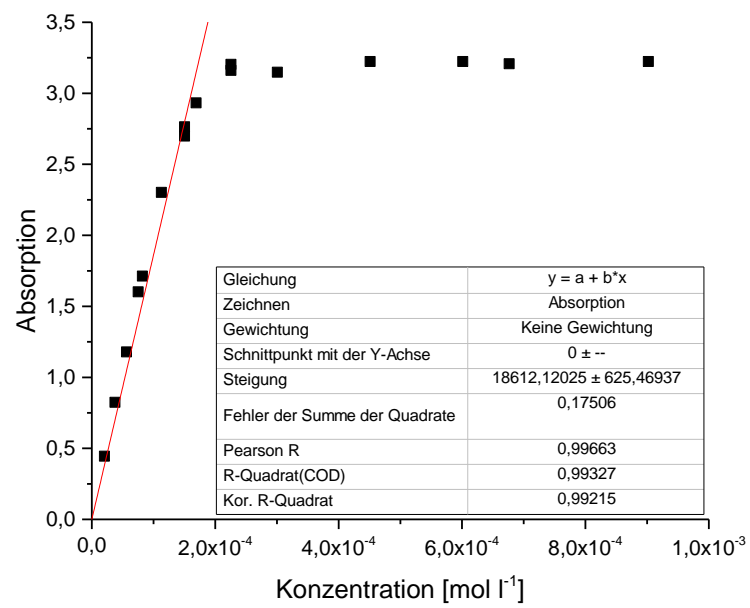


Abbildung A 9 Kalibriergerade zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der dispersen Phase mit Hilfe verschieden stark verdünnter Orange II-Lösungen.

8. Referenzen

- [1] R. Schmidt, *Chemie Ingenieur Technik* **1991**, 63, 1196.
- [2] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren*, John Wiley & Sons, Hoboken **2012**.
- [3] P.W.A.M. Wenmakers, M. Meeuwse, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, J. C. Schouten, *Chemical Engineering Research and Design* **2010**, 88, 270.
- [4] J. Zalucky, M. Wagner, M. Schubert, R. Lange, U. Hampel, *Chemical Engineering Science* **2017**, 168, 480.
- [5] J. F. Große, *Über keramische Schwämme als Kolonneneinbauten: Grundlegende Untersuchungen zu Morphologie, Fluidodynamik und Stoffübergang bei der mehrphasigen Durchströmung im Gegenstrom*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe **2011**.
- [6] M. D.M. Innocentini, V. R. Salvini, A. Macedo, V. C. Pandolfelli, *Materials Research* **1999**, 2, 283.
- [7] J. DESPOIS, A. MORTENSEN, *Acta Materialia* **2005**, 53, 1381.
- [8] C. P. Stemmet, J. van der Schaaf, B.F.M. Kuster, J. C. Schouten, *Chemical Engineering Research and Design* **2006**, 84, 1134.
- [9] S. Schug, *Untersuchung der Fluidodynamik in Packungskolonnen mittels Computertomographie* **2018**.
- [10] T. Prenzel, M. Wilhelm, K. Rezwan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, 169, 160.
- [11] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**.
- [12] R. Riedel, I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Structures*, Wiley-VCH, s.l. **2011**.
- [13] P. Colombo, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2006**, 364, 109.
- [14] M. Scheffler, P. Colombo (Eds.), *Cellular ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications*, John Wiley distributor, Chichester **2005**.
- [15] S. Koppka, E. Rädlein, D. Enke, *DIALOG Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2018**, 2, 74.
- [16] P. Colombo, *Key Engineering Materials* **2002**, 206-213, 1913.
- [17] A. Reitzmann, F. C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 885.
- [18] A. Inayat, H. Freund, A. Schwab, T. Zeiser, W. Schwieger, *Advanced Engineering Materials* **2011**, 13, 990.
- [19] D. Weaire, R. Phelan, *Philosophical Magazine Letters* **1994**, 69, 107.
- [20] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 1771.
- [21] K. Schwartzwalder, A. V. Somers, *Method of making porous ceramic articles* **1961**.
- [22] X. Pu, X. Liu, F. Qiu, L. Huang, *J American Ceramic Society* **2004**, 87, 1392.
- [23] D. Boettge, G. Standke, A. Fuessel, J. Adler, *Journal of Materials Research* **2013**, 28, 2220.
- [24] U. Betke, S. Dalicho, S. Rannabauer, A. Lieb, F. Scheffler, M. Scheffler, *Adv. Eng. Mater.* **2017**, 19, 1700138.
- [25] M.A.A.M. Nor, H. M. Akil, Z. A. Ahmad, *Science of Sintering* **2009**, 41, 319.
- [26] P. Liu, G. F. Chen, *Porous Materials: Processing and Applications*, Elsevier Science **2014**.
- [27] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition*, Taylor & Francis **2012**.
- [28] C. Hwa, D. McNeil, *Method for leaching a polyurethane foam*.
- [29] W. L. Garrett, H. H. Roth, *Method for making open cell polyurethane foams*.
- [30] T. V. Peters, *Process of reticulating polyurethane foams*.
- [31] R. A. Volz, *Reticulated polyurethane foams and process for their production*.

- [32] N. van Puyenbroeck, T. Scheers, *Process for the reticulation of a polymeric foam by thermal plasma, apparatus therefor and foam thus produced.*
- [33] G. H. Cory, R. W. Alber, *Verfahren zum Nachbehandeln von Schaumstoffen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen.*
- [34] G. A. Watson, *Hydrodynamic Reticulation of Polyurethane Foam.*
- [35] Grant, Robert, F., Jensen, Richard, V., *Method of removing the cell walls of a resilient cellular filter material.*
- [36] A. Hadi, S. Baghshahi, R. Emadi, S. Naghavi, *Different Pore Size Alumina Foams and Study of their Physical and Mechanical Properties*, IAJC, [S. l.] **2014**.
- [37] W.-Y. Jang, A. M. Kraynik, S. Kyriakides, *International Journal of Solids and Structures* **2008**, *45*, 1845.
- [38] L. Gong, S. Kyriakides, W.-Y. Jang, *International Journal of Solids and Structures* **2005**, *42*, 1355.
- [39] D. D. Brown, D. J. Green, *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, *77*, 1467.
- [40] I.-K. Jun, Y.-H. Koh, J.-H. Song, S.-H. Lee, H.-E. Kim, *Materials Letters* **2006**, *60*, 2507.
- [41] D. R. Dinger, *Rheology for ceramists*, Dinger Ceramic Consulting Services, Clemson, SC **2002**.
- [42] T. Fey, U. Betke, S. Rannabauer, M. Scheffler, *Advanced Engineering Materials* **2017**, *84*, 1700369.
- [43] A. Evcin, *Scientific research and essays* **2011**, *11*, 2302.
- [44] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, *Feuerfest Produktgruppen.*
- [45] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, *Fachinformation Polyvinylalkoholzubereitungen.*
- [46] W. Kollenberg, *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, Vulkan-Verlag **2004**.
- [47] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik (German Edition)*, Springer, Dordrecht **2007**.
- [48] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, *Contraspum K 1012: Entschäumer* **2015**.
- [49] D. G. G. Delavi, A. de Noni, D. Hotza, *Clay Minerals* **2013**, *48*, 473.
- [50] Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, *Wirkmechanismen von Verflüssigungs- und Dispergiermitteln in keramischen Massen*, Applikationsbericht.
- [51] H. Sarraf, A. Sabet, R. Herbig, J. Havrda, V. Hulínský, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, *117*, 302.
- [52] S. Gaydardzhiev, *Upon the characterization of destabilization and stabilization phenomena in fine particulate systems - implications to physicochemical removal of colour from effluents and colloidal processing of ceramics*, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik **2006**.
- [53] S. P. Rao, S. S. Tripathy, A. M. Raichur, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *302*, 553.
- [54] A. Dakskobler, K. Kočevár, T. Kosmač, *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 2361.
- [55] S. Novak, T. Kosmač, *Materials Science and Engineering: A* **1998**, *256*, 237.
- [56] M. H. Salinas, *Untersuchung flüchtiger Verbindungen bei der thermischen Zersetzung von stickstoffhaltigen Polymerwerkstoffen* **2000**.
- [57] M. Paabo, B. C. Levin, *Fire and Materials* **1987**, *11*, 1.
- [58] L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, W. K. Chow, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2006**, *45*, 95.
- [59] Drache Umwelttechnik GmbH, *Schaumkeramikfilter im Stahlguss, Superlegierungsguss - Drache GmbH*, <https://www.drache-gmbh.de/cerazirk-zro2-filter.html>.
- [60] F. A. Acosta G., A. H. Castillejos E., J. M. Almanza R., A. Flores V., *Metallurgical and Materials Transactions B* **1995**, *26*, 159.

- [61] A. Lehtovaara, W. Mojtahedi, *Bioresource Technology* **1993**, *46*, 113.
- [62] M. V. Twigg, J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4166.
- [63] F. C. Patcas, G. I. Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 3984.
- [64] G. Emig, E. Klemm (Eds.), *Chemische Reaktionstechnik*, Springer, Berlin **2017**.
- [65] J. Maćkowiak, *Fluidynamik von Füllkörpern und Packungen: Grundlagen der Kolonnenauslegung*, Springer, Berlin **2003**.
- [66] J. D. Thornton, *Science and practice of liquid liquid extraction*, Clarendon Pr, Oxford **1992**.
- [67] R. K. Thakur, C. Vial, K.D.P. Nigam, E. B. Nauman, G. Djelveh, *Chemical Engineering Research and Design* **2003**, *81*, 787.
- [68] J. Legrand, P. Morançais, G. Carnelle, *Chemical Engineering Research and Design* **2001**, *79*, 949.
- [69] R. Billet, *Packed towers: In processing and environmental technology*, VCH, Weinheim, New York **1995**.
- [70] A. Inayat, H. Freund, T. Zeiser, W. Schwieger, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 1179.
- [71] N. Dukhan, M. Ali, *International Journal of Thermal Sciences* **2012**, *57*, 85.
- [72] P. Kumar, F. Topin, *International Journal of Multiphase Flow* **2017**, *94*, 123.
- [73] M. Bracconi, M. Ambrosetti, O. Okafor, V. Sans, X. Zhang, X. Ou, C. Pereira Da Fonte, X. Fan, M. Maestri, G. Groppi, E. Tronconi, *Chemical Engineering Journal* **2018**, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718319983/pdf?md5=06a9634c12642a9deea82cd88aba9361&pid=1-s2.0-S1385894718319983-main.pdf>.
- [74] P. Kumar, F. Topin, *Journal of Fluids Engineering* **2017**, *139*, 5202.
- [75] W. Xu, H. Zhang, Z. Yang, J. Zhang, *Chemical Engineering Journal* **2008**, *140*, 562.
- [76] S. Ergun, A. A. Orning, *Industrial & Engineering Chemistry* **1949**, *41*, 1179.
- [77] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lämmermann, H. Freund, W. Schwieger, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *287*, 704.
- [78] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3633.
- [79] A. E. Sáez, R. G. Carbonell, *AIChE Journal* **1985**, *31*, 52.
- [80] D. Edouard, M. Lacroix, C. Pham, M. Mbodji, C. Pham-Huu, *AIChE Journal* **2008**, *54*, 2823.
- [81] S. Calvo, D. Beugre, M. Crine, A. Léonard, P. Marchot, D. Toye, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2009**, *48*, 1030.
- [82] N. Kolev, *Packed bed columns: For absorption, desorption, rectification and direct heat transfer*, Elsevier, Amsterdam **2006**.
- [83] A. Ataki, H.-J. Bart, *Chemical Engineering & Technology* **2006**, *29*, 336.
- [84] M. G. Shi, A. Mersmann, *Chemie Ingenieur Technik* **1984**, *56*, 404.
- [85] D. Sebastia-Saez, S. Gu, M. Ramaioli, *Chemical Engineering Science* **2018**, *176*, 356.
- [86] M. J. Nieves-Remacha, L. Yang, K. F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 6649.
- [87] R. P. Verma, M. M. Sharma, *Chemical Engineering Science* **1975**, *30*, 279.
- [88] F. O. Osmon, D. M. Himmelblau, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1961**, *6*, 551.
- [89] G. Chase, P. Kulkarni, *Mixed hydrophilic/hydrophobic fiber media for liquid-liquid coalescence*.
- [90] G. Fritz, B. Raabe, *Zeitschrift fr anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *286*, 149.
- [91] F. W. Ainger, J. M. Herbert, *The preparation of phosphorus nitrogen compounds as non-porous solids: Special Ceramics*, New York **1960**.
- [92] P. G. Chantrell, P. Popper, *Inorganic polymers and ceramics: Special Ceramics*, New York **1965**.
- [93] S. YAJIMA, J. HAYASHI, M. OMORI, *Chemistry Letters*) **1975**, *4*, 931.

- [94] S. YAJIMA, K. OKAMURA, J. HAYASHI, M. OMORI, *Journal of the American Ceramic Society* **1976**, *59*, 324.
- [95] S. YAJIMA, J. HAYASHI, M. OMORI, K. OKAMURA, *Nature* **1976**, *261*, 683.
- [96] S. YAJIMA, Y. HASEGAWA, K. OKAMURA, T. MATSUZAWA, *Nature* **1978**, *273*, 525.
- [97] G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann, *Formkörper aus homogenen Mischungen von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid und Verfahren zu ihrer Herstellung*.
- [98] W. Verbeek, *Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride* **1973**.
- [99] W. Verbeek, G. Winter, *Formkörper aus Siliciumcarbid und Verfahren zu ihrer Herstellung*.
- [100] T. Konegger, A. Liersch, C. Gierl, M. Scheffler, *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 394.
- [101] P. Colombo, J. Hellmann, *Materials Research Innovations* **2002**, *6*, 260.
- [102] P. Miele, S. Bernard, D. Cornu, B. Toury, *Soft Materials* **2007**, *4*, 249.
- [103] P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2002**, *4*, 873.
- [104] R. Melcher, P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, *86*, 1211.
- [105] G. Barroso, T. Kraus, U. Degenhardt, M. Scheffler, G. Motz, *Advanced Engineering Materials* **2016**, *18*, 746.
- [106] J. Chojnowski, M. Cypryk, in *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* (Eds.: R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), Springer Netherlands. Dordrecht, s.l. **2000**, p. 3.
- [107] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
- [108] F. de Buyl, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2001**, *21*, 411.
- [109] R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski (Eds.), *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* **2000**.
- [110] E. Ionescu, R. Riedel, in *Ceramics and Composites Processing Methods* (Eds.: N. P. Bansal, A. R. Boccaccini), Wiley. Hoboken **2012**, p. 235.
- [111] G. Parciannello, *Advanced ceramics from preceramic polymers and fillers* **2011**.
- [112] M. Schulz, M. Börner, J. Göttert, T. Hanemann, J. Haußelt, G. Motz, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 676.
- [113] R. M. Rocha, J. C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, *Ceramics International* **2014**, *40*, 13929.
- [114] A. Laskowsky, A.-K. Schuldt, M. Woiton, M. Heyder, E. Stern, M. Scheffler, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2013**, *47*, 12055.
- [115] M. Woiton, *Netzartig strukturierte Oberflächen aus präkeramischen Polymeren* **2014**.
- [116] F. Scheffler, A. Zampieri, W. Schwieger, M. Scheffler, in *Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials: Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25-30th April 2004*, Vol. 154 (Eds.: E. van Steen, L. H. Callanan, C. Claeys), Elsevier. Amsterdam, Boston **2004**, p. 647.
- [117] P. Colombo, R. Raj, M. Singh, *Advances in Polymer Derived Ceramics and Composites*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2010**.
- [118] M. Scheffler, T. Gambaryan-Roisman, T. Takahashi, J. Kaschta, H. Muenstedt, P. Buhler, P. Greil, in *Innovative processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites IV: Proceedings of the Innovative processing and synthesis of ceramics, glasses, and composites symposium at the 102nd Annual meeting of the American Ceramic Society, St. Louis, Missouri, April 29 - May 3, 2000* (Ed.: N. P. Bansal), American Ceramic Soc. Westerville Ohio **2000**, p. 239.
- [119] F. Wolff, C. Kugler, H. Münstedt, *Rheologica Acta* **2011**, *50*, 917.
- [120] J. S. Carpenter, C. Bai, J.-Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, S. N. Monteiro, Z. Peng, M. Zhang, *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014: A Kinetic Analysis of a Thermal*

- Curing Reaction of a Silicon Resin in Solid State*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2014**.
- [121] O. Schneider, *Thermochimica Acta* **1988**, *134*, 269.
- [122] F. Wolff, C. Kugler, H. Münstedt, *Rheologica Acta* **2012**, *51*, 71.
- [123] Z. Zhang, S. Sakka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *16*, 209.
- [124] C. Balan, R. Riedel, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2006**, *8*, 561.
- [125] R. Harshe, C. Balan, R. Riedel, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*, 3471.
- [126] P. Innocenzi, *The sol to gel transition*, Springer, Switzerland **2016**.
- [127] Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *191*, 304.
- [128] Z. Zhang, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **1997**, *13*, 473.
- [129] V. Chandrasekhar, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2005**.
- [130] Wacker Chemie AG, *SILRES® H62 C IMPREGNATING RESIN FOR VACUUM PRESSURE IMPREGNATION (VPI)*.
- [131] J. Wan, M. J. Gasch, A. K. Mukherjee, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 2165.
- [132] J. Cordelair, P. Greil, *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1947.
- [133] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, D. Bahloul, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 975.
- [134] M. Černý, Z. Chlup, A. Strachota, M. Halasová, Š. Rýglová, J. Schweigstilllová, J. Svitilová, M. Havelcová, *Ceramics International* **2015**, *41*, 6237.
- [135] F. I. Hurwitz, P. Heimann, S. C. Farmer, D. M. Hembree, *Journal of Materials Science* **1993**, *28*, 6622.
- [136] J. Ma, L. Shi, Y. Shi, S. Luo, J. Xu, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85*, 1077.
- [137] D. Bahloul-Hourlier, J. Latournerie, P. Dempsey, *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 979.
- [138] V. Belot, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *147-148*, 52.
- [139] V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 613.
- [140] P. H. Mutin, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 27.
- [141] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, N. S. C. K. Yive, R. J. P. Corriu, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 1156.
- [142] T. Takahashi, P. Colombo, *Journal of Porous Materials* **2003**, *10*, 113.
- [143] A. Fedorova, D. Hourlier, M. Scheffler, *Ceramics International* **2017**, *43*, 4483.
- [144] M. Narisawa, *Materials* **2010**, *3*, 3518.
- [145] P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 835.
- [146] P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2000**, *2*, 339.
- [147] T. Konegger, R. Potzmann, M. Puchberger, A. Liersch, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 3021.
- [148] B. Reznik, J. Denev, H. Bockhorn, *Advanced Engineering Materials* **2016**, *18*, 703.
- [149] H. Liu, J. Xu, Y. Li, B. Li, J. Ma, X. Zhang, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1603.
- [150] H. Zhang, C. L. Fidelis, A. L. T. Serva, M. Wilhelm, K. Rezwani, *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, *100*, 1907.
- [151] J. Yang, J. Chen, J. Song, *Vibrational Spectroscopy* **2009**, *50*, 178.
- [152] W. Noll, *Angewandte Chemie* **1954**, *66*, 41.
- [153] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 86.
- [154] Wacker Chemie AG, *Silicones: Compounds and Properties*.

- [155] D. Y. Nadargi, A. V. Rao, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 467, 397.
- [156] H. Budunoglu, A. Yildirim, M. O. Guler, M. Bayindir, *ACS applied materials & interfaces* **2011**, 3, 539.
- [157] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry, P. Roach, *Chemical communications* **2005**.
- [158] F. Scheffler, M. Scheffler, *Advances in Applied Ceramics* **2009**, 108, 468.
- [159] M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok, C.R.H. Bahl, E. Mitsoulis, J. H. Hattel, *Materials Science and Engineering: B* **2016**, 212, 39.
- [160] A. I.Y. Tok, F. Y.C. Boey, Y. C. Lam, *Materials Science and Engineering: A* **2000**, 280, 282.
- [161] M. A. Aegerter, M. Mennig (Eds.), *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Kluwer Acad. Publ, Boston **2004**.
- [162] L. E. Scriven, *MRS Proceedings* **1988**, 121, 244.
- [163] D. Landau, B. Levich, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **1942**, 17, 141.
- [164] W. Fürbeth, *Schlussbericht der Forschungsstelle(n)1. DECHEMA-Forschungsinstitut2. Fraunhofer-IKTS zu dem über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages geförderten Vorhaben 321 ZBG: Optimierung der Modifizierung von Anodierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch chemische Nanotechnologie und industrielle Anpassung des Verfahrens* **2012**.
- [165] S. F. Kistler (Ed.), *Liquid film coating: Scientific principles and their technological implications*, Chapman & Hall, London **1997**.
- [166] P. Colombo (Ed.), *Polymer derived ceramics: From nano-structure to applications*, DEStech Publications, Lancaster, Pa. **2010**.
- [167] P. J. Heimann, F. I. Hurwitz, D. Wheeler, J. Eldridge, R. Baranwal, R. Dickerson, in *Proceedings of the 19th annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: January 8-12, 1995, Cocoa Beach, FL*, Vol. 16 (Ed.: G. N. Pfendt), American Ceramic Society, Westerville, OH **1995**, p. 417.
- [168] J. Bill, D. Heimann, *Journal of the European Ceramic Society* **1996**, 16, 1115.
- [169] T. Konegger, C. C. Tsai, R. K. Bordia, *Materials Science Forum* **2015**, 825-826, 645.
- [170] P. Yimsiri, M. R. Mackley, *Chemical Engineering Science* **2006**, 61, 3496.
- [171] C. Friedrichs, *Zusammenhänge zwischen Werkstückgeometrie und Schichtdicken bei Tauchbeschichtungen mit partikelbeladenen Suspensionen* **2012**.
- [172] R. Balzarotti, M. Ciurlia, C. Cristiani, F. Paparella, *Catalysts* **2015**, 5, 2271.
- [173] H. Zhang, W. J. Suszynski, K. V. Agrawal, M. Tsapatsis, S. Al Hashimi, L. F. Francis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 9250.
- [174] C. Voigt, E. Jäckel, C. G. Aneziris, J. Hubáľková, *Ceramics International* **2013**, 39, 2415.
- [175] E. J. Kappert, D. Pavlenko, J. Malzbender, A. Nijmeijer, N. E. Benes, P. A. Tsai, *Soft Matter* **2015**, 11, 882.
- [176] O. Goerke, E. Feike, T. Heine, A. Trampert, H. Schubert, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 2141.
- [177] V. Lazarus, L. Pauchard, *Soft Matter* **2011**, 7, 2552.
- [178] A. K. Agarwal, A. Pandey, A. K. Gupta, S. K. Aggarwal, A. Kushari (Eds.), *Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development*, Springer India, New Delhi, s.l. **2014**.
- [179] T.-H. Yoon, S.-H. Jung, D.-P. Kim, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2011**, 11, 4295.
- [180] A. Asthana, Y. Asthana, I.-K. Sung, D.-P. Kim, *Lab on a chip* **2006**, 6, 1200.
- [181] J. N. Lee, C. Park, G. M. Whitesides, *Analytical chemistry* **2003**, 75, 6544.

- [182] K. Wang, J. Unger, J. D. Torrey, B. D. Flinn, R. K. Bordia, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3597.
- [183] G. D. Sorarù, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, C. Pantano, *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85*, 1529.
- [184] K. Schelm, M. Schwidder, J. Samuel, F. Scheffler, M. Scheffler, *Advanced Engineering Materials* **2017**, *19*, 1700418.
- [185] G. Mook (Ed.), *16. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen: Magdeburg, 08. und 09. September 2017*, Universitätsbibliothek, Magdeburg **2017**.
- [186] Almatis GmbH, *European Regional Product Data: Reactive and Calcined Aluminas for the Ceramic Industry*.
- [187] Pred Materials International, *Products | Pred Materials: Aluminum Oxide, 99.99% ultrafine, TM-DAR*, <https://www.predmaterials.com/products/3256>.
- [188] J. Sun, L. Gao, J. Guo, *Nanostructured Materials* **1998**, *10*, 1081.
- [189] V. Reschke, A. Laskowsky, M. Kappa, K. Wang, R. K. Bordia, M. Scheffler, *Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials* **2011**, *63*, 57.
- [190] E. Rudnik, Z. Dobkowski, *Journal of thermal analysis* **1997**, *49*, 471.
- [191] A. Laskowsky, *Netzartige Präkursor-schichten auf anorganischen Oberflächen* **2015**.
- [192] B. Ceron-Nicolat, T. Fey, P. Greil, *Advanced Engineering Materials* **2010**, *12*, 884.
- [193] T. Takahashi, J. Kaschta, H. Münstedt, *Rheologica Acta* **2001**, *40*, 490.
- [194] M. Reschke, W. Halwachs, K. Schügerl, *Chemical Engineering Science* **1982**, *37*, 1529.
- [195] DIN, *DIN 1349-1:1972-06, Durchgang optischer Strahlung durch Medien; Optisch klare Stoffe, Größen, Formelzeichen und Einheiten*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1972**.
- [196] G. Meichsner, T. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern*, Vincentz **2003**.
- [197] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern* **2016**.
- [198] X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 1654.
- [199] C. Voigt, C. G. Aneziris, J. Hubálková, G. Franks, *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98*, 1460.
- [200] W. H. Herschel, R. Bulkley, *Kolloid-Zeitschrift* **1926**, *39*, 291.
- [201] W. Ostwald, *Kolloid-Zeitschrift* **1925**, *36*, 157.
- [202] M. A. Rao, *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications*, Springer US, Boston, MA, s.l. **2014**.
- [203] P.-G. d. Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves*, Springer, New York, NY **2009**.
- [204] DIN, *DIN 55660-1:2011-12, Beschichtungsstoffe_ - Benetzbarkeit_ - Teil_1: Begriffe und allgemeine Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2011**.
- [205] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *81*, 167.
- [206] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic materials: Science and engineering*, Springer, New York **2013**.
- [207] W. Zhou, Z. L. Wang (Eds.), *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*, Springer, New York, NY **2007**.
- [208] W. A. Kalender, *Computertomographie: Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*, Publicis Corp. Publ, Erlangen **2006**.
- [209] P. Liu, G.-F. Chen, *Porous materials: Processing and applications*, BH Butterworth-Heinemann/Elsevier; Tsinghua Univ. Press, Amsterdam, Beijing **2014**.
- [210] DIN, *DIN 66137-1:2019-03, Bestimmung der Dichte fester Stoffe_ - Teil_1: Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2019**.

- [211] S. Rannabauer, G.-M. Söffker, M. Scheunemann, U. Betke, M. Scheffler, *Advanced Engineering Materials* **2017**, *19*, 1700211.
- [212] DIN, *DIN EN 623-2:1993-11, Hochleistungskeramik; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil_2: Bestimmung von Dichte und Porosität; Deutsche Fassung EN_623-2:1993*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1993**.
- [213] F. Andreola, C. Leonelli, M. Romagnoli, P. Miselli, *American Ceramic Society Bulletin* **2000**, *7*, 49.
- [214] C. E. Brewer, V. J. Chuang, C. A. Masiello, H. Gonnermann, X. Gao, B. Dugan, L. E. Driver, P. Panzacchi, K. Zygourakis, C. A. Davies, *Biomass and Bioenergy* **2014**, *66*, 176.
- [215] M. Aliofkhazraei, *Wetting and Wettability*, IntechOpen **2015**.
- [216] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2009**.
- [217] K.-Y. Law, H. Zhao, *Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals*, Springer International Publishing, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht **2016**.
- [218] F. M. Fowkes, *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 382.
- [219] F. M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry* **1964**, *56*, 40.
- [220] DIN, *DIN 55660-2, Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2011**.
- [221] C. W. Extrand, S. I. Moon, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 9470.
- [222] G. Viswanadam, G. G. Chase, *Journal of colloid and interface science* **2012**, *367*, 472.
- [223] D. Wu, P. Wang, P. Wu, Q. Yang, F. Liu, Y. Han, F. Xu, L. Wang, *Chemical Physics* **2015**, *457*, 63.
- [224] C. W. Extrand, S. I. Moon, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, *28*, 7775.
- [225] DIN, *DIN EN ISO 4288, 1998-04, Geometrische Produktspezifikation (GPS)_ - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren_ - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit (ISO_4288:1996); Deutsche Fassung EN_ISO_4288:1997*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1998**.
- [226] A. W. Momber, R.-R. Schulz, *Handbuch der Oberflächenbearbeitung Beton: Bearbeitung ; Eigenschaften ; Prüfung*, Springer-Verlag, s.l. **2006**.
- [227] H. J. Busscher, van Pelt, A. W. J., P. de Boer, H. P. de Jong, J. Arends, *Colloids and Surfaces* **1984**, *9*, 319.
- [228] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988.
- [229] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Green Tribology: Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability*, Springer-Verlag, s.l. **2012**.
- [230] A. Jitianu, G. Amatucci, L. C. Klein, *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92*, 36.
- [231] G. Wu, *Raman spectroscopy: An intensity approach*, World Scientific, Singapore **2017**.
- [232] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher (Eds.), *Confocal Raman Microscopy*, Springer, Cham **2018**.
- [233] P. Gabbott (Ed.), *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, Ames, Iowa, Victoria **2008**.
- [234] M. F. Ashby, R. F. Mehl Medalist, *Metallurgical Transactions A* **1983**, *14*, 1755.
- [235] L. J. Gibson, M. Ashby, *Cellular solids: Structure and properties*, Cambridge University Press, Cambridge **1997**.
- [236] S. K. Maiti, L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Acta Metallurgica* **1984**, *32*, 1963.
- [237] R. Brezny, D. J. Green, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 2185.

- [238] F. A. Costa Oliveira, S. Dias, M. Fátima Vaz, J. Cruz Fernandes, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 179.
- [239] K. Schelm, E. Abreu Morales, M. Scheffler, *Materials* **2019**, *12*.
- [240] G. Parcianello, E. Bernardo, P. Colombo, *Ceramics International* **2013**, *39*, 8893.
- [241] M. A. Mazo, Nistal, A., A. C. Caballero, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, *33*, 1195.
- [242] T. Rouxel, G. Massouras, G.-D. Sorarù, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 87.
- [243] C. G. Pantano, A. K. Singh, H. Zhang, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *14*, 7.
- [244] H. G. Daniel, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **1968**, *15*, 13.
- [245] V. A. Chubarov, M. A. Masenkis, Y.V. Zherdev, A.Y. Korolev, Y.D. Avrasin, K. A. Andrianov, *Polymer Science U.S.S.R.* **1973**, *15*, 2981.
- [246] J. D. Torrey, R. K. Bordia, C. H. Henager, Y. Blum, Y. Shin, W. D. Samuels, *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 4617.
- [247] G. Camino, S.M. Lomakin, M. Lageard, *Polymer* **2002**, *43*, 2011.
- [248] J. Jovanovic, M. Govedarica, P. Dvornic, I. Popovic, *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *61*, 87.
- [249] R. Lu, *Light Scattering Technology for Food Property, Quality and Safety Assessment*, CRC Press **2017**.
- [250] O. Nuyken, H. Samarian, I. Wurdack, *Stoffliche Charakterisierung III: Raman-Spektroskopie - Chemgapedia*,
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/charakterisierung/d1/raman.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/charakterisierung/d1/raman/beispiel2.vscml.html>.
- [251] K. Gigant, *Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht* **2005**.
- [252] A. D. Chomel, P. Dempsey, J. Latournerie, D. Hourlier-Bahloul, U. A. Jayasooriya, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4468.
- [253] A. V. Rao, S. D. Bhagat, H. Hirashima, G. M. Pajonk, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *300*, 279.
- [254] M. Woiton, M. Heyder, A. Laskowsky, E. Stern, M. Scheffler, C. J. Brabec, *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31*, 1803.
- [255] X.-p. Pu, L.-p. Jia, D.-f. Zhang, C.-h. Su, X.-j. Liu, *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 2998.
- [256] U. Betke, M. Scheunemann, M. Scheffler, *Materials* **2019**, *12*.
- [257] B. Zierath, P. Greil, M. Stumpf, T. Fey, *Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol. 37, Issue 4: Advances in Ceramic Armor, Bioceramics, and Porous Materials* **2017**.
- [258] M.R. Nangrejo, X. Bao, M. J. Edirisinghe, *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 1777.
- [259] M. R. Nangrejo, X. Bao, M. J. Edirisinghe, *Journal of Materials Science Letters* **2000**, *19*, 787.
- [260] M.R. Nangrejo, X. Bao, M. J. Edirisinghe, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 37.
- [261] M. R. Nangrejo, M. J. Edirisinghe, *Journal of Porous Materials* **2002**, *9*, 131.
- [262] X. Bao, M. R. Nangrejo, M. J. Edirisinghe, *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 2495.
- [263] X. Bao, M. R. Nangrejo, M. J. Edirisinghe, *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 4365.
- [264] U. F. Vogt, L. Györfy, A. Herzog, T. Graule, G. Plesch, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 1234.

- [265] C. Chesonis, C. Voigt, B. Dietrich, M. Badowski, M. Gorshunova, G. Wolf, C. G. Aneziris (Eds.), *Impact of the Filter Roughness on the Filtration Efficiency for Aluminum Melt Filtration: Light Metals 2019*, Springer International Publishing **2019**.
- [266] R. Zehbe, K. Zehbe, *Bio-medical materials and engineering* **2016**, *27*, 647.
- [267] U. Betke, S. Proemmel, J. G. Eggebrecht, S. Rannabauer, A. Lieb, M. Scheffler, F. Scheffler, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88*, 264.
- [268] V. Engel, *Fluidodynamik in Packungskolonnen für Gas-Flüssig-Systeme*, VDI-Verl., Düsseldorf **1999**.
- [269] P. P. Nampi, S. Kume, Y. Hotta, K. Watari, *Bulletin of Materials Science* **2011**, *34*, 799.
- [270] C. W. Extrand, S. I. Moon, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 11815.
- [271] S. Luo, C. P. Wong, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* **2001**, *24*, 43.
- [272] J. Fritzsche, *Haftkräfte zwischen tecchen technisch rauhen Oberflächen* **2016**.
- [273] F. d. P. Santos, E. d. Campos, M. Costa, F. C. L. Melo, R. Y. Honda, R. P. Mota, *Materials Research* **2003**, *6*, 353.
- [274] D. Yang, M. Krasowska, R. Sedev, J. Ralston, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 13724.
- [275] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9804.
- [276] S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, K. Matsumoto, *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 220.
- [277] S. Takeda, K. Yamamoto, Y. Hayasaka, K. Matsumoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *249*, 41.
- [278] R. N. Lamb, D. N. Furlong, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1982**, *78*, 61.
- [279] J. Nalaskowski, J. Drelich, J. Hupka, J. D. Miller, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 5311.
- [280] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, Wiley, Chichester **2010**.
- [281] U. Betke.
- [282] D. Seguin, A. Montillet, J. Comiti, *Chemical Engineering Science* **1998**, *53*, 3751.
- [283] J.-P. Bonnet, F. Topin, L. Tadrist, *Transport in Porous Media* **2008**, *73*, 233.
- [284] J. G. Stichlmair, J. R. Fair, *Distillation: Principles and practices*, Wiley-VCH, New York **1998**.
- [285] G. Emig, E. Klemm, in *Chemische Reaktionstechnik* (Eds.: G. Emig, E. Klemm), Springer. Berlin **2017**, p. 1.
- [286] M. Dressler, S. Reinsch, R. Schadrack, S. Benemann, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 3333.
- [287] Y. Liu, B. Cheng, K.-K. Wang, G.-P. Ling, J. Cai, C.-L. Song, G.-R. Han, *Solid State Communications* **2014**, *178*, 16.
- [288] R. Salzer, S. Thiele, L. Suemmchen, S. Machill, *Einführung in die Interpretation von IR- und Raman-Spektren - Chemgapedia*, http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/allg_interpretation.vlu.html.