

Herstellung von β -Tricalciumphosphat Gerüsten durch Gefrierstrukturierung sowie Aufklärung und Evaluation der Methode

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

**vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena**

von Diplom-Ingenieur Stefan Flauder
geboren am 10. November 1985 in Pöbneck

Gutachter

- | | |
|--|----------|
| 1. Prof. Dr.-Ing. habil. Frank A. Müller | Jena |
| 2. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Lohbauer | Erlangen |
| 3. Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Groll | Würzburg |

Tag der Disputation: 29.03.2016

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Gefrierstrukturierung und Diskussion des Erkenntnisstandes	3
2.1 Begriffsklärung und Verfahrensübersicht.....	3
2.2 Phänomenologische Beschreibung der Gefrierstrukturierungsmethode.....	6
2.3 Voraussetzungen für die erfolgreiche Gefrierstrukturierung.....	8
2.4 Prozesskontrolle: Einflüsse auf Struktur und Eigenschaften.....	13
2.4.1 Einfluss des Feststoffanteils und der Partikel auf die Gefrierstrukturierung....	13
2.4.2 Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit.....	17
2.4.3 Weitere Einflussfaktoren.....	20
2.5 Eigenschaften poröser Keramiken und Anwendungsfelder der Gefrierstrukturierung....	23
3 Experimenteller Teil und Methodik	24
3.1 Erstarrungsfunktionsansatz.....	24
3.2 EBSD-Messungen an gefrierstrukturierten β -TCP Suspensionen.....	27
3.3 β -TCP Gerüste.....	28
3.3.1 Gerütherstellung.....	28
3.3.2 β -TCP/PCL Kompositgerüste.....	34
3.3.3 Morphologische und mechanische Charakterisierung.....	36
3.4 Evaluation der Erstarrungsfunktion.....	39

4 Ergebnisse	41
4.1 Überprüfung der Erstarrungsfunktion.....	41
4.1.1 Indirekter Nachweis.....	41
4.1.2 Nachweis mit reinem Wasser.....	43
4.1.3 Nachweis mit β -TCP Suspensionen.....	48
4.2 EBSD-Messungen an gefrierstrukturierten β -TCP Suspensionen.....	50
4.3 β -TCP Gerüste.....	52
4.3.1 Gerüstmorphologie und Strukturgrößen.....	52
4.3.2 Störungen der Gerüststruktur.....	61
4.3.3 Druckfestigkeiten.....	64
4.4 β -TCP/PCL Kompositgerüste.....	66
5 Diskussion	71
5.1 Verknüpfungen von Prozessbedingungen, Struktur und Eigenschaften.....	71
5.1.1 Kontrolle der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit.....	71
5.1.2 Die Ausbildung der Gerüststruktur.....	74
5.1.3 Mechanisches Verhalten und Eigenschaften der β -TCP Gerüste.....	82
5.1.4 Mechanisches Verhalten und Eigenschaften der Komposite.....	85
5.2 Möglichkeiten und Grenzen der Gefrierstrukturierung.....	90
5.3 Potenzial der Gerüste als Knochenersatz.....	95
6 Zusammenfassung	98
7 Literatur- und Quellenverzeichnis	99
8 Anhang	A1

1 Einleitung

Die steigende Anzahl medizinischer Eingriffe in Zusammenhang mit dem Ersatz zerstörten oder erkrankten Knochengewebes fordert zunehmenden Materialeinsatz. Da Autografts und Allografts nur begrenzt verfügbar oder geeignet sind, ist der Bedarf an passenden synthetischen Materialien hoch. Knochenersatzmaterialien sollten sich in der Regel möglichst kompatibel zum umgebenden Gewebe verhalten, die physikalisch-strukturellen Anforderungen erfüllen und eine rasche Heilung unterstützen. Dies schränkt die Materialauswahl stark ein und begünstigt offenporige Gerüststrukturen. Die Poren sollten dabei so gestaltet sein, dass sie das Eindringen von Zellen ermöglichen, den Metabolismus und die Zellproliferation unterstützen und eine Vaskularisation zulassen. Die Methode der Gefrierstrukturierung hat sich in der letzten Zeit als Verfahren erwiesen, welches offene Gerüststrukturen erzeugen kann und dabei eine breite Variation und Einstellung der Porosität und der Porengröße für eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien zulässt. Dieses Verfahren bietet somit großes Potential für die Herstellung von Biomaterialien der 2. und 3. Generation [Hen02], einschließlich der Bereitstellung geeigneter Gerüste für das Tissue Engineering [Hut00].

Biologische Materialien wie der Knochen, aber auch Zähne und Perlmutter sind Designvorbilder der Natur, die als Kompositmaterialien mit überwiegend keramischer Phase bisher technisch unerreichte Maßstäbe in ihrem Aufbau und der Summe ihrer Eigenschaften setzen. Neben dem komplexen hierarchischen Aufbau über eine Vielzahl von Größenskalen zieht die enorme Schadenstoleranz der natürlichen Keramik-Polymer-Verbunde große Aufmerksamkeit auf sich. Da die Schadenstoleranz an die Struktur und ihre inhärenten Versagensmechanismen geknüpft ist, versucht man mit geeigneten Methoden diese Strukturen nachzuahmen. Eine Methode, mit der eine erfolgreiche Adaption der Struktur und Eigenschaften biologischer Materialien am Beispiel des Perlmutts gelungen ist, ist abermals die Gefrierstrukturierung [Dev06a, Mun08].

Die Gefrierstrukturierung ist bereits seit etwa 30 Jahren phänomenologisch für die Herstellung polymerer Gerüste bekannt. In den letzten 15 Jahren fokussiert sich die Entwicklung zunehmend auf keramische Systeme. Obwohl die Gefrierstrukturierung eine prinzipiell simple und schon vielfach demonstrierte Prozessmethode darstellt, ist das grundlegende Verständnis über die Ursachen und Wirkmechanismen des Verfahrens in vielen Detailpunkten noch immer strittig oder gar unverstanden. In dieser Arbeit wird erstmalig die Gefrierstrukturierung auf die als Knochenersatzmaterial geeignete und bioaktive Calciumphosphatkeramik β -Tricalciumphosphat

(β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) angewandt. Bei β -TCP handelt es sich um eine Biokeramik, die im Gegensatz zu stöchiometrischem Hydroxylapatit (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) bioresorbierbar ist. Dies ist vor allem mit der deutlich höheren chemischen Löslichkeit des β -TCP im Wasser verknüpft ($K_L = 1,2 \cdot 10^{-29} \frac{\text{mol}^5}{\text{l}^5}$ bei 298 K) [Ell94, Dor10]. Für Knochenersatzmaterialien aus porösem β -TCP konnte deren Osteokoduktivität [Ogo06] und vollständige Resorbierbarkeit [Tan14] im Menschen nachgewiesen werden.

Es sollen β -TCP Gerüste mit einer offenen und gerichteten Porosität erzeugt werden. Ein Schwerpunkt bildet dabei die Aufklärung und Bewertung der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Hierfür ist es zunächst notwendig, das Verständnis der Gefrierstrukturierung auf Basis des bestehenden Wissens weiterzuentwickeln. Ziel ist es, Teilaspekte, die bisher nur phänomenologisch beschrieben sind, vorerst nur rein empirisch existierende Zusammenhänge und bestehende widersprüchliche Auffassungen aufzuklären und einzuordnen. Die Aufklärung erfolgt dabei für den speziellen Fall des Systems β -TCP. Ausgehend von diesem sollte es aber auch möglich sein, allgemeingültige Aussagen zur Gefrierstrukturierung von wässrigen Suspensionen zu gewinnen und abzuleiten. Für die Prozesskontrolle der Gefrierstrukturierung wird ein neuer Ansatz der Frontgeschwindigkeitskontrolle auf Basis einer analytischen Lösung der physikalischen Randbedingungen eingeführt und experimentell auf seine Gültigkeit überprüft. Durch die morphologische Charakterisierung der hergestellten β -TCP Gerüste soll der Zusammenhang der Strukturgrößen und Strukturentwicklung in Abhängigkeit von der Suspensionszusammensetzung und der Frontgeschwindigkeit aufgeklärt werden. Anhand der Druckfestigkeiten der Gerüste soll ein Bezug zur Struktur und damit zu den ursprünglichen Prozessbedingungen hergestellt werden. Messungen der Rückstreuungselektronenbeugung sollen die Orientierung des Eises in seiner Rolle als Templatmaterial des Gefrierstrukturierungsprozesses aufklären. Aufbauend auf gefrierstrukturierten, rein keramischen β -TCP Gerüsten sollen durch die Imprägnation mit dem bioresorbierbaren Polymer Poly- ϵ -caprolacton poröse (bioresorbierbare) Komposite hergestellt und deren mechanische Eigenschaften untersucht werden.

2 Grundlagen der Gefrierstrukturierung und Diskussion des Erkenntnisstandes

2.1 Begriffsklärung und Verfahrensübersicht

Die wissenschaftliche Beschäftigung mit dem Thema "Gefrierstrukturierung" ist weit aufgefächert, sehr stark verzweigt und bisweilen unübersichtlich. Sie erstreckt sich von grundlagenorientierten Forschungen, z. B. über die Wechselwirkungen von Partikeln mit der Erstarrungsfront [Uhl64] oder dem Erstarrungsverhalten kolloidaler Suspensionen [Pep09], bis hin zur gezielten Synthese anwendungsorientierter Prozessprodukte wie katalytisch aktive, elektronen- und ionenleitende poröse Gerüste [Est11] oder Target-Materialien für den Protonenbeschuss [Cza13]. Eine Vielzahl von Übersichtsartikeln bemüht sich um Aufklärung, dabei sind die Arbeiten von Deville und Wegst et al. besonders hervorzuheben [Dev08, Dev10a, Dev13b, Gut08, Li12, Paw14, Weg10]. Um in der notwendigen Kürze der Darstellung eine dem Thema angemessene, vielschichtige und vielsichtige Einführung zu geben, erfolgt eine Heranführung an das Fachgebiet auf drei Routen. Hierbei handelt es sich um die Einordnung der Verfahren mit ihren Begrifflichkeiten, den Kurzabriss der historischen Entwicklung und einer Zusammenfassung der bisher mit dem Verfahren prozessierten Materialien.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Begrifflichkeiten verwendet. Dabei ist die Verwendung nicht immer eindeutig und die Deutungshoheit der Begriffe noch nicht abschließend festgelegt. Das sogenannte *Freeze Casting* ist der Oberbegriff, welcher für die teils deutlich divergierenden Verfahren verwendet wird. In Anbetracht der Verwendung dieses Begriffes sollte man ihn nicht nur als „Gefriergießen“ übersetzen. Als übereinstimmendes Merkmal aller *Freeze Casting*-Verfahren gilt, dass es sich um Prozesse handelt, bei denen der wesentliche Schritt die Erstarrung des Lösungs- oder Dispersionsmittels darstellt. Die verwendeten Lösungs- oder Dispersionsmittel sind dabei nicht näher festgelegt und fungieren zumeist als verlorene Opferphase. Sie werden meist nach dem Erstarren durch Sublimation entfernt. Darüber hinaus kann noch keine weitere Einschränkung des Verfahrens hinsichtlich der Erstarrungsart (gerichtet oder allseitig) und der Verfahrenszielstellung (z. B. Fasern [Mah80], Honigwaben-Gerüste [Muk04], Lamellenporen-Keramikgerüste [Fuk01] oder Ketten von Nanopartikeln [She11]) vorgenommen werden. Die Summe der *Freeze Casting*-Verfahren kann in drei größere Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich ist am schwierigsten einzugrenzen, da er alle Verfahren umfasst, bei denen ein nicht

näher definierter Erstarrungsprozess zur Phasenseparation führt. Es wird versucht, diese Verfahren unter dem Begriff *Ice-Segregation-Induced Self-Assembly* (ISISA) zusammenzufassen [Gut08]. Für diese Gruppe von Prozessen können neben der Erstarrung gleichzeitig weitere physikalische Vorgänge (z. B. durch das Anlegen von elektrischen [Tan10] und magnetischen [Por12] Feldern) und chemische Reaktionen ablaufen. Hierdurch werden unterschiedliche Strukturausprägungen beobachtet, die nicht mehr ursächlich nur mit dem Erstarrungsprozess verknüpft sind. Eine systematische Erklärung und Kontrolle der Strukturbildung ist nur sehr eingeschränkt möglich und es handelt sich meist um die Demonstration komplexer Einzelmethoden. Die zweite Gruppe der *Freeze Casting*-Verfahren kann als Gefrierguss oder *Freeze Forming* bezeichnet werden. Der Gefrierguss zielt auf die Herstellung endformnaher komplexer Bauteile ab. Die Festlegung der Probengeometrie und die Einstellung der Probenporosität stehen dabei im Vordergrund [Ara04, Bli09, Mor06, Mor07, Sof01, Sze07]. Die letzte Gruppe wird durch die gerichtete und einseitige Erstarrung charakterisiert, die eine gerichtete Strukturausbildung des Lösungs- oder Dispersionsmittels auslöst. Die definierte Einstellung der Porenstruktur oder die während der Erstarrung stattfindende Manipulation und Ordnung der gelösten oder dispergierten Fremdphase(n) ist das Ziel dieser *Gefrierstrukturierungs*-Verfahren. Eine weitere Unterteilung der gerichteten Erstarrungsprozesse erfolgt nach der Lösungs- oder Dispersionsmittelbasis. Die Basis kann dabei aus organischen Stoffen wie bspw. Camphen [Yoo08], aus Wasser [Fuk01] oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln (z. B. Wasser/1,4-Dioxan oder Wasser/1,2,3-Propantriol [Rah08]) bestehen. Im Falle des Wassers spricht man vom *Ice-Templating* [Dev07]. Die *Ice-Templating*-Verfahren spalten sich nach dem Zustand der zu strukturierenden Phase weiter auf. Die Phase kann dabei als Lösung (z. B. Alginatlösung [Zmo02]), als Suspension (z. B. Aluminiumoxid (Al₂O₃)-suspension [Fuk01]) oder als Gel (z. B. Agargel [Ton84]) vorliegen. Für die gerichtete Erstarrung von Gelen hat sich der Begriff *Freeze-Gelation* etabliert [Muk04]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezieht sich der verwendete Begriff Gefrierstrukturierung, wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, ausschließlich auf das *Ice-Templating* von keramischen Suspensionen. Bei diesen erhält man Keramikgerüste mit gerichteten, offenen und durchgehenden lamellaren Poren.

Innerhalb der letzten 30 Jahre hat sich, rasant und bis heute andauernd, die Gefrierstrukturierungsmethode herausgebildet. Erste Andeutungen einer Phasenreicherung durch die Erstarrung des Eises in Lösungen und Suspensionen erfolgten schon Anfang des 20.

Jahrhunderts [Bob08, Lot08]. Während der systematischen Untersuchung der gerichteten Erstarrung wässriger Suspensionen wurde ein Aufbrechen der ebenen Front beobachtet [Uhl64]. Das dabei festgestellte kontinuierliche Eiskristallwachstum in Form von Zellen mit gleichzeitiger Anreicherung der Partikel zwischen den Eiskristallen stellt bis heute die Basis der Strukturierung der *Ice-Templating* Prozesse dar. 1980 wurde ein Verfahren vorgestellt, welches durch die gerichtete Erstarrung von wässriger Kieselsäure Siliciumdioxid-Fasern oder Plättchen erzeugt [Mah80]. Zeitgleich wird auch die, später für die Gefrierstrukturierung typische, lamellare Porenstruktur während der gerichteten Erstarrung von Abwasserschlämmen festgestellt [Eze80]. Dabei fokussierte man sich auf die Entwässerung von Abwasserschlämmen durch die Feststoffanreicherung zwischen den Eiskristallen und dachte noch nicht daran diese Methode bewusst für die Gerüstherstellung zu verwenden. Die gezielte Herstellung von Agargerüsten erfolgte durch die Durchführung eines Gefrietrocknungsschrittes nach der gerichteten Erstarrung von wässrigen Agargelen [Ton84, Ton85]. Die erzeugten Agargerüste zeigten offene, gerichtete columnare Poren, welche sich später als typisch für die gerichtete Erstarrung von polymeren Lösungen oder Gelen erwiesen haben. Die Weiterentwicklung des Fachgebietes erfolgte für eine längere Zeit vor allem in der Strukturierung von Polymeren, wie z. B. Kollagensuspensionen [Sch00] oder in Fachbereichen außerhalb der Materialwissenschaft und Verfahrenstechnik, wie z. B. der Kryobiologie [Ish94]. Nachdem die Gefrierstrukturierung für die gezielte Erzeugung keramischer Gerüste mit einstellbarer Porosität [Fuk01] und als Methode zur Erzeugung bioinspirierter Komposite [Dev06a, Mun08] demonstriert wurde, haben die Aktivitäten zur Gefrierstrukturierung sehr stark zugenommen. Dabei ist man aktuell in der Lage, durch die Gefrierstrukturierung mehrere Strukturebenen einzustellen und damit hochfeste, zähe und steife Hochtemperatur Keramik-Keramik Verbundwerkstoffe nach dem Vorbild des Perlmutter herzustellen [Bou14a].

Die *Freeze-Casting* Methode hat sich zwischenzeitlich so weit entwickelt, dass sie sich in bestimmten Grenzen auf alle Materialarten anwenden lässt und somit ungeahnte Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Sie wurde bereits erfolgreich auf Polymere wie Agar [Ton84], Kollagen [Sch00], Alginat [Zmo02], Polyvinylalkohol (PVA1, $-\text{[CH}_2\text{-CHOH]-}$) [Zha05, Gut06], Chitosan und Gelatine [Meg10] sowie Zellulose [Fla14], auf Keramiken wie Al_2O_3 [Fuk01, Dev07], Siliciumnitrid [Fuk02], HAp [Dev06b], yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid [Han10], Zirkoniumdioxid-verstärktes Al_2O_3 [Pre12], Siliciumcarbid (SiC) [Nag13, Cza13] sowie Titandioxid [Por14], Gläsern wie Bioglas [Liu12] und sogar Metallen wie Titan [Chi08, Fif09]

angewandt. Darüber hinaus können durch die gleichzeitige Strukturierung mehrerer Phasen direkt poröse Keramik-Polymer- [Hun13] oder Polymer-Nanopartikel- [Zha05] Kompositgerüste hergestellt werden. Keramik-Metall- [Lau10, Roy10] oder Keramik-Polymer- [Mun08, Lau09a] Verbundwerkstoffe erhält man durch die nachträgliche Füllung der gefrierstrukturierten Keramikgerüste mit der gewünschten Zweitphase.

2.2 Phänomenologische Beschreibung der Gefrierstrukturierungsmethode

Das Herstellungsprinzip reiner Keramikgerüste durch die Gefrierstrukturierung kann durch vier Schritte vollständig beschrieben werden und ist in Abbildung 2.1 skizziert [Dev08, Weg10]:

(1) Im ersten Schritt wird eine Suspension der Keramikpartikel (gelb) auf Wasserbasis (hellblau) hergestellt. Dabei werden neben dem Dispersionsmittel Wasser und den zu suspendierenden Partikeln meist noch ein Dispersionshilfsmittel und ein Bindemittel im Wasser gelöst. Das Dispersionshilfsmittel wird zur Unterstützung des Aufbrechens weicher Agglomerate des Ausgangspulvers während der Suspensionsherstellung und für die anschließende Suspensionsstabilisierung durch die Vermeidung der erneuten Partikelagglomeration eingesetzt. Es kann eine Säure, Base oder ein Salz (elektrostatische Stabilisierung), ein ungeladenes wasserlösliches Polymer (sterische Stabilisierung) oder ein geladenes wasserlösliches Polymer (elektrosterische Stabilisierung) sein. Als Bindemittel wird meist ein wasserlösliches Polymer verwendet, welches die strukturierten Partikel im Grünling nach der Gefriertrocknung (Schritt 3) zusammenhält. Während der Suspensionsherstellung wird durch den eingesetzten Feststoffgehalt der Keramik der Wassergehalt bestimmt und damit die Porosität des finalen Gerüsts festgelegt.

(2) Die Suspension wird in eine Form gefüllt und von einer Seite, z. B. am Boden der Form, abgekühlt. Nach Unterschreiten der Erstarrungstemperatur setzt eine einseitige gerichtete Erstarrung des Wassers ein. Die entstehenden Eiskristalle (grau) wachsen mit einer metastabilen Erstarrungsmorphologie als lamellare Plättchen, welche mit ihrer kleinsten Abmessung (Plättchen- oder Lamellendicke) stets senkrecht zur Erstarrungsrichtung orientiert sind. Die Lamellen wachsen in der Regel über den Probenquerschnitt (Querschnittnormale parallel zur Erstarrungsrichtung) in mehreren Domänen. Innerhalb dieser Domänen stehen die einzelnen Lamellen parallel zueinander. Die Eiskristalle reichern die Keramikpartikel vor ihrer Phasengrenze, die sie von der flüssigen Suspension abgrenzt, an. Nach vollständiger Erstarrung

der Suspension erhält man einen strukturierten Körper aus gerichteten reinen Eislamellen, zwischen denen sich eine partikelreiche Phase gebildet hat. Die Geschwindigkeit, mit der die Eiskristalle wachsen, bestimmt deren Abmessungen. Durch die Geschwindigkeitskontrolle werden die Strukturgrößen des finalen Keramikgerüsts bestimmt.

(3) Das Eis wird aus dem erstarrten und strukturierten Körper schonend durch Gefriertrocknung entfernt. Hierfür wird der erstarrte Körper im gefrorenen Zustand in einen Gefriertrockner überführt und die Eisphase wird bei einem Druck kleiner 600 Pa, bei dem nur noch die feste und die gasförmige Phase existent sind, durch Temperaturerhöhung sublimiert. Es entsteht ein gefriergetrockneter, poröser Grünling, in dem durch die entfernte Opferphase Eis offene, gerichtete lamellare Poren zurück bleiben.

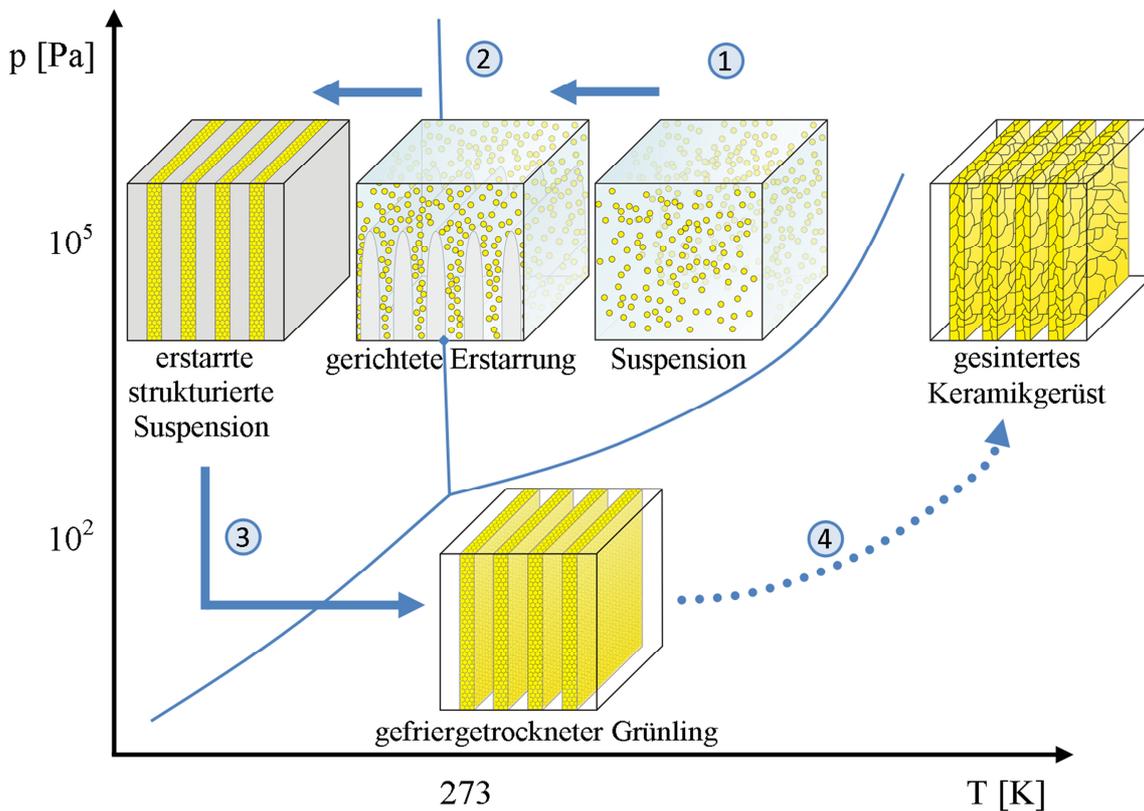


Abb. 2.1: Schematischer Ablauf der Gefrierstrukturierung mit seinen vier Teilprozessen im Phasendiagramm (angelehnt an [Dev08]): (1) Suspensionsherstellung, (2) gerichtete Erstarrung, (3) Gefriertrocknung und (4) Sintern.

(4) Im Grünling halten die Keramikpartikel nur durch das vorhandene Bindemittel zusammen. Das fertige Keramikgerüst erhält man durch das Sintern des Grünlings, bei der vom Material und der Partikelgröße abhängigen Sintertemperatur.

2.3 Voraussetzungen für die erfolgreiche Gefrierstrukturierung

Als Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Gefrierstrukturierung müssen drei notwendige Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden. Die keramische Suspension muss gerichtet erstarrt werden. Es muss sich eine instabile Erstarrungsmorphologie ausbilden, die sich während des gesamten Prozesses in gleicher Gestalt fortpflanzt. Und die Eiskristalle müssen anisotrop wachsen, um die Plättchen-/Lamellenform auszubilden.

Gerichtete Erstarrung

Die gerichtete Erstarrung der Suspensionen ist eine triviale Bedingung und wird durch den experimentellen Aufbau und Ablauf bestimmt. Für die Gefrierstrukturierung ist die einseitige Abkühlung eines Kühlfingers verbreitet und wird auch in dieser Arbeit verwendet. Hierbei sind die Frontgeschwindigkeit und die Temperaturgradienten miteinander verknüpft. Als alternative Methode kann auch das Bridgman-Verfahren (Zonenschmelzen) für die gerichtete Erstarrung verwendet werden. Hier sind die Temperaturgradienten und die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit in bestimmten Grenzen unabhängig voneinander einstellbar.

Metastabile Erstarrungsform

Die Eiskristalle wachsen während der Gefrierstrukturierung in Form von lamellaren Zellen. Für die gerichtete Erstarrung eines reinen Stoffes ist die ebene Front die stabile Erstarrungsform. Die instabile Erstarrungsform des Eises bleibt über den Erstarrungsvorgang erhalten. Sie ist daher die Grundlage der Strukturierung und kann als metastabile Erstarrungsmorphologie bezeichnet werden. Aus der Erstarrungstheorie ist bekannt, dass für das zelluläre Wachstum bei Kontrolle der Erstarrungsbedingungen die Zellen im Laufe des Erstarrungsvorgangs bestehen bleiben [Fle74]. Um die Bildung der Instabilität (Aufbrechen der ebenen Front) zu erklären, wurde in den 50iger Jahren aus der Gruppe um Chalmers das Konzept der konstitutionellen Unterkühlung eingeführt [Til53]. Dieses Konzept erklärt qualitativ unter welchen Bedingungen eine Instabilität entstehen kann. Sie liefert keine Aussage zur Form und Größe der Instabilität und vernachlässigt vollkommen den Einfluss der Oberflächenspannung. Unter bestimmten Vereinfachungen und Annahmen lässt sich die Wellenlänge der Ausgangsperturbation (Annahme einer Sinusgestalt) unter Verwendung des *marginal stability* Kriteriums berechnen [Mul64]. Der beobachtete Zellenabstand während der Gefrierstrukturierung ist aber wesentlich größer als die Ausgangsperturbation, die nach Mullins-Sekerka berechnet werden kann, da sie nur den Beginn der Instabilitätsbildung beschreibt. Die in diesem Abschnitt auf die Gefrierstrukturierung

übertragenen Mechanismen sind aus der Erstarrungstheorie hinlänglich bekannte Theorien [Fle74, Kur98]. In Abbildung 2.2 ist die Ausbildung der konstitutionellen Unterkühlung skizziert. Die Löslichkeit von Fremdstoffen, wie z. B. polymere Binde- und Dispersionshilfsmittel, ist im Wasser der Suspension hoch. Im Gegensatz dazu ist die Löslichkeit von Fremdstoffen im Festkörper Eis äußerst gering (Verteilungskoeffizienten k von 0,01 bis 0,001) und es sind nur sehr wenige Stoffe bekannt, die überhaupt in signifikanten Mengen im Eiskristall eingebaut werden können (z. B. NH_4F [Zar56]) [Mic66]. Folglich kommt es bei der gerichteten Erstarrung der Suspension zur Anreicherung der gelösten Stoffe vor der Phasengrenzfläche. Diese Konzentrationsüberhöhung Δc_0 vor der Phasengrenzfläche baut sich durch Diffusion bis auf das Ausgangsniveau c_0 ab (grüne Linie). Die Konzentration der gelösten Stoffe wird durch die unterschiedliche Löslichkeit in Schmelze und Festkörper und der Diffusion eine Funktion des Ortes. Da die Liquidustemperatur der Schmelze mit zunehmender Konzentration der gelösten Stoffe abnimmt (Raoult'sches Gesetz für die Lösung polymerer Festkörper im Wasser; Erstarrungstemperatur sinkt direkt proportional zur Stoffmenge der gelösten Stoffe), ist diese folglich auch eine Funktion des Ortes (schwarze Linie). Der Temperaturverlauf innerhalb der Probe (rote Linie) wird vom Experimentator vorgegeben und die Temperatur an der Phasengrenzfläche und die Liquidustemperatur an diesem Punkt sind gleich. Führt die Anreicherung der gelösten Stoffe vor der Phasengrenzfläche dazu, dass die Temperatur vor der Phasengrenzfläche unterhalb der Liquidustemperatur liegt, so ist dieser Bereich aufgrund seiner Zusammensetzung konstitutionell unterkühlt (schwarz schraffierter Bereich). Durch diese Unterkühlung erfährt eine Fluktuation, z. B. in Form einer Ausbuchtung der Phasengrenzfläche, eine Triebkraft weiter zu wachsen bis die Unterkühlung abgebaut wäre. Die ebene Phasengrenzfläche wird instabil. Die Größe der konstitutionellen Unterkühlung ist umso größer, je höher die Ausgangskonzentration c_0 bei gleichen Rahmenbedingungen (v , $\frac{dT}{dx}$ und k) ist. Die konstitutionelle Unterkühlung und damit die Instabilität kann durch folgende Veränderungen wieder verschwinden: (1) Man erhöht die Temperaturgradienten, sodass die neue Ist-Temperatur (gestrichelte rote Linie) oberhalb der Liquidustemperatur liegt. (2) Man erniedrigt die Frontgeschwindigkeit v soweit, dass die Konzentrationsüberhöhung Δc_0 deutlich geringer ausfällt. Dabei kann sie nun, durch die länger zur Verfügung stehende Zeit, stärker durch Diffusionsprozesse abgebaut werden. Hierdurch wird auch die Reichweite der Konzentrationsüberhöhung in die Schmelze, die durch die Diffusionslänge l_D angenähert werden kann, größer. Der Verlauf der Liquidustemperatur wird dadurch in der Summe flacher. (3) Man erhöht die Frontgeschwindigkeit so sehr, dass es zum

Einfangen der gelösten Stoffe im Festkörper (*solute trapping*) kommt und der Verteilungskoeffizient nahezu 1 wird. Hierdurch findet keine Aufkonzentration vor der Phasengrenze mehr statt.

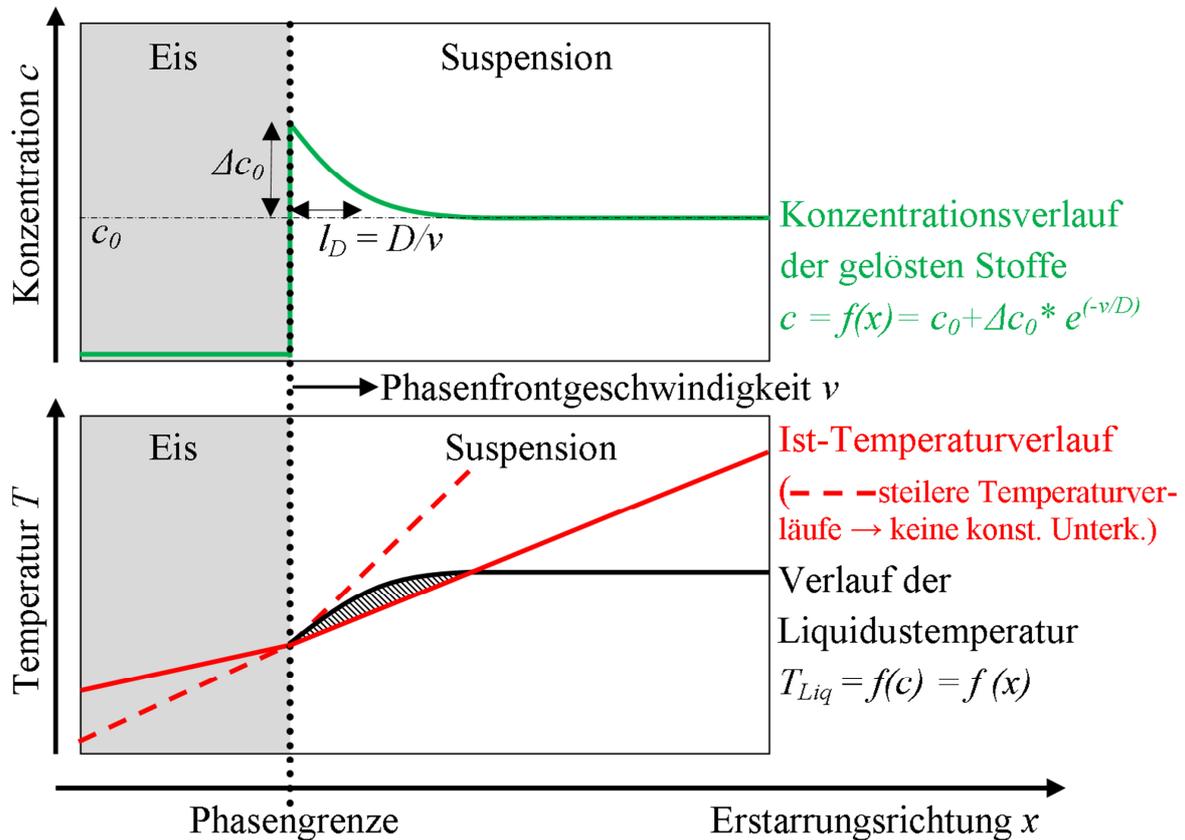


Abb. 2.2: Ausbildung einer konstitutionellen Unterkühlung vor der Phasengrenze im schwarz schraffierten Bereich. Die Aufkonzentration Δc_0 der Fremdstoffe vor der Phasengrenze durch die unterschiedliche Löslichkeit im Eis und der Suspension (Schmelze) und der Konzentrationsverlauf $c(x)$ vor der Phasengrenze sind in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten D und der Frontgeschwindigkeit v für den stationären Zustand angegeben.

Es ist auch bekannt, dass allein die Anwesenheit der Partikel in der Suspension durch die lokalen Unterschiede der Wärmeleitfähigkeiten von Wasser und Partikeln Instabilitäten auslösen können [Had04]. Des Weiteren konnte auch das Konzept der konstitutionellen Unterkühlung auf kolloidale Partikelsysteme übertragen werden [Pep06, Pep07, Pep08]. Hierbei hängt die Herabsetzung der Erstarrungstemperatur vom Partikelgehalt und der Partikelgröße ab (→2.4.1). Es ist dabei festzuhalten, dass die Gefrierpunktniedrigung für die kolloiden Partikel erst bei hohen Partikelgehalten (größer 50 Vol-%) signifikant wird. Die Partikel können zusätzlich das Diffusionsfeld der (gelösten) Fremdstoffe stören, wenn sie in Reichweite der Aufkonzentration

(innerhalb von l_D) als Diffusionsbarriere wirken und so zur zusätzlichen Fremdstoffanreicherung zwischen Partikel und Phasengrenze führen. Durch diesen Einfluss auf die Ausgestaltung der Konzentrationsverteilung können die Partikel auch die konstitutionelle Unterkühlung durch die gelösten Stoffe beeinflussen [Sek91].

Anisotropes Eiskristallwachstum

Die konstitutionelle Unterkühlung, sei sie nun durch die gelösten Fremdstoffe oder die suspendierten Partikel ausgelöst, erklärt die Ausbildung einer instabilen Erstarrungsform. Mit zunehmender Unterkühlung/Übersättigung erwartet man das Aufbrechen der ebenen Front, die zelluläre Erstarrung, eventuell den Übergang in zelluläre Dendriten und die dendritische Erstarrung. Stoffe, die sich durch isotrope Wachstumsvorgänge auszeichnen, bilden während der zellulären Erstarrung meist columnare (säulenartige) Strukturen aus. Für die Erstarrung des Wassers während der Gefrierstrukturierung wird das Wachstum der Zellen in ausgeprägten Lamellen festgestellt. Es muss folglich eine starke Anisotropie im Wachstum vorliegen.

Unter den Anwendern der Gefrierstrukturierungsmethode dominierte lange Zeit die Vorstellung, dass sich die Lamellen durch die Ausrichtung der hexagonalen Eiskristalle mit ihrer c-Achse senkrecht zur Erstarrungsrichtung ausbilden [Dev07, Dev08, Dev09b, Weg12]. Dabei wird die Form der einzelnen Lamelle als Platte dadurch plausibel erklärt, dass die Eiskristalle in ihren a-Richtungen etwa 100 bis 1000 [Dev07, Dev08, Weg12] mal schneller wachsen als in der c-Richtung. Allerdings wurde durch Röntgendiffraktometrie an gefrierstrukturierten Zirkoniumdioxid eine Vorzugsorientierung der Eiskristalle mit ihrer c-Achse parallel zur Erstarrungsrichtung festgestellt [Dev11a]. Seit dieser Feststellung geht die Arbeitsgruppe Deville davon aus, dass für die allgemeine Gefrierstrukturierung die c-Achse stets parallel zur Erstarrungsrichtung und damit in Richtung des Temperaturgradienten orientiert ist [Dev13a]. Für diesen Befund ist es schwierig sich die Ausbildung der Platten zu veranschaulichen, da stets nur zwei parallele Paare der insgesamt sechs kristallographisch gleichwertigen $\langle 11\text{-}20 \rangle$ (bzw. $\langle 10\text{-}10 \rangle$) Richtungen eine ausgeprägte Wachstumsbevorzugung zeigen müssen. Für diesen Widerspruch werden von Deville et al. keine weiteren Erklärungen vorgestellt.

Die Ausbildung bestimmter Wachstumsrichtungen und Wachstumsformen hängt wesentlich vom Wachstumsmechanismus ab. Mit steigender Triebkraft (Unterkühlung, Übersättigung) werden verschiedene Phasen durchlaufen [Sch56]. Die makroskopisch beobachtbaren Kristallformen sind aber keine statischen Gleichgewichtsformen, sondern immer Wachstumsformen, das heißt fixierte Stadien des Wachstumsprozesses. Bei sehr geringer Triebkraft findet das Wachstum

langsam über Defekte, wie z. B. Schraubenversetzungen, statt. Dieses atomar glatte Wachstum bleibt auch bei weiterer Triebkrafteerhöhung erhalten, wobei durch das Überschreiten der Flächenkeimbildungstriebkraft nun zusätzlich schnelleres 2-D Schichtwachstum stattfindet. Steigt die Übersättigung/Unterkühlung weiter an, so findet der Übergang vom atomar glatten zum atomar rauem Wachstum statt. Für das atomar raue Wachstum bei hoher Triebkraft sind hinreichend viele Wachstumsstellen aktiv und die sich ausbildende Morphologie wird zunehmend durch die Kinetik bestimmt. Mit der Kinetik ist die Abfuhr von Wärme, der An- und Abtransport von Teilchen (diffusiv oder konvektiv) und das Auffüllen der kristallographischen Ebenen (dichtest gepackte Ebenen werden langsamer aufgefüllt) gemeint. Für das atomar raue Wachstum findet oft Zell- oder Dendritenbildung (diffusionsbestimmt) statt. Das Eiskristallwachstum während der Gefrierstrukturierung wird zwischen atomar glatten und rauem Wachstum stattfinden. Wenn es sich um dendritisches Wachstum handelt, so ist im hexagonalen System meist die Normale der drittdichtest gepacktesten Ebene die bevorzugte Dendritenrichtung $\langle 10\text{-}10 \rangle$ [Sch56]. Für das Wachstum von Eis aus der unterkühlten Schmelze (Wasser) wird experimentell eine deutlich höhere Geschwindigkeit in den a-Richtungen als in der c-Richtung festgestellt [Mac68, Hob74]. Dabei hat die Unterkühlung und die Anwesenheit von Fremdstoffen einen großen Einfluss auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten von a- und c-Richtung (von 30:1 bis 3:1). Diese Grundlagenuntersuchungen finden bei hohen gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeiten (1000 bis 40000 $\mu\text{m/s}$) statt. Diese liegen bis zu mehreren Größenordnungen über den Geschwindigkeiten, die bei der Gefrierstrukturierung auftreten und verwendet werden. Für die gerichtete Erstarrung von Wasser mit gelösten Fremdstoffen (Salze wie KCl) zeigen sich die $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Richtungen als dominant und es wurde auch festgestellt, dass für diese Richtungen die Wachstumsunterkühlung am geringsten ausfällt [Nag97]. Molekulardynamische Simulationen unterstreichen dieses Ergebnis und zeigen, dass die Prismenflächen (10-10) und (11-20) bei gegebener Unterkühlung bereits atomar rau und damit schneller wachsen als die Basalfläche (0001), welche noch atomar glatt Schicht für Schicht durch 2-D Flächenkeimbildung wächst [Nad96, Nad05, Roz12]. Eine Vielzahl an Untersuchungen zur Vorzugsorientierung der c-Achse für die Erstarrung von Süßwasserseen zeigt, dass hier die c-Achse bei vorhandenen Impfkristallen (heterogene Keimbildung) senkrecht zur Erstarrungsrichtung und ohne Impfkristalle parallel zur Erstarrungsrichtung orientiert ist [Mül09]. Obwohl für das Eiskristallwachstum die absolute Mehrzahl der Studien eine schnellere a-Richtung feststellt und auch die Zellbildung überwiegend in a-Richtung beobachtet wird,

werden für die gerichtete Erstarrung konstitutionell (0,2 M: Salze, Basen, organische Lösungsmittel) unterkühlten Wassers zwei Familien von Zellen sowohl in a-Richtung als auch in c-Richtung festgestellt [Har63].

Abschließend muss man festhalten, dass auf der Grundlage der bisher bekannten Studien keine eindeutige Vorhersage der Eiskristallausrichtung während der Gefrierstrukturierung möglich ist.

2.4 Prozesskontrolle: Einflüsse auf Struktur und Eigenschaften

2.4.1 Einfluss des Feststoffgehaltes und der Partikel auf die Gefrierstrukturierung

Die Partikel und Partikelsysteme können unterschiedlichste Auswirkungen auf die Gefrierstrukturierung haben. Insbesondere können sie diese verhindern oder gar erst ermöglichen. Die Ausgestaltung der Partikeleinflüsse hängt dabei stark vom Material und der Größe der Partikel und den Prozessbedingungen ab. Die Wechselwirkungen von Partikeln mit einer bewegten Erstarrungsfront waren und sind Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, aus denen zufriedenstellende Theorien hervorgegangen sind [Uhl64, Bol71, Ome81a, b, Kör85, Sek91, Ast93, Ish94, Zha05, Pep06]. Die Materialkombination aus Partikel und Dispersionsmittel legt fest, ob es nach einem thermodynamischen Kriterium zum Einfangen oder zur Abstoßung der Partikel durch das erstarrende Dispersionsmittel kommen kann [Uhl64, Ast93]. Eine Triebkraft für die Abstoßung der Partikel von der erstarrenden Front existiert, wenn die neu zu schaffende Grenzflächenenergie zwischen Partikel und festem Dispersionsmittel σ_{PS} (Eis) größer ist als die Summe der Grenzflächenenergien zwischen Partikel und flüssigem Dispersionsmittel σ_{PL} (Wasser) und zwischen festem und flüssigem Dispersionsmittel σ_{SL} (Bedingung für die Partikeladsorption an die Erstarrungsfront des Dispersionsmittels und Ersetzung der Grenzfläche flüssig-fest durch die Grenzfläche Partikel-fest) (Gleichung 1).

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - (\sigma_{PL} + \sigma_{SL}) \quad (1)$$

Wobei $\Delta\sigma_0 < 0$ für den Partikeleinfang und $\Delta\sigma_0 > 0$ für die Partikelabstoßung ist. Die Partikel werden dabei nicht direkt von der Erstarrungsfront abgestoßen, sondern indirekt über einen Flüssigkeitsfilm der Dicke h zwischen Partikel und Front auf Abstand gehalten (Abb. 2.3).

Strömungswiderstandes ist es Uhlmann, Chalmers und Jackson gelungen ein Model für die kritische Geschwindigkeit des Partikeleinfangs durch eine ebene Erstarrungsfront zu entwickeln [Uhl64]. Für feste Partikel von 4 μm Durchmesser in Wasser haben sie eine kritische Geschwindigkeit von 200 $\mu\text{m/s}$ ermittelt. Sie weisen aber darauf hin, dass dieser Wert etwas zu groß ist, da der Diffusionskoeffizient für die flüssige Phase in den Grenzspalt nicht bekannt ist und mit der Annahme des Bulkdiffusionskoeffizienten mit Sicherheit überschätzt wurde.

Körper et al. zeigen eine einfachere Darstellung der kritischen Geschwindigkeit, bei dem der Strömungswiderstand und die abstoßende Kraft F_{abs} gleichgesetzt werden (Kör85, Gleichung 3). Aus dieser lässt sich die direkte Proportionalität der kritischen Geschwindigkeit zum reziproken Partikelradius ablesen. Dabei ist der Exponent n ein experimentell zu bestimmender Faktor mit Werten von 1 bis 5 und a_0 der mittlere zwischenmolekulare Abstand im Film.

$$v_{krit} = \frac{\Delta\sigma_0 \cdot h}{3\eta \cdot R} \cdot \left(\frac{a_0}{h}\right)^n \quad (3)$$

Der Ansatz in Gleichung 3 wurde auf die Gefrierstrukturierung, teilweise mit leichter Abwandlung und Erweiterung [Weg10], übertragen. Hierbei wurde der Exponent n gleich Eins gesetzt [Zha05, Dev08, Weg10]. Als Abschätzung für die kritische Geschwindigkeit des Partikeleinfangs ergeben sich für HAp-Partikel mit 4 μm Durchmesser 13000 $\mu\text{m/s}$ [Weg10] und für Festkörperpartikel mit 200 nm Durchmesser 100000-1000000 $\mu\text{m/s}$ [Dev08]. Die Aussagekraft dieser Größen auf die Gefrierstrukturierung sollte aber sehr kritisch bewertet werden, da die Vereinfachungen für diese Abschätzungen sehr grob gewählt sind (z. B. $n = 1$, $\Delta\sigma_0$ sehr schwer bestimmbar, Abschätzung von a_0), für Submikrometerpartikel der Strömungswiderstand nur eine untergeordnete Rolle spielt und daraus hauptsächlich basierende Ableitungen der kritischen Geschwindigkeit inhärente Schwächen aufweisen und Gleichung 3 streng genommen nur die Wechselwirkung eines Partikels mit einer ebenen Front beschreibt. Bei der Gefrierstrukturierung liegt aber ein konzentriertes Viel-Partikelsystem vor und die Erstarrungsfront ist zellulär. Für den Partikeleinfang bei zellulärer oder dendritischer Erstarrung existieren bisher keine quantitativen Erklärungsmodelle [Ast93]. Das indirekte Abstoßen eines Partikels von der Erstarrungsfront und die Wechselwirkungen des abgestoßenen Partikels mit anderen Partikeln in der Suspension (Aufprallen auf diese und ebenfalls indirekte Abstoßung untereinander) sollen zur Aufkonzentration der Partikel vor der Front führen [Uhl64]. Dies wurde experimentell durch Röntgentomographie bestätigt [Dev09b, Las12b, Del14]. In Kombination

mit der zellulären Erstarrung ergibt sich die Strukturierung. Die Aufkonzentration der Partikel in die Zwischenräume der Eiskristalllamellen ist aber begrenzt. Im Viel-Partikelsystem bildet sich zwischen den Partikeln ein osmotischer Druck π_{osm} aus, der abhängig vom Partikelradius mit zunehmendem Partikelgehalt der Suspension φ bis zu einem Maximalwert bei maximal möglicher Partikelpackung ansteigt [Sha06]. Aus der Triebkraft, die den Film zwischen Partikel und Front aufrecht hält und den Flüssigkeitsstrom in den Spalt hervorruft, kann ein abstoßender Druck π_{Abs} abgeleitet werden. Ab einer Aufkonzentration der Partikel zu einem Feststoffgehalt φ_{max} übersteigt der osmotische Druck den abstoßenden Druck und es kommt, unabhängig von der Frontgeschwindigkeit, zum plötzlichen Zusammenbruch des trennenden Films (Abb. 2.3). Mit Erreichen dieses Zustandes werden die Partikel von der Phasengrenze eingefangen. Dieses Abbruchkriterium soll für die Gefrierstrukturierung bei Annahme monodisperser sphärischer Partikel theoretisch für einen Feststoffgehalt von 55 bis 63 Vol-% erreicht werden [Sha06, Dev11b]. Das Viel-Partikelsystem einer Suspension kann bei hohem Feststoffgehalt Einfluss auf die Erstarrungsform ausüben. Es wird beobachtet, dass die ebene Front aufbrechen kann [Uhl64]. Es kann dabei für bestimmte Systeme ein Einfluss des Feststoffgehaltes auf die minimale Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_{min} festgestellt werden, bei der ein Übergang der ebenen zur zellulären Front erfolgt [Was11] (\rightarrow 2.4.2). Es wird ferner auch festgestellt, dass die Anwesenheit der Partikel eine zelluläre Erstarrung stabilisiert, die unter den gegebenen Bedingungen (Grad der Unterkühlung/Übersättigung, $v, \frac{dT}{dx}$) dendritisch erfolgen würde [Sek91]. Der Feststoffgehalt der Partikel in der Suspension bestimmt auch die Endporosität der gefrierstrukturierten Gerüste und die physikalischen Eigenschaften (\rightarrow AnhangA) des Systems. Damit beeinflusst er die Möglichkeiten der Prozesskontrolle und nimmt Einfluss auf die Erstarrungsfunktion (\rightarrow 3.1, 5.2). Konzentrierte Hartkugelsuspensionen können eine Erniedrigung der Erstarrungstemperatur des Wassers in der Suspension hervorrufen. Der Feststoffgehalt und insbesondere die Partikelgröße haben dabei den größten Einfluss auf die Absenkung der Erstarrungstemperatur $T_{Ers}(\varphi, R)$ [Pep06, Pep07] (Gleichung 4).

$$T_{Ers}(\varphi, R) = T_0 \left(1 + \varphi \cdot z(\varphi) \cdot \frac{k_B \cdot T_0}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho \cdot H} \right)^{-1} \quad (4)$$

Mit der Erstarrungstemperatur des Wassers T_0 , des dimensionslosen Kompressibilitätsfaktors $z(\varphi)$ [Pep06], der Boltzmann-Konstante k_B , der Dichte des Wassers ρ und der

Erstarrungsenthalpie des Wassers H . Dies ist auch die Ursache für die Entstehung der konstitutionellen Unterkühlung durch die alleinige Anwesenheit von Partikeln während der gerichteten Erstarrung. Für eine Partikelkonzentration von 61 Vol-% (nahe an φ_{max}) ergibt sich eine Temperaturniedrigung von 3,03 K für Partikel mit 4 nm Durchmesser und nur 0,000013 K für Partikel mit 400 nm Durchmesser. Es ist folglich davon auszugehen, dass nur hinreichend kleine Partikelsuspensionen (deutlich kleiner als 100 nm) in der Lage sein sollten eine konstitutionelle Unterkühlung (wie in 2.3 beschrieben) alleine zu verursachen.

Die Partikelgröße limitiert auch die kleinsten erzielbaren Strukturen, da die kleinsten Abmessungen der keramikreichen Phase während der Gefrierstrukturierung nicht kleiner als die Ausgangspartikelgröße werden können. Partikel, die klein im Verhältnis zur wachsenden Dendritenspitze sind, können zur Dendritenspitzenverzweigung führen [Sek91]. Die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Partikelsuspension hängt von der Dichtedifferenz zwischen Partikel und Dispersionsmittel, dem Partikelradius und der Viskosität der Suspension ab [Weg10]. Für Suspensionen mit Partikeln kleiner 10 μm und Dichten kleiner 4 g/cm^3 spielt die Sedimentation im Zeitfenster der Gefrierstrukturierung (etwa 1 h) keine Rolle. Für große und schwere Partikelsysteme muss sie aber berücksichtigt werden, um keine inhomogenen Feststoffverteilungen im Gerüst zu erhalten.

2.4.2 Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit

Die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_F ist eine wichtige Prozessgröße der Gefrierstrukturierung. Sie bestimmt maßgeblich die einstellbare Ausprägung der Strukturgrößen in den Gerüsten und stellt den globalen Fortschritt der Erstarrung dar. Das nutzbare Prozessfenster einer erfolgreichen Strukturierung ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt und wird von einer minimalen (v_{min}) und kritischen (v_{krit}) Geschwindigkeit eingeschränkt. Ab einer minimalen Geschwindigkeit wird die ebene Front instabil und zeigt das lamellare Wachstum (\rightarrow 2.3, konst. Unter.). Unterhalb dieser würde die ebene Front die Suspension stabil durcherstarren und dabei die Partikel vor sich anreichern, bis das Abbruchkriterium (φ_{max}) erreicht ist. Es erfolgt hierbei keine Strukturierung. Die Abschätzung der v_{min} ist prinzipiell durch die Bedingung der konstitutionellen Unterkühlung möglich, scheitert aber meist an der unvollkommenen Kenntnis aller nötigen Einflussgrößen ($v_F, \frac{dT}{dx}, D, k, c_o$). Experimentell wurde für die gerichtete Erstarrung wässriger Suspensionen

verschiedener Feststoffe mit Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu mehreren 100 Mikrometern ein Aufbrechen der ebenen Front bei etwa 20 $\mu\text{m/s}$ beobachtet [Uhl64]. Nähere Angaben zum Temperaturgradienten oder Feststoffgehalt wurden aber nicht gegeben. Auch während der gerichteten Erstarrung von roten Blutkörperchen in einer physiologischen Kochsalzlösung konnte ab 4 $\mu\text{m/s}$ bei einem Temperaturgradienten von 19600 K/m ein Aufbrechen der ebenen Front festgestellt werden [Ish80]. Der Übergang einer ebenen Front in eine lamellare Erstarrung wurde für Al_2O_3 Suspensionen mit 0,8 μm Partikeldurchmesser für Frontgeschwindigkeiten von 0,05 $\mu\text{m/s}$ bei 30 Vol-% bis 0,35 $\mu\text{m/s}$ bei 5 Vol-% Feststoffgehalt festgestellt [Was11]. Diese Versuche sind direkt an einem Gefrierstrukturierungssystem mit Binde- und Dispersionsmittel durchgeführt worden und sollten für die Abschätzung und Einordnung von v_{min} bei der Gefrierstrukturierung mit Submikrometerpartikeln herangezogen werden. Die festgestellte direkte Abhängigkeit der Abnahme von v_{min} mit der Zunahme des Feststoffgehaltes sollte dabei kritisch unter dem Gesichtspunkt der mit dem Feststoffgehalt proportionalen Zunahme an gelösten Binde- und Dispersionsmitteln (\rightarrow 2.3, konst. Unterk.) betrachtet werden. Für die Ausbildung der Lamellenstruktur kann mit Zunahme der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit eine Abnahme der Strukturgröße festgestellt werden. Diese ist dabei als Wiederholungsabstand zweier Zellen/Lamellen definiert (Abb. 2.4). Aus der allgemeinen Erstarrungstheorie ist bekannt, dass für die Erstarrung mit zellulärer Morphologie die Zellabstände mit zunehmender Frontgeschwindigkeit abnehmen [Fle74]. Im Verlauf von Erstarrungsvorgängen findet immer ein Wechselspiel aus der Umverteilung von Teilchen (Löslichkeitsunterschiede zwischen Festkörper und Schmelze) und/oder Wärme (Phasenumwandlungsenthalpie) mit der Ausbildung und Minimierung neuer Phasengrenzen statt. Da die Diffusion und die Wärmeleitung räumlich-zeitlich abhängige Vorgänge sind, werden mit Verkürzung der Erstarrungszeiten in der Regel auch Verkleinerungen in der Strukturausbildung festgestellt. Für die Gefrierstrukturierung hat sich gezeigt, dass sich die experimentellen Wertepaare am besten durch eine Potenzfunktion annähern lassen, bei der die Abnahme der Strukturgröße s proportional zur Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_F^{-n} erfolgt. Für die direkte optische Messung der v_F und die Korrelation mit der Strukturgröße im ungesinterten Zustand an Al_2O_3 Suspensionen mit 800 nm Partikeldurchmesser wurden für den Exponenten n Werte von 0,8 bis 1,3 ermittelt [Was11]. An gesinterten Gerüsten und nur durch die indirekte Abschätzung einer abschnittsbezogenen v_F wurden für Al_2O_3 ein Exponent von 1 bei einer Partikelgröße von 400 nm und 0,67 bei einer Partikelgröße von 100 nm [Dev07] und an SiC ein Exponent von 0,85

bei einer Partikelgröße von 500 nm [Nag13] festgestellt. Die Steuerung der Abkühlung erfolgt bisher entweder durch die Abkühlung des Kühlfingers auf eine feste konstante Temperatur [Fuk01] oder durch das Anlegen einer linearen Abkühlfunktion an den Kühlfinger [Dev06b, Dev07, Was09a, Weg10]. Für die konstante Kühlfingertemperatur findet ein Abfall der Frontgeschwindigkeit proportional mit $\frac{1}{\sqrt{t}}$ statt (\rightarrow 4.1.2) und folglich verbreitert sich auch die Strukturgröße mit der Zeit über die Probenhöhe. Bei der Anwendung linearer Abkühlfunktionen konnte über die Erstarrungszeit und damit über die Probenhöhe eine leichte Abnahme der Frontgeschwindigkeit festgestellt werden. Die gleichzeitige Ermittlung der Strukturgröße zeichnete dabei auch einen leichten Anstieg über die Probenhöhe ab [Dev09b, Pre12, Del13]. Für die Gefrierstrukturierung von Silicasuspensionen wird für sehr langsame v_F bei Absenkung von 3,5 $\mu\text{m/s}$ auf 2,5 $\mu\text{m/s}$ eine Zunahme der Zellen/Lamellenverkipfung im Bezug zum Temperaturgradienten (Erstarrungsrichtung) von anfänglich 1° auf 5° beobachtet [Dev13a]. Eine gewünschte Erhöhung von v_F für die Verringerung der Strukturgröße stößt bei der Umsetzung schnell an ein technisches und physikalisches Limit (\rightarrow 5.2), welches in der Regel unter v_{krit} liegt. Systematische Studien an HAp [Dev06b] und Al_2O_3 [Dev07] zeigen, dass sich die Strukturgröße von wenigen Mikrometern bis zu mehreren 100 Mikrometern einstellen lässt. Nach Überschreitung der kritischen Geschwindigkeit (\rightarrow 2.4.1) werden die Partikel von der Front ohne Umverteilung eingefangen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass neben dem Partikeleinfang aus Abschnitt 2.4.1 theoretisch auch eine kritische Geschwindigkeit existieren muss, bei der die konstitutionelle Unterkühlung (\rightarrow 2.3) wieder verschwindet. Bisher wurde für die Gefrierstrukturierung noch nicht beobachtet, dass eine lamellare Front bei hoher Geschwindigkeit wieder verschwindet und eine ebene Front bildet. Einige Gruppen beschreiben eine dichte Schicht an der Unterseite gesinterter gefrierstrukturierter Körper [Dev06b, Dev07, Dev08, Weg10]. Dies ist der erste erstarrte Bereich im direkten Kontakt zum Kühlfinger, welcher unabhängig von der Kühlvorgabe mit sehr hoher v_F erstarrt [Dev09a]. Die dichte Schicht wird von den Autoren als Zeichen einer anfänglich ebenen Erstarrungsfront mit Partikeleinfang bei einer v_F größer v_{krit} interpretiert. Waschkies et al. konnten aber zeigen, dass auch bei rascher Erstarrung von 20 vol-%igen Al_2O_3 Suspensionen mit 0,8 μm Durchmesser die lamellare Struktur durchgängig auftritt und kein Partikeleinfang stattfindet [Was11]. Durch das Schockfrieren werden abgeschätzte v_F von etwa 700 $\mu\text{m/s}$ erreicht. Waschkies et al. vermuten, dass es sich bei den beobachteten dichten Schichten der anderen Gruppen um Sinterartefakte

handelt, da die Proben nur im gesinterten Zustand untersucht wurden und im Anfangsbereich durch die hohe v_F sehr kleine und damit sehr sinteraktive Strukturgrößen ($< 3 \mu\text{m}$) entstehen.

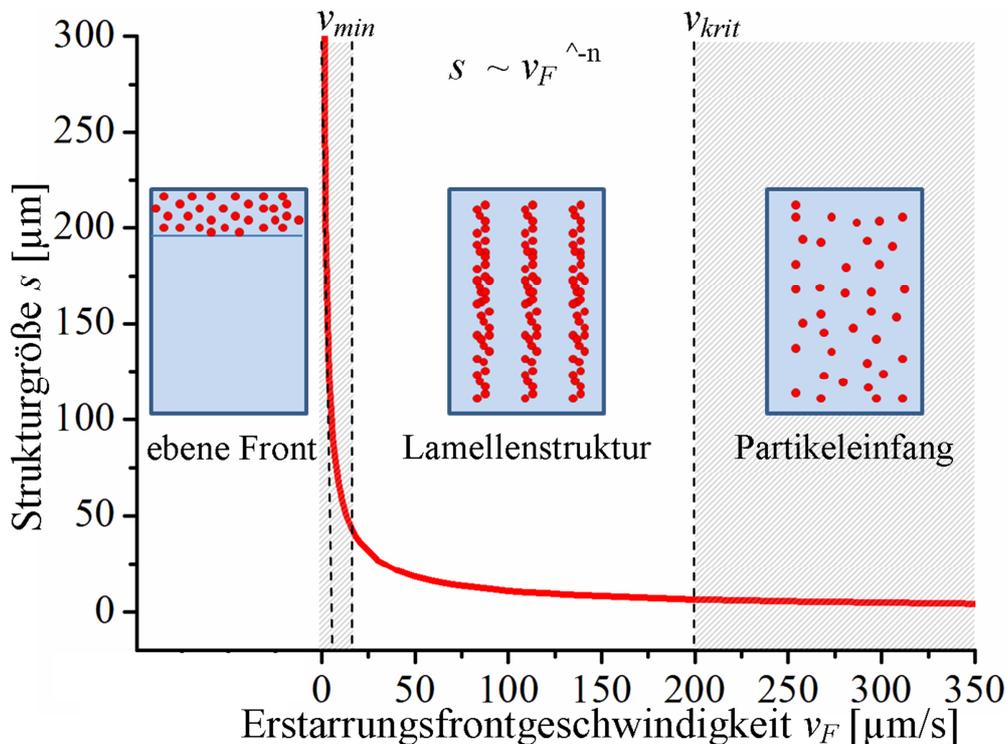


Abb. 2.4: Einfluss der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit auf die Strukturausbildung bei der Gefrierstrukturierung. Die minimale und kritische Geschwindigkeit sind nicht als absolute Werte, sondern schematisch aufzufassen.

2.4.3 Weitere Einflussfaktoren

Die wesentliche Festlegung der Struktur erfolgt in erster Näherung durch die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und den Feststoffgehalt der Suspension. An dieser Stelle sollen nur erste Hinweise und eine kurze Einordnung weiterer Möglichkeiten der Strukturkontrolle vorgestellt werden. Dabei werden bewusst nur Methoden adressiert, die sich vom System der Gefrierstrukturierung wasserbasierender Keramik-Suspensionen nicht allzu weit entfernen. Die Methoden können in die Manipulation äußerer und innerer Faktoren eingeordnet werden. Die äußeren Faktoren stellen einen Eingriff in das System von außen dar. Dabei kommt es neben der eigentlichen Gefrierstrukturierung zur Anwendung elektrischer [Tan10] oder magnetischer [Por12] Felder, einer überlagerten elektrophoretischen Abscheidung [Pre12], einer Modifizierung der Abkühlbedingung durch Strömung der Suspension [Bou14b] oder der

Strukturierung des Kühlfingers [Dev06b]. Bei der gerichteten Erstarrung unter Strömung der Suspension, auch *freezing under flow* genannt, kommt es zur Gleichrichtung aller Lamellen innerhalb einer großen Domäne [Bou14b]. Bei genauer Analyse des Prozesses kann man feststellen, dass durch die Strömung der Suspension eine zweiseitige Kühlung im System vorliegt, welche die Lamellenorientierung in zwei Richtungen begünstigt. Dass eine Strukturierung des Kühlfingers einen Einfluss auf die Lamellenausrichtung nehmen kann, ist vielfach demonstriert [Dev06b, Mun08, Mun09, Tes11]. Die Reproduzierbarkeit dieser Methoden ist jedoch nicht bestätigt und die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Kühlfingers (lineare Rillenstrukturen/Rauheit, strukturierte Eistemplat-Vorform [Mun09]) und der Ausrichtung der Lamellen ist dabei nicht verstanden. Ob es sich bei der Wirkung der strukturierten Kühlfinger um eine bevorzugte Keimbildung handelt, konnte nicht geklärt werden [Tes11]. Es ist dabei insbesondere widersprüchlich, dass ein Einfluss des strukturierten Kühlfingers beobachtet wird und gleichzeitig berichtet wird, dass im Kontakt zum Kühlfinger durch hohe anfängliche v_F eine ebene Front wächst und alle Partikel in einer dichten Schicht einfängt [Mun09]. Die inneren Faktoren stellen einen direkten Eingriff in das System dar und werden durch die Zugabe von wasserlöslichen Additiven ausgelöst. Es sei hierbei angemerkt, dass schon inhärent im System vorhandene Dispersionshilfsmittel- und Bindemittel dieselben Eigenschaften besitzen und Wirkmechanismen auslösen können, wie die zugesetzten Additive. Die Additive können die Strukturgrößen der Gerüste leicht verändern (untergeordneter Einfluss im Vergleich zu v_F und φ) und haben einen großen Einfluss auf die Mikrorauheit der Lamellen und die Ausbildung von Brücken zwischen den Lamellen [Mun09, Por14]. Die Wirkung der Additive kann auf die Beeinflussung der Suspensionsstabilität [Pek14, Del14], der Viskosität der Suspension [Mun09, Por14, Pek14], des Grades der konstitutionellen Unterkühlung [Mun08, Mun09, Pek10, Del14, Pek14, Por14] und der Eiskristallwachstumsmorphologie [Dev11a, Dev12] zurückgeführt werden. Oftmals bewirken die Additive gleichzeitig mehrere Veränderungen innerhalb der Suspension, bei denen sich auch entgegengesetzte Wirkmechanismen überlagern können. Die Viskosität kann durch stark gelbildende Stoffe, wie z. B. Gelatine [Mun09] oder durch wasserlösliche Polymere mit großem Molekulargewicht, wie z. B. Polyethylenglycol [Pek14, Por14] eingestellt werden. Die Viskosität wirkt auf den Partikeleinfang (\rightarrow 2.4.1) durch die erstarrenden Eiskristalle und kann daher durch ihre Erhöhung die Brückendichte (Überbrückung der keramikreichen Phasen, die sonst durch die Eislamelle und später durch die lamellare Pore getrennt wären) zwischen den Lamellen durch lokales Einfangen von Partikeln innerhalb der

Eislamellen erhöhen. Wenn die Brückendichte steigt und kontinuierlicher wird, ändert sich teilweise die Gerüststruktur im Querschnitt von lamellar in zellulär [Mun09]. Dieser Übergang kann auch durch eine Vergrößerung der Mikro-Rauheit auf den Lamellen ausgelöst werden. Dabei scheint die Rauheit mit zunehmender Vergrößerung des Grades der konstitutionellen Unterkühlung zuzunehmen. Der Grad der konstitutionellen Unterkühlung kann durch Abnahme der Diffusivität (Stokes-Einstein – Änderung der Größe der Polymere [Pek14]) und der Zunahme der Konzentration der gelösten Stoffe [Mun09, Pek10, Por14] erhöht werden. Durch diese Triebkraft können sich, ähnlich wie bei der Zunahme der v_F , die Strukturgrößen leicht verkleinern oder ein Übergang der Erstarrungsform von glatten Zellen zu Zellen mit Ansätzen von Sekundärästen erfolgen [Mun09, Por14]. Dabei kommt es im Einzelfall immer auf die Art des Stoffes (Salz, Säure, Base, organisches Lösungsmittel, Polymer), seiner Diffusivität (Größe), seiner Ausgangskonzentration und Löslichkeit im Eis (k) und seiner Einflussnahme auf die Erstarrungstemperaturabsenkung (kolligative Eigenschaft oder bei ausgeprägten Wechselwirkungen des gelösten Stoffes mit Wasser Kenntnis des Phasendiagramm notwendig) an. Für besondere Additive kann eine drastische Änderung der Eiskristallmorphologie eintreten. Hierbei sollen bspw. bestimmte Zirkoniumacetatkomplexe selektiv an die wachsenden Eiskristalle binden und ein facettiertes Wachstum auslösen [Dev11a, Dev12]. Durch die veränderte Wachstumskinetik können sich statt lamellarer Eiskristalle hexagonale Säulen von Eiskristallen ausbilden, die ihre c-Achse perfekt parallel zur Erstarrungsrichtung anordnen [Dev11a, Dev12]. Die Mikro-Rauheit auf den Keramiklamellen kann neben dem lokalen Partikeleinfang und einer erhöhten Instabilität auf den Zellen auch durch eine mehrphasige Erstarrung ausgelöst werden [Mun09, Por14]. Lösungen von 1,2,3-Propantriol [Rah08], 1,4-Dioxan [Rah08], Natriumchlorid [Mun09], 2-Propanol [Por14] oder 2-Methyl-2propanol [Gui14] in Wasser weisen ausgeprägte eutektische Phasendiagramme auf. Es kann also neben der Erstarrung der Primärphase Eis zur Erstarrung einer oder je nach System mehrerer weiterer Phasen und des Eutektikums kommen. Für sehr geringe Konzentrationen des Zweitstoffes im Wasser bildet sich nur ein entsprechend kleiner Bruchteil an weiteren Phasen, der zur (teilweise facettierten) Mikro-Rauheit auf den Lamellen führt [Mun09, Por14]. Für höhere Konzentrationen der Fremdphase können bei der Erstarrung, je nach Zusammensetzung der Ausgangslösung, typische unter-, über- und eutektische Gefüge entstehen [Ra08, Gui14].

2.5 Eigenschaften poröser Keramiken und Anwendungsfelder der Gefrierstrukturierung

Das Hauptfunktionselement poröser keramischer Werkstoffe sind seine Poren. In Abhängigkeit von Material, Porosität und Porenform (z. B. offen, geschlossen, sphärisch und lamellar) ergeben sich spezifische Eigenschaften und potenzielle Anwendungsfelder. Für poröse Keramiken mit durchgehenden offenen Poren ist eine niedrige Bauteildichte, eine hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit und vor allem eine große (innere) Oberfläche charakteristisch. Daher scheinen solche Werkstoffe für Katalysatorträger, Filter von heißen Abgasen und Schmelzen, Ionenleiter (SOFC) und als Ausgangsbasis für Verbundwerkstoffe und Biomaterialien geeignet zu sein. Eine hohe Porosität sowie offene und durchgehende Poren sind für Knochenersatzmaterialien besonders wünschenswert [Kar05]. Frühzeitig wurde das Potenzial der Gefrierstrukturierung für die Herstellung von Knochenersatzmaterialien erkannt und am Beispiel von HAp demonstriert [Dev06b]. Durch *Freeze-Casting* hergestellte HAp-Gerüste mit 75 % Porosität zeigen im direkten Kontakt mit dem Knochen hervorragende Osteokonduktivität und Osteogenese im Tierversuch [Sue07, Iwa09] und auch beim Einsatz im Menschen [Iwa13, Uem14]. Das Produkt Regenos® von Kuraray Inc. ist in Japan seit 2009 als Medizinprodukt zugelassen.

Mit der Einführung von Poren in eine Keramik ergeben sich nicht nur funktionelle Vorteile, sondern auch eine drastische Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Dabei nehmen wichtige Kenngrößen wie die Festigkeiten (Druck, Zug, Biegung) und der E-Modul mit zunehmender Porosität deutlich ab. Diese Abnahme der Kenngrößen K_g in Abhängigkeit von der Porosität p und des Ausgangswertes der Kenngröße K_0 bei Porenfreiheit lässt sich am besten durch Gleichung 5 beschreiben [Knu59, Ric93, Ric96].

$$K_g = K_0 \cdot e^{-b \cdot p} \quad (5)$$

Der Ansatz der Exponentialfunktion in Gleichung 5 ist aber nicht nur von empirischer Natur. Er ist ebenfalls das gleichzeitige Ergebnis analytischer Modelle, die auf der Spannungskonzentration durch Poren [Ric84], der durchschnittlichen lasttragenden Querschnittsfläche und der minimalen lasttragenden Querschnittsfläche [Knu59, Ric96] basieren. Der Ansatz der minimalen lasttragenden Querschnittsfläche (*minimum solid area fraction* [Ric93, Ric96], *minimum load-*

bearing area [Knu59]) ist dabei besonders gut geeignet, um den Faktor b (Werte von 1,4 bis 9) in Gleichung 5 nicht nur empirisch bestimmen zu können. Die minimale lasttragende Querschnittsfläche wird dabei von der Form der Poren (sphärisch, zylindrisch), ihrer Orientierung zur Lastverteilung und ihrer Anordnung (z. B. kubische oder hexagonale Packung) bestimmt. Der Faktor b ergibt sich als Annäherung für die Auftragung der minimalen lasttragenden Querschnittsfläche über der Porosität. Die bekannte Anisotropie der mechanischen Eigenschaften gefrierstrukturierter Körper parallel und senkrecht zu ihrer Porenorientierung lässt sich sehr gut mit dem b -Faktor beschreiben. Für die Belastung einer porösen Keramik parallel zu seinen zylindrischen Poren erhält man einen b -Wert von 1,4, senkrechte Belastung der gleichen Poren führt zu einem b -Wert von 4 [Ric96]. Die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften poröser Keramiken mit Gleichung 5 gilt aber je nach Porenform, Porenanordnung und Porenausrichtung nur bis zu einem Grenzbereich der Porosität. Ab diesem fallen die Kenngrößen stärker als exponentiell ab und nehmen schließlich den Wert Null an [Ric96]. Der Grenzbereich kann dabei z. B. für Poren, die durch die kubische Packung sphärischer Kugeln entstehen, bei etwa 35 % Porosität und für zylindrische Poren in kubischer Packung parallel zur Lastrichtung bei etwa 80 % Porosität einsetzen. Für hochporöse Gerüste (> 60-70 %), die aus beschreibbaren Grundelementen (Zellen) bestehen, lassen sich andere Modelle für die Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften von der Porosität aufstellen. Hierbei sind die Theorien für Schäume, Gitter und zelluläre Materialien zu verwenden [Ash06].

3 Experimenteller Teil und Methodik

3.1 Erstarrungsfunktionsansatz

In Kapitel 2.4.2 wurde gezeigt, dass die Erstarrungsgeschwindigkeit für die Gefrierstrukturierung eine sehr wichtige Prozessgröße ist. Sie bestimmt die sich ausbildenden Strukturgrößen während der Erstarrung. Es ist ein wesentliches Anliegen durch die Prozessführung eine Kontrolle der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit zu erreichen. Als erste Grundannahme für die gerichtete Erstarrung von keramischen Suspensionen soll gelten, dass die Umverteilung und notwendige Abführung der anfallenden latenten Wärme den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Ein potenzieller Einfluss der gelösten Polymere und suspendierten Partikel auf die

Frontgeschwindigkeit soll dabei vernachlässigt werden. Diese Vernachlässigung ist begründet, da einerseits die Diffusivität der geringen Menge gelöster Polymere im Vergleich zur Erstarrungsfrontgeschwindigkeit (für die Gefrierstrukturierung in der Regel kleiner als 200 $\mu\text{m/s}$) groß ist und andererseits die suspendierten Partikel, im gültigen Prozessfenster einer erfolgreichen Gefrierstrukturierung, stets von der erstarrenden Eisphase durch einen Wasserfilm getrennt werden (\rightarrow 2.4.1, AnhangB). Die Zielstellung besteht in der Realisierung konstanter Erstarrungsgeschwindigkeiten über den gesamten Erstarrungsprozess, um in den erstarrten Suspensionen konstante Strukturen über die gesamte erstarrte Probenhöhe zu erreichen. Nach der Grundannahme besteht die Aufgabe in der Lösung des Wärmeleitungsproblems unter Berücksichtigung der Phasenumwandlung bei bewegter Phasengrenze. Dabei können folgende Annahmen sowie Anfangs- und Randbedingungen für die konkrete Umsetzung der Gefrierstrukturierungsmethode, mit der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Anlage, formuliert werden:

(I) Die Erstarrung erfolgt gerichtet von nur einer Seite und die Erstarrungsform ist ansonsten von ihrer Umgebung vollständig thermisch isoliert. Es wird zusätzlich davon ausgegangen, dass eine Homogenität der Suspension vorliegt und die Materialeigenschaften isotrop sind. Der Vorgang lässt sich somit auf den eindimensionalen Fall reduzieren und der Wärmefluss findet nur in eine Richtung zum Kühlfinger statt. Die einzige Ortsvariable wird als x definiert (Abb.3.1).

(II) Die Temperatur der flüssigen Suspension T_{fl} befindet sich zu Beginn der Erstarrung einheitlich auf der Erstarrungstemperatur des Wassers T_{Ers} von 273,15 K. Es müssen somit keine kapazitiven Wärmehalte aus der noch flüssigen Suspension berücksichtigt werden.

(III) An der Phasengrenze $x = x_F$ fällt die gesamte Energie der Phasenumwandlung Wasser-Eis an. Diese wird ausschließlich über die erstarrte Suspension in Richtung des Kühlfingers abtransportiert. Die Menge der anfallenden Phasenumwandlungsenergie ist von der Erstarrungsenthalpie $H(\varphi)$ der Suspension und der gewünschten konstanten Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_F abhängig. Die Erstarrungsenthalpie wird durch den (fixen) Feststoffgehalt der Suspension φ bestimmt. Im Zeitintervall t muss die anfallende Wärme Q_{an} an der Kontaktfläche A von fester und flüssiger Phase der abzuführenden Wärme Q_{ab} entsprechen:

$$Q_{an} = -H(\varphi) \cdot A \cdot \rho(\varphi) \cdot \Delta x_F \quad \text{mit } \Delta x_F = v_F \cdot \Delta t \quad (6)$$

$$Q_{ab} = -\lambda \cdot A \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_F} \quad (7)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x_F}{\Delta t} = \frac{dx_F}{dt} = \frac{\lambda}{\rho(\varphi) \cdot H(\varphi)} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_F} \quad (8)$$

$$\frac{dx_F}{dt} = \textit{konstant} = v_F \quad (9)$$

(IV) Obwohl sich während der Gefrierstrukturierung lamellare Eisdendriten ausbilden (Abb.3.1), wird für das Modell die Einhüllende der Eiskristallspitzen als ebene Front festgesetzt und der einhüllenden Fläche wird die isotherme Erstarrungstemperatur von 273,15 K zugeordnet.

Oberhalb dieser Fläche sei das Wasser der Suspension vollständig in der flüssigen Phase und unterhalb vollständig erstarrt.

Unter der Erfüllung der Bedingungen I-IV existiert für die Wärmeleitungsgleichung (Gleichung 10) eine exakte analytische Lösung. Diese hat Josef Stefan Ende des 19. Jahrhunderts während der mathematisch-physikalischen Beschreibung der Eisbildung im Polarmeer aufgestellt [Ste91]. Der Lösungsansatz erfordert zudem die Festsetzung der Phasenumwandlungsenthalpie H , der Wärmeleitfähigkeit λ , der Wärmekapazität c und der Dichte ρ der erstarrten Suspension als temperaturunabhängige und isotrope Größen. Die Bestimmung dieser Größen ist im Anhang beschrieben (\rightarrow AnhangA). Weiterhin wird davon ausgegangen, dass direkt an der Kühlfingeroberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ eine infinitesimal dicke Eisschicht vorhanden ist und kein Kontaktwiderstand zwischen Kühlfinger und Eis existiert. Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung (Gleichung 11) erlaubt es, für jeden Ort $x < x_F$ die Temperatur in der erstarrten Suspension zu bestimmen.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$T(x, t) = T_{Ers} + \frac{H}{c} - \frac{H}{c} \cdot e^{\left(\frac{v_F^2 \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot t \right) - \left(\frac{v_F \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot x \right)} \quad (11)$$

Die Erstarrungsfunktion T_K , die für eine gewünschte konstante Erstarrungsfrontgeschwindigkeit vom Kühlfinger der Gefrierstrukturierungsanlage umgesetzt werden muss, kann aus Gleichung 12 berechnet werden.

$$T_K = T(x = 0, t) = T_{Ers} + \frac{H}{c} - \frac{H}{c} \cdot e^{\left(\frac{v_F^2 \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot t \right)} \quad (12)$$

Es sei abschließend noch angemerkt, dass der dargestellte Erstarrungsfunktionsansatz auf die Beschreibung des Vorganges in der Kristallwachstumsphase abzielt und eine Keimbildungsphase (Keimbildungsunterkühlung) nicht berücksichtigt.

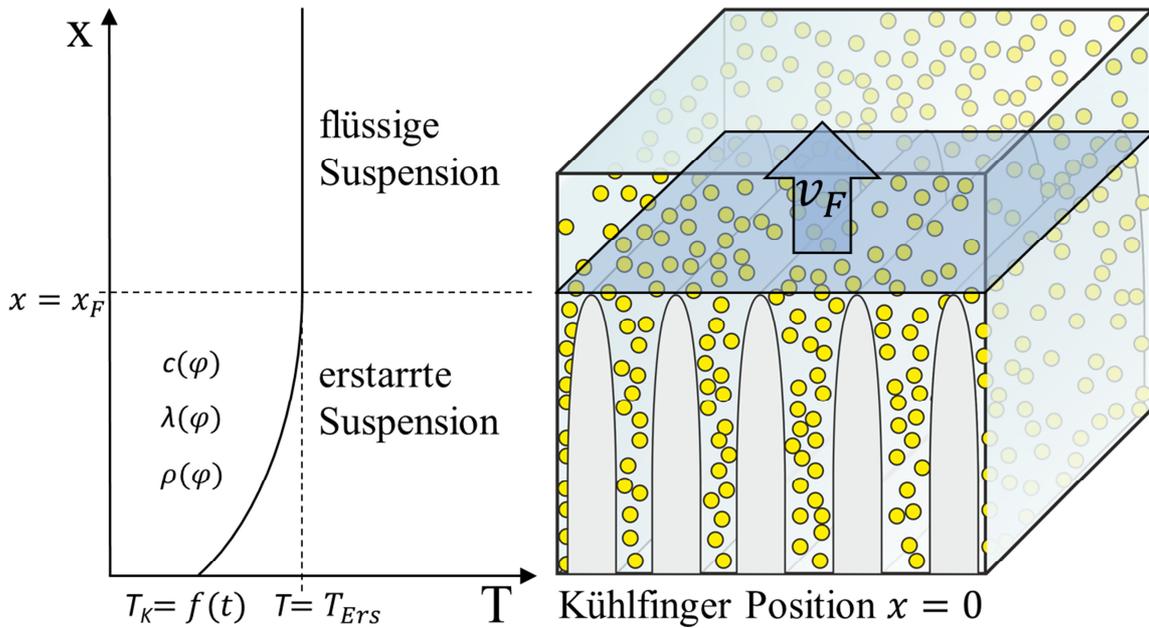


Abb. 3.1: Modellierung der Erstarrungsfunktion: Die flüssige Suspension ist auf einheitlicher Temperatur T_{Ers} und das Fortschreiten der erstarren Suspension wird mit einer ebenen Front der Erstarrungsfunktionsgeschwindigkeit v_F , mit der zugehörigen Position x_F , angenommen. Die ebene Front stellt die einhüllende Fläche der Eislamellenspitzen dar.

3.2 EBSD-Messungen an gefrierstrukturierten β -TCP Suspensionen

Die Eiskristallorientierung in gefrierstrukturierten β -TCP Suspensionen wurde durch Rückstreuungselektronenbeugung (electron backscatter diffraction, EBSD) untersucht. Hierfür wurde eine 5 vol-%ige β -TCP Suspension mit 15 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeit in einer zylindrischen Form erstarrt. Aus dem erstarren Probezylinder wurden, durch vorsichtiges partielles Abschmelzen der Deck- und Grundflächen auf einer temperierten Metallplatte im Gefrierschrank und mechanisches Abtragen mit Hilfe gekühlter Stahlschneiden, Querschnittsscheiben von etwa 2 mm Höhe präpariert. Diese Querschnittsscheiben wurden auf einen Kryoprobehalter mit 54° geneigter Fläche mit Wasser aufgefroren und in ein Kryo-REM (*Auriga 60*, Carl Zeiss, Deutschland) mit EBSD-Kamera (*Nordlys*, Oxford Instruments, Großbritannien) überführt. Die Proben wurden ohne leitfähige Beschichtung untersucht, weshalb durch eine geschickte Führung

der Probenhaltertemperatur bei gegebenem Kammerdruck die Sublimation des Eises die Aufladungen begrenzen musste. Zunächst wurde direkt nach der Probenschleusung bei 0,65 Pa durch ein Aufheizen des Probenhalters auf 163 K für 3 Minuten eine dünne Eiskondensations- bzw. Resublimationsschicht entfernt, welche durch den Probentransfer entstand. Die EBSD-Messungen erfolgten durch Einzelmusteraufnahmen an einer Vielzahl von Punkten innerhalb der Eislamellen. Der Probenhalter wurde hierfür um weitere 16° gekippt, sodass sich eine resultierende Probenverkipfung gegenüber dem Primärstrahl von 70° einstellt. Die Erzeugung und Aufnahme der Kikuchimuster wurde bei einem Arbeitsabstand von 10 mm mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einer 30 µm Strahlblende durchgeführt. Die Probenhaltertemperatur während der Messung wurde zwischen 143 und 153 K gehalten. Dabei stellte sich ein Kammerdruck von 0,5 Pa ein. Es erfolgte eine Einzelmusterindizierung mit der Auswertungssoftware (*HKL Flamenco 5.11*, Oxford Instruments, Großbritannien) und eine Zuordnung der Eiskristallorientierungen zu den entsprechenden Eislamellen der zugehörigen REM-Bildaufnahmen. Die verwendete zu indizierende Phase war Eis I_h ($a = 4,51 \text{ \AA}$, $c = 7,35 \text{ \AA}$) [Got90].

3.3 β -TCP Gerüste

3.3.1 Gerütherstellung

Die Herstellung der β -TCP Gerüste wird nach der in Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt. Das verwendete phasenreine β -TCP Ausgangspulver mit einer klassierten Partikelgröße kleiner 355 µm wurde von Prof. U. Gbureck (Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde, Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt. Die Synthese erfolgte durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion von jeweils 2 mol Calciumhydrogenphosphat (Monetit) mit 1 mol Calciumcarbonat bei 1323 K für 24 h [Gbu03, Gbu07]. Für den Suspensionsansatz wird eine Partikelgröße von wenigen Mikrometern angestrebt, um einerseits entsprechende keramische Lamellenbreiten von unter 10 µm nach dem Sintern realisieren zu können und andererseits eine möglichst hohe Erstarrungsgeschwindigkeit bis zum Partikeleinfang bei v_{krit} (\rightarrow 2.4) nutzen zu können. Hierfür wurde das Ausgangspulver in einer Planeten-Kugelmühle (*pulverisette 5*, Fritsch, Deutschland) für 1 h auf Stufe 8 gemahlen. Dies entspricht einer Drehzahl der Planetenscheibe von 300 min^{-1} . Die Mahlung erfolgte in Zirkonoxid-Mahlbechern durch

yttriumstabilisierte Zirkonoxid-Mahlkugeln mit 1 mm Durchmesser (*Zeta-BEADS[®] 1.0*, Netzsch, Deutschland). Jeweils 35 g β -TCP Ausgangspulver wurden mit 250 g Mahl­kugeln, 150 g Wasser und 1 g Tetranatriumdiphosphat Dekahydrat (Natriumpyrophosphat, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) zusammen in den Mahlbecher gegeben. Das Pyrophosphat übernimmt dabei die Rolle eines Kristallwachstumsinhibitors, um eine Ausfällung von HAp während der Mahlung im wässrigen Medium durch das langsame Auflösen eines Teiles des β -TCP zu unterdrücken. Die Pyrophosphationen wirken dabei einerseits als starke Komplexbildner für die Calciumionen und reduzieren dadurch die Menge der freien Calciumionen, die für eine Übersättigung und Fällungsreaktion zur Verfügung stehen. Andererseits binden sie auch sehr stark an sich bildende HAp-Keime und be- und verhindern so deren Wachstum [Eid91a, b]. Ohne den Einsatz von Pyrophosphat wurden im gemahl­enen Pulver nadelförmige Ausscheidungen festgestellt, die mit den Einzelpartikeln größere Agglomerate bilden und so zu Suspensionen mit erhöhter Viskosität führten (Abb. 3.2a). Im Anschluss an den Mahlvorgang wurde das gemahlene Pulver vom Mahlmedium und den Mahl­kugeln getrennt, abfiltriert und mit Wasser gespült und der Filterkuchen schockgefroren. Das Einfrieren des Filterkuchens unterbindet jedes weitere Auflösen des β -TCP im wässrigen Medium. Der gefrorene Filterkuchen wurde im Gefriertrockner (*Alpha 2-4 LSC*, Martin Christ, Deutschland) bei 103 Pa für 72 h getrocknet. Das Pulver wurde abschließend auf seine spezifische Oberfläche mittels BET-Messung (*Gemini 2370*, Micromeritics, USA), Phasenreinheit mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (*D8 Discover*, AXS Bruker, USA) und Partikelgröße durch Ausmessung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, *JEM 3010*, JEOL, Japan) untersucht. Für die TEM-Aufnahmen wurden stark verdünnte β -TCP Suspensionen auf ein kohlefilmbeschichtetes TEM-Kupfernetzchen gegeben. Für jede TEM-Aufnahme der unregelmäßig geformten Partikel (Abb. 3.2b) wurde eine Messrichtung festgelegt und die Partikelgröße als Feretdurchmesser (Abstand zweier paralleler Tangenten eines Partikels) ermittelt. Insgesamt wurden aus 5 unabhängigen Pulver-Chargen 56 Aufnahmen für die Vermessung von 1032 Partikeln herangezogen.

Suspensionsherstellung

β -TCP Suspensionen mit einem Zielfeststoffgehalt von 10, 20 und 30 Vol-% wurden hergestellt. Die verwendeten phasenreinen β -TCP Partikel wiesen nach dem Mahlen einen mittleren Feretdurchmesser von 276 nm ($n = 1032$, Median = 185 nm, 97 % aller Partikel $< 1\ \mu\text{m}$) und eine spezifische Oberfläche von $8\ \text{m}^2/\text{g}$ (Mittelwert der Mehrpunkt-BET Messungen) auf. Als Dispersionsmittel diente deionisiertes Wasser. Die elektrosterische Stabilisierung der Suspension

erfolgte durch ein polyelektrolytisches Dispersionshilfsmittel, auf Basis einer wässrigen Ammonium-Polyacrylsäurelösung (PAS, $-\text{[CH}_2\text{-CHCOOH]-}$, *Dolapix PC21*, $M_w = 56220 \text{ g/mol}$ [Gre99], Zschimmer und Schwarz, Deutschland). In Anlehnung an eine vorangestellte Studienarbeit zur Optimierung der Suspensionszusammensetzung für die Gefrierstrukturierungsanwendung [Alt11], wurde ein Anteil von 4 Masse-% *Dolapix PC21* (1 Masse-% an PAS, da nur 25 Masse-% aktive Substanz im Produkt *Dolapix PC21* vorhanden sind), bezogen auf die Masse des eingesetzten β -TCP Pulvers, hinzugegeben. Um nach der Gefriertrocknung eine ausreichende Festigkeit des ungebrannten keramischen Grünlings sicherzustellen, wurde noch 1 Masse-%, bezogen auf die Masse des β -TCP Pulvers in der Suspension, wasserlösliches PVAI ($M_w = 22000 \text{ g/mol}$, $\geq 98 \%$, VWR) als Bindemittel zugegeben. Als Kristallwachstumsinhibitor und zur Unterdrückung einer langsamen Abbinde-Reaktion des reaktiven gemahlene β -TCP Pulvers mit Wasser [Gbu03] wurde, wie bei der Pulvermahlung, Natriumpyrophosphat verwendet. Auf je 1 g Wasser wurden je 2 mg Natriumpyrophosphat zugesetzt. Für den Ansatz der Suspension wurde zunächst das Dispersionsmittel Wasser mit PAS, PVAI und Natriumpyrophosphat angerührt. Anschließend wurde diese Lösung auf $276 \pm 2 \text{ K}$ abgekühlt und die gewünschte Menge an β -TCP Feststoff unter Rühren und mit Unterstützung eines Ultraschallbades dispergiert und homogenisiert. Die Ultraschallbehandlung der Suspension diente dabei auch dem Aufbrechen weicher Pulveragglomerate. Abschließend wurde die Suspension im Exsikkator bei leicht vermindertem Druck (10000 Pa) entgast und mit einem Eis-Wasser Bad auf unter 274 K, aber ohne Einsetzen der Eisbildung, vorgekühlt.

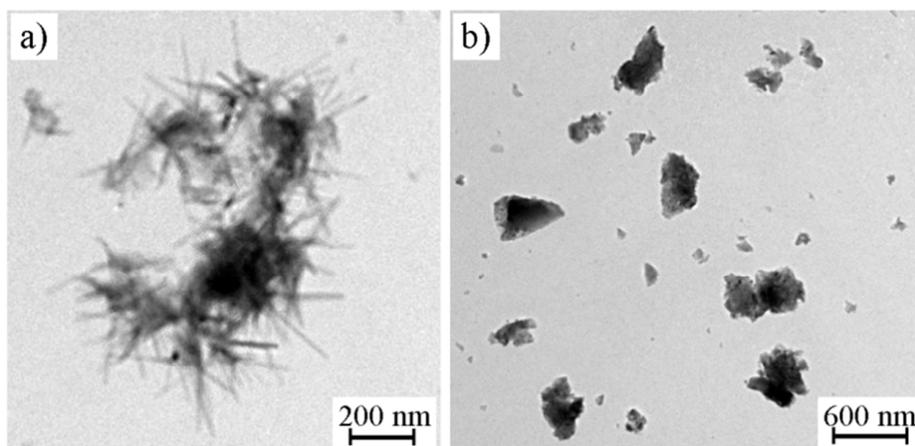


Abb. 3.2: TEM-Aufnahmen der β -TCP Pulver nach dem Mahlen a) ohne Zugabe von Pyrophosphat mit nadelförmigen Ausscheidungen und b) mit Zugabe von Pyrophosphat.

Gerichtete Erstarrung

Die auf circa 274 K vorgekühlten Suspensionen unterschiedlichen Feststoffgehaltes wurden in die zylindrische Teflon-Erstarrungsform (Durchmesser 14 mm, Füllhöhe bis 45 mm) der Gefrierstrukturierungsanlage (Abb. 3.3) gefüllt. Die Anlage besteht aus einer Rechnersteuerung, einem Regelkreis für die Heizelemente, der eigentlichen Erstarrungseinrichtung und der Kühlmittelversorgung. Der Rechner übermittelt über die Software LabVIEW™ (*Version 9.0.1*, National Instruments, USA) die gewünschten Erstarrungsfunktionen (→3.1) als Soll-Temperaturvorgaben an den Temperaturkontroller (*Autotuning Temperature Contoller 330*, Lake Shore Cryotronics, USA) und liest gleichzeitig den Ist-Temperaturverlauf aus. Der Temperaturkontroller misst über den Temperatursensor die aktuelle Ist-Temperatur und regelt über einen internen PID-Regler die Heizleistung. Hierdurch können die gewünschten Erstarrungsfunktionen als vorgegebene Soll-Temperaturverläufe auf die Suspensionen übertragen werden. Die Erstarrungseinrichtung besteht aus einem Kupferkühlfinger, der an seiner Unterseite in ein Kühlreservoir ragt und auf dessen Oberseite sich die aufgesteckte Erstarrungsform befindet. Zwischen Kühlreservoir und Erstarrungsform befinden sich ein Heizelement und eine Silizium-Halbleiterdiode (*DT-670C-SD*, Lake Shore Cryotronics, USA) zur Temperaturmessung. Durch die kurze thermische Antwortzeit der Diode von weniger als 0,2 s und einer Genauigkeit besser als 1 K im gesamten verwendeten Temperaturbereich von 80-280 K, der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupferkühlfingers und der unmittelbaren Nähe der Diode zur Kühlfingeroberfläche (≈ 10 mm) wird für die weiteren Betrachtungen die Temperatur des Kühlfingers an der Kontaktfläche zur Suspension mit der Temperatur am Sensor gleichgesetzt. Die Gesamtkühlleistung des Systems kann über die Durchflussmenge an Flüssigstickstoff und dabei indirekt über die Füllhöhe des Flüssigstickstoffkühlreservoirs und damit der Gesamtkontaktfläche mit dem Kühlfinger gesteuert werden. Hierfür liefert ein Gleichstrommotor mit Getriebe (*41.022.022-00.00-125*, maxon motor, Schweiz) und breitem Drehzahlband über die Betätigung eines Stickstoffhebers die erforderlichen Durchflussmengen. Die gesamte Erstarrungseinrichtung ist in einer Vakuumkammer eingebaut und wird durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe (*RZ 2.5*, Vacuubrand, Deutschland) evakuiert. Weiterführende Details des Anlagenaufbaus und insbesondere des Abkühlverhaltens sind bereits an anderer Stelle beschrieben [Fla10].

Die suspensionsbefüllte Erstarrungsform sitzt mit der Unterseite auf dem Kupferkühlfinger auf und wird an der Oberseite gasdicht verschlossen. Die Erstarrung erfolgt ausschließlich einseitig

und gerichtet, ausgehend vom Kupferkühlfinger. Die β -TCP Suspensionen wurden in der Anlage zunächst für 2 Minuten einer Kühlfingertemperatur von 273,15 K ausgesetzt. Dies diente der weiteren Vorkühlung und Temperaturhomogenisierung der Suspension möglichst nahe an deren Erstarrungstemperatur. Gleichzeitig wurde die Anlage evakuiert und deren Bestandteile direkt (Kühlfinger, Kühlreservoir, Stickstoff Zu- und Ableitungen sowie der Stickstoffheber) und indirekt (Außenwand der Vakuumkammer) abgekühlt. Anschließend wurden Suspensionen mit 10, 20 und 30 Vol-% β -TCP Gehalt, unter der Verwendung von vorgegebenen Erstarrungsfunktionen für konstante Frontgeschwindigkeiten von 10, 20 und 30 $\mu\text{m/s}$, gerichtet erstarrt.

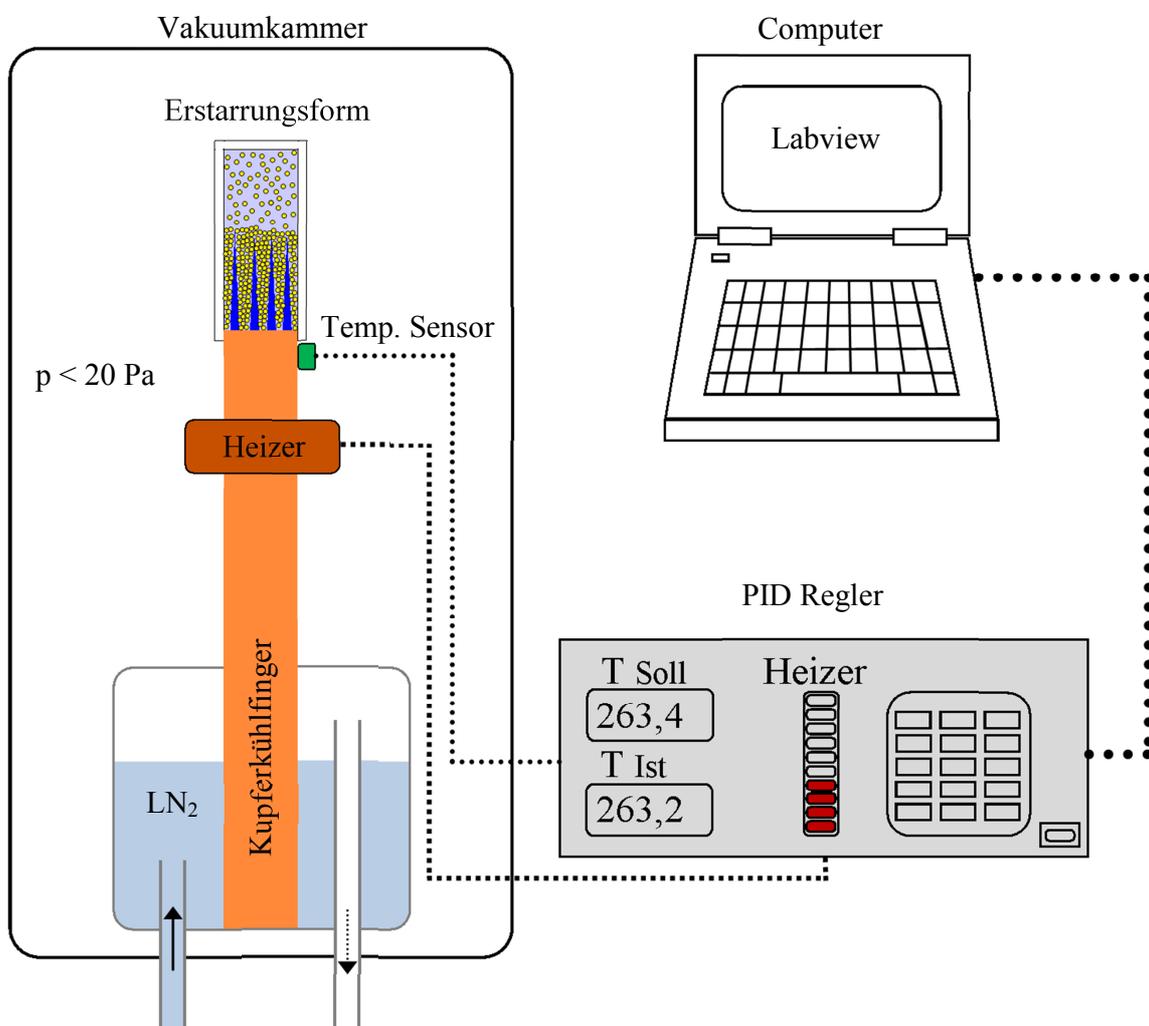


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Gefrierstrukturierungsanlage.

Zusätzlich zur Erstarrung mit der Vorgabe konstanter Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten wurden Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 10 Vol-% mit wechselndem Abkühlregime innerhalb einer Probe hergestellt. Bis zum Abschluss der Vorkühlphase (2 min, 273,15 K) ist das Vorgehen mit dem oben beschriebenen identisch. Im Anschluss an die Vorkühlphase erfolgte die Abkühlung für 1000 s mit der Vorgabe von 10 $\mu\text{m/s}$ Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und dann direkt anschließend für 368 s die Erstarrung mit einer linearen Abkühlrate von 0,12 K/s (entspricht etwa einer linearen Näherung für 30 $\mu\text{m/s}$, \rightarrow AnhangC).

Die Evakuierung der Kammer führt schon nach der Vorkühlphase zu Drücken kleiner als 20 Pa und unterschreitet nach weiterer Kühlphase, durch die Wirkung des Kühlreservoirs als Kryopumpe, den Messbereich des Pirani-Vakuummeter (*VSP62*, Thyracont Vacuum Instruments, Deutschland). Dies beschränkt eine Wärmeleitung und Wärmeströmung von der Umgebung auf die Erstarrungsform auf ein Minimum und begrenzt somit die Abweichungen von der idealen einseitigen, gerichteten Erstarrung. Während des Betriebes wird die Edelstahlvakuumkammer indirekt mitgekühlt und erreicht Temperaturen zwischen 250 bis maximal 280 K. Dies beschränkt ebenfalls die Wärmestrahlung der Anlagenwand auf die Probenform auf eine im Vergleich zur Phasenumwandlungsenergie der Eisbildung vernachlässigbare Größe (\rightarrow AnhangD).

Gefrierdrying und Sintern

Die erstarrten und strukturierten Suspensionen wurden aus der Zylinderform gepresst und im gefrorenen Zustand auf die vorgekühlten Stellflächen eines Gefrierdryingers überführt. In diesem wurde die Eisphase schonend und unter Vermeidung jeglicher Flüssigphase für 48 h bei 103 Pa und einer Stellflächentemperatur von 300 K sublimiert.

Die getrockneten β -TCP Grünlingsgerüste, die nun ein negatives Replikat der Eiskristallstrukturen darstellen, wurden in einen Muffelofen (*LM 312.27*, Linn High Therm, Deutschland) überführt. Die polymeren Binde- und Dispersionshilfsmittel wurden vorsichtig ausgebrannt, indem die Grünlinge mit 10 K/min zunächst auf 573 K und anschließend auf 673 K aufgeheizt und jeweils für 30 Minuten bei diesen Ausbrandtemperaturen gehalten wurden. Unmittelbar nach dem Polymerausbrand wurden die Proben mit 10 K/min auf die Sintertemperatur von 1373 K gebracht und für 150 Minuten gesintert. Anschließend kühlten sie langsam im abgeschalteten Ofen bis auf Raumtemperatur ab. Die Abmessungen der zylindrischen Proben wurden vor und nach dem Sintern vermessen.

3.3.2 β -TCP/PCL Kompositgerüste

Es wurden erste Versuche durchgeführt, bei denen der Einfluss einer Polymerinfiltration auf die mechanischen Eigenschaften der β -TCP Gerüste untersucht wurde. Ein Teil der Versuche, insbesondere der Vorversuche zur Exploration der Infiltrationsmethode, wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführt [Saj13]. Die Herstellung der Keramik-Polymer-Kompositgerüste erfolgte durch Infiltration und Imprägnation der β -TCP Gerüste durch Eintauchen in eine Lösung von Poly- ϵ -caprolacton (PCL, $-\text{[C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{]}-$, *Capa 6500*, Perstorp, Großbritannien). Es bestand dabei die Zielstellung, die lamellare Porenstruktur mit ihren eingestellten Strukturgrößen und die Gesamtporosität durch eine möglichst geringe Zugabe an PCL möglichst wenig zu verändern und gleichzeitig eine maximale Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Gerüstverbunde zu erreichen. Der verwendete teilkristalline Thermoplast PCL weist laut Herstellerangaben einen Massenmittelwert des Molekulargewichtes von $50000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, eine Schmelztemperatur von etwa 333 K und eine Glasübergangstemperatur von 213 K auf. Darüber hinaus zeichnet sich das PCL als Material aus, welches gewebekompatibel, nicht toxisch und resorbierbar ist [Eng91].

PCL-Aceton ($\geq 99,5$ %, Carl Roth) Lösungen mit 1,5 und 5 Masse-% PCL wurden angerührt. Aus den gesinterten β -TCP Gerüsten wurden mit einer konventionellen Fräsmaschine, unter Verwendung einer diamantbesetzten Trennscheibe (*Flex 806104*, NTi, Deutschland), 10 mm hohe planparallele Zylinder hergestellt. Ausschließlich für die Vorversuche wurden auch Biegebalken durch eine Erstarrungsform mit rechteckigem Querschnitt hergestellt. Dabei verläuft die Ausrichtung der offenen Poren parallel zur Balkenlänge. Für die Imprägnations-Vorversuche wurden von den Probenzylindern und Biegebalken die Mantelflächen im gesinterten Zustand mit einer Rasierklinge abgeschabt, um ein vollständiges Eindringen der Infiltrationslösung von allen Seiten zu gewährleisten. Die Mantelflächen der porösen β -TCP Gerüste weisen teilweise einen sehr dünnen Keramikfilm auf, der an der Grenzfläche der Erstarrungsform zur erstarrten Suspension durch das Herauspressen aus der Form und ein kurzes Antauen und Wiedererstarren entstehen kann. Für die Imprägnations-Vorversuche wurden Keramikgerüste mit einem initialen β -TCP-Feststoffgehalt von 20 Vol-% und einer Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von 20 $\mu\text{m/s}$ hergestellt. Diese Herstellungsparameter wurden für die Vorversuche gewählt, da die Gerüste mit mittleren Feststoffgehalt und mittlerer Frontgeschwindigkeit einen guten Kompromiss aus kurzer Herstellungszeit, guter mechanischer Handhabbarkeit und annehmbar hoher Porosität und Porenbreite darstellen. Die Imprägnation erfolgte durch 3-minütiges Eintauchen der Gerüste in

die PCL-Aceton Lösung und anschließendes Trocknen im Exsikkator für 30 Minuten. Der Tauch- und Trockenschritt wurde wiederholt, bis der gewünschte PCL-Gehalt im Gerüst erreicht war. Anschließend wurden die Kompositgerüste im Muffelofen mit 10 K/min auf 433 K erwärmt und für 30 Minuten gehalten, um das PCL in den Mikroporen der β -TCP Lamellen und auf dessen Oberfläche aufzuschmelzen und zu homogenisieren und um eventuell vorhandene Rückstände an Aceton vollständig zu entfernen. Für die Imprägnations-Vorversuche an den Zylinderproben wurden aus einer Grundgesamtheit 4 unterschiedliche Probenchargen, bestehend aus je 4 Proben, gebildet und diese jeweils nicht imprägniert, 1-mal in eine 1,5 Masse-% PCL Lösung, 2-mal in eine 5 Masse-% PCL Lösung und 4-mal in eine 5 Masse-% PCL Lösung getaucht. Hierdurch ergaben sich PCL Gehalte in den Kompositen von $0,7 \pm 0,1$, $4,4 \pm 0,1$ und $7,6 \pm 0,1$ Vol-% [Saj13]. Für die Imprägnations-Vorversuche an den Biegebalkenproben wurden aus einer Grundgesamtheit 3 unterschiedliche Probenchargen, bestehend aus je 3 Proben, gebildet und diese jeweils nicht imprägniert, 2-mal in eine 5 Masse-% PCL Lösung und 4-mal in eine 5 Masse-% PCL Lösung getaucht. Hierdurch ergaben sich PCL Gehalte in den Kompositen von $4,3 \pm 0,1$ und $7,6 \pm 0,2$ Vol-% [Saj13]. Ein optimaler PCL Gehalt in den Kompositgerüsten wurde für weitere Versuche bei 4 Vol-% festgesetzt. Um den Einfluss der PCL-Imprägnation auf die mechanischen Eigenschaften der Gerüste bei unterschiedlicher Porosität zu untersuchen, wurden Keramikgerüste mit einer Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von 30 $\mu\text{m/s}$ und initialen β -TCP-Feststoffgehalten von 10, 20 und 30 Vol-% hergestellt. Bei diesen Proben wurde die Zylindermantelfläche nach dem Sintern nicht abgeschabt, da eine erfolgreiche Infiltration auch so sichergestellt ist und das Abschaben zur deutlichen mechanischen Schwächung der Gerüste führte. Für diese Proben wurde ein PCL-Gehalt von 4 Vol-% angestrebt und die Chargen (jeweils 6-8 Proben) wurden jeweils 2-mal in eine 5 Masse-% PCL Lösung getaucht und anschließend getempert. Die Bestimmung des PCL-Gehaltes in den Gerüsten erfolgte durch die Geometrievermessung und Wägung der Proben vor und nach der Imprägnation unter Berücksichtigung der bekannten Dichten für PCL und β -TCP ($\rho_{TCP} = 3,067 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [Dic74], $\rho_{PCL} = 1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$).

3.3.3 Morphologische und mechanische Charakterisierung

Die Auswertung der Gerüststrukturen erfolgte durch die Anfertigung von Längs- und Querschnitten der Zylinderproben. Hierfür wurden die gesinterten Gerüste mit einem dünnflüssigen Epoxidharz (*SpeciFix*, Stuers, Deutschland) in einer Vakuumimprägnationsanlage (*Vacuum Impregnation Equipment I*, Buehler, USA) vollständig infiltriert. Aus den kalteingebetteten Proben wurden durch einen Präzisionstrennschneider (*Isomet 5000*, Buehler, USA) mit einer nur 0,2 mm dicken diamantbesetzten Trennscheibe die Längs- und Querschnitte herausgeschliffen. Anschließend erfolgte eine Bildaufnahme mit dem Lichtmikroskop (LM, *Axio Imager M2m*, Carl Zeiss, Deutschland) mit angeschlossener Farbdigitalkamera (*Axio Cam ICc3*, Carl Zeiss, Deutschland). Ausgewählte Längs- und Querschnitte und nicht eingebettete Gerüstbruchstücke wurden nach Goldbesputterung im Rasterelektronenmikroskop (REM, *S440i*, Leica, Deutschland) untersucht. Die Auswertung der Bilder und Vermessung der Strukturen erfolgte mit Hilfe einer Bildauswertungssoftware (*AxioVision LE 4.8*, Zeiss Imaging Solutions, Deutschland). Die Poren und Keramikstege der Gerüste können im Querschnitt durch eine Porenbreite (P_b) und eine Keramiklamellendicke (K_l) charakterisiert werden (Abb. 3.4a). Es wurde eine Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung dieser beiden Größen durchgeführt. Dafür wurden aus einer Bildaufnahme alle Poren und Keramikstege bezüglich ihrer Breite – also alle erkennbaren Lamellen einer Bildaufnahme – vermessen. Dabei wird jede einzelne Lamelle im gleichmäßigen Abstand über ihre Länge mehrfach vermessen. Insgesamt werden für die Charakterisierung einer Probencharge 3 unterschiedliche Bildaufnahmen derselben Querschnittsscheibe vermessen. Dies führte pro Querschnitt bei konstanter Objektivvergrößerung aber unterschiedlichen Strukturgrößen der Chargen zu 300-770 Messwerten. Die Vertrauensintervalle für die unbekanntenen wahren Mittelwerte der Porenbreite und Keramikstegdicke wurden aus diesen Stichproben bestimmt. Dazu wurde eine Normalverteilung der Breiten angenommen. Die Varianz kann bei Stichproben dieser Größenordnung (> 300 Messwerte) als bekannt angesehen werden und wird aus der Schätzfunktion der Stichprobe bestimmt. Die Herleitung des Vertrauensintervalls des Mittelwertes erfolgte über die Konstruktion einer Zufallsgröße, die der Standardnormalverteilung genügt und einer entsprechenden Parameterschätzung unter der Vorgabe eines Vertrauensniveaus von 95 %. Der wahre Mittelwert der Porenbreite oder Keramikstegdicke liegt somit mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im ermittelten Konfidenzintervall.

Die Bestimmung der Porenbreite und Stegdicke erfolgte für die Probenchargen, die mit einem Feststoffgehalt von 10, 20 und 30 Vol-% sowie einer vorgegebenen Frontgeschwindigkeit von 10, 20 und 30 $\mu\text{m/s}$ hergestellt wurden, jeweils aus den Querschnittsscheiben mit 4 mm Abstand zum Kühlfinger. Dies stellte sicher, dass die Messung oberhalb des gestörten Anfangsübergangs erfolgte (\rightarrow 4.3.1, 4.3.2).

Exemplarisch erfolgte die Messung der Porenbreite über die Probenhöhe an einer Probe mit 20 Vol-% Feststoffgehalt und 20 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeitsvorgabe über die Querschnitte der Probenhöhen 3,8, 10,7, 11,1, 18,9, 19,3 und 19,6 mm. Pro Querschnitt wurden dabei zwischen 360 bis 870 Messwerte aufgenommen.

Auch für die Versuche mit wechselndem Abkühlregime (10 Vol-%, erst 10 $\mu\text{m/s}$ dann 0,12 K/s) innerhalb der Probe wurden die Porenbreiten über die Probenhöhen im gesinterten und eingebetteten Zustand vermessen (280 bis 610 Messwerte pro Querschnittsscheibe). Die Bestimmung der Mittelwerte, der Standardabweichungen und der Vertrauensintervalle für die wahren Mittelwerte erfolgte nach dem gleichen bereits beschriebenen Vorgehen und es wurden zusätzlich die Minimalwerte, Maximalwerte und Mediane bestimmt.

Die mechanische Charakterisierung der reinen Keramikgerüste und der Kompositgerüste erfolgte durch Druckversuche und ausschließlich für die Kompositgerüste auch durch 3-Punkt-Biegeversuche mit einer statischen Universalprüfmaschine (*Zwick/Roell Z020*, Zwick, Germany). Als Prüfkörper dienten Zylinder mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 10,4 bis 12,1 mm (Querschnittssinterschrumpfung ist feststoffgehaltsabhängig \rightarrow 4.3.1) und Biegebalken mit 25 mm Länge, 6 mm Breite und 3 mm Höhe. Aus der Wägung und der Geometrie der Proben wurde die Gesamtporosität der Gerüste bestimmt. Die Proben wurden stets so angefertigt, dass ein Probenbereich mit einer Höhe von 2 bis 4 mm aus der unmittelbaren Nähe zum Kühlfinger abgetrennt wurde (Entfernung des gestörten Anfangsübergangs). Die Druckprüfung erfolgte mit einer Vorkraft von 2 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min unter Verwendung einer 20 kN Kraftmessdose. Die Krafteinleitung erfolgte parallel zur Porenausrichtung bzw. senkrecht zur kleinsten Lamellenabmessung (Abb. 3.4b). Die 3-Punkt-Biegeprüfung erfolgte mit einer Vorkraft von 0,5 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min unter Verwendung einer 500 N Kraftmessdose und einem Auflagerabstand von 16 mm. Die Biegebalken wurden so hergestellt, dass die Krafteinleitung senkrecht zur Porenausrichtung erfolgte (Abb. 3.4c). Spannungs-Stauchungskurven bzw. Spannungs-Durchbiegungskurven wurden aufgenommen und die Festigkeit aus der maximalen Prüfkraft und dem Anfangsprüfquerschnitt ermittelt. Für jede

Probencharge wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Festigkeit ermittelt. Die Gesamtprobenanzahl pro Charge (6-9 Proben bei den Druckversuchen, Imprägnations-Vorversuche: 3 Proben für die Biegeversuche und 4 Proben für die Druckversuche) war noch zu gering für eine statistische Betrachtung im Sinne einer Weibullanalyse (z. B. DIN 843-5). Um trotzdem eine (statistisch) gesicherte Aussage über die Lage der wahren Mittelwerte der Festigkeiten angeben zu können, wurde eine einfachere Parameterschätzung angewandt [Pap01]. Hierfür wird für die Stichprobe mit unbekanntem Mittelwert und unbekannter Varianz eine Normalverteilung der Festigkeiten angenommen. Anschließend kann eine Zufallsvariable konstruiert werden, die der t-Verteilung von Student genügt [Pap01]. Mit Hilfe der konstruierten Zufallsvariablen wurde schließlich das Konfidenzintervall berechnet, in dessen Grenzen der wahre Mittelwert der Festigkeit mit einem Vertrauensniveau von 95 % zu finden ist.

Die Bestimmung des E-Moduls aus den Spannungs-Stauchungs- und Spannungs-Durchbiegungs-Diagrammen wurde nicht durchgeführt, da sich systematisch über die Summe der Versuche kein definitionsgerechter elastischer Verformungsbereich zuordnen ließ. Schon zu Beginn der Materialprüfung traten inelastische nicht-lineare Deformationen auf. Eine Abschätzung der E-Moduln befindet sich im Anhang (→ AnhangE).

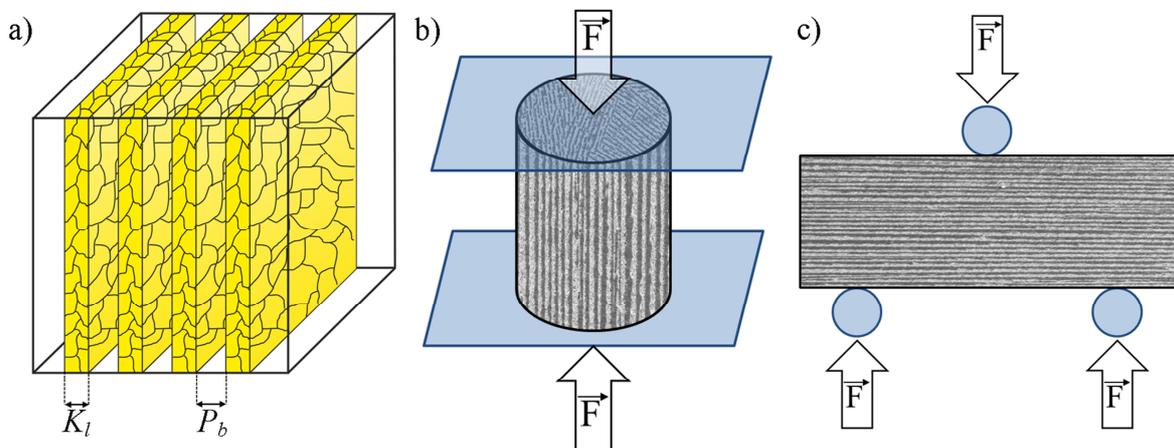


Abb. 3.4: a) Definition von Porenbreite (P_b) und Keramiklamellendicke (K_l). b) Orientierung der Porenstruktur während der Druck- und c) Biegeversuchsprüfung.

3.4 Evaluation der Erstarrungsfunktion

Der Erstarrungsfunktionsansatz (\rightarrow 3.1) mit seinen Annahmen und Einschränkungen wurde durch indirekte und direkte Messmethoden auf seine Gültigkeit in der experimentellen Umsetzung überprüft. Für den indirekten Nachweis wurde exemplarisch für ein finales Keramikgerüst (20 Vol-%, 20 $\mu\text{m/s}$), mit großer Übereinstimmung des Ist-Abkühlverlaufes mit der Soll-Abkühlfunktion, die Porenbreite über die Probenhöhe vermessen. Eine direkte Kontrolle des Erstarrungsfunktionsansatzes erfolgte durch eine Modifikation der in 3.3.1 beschriebenen Anlage. Hierfür wurde eine transparente Erstarrungsform mit Maßverkörperung verwendet (\rightarrow AnhangF). Der Erstarrungsverlauf konnte somit direkt beobachtet und mit einem USB-Digitalmikroskop (*PCE-MM200*, PCE instruments, China) aufgezeichnet werden. Dafür musste allerdings die Vakuumkammer der Anlage geöffnet werden. Um den Wärmeeintrag der Umgebung auf die Form zu minimieren, wurde die gesamte Versuchsdurchführung in einen Kühlraum mit einer Temperatur von 277 ± 1 K verlegt. Neben der optischen Messung der Frontposition erfolgte die gleichzeitige Erfassung der Temperaturen in der Erstarrungsform an vier weiteren Messpunkten mit Miniatur-Mantel-Thermoelementen (Typ T, 0,5 mm Durchmesser, TC Mess- und Regeltechnik, Deutschland). Diese wurden mit einem 4-Kanal Temperaturdatenschreiber (*YC-747UD*, YCT, China) mit der zugehörigen Software "Temp Monitor S2" aufgezeichnet. Die Thermoelemente wurden über die Höhe der Erstarrungsform etwa im Abstand von 5 mm angebracht. Die Erfassung der Temperatur am Boden der Form erfolgte über den Temperaturkontroller der Anlage (\rightarrow 3.3.1). Die exakten Positionen der Temperatursensoren und der Erstarrungsfront wurden durch die nachträgliche Vermessung der Bildaufnahmen durch eine Auswertungssoftware (*AxioVision LE 4.8*, Zeiss Imaging Solutions, Deutschland) mit einer Genauigkeit von mindestens 0,1 mm bestimmt. Die im erstarrten Medium aufgezeichneten Temperaturverläufe an den entsprechenden Sensorpositionen wurden mit den theoretischen Temperaturverläufen verglichen. Diese lassen sich mit Hilfe von Gleichung 11 berechnen. Der Beginn des errechneten Temperaturverlaufes wurde an den gemessenen Verlauf mit Erreichen der Temperatur von 273,15 K angefügt. Die Überprüfung des Funktionsansatzes erfolgte durch Erstarrungsversuche an reinem Wasser und an β -TCP-Suspensionen. Reines Wasser mit seinen bekannten physikalischen Größen bei 273 K ($\lambda = 2,2 \frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$, $H = 333,4 \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}$, $c = 2,04 \frac{\text{KJ}}{\text{K}\cdot\text{Kg}}$ und $\rho = 920 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$) wurde mit den Vorgaben für Frontgeschwindigkeiten von 10, 25 und 50 $\mu\text{m/s}$ erstarrt. Als Referenzen erfolgten zusätzliche Erstarrungen mit einer konstanten

Kühlfingertemperatur von 243 K und einer linearen Abkühlrampe von 0,1 K/s (dies entspricht bei Wasser etwa der linearen Näherung für 25 $\mu\text{m/s}$, \rightarrow AnhangC). Dem Wasser wurde nach dem Einfüllen in die Form noch eine Spatelspitze β -TCP Pulver zugegeben, welches sofort auf die Oberfläche des Kupferkühlfingers sank. Durch diese Fremdkeime sollte die heterogene Keimbildung an der Kühlfingeroberfläche unterstützt und die Keimbildungsunterkühlung herabgesetzt werden. β -TCP-Suspensionen mit 10 Vol-% und 20 Vol-% wurden mit 20 $\mu\text{m/s}$ vorgegebener Erstarrungsfrontgeschwindigkeit erstarrt. Durch die begrenzten experimentellen Begebenheiten im Kühlraum konnte für das Wasser und die Suspensionen die homogene Vorkühlung auf unter 274 K mit einem Eis-Wasser Bad und die Entgasung im Exsikkator nicht, wie sonst üblich, durchgeführt werden. Das Wasser und die Suspension befanden sich folglich zu Beginn des Versuches auf Kühlraumtemperatur. Behelfsweise wurde eine Vorkühlung auf unter 275 K erreicht, indem der Kühlfinger nach Befüllung der Form 10 bis 15 Minuten auf 268 K gekühlt wurde. Durch die Kühlraumtemperatur von bis zu 278 K konnte auf diese Weise aber keine homogene Temperaturverteilung innerhalb der gesamten befüllten Erstarrungsform erreicht werden. Die Bildaufnahmen für die Frontpositionsmessungen erfolgten im Abstand von 5 s für die Erstarrung des Wassers mit 50 $\mu\text{m/s}$ und für alle anderen Versuche im Abstand von 10 s. Je nach Erstarrungsvorgabe wurden Proben mit einer Höhe von 18 mm (schnelle Erstarrung von 50 $\mu\text{m/s}$ und frühzeitiges Erreichen der maximalen Abkühlleistung der Anlage) bis 25 mm gerichtet erstarrt. Die Abschätzung abschnittsbezogener Frontgeschwindigkeiten wurde aus der Entwicklung der Frontpositionen über der Zeit abgeleitet. Hierfür wurden für die ersten 100 s der Erstarrung die Geschwindigkeiten aus dem Frontzuwachs im Intervall von 10 s bestimmt. Die so bestimmten Frontgeschwindigkeiten können durch die maximale Ungenauigkeit der Ortsbestimmung von $\pm 0,1$ mm selbst mit einer Ungenauigkeit von ± 10 $\mu\text{m/s}$ behaftet sein. Für den weiteren Erstarrungsverlauf wurden die Geschwindigkeiten über eine Zeitspanne von 40 s mit einem abgeschätzten maximalen Fehler von $\pm 2,5$ $\mu\text{m/s}$ bestimmt. Abweichungen von dieser Auswertungsmethodik ergaben sich für die Frontgeschwindigkeitsabschätzungen bei den Suspensionen. Für die 20 vol-%ige Suspension konnte nicht kontinuierlich über den gesamten Erstarrungsverlauf eine exakte Position der Front ermittelt werden. Es ergeben sich somit nur wenige sichere Stützpunkte, welche die Entwicklung der Frontposition abzeichnen. Folglich wurde die Frontgeschwindigkeit teilweise aus Zeitintervallen von 40 bis 290 s abgeschätzt. Für die 10 vol-%ige Suspension war die optische Positionsmessung nicht möglich. Hier wurde aus den bekannten Abständen der Temperatursensoren und der Zeitspanne, die es erforderte bis die

Temperatur der Einhüllenden der Eislamellenspitzen von 273 K an den Sensoren erreicht wurde, eine Frontgeschwindigkeit abgeschätzt. Für die Sichtbarkeit der Frontposition der 20 vol-%igen Suspension wurde noch eine zusätzliche Beleuchtungsquelle eingesetzt. Diese musste relativ dicht an die Form herangeführt werden und erhöhte somit den Wärmeeintrag auf die Form.

4 Ergebnisse

4.1 Überprüfung der Erstarrungsfunktion

4.1.1 Indirekter Nachweis

Die Einhaltung der Erstarrungsfunktionsvorgabe mit Hilfe der Gefrierstrukturierungsanlage führt in gesinterten Gerüsten zu konstanten Strukturgrößen über die gesamte Probehöhe mit Ausnahme des gestörten Anfangsbereiches (\rightarrow 4.3.1, 4.3.2). Exemplarisch wird dies an einer 20 vol-%igen β -TCP Suspension gezeigt, die nach Vorgabe der Erstarrungsfunktion (Gleichung 12) mit gewünschter globaler Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von 20 $\mu\text{m/s}$ erstarrt wurde. Es wird in der Summe eine Porenbreite von $18,5 \pm 3,7 \mu\text{m}$ über die gemessenen Probenpositionen festgestellt (Abb. 4.1a). Die Porenbreiten innerhalb des gesinterten Gerüstes unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Besonders zum Ende der Erstarrung ist keine Zunahme der Porenbreite, wie für die Erstarrung mit linearen Abkühlraten beobachtet (\rightarrow 2.4.2), zu erkennen. Die Mittelwerte und Mediane der Porenbreiten liegen dicht beieinander. Durch die große Stichprobenanzahl ist der Stichprobenmittelwert eine sehr genaue Schätzung des wahren Mittelwertes der Porenbreiten. Dies wird durch den schmalen Vertrauensbereich der Parameterschätzung deutlich. Minimal- und Maximalwerte der Porenbreiten befinden sich ebenfalls auf gleichem Wertenniveau. Der von der Gefrierstrukturierungsanlage umgesetzte Erstarrungsfunktionsverlauf folgt bis auf eine kleine Abweichung nach 665 s der Funktionsvorgabe (Abb. 4.1b). Zu diesem Zeitpunkt setzte der Regler kurz aus und es kam kurzfristig zu einer stärkeren Abkühlung, gefolgt von einer langsameren Abkühlung. Die steilere Abkühlung lässt sich direkt mit der Probenhöhe von 11,1 mm korrelieren, dabei verringert sich die Porenbreite leicht auf $17,2 \pm 3,3 \mu\text{m}$. Im Folgenden sollte für die nicht vermessene Probenhöhe von 11,4 bis 12 mm durch die stark abflachende Abkühlfunktion und die damit einhergehende Frontgeschwindigkeitsabsenkung eine leichte Zunahme der Porenbreite auftreten.

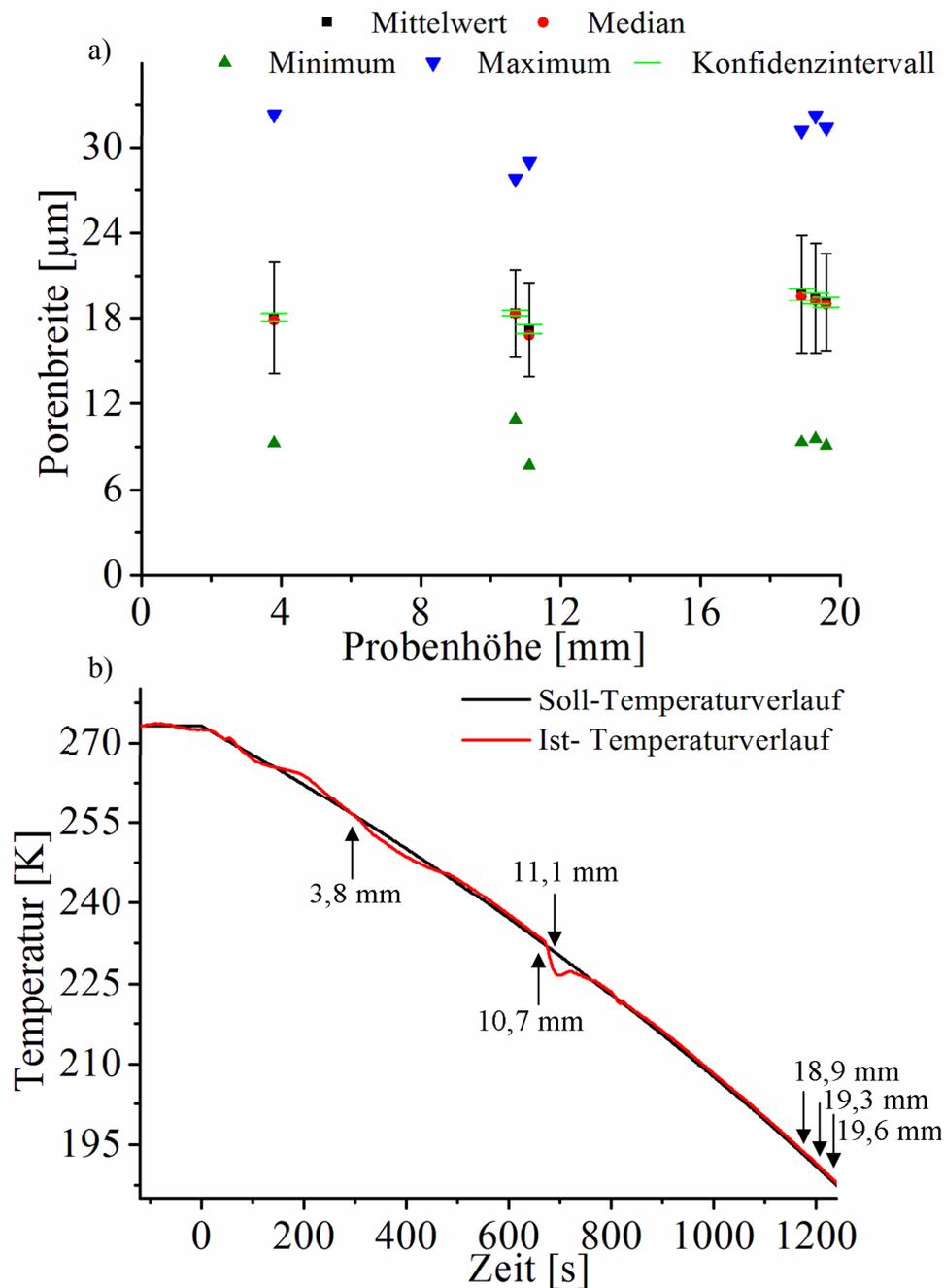


Abb. 4.1: Beispiel für die Strukturentwicklung innerhalb eines gesinterten β -TCP Gerüsts, welches aus einer 20 vol-%igen Suspension mit einer Erstarrungsfrontgeschwindigkeitsvorgabe von $20 \mu\text{m/s}$ hergestellt wurde. a) Entwicklung der Porenbreite über die Probenhöhe: die Mittelwerte (schwarze Rechtecke) und Mediane (rote Punkte) liegen fast übereinander und die Konfidenzintervalle der wahren Mittelwerte (95 % Vertrauensniveau) werden durch die hellgrünen Linien eingegrenzt. b) Vergleich des Soll- und Ist- Temperaturverlaufes am Kühlfinger während der Erstarrung. Die schwarzen Pfeile markieren den Zeitpunkt, zu dem die gemessenen Porenbreiten für die entsprechende Probenhöhe entstanden sind.

4.1.2 Nachweis mit reinem Wasser

Die gerichtete Erstarrung von Wasser stellt ein instationäres Wärmeleitungsproblem mit auftretender Phasenumwandlung dar. Für den einfachen Fall der Abkühlung mit einer konstanten Kühlfingertemperatur gibt es eine exakte analytische Lösung [Bae13, S.202-206]. Diese Lösung eines Stefan-Neumann Problems für den eindimensionalen Fall beschreibt das Wachstum der Eisschichtdicke x proportional mit der Zeit t für eine konstante Kühlfingertemperatur (T_K). Dabei befindet sich die flüssige Phase zu Beginn einheitlich auf Erstarrungstemperatur (Gleichung 13).

$$x = \gamma \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot c}} \cdot \sqrt{t} \quad (13)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \gamma \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot c}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (14)$$

Aus der ersten Ableitung der Gleichung 13 nach der Zeit lässt sich die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit ableiten (Gleichung 14). Dabei ist die Größe γ eine Konstante, die nur noch von der Stefanzahl ($St = \frac{c \cdot (T_{Ers} - T_K)}{H}$) abhängt und entweder durch eine Reihenentwicklung errechnet wird oder aus dem Experiment bestimmt werden kann. Für die Erstarrung von reinem Wasser mit einer Kühlfingertemperatur von 243 K wird aus der bekannten Theorie ein Frontzuwachs von $x = 0,5924 \frac{mm}{\sqrt{s}} \cdot \sqrt{t}$ (Abb. 4.2, schwarze Linie) und ein Verlauf der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit mit $v = 296,2 \frac{\mu m}{\sqrt{s}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ (Abb. 4.2, grüne Linie) berechnet. Der im Experiment gemessene Frontverlauf und die daraus ermittelte abschnittsbezogene Frontgeschwindigkeit zeigen eine sehr starke Übereinstimmung mit der Theorie (Abb. 4.2). Das experimentelle Design mit seinen Rahmenbedingungen und die Auswertungsmethodik sind somit hinreichend geeignet, um den Erstarrungsvorgang zu untersuchen und zu bewerten.

Abbildung 4.3 fasst die Ergebnisse der Erstarrungsversuche an Wasser mit der Vorgabe konstanter Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10, 25 und 50 $\mu m/s$ zusammen. In der rechten Spalte der Abbildung ist der Vergleich der theoretischen Temperaturentwicklung (schwarz) mit der tatsächlich gemessenen Temperaturentwicklung im Eis (rot) dargestellt. Die Umsetzung der Abkühlfunktionen am Kühlfinger gelingt für 10 und 25 $\mu m/s$ mit sehr großer Übereinstimmung. Für 50 $\mu m/s$ können drei Bereiche unterschieden werden (Abb. 4.3c). Innerhalb der ersten 100 s

der Erstarrung ist eine geringfügige Abweichung festzustellen. Die Abkühlung setzt erst verzögert ein und erfolgt anschließend steiler als beabsichtigt. Für die folgenden 100-200 s der Erstarrung ist die Funktionsübereinstimmung gegeben. Nach etwa 200 s Erstarrungszeit erfolgt die Abkühlung sukzessiv deutlich langsamer als vorgegeben. Die Abweichung zu Beginn ist der Trägheit des Regelkreises geschuldet und tritt prinzipiell bei allen Abkühlversuchen während des Überganges der Vorkühlphase zur Abkühlphase auf. Der Übergang von konstanter Vorkühltemperatur zur dynamischen Abkühlfunktion hat eine Neueinstellung der Regelparameter (PID-Werte) zur Folge. Dies ist ein zeitabhängiger Vorgang. Je flacher die Abkühlfunktion ausfällt (für geringe Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten), desto geringfügiger ist die Abweichung in der Einregelphase. Deshalb muss mit zunehmender Erstarrungsfrontgeschwindigkeit auch mit zunehmenden Abweichungen zu Beginn gerechnet werden. Die Abkühlfunktion 50 $\mu\text{m/s}$ für reines Wasser fordert hohe und mit dem Verlauf steigende Abkühlraten von der Gefrierstrukturierungsanlage (0,36 K/s nach 10 s, 0,43 K/s nach 100 s, 0,54 K/s nach 200 s und 0,66 K/s nach 300 s). Da die Anlage mit Absenkung der Kühlfingertemperatur und bei konstanter Temperatur des Kühlreservoirs (flüssiger N_2) eine immer niedrigere Kühlleistung bereitstellen kann [Fla10], tritt nach etwa 280 s eine signifikante Abflachung der Abkühlkurve ein. Dieser Vorgang lässt sich auch an der Entwicklung der Frontposition durch ein stetiges Absinken der Frontgeschwindigkeit ablesen (Abb. 4.3c).

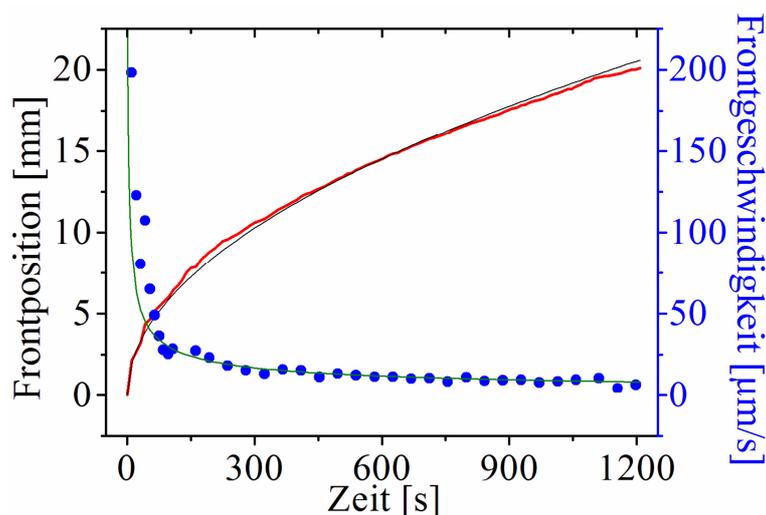


Abb. 4.2: Referenzmessung einer gerichteten Erstarrung von reinem Wasser mit einer konstanten Kühlfingertemperatur von 243 K. Die gemessene Entwicklung der Frontposition (rot) wird mit der theoretischen Frontentwicklung (dünne schwarze Kurve) verglichen. Die abschnittsbezogene Frontgeschwindigkeit (blaue Punkte) wird mit der 1. Ableitung der theoretischen Frontpositionsentwicklung (dünne grüne Linie) verglichen.

Die Ist-Temperaturverläufe an den Sensorpositionen folgen für die 25 $\mu\text{m/s}$ Abkühlfunktion während der gesamten Erstarrungszeit der Sollvorgabe. Sie liegen nur wenige Kelvin über den theoretischen Temperaturwerten. Für die 10 $\mu\text{m/s}$ Abkühlfunktion ist die Übereinstimmung an den Sensorpositionen für den Großteil des Erstarrungsvorganges gegeben. Es zeichnet sich aber mit zunehmender Zeit eine zunehmende Abweichung ab. So sind die gemessenen Temperaturen für die Sensorpositionen von 9,7 mm ab 1800 s, 14,7 mm ab 1900 s und 19,7 mm ab 2300 s deutlich höher als erwartet. Für die mit 50 $\mu\text{m/s}$ erstarrte Probe ist eine Übereinstimmung der Temperaturverläufe an den Sensorpositionen durch die unzureichend umgesetzte Abkühlfunktion am Kühlfinger nur begrenzt zwischen 100-280 s Erstarrungszeit möglich. In diesem Zeitintervall sind nur die Positionen 4,4 und 9,9 mm für eine Interpretation heranzuziehen. Bei beiden liegen die gemessenen Temperaturen leicht unter den Soll-Temperaturen.

Das Auftreten der allerersten Eisschicht am Kühlfinger wurde unabhängig von der Abkühlfunktion bei etwa 267 K Kühlfingertemperatur beobachtet. Trotz der heterogenen Keimbildung am Kühlfinger und den zugesetzten Fremdpartikeln tritt eine merkliche Keimbildungsunterkühlung auf. Die erste Eisschicht bildet sich also erst verzögert nach dem Start der Abkühlfunktion und zwar für 10 $\mu\text{m/s}$ nach 420 s, 25 $\mu\text{m/s}$ nach 90 s und für 50 $\mu\text{m/s}$ nach 30 s. Im weiteren Verlauf der Erstarrung kann festgestellt werden, dass bei der ersten Berührung der ebenen Erstarrungsfront mit einem Thermoelement stets eine Temperatur von 273,15 K gemessen wird.

Die Entwicklung der Frontposition und der Frontgeschwindigkeit wird in der linken Spalte der Abbildung 4.3 dargestellt. Mit Hilfe linearer Näherungen an die Frontpositionsverläufe lassen sich Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10,1, 25,4 und 55,3 $\mu\text{m/s}$ für die entsprechenden Erstarrungsgeschwindigkeitsvorgaben von 10, 25 und 50 $\mu\text{m/s}$ ablesen. Das Frontwachstum findet für die Vorgabe von 10 und 25 $\mu\text{m/s}$ zu Beginn nicht linear statt. Die abschnittsbezogenen Frontgeschwindigkeiten beginnen für alle drei Abkühlregime etwa bei 60 $\mu\text{m/s}$. Für 10 und 25 $\mu\text{m/s}$ Vorgabe fallen diese anschließend fast exponentiell auf den eingestellten Wert ab. Bis die Frontgeschwindigkeitsvorgaben von 10 bzw. 25 $\mu\text{m/s}$ erreicht werden, vergehen 300 bzw. 190 s. Sind die Vorgaben erreicht, so bleiben sie für den Rest der Erstarrung nahezu konstant. Für die 50 $\mu\text{m/s}$ Vorgabe fallen die abschnittsbezogenen Frontgeschwindigkeiten unter relativ breiter Streuung langsam ab und erreichen ihre Zielvorgabe erst kurz vor Ende des Versuches nach 290 s. Für 10 und 50 $\mu\text{m/s}$ ist zum Ende der Erstarrung eine geringfügige Abflachung des Frontzuwachses zu beobachten.

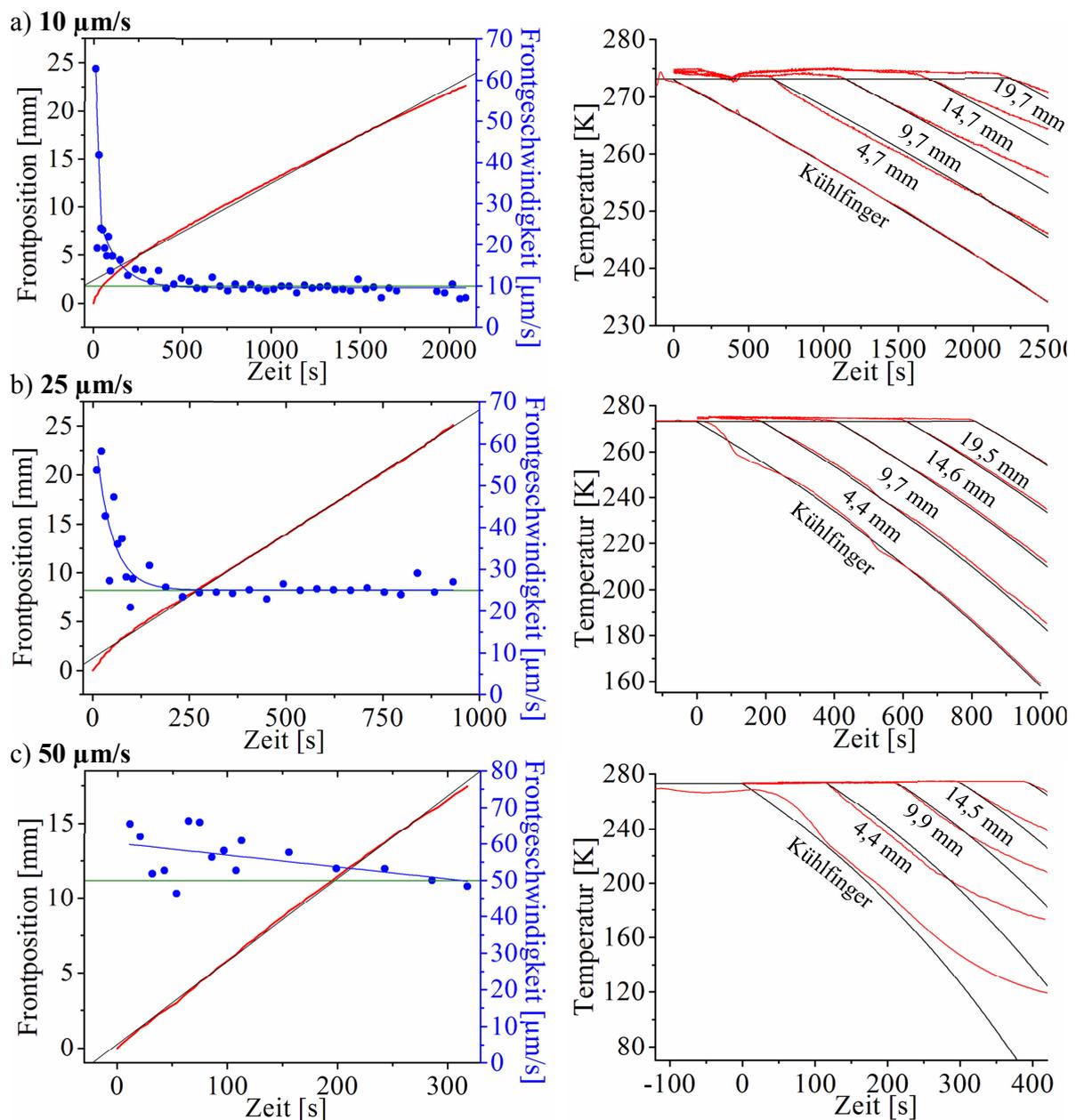


Abb. 4.3: Analyse der Erstarrungsversuche für reines Wasser mit vorgegebenen Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von a) $10 \mu\text{m/s}$, b) $25 \mu\text{m/s}$ und c) $50 \mu\text{m/s}$. Linke Spalte: Fortschreiten der Erstarrungsfrontposition (rot) über der Erstarrungszeit und daraus abgeleitete abschnittsbezogene Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten (blaue Punkte). An den Verlauf der Frontposition wurde eine lineare Funktion (dünne schwarze Linie) angepasst aus dessen Anstieg eine Frontgeschwindigkeit geschätzt werden kann. Als Orientierungshilfen dienen die grünen Linien als beabsichtigte Frontgeschwindigkeiten und die blauen Kurven als Anpassungen (exponentieller bzw. linearer Abfall) an die abschnittsbezogenen Frontgeschwindigkeiten. Rechte Spalte: Vergleich der Ist-Temperaturverläufe (rot) mit den Soll-Temperaturverläufen (schwarz) an den entsprechend eingetragenen Sensorpositionen (Angabe bezieht sich auf den Abstand zum Kühlfinger) innerhalb der Erstarrungsform. Der Zeitpunkt 0 s bezieht sich auf den Start der Abkühlfunktion und die Zeit davor beschreibt den Zustand der 120-sekündigen konstanten Vorkühlphase.

Die Erstarrung von Wasser mit $25 \mu\text{m/s}$ und einer linearen Abkühlrampe von $0,1 \text{ K/s}$ wird in Abbildung 4.4 miteinander verglichen. Der Frontwachstumsverlauf ist zunächst für beide Regime identisch und beginnt mit dem nichtlinearen Frontzuwachs für die ersten circa 120 s (Abb. 4.4a). Anschließend realisieren beide Abkühlregime hinreichend genau einen Frontzuwachs mit $25 \mu\text{m/s}$. Ab etwa 600 s Erstarrungszeit findet der Frontzuwachs für die lineare Abkühlrampe langsamer statt. Diese Verlangsamung nimmt mit zunehmender Erstarrungszeit zu, sodass nach 930 s Erstarrung eine Differenz der Frontpositionen von etwa 1 mm festzustellen ist. In Abbildung 4.4b ist zu erkennen, dass die $0,1 \text{ K/s}$ Abkühlrampe für die ersten 500 s eine hinreichend genaue Näherung der $25 \mu\text{m/s}$ Abkühlfunktion darstellt. Nach 500 s Erstarrungszeit kühlt die lineare Rampe aber deutlich weniger stark ab und die beiden Abkühlfunktionen beginnen zunehmend zu divergieren.

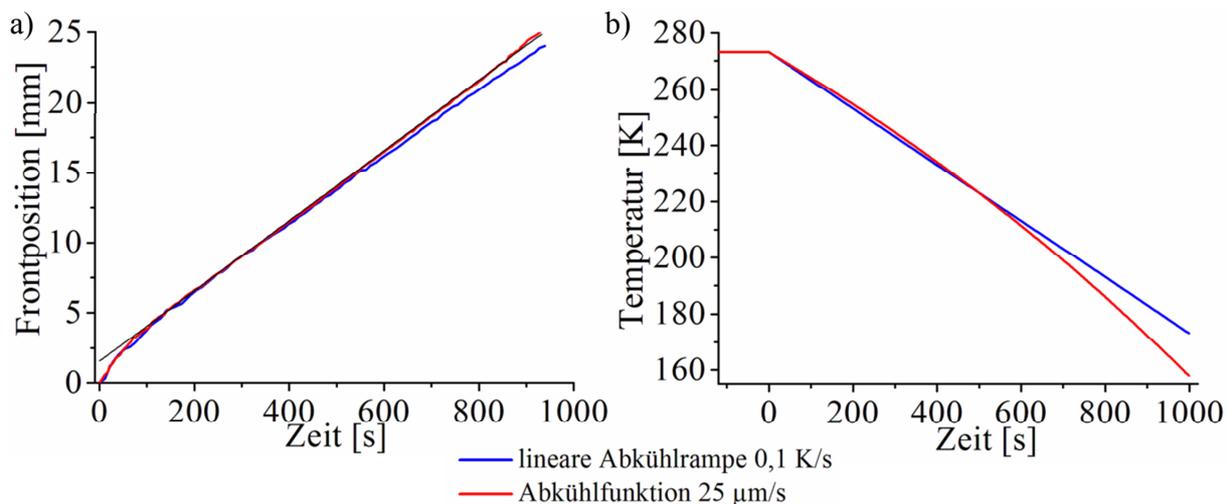


Abb. 4.4: Vergleich der Erstarrung von reinem Wasser mit der Abkühlfunktion für $25 \mu\text{m/s}$ (rot) Frontgeschwindigkeit und der linearen Abkühlrate von $0,1 \text{ K/s}$ (blau). a) Frontentwicklung über der Zeit mit zunehmender Abweichungen nach über 600 s Erstarrungszeit. Die dünne schwarze Linie veranschaulicht ein lineares Frontwachstum mit $25 \mu\text{m/s}$, welches an die reale Frontposition von 10 mm angefügt wurde. Diese Linie deckt sich bis auf den Anfangsbereich sehr gut mit der gemessenen Frontentwicklung für die $25 \mu\text{m/s}$ Abkühlfunktion. b) Vergleich der Abkühlfunktion von $25 \mu\text{m/s}$ mit seiner linearen Näherung von $0,1 \text{ K/s}$. Nach 500 s Erstarrungszeit nehmen die Unterschiede deutlich zu.

4.1.3 Nachweis mit β -TCP Suspensionen

Die für die Gefrierstrukturierung typische Lamellenbildung der Eiskristalle wird während der gerichteten Erstarrung von β -TCP Suspensionen beobachtet (Abb. 4.5). Die Einhüllende der Eislamellenspitzen lässt sich dabei als eine ebene Front beschreiben. Durch die Opazität der Suspension ist der Zustand bei dem diese Einhüllende die Temperatursensoren das erste Mal berührt nicht so genau zu erkennen wie bei der Erstarrung von Wasser. Es wird daher eine Temperatur der Einhüllenden von 273 ± 1 K festgestellt.

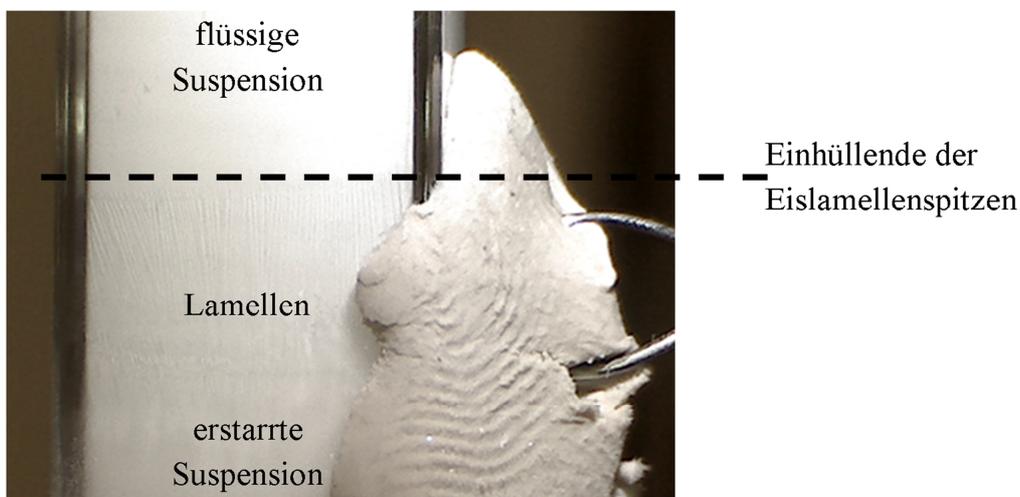


Abb. 4.5: Momentaufnahme während der gerichteten Erstarrung einer 20 vol-%igen β -TCP Suspension. Die Ausdehnung der deutlich sichtbaren Eislamellen, in die noch flüssige Suspension, kann durch eine Einhüllende beschrieben werden. Dessen Wachstum lässt sich mit dem Voranschreiten einer ebenen Front vergleichen.

Die gemessene Frontentwicklung für die Erstarrung einer 20 vol-%igen β -TCP Suspension mit $20 \mu\text{m/s}$ Vorgabe ergibt für die Näherung über alle Messwerte eine erzielte Frontgeschwindigkeit von $18,2 \mu\text{m/s}$ (Abb. 4.6a). Wenn nur die Messwerte der Frontpositionen von 200-700 s Erstarrungszeit herangezogen werden beträgt die erzielte Geschwindigkeit $18,9 \mu\text{m/s}$. Die abschnittsbezogenen Frontgeschwindigkeiten befinden sich sehr dicht an der Vorgabe von $20 \mu\text{m/s}$. Es ist keine Aussage zum Verlauf der Frontentwicklung und der Frontgeschwindigkeit zu Beginn der Erstarrung möglich, da eine erfolgreiche optische Messung erst nach 200 s gelingt. Die Abkühlfunktionen werden für die 10 und 20 vol-%igen Suspensionen am Kühlfinger mit sehr großer Übereinstimmung zur Vorgabe realisiert (Abb. 4.6b, d). Für beide Suspensionen liegen die gemessenen Ist-Temperaturverläufe an den Sensorpositionen nach einer kurzen Zeitspanne der Übereinstimmung deutlich über den Soll-Temperaturen. Dieses Verhalten verstärkt sich mit

zunehmender Erstarrungszeit. Für die 10 vol-%ige Suspension wurde die Frontentwicklung durch das Erreichen der Einhüllenden mit 273 K an den Sensorpositionen abgeschätzt (Abb. 4.6c). Es sei hier angemerkt, dass die Position der Einhüllenden nicht mit der Kamera vermessen werden konnte, aber deutlich mit dem Auge zu erkennen war und der Temperatur von 273 ± 1 K entspricht. Die lineare Näherung an die Frontentwicklung führt zu einer erzielten Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von $19,4 \mu\text{m/s}$.

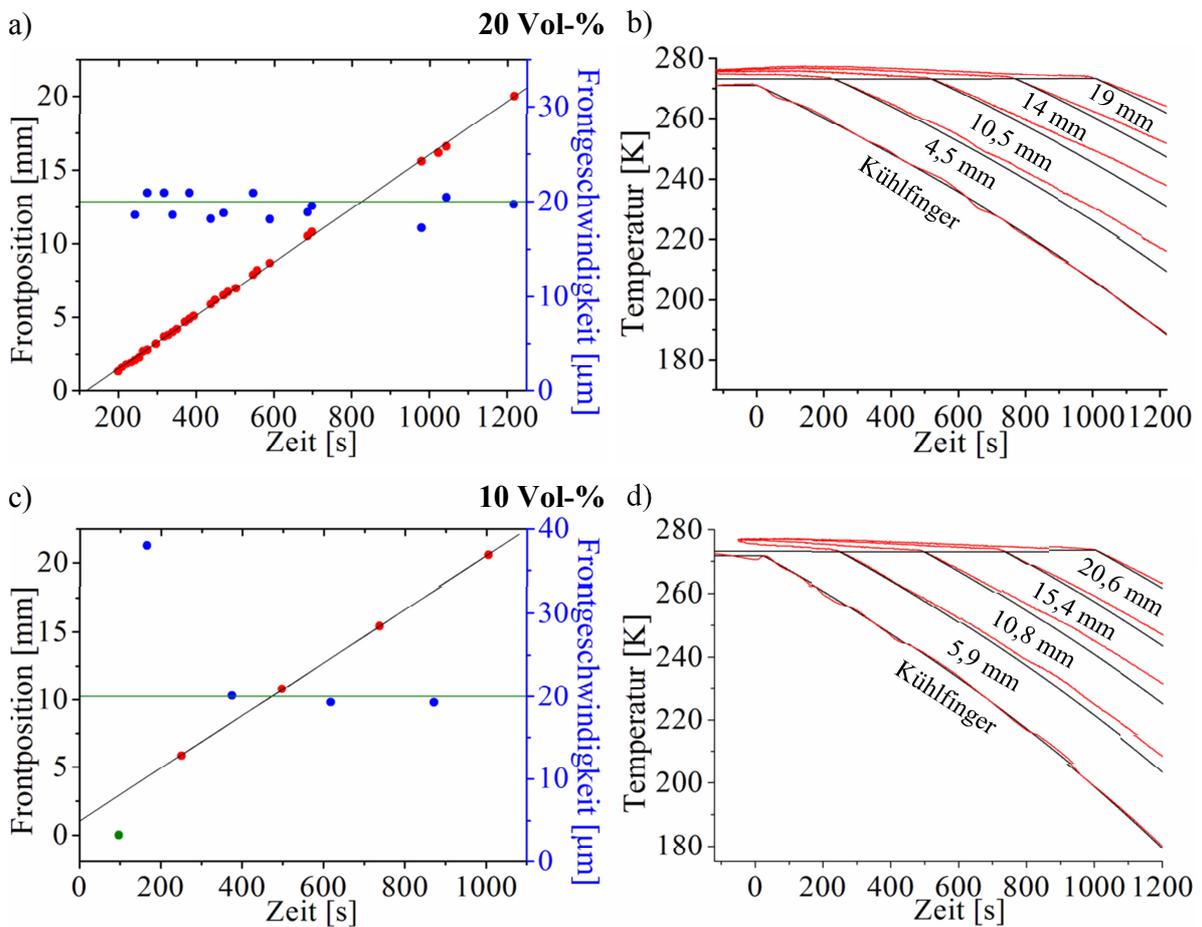


Abb. 4.6: Erstarrung einer 20 (a-b) bzw. 10 (c-d) vol-%igen β -TCP Suspension mit $20 \mu\text{m/s}$ vorgegebener Abkühlfunktion. a, c) Entwicklung des Frontfortschrittes mit der Zeit. Die roten Punkte bilden die Frontpositionen ab. Diese wurden für 20 Vol-% durch die optische Messung bestimmt und für 10 Vol-% durch den Zeitpunkt an dem die Sensoren 273 K aufzeichneten. Die schwarze Linie ist eine lineare Annäherung an die Entwicklung der Frontposition, aus dessen Anstieg eine Erstarrungsfrontgeschwindigkeit geschätzt werden kann. Die blauen Punkte sind aus der gemessenen Frontentwicklung abgeleitete abschnittsbezogene Frontgeschwindigkeiten und die grüne Orientierungslinie zeichnet die Zielvorgabe ab. Die erste erstarrte Schicht wird bei 267 K angenommen und wird für 10 Vol-% durch den grünen Punkt dargestellt. b, d) Vergleich der Ist-Temperaturverläufe (rot) mit den Soll-Temperaturverläufen (schwarz) am Kühlfinger und den Thermoelementen innerhalb der Erstarrungsform.

Da die Frontpositionen für 10 Vol-% aus den Sensordaten abgeschätzt werden, kann auch ein Vergleich mit dem Einsetzen der ersten erstarrten Schicht bei 267 K vorgenommen werden (Abb. 4.6c, grüner Punkt). Dabei wird angenommen, dass für die Suspensionssysteme die Keimbildung analog zum Wasser mit heterogenen β -TCP-Fremdkeimen derselben Größe bei 267 K auftritt. Die Keimbildung der Suspensionen kann durch deren Opazität aus den Beobachtungen aber nur auf 268 ± 3 K abgeschätzt werden. Durch diese Annahme lässt sich auch für 10 Vol-% ein Abfall der abschnittsbezogenen Frontgeschwindigkeit von etwa $40 \mu\text{m/s}$ auf die Zielvorgabe ableiten. Die initiale Frontgeschwindigkeit und deren Verlauf zu Beginn der Erstarrung konnten für die Suspensionssysteme in diesen Experimenten nicht bestimmt werden.

4.2 EBSD-Messungen an gefrierstrukturierten β -TCP Suspensionen

An Querschnittsscheiben, einer mit $15 \mu\text{m/s}$ erstarrten, 5 vol-%igen β -TCP Suspension lässt sich im Kryo-REM die Orientierung der Eisphase I_h [Got90] durch eine EBSD-Messung bestimmen. Einzelne Kikuchimuster werden über den Verlauf der sichtbaren Eislamellen vermessen und indiziert. Häufig erhält man dabei auch Muster, die durch Abschattung an den überstehenden Keramiklamellen durch ihre Unvollständigkeit für sich alleine genommen keine Kristallindizierung ermöglichen (Abb. 4.7). Die überstehenden Keramiklamellen sind eine Folge der fortschreitenden Sublimation der Eisphase, weshalb die Eislamellen immer tiefere Gräben bilden (Abb. 4.8). Die Teilmuster können trotzdem für die Auswertung herangezogen werden. Wenn man die Muster/Musterfragmente übereinander legt und eine Übereinstimmung feststellt, ist davon auszugehen, dass eine sehr ähnliche Eiskristallorientierung vorliegt.

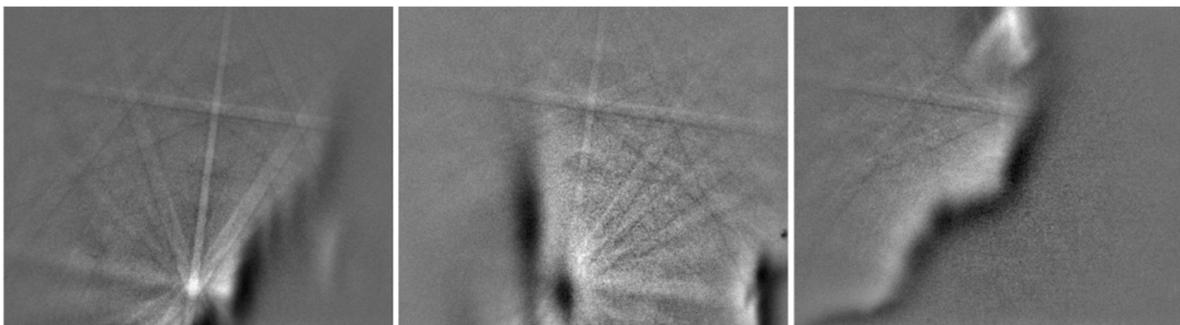


Abb. 4.7: EBSD-Einzelmuster innerhalb einer Eislamelle mit sehr hoher Ähnlichkeit. Durch die Sublimation der Eislamellen entstehen Gräben an dessen Rändern herausstehende Keramiklamellen zu teilweisen Abschattungen der Beugungsbänder führen. Hierdurch ist eine erfolgreiche Indizierung der einzelnen Aufnahme nicht immer möglich.

Die Ergebnisse der Einzelmusterauswertung an den verschiedenen Messpunkten sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Um Abschattungen durch die überstehende Keramikphase zu vermindern, ist die Messstelle auf der Querschnittsscheibe so gewählt, dass ein Großteil der Lamellen im Bild etwa von oben nach unten verlaufen. Die Positionen der EBSD-Einzelmuster auf der Probe sind durch Sterne gekennzeichnet. Innerhalb einer Lamelle werden gleiche Muster festgestellt, welche durch dieselbe Färbung hervorgehoben werden. Der regelmäßige Wechsel zwischen roter und weißer Einfärbung dient nur der Unterscheidung zwischen benachbarten Lamellen und stellt keine weitere Gemeinsamkeit dar. Die Eiskristallorientierung innerhalb einer Eislamelle ist also gleich. Muster, an denen eine sichere Indizierung erfolgte, sind durch größere schwarz umrandete Sterne markiert und links von den Messstellen werden die Orientierungen der Eiskristalle durch die entsprechende Ausrichtung der hexagonalen Zelle veranschaulicht (die zugehörigen Eulerwinkel sind im AnhangG aufgelistet).

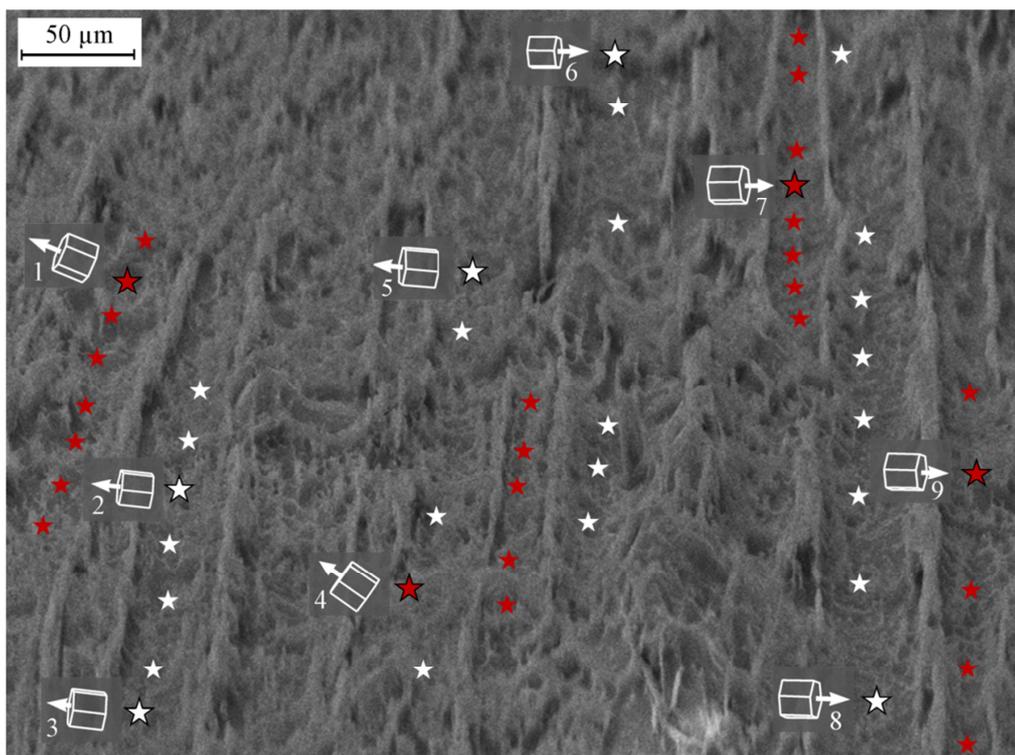


Abb. 4.8: EBSD-Einzelmusterzuweisung innerhalb der Querschnittsaufnahme einer gefrierstrukturierten 5 vol-%igen β -TCP Suspension. Die Lamellen sind im Bild größtenteils vertikal orientiert. Die farbigen Sterne dienen der Markierung der Messpunkte. Gleiche Farbe innerhalb einer Lamelle weist auf gleiche EBSD-Muster bzw. Musterfragmente hin. Die indizierten Muster sind durchnummeriert und die Bildpositionen werden durch größere schwarz umrandete Sterne markiert (→zugehörige Eulersche Winkel in AnhangG). Deren zugehörige Eiskristallorientierung wird durch die hexagonale Zelle mit dem weißen Pfeil als c-Achsenorientierung dargestellt.

Es fällt auf, dass die c-Achsen der Eiskristalle etwa parallel zur Porenbreite der sichtbaren Eislamellen ausgerichtet sind (Abb. 4.8). Das heißt, die Eiskristalle sind mit ihrer c-Achse nahezu senkrecht zur ursprünglichen Erstarrungsrichtung orientiert. Sehr häufig sind die $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Richtungen tendenziell senkrecht zur Bildebene und damit bevorzugt parallel zur Erstarrungsrichtung ausgerichtet. Dabei sollte bedacht werden, dass die Querschnittsscheibe zwar senkrecht zur Erstarrungsrichtung orientiert ist, die Präparationsmethodik Abweichungen von $\pm 5^\circ$ aber nicht ausschließen kann. Benachbarte Lamellen ähnlicher Orientierung weisen auch eine sehr ähnliche Eiskristallorientierung auf, wie deutlich an den Lamellen mit den indizierten Mustern 7, 8 und 9 zu erkennen ist. Die Kristallorientierung an Position 4 weicht von der Orientierung der sichtbaren Lamelle, welche an Position 5 dargestellt ist und sich für die darunter liegenden weißen Sterne fortsetzt, ab. Es handelt sich dabei um benachbarte Lamellen unterschiedlicher Orientierung, die allein in der REM-Abbildung nicht direkt als zwei unterschiedliche Lamellen zu erkennen sind.

4.3 β -TCP Gerüste

4.3.1 Gerüstmorphologie und Strukturgrößen

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gerüste mit initialen β -TCP Feststoffgehalten von 10 bis 30 Vol-% und vorgegebenen Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10 bis 30 $\mu\text{m/s}$ weisen in der Regel die typische Gestalt gefrierstrukturierter Körper auf (Abb. 4.9). Die Gerüste sind von lamellaren Poren durchzogen, die das Abbild der Eiskristalle darstellen. Diese Poren erstrecken sich über die gesamte Probenhöhe (Abb. 4.9b). Sie sind offen und gerichtet. Ihre kleinsten Ausdehnungen, die Porenbreiten, sind in ihrer Ausrichtung stets senkrecht zur Erstarrungsrichtung orientiert. Die lamellaren Einzelporen ordnen sich parallel zu ihren Nachbarn. Dieser Ordnungszustand erstreckt sich über beschränkte Bereiche, den Domänen. Die Domänen mit parallel angeordneten Poren- und Keramiklamellen sind im Probenquerschnitt zufällig zueinander orientiert (Abb. 4.9a). Die nahezu perfekte Ausrichtung der Lamellen mit ihren kleinsten Abmessungen senkrecht zur Erstarrungsrichtung wird nur im Anfangsbereich im direkten Kontakt zum Kühlfinger gestört (Abb. 4.9c). Dieser gestörte Anfangsübergang erstreckt sich über eine Probenhöhe von mindestens 1 bis maximal 2,5 mm in den gesinterten Gerüsten. Dies entspricht während der Herstellung der ersten erstarrenden Schicht von 1,3 bis 3,2 mm

Höhe. Die Anfangsstörung tritt immer auf. Es konnte weder ein Zusammenhang zwischen seiner räumlichen Ausdehnung und der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit noch dem initialen Suspensionsfeststoffgehalt festgestellt werden.

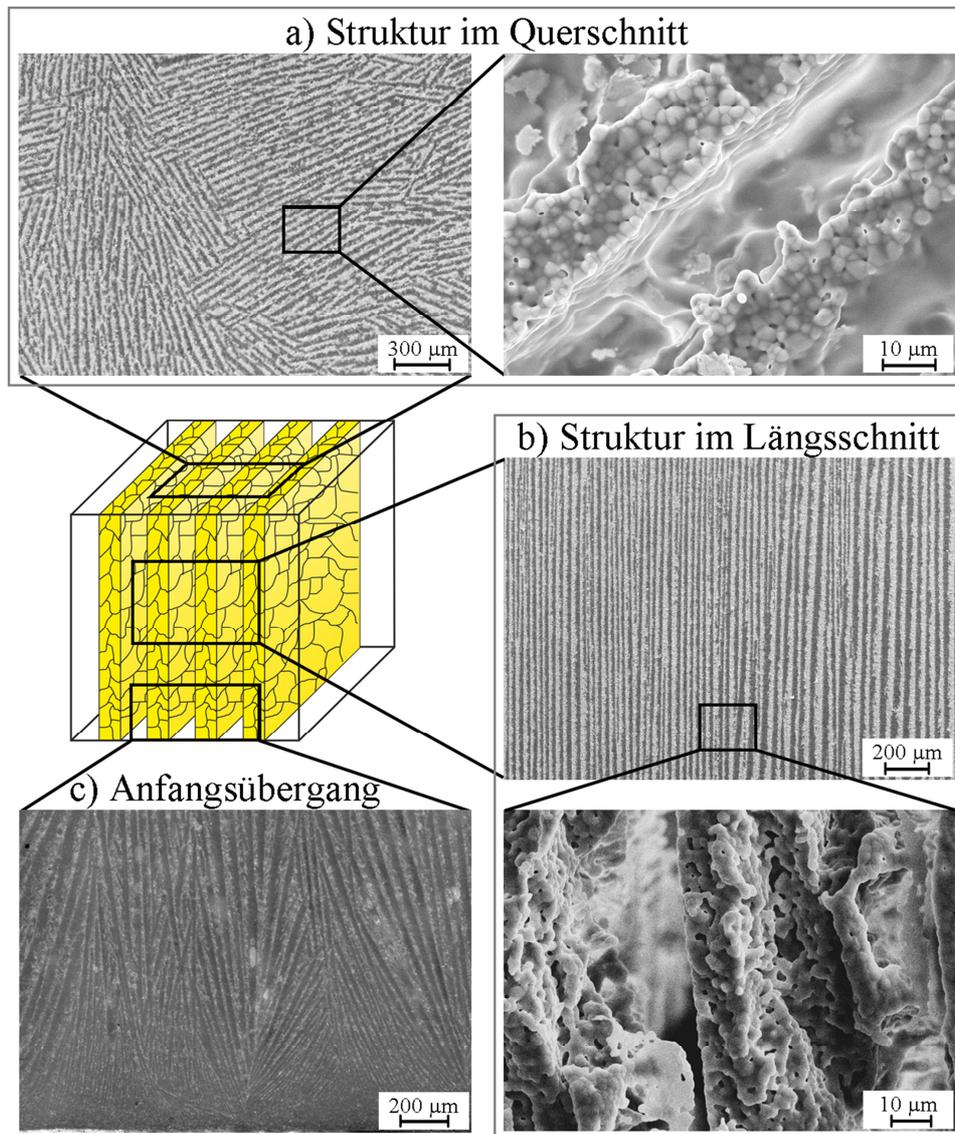


Abb. 4.9: Morphologie der β -TCP Gerüste im gesinterten Zustand. In den Übersichtsaufnahmen sind die Poren mit Epoxidharz infiltriert (helle Bereiche β -TCP Keramik, dunkle Bereiche gefüllte Poren). a) Im Querschnitt senkrecht zur Erstarrungsrichtung zeigen sich Poren und Keramik in lamellarer Anordnung. Die Lamellen sind innerhalb von Domänen parallel zueinander orientiert. Die Domänen sind im Querschnitt zufällig orientiert. b) Der Längsschnitt parallel zur Erstarrungsrichtung zeigt die durchgängigen, offenen und gerichteten Poren. REM-Aufnahmen nicht infiltrierter Gerüstbruchstücke in Quer- und Längsorientierung veranschaulichen die Mikroporosität innerhalb der Keramiklamellen. c) Längsschnitt des gestörten Anfangsbereiches im direkten Kontakt zum Kühlfinger. Alle Aufnahmen erfolgten an Proben, die mit 20 $\mu\text{m/s}$ aus 20 vol-%igen β -TCP Suspensionen hergestellt wurden.

Die einzelnen Keramiklamellen der β -TCP Gerüste weisen eine innere Porosität auf (Abb. 4.9a, b). Diese Mikroporosität wird durch ein unvollständiges Sintern der β -TCP Lamelle hervorgerufen. Das Sintern wird zum einen durch die Verwendung einer Sintertemperatur unterhalb der $\beta \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung (bei 1398 K [Eil94]), die mit einem Volumensprung einhergeht, beschränkt. Hauptursache der unvollständigen Sinterung ist aber die Begrenzung der Vorverdichtung der Grünlingslamellen durch den Gefrierstrukturierungsprozess auf etwa 50 % relative Dichte (\rightarrow 2.4.1). Die Sinteraktivität der Pulver selbst ist ausreichend hoch. Kompakte Probekörper aus demselben Pulver, die identischen Sinterbedingungen unterzogen wurden, erreichten nach dem Sintern 98 % relative Dichte, wenn sie zuvor isostatisch auf 63 % relative Grünlingsdichte verpresst wurden. Die Größe der Mikroporen und deren Anteil wurden nicht bestimmt. Die Gesamtporosität der gesinterten Gerüste wird durch den Ausgangsfeststoffgehalt der Suspensionen bestimmt und beträgt $80,8 \pm 2,0$ % für 10 Vol-% β -TCP, $66,9 \pm 0,9$ % für 20 Vol-% β -TCP und $51,4 \pm 2,9$ % für 30 Vol-% β -TCP. Die Gerüste zeigen ein anisotropes Sinterverhalten. Die lineare Sinterschrumpfung der Probenhöhe (Längsschnitt) beträgt unabhängig vom initialen Feststoffgehalt und der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit für alle Proben 20 ± 1 %. Die lineare Sinterschrumpfung im Querschnitt ist hingegen abhängig vom initialen Suspensionsfeststoffgehalt und beträgt 21 ± 2 % für 10 Vol-% β -TCP, 19 ± 1 % für 20 Vol-% β -TCP und 17 ± 1 % für 30 Vol-% β -TCP.

Über die Gestalt der Domänen konnte qualitativ festgestellt werden, dass die Anzahl der Domänen bei konstantem Feststoffgehalt mit zunehmender Erstarrungsfrontgeschwindigkeit innerhalb der vergleichbaren Probenhöhe zunimmt und damit ihre Ausdehnungsbereiche im Querschnitt abnehmen. Die Domänenanzahl verringert sich mit zunehmendem Abstand vom Kühlfinger. Dies wird exemplarisch in Abbildung 4.10 an Querschnittsaufnahmen mit geringer Vergrößerung für die Entwicklung der Domänen über die Probenhöhe von 3,8, 10,7 und 19,6 mm dargestellt. Die Anzahl der Domänen bzw. deren Größe hat keinen Einfluss auf die gemessenen Porenbreiten (\rightarrow Abb. 4.1). Eine systematische quantitative Auswertung der Domänenentwicklung muss durch eine Methodik erfolgen, die im Gegensatz zur Erfassung der Porenbreiten einen hinreichend großen Probenquerschnitt erfasst und in der Lage ist die Domänenzuordnung über die Probenhöhe zu gewährleisten.

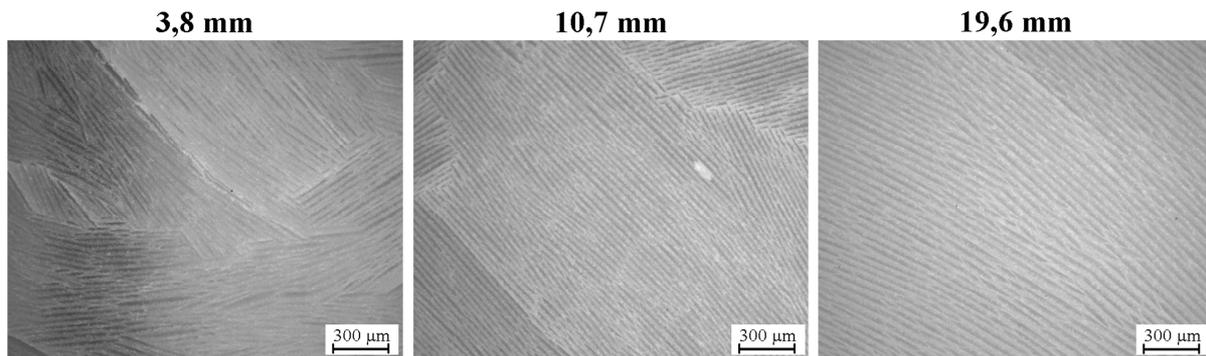


Abb. 4.10: Abnahme der Domänenanzahl über der Probenhöhe mit zunehmendem Abstand zum Kühlfinger. Querschnitte eines gesinterten β -TCP Gerüsts, welches aus einer 20 vol-%igen Suspension mit 20 $\mu\text{m/s}$ Geschwindigkeitsvorgabe erstarrt wurde. Die gemessenen Strukturgrößen verändern sich dabei nicht (\rightarrow Abb. 4.1). Helle Lamellen β -TCP-Keramik, dunkle Lamellen mit Epoxidharz gefüllte Poren.

Neben den lamellaren Poren können weitere Feinstrukturen in den Gerüsten beobachtet werden. Auf den Oberflächen der Keramiklamellen sind Erhebungen mit scheinbar periodischem Abstand senkrecht zur Erstarrungsrichtung sichtbar. Sie setzen sich in Richtung der Erstarrung ähnlich durchgängig fort, wie die Lamellen selbst (Abb. 4.11). Diese Welligkeit auf den Keramiklamellen wird nicht immer beobachtet. Die systematische Evaluation der Gerüste erfolgt an gesinterten und eingebetteten Probenscheiben. Anhand dieser lässt sich die 3-dimensionale Information der Gestalt nur abschätzen. Durch die Präparation (Gefriertrocknen, Sintern, Einbetten, Schneiden) kann es zudem zu Veränderungen der Struktur auf den Lamellen kommen. Die Häufigkeit der Beobachtung dieser periodischen Erhebungen nimmt mit zunehmendem Feststoffgehalt und unabhängig von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit zu. Sie werden häufig für 10 Vol-%, sehr häufig für 20 Vol-% und fast immer für 30 Vol-% β -TCP beobachtet. Ein besonderes Merkmal dieser Welligkeit ist, dass sie stets nur auf jeweils einer Seite der Pore festgestellt werden kann. Benachbarte Lamellen haben meist eine ähnliche Orientierung der Welligkeit zueinander (Abb. 4.11). In seltenen Fällen können, nur auf der Keramiklamelle, Welligkeiten auch auf beiden Seiten auftreten (Abb. 4.12). Eine weitere Art der Feinstruktur in den Gerüsten sind keramische Brücken, welche die benachbarten Poren überspannen (Abb. 4.12). Diese Brücken treten ohne ein besonderes erkennbares Muster auf und sind höchstwahrscheinlich eine Folge lokaler Schwankungen (Partikelgröße, Partikelkonzentration, Partikelagglomerate, lokale Temperaturverteilung) während des Erstarrungsprozesses. Das Auftreten dieser Brücken kann qualitativ in Zusammenhang mit der Porenbreite gestellt werden. Je kleiner die Porenbreite, desto häufiger werden Brücken beobachtet. Für große Porenbreiten werden auch Ansätze der

Brücken beobachtet, die aufgrund des großen Abstandes nicht in der Lage sind die Keramiklamellen zu verbinden. Diese zeigen dann Ähnlichkeiten zu den Erhebungen der Welligkeit, treten aber im Gegensatz zu diesen nur isoliert auf.

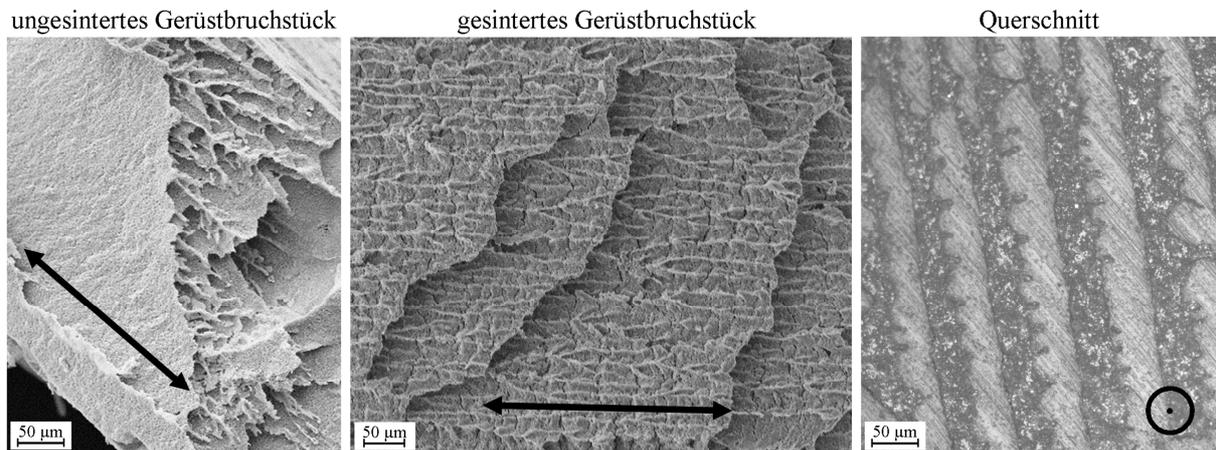


Abb. 4.11: Periodisch wirkende Strukturierung, die auf den Keramiklamellen auftreten kann. Die Erhebungen sind meist nur auf einer Seite der Lamelle zu finden, die gegenüberliegende Fläche ist dabei glatt. Die Erhebungsebene der Gerüstbruchstücks REM-Aufnahmen liegt parallel zur Erstarrungsrichtung (wird durch schwarze Pfeile markiert). Im ungesinterten Bruchstück ist die glatte Fläche und im Ausbruch die schroffe Fläche der Lamelle erkennbar. Im gesinterten Bruchstück blickt man auf vier Lamellen mit ihren welligen Seiten im Querschnitt. Die Querschnittsaufnahme erfolgt senkrecht zur Erstarrungsrichtung an einer epoxidharzinfiltierten Probe (helle Bereiche repräsentieren die gefüllten Poren). Die Einbuchtungen in den Poren befinden sich hierbei immer am linken Rand der Pore, der rechte Rand ist glatt.

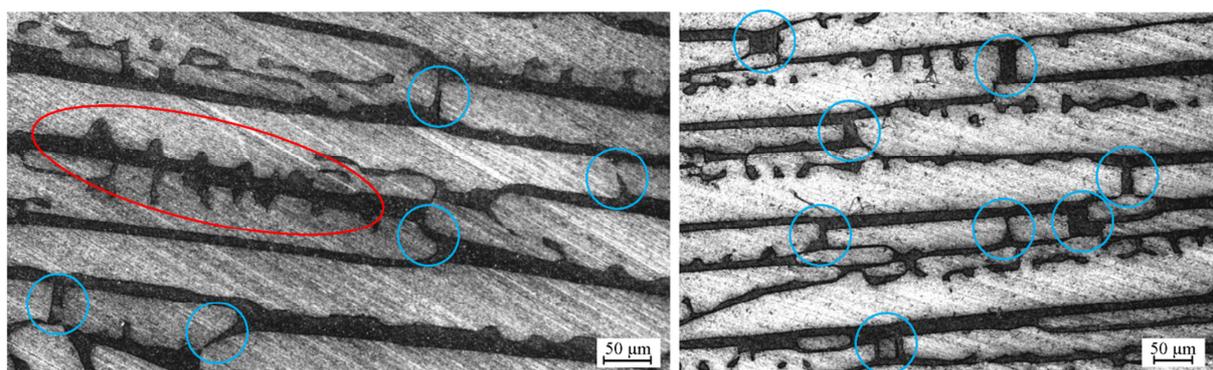


Abb. 4.12: Lokale Überbrückungen der lamellaren Poren (helle Bereiche) durch die Keramikphase (dunkle Bereiche) werden durch blaue Kreise hervorgehoben. Diese Brückenbildung tritt unabhängig von der Welligkeit auf, die auf der Lamellenoberfläche beobachtet werden kann. Die Ausrichtung der Welligkeit zwischen benachbarten Lamellen muss nicht parallel zueinander erfolgen (rot umrahmt). Lichtmikroskopische Aufnahmen gesinterteter und eingebetteter Querschnitte eines Gerüsts, welches aus einer 20 vol-%igen Suspension mit 10 µm/s hergestellt wurde.

Die Abmessungen der Poren- und Keramiklamellen können durch drei Größen beschrieben werden. Die Lamellenhöhe (im Längsschnitt), die Lamellenbreite (im Querschnitt) und die Lamellenlänge (im Querschnitt). Die Lamellenhöhe wird durch die Probenhöhe festgelegt und stellt demnach eine benutzerdefinierte Größe dar, solange sie nicht durch andere charakteristische Größen beschränkt wird (→5.2, maximale Probenhöhe). Die Lamellenlänge wird durch die (zufällige) Bildung von Brücken, der Welligkeit und vor allem der Domänengröße bestimmt. Deshalb hängt diese Größe von einer Vielzahl konstanter (Erstarrungsfrontgeschwindigkeit, Feststoffgehalt) und nicht konstanter (Probenhöhe, Brückendichte) Faktoren ab und ist nur eingeschränkt als charakteristische Größe zur Bewertung der Gerüststruktur geeignet. Die Lamellenbreite ist eine hinreichend stabile Größe gegenüber zufälligen Ereignissen (Brücken, Agglomerate, Luftblasen/große Poren) und der Domänenentwicklung und wird deshalb als charakteristische Größe für die Bewertung der Prozessparameter verwendet.

Die Abhängigkeiten der Porenbreite und der Keramiklamellendicke von den Prozessgrößen sind in Abbildung 4.13 zusammengefasst. Der initiale β -TCP Feststoffgehalt legt den ursprünglichen Wassergehalt in der Suspension fest und bestimmt hierdurch die Porosität in den gesinterten Gerüsten. Die Porosität bestimmt das Verhältnis von Porenbreite zu Keramiklamellendicke. Für eine hohe Porosität von 81 % sind die Porenbreiten deutlich größer als die Keramiklamellendicken. Mit abnehmender Porosität nähern sich die Abmessungen von Poren und Keramiklamellen bei 67 % Porosität an. Für die Porosität von 51 % sind die Keramiklamellendicken dann stets größer als die Porenbreiten.

Die Erhöhung der Vorgabe konstanter Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10 $\mu\text{m/s}$, über 20 $\mu\text{m/s}$, auf 30 $\mu\text{m/s}$ führt sowohl für die Porenbreiten als auch für die Keramiklamellendicken bei konstanter Porosität zu einer signifikanten Verkleinerung der Größen (Tabelle 1). Für die Vorgabe konstanter Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten nach Gleichung 12 können die Porenbreite und die Lamellendicke über die Probenhöhe konstant gehalten werden, solange die zugehörigen Abkühlfunktionen eingehalten werden können und korrekt von der Anlage umgesetzt werden.

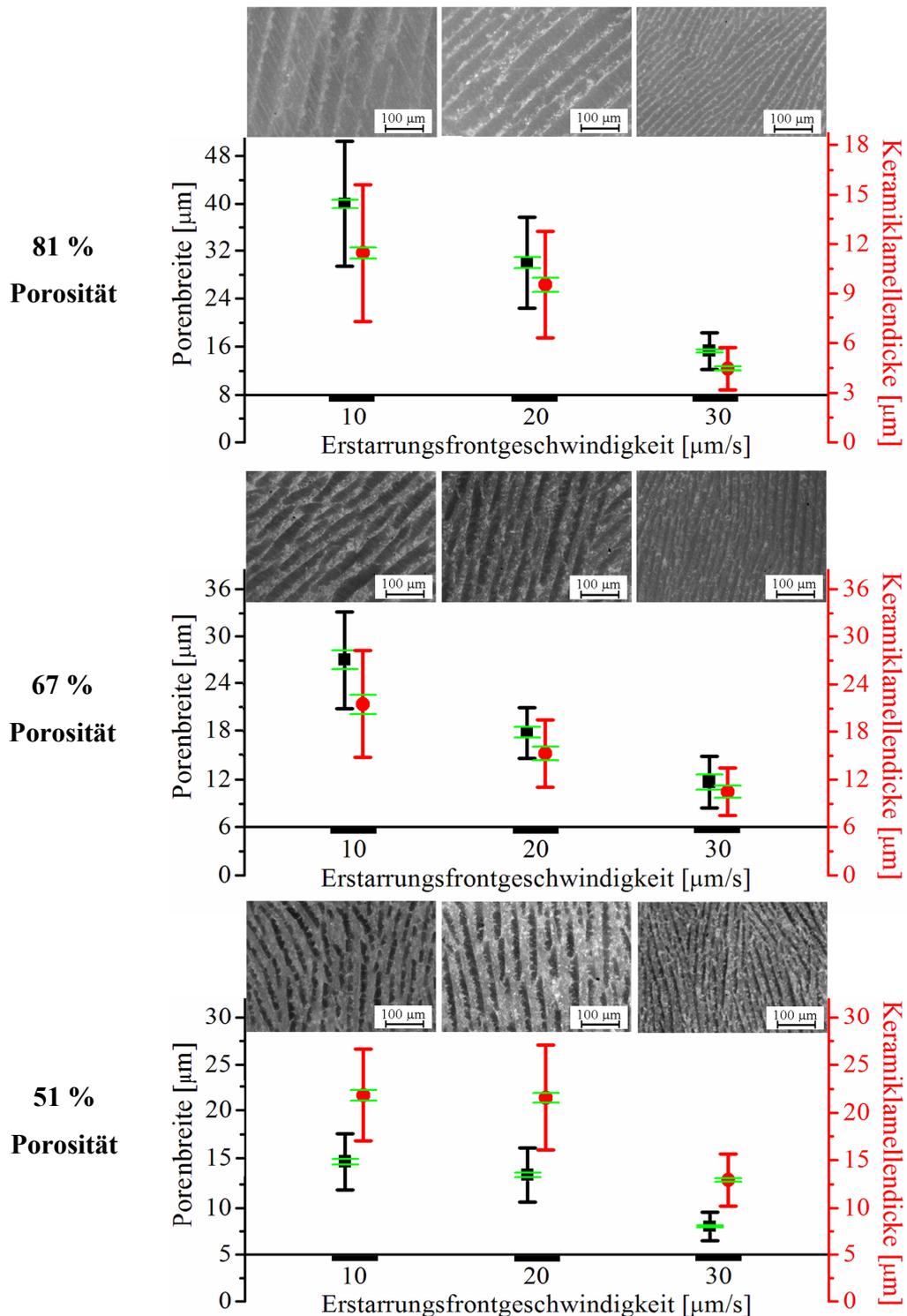


Abb. 4.13: Abhängigkeit der Strukturgrößen in den gesinterten Gerüsten von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und der Porosität. Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichung. Die grünen Linien begrenzen das Konfidenzintervall, in welchem sich nach Parameterschätzung der wahre Mittelwert mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit befindet. Die Querschnittsaufnahmen bilden die Struktur für die zugehörigen Prozessparameter ab, dabei repräsentieren helle Bereiche die Keramik und dunkle Bereiche die Poren.

Tabelle 1: Abhängigkeit der Porenbreite P_b und Keramiklamellendicke K_l vom Feststoffgehalt der Ausgangssuspension (Porosität) und der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit für gesinterte β -TCP Gerüste.

β -TCP Gehalt Porosität		Erstarrungsfrontgeschwindigkeit		
		10 $\mu\text{m/s}$	20 $\mu\text{m/s}$	30 $\mu\text{m/s}$
10 Vol-%	P_b	$40,0 \pm 10,5 \mu\text{m}$	$30,1 \pm 7,6 \mu\text{m}$	$15,3 \pm 3,0 \mu\text{m}$
81 %	K_l	$11,4 \pm 4,2 \mu\text{m}$	$9,5 \pm 3,2 \mu\text{m}$	$4,5 \pm 1,3 \mu\text{m}$
20 Vol-%	P_b	$27,1 \pm 6,1 \mu\text{m}$	$17,9 \pm 3,2 \mu\text{m}$	$11,7 \pm 3,2 \mu\text{m}$
67 %	K_l	$21,5 \pm 6,7 \mu\text{m}$	$15,3 \pm 4,2 \mu\text{m}$	$10,5 \pm 3,0 \mu\text{m}$
30 Vol-%	P_b	$14,8 \pm 2,9 \mu\text{m}$	$13,5 \pm 2,8 \mu\text{m}$	$8,0 \pm 1,6 \mu\text{m}$
51 %	K_l	$21,8 \pm 4,8 \mu\text{m}$	$21,6 \pm 5,5 \mu\text{m}$	$12,9 \pm 2,7 \mu\text{m}$

In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse der Strukturentwicklung innerhalb eines β -TCP Gerüsts dargestellt, welches zunächst mit einer konstanten Frontgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ und nach 1000 s für den Rest der Gefrierstrukturierung mit einer Abkühlrate von 0,12 K/s (entspricht näherungsweise 30 $\mu\text{m/s}$) erstarrt wurde. Das Gerüst wurde aus einer 10 vol-%igen β -TCP Suspension hergestellt. Die Erhöhung der Frontgeschwindigkeit während des Prozesses führt im gesinterten Gerüst zur Erniedrigung der Porenbreite. Zunächst bildet sich für die konstante Frontgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ ein Plateau der Porenbreite von im Mittel 41,2 μm aus. Zwischen 6,5 und 8 mm gesinterner Probenhöhe findet der Strukturwechsel mit der Verkleinerung der Porenbreite auf ein Niveau von 18,4 μm statt. Zum Ende der Erstarrung bei einer gesinterten Probenhöhe von 13 mm findet ein leichter Anstieg der Porenbreite auf 19,2 μm statt. In Abbildung 4.14a ist ein Ausschnitt des strukturellen Übergangs im Längsschnitt dargestellt. Es zeigt sich, dass die abrupte Änderung des Abkühlregimes auch eine Änderung der Strukturgröße auslöst. Die Anzahl der sichtbaren Poren vergrößert sich für den exemplarischen Ausschnitt von Vier auf Neun. Es lassen sich dabei Indizien erkennen, dass die Zunahme der Porenanzahl durch einen Mechanismus der Porenaufspaltung/-verzweigung realisiert wird.

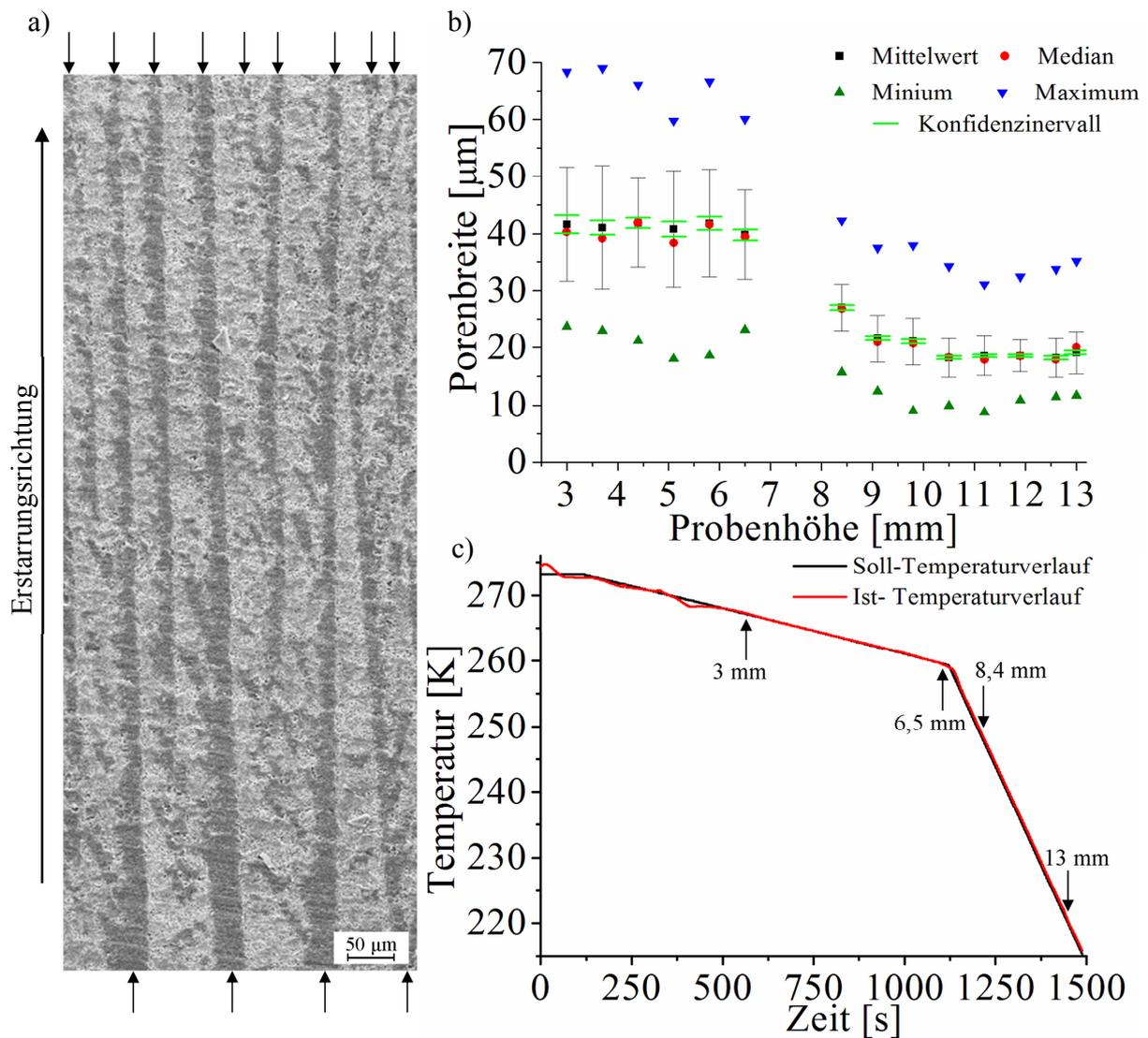


Abb. 4.14: Beispiel für die Strukturentwicklung innerhalb eines gesinterten β -TCP Gerüsts, welches aus einer 10 vol-%igen Suspension durch ein sequenzielles Erstarrungsregime hergestellt wurde. Für die ersten 1000 s wurde mit 10 $\mu\text{m/s}$ erstarrt und für die folgenden 368 s mit 0,12 K/s Abkühlrate ($\approx 30 \mu\text{m/s}$). a) Übergang des Strukturwechsels von 10 $\mu\text{m/s}$ Erstarrung auf 0,12 K/s. Die Anzahl der Poren (dunkle Bereiche) im Bildausschnitt vergrößert sich (Pfeile). b) Entwicklung der Porenbreite über die Probenhöhe: die Mittelwerte (schwarze Rechtecke) und Mediane (rote Punkte) liegen fast übereinander und die Konfidenzintervalle der wahren Mittelwerte (95 % Vertrauensniveau) werden durch die hellgrünen Linien eingegrenzt. c) Vergleich des Soll- und Ist-Temperaturverlaufes am Kühlfinger während der Erstarrung. Die schwarzen Pfeile dienen als Orientierungshilfe für die Zeitpunkte, in denen die gemessenen Porenbreiten für die entsprechenden Probenhöhen im gesinterten Gerüst während der Erstarrung entstanden sind.

4.3.2 Störungen der Gerüststruktur

In gefrierstrukturierten Keramikgerüsten können diverse Fehler und Störungen systematisch oder zufällig auftreten. Diese können sich in bestimmten Prozessschritten einstellen und führen einzeln oder in der Summe zu Abweichungen der Gerüststrukturen und deren (mechanischer) Eigenschaften. Die häufigsten bisher erkannten nicht trivialen Störungen werden an dieser Stelle beschrieben.

Eislinsen

Während der gerichteten Erstarrung von β -TCP Suspensionen kann es neben dem Auftreten der gewünschten lamellaren Struktur zur Bildung einer weiteren Strukturart kommen. Die Instabilität wird als Eislinsenbildung bezeichnet. Die Eislinsenbildung führt in den Gerüsten zu Poren mit flächiger Ausprägung (Abb. 4.15). Wenn man sich die einzelne Pore vereinfacht als Scheibe vorstellt, die den gesamten Querschnitt der Probe ausfüllt, so ist diese Scheibe stets so orientiert, dass die Richtung ihrer kleinsten Abmessung parallel zur Erstarrungsrichtung liegt. Die einzelne Pore ist aber keine einfache Scheibe und durchbricht an mehreren Stellen die darüber und darunter befindliche Keramikschicht (Abb. 4.15, Längsschnitt). Die flächigen Poren sind zusätzlich über die Höhe der Probe periodisch übereinander gestapelt. Im Umkehrschluss bilden sich schollenartigen Keramikplättchen aus, die wie Mosaiksteine in der Ebene senkrecht zur Erstarrungsrichtung zusammengesetzt sind (Abb. 4.15, Querschnitt). Die reine Form der "Eislinsenmorphologie" tritt selten auf. Mixformen sind häufiger festzustellen. Bei diesen wird zunächst ein dünner lamellarer gestörter Anfangsübergang beobachtet, der dann in eine Eislinsenstruktur übergeht. Die Eislinsenbildung wird bei unterschiedlichen Prozessbedingungen festgestellt. Sie traten bei einer Versuchsreihe auf, bei der auf das Bindemittel PVAI in der Suspension verzichtet wurde. Hierbei werden Eislinsen stets für einen Feststoffgehalt von 30 Vol-% und Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10 bis 30 $\mu\text{m/s}$ festgestellt. Suspensionen mit 5 oder 20 Vol-%, die auch ohne PVAI hergestellt wurden, zeigen jedoch wieder die typische Lamellenstruktur. Eislinsen treten zusätzlich vereinzelt innerhalb einer Probencharge auf, bei der eine β -TCP Suspension mit 30 Vol-% Feststoff mit 10 $\mu\text{m/s}$ erstarrt wurde. Für dieselbe Charge tritt für die Erstarrung mit 30 $\mu\text{m/s}$ wieder nur die typische Lamellenstruktur auf. Ebenfalls vereinzelt kann für eine 20 vol-%ige Suspension, die mit 20 $\mu\text{m/s}$ erstarrt wurde, die Eislinsenbildung beobachtet werden. In den letzten beiden Fällen wurde PVAI aufgrund eines Durchführungsfehlers in sehr geringer Konzentration verwendet.

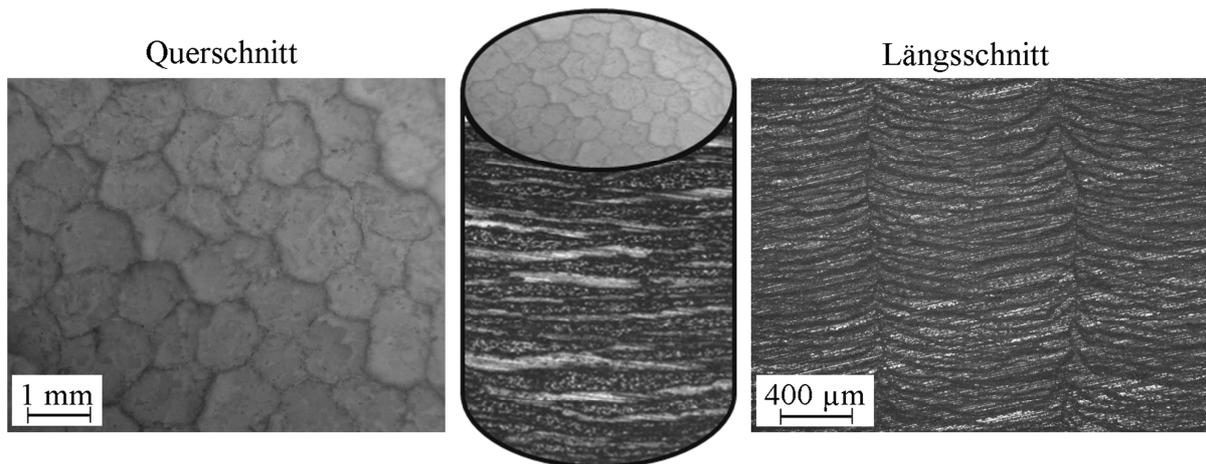


Abb. 4.15: Morphologie der Eislinsen mit Gerüstschemata in der Mitte. Der Querschnitt zeigt schollenartige β -TCP Keramikplatten und der Längsschnitt offenbart ihre periodische Schichtung übereinander. Die Stapelung der Keramikschollen erfolgt senkrecht zur ursprünglichen Erstarrungsrichtung. Der Querschnitt zeigt eine Bruchfläche einer nicht mit Epoxidharz infiltrierten Probe, die mit $20 \mu\text{m/s}$ aus einer 20 vol-%igen Suspension hergestellt wurde. Die Probe wurde gesintert und die Blickrichtung auf den Querschnitt stimmt mit der Erstarrungsrichtung überein. Im Längsschnitt sind die Poren mit Epoxidharz gefüllt und werden durch die dunklen Bereiche repräsentiert. Für die Längsschnittprobe wurde eine 30 vol-%ige β -TCP Suspension ohne PVAI-Bindemittel mit $10 \mu\text{m/s}$ erstarrt.

Der gestörte Anfangsbereich

Der gestörte Anfangsübergang konnte stets für alle Proben beobachtet werden. In seinem Einflussbereich findet man tendenziell deutlich kleinere Strukturgrößen, wobei diese auch vereinzelt mit größeren Strukturelementen durchdrungen sein können. In den Längsschnitten (Abb. 4.16a) deutet sich an, dass sehr nahe am Kühlfinger sehr kleine Strukturgrößen auftreten und diese sich mit zunehmendem Abstand zum Kühlfinger über die Höhe bis zum Erreichen ihrer endgültigen Abmessungen vergrößern. Die Lamellen sind im Anfangsbereich stark von der Erstarrungsrichtung weggedreht und zeigen gekrümmte und wirbelartige Anordnungen, die von einzelnen Punkten auszugehen scheinen und sich fächerartig aufspalten (Abb. 4.16a, b). Die lamellare Struktur weist zwar teilweise Biegungen auf, ist aber schon zu Beginn in der ersten entstehenden Schicht mit direktem Kontakt zum Kühlfinger in Querschnittsaufnahmen der Probenunterseite nachzuweisen. Ein Teil der größeren Strukturelemente lässt sich daher als verdrehte Lamellen zum Längs- bzw. Querschnitt interpretieren, bei denen der Schnitt die Lamellen in einem flachen Winkel schneidet. Eine dichte Keramikschicht an der Probenunterseite oder eine säulenartige (columnare) Struktur wurde hingegen nicht beobachtet.

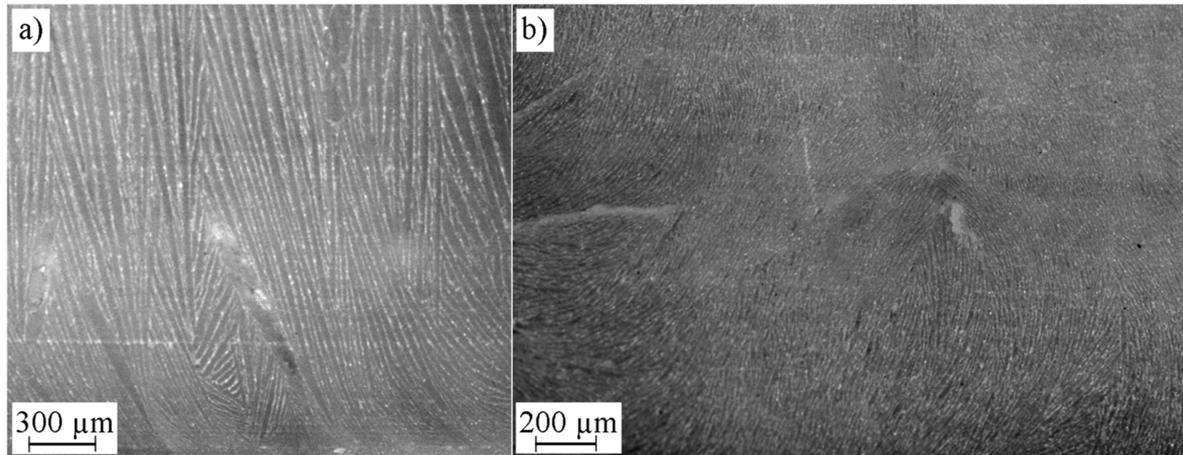


Abb. 4.16: Gestörter Anfangsübergang im Längs- (a) und Querschnitt (b). Helle Bereiche sind die β -TCP Keramik und dunkle Bereiche die epoxidharzinfiltierten Poren. Die Querschnittsaufnahme stellt die Position mit dem direkten Kontakt zum Kühlfinger dar. Der Längsschnitt schließt mit seiner Unterseite am Kühlfinger ab.

Gefügeinhomogenitäten

Vereinzelt konnten Keramikagglomerate innerhalb der Gerüste beobachtet werden, die deutlich größer als die eigentlich eingestellten Gerüststrukturen sind (Abb. 4.17a). Die Agglomerate können den weiteren Erstarrungsprozess durch lokale Veränderung der Wärmeleitfähigkeit stören [Had04] und durch ihre Anwesenheit zusätzliche lokale Strukturabweichungen auslösen. Es konnte nicht geklärt werden, ob es sich bei Ihnen um nicht vollständig aufgebrochene Ausgangsagglomerate des Pulvers handelt oder sie sich nachträglich in der Suspension gebildet haben.

In den Gerüsten können auch große Poren auftreten (Abb. 4.17b), die zur signifikanten Schwächung der Gerüstfestigkeiten führen. Als dessen Verursacher kommen Gasblasen in der Suspension in Frage. Diese können einerseits in Folge einer unzureichenden Entgasung der Suspension nach dessen Ansatz entstehen oder gelöste Stoffe wie CO_2 [Pas00] bilden Gasblasen durch die Löslichkeitsunterschiede bei der Aggregatzustandsänderung. Andererseits kann es auch vorkommen, dass die Erstarrungsform nicht vollkommen dicht zur Vakuumumgebung ist und daher unter vermindertem Druck Wasser verdampft. Sowohl die Agglomerate als auch die Luftblasen können durch geeignete Prozesskontrolle vermieden werden.

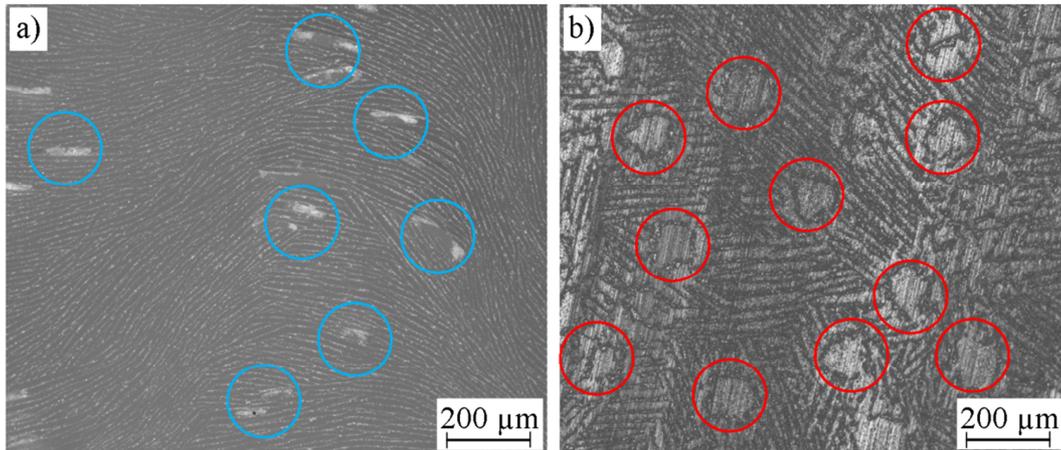


Abb. 4.17: Querschnittsaufnahmen gesinterter und epoxidharzinfiltrierter β -TCP Gerüste. a) Keramikagglomerate mit Abmessungen von 50 bis 250 μm (blaue Kreise) innerhalb eines Gerüsts, welches mit 10 $\mu\text{m/s}$ aus einer 10 vol-%igen Suspension hergestellt wurde. Die Position der Querschnittsscheibe befindet sich noch im gestörten Anfangsübergang (helle Bereiche repräsentieren die Keramikphase, dunkle Bereiche die gefüllten Poren). b) Poren mit bis zu 200 μm Durchmesser (rote Kreise). Gerüst wurde mit 30 $\mu\text{m/s}$ aus einer 10 vol-%igen Suspension hergestellt (helle Bereiche repräsentieren die gefüllten Poren, dunkle Bereiche die Keramik).

4.3.3 Druckfestigkeiten

Die verwertbaren Druckversuchsergebnisse der β -TCP Gerüste sind in Abbildung 4.18 zusammengefasst. Mit zunehmender Porosität nehmen die Festigkeiten der Gerüste, wie für poröse keramische Materialien üblich ($\rightarrow 2.5$), dramatisch ab. Die Gerüstfestigkeiten nehmen für Proben einer vergleichbaren Porosität mit steigender Erstarrungsfrontgeschwindigkeit deutlich zu. Die eingerahmten Werte mit einer untereinander vergleichbaren Porosität werden für die Ermittlung der Kenngrößen und eine weitere Parameterschätzung der Vertrauensintervalle für die wahren Mittelwerte der Druckfestigkeiten herangezogen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Gesamtprozess bis zur endgültigen Druckprüfung mit einem Probenausfall von etwa 70 % verbunden war (\rightarrow AnhangH). In Tabelle 2 sind die Messergebnisse, sowie deren Auswertung für den direkten Vergleich in Abhängigkeit von den Prozessgrößen zusammengefasst. Die Werte der Versuchschargen für die Parameter 10 Vol-%/20 $\mu\text{m/s}$ und 30 Vol-%/20 $\mu\text{m/s}$ sind dabei grau hinterlegt, da sie nicht in den direkten Vergleich einbezogen werden können. Dieser Ausschluss muss entweder durch die zu geringe Probenanzahl (10 Vol-%/20 $\mu\text{m/s}$) oder die zu starke Abweichung der Porosität (30 Vol-%/20 $\mu\text{m/s}$) vorgenommen werden. Die höhere Porosität der 30 Vol-%/20 $\mu\text{m/s}$ Probencharge im Vergleich zu den anderen 30 Vol-% Probenchargen lag

nachweislich nicht in einer abweichenden Einwaage während der Suspensionsherstellung und sollte daher in einer geringeren Sinteraktivität des Pulvers zu finden sein. Für die verwendete Pulvercharge wurde aber hinsichtlich der spezifischen Oberfläche im Vergleich zu den Differenzen der anderen Pulverchargen untereinander, die nicht zu einer Abweichung der Gerüstendporosität führte, keine größere Abweichung festgestellt.

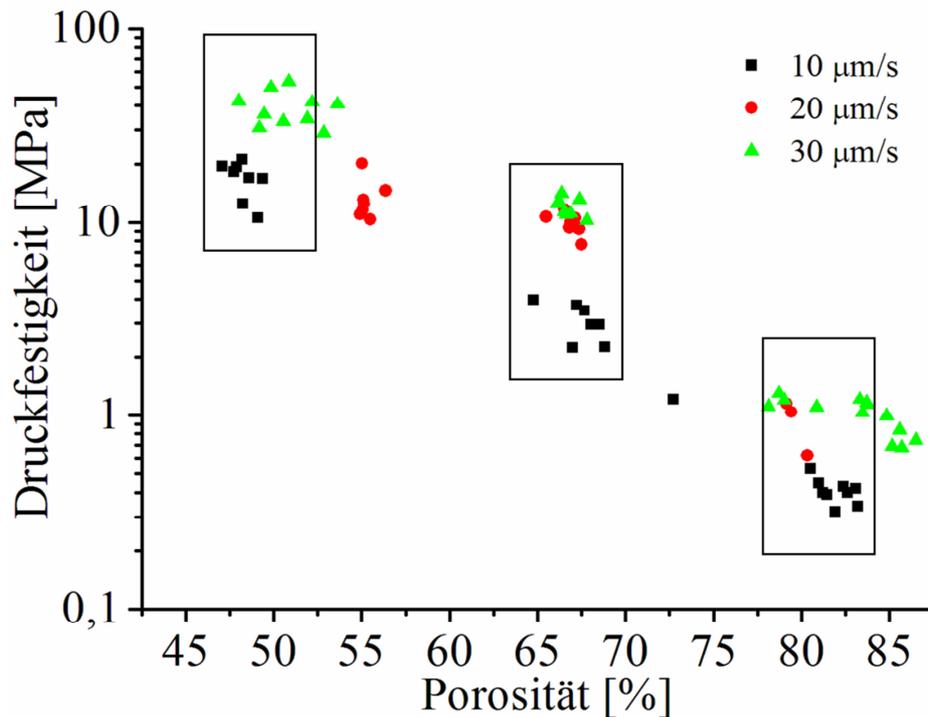


Abb. 4.18: Druckfestigkeiten der gesinterten β -TCP Gerüstes in Abhängigkeit von der Gesamtporosität und der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit. Die eingerahmten Werte können aufgrund der ähnlichen Porosität untereinander verglichen werden.

Die Festigkeitszunahmen durch die Erhöhung der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit von 10 auf 30 $\mu\text{m/s}$ sind unter Berücksichtigung der Grenzen der Konfidenzintervalle der wahren Druckfestigkeitsmittelwerte nicht fest quantifizierbar. So lassen sich Festigkeitssteigerungen um minimal 160 % bis maximal 240 % für 10 Vol-% Suspensionsfeststoffgehalt, um minimal 240 % bis maximal 430 % für 20 Vol-% Suspensionsfeststoffgehalt, und um minimal 70 % bis maximal 230 % für 30 Vol-% Suspensionsfeststoffgehalt feststellen. Das Versagen unter Druckbelastung entspricht dem Verhalten eines ideal spröden Gerüstes [Gib97]. Nach einem Spannungsanstieg, welcher nicht streng linear-elastisch erfolgt (\rightarrow AnhangE), wird die maximale Druckfestigkeit erreicht und das Spannungsniveau fällt bis auf ein niedriges Plateau ab (Abb. 4.19b).

Tabelle 2: Druckversuchsergebnismatrix der gesinterten β -TCP Gerüste. Die Werte sind in Abhängigkeit vom Suspensionsfeststoffgehalt und der vorgegebenen Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_F aufgetragen. Dabei werden die Mittelwerte der Druckfestigkeiten mit Standardabweichung und zugrundeliegender Probenanzahl in Klammern, die Grenzen der Konfidenzintervalle, in denen sich der wahre Mittelwert der Stichproben nach Parameterschätzung mit 95 % Vertrauen befindet, und die zur Stichprobe gehörige Gesamtporosität mit Standardabweichung dargestellt.

v_F	β -TCP Feststoffgehalt der Ausgangssuspension		
	10 Vol-%	20 Vol-%	30 Vol-%
10 $\mu\text{m/s}$	$0,41 \pm 0,06 \text{ MPa}$ (9)	$3,08 \pm 0,63 \text{ MPa}$ (7)	$16,91 \pm 3,39 \text{ MPa}$ (8)
	$0,36 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 0,45 \text{ MPa}$ $81,9 \pm 1,0 \%$	$2,50 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 3,66 \text{ MPa}$ $67,4 \pm 1,2 \%$	$14,07 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 19,74 \text{ MPa}$ $48,3 \pm 0,7 \%$
20 $\mu\text{m/s}$	$0,94 \pm 0,23 \text{ MPa}$ (3)	$9,90 \pm 1,19 \text{ MPa}$ (7)	$13,84 \pm 3,04 \text{ MPa}$ (6)
	$0,37 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 1,50 \text{ MPa}$ $79,6 \pm 0,5 \%$	$8,80 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 11,00 \text{ MPa}$ $66,8 \pm 0,6 \%$	$10,64 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 17,04 \text{ MPa}$ $55,3 \pm 0,5 \%$
30 $\mu\text{m/s}$	$1,14 \pm 0,11 \text{ MPa}$ (8)	$12,31 \pm 1,11 \text{ MPa}$ (7)	$40,11 \pm 7,61 \text{ MPa}$ (8)
	$1,05 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 1,22 \text{ MPa}$ $81,6 \pm 2,0 \%$	$11,28 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 13,33 \text{ MPa}$ $66,6 \pm 0,4 \%$	$33,75 \text{ MPa} \leq \sigma_D \leq 46,47 \text{ MPa}$ $50,3 \pm 1,3 \%$

4.4 β -TCP/PCL Kompositgerüste

Durch die Imprägnation der β -TCP Keramikgerüste mit PCL entstehen Kompositgerüste mit maximal 7,6 Vol-% PCL-Gehalt im Gesamtgerüst. Das Polymer füllt dabei die zugängliche Mikroporosität der Keramiklamellen und die Defekte an der Lamellenoberfläche und beschichtet die β -TCP Lamellen mit einem dünnen Polymerfilm. Die zuvor eingestellten lamellaren (Makro-) Poren bleiben weitestgehend erhalten. In REM-Aufnahmen von unbeschädigten Keramik und Kompositgerüsten ist kein morphologischer Unterschied zwischen diesen festzustellen und ein Polymerfilm ist nur zu erahnen. Eine messbare Änderung der Keramiklamellendicke und/oder Porenbreite ist, unter Berücksichtigung der Streuung dieser Werte, dabei ebenfalls nicht festzustellen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der PCL-Film auf den Lamellen wesentlich dünner als $1 \mu\text{m}$ ist.

Die Kompositgerüste weisen im Vergleich zu ihren Keramikpendants ein deutlich verändertes Bruchverhalten und eine höhere Energieaufnahme während des Gerüstversagens auf. Der erhöhte Energieverbrauch unter Biege- und Druckbelastung kann aus den Flächeninhalten unter den Spannungs-Durchbiegungskurven und Spannungs-Stauchungskurven in Abbildung 4.19 abgelesen werden. Dabei wird in beiden Fällen die Erhöhung durch die Steigerung der maximalen Gerüstspannungen und durch den verzögerten Abfall der Spannungen nach Erreichen der Maximalkraft verursacht. Das veränderte Versagensverhalten der Gerüste kann besonders

deutlich an den Biegeproben festgestellt werden. Das reine Keramikgerüst versagt spröde und kann nach Überschreitung der Maximalkraft der Verformung keinen inneren Widerstand mehr entgegen setzen. Dahingegen weist das β -TCP/PCL Gerüst nach Überschreitung der maximalen Kraft noch einen abnehmenden Widerstand gegenüber weiterer Verformung auf (Abb. 4.19a).

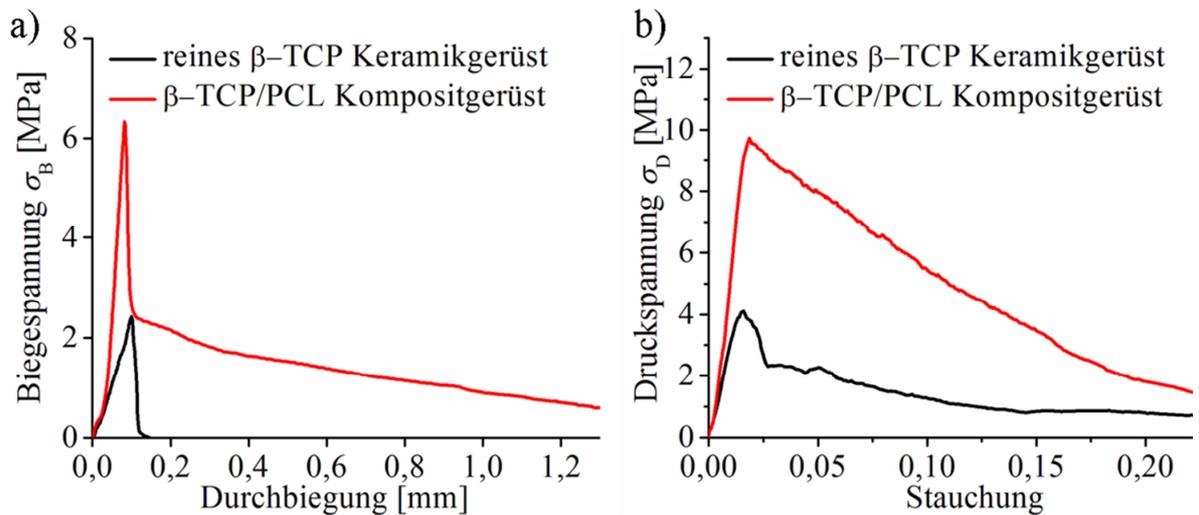
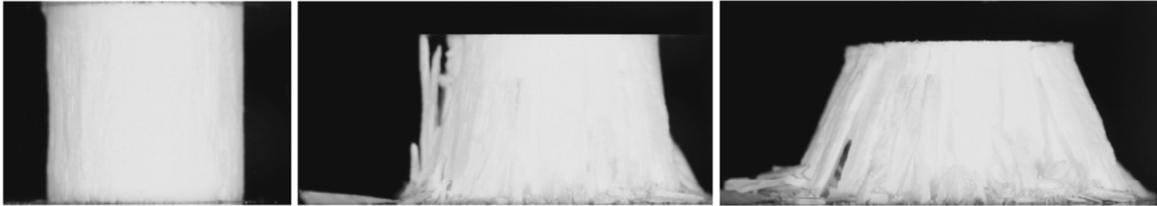


Abb. 4.19: Vergleich eines reinen Keramikgerütes mit dem entsprechenden Kompositgerüst unter Biege- und Druckbelastung. Die Gerüste wurden aus einer 20 vol-%igen β -TCP Ausgangssuspension mit 20 μ m/s Frontgeschwindigkeit erstarrt. a) Spannungs-Durchbiegungskurve eines Gerütes mit initialer Gesamtporosität von $68,6 \pm 1,8$ % und 4,3 Vol-% PCL-Gehalt im Kompositgerüst. b) Spannungs-Stauchungskurve eines Gerütes mit initialer Gesamtporosität von $66,5 \pm 1,4$ % und 4,4 Vol-% PCL-Gehalt im Kompositgerüst.

Das schadenstolerantere Verhalten der β -TCP/PCL Gerüste lässt sich auch makroskopisch beobachten. Abbildung 4.20 vergleicht die Momentaufnahmen während der Druckprüfung und zeigt, dass das reine Keramikgerüst unter Bildung größerer Bruchstücke auseinanderbricht und das Kompositgerüst auch nach Beschädigung durch die Polymerphase einen begrenzten Zusammenhalt besitzt. In β -TCP/PCL Gerüsten kann neben dem spröden auch ein plastischer Verformungsanteil festgestellt werden. Durch die PCL induzierte Fixierung der Gerüstbruchstücke kommt es darüber hinaus zu einem zusätzlichen Reibungsanteil bei fortgesetzter Stauchung. Die Beschädigung und Zerstörung der Kompositgerüste durch Druck und Biegung führt in beiden Fällen zur Ausbildung polymerer Fibrillen in den Gerüsten (Abb. 4.21, 4.22). Diese Fasern überspannen die makroskopischen Bruchflächen (Abb. 4.21a, b) und überbrücken ebenfalls die Rissflanken (Abb. 4.22b, c). In Abbildung 4.21c erkennt man

neben den Fibrillen der Polymerphase, die von den Ober- und Bruchflächen der Keramiklamellen ausgehen, die lamellaren Poren.

a) Druckversuch reines β -TCP Keramikgerüst



b) Druckversuch β -TCP/PCL Kompositgerüst

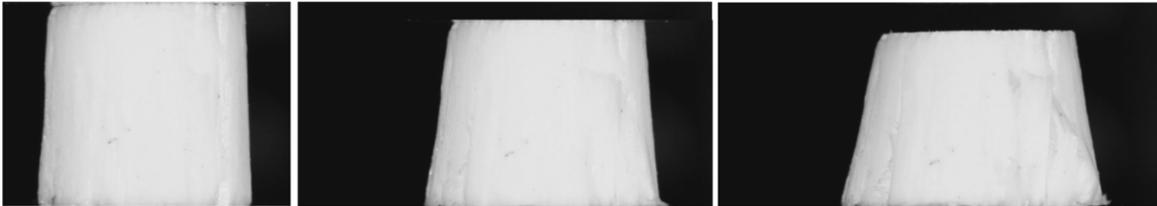


Abb. 4.20: Momentaufnahmen der Druckversuche im zeitlichen Verlauf des Prüfvorganges. Beide Prüfkörper wurden aus einer 20 vol-%igen β -TCP Suspension mit 20 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeitsvorgabe hergestellt. a) Im reinen β -TCP Keramikgerüst brechen nach erster Beschädigung größere Probenbereiche aus und das Gerüst fällt auseinander. b) Im Kompositgerüst mit 7,6 Vol-% PCL-Gehalt werden nach dem Versagen der Keramik auch bei starker Stauchung die Bruchstücke durch die Polymerphase zusammengehalten und verbleiben in der Nähe ihrer ursprünglichen Anordnung.

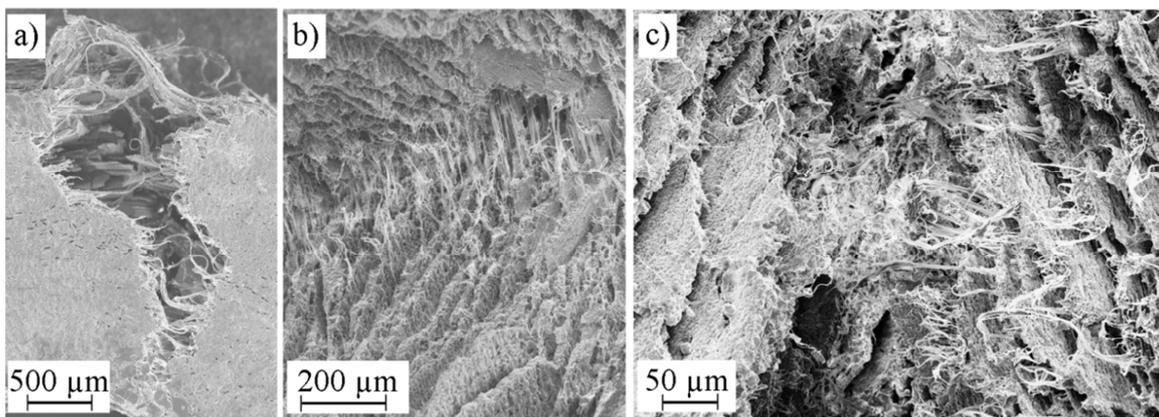


Abb. 4.21: REM-Aufnahmen eines Kompositgerüsts mit 7,6 Vol-% PCL-Gehalt nach durchgeführter Prüfung und Versagens unter Biegebelastung. a) Die zu Fasern verstretchte PCL-Polymerphase überspannt den makroskopischen Bruch des Biegebalkens. b) Blick in die aufgeklappte und durch die während der Präparation erfolgte Fixierung des Gerüsts auf einen Probenhalter unter Spannung stehenden Bruchfläche. Die gebildeten PCL Fibrillen verbinden die einzelnen gebrochenen Keramiklamellen über den Bruch. c) Eine vollständig aufgeklappte Bruchfläche zeigt neben den nun gerissenen PCL Fibrillen die vorhandenen lamellaren Poren im Kompositgerüst.

Unter Druckbelastung sind verzweigte Risse in den einzelnen Lamellen zu erkennen (Abb. 4.22a). Die geöffneten Risse innerhalb einer Lamelle zeigen, dass die rissüberbrückenden PCL Fasern nicht nur an der Oberfläche der Lamelle auftreten, sondern auch in der Tiefe des Risses zu finden sind (Abb. 4.22b, c). Dies ist ein Indiz, dass das PCL durch die Imprägnation tief in die interkonnektierend verbundenen Mikroporen der Keramiklamellen vordringen kann.

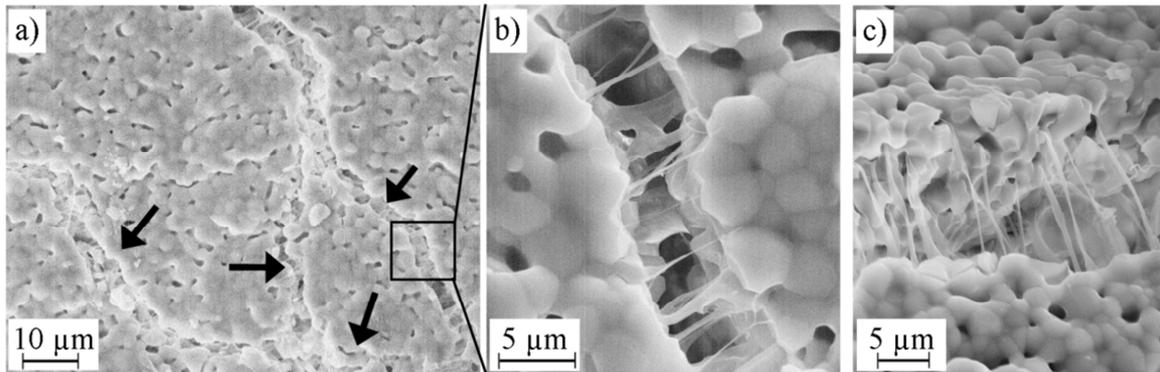


Abb. 4.22: REM-Aufnahmen von Bruchstücken eines Kompositgerüsts mit 4,4 Vol-% PCL-Gehalt nach abgeschlossener Druckprüfung. a) Blick auf eine β -TCP Lamelle zeigt mehrere verzweigte Risse (schwarze Pfeile), die von PCL-Fasern überbrückt werden. Die Krafteinleitung erfolgte parallel zur vertikalen Bildausrichtung. b, c) Detailansichten der Risse verdeutlichen die Bildung von PCL Fibrillen und die Überbrückung und Verbindung der Rissflanken durch diese. Die Fibrillen bilden sich dabei nicht nur an der direkten Oberfläche der Lamelle, sondern sind auch in der Tiefe des Risses zu finden.

In den Gerüsten der Imprägnations-Vorversuche, die mit einer Frontgeschwindigkeit von 20 $\mu\text{m/s}$ aus einer Ausgangssuspension mit 20 Vol-% β -TCP Gehalt hergestellt wurden, steigen die Biege- und Druckfestigkeiten durch PCL Zugabe. Die Biegefestigkeit erhöht sich dabei durch die Zugabe von 4,3 bzw. 7,6 Vol-% PCL von 3,4 auf 5,3 bzw. 5,6 MPa (Abb. 4.23a). Durch einen PCL Anteil von 0,7, 4,4 und 7,6 Vol-% wird für die Druckfestigkeit ein Anstieg von 4,4 auf 6,0, 9,5 und 10,3 MPa festgestellt (Abb. 4.23b). Die Erhöhung des PCL Anteils bis auf etwa 4 Vol-% führt zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung. Die weitere Erhöhung des PCL Anteils über die 4 Vol-% auf etwa 8 Vol-% führt hingegen zu keiner weiteren signifikanten Erhöhung der Festigkeiten. In Abbildung 4.23c ist die Entwicklung der Druckfestigkeiten bei einer PCL Imprägnation mit etwa 4 Vol-% für die Gerüste dargestellt, die mit 30 $\mu\text{m/s}$ Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und unterschiedlichen Feststoffgehalten hergestellt wurden. Unter Berücksichtigung der Konfidenzintervallgrenzen, in denen die wahren Mittelwerte der Druckfestigkeiten zu finden sind, lassen sich minimal und maximal auftretende Veränderungen der Druckfestigkeiten zwischen den Gerüstarten abschätzen. Für einen Ausgangsfeststoffgehalt

von 10 Vol-% lässt sich eine Festigkeitssteigerung zwischen minimal 30 und maximal 160 % feststellen. Für 20 Vol-% Feststoffgehalt fällt die Festigkeitssteigerung mit minimal 10 und maximal 80 % geringer aus. Für 30 Vol-% β -TCP Gehalt in der Suspension wird keine Festigkeitssteigerung durch PCL Imprägnation mehr festgestellt. Die Stichprobenanalyse lässt sowohl eine Festigkeitsabnahme um 20 % als auch eine Zunahme um 40 % zu.

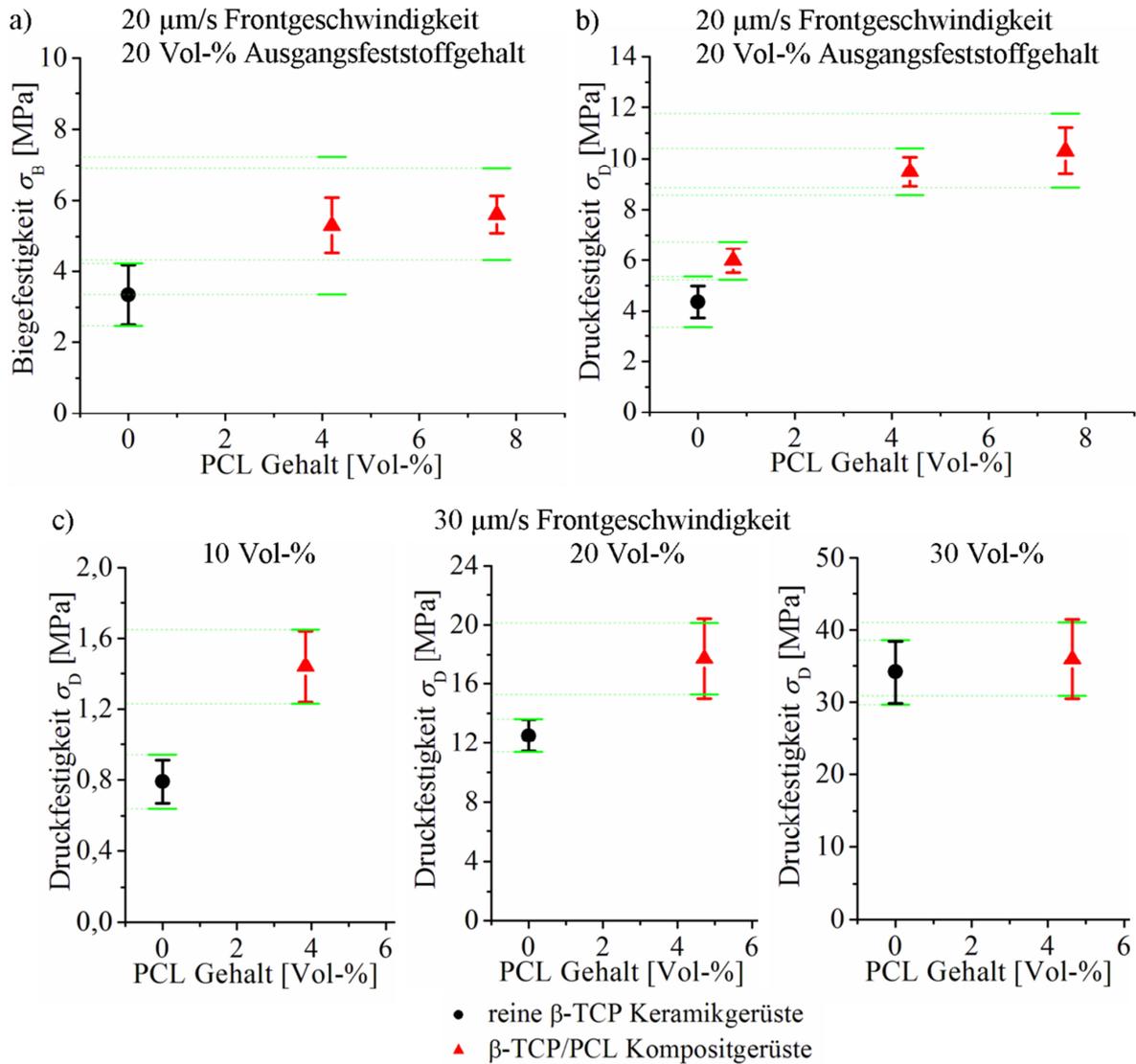


Abb. 4.23: Entwicklung der a) Biegefestigkeiten an Gerüsten mit einer Ausgangsporosität von $68,6 \pm 1,8 \%$ und b) Druckfestigkeiten an Gerüsten mit einer Ausgangsporosität von $66,5 \pm 1,4 \%$ für die Imprägnations-Vorversuche in Abhängigkeit vom PCL-Gehalt. c) Druckfestigkeiten vor und nach der Imprägnation von Gerüsten mit einer Ausgangsporosität von $85,9 \pm 0,8 \%$, $65,8 \pm 1,0 \%$ und $50,1 \pm 1,5 \%$ durch eine Zugabe von entsprechend $3,8 \pm 0,1 \text{ Vol-\%}$, $4,7 \pm 0,1 \text{ Vol-\%}$ und $4,6 \pm 0,7 \text{ Vol-\%}$ PCL. Es sind die Mittelwerte mit Standardabweichung und das Konfidenzintervall (grüne Balken), in denen sich der wahre Mittelwert der Festigkeit auf Grundlage der Stichprobe und einer Parameterschätzung mit 95 % Vertrauen befindet dargestellt.

5 Diskussion

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Gefrierstrukturierungsmethode auf die vielversprechende Biokeramik β -TCP anzuwenden und an diesem konkreten Beispiel die Zusammenhänge der Prozess-Struktur-Eigenschaftskette aufzuklären. Der neue Prozesskontrollansatz über die analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung nach Stefan hat sich dabei als eine richtige und geeignete Methodik erwiesen, um definierte und vor allem über die Probenhöhe konstante Strukturgrößen in den Gerüsten zu erzeugen. Es ist gelungen, die mechanischen Eigenschaften der Gerüste durch die gezielte und reproduzierbare Steuerung von Porosität und Strukturgröße kontrolliert einzustellen. Darüber hinaus konnte die Herstellung schadenstoleranterer und teilweise festerer Kompositgerüste durch die PCL-Imprägnation der β -TCP Gerüste dargestellt werden. Die noch unter Diskurs stehenden Ursachen der Gefrierstrukturierung und die Ausrichtung der Eiskristalle während der gerichteten Erstarrung konnten eingegrenzt und näher bestimmt werden.

5.1 Verknüpfungen von Prozessbedingungen, Struktur und Eigenschaften

5.1.1 Kontrolle der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit

Die Erstarrungsfunktion (\rightarrow 3.1, Gleichung 12) hat sich als Prozesskontrollansatz für die Einstellung der Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten für reines Wasser und β -TCP Suspensionen bewährt. Die Soll-Frontgeschwindigkeiten werden nur mit geringen Abweichungen als Ist-Frontgeschwindigkeiten umgesetzt. Die Frontgeschwindigkeitsbeherrschung ist der Schlüssel der Strukturbestimmung. Die festgestellten Abweichungen der Soll- und Ist-Temperaturverläufe während der Evaluationsversuche mit Wasser sind durch den Wärmeeintrag der Umgebung auf die Erstarrungsform bedingt. Dieser Wärmestrom von außen wird in der Abkühlfunktion nicht berücksichtigt und führt bei einer Vorgabe von 25 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeit mit zunehmender Erstarrungszeit zu Ist-Temperaturen im Eis, welche leicht über den Soll-Temperaturen liegen. Während der langsameren Erstarrung mit 10 $\mu\text{m/s}$ sind, aufgrund des länger stattfindenden und damit kumuliert höheren Energieeintrages durch die Umgebung, diese Abweichungen entsprechend stärker ausgeprägt. Die hohe Frontgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{m/s}$ markiert die Grenze der Leistungsfähigkeit der Anlage bezogen auf die mögliche Abkühlleistung und die

Limitierung der Abbildungsgenauigkeit der Funktionsvorgabe durch den Regelkreis. Die festgestellten Ist-Temperaturverläufe befinden sich durch den verzögerten und darauf folgenden zu steilen Abkühlverlauf, im auswertbaren Prozessfenster (100-280 s, →4.1.2), unter den Soll-Werten. Daher wird auch eine zu hohe Ist-Geschwindigkeit von 55,3 $\mu\text{m/s}$ bestimmt, dessen Abweichung aber auf den Abkühlverlauf und nicht auf die Abkühlfunktion zurückzuführen ist. Die Evaluationsversuche mit β -TCP Suspensionen führen trotz hoher Abbildungsgenauigkeit der Abkühlfunktionen zu größeren Abweichungen der Ist-Temperaturverläufe unter die Soll-Vorgaben. Sowohl für die 10 als auch für die 20 vol-%igen β -TCP Suspensionen werden für eine Geschwindigkeitsvorgabe von 20 $\mu\text{m/s}$ nur 19,4 bzw. 18,9 $\mu\text{m/s}$ festgestellt. Im Vergleich zum Wasser findet ein nochmals stärkerer Wärmeeintrag auf das System statt. Dieser erklärt die systematischen Abweichungen. Einen Beitrag zum zusätzlichen Wärmeeintrag im Vergleich zum Wasser liefert die für die Beobachtung notwendige höhere Beleuchtungsstärke während des Versuches. Zudem fällt das Verhältnis von bekannter und mit der Abkühlfunktion berücksichtigter Phasenumwandlungsenergie zum nicht berücksichtigten Energieeintrag der Umgebung auf das System für die Suspensionen geringer aus als für Wasser. Zusätzlich zum Wärmeeintrag ist nicht auszuschließen, dass die Bestimmung der notwendigen physikalischen Größen für die Suspensionssysteme (→AnhangA) eine weitere Ursache darstellt. Diese Größen sind im Vergleich zu Wasser erstens nicht so genau bestimmt und dokumentiert und zweitens müssen bei der Größenbestimmung Abschätzungen und Näherungsrechnungen eingesetzt werden, welche nur eine begrenzte Berücksichtigung der polymeren Stoffe im Suspensionssystem zulassen. Erstarrungsversuche in der nichtmodifizierten Anlage, mit vernachlässigbarem Wärmeeintrag aus der Umgebung, geben einen Hinweis darauf, dass eine mögliche systematische Abweichung bei der Bestimmung der physikalischen Größen nicht zu einer messbaren Abweichung der Strukturgrößen führt. Diese sind innerhalb ihrer Streubreite über die Probenhöhe konstant (→4.1.1). Neben der in dieser Arbeit vorgestellten und beschriebenen Exponentialfunktion als Lösung des Wärmeleitungsproblems werden für die Gefrierstrukturierung weitere Prozesskontrollansätze verwendet. Zumeist lassen diese nur eine sehr beschränkte Kontrolle des Erstarrungsprozesses und damit der einstellbaren Strukturgrößen zu und basieren z. B. auf dem definierten Eintauchen der Erstarrungsform in ein Kühlmittel [Zha05] oder der einseitigen Kühlung mit konstanter Kühlfingertemperatur [Fuk01] (→2.4.2, 4.1.2). Ein weiterer Ansatz der Verwendung linearer Abkühlfunktionen wurde zunächst auf rein empirischer Basis eingeführt [Dev06a] und dann als quasistationäre Lösung des

Wärmeleitungsproblem für die Anwendung bei der Gefrierstrukturierung vorgestellt [Was09a, Weg10]. Die experimentellen Befunde unterstreichen die Eignung für die Prozess- und Strukturkontrolle [z. B. Dev06a, b, Dev07, Was09a, b]. Dieser Ansatz linearer Abkühlfunktionen ist im Prinzip nur eine spezielle Lösung des in Abschnitt 3.1 beschriebenen mathematischen Wärmeleitungsproblems [Sto13]. Hierbei wird das System vereinfacht und eine quasistationäre Näherung [Bae13] verwendet. Dadurch wird die Wärmekapazität der erstarrten Schicht vernachlässigt und folglich von einem linearen Temperaturgradienten im erstarrten Körper ausgegangen. Diese Näherung weist für kurze Prozesszeiten oder sehr niedrige Frontgeschwindigkeiten nur geringe Fehler zur allgemeinen Lösung (Gleichung 12) auf. Im Vergleich einer linearen Funktion mit einer Abkühlfunktion mit 25 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeitsvorgabe (\rightarrow 4.1.2, Abb. 4.4) wird für kurze Prozesszeiten bzw. geringe Probenhöhen ein hinreichend linearer Frontzuwachs erreicht. Für zunehmende Prozesszeiten weicht der Frontzuwachs deutlich vom Ziel der linearen Zuwachsrate ab. Eine solche Verlangsamung des Frontzuwachses durch die Anwendung linearer Abkühlraten führt zur Zunahme der Strukturgröße über die Probenhöhe (\rightarrow 2.4.2) [Dev09b, Pre12, Del13]. Für die Kontrolle der Gerüststrukturen bei hohen Frontgeschwindigkeiten oder einer großen zu erstarrenden Probenhöhe ist die Exponentialfunktion daher vorzuziehen. Die Herleitung dieser Funktion zwingt zu Annahmen und Vereinfachungen. Ein Teil dieser findet in den Experimenten seine nachträgliche Bestätigung. So deckt sich die notwendige Annahme eines Fortschreitens der Erstarrungsfront in Form einer ebenen Front mit der Beobachtung, dass bei der metastabilen lamellaren Erstarrung der Suspensionen die Position der Eiskristallspitzen wie eine idealisierte ebene Front voranschreitet. Die gemessene Temperatur der, an die Eiskristallspitzen konstruierten, Einhüllenden beträgt 273 ± 1 K. Dies stimmt mit der Annahme von 273,15 K auch unter Berücksichtigung der möglichen Liquidustemperaturherabsetzung durch Partikel und Polymere überein (\rightarrow AnhangA). Die Funktion berücksichtigt nicht die festgestellte notwendige Keimbildungsunterkühlung von 267 K. Folglich befindet sich die Funktion zum Zeitpunkt der ersten Eisbildung in einem Zustand, bei dem schon von einer bestimmten gewachsenen Eisschicht ausgegangen wird. Dieser systematische Fehler überträgt sich aber nicht auf den gesamten Erstarrungsvorgang, sondern beeinflusst vor allem den Anfangsbereich der Erstarrung. Durch die Keimbildungsunterkühlung und das Fortschreiten der Abkühlfunktion befindet sich der anfänglich zu erstarrende Bereich in einem Zustand, der in erster Näherung mit der Abkühlung bei einer konstanten Kühlfingertemperatur verglichen werden kann (\rightarrow 4.1.2, Abb. 4.2). Die

Temperaturdifferenz von etwa 6 K verursacht eine anfänglich viel höhere Frontgeschwindigkeit, die schließlich bis auf das Zielniveau abfällt. Dies ist für die Evaluationsversuche an Wasser eindeutig zu beobachten und deutet sich für die Suspensionssysteme im gleichen Maße an. Dieses Phänomen fällt in den Probenbereich, welcher auch mit dem gestörten Anfangsübergang im Zusammenhang steht. Selbst wenn man die Keimbildungsunterkühlung in einer Abkühlfunktion berücksichtigen könnte, so kann man den Sprung der notwendigen festgestellten Keimbildungsunterkühlung bei etwa 267 K auf die festgestellte Keimwachstumstemperatur von etwa 273 K nicht verhindern. Um diesen Sprung zu vermeiden, müsste am Kühlfinger der zu erstarrenden Probe schon eine initiale Eisphase vorliegen.

5.1.2 Die Ausbildung der Gerüststruktur

Die Strukturentstehung erfolgt schon mit der allerersten erstarrten Schicht im direkten Kontakt zum Kühlfinger. Einige Quellen berichten hierbei vom Auftreten einer dichten und nicht strukturierten Schicht, welche anschließend über eine zellulare Struktur in die Lamellenform übergeht [Dev06a, Dev07, Dev08, Weg10]. Aufgrund dieser Beobachtungen wird vermutet, dass zu Beginn eine ebene Erstarrungsfront vorliegt, welche im Erstarrungsverlauf aufbricht und zur lamellaren Form übergeht. Eine solche Vorstellung würde sehr gut mit dem Lehrbuchwissen über das Aufbrechen der ebenen Erstarrungsfront bei der gerichteten Erstarrung von Legierungen übereinstimmen [Fle74, Kur98]. Für ein solches Verhalten konnten in dieser Arbeit keinerlei Indizien festgestellt werden. Die lamellare Struktur existiert in morphologisch gestörter Form ab Erstarrungsbeginn (→4.3.2). Die Entstehung einer dichten Schicht könnte durch drei mögliche Ereignisse ausgelöst werden. (1) Die Partikel sedimentieren und reichern sich als Schicht auf dem Kühlfinger an. (2) Die Teilchen werden durch das Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit v_{krit} von der Front eingefangen und nicht strukturiert. Dabei ist jedoch fraglich, ob für Submikrometerpartikel die hierfür benötigten Erstarrungsgeschwindigkeiten erreicht werden oder v_{krit} durch eine hohe Suspensionsviskosität soweit herabgesetzt wird (→2.4.1). (3) Es bilden sich Sinterartefakte aus, bei denen eine ursprünglich sehr feine lamellare Struktur zu einer dichten Schicht sintert. Eine dichte Anfangsschicht oder gar eine Übergangszone von ebener zur lamellaren Erstarrung ist nicht systematisch für die Gefrierstrukturierung. Dies unterstreichen Untersuchungen, welche die Gerüstmorphologie im nicht gesinterten Zustand analysieren [Was11] oder die Gerüstentstehung in situ durch Röntgentomographie beobachten [Dev09a] und

hierbei ebenfalls ab Erstarrungsbeginn die lamellare Gestalt vorfinden bzw. keine Entwicklung der Ebenen zur lamellaren Erstarrungsfront feststellen können. Die ersten Erstarrungsvorgänge können auch mit Röntgentomografie und Röntgenradiografie nicht räumlich und zeitlich (0,3 s) aufgelöst werden [Dev09a]. Daher kann die Strukturentstehung bisher nur aus der Morphologie des Endzustandes des Anfangsübergangs (→4.3.2) nach abgeschlossener Erstarrung und der gemessenen Zustände während der Erstarrung abgeleitet werden (→4.1). Aus den Erstarrungsversuchen ist zu entnehmen, dass die Erstarrung erst nach einer notwendigen Keimbildungsunterkühlung bei 268 ± 3 K einsetzt und im Bereich des gestörten Anfangsübergangs ein Abfall einer initial sehr hohen Erstarrungsgeschwindigkeit (etwa $60 \mu\text{m/s}$ innerhalb der ersten 10 s) auf das Zielniveau stattfindet. Untersuchungen mit einer deutlich höheren Auflösung des Erstarrungsvorgangs errechneten in den ersten Sekunden Wachstumsgeschwindigkeiten von über $750 \mu\text{m/s}$ [Dev09a, Dev10b]. Auch bei diesen hohen Geschwindigkeiten bleibt die Lamellenstruktur bestehen und die minimal nötige Geschwindigkeit der Lamellenbildung von etwa $0,4 \mu\text{m/s}$ ist deutlich überschritten [Was09b, Was11]. Die durch die hohe Geschwindigkeit sehr feinen Lamellenstrukturen weisen eine wirbelartige und verbogene Gestalt auf, bei der sich die Lamellen aus ihrer Ursprungslage parallel zur Erstarrungsrichtung anordnen (→Abb. 4.9, 4.16). Die EBSD-Untersuchungen liefern Hinweise, dass innerhalb der einzelnen Lamelle und zwischen den benachbarten Lamellen einer Domäne die gleiche Eiskristallorientierung vorliegt. Es erscheint möglich, dass die benachbarten Lamellen einer Domäne daher einen gemeinsamen Ursprung besitzen. Aus den Summen der Befunde wird folgende Hypothese zum Ursprung der Strukturentstehung im Anfangsübergang aufgestellt. Die erste Eiskristallbildung setzt erst ein, wenn die Kühlfingertemperatur etwa 268 K beträgt. Zu diesem Zeitpunkt ist ein Bereich der Suspension in unmittelbarer Nähe zum Kühlfinger unterkühlt. Nach Unterschreitung der Keimbildungsunterkühlung bilden sich die ersten Eiskristalle. Es ist nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, ob sich die ersten stabilen Keime an der Kühlfingeroberfläche oder an den β -TCP Partikeln des unterkühlten Suspensionsbereiches bilden. Es wird angenommen, dass während der Keimbildung der Zustand einer unterkühlten Schmelze vorliegt und die Keime daher ohne besondere Vorzugsorientierung gebildet werden. Diese zufällig orientierten Keime beginnen zu wachsen. Dabei kommt es zu einer geometrischen Selektion [Kaw09, Amo12], bei derer die günstig orientierten Kristalle schneller wachsen können als die ungünstig orientierten Kristalle und leicht ungünstig orientierte Kristalle bestrebt sind, ihre kristallografische Ausrichtung während des Wachstums der

Vorzugsorientierung anzupassen. Die bekannte Anisotropie des Eiskristallwachstums spielt dabei eine große Rolle (→2.3). Da die EBSD-Messungen gezeigt haben, dass die hexagonalen Eiskristalle in den Lamellen mit ihrer kristallografischen c-Achse nahezu senkrecht zur Erstarrungsrichtung orientiert sind und die Erstarrungsrichtung in etwa mit der Orientierung der $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Richtungen übereinstimmt, sind die $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Richtungen als Vorzugsorientierungen anzusehen. Folglich kann man davon ausgehen, dass während der Gefrierstrukturierung ähnlich wie bei der Erstarrung von Wasser mit geringen Mengen an gelöstem Salz die $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Richtungen die geringste Wachstumsunterkühlung benötigen [Nag97]. Es erscheint ebenfalls plausibel, die Ausbildung der Lamellen durch die Wachstumskinetik zu erklären, bei denen die Prismenflächen (10-10) und (11-20) schnell durch atomar raues Wachstum mit vielen aktiven Wachstumsstellen und die Basalflächen (0001) langsam und atomar glatt nur durch 2D Flächenkeimbildung wachsen [Nad96, Nad05, Roz12]. Wahrscheinlich ist eine c-Achsenorientierung senkrecht zur Erstarrungsrichtung, wie ursprünglich in der Gefrierstrukturierungsgemeinschaft angenommen (→2.3), charakteristisch für die allgemeine Gefrierstrukturierungsmethode. Dies bestätigen neben den hier vorgestellten Untersuchungen an β -TCP Suspensionen auch EBSD-Messungen an gefrierstrukturierten Chitosanlösungen mit gleichem Befund [Don14]. Im weiteren Wachstumsverlauf der ersten Eiskristalle, sind diese bestrebt, ihre $\langle 11\text{-}20 \rangle$ Vorzugsrichtungen mit dem Temperaturgradienten der globalen Erstarrungsrichtung in Übereinstimmung zu bringen. Es wird weiterhin angenommen, dass die ersten wachsenden Eiskristalle schon lamellares Wachstum in ihrer a Richtung zeigen, bevor die erste Schicht bis zum Abbau der Unterkühlung vollständig erstarrt ist. Dabei kann nicht eingegrenzt werden, ob die Bildung der Lamellen durch konstitutionelle Unterkühlung im lokalen Umfeld des Eiskristalls erfolgt oder aber der Zustand einer unterkühlten Schmelze, die stets zur Ausbildung einer instabilen Erstarrungsmorphologie führt, der Auslöser ist. Durch die Lamellenbildung der ersten Eiskristalle und die Ausrichtung in Vorzugsrichtung lassen sich die wirbelartigen und gebogenen Strukturen im Anfangsbereich deuten. Der Anfangsbereich ist auch als die Zone anzusehen, in der die Keimbildungsunterkühlung auf das Niveau der Kristallwachstumsunterkühlung (≈ 273 K) abgebaut wird und das System aus einem Zustand der unterkühlten Schmelze in den Zustand der gerichteten Erstarrung übergeht. Prinzipiell mögliche und auch beobachtete schnell wachsende Eisdendriten, aufgrund eines unbeabsichtigten Unterkühlungszustandes, sind eine Sondererscheinung und nicht für die systematische Erklärung des Anfangsübergangs heranzuziehen (→AnhangI). Wenn die Phase des Anfangsübergangs

abgeschlossen ist, schließt sich eine Phase mit relativ gleichmäßiger Struktur an, bei der die Strukturgröße über die weitere Probenhöhe bei konstanter Frontgeschwindigkeit ebenfalls konstant bleibt (\rightarrow 4.1.1). Hierbei stellt sich die Strukturgröße in direkter Abhängigkeit von der vorgegebenen Frontgeschwindigkeit ein (\rightarrow 4.3.1). Es existieren Vermutungen, welche die Verringerung der Strukturgröße mit zunehmender Erstarrungsfrontgeschwindigkeit auf eine damit verbundene höhere Anfangsunterkühlung zurückführen [Eze80, Was09b]. Nach der Keimbildungstheorie würde die höhere Unterkühlung zu einer größeren Anzahl kleinerer stabiler Keime führen und eine geringe Unterkühlung nur zu wenigen großen Keimen. Folglich würde allein die initiale Anzahl der Keime die spätere Strukturgröße festlegen. Ein solches Erklärungsmodell konnte experimentell durch die abrupte Erhöhung der Frontgeschwindigkeit während der Erstarrung und die damit verbundene direkt verursachte Abnahme der Strukturgrößen entkräftet werden (\rightarrow Abb. 4.14). Zudem lässt sich aus der Entwicklung des Anfangsübergangs ableiten, dass sich stets ausgehend von einer vielfach feineren Startstruktur die geschwindigkeitsabhängige Endstruktur ausbildet. Da folglich die Anzahl der ersten Eiskristalle nicht bestimmend ist, müssen andere Mechanismen die Größeneinstellung übernehmen. Auch für die Abnahme der Frontgeschwindigkeit während der gerichteten Erstarrung wird eine unmittelbare Zunahme der Strukturgrößen festgestellt [Was09b, Was11]. Phänomenologisch müssen die Eislamellen einer Verringerung der Geschwindigkeit mit einer Verbreiterung der einzelnen Eislamellen und einer Abnahme der Lamellenanzahl begegnen. Hierfür existieren aus der Erstarrungstheorie geeignete Vergrößerungsmodelle, welche den Vorgang über Mechanismen ähnlich des radialen oder axialen Abschmelzens von parallelen Dendritenästen oder der Lamellenkoaleszenz beschreiben können [Fle74]. Das Abschmelzen kann man sich durch drei parallele Eislamellen vorstellen, bei denen die beiden äußeren Verbreitern und infolgedessen die dazwischenliegende Lamelle durch die Verschiebung der partikelreichen Anreicherungszone zum Wachstumsstopp zwingen. Für die Strukturverkleinerung durch Geschwindigkeitserhöhung könnte sich zwischen den existierenden Eislamellen durch Keimbildung eine neue Eislamelle bilden oder die Spitzen der Eislamellen durch Aufspaltung ähnlich des Verzweigungsmechanismus von Zellen während der gerichteten Erstarrung [Fle74] reagieren. Die letztere Möglichkeit wird als Erklärung vorgezogen, da die Bildung einer neuen Lamelle sowohl eine Keimbildungsunterkühlung erfordert als auch eine spontane geforderte Gleichorientierung mit den Nachbarlamellen unwahrscheinlich erscheint. Neben dem vielfach empirisch ermittelten Zusammenhang zwischen der

Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und der Strukturgröße und der Möglichkeit aus den beobachteten Messwerten eine mathematische Gesetzmäßigkeit abzuleiten ($\rightarrow 2.4.2$), existiert innerhalb der Erstarrungstheorie auch ein Konzept der Strukturgrößenvorhersage. Eine solche Abschätzung lässt sich aus dem Konzept der charakteristischen Längen nach Trivedi und Kurz unter Berücksichtigung der physikalischen Zustände während der Erstarrung ableiten [Tri84, Tri94]. Mit Hilfe dieser Methode soll erstmalig ein theoretisches und quantitatives Modell für die Gefrierstrukturierung aufgestellt werden. Die Umverteilung von Wärme und Stoffen sowie die Schaffung neuer Grenzflächen während der Erstarrung wird durch die Beschreibung der Wärmeleitung durch die thermische Länge l_t , der Diffusion durch die Diffusionslänge l_D und der Oberflächenspannung durch die Kapillarlänge l_σ berücksichtigt. Als Strukturgröße s der Gefrierstrukturierung wird dabei der Wiederholungsabstand der Eislamellen definiert, welcher sich aus der einfachen Summe der Eislamellendicke und der Dicke der lamellaren partikelreichen Zone berechnen lässt. Von den vielen bekannten Mikrostrukturen, die sich durch ein Skalierungsgesetz mit Hilfe der charakteristischen Längen berechnen lassen, stellt der Abstand der primären Dendriten bei niedrigen Erstarrungsgeschwindigkeiten die größte Ähnlichkeit zur lamellaren Struktur der Gefrierstrukturierung dar. Die Skalierungsvorschrift wird durch Gleichung 15 dargestellt [Tri84, Tri94], wobei der Geometriefaktor k für die lamellare Erstarrung mit Unkenntnis der genauen Lamellenspitzenform nicht bekannt ist und für die Berechnung der Strukturgrößen Eins gesetzt wird.

$$s_b \approx k \cdot l_\sigma^{\frac{1}{4}} \cdot l_D^{\frac{1}{4}} \cdot l_t^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Die charakteristischen Längen ergeben sich aus den Vorschriften für die gerichtete Erstarrung von Legierungen [Tri94]. Dabei berechnet sich l_t nach Gleichung 16 aus der Einheitsunterkühlung ΔT_0 des Wassers und dem Temperaturgradienten G an der Erstarrungsfront.

$$l_t = \frac{\Delta T_0}{G} \quad (16) \quad \Delta T_0 = \frac{H}{c_{H_2O}} \quad (17)$$

$$G = \text{grad } T(x = x_F, t = v_F \cdot x_F) = \frac{H \cdot \rho \cdot v_F}{\lambda} \quad (18)$$

Die Einheitsunterkühlung des Wassers wird durch die Erstarrungsenthalpie und die Wärmekapazität des Wassers ($4,186 \frac{kJ}{kg \cdot K}$) bestimmt (Gleichung 17). Der Temperaturgradient an der Erstarrungsfront ($x = x_F$) ist für die Gefrierstrukturierung unter Vorgabe konstanter Frontgeschwindigkeit ebenfalls im Verlauf des Prozesses konstant und lässt sich aus der ersten Ortsableitung von Gleichung 11 bilden (Gleichung 18). Der Gradient wird dabei von der Frontgeschwindigkeit und der Suspensionszusammensetzung definiert (physikalische Größen der erstarrten und strukturierten Suspension →AnhangA). In Abschnitt 2.4.1 wurde schon dargestellt, dass nur Partikel deutlich kleiner als 100 nm in der Lage sein sollten, die konstitutionelle Unterkühlung und damit die Strukturausbildung auszulösen. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass die Partikelbewegung durch Diffusion im Vergleich zur indirekten Bewegung durch die Erstarrungsfront (→2.4.1) zu vernachlässigen ist. Folglich werden für das Model nur die gelösten Polymere herangezogen. Die Diffusivität der gelösten Polymere ($D = 5 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$, →AnhangB) und die Frontgeschwindigkeit legen die Diffusionslänge fest (Gleichung 19).

$$l_D = \frac{D}{v_F} \quad (19)$$

Aus der Oberflächenenergie ($\gamma = 76 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m}$), der Schmelzentropie ($\Delta S = 1124,44 \frac{kJ}{m^3}$) und der Einheitsunterkühlung des Wassers lässt sich die Kapillarlänge ermitteln (Gleichung 20).

$$l_\sigma = \frac{\gamma}{\Delta S \cdot \Delta T_0} \quad (20)$$

Nach Einsetzen der charakteristischen Längen in Gleichung 15 erhält man die Berechnungsvorschrift zum Abschätzen der Strukturgröße für die Gefrierstrukturierung von β -TCP Suspensionen mit Submikrometerpartikeln (Gleichung 21). Dieser theoretisch hergeleitete Ansatz liefert eine Abhängigkeit der Strukturgröße nach Abschluss der Erstarrung von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit proportional zu $v_F^{-0,75}$. Dies liegt im Rahmen der empirisch beobachteten Abhängigkeiten mit Exponenten für die Geschwindigkeit von -0,67 bis -1,3 [Dev07, Was11, Nag13]. Für die verwendeten Suspensionen mit 10 bis 30 Vol-% Feststoffgehalt ergeben sich die Berechnungsvorschriften 22 bis 24.

$$s_b \approx k \cdot \left(\frac{\gamma \cdot D}{\Delta S \cdot \Delta T_0} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\frac{\Delta T_0 \cdot \lambda}{H \cdot \rho} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot v_F^{-\frac{3}{4}} \quad (21)$$

$$s_b(10 \text{ Vol-}\%) \approx k \cdot 1,0568 \cdot 10^{-8} \frac{m^{\frac{7}{3}}}{s^4} \cdot v_F^{-\frac{3}{4}} \quad (22)$$

$$s_b(20 \text{ Vol-}\%) \approx k \cdot 1,1120 \cdot 10^{-8} \frac{m^{\frac{7}{3}}}{s^4} \cdot v_F^{-\frac{3}{4}} \quad (23)$$

$$s_b(30 \text{ Vol-}\%) \approx k \cdot 1,1123 \cdot 10^{-8} \frac{m^{\frac{7}{3}}}{s^4} \cdot v_F^{-\frac{3}{4}} \quad (24)$$

In Tabelle 3 werden die berechneten Strukturgrößen mit den gemessenen Werten verglichen. Die im gesinterten Zustand gemessenen Porenbreiten und Keramiklamellendicken wurden zu einer gemessenen Strukturgröße im nicht gesinterten Zustand zurück gerechnet. Die angegebenen Ungenauigkeiten ergeben sich dabei aus der Summe der Fehlerfortpflanzungen der Messstreuungen und der Standardabweichungen der jeweiligen linearen Sinterschrumpfungen.

Tabelle 3: Vergleich der berechneten Strukturgrößen nach dem Konzept der charakteristischen Längen mit den zurückgerechneten gemessenen Strukturgrößen der Versuchsergebnisse.

β-TCP Gehalt/Porosität		10 Vol-%/81 %			20 Vol-%/67 %			30 Vol-%/51 %		
Erstarrungsfront-Geschwindigkeit	v_F	10	20	30	10	20	30	10	20	30
	[$\mu\text{m/s}$]									
berechnete Strukturgröße	s_b	59,4	35,3	26,1	62,5	37,2	27,4	63,2	37,6	27,7
	[$\mu\text{m/s}$]									
gemessene Strukturgröße	s_m	65	50	25	60	41	27	44	42	25
	[$\mu\text{m/s}$]	± 16	± 12	± 5	± 12	± 7	± 6	± 7	± 8	± 4

Die berechneten und gemessenen Strukturgrößen zeigen eine gute Übereinstimmung. Das theoretische Modell mit seinen Annahmen, Abschätzungen und Vereinfachungen soll dabei nicht als exakte Berechnungsvorschrift verstanden werden, sondern dient zunächst der Deutung der prinzipiellen Abhängigkeiten. Dabei stellt sich heraus, dass mit zunehmendem Feststoffgehalt bei gleicher Frontgeschwindigkeit eine Zunahme der Strukturgröße vorausgesagt wird. Eine solche Aussage würde sich unter Berücksichtigung der Streuungen nicht direkt aus den Messwerten dieser Arbeit ableiten lassen. Ein solches Verhalten ist aber phänomenologisch für die Gefrierstrukturierung von SiC dokumentiert [Nag13]. Aus dem Modell lässt sich dieser Zusammenhang über die Abhängigkeit der physikalischen Größen vom Feststoffgehalt

(→AnhangA) erklären. Dabei steigt der entscheidende Term $\frac{\lambda}{H \cdot \rho}$ mit zunehmendem Feststoffgehalt an, wobei im Einzelnen die Dichte der erstarrten Suspension steigt und die Wärmeleitfähigkeit und die Erstarrungsenthalpie sinken. Neben der Strukturgröße als kleinste systematisch beschreibende Einheit des gefrierstrukturierten Körpers, lagern sie die Lamellen in parallelen Domänen zusammen (→4.3.1). Die Anzahl der Domänen nimmt dabei mit zunehmender Probenhöhe ab und die flächige Ausdehnung der Domänen senkrecht zur Erstarrungsrichtung gleichermaßen zu. Da ein solches Verhalten auch bei Al_2O_3 -Suspensionen beschrieben wird [Dev09b], sollte dieser Vorgang als charakteristisch für die Gefrierstrukturierung angesehen werden. Der Ursprung der Domänen sollte durch die ursprünglichen Kristallkeime im Anfangsübergang rein zufällig gegeben sein. Das Überwachsen benachbarter Domänen mit zunehmender Probenhöhe lässt sich durch einen Mechanismus der geometrischen Selektion beschreiben. Analog zur Wachstumsselektion in polykristallinem Eis [Ket67, Ram68] können die Lamellen einer Domäne leichte Orientierungsunterschiede ihrer bevorzugten Wachstumsrichtungen $\langle 11\text{-}20 \rangle$ mit der Erstarrungsrichtung aufweisen. Naturgemäß sind auch an den Domänengrenzen die Lamellen in der Ebene senkrecht zur Erstarrungsrichtung in unterschiedlichen und zufälligen Richtungen angeordnet. Die unterschiedlichen Orientierungen der Eislamellen zwischen den einzelnen Domänen verursachen eine unterschiedliche Exposition der Eiskristallflächen zur vorgegebenen Wachstumsrichtung. Die geringen energetischen Unterschiede zwischen den Domänen stellen eine Triebkraft für die Verschiebung der Domänengrenzen dar. Im Laufe des Wachstums kann nach dem bekannten Mechanismus der Korngrenzen-Verschiebung polykristallinen Eises [Ket67, Ram68] ein Überwachsen und Verschwinden benachbarter Domänen stattfinden. Es wird vermutet, dass die Ausprägung dieses Vorganges von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit abhängt und sich hierdurch die höhere Domänenanzahl bei gleichem Feststoffgehalt und gleicher Probenhöhenposition für eine höhere Frontgeschwindigkeit ergibt. Verlässliche quantitative Aussagen hierzu liegen nicht vor. Unterhalb der Domänen und Lamellen existiert eine Feinstruktur aus lokalen Keramikbrücken und einer Welligkeit (→4.3.1). Das Auftreten der lokalen Keramikbrücken ist vielfach dokumentiert [Dev07, Mun09, Por14]. Die Brücken werden bei Al_2O_3 Suspensionen mit einem hohen Feststoffgehalt und einer niedrigen Erstarrungsgeschwindigkeit in Zusammenhang gebracht [Dev07]. Für die β -TCP Suspensionen wurde eine Korrelation der Brückenhäufigkeit mit abnehmender Porenbreite festgestellt. Folglich führen hierbei hohe

Erstarrungsgeschwindigkeiten und ein hoher Feststoffgehalt zur Brückenbildung. Diese kann durch das Einfangen der Partikel innerhalb der Lamelle ausgehend von einer Einbuchtung der Eislamellenspitze durch angereicherte größere Partikel vor der Erstarrungsfront [Dev09b] und durch den Einbau vereinzelter Partikelagglomerate in die Eislamelle verursacht werden. Die scheinbar periodische Welligkeit wird mit zunehmendem Feststoffgehalt beobachtet. Da die Welligkeit häufig in Zusammenhang mit der Zugabe von löslichen Additiven zur Suspension beschrieben wird [Mun09, Pek10, Por14], ist eine weitere Instabilität auf der Lamellenoberfläche durch diese denkbar. Mit zunehmendem Feststoffgehalt steigt auch der Gehalt an gelösten polymeren Hilfsstoffen in der β -TCP Suspension, da diese prozentual auf das Pulver bezogen zugegeben werden. Warum eine solche Instabilität nur auf einer Seite der Eislamellen auftreten soll, ist nicht plausibel. Obwohl die Welligkeit oft beobachtet wird [Fuk01, Dev06b, Dev07, Mun09, Was09b, Pek10, Dev11b, Dev13a, Por14], existieren nur unvollständige Erklärungsansätze. Diese benennen die Welligkeit als dendritische Lamellenoberfläche [Dev06b] oder sekundäre Dendriten [Pek10, Dev13b]. Der ausführlichste Erklärungsversuch basiert auf einer festgestellten Eislamellenverkippung von 5° zur Erstarrungsrichtung und der Annahme, dass die c-Achse der Eislamellen parallel zur Erstarrungsrichtung orientiert ist [Dev13b]. Hierbei bilden sich sekundäre Dendriten in den a-Richtungen der Lamellen durch die Lamellenverkippung nur auf einer Seite, die der Richtung des Temperaturgradienten zugewandt ist. Eine Verkippung von deutlich über 1° tritt aber nur bei Erstarrungsgeschwindigkeiten kleiner $4 \mu\text{m/s}$ auf [Dev13b]. Für die β -TCP Suspensionen mit ihrer c-Achsenorientierung senkrecht zur Erstarrungsrichtung und höheren Erstarrungsgeschwindigkeiten von 10 bis $30 \mu\text{m/s}$ ist das Modell nicht geeignet. Eine Ausbildung sekundärer Dendriten in $\langle 0001 \rangle$ Richtung auf nur einer Lamellenseite entspricht nicht den bekannten Bedingungen des dendritischen Wachstums [Sch56]. Aus den Befunden dieser Arbeit lässt sich keine Erklärung der Welligkeit ableiten.

5.1.3 Mechanisches Verhalten und Eigenschaften der β -TCP Gerüste

Die β -TCP Gerüste versagen unter Biegebelastung wie linear-elastische spröde Materialien. Nach Anstieg auf die maximale Biegefestigkeit bei maximaler Durchbiegung brechen die einzelnen Lamellen des Gerüsts und die Spannung fällt unverzüglich auf den Wert Null ab. Unter Druckbelastung ist das Verhalten zu Beginn der Stauchung ähnlich. Nach Überschreiten der maximalen Druckspannung ist für eine zunehmende Stauchung aber noch ein niedriges

Spannungsniveau vorhanden, dass sich aus dem Widerstand der erneut in den Eingriff kommenden Gerüstbruchstücke und deren Reibung untereinander erklären lässt. Mit zunehmender Porosität bei gleicher Frontgeschwindigkeit sinken die Festigkeitswerte deutlich. Die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Porosität lässt sich aber für den vorhandenen Porositätsbereich von 47 bis 87 % nicht durch einen festen Exponentialfunktionsansatz beschreiben (→2.5, Gleichung 5). Verwendet man den Ansatz der minimalen lastragenden Querschnittsfläche für die Vorhersage des Porositätseinflusses auf die Festigkeit [Knu59, Ric93, Ric96], so kann man die lamellaren Poren der Gerüste am besten mit zylindrischen Poren annähern. Ähnlich wie für die lamellaren Poren sind die zylindrischen Poren unidirektional ausgerichtet und die Lasteinleitung erfolgt gleichfalls in axialer Richtung. Das Model für Gerüste aus zylindrischen Poren [Ric96] zeigt, dass ab etwa 70 % Porosität eine Beschreibung des Festigkeitsabfalls mit exponentieller Form nicht mehr gültig ist und dann die Festigkeit deutlich steiler mit zunehmender Porosität bis auf den Wert Null abfällt. Eine Beschreibung des Porositätseinflusses durch den einfachen Exponentialansatz scheitert zusätzlich an der Tatsache, dass sich mit der Porosität auch die Strukturen und die Strukturgrößen verändern (→4.3.1, 5.1.2). Durch diese Strukturänderungen müssen auch die Anstiege der Druckfestigkeiten bei konstanter Porosität mit zunehmender Frontgeschwindigkeit ausgelöst werden. Die Erklärungsansätze können hierbei in eine makro-strukturelle und eine mikro-strukturelle Ebene eingeteilt werden. In der Makro-Betrachtung steigt mit zunehmender Frontgeschwindigkeit und damit verbundener abnehmender Porenbreite die Wahrscheinlichkeit der Bildung keramischer Brücken zwischen den Lamellen. Die Brücken können das Einknicken (Euler-Knicken) der Lamellen unter Druckbelastung behindern und so auf das Gesamtgerüst stabilisierend wirken. Ähnlich stabilisierend wirkt auch eine kurze Porenlänge. Diese wurde nicht systematisch charakterisiert, kann aber indirekt mit einer kleinen Domänengröße verknüpft werden. Mit zunehmender Frontgeschwindigkeit steigt die Domänenanzahl. Eine größere Anzahl kleinerer Domänen und die Keramikbrücken können zu einer homogeneren Spannungsverteilung innerhalb der Gerüste führen und durch die Vermeidung lokaler Spannungsspitzen zu einer Festigkeitssteigerung beitragen. Die Brückenbildung und Domänenverkleinerung kann auch zu einem Wechsel des prinzipiellen Gerüstverhaltens führen. Die lamellaren Gerüste mit geringer Domänen- und Brückenanzahl könnten bei Druckbelastung bevorzugt durch Biegung zum Bruch gebracht werden. Durch die Brücken und eine höhere Domänenanzahl steigen die Materialverbindungen senkrecht zur Belastungsrichtung und einer Biegung der Lamellen wird durch Verstreubungen

entgegen gewirkt. Der Versagensfall kann nun nicht nur durch die Biegung sondern auch durch das Brechen der Streben eingeleitet werden. Die beiden Grenzfälle des Versagens der Gerüstgrundstruktur werden als biege- und streck-dominiertes Verhalten bezeichnet [Gib97, Ash06]. Streck-dominierte Gerüste weisen bei gleicher Porosität höhere E-Moduln und höhere Druckfestigkeiten als biege-dominierte Gerüste auf [Ash06]. Brücken und Domänen können somit durch die Verschiebung der Grundstruktur hin zum streck-dominierten Gerüst eine Druckfestigkeitssteigerung auslösen. Mit Zunahme der Frontgeschwindigkeit nimmt auch die Keramiklamellendicke ab. Zusätzlich zu den Befunden dieser Arbeit wurde auch für gefrierstrukturierte Al_2O_3 -Gerüste eine deutliche Zunahme der Druckfestigkeit beobachtet und mit der abnehmenden Keramiklamellenbreite, der gleichzeitig steigenden Brückendichte und kleineren Defektgrößen in Zusammenhang gebracht [Mun09]. Diese Beobachtungen unterstützen die folgende Hypothese zum mikro-strukturellen Beitrag am Anstieg der Gerüstfestigkeiten. Das Materialverhalten von β -TCP kann durch seine geringe Bruchzähigkeit K_{Ic} von 0,65 bis $1,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [Aka84, Dan09] als spröde und rein linear elastisch angenommen werden. Die einzelnen Keramiklamellen sind herstellungsbedingt nicht defektfrei und können daher nach dem Sintern Poren und Mikrorisse enthalten. Solche Defekte führen in spröden Werkstoffen zur lokalen Spannungsüberhöhung und zum Bauteilversagen. Das Griffith-Modell für spröde Materialien beschreibt mit Gleichung 25 den Einfluss der Größe eines Defektes auf die erreichbare Zugfestigkeit des Bauteils σ_{krit} [Gri20]. Der Defekt ist hierbei ein ebener Riss der Länge a am Rand einer halbumendlichen Platte, welcher senkrecht zur Zugspannung verläuft. Der Riss wird sich vergrößern und durch instabiles Wachstum das Material zerstören, wenn die im Material gespeicherte elastische Energie ausreichend ist, neue Rissoberflächen der Oberflächenenergie γ zu erzeugen. Für den ebenen Spannungszustand ist E der E-Modul.

$$\sigma_{krit} = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad (25)$$

Der längste Riss im gesamten unter Zugbelastung stehenden Material wird die Festigkeit festlegen. Je größer der Riss ist, desto kleiner wird die Festigkeit ausfallen. Unterschreitet der Riss eine Länge von etwa 30 nm, so weist das Bauteil die höchstmögliche theoretische Festigkeit auf [Gao03]. Sollte die einzelne Lamelle des β -TCP Gerüsts durch Biegung unter Zugspannung brechen, so kann die maximale Risslänge nicht größer sein als die

Keramiklamellenbreite. Verkleinert sich die Lamellenbreite, sinkt folglich die maximale Defektgröße und die Festigkeit der einzelnen Lamelle und damit des Gesamtgerüsts steigt. Sollte die Lamelle durch Druckspannung versagen, so würde die Lamellenverkleinerung auch die mittlere Risslänge aller im Bauteil befindlichen Risse absenken. Keramiken versagen unter Druck nach stabilem Risswachstum und Rissvereinigung. Hierbei wird die erreichbare Druckfestigkeit σ_D nicht wie unter Zugbelastung durch den größten Riss als schwächstes Glied der Kette, sondern aus der Summe aller Defekte durch die mittlere Risslänge a_m bestimmt (Gleichung 26) [Ash07]. Die Festigkeitssteigerung der Gerüste ist kein Volumenphänomen der statistischen Bruchmechanik, da das zu prüfende Volumen für eine gegebene Porosität unabhängig von der Frontgeschwindigkeit konstant bleibt.

$$\sigma_D \approx 15 \cdot \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi \cdot a_m}} \quad (26)$$

Die β -TCP Gerüste werden beim Versagen in einem komplexen Spannungszustand stehen, der über die einfachen Zug- und Druckspannungen der Erklärungshypothesen hinausgeht.

5.1.4 Mechanisches Verhalten und Eigenschaften der Komposite

Die Kompositgerüste zeigen für alle untersuchten Parametervariationen und Belastungsarten ein schadenstoleranteres Verhalten im Vergleich zu den rein keramischen Gerüsten. Dies beruht auf der höheren Energieaufnahme während des Versagens, der Veränderung des grundlegenden Versagensverhaltens und der teilweise feststellbaren Festigkeitssteigerung. Die Zunahme der Bruchenergie durch die Imprägnation mit dem semikristallinen Thermoplasten PCL setzt sich aus den Beiträgen der zusätzlichen elastischen und plastischen Verformung des Polymers, der erhöhten Reibung von PCL-fixierten Gerüstbruchstücken und der Ausbildung von Polymerfibrillen und dessen Rissüberbrückung und Behinderung der Rissaufweitung zusammen. Dass sich die Bruchenergie von Keramikgerüsten durch eine Beschichtung mit duktilen Polymeren steigern lässt, ist eine dokumentierte Methode [Per07] und war beabsichtigtes Ziel der PCL-Imprägnierung. Die PCL Fibrillen, welche sowohl die Risse innerhalb der einzelnen Keramiklamellen als auch den makroskopischen Bauteilriss überspannen (\rightarrow 4.4), führen zu einer Zähigkeitssteigerung auf mehreren Bauteilebenen. Diese Zähigkeit ist aber nicht mit der

Bruchzähigkeit K_{Ic} zu verwechseln, sondern als Form der extrinsischen Zähigkeit [Lau09b] aufzufassen. Diese kann sich erst während des Risswachstums ausbilden. Die Festigkeitssteigerung der Gerüste erscheint zunächst überraschend, da dies durch die geringfügige Zugabe eines duktilen Polymers mit einem niedrigen E-Modul von 0,1 bis 0,5 GPa [Wil06, Mar10] und einem geringen Widerstand gegen die plastische Verformung von weniger als 10 MPa [Wil06] ausgelöst wird. Im Vergleich hierzu weisen nahezu dicht gesinterte β -TCP Keramiken gemessene E-Moduln von 33 bis 90 GPa [Jar79, Aka82] und einen aus der Bindungsstruktur theoretisch errechneten E-Modul von 110 GPa [Lia10] auf und besitzen Druckfestigkeiten von 460 bis 690 MPa und Biegefestigkeiten von etwa 150 MPa [Jar79, Aka82, Zha08]. In erster Näherung müsste die feste und steife Keramik im Gerüst allein die Festigkeit definieren. Für die vollständige [Mar10, Mar13a] oder teilweise Infiltration [Mar13b] von Robocasting (Additive Fertigung) β -TCP Gerüsten mit PCL oder Polylactiden konnte auch eine Festigkeitserhöhung festgestellt werden. Diese wurde neben der Spannungsabschirmung in vollständig mit Polymer gefüllten Gerüsten vor allem durch die Defektheilung des Polymers erklärt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Polymer vorhandene Risse und Defekte auf der Keramikoberfläche füllt und dadurch eine Ausheilung bewirkt. Durch die Füllung werden die Wände des Defektes (Spalt, Pore) verbunden. Hierdurch soll sich die Spannung erhöhen, die eine Rissbildung ausgehend vom Defekt verursacht [Mar10, Mar13a, Mar13b]. Da die E-Moduln und die Festigkeiten der beiden Materialien viele Größenordnungen auseinander liegen, ist eine direkte Defektheilung kritisch zu bewerten. Für die Festigkeitssteigerung wird eine neue Erklärungshypothese aufgestellt, die auf der Kaltver Streckung (*cold-drawing*) des Polymers während des Risswachstums beruht. Wird ein amorpher oder teilkristalliner linearer Thermoplast unter Zugspannung plastisch verformt, so bildet sich eine Einschnürung und unter zunehmender Dehnung werden die Polymerketten ausgerichtet [Stu56, War04] (Abb. 5.1). Die Kettenausrichtung, der Übergang von eventuell vorhandenen Sphärolithen in eine langgestreckte Form [Jäc54] sowie dehnungsinduzierter Kristallisation ursprünglich amorpher Bereiche [War04] können zum deutlichen Anstieg des E-Moduls (*strain hardening*) [Mei71, Tin10] und der Zugfestigkeit [Jäc54, Laz58, Mei71] im ver Streckten Zustand führen. Auch für PCL mit einem Molekulargewicht von $115000 \frac{g}{mol}$ konnte die Verfestigung nach Kaltver Streckung festgestellt werden [Wil06]. Dabei steigen nach einer Dehnung von 500 % der E-Modul um den Faktor drei und die Zugfestigkeit um den Faktor fünf an [Wil06].

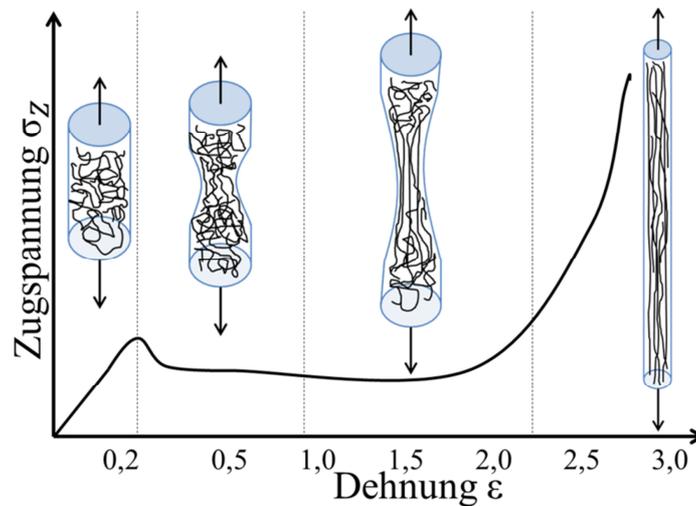


Abb. 5.1: Schema der Kaltverformung von Thermoplasten. Zugbelastung verursacht eine elastische und mit zunehmender Dehnung plastische Verformung mit Ausbildung einer Einschnürung. Durch die Verformung werden die Polymermoleküle ausgerichtet. Dabei kann der E-Modul und die Festigkeit des verformten Polymers um einige Größenordnungen ansteigen (Abbildung angelehnt an [Ash07]).

Es wird angenommen, dass das PCL auf der Oberfläche sowie in den Mikroporen und insbesondere in sehr dünnen Oberflächenrissen der β -TCP Lamellen während der Bauteilbelastung durch elastische Dehnung und eine Phase des stabilen Risswachstums der Keramik eine hinreichende Verformung erfährt. Die Festigkeit und der E-Modul der sich bildenden PCL Fibrillen werden in Abhängigkeit von der vorliegenden Verformung entsprechend deutlich ansteigen. Die Verformung der Fibrillen kann prinzipiell unter Druck (Abb. 5.2) und Biegung (Abb. 5.3) erfolgen. Dabei kann sich die jeweilige Belastungsart sowohl durch die Vorgabe der äußeren makroskopischen Beanspruchung durch einen Biege- oder Druckversuch als auch als Folge der tatsächlichen Verformung des Gerüsts einstellen. So ist es möglich, dass durch eine Druckprüfung des Gerüsts, mit der Krafteinleitung senkrecht zur Lamellendicke, die Lamellen durch Biegung versagen. Unter der Annahme einer reinen Druckbelastung kann ein stabiles Risswachstum innerhalb der Lamelle auftreten. Hierbei wachsen die vorhandenen Risse parallel zur Druckachse und durch die PCL Imprägnation bilden sich rissüberspannende verformte Fibrillen bis die Risse eine kritische Größe erreicht haben und die einzelnen Lamellen und schließlich das Gesamtgerüst versagen (Abb. 5.2).

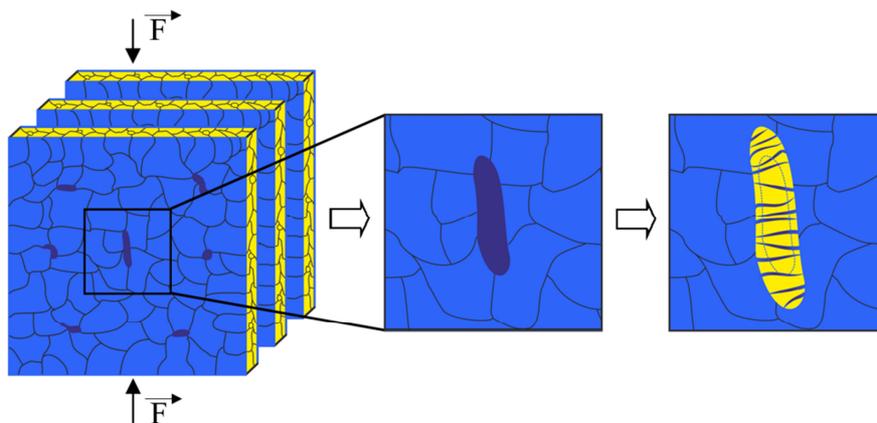


Abb. 5.2: Model des Kompositversagens unter Druckbelastung. Das PCL (hellblau) auf den Oberflächen der β -TCP Keramiklamellen (gelb) und in den Mikroporen und Oberflächendefekten (dunkelblau) wird während des stabilen Risswachstums verstreckt und bildet Fibrillen. Die kaltverstreckten Fibrillen mit gesteigerter Steifigkeit und Festigkeit überbrücken den sich öffnenden Riss (rechte Abb.) und übertragen Spannungen über die Rissflanken.

Unter Biegung der Lamellen findet eine ähnliche Verformung des PCL in den Rissen statt, wobei diese überwiegend durch die elastische Dehnung der Keramiklamellen erfolgt und nur sehr eingeschränkt ein Risswachstum bis zur kritischen Risslänge auftritt (Abb. 5.3). Da die Lamellen eine Mikroporosität aufweisen, werden sie einen deutlich niedrigeren E-Modul als eine dichte Keramik aufweisen. Die steiferen und festeren PCL Fibrillen sind daher in der Lage, Kräfte in einer Größenordnung über die Rissflanken übertragen zu können, die ausreichend sind, die Spannung in der Risspitze zu reduzieren. Folglich kann an das Gerüst mit PCL Imprägnierung eine höhere äußere Kraft angelegt werden, bis durch die Spannungskonzentration an der Risspitze das instabile Risswachstum zum Versagen führt. Es ergibt sich im Vergleich zum β -TCP Gerüst eine Steigerung der Festigkeit der Kompositgerüste. Diese Festigkeitssteigerung kann für Gerüste mit geringer Porosität und damit einhergehender hohen initialen Festigkeit (Abb. 4.23, 30 Vol-%/30 $\mu\text{m/s}$) kaum noch ausgenutzt werden, da diese aufgrund der strukturellen Veränderungen (\rightarrow 5.1.3) ein hohes Spannungsniveau ausbilden. Die maximale Verstreckung der PCL Fibrillen, deren Festigkeit und Steifigkeit sind jedoch beschränkt. Mit steigender inhärenter Gerüstspannung wird ihr relativer Anteil an der Ausbildung der Spannungsverteilung immer kleiner, bis sie kaum noch Einfluss ausüben können und die Gerüstfestigkeit nur noch von der Keramik definiert wird.

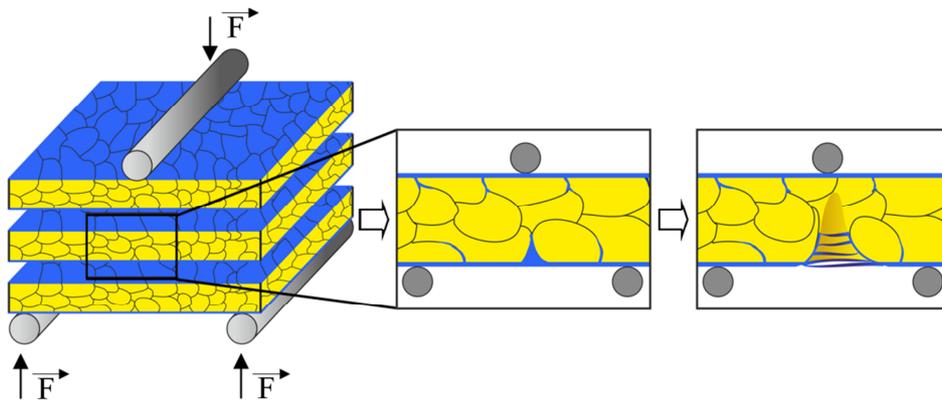


Abb. 5.3: Model des Kompositversagens unter Biegebelastung. Das PCL (hellblau) auf den Oberflächen der β -TCP Keramikkamellen (gelb) und in den Mikroporen und Oberflächendefekten wird während der Rissausweitung verstreckt und bildet Fibrillen, die den Riss überspannen und Kräfte über die Rissflanken übertragen können.

Die Festigkeitssteigerung der Kompositgerüste setzt eine notwendige Verformung und Fibrillenbildung des Polymers in den Defekten und Mikroporen voraus. Die weitere Zugabe von PCL zu den Gerüsten wird nach Füllung der zugänglichen Oberflächendefekte und Mikroporen zur Filmbildung auf den Lamellen führen. Dieser wachsende Film auf den Lamellen kann zwar noch zur Steigerung der Bruchenergie beitragen, kann aber nicht mehr verstreckt werden und trägt daher zu keiner möglichen Festigkeitssteigerung mehr bei (Abb. 5.4). Dieser Effekt wird in den Kompositgerüsten bei Steigerung der PCL Anteile über 4 Vol-% beobachtet.

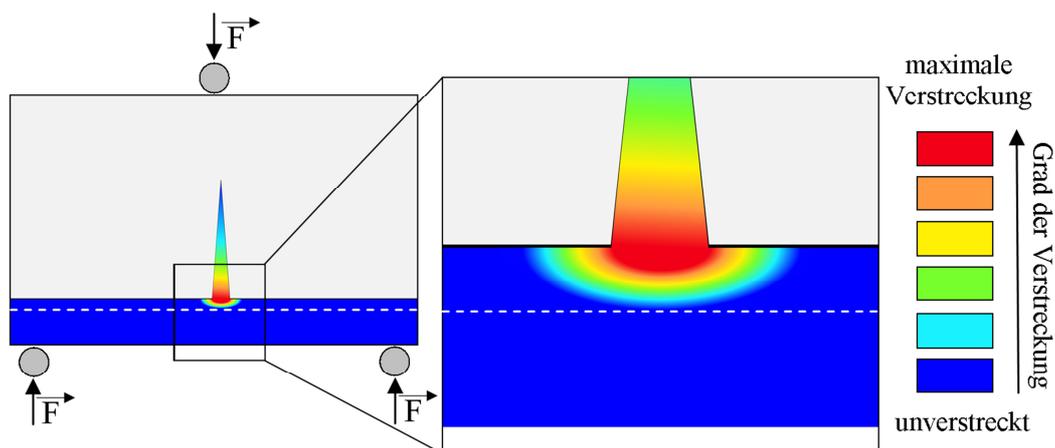


Abb. 5.4: Model des relativen PCL Verstreckungsgrades innerhalb eines Risses unter Biegebelastung. Eine Verstreckung des PCL (rot bis dunkelblau) im Inneren und auf der Modelllamelle (grau) kann nur bis zu einer begrenzten Filmdicke (weiß gestrichelte Linie) erfolgen, ohne dass die Lamelle bereits katastrophal gebrochen sein muss. Ein Polymerfilm größerer Dicke wird daher keinen weiteren Beitrag zur Festigkeitssteigerung leisten können.

5.2 Möglichkeiten und Grenzen der Gefrierstrukturierung

Die Gefrierstrukturierungsmethode kann in einem begrenzten Variationsbereich zur Herstellung von porösen Körpern genutzt werden. Die minimal notwendige Erstarrungsgeschwindigkeit v_{min} wurde in 2.4.2 diskutiert und experimentell zwischen 0,05 und 0,35 $\mu\text{m/s}$ beobachtet [Was11]. Setzt man als konservative Schätzung für β -TCP eine v_{min} von 1 $\mu\text{m/s}$ an, so ergibt sich nach Gleichung 24 für eine 30 vol-%ige Suspension eine maximale Strukturgröße von 350 μm . Auch nach oben hin ist die maximale Prozessgeschwindigkeit limitiert. Hierbei existieren mehrere Stufen der Abgrenzung. Zunächst kann man die kritische Geschwindigkeit des Partikeleinfangs mit Werten von 200 $\mu\text{m/s}$ [Uhl64] bis 700 $\mu\text{m/s}$ [Was11] als Maximalwert ansetzen (\rightarrow 2.4.1, 2.4.2). Dieser Wert wird für praktische Belange aber durch ein physikalisches und vor allem technisches Limit der maximalen Anlagenabkühlleistung stärker eingegrenzt. Es handelt sich hierbei um die mögliche Umsetzbarkeit von vorgegebenen Abkühlfunktionen mit einer realen Anlage (\rightarrow 5.1.1). Am einfachsten lässt sich die maximale Grenzgeschwindigkeit einer technischen Gefrierstrukturierungsanlage durch die Definition einer maximalen Probenhöhe abschätzen. Diese Höhe beschreibt die Grenze bis zur derer die Erstarrungsfunktion für eine gegebene Frontgeschwindigkeit umgesetzt werden kann. Die maximale Probenhöhe x_{max} wird durch Gleichung 29 bestimmt, welche aus der Umstellung der Erstarrungsfunktion (Gleichung 12) gebildet wird. Hierbei wird die Temperatur am Kühlfinger T_K mit der minimal möglichen Prozesstemperatur $T_{K_{min}}$ gleichgesetzt (Gleichung 27). Diese wird für Flüssigstickstoffkühlung mit 77 K angesetzt und stellt das physikalische Limit der Anlage dar. Das physikalische Limit kann durch die Wahl des Kühlmediums noch variieren. Entscheidender für die Anwendung ist aber das technische Limit, welches mit der verwendeten Anlage im günstigsten Fall (geringe v_F , hoher Feststoffanteil) eine korrekte Umsetzung der Abkühlfunktion bis zu einer Kühlfingertemperatur von 120 K darstellt [Fla10].

$$T_{K_{min}} = T_{Ers} + \frac{H}{c} - \frac{H}{c} \cdot e^{\left(\frac{v_F^2 \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot t\right)} \quad \text{mit} \quad t = \frac{x_{max}}{v_F} \quad (27)$$

$$\frac{H}{c} \cdot e^{\left(\frac{v_F \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot x_{max}\right)} = T_{Ers} - T_{K_{min}} + \frac{H}{c} \quad (28)$$

$$x_{max} = \frac{\lambda}{v_F \cdot \rho \cdot c} \cdot \ln \left[(T_{Ers} - T_{K_{min}}) \cdot \frac{c}{H} + 1 \right] \quad (29)$$

Die maximalen Probenhöhen für eine Suspension mit 10 Vol-% β -TCP Gehalt sind in Tabelle 4 aufgelistet. Unter Berücksichtigung des gestörten Anfangsübergangs mit einer Ausdehnung von bis zu 3,2 mm Probenhöhe führt die Verwendung einer Geschwindigkeit von 200 $\mu\text{m/s}$ gerade noch zu einer gültigen Gerütherstellung. Nach Gleichung 22 ergibt sich hierfür eine minimale Strukturgröße von 6,3 μm , die für 10 Vol-% Feststoffgehalt einer minimalen β -TCP Keramiklamellenbreite von 1 μm entspricht. Es sei angemerkt, dass für solch hohe Geschwindigkeiten die Abbildungsgenauigkeit der Abkühlfunktion durch die gegebene Erstarrungsanlage nur noch eingeschränkt gegeben ist. Die möglichen Gerüstabmessungen sind theoretisch nur in der Erstarrungsrichtung begrenzt und ergeben z. B. für 10 Vol-% β -TCP Gehalt Probenhöhen von 3,4 mm für 200 $\mu\text{m/s}$ bis 689 mm für v_{min} . Eine beliebige Vergrößerung der Gerüstgrundfläche wäre durch die Vergrößerung des Kühlfingers möglich, solange man die Trägheit des Systems (Wärmekapazität der Anlage) beherrscht und eine gleichmäßige Temperatur auf der gesamten Kühlfingeroberfläche sicherstellen kann.

Tabelle 4: Durch die Gefrierstrukturierung herstellbare maximale Probenhöhe x_{max} nach physikalischem und technischem Limit für eine 10 vol-%ige β -TCP Suspension in Abhängigkeit von der Frontgeschwindigkeit v_F .

	physikalisches Limit ($T_{Kmin} = 77K$)					technisches Limit ($T_{Kmin} = 120K$)				
v_F [$\mu\text{m/s}$]	10	30	50	200	700	10	30	50	200	700
x_{max} [mm]	81,4	27,1	16,3	4,1	1,2	68,9	23,0	13,8	3,4	1,0

Neben der minimalen und maximalen Prozessgeschwindigkeit, welche die größte und kleinste Strukturgröße sowie die Gerüsthöhe definiert, sollte der Systemzustand nicht vernachlässigt werden. Befindet sich die Suspension nicht im vorgekühlten Zustand, so kann durch einen daraus folgenden deutlich steileren Temperaturgradienten an der Front die notwendige konstitutionelle Unterkühlung wieder verschwinden ($\rightarrow 2.3$) und damit auch die Strukturierung fehlschlagen. Die Existenz eines Abbruchkriteriums der Gefrierstrukturierung durch einen maximalen Partikelgehalt von 55 bis 63 Vol-% [Sha06, Dev11_b] in der Suspension legt eine minimale Gerüstporosität fest. Unter der Annahme, dass sich eine 50 vol-%ige β -TCP Suspension noch herstellen lässt, ergäbe sich nach Extrapolation der Porositätsmesswerte im gesinterten Zustand eine minimale Porosität von etwa 22 %. Die maximale Gerüstporosität wird technologisch durch die Eigenfestigkeit der Gerüste als Grenze der Handhabbarkeit bestimmt. Für β -TCP Suspensionen sollte diese Grenze bei Feststoffgehalten kleiner 5 Vol-% erreicht werden. Dies

entspreche einer Porosität in gesinterten Gerüsten größer 89 %. Die Verringerung des Feststoffanteils führt zur gleichzeitigen Abnahme des prozentualen Anteils an gelösten Binde- und Dispersionshilfsmitteln. Da diese als treibende Kraft für die Auslösung der strukturbildenden konstitutionellen Unterkühlung angesehen werden sollten, besteht die Gefahr, dass eine Unterschreitung einer kritischen Konzentration die Gerüstbildung verhindert. Wenn man die Gefrierstrukturierungsmethode aus Sicht einer technologischen Anwendung betrachtet, so fällt der hohe Probenausschussanteil auf (→AnhangH). Fast 20 % des Ausschusses wird mit der Bildung von Eislinsen (→4.3.2) in Verbindung gebracht. Diese Erscheinungsform ist äußerst kritisch, da die hiermit verbundenen flächigen Poren senkrecht zur Erstarrungsrichtung die Gerüstfestigkeit massiv beeinträchtigen. Die Eislinsenbildung ist keine Besonderheit des β -TCP Systems. Sie kann gelegentlich bei der Gefrierstrukturierung beobachtet werden [Dev09c, Dev10a, Las12b, Dev13b, Del14, Dev15]. Diese Defektart wird als starke Behinderung der Reproduzierbarkeit und Prozesskontrolle angesehen [Dev10a, Las12b]. Die Eislinsen werden auch mit der sehr großen Streuung der Festigkeitswerte gefrierstrukturierter Körper in Verbindung gebracht, die beim Datenabgleich in Querschnittsstudien festgestellt wurde [Dev10a, Dev15]. Die Ausbildung der Eislinsen ist bisher nicht verstanden und damit auch nicht vorhersagbar oder gar vermeidbar. Für die Gefrierstrukturierung wurden bisher von einer Autorengruppe zwei Versuche unternommen geeignete Erklärungsmodelle aufzustellen. Der erste Ansatz nimmt an, dass die Partikel während der Erstarrung aus dem konzentrierten Partikelbereich zwischen den Eislamellen in einem weiten Bereich vor die Lamellenspitzen diffundieren [Dev09c]. Daher wird vor den Eislammellenspitzen ein neuer konstitutionell unterkühlter Bereich aufgebaut, der eine erneute Eiskristallbildung vor den Lamellenspitzen einleitet und die Eislinsenbildung ermöglicht [Dev09c]. Für Partikel in der Größenordnung von Nanometern mit einer hohen Diffusivität und der Möglichkeit, Unterkühlungen von mehreren Kelvin auslösen zu können (→2.4.1), erscheint das Modell plausibel. Submikrometerpartikel (wenige 100 nm) können nur verschwindend geringe Unterkühlungen auslösen (→2.4.1) und weisen eine beschränkte Diffusionsreichweite (→AnhangB) auf. Für solche Suspensionen und moderate Erstarrungsgeschwindigkeiten von mehreren $\mu\text{m/s}$ liefert das Modell keine konsistente Lösung. Der zweite Erklärungsansatz revidiert das erste Modell und geht nun davon aus, dass die Eislinsen durch ein Zusammenspiel aus Partikelagglomeration, damit verbundener erhöhter Sedimentationsgeschwindigkeit und einer plötzlichen Steigerung der Liquidustemperatur einhergeht [Las12b]. Hierbei steigt durch die Aufkonzentration der gelösten Stoffe zwischen den

Eislamellen in der partikelreichen Zone die Ionenstärke an und die Suspension wird instabil und bildet größere Agglomerate. Diese Agglomerate sinken rasch zu Boden und lassen über sich eine schmale partikelarme Suspension zurück. Das Wasser in dieser partikelarmen Zone besitzt sofort eine höhere Liquidustemperatur und kann erstarren und die Eislinse bilden [Las12b]. Diese zweite Hypothese setzt wiederholt einen großen Einfluss der Partikel auf die Liquidustemperatur voraus, der für Submikrometerpartikel nicht gegeben ist. Des Weiteren müssen sich hinreichend große Agglomerate bilden, sodass die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Aggregatsgröße deutlich größer als die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit ausfällt. Abseits der Gefrierstrukturierung existiert ein geowissenschaftliches Phänomen, welches als Frosthebung bezeichnet wird und auch mit einer Eislinsebildung bei der Erstarrung von feuchten Böden von oben nach unten verbunden ist [Jac58, Pep12]. Die entstehenden Strukturen sind denen der Gefrierstrukturierung morphologisch sehr ähnlich, nur auf einer größeren makroskopischen Skala. Dieses geowissenschaftliche Phänomen wird schon seit knapp 100 Jahren intensiv untersucht. Hierfür existieren viele konkurrierende qualitative und quantitative Modelle [Jac58, Rem04, Sty11, Azm12, Pep12], die um die Deutungshoheit streiten. Wahrscheinlich existieren mehrere unterschiedliche Ursachen der geologischen Eislinsebildung, wie auch unterschiedliche Formen der Frosthebung mit nur einer Eislinse oder mehreren periodischen Eislinse beobachtet werden. Daher existieren gleichzeitig auch mehrere gültige, sich aber gegenseitig ausgrenzende Modelle. Die *Kapillartheorie* erklärt, dass das Wasser in den Poren des Sedimentes durch die Krümmungsunterkühlung (Gibbs-Thomson) erst bei deutlich niedriger Temperatur erstarrt und auch durch den lastenden Druck der darüber liegenden geschlossenen Eis- oder Sedimentschicht (lithostatischer Druck) eine weitere druckabhängige Liquidustemperaturabsenkung erfährt (Clapeyron) [Jac58, Pep12]. Hierdurch wird das Wachstum einer Eislinse durch den strömungsmechanisch limitierten Transport des Wassers durch die Sedimentschicht erklärt. Eine Bildung von periodischen Eislinsebändern ist damit aber nicht möglich, weshalb sich die *Froze-Fringe* Modelle [Rem04, And12, Azm12] entwickelt haben. Diese Modelle gehen von einer teilweise erstarrten Grenzzone zwischen Eislinse und der partikelreichen Zone mit Eis und Wasser in den Porenräumen aus. Die Neubildung einer Eislinse vor der vorangegangenen Eislinse wird hierbei durch zufällige Defekte in der partikelreichen Zone wie größeren Poren und Rissen erklärt. In diesen fällt die Krümmungsunterkühlung geringer aus und durch den teilerstarrten Zustand der Grenzzone kann sich die Eisphase ohne erneute Keimbildung fortpflanzen und es entsteht ausgehend vom Defekt die neue Eislinse. Da oftmals die Existenz

dieser teilerstarrten Zone angezweifelt wurde [Pep06] und auch nachweislich keine Eisphase im Porenraum des Sedimentes nachgewiesen werden konnte [Wat00], entwickelten sich *Rissmodelle* [Sty11, Azm12]. Diese betrachten die konzentrierten Suspensionen als poröse Körper mit definierter Festigkeit und leiten bruchmechanische Kriterien für die Eislinieninitiierung durch vertikale Rissbildung ab. Die geowissenschaftlichen Eislinien treten aber nicht zwangsläufig immer mit einer vertikalen Rissbildung auf [Wat00, And12]. Die weit entwickelten Theorien der geowissenschaftlich motivierten Eislinienbildung können aus drei Gründen nicht einfach auf die Gefrierstrukturierung übertragen werden. Es handelt sich um die Erstarrung hochkonzentrierter Partikelsuspensionen bzw. wassergesättigten Bodens (nassfeuchte Erde) deutlich über den maximal möglichen Suspensionsfeststoffgehalten der Gefrierstrukturierung. Die Erstarrung erfolgt in der Regel für sehr niedrige Unterkühlungen und folglich sehr kleine Erstarrungsgeschwindigkeiten. Somit können quantitative Modelle aufgestellt werden, für die ein strömungs- und thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Schließlich verursacht die inverse Erstarrungsrichtung der Gefrierstrukturierung den Wegfall des lithostatischen Druckes, der eine wichtige Größe für die quantitative und qualitative Modellbildung darstellt. Obwohl noch systematische Untersuchungen zur Eislinienbildung während der Gefrierstrukturierung notwendig sind, soll in Anlehnung an die Kapillar- und Rissmodelle der geowissenschaftlichen Eislinien folgende, rein qualitative Entstehungshypothese formuliert werden. Zuerst wird das Auftreten der Eislinien mit dem experimentellen Befund eines geringen oder nicht vorhandenen Anteils an PVAI in der Suspension in Verbindung gebracht (→4.3.2). Dies deckt sich auch mit Beobachtungen der Eislinien für geringe Bindemittelkonzentrationen [Del14] oder gar keiner Binderverwendung [Dev09c] bei der gerichteten Suspensionserstarrung. Ohne oder durch zu geringen Bindemittelanteil in der Suspension entfällt die Ausbildung der konstitutionellen Unterkühlung und es bildet sich eine ebene Eisfront, welche die Partikel vor sich anreichert. Die Eisfront wächst dabei durch den Transport des Wassers aus der Suspension durch die heraufkonzentrierte partikelreiche Zone direkt vor der Front. Der Partikelgehalt in der konzentrierten Zone befindet sich dabei noch unterhalb des Abbruchkriteriums, bei dem das Eis in die Zwischenräume der Suspension eindringen kann (→2.4.1). Die partikelreiche Zone behindert das weitere Fortschreiten der Eislinse in Übereinstimmung mit der vorgegebenen 273 K Temperaturposition, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Durchfluss des Wassers durch die partikelreiche Zone ist. Ab einem kritischen Punkt kann das Wasser nicht mehr schnell genug nachgeliefert werden

und die partikelreiche Zone verarmt an Wasser. Es bilden sich vertikale Schwindungsrisse (parallel zur Erstarrungsrichtung) aufgrund der Dehnungsinkompatibilitäten, wie dies auch für das Austrocknen von Sedimenten und Schlickern bekannt ist. Die vertikalen Risse füllen sich schnell mit Wasser, erstarren zu Eis und lassen die Eisphase vor der konzentrierten Partikelzone eine neue Eislinse bilden. Dies findet statt, da sich die Suspension vor der partikelreichen Zone schon unter der Erstarrungstemperatur von 273 K, aber noch über der notwendigen Keimbildungstemperatur von etwa 267 K befindet. Dieser Vorgang wiederholt sich und führt zur periodischen Eislinnenbildung. Ob die vertikalen Schwindungsrisse tatsächlich der Auslöser sind oder erst nach der Fortpflanzung der periodischen Eislinnen entstehen, ist nicht sicher. Es besteht der Verdacht, dass periodisch gebildete Gasblasenbänder [Geg81] eine noch völlig unbekannt Rolle spielen können (→AnhangJ).

5.3 Potenzial der Gerüste als Knochenersatz

Die notwendigen Forderungen an Knochenersatzmaterialien sind ein miteinander verbundenes Porennetzwerk mit ausreichender Porosität sowie eine biologische und mechanische Kompatibilität mit dem umgebenden Gewebe [Hut00, Yan01, Kar05]. Sowohl das biologische Verhalten und die Ausprägung der Porosität als auch die mechanischen Eigenschaften der Gerüste und die Porosität sind dabei direkt voneinander abhängig. Das verbundene Porennetzwerk der Gerüste muss dabei das Eindringen und Durchdringen von Zellen, Nährstoffen und metabolischen Abfallstoffen gewährleisten [Hut00, Kar05]. Die Porosität, Porengröße und Porenform definiert die Oberfläche, die die Anbindung von Zellen und Proteinen sowie die Adsorption und Freisetzung von Ionen ermöglicht [Yan01, Kar05]. Die minimale Porosität eines Gerüsts für den Knochenersatz wird in Abhängigkeit von der Porenform durch die Größe bestimmt, ab der die Poren beginnen, ein zusammenhängendes System zu bilden. Die gefrierstrukturierten β -TCP- und β -TCP/PCL-Kompositgerüste weisen für die geringste umgesetzte Porosität von 47 % bereits eine durchgehende und offene Porenform auf. Die Porengröße entscheidet durch das erfolgreiche Eindringen der notwendigen gewebebildenden Zelltypen über die Eignung des Gerüsts. Dabei werden minimale Porengrößen von 5 μm für die Gefäßneubildung, 5-15 μm für die Bindegewebsausbildung, 40-100 μm für die Knochenbildung und über 500 μm für bindegewebsverstärkte größere Gefäßsysteme postuliert [Yan01, Kla71].

Diese Aussagen basieren auf umfangreichen in vitro und in vivo Untersuchungen. Die minimale oder gar optimale Porengröße von Gerüsten für die Knochen(neu)-bildung war und ist immer noch Gegenstand intensiver Zell- [Big03, Fu09] und Tiermodellstudien [Hul70, Kla71, Itä01, Roy03, Doe06]. Innerhalb dieser Studien werden Aussagen getroffen, die sowohl eine notwendige Porengröße von mindestens 100 μm [Hul70, Kla71] fordern als auch eine nachweisliche Knochenbildung in den kleinsten in der Studie untersuchten Poren von 15 [Big03], 20 [Roy03], 50 [Itä01] und 150 μm [Doe06] feststellen. Die hergestellten β -TCP Gerüste weisen lamellare Poren mit einer minimalen Porenbreite von etwa 8 μm bei 51 % Porosität bis 40 μm bei 81 % Porosität auf (\rightarrow 4.3.1). Hierbei muss beachtet werden, dass sich die Poren in den beiden anderen Raumrichtungen einerseits über die gesamte Probenhöhe über mehrere cm und andererseits je nach Ausdehnung der Domänen und Brücken zwischen den Lamellen in der Porenlänge über mehrere 100 μm bis wenige mm erstrecken. Im Tiermodell an Kaninchen [Sue07, Iwa09] und auch in klinischen Versuchen am Menschen [Iwa13, Uem14] konnte in HAp-Gerüste mit etwa 100 μm breiten lamellaren Poren deutliche Knochenbildung festgestellt werden. Ähnliche HAp-Gerüste, welche auch durch *Freeze-Casting* hergestellt wurden, weisen bei nur 20 μm lamellarer Porenbreite nach der Besiedlung mit post-Osteoblast-Zelllinien sichere Hinweise der Knochenbildung durch Zellproliferation und Mineralisation auf [Fu09]. Sollte die Knochenbildung innerhalb der Gerüste durch das Eindringen der notwendigen Zelltypen limitiert sein, so kann man durch deren Größenabschätzung erste Aussagen treffen. Am Knochenaufbau und der Knochenumbildung sind hauptsächlich die einzelligen knochenbildenden Osteoblasten und die mehrzelligen knochenresorbierenden Osteoklasten beteiligt [Nij86, Som01]. Allgemein werden für die Zellgrößen der Osteoblasten 20-30 μm und für die größeren Osteoklasten etwa 100 μm angegeben [Fer06]. Humane Osteoblasten weisen in ihrer Kugelform etwa einen Durchmesser von nur 16 μm auf [Ott06]. Sie spreiten sich aber auf geeigneten Substraten und bilden eine flächigere Formation mit einer Höhe kleiner 8 μm aus [Ott06]. Dies erlaubt die Hypothese, dass humane Osteoblasten in der Lage sein sollten, auch in das Innere der β -TCP Gerüste mit den schmalsten Porenbreiten von 8 μm eindringen zu können und dort unter Osteozytenbildung Knochengewebe aufzubauen. Das Eindringen der großen Osteoklasten in die Gerüste kann aber auch für die 40 μm breiten Poren in Frage gestellt werden. Eine aktive Resorption der β -TCP Gerüste durch die Osteoklasten könnte daher von außen nach innen stattfinden. Es stellt sich dabei aber die Frage, inwieweit die Resorption des β -TCP nicht auch schon alleine durch seine Löslichkeit in wässrigen Medien sichergestellt ist. β -TCP verbindet

sich direkt mit dem umgebenden Knochengewebe des Menschen [Ogo06] und wird von diesem vollständig resorbiert [Tan14]. Die Herstellung gefrierstrukturierter β -TCP Gerüste sollte auf strontium- und magnesium-substituiertes β -TCP übertragbar sein [Kan10]. Hiermit verbunden wäre eine weitere Möglichkeit der positiven Einflussnahme auf das Knochenwachstum und die Knochenbildung durch die zusätzliche Freisetzung der substituierten Ionen [Nie04, Rud98]. Es existieren auch vermehrt Hinweise, dass neben der Makroporosität ($> 10 \mu\text{m}$) die Mikroporosität ($> 0,1 \mu\text{m}$ und $< 10 \mu\text{m}$) von Calciumphosphatgerüsten einen günstigen Beitrag zur Ossifikation leistet [Kle85, Met93, Big03, Hin05, Lan10, Lap14]. Hierbei wird meist eine geringfügige, aber messbare Beschleunigung der Gerüstresorption im Tiermodell festgestellt. Die Mikroporosität der gefrierstrukturierten β -TCP Gerüste in vergleichbarer Größenordnung ($\rightarrow 4.3.1$) kann hierbei als ähnlich begünstigend angenommen werden. Die Imprägnierung der Gerüste mit PCL füllt einen Teil der Mikroporen auf. Das PCL wurde als Modellsystem für die nachträgliche Gerüstmodifikation gewählt, da es resorbierbar, nicht toxisch und gewebekompatibel ist [Eng91] und trotz hydrophoben Charakters gut von Osteoblasten, Fibroblasten und Chondrozyten benetzt wird [Oh07]. Im Gegensatz zu β -TCP, welches innerhalb weniger Monate resorbiert wird, baut sich PCL nur sehr langsam in einem Zeitraum von bis zu 2 Jahren ab [Mid00]. Der strukturelle Aufbau des Knochengewebes lässt sich in zwei Erscheinungsformen unterteilen. Die schwammartige Spongiosa tritt in gering mechanisch beanspruchten Bereichen des Knochens auf und zeigt je nach Dichte und Trabekelorientierungen Druckfestigkeiten von 0,2-14 MPa und E-Moduln von 12-880 MPa [Ath00]. Für die wesentlich dichtere, meist äußere Knochenschicht Compacta werden Druckfestigkeiten von 90 bis 190 MPa und E-Moduln von 5-17 GPa gemessen. Vergleicht man diese Eigenschaften mit den β -TCP und β -TCP/PCL Gerüsten, welche Druckfestigkeiten von 0,4-40 MPa und abgeschätzte (\rightarrow AnhangE) E-Moduln von etwa 50-1000 MPa aufweisen, so können diese nur beschränkt als lasttragende Knochenersatzmaterialien eingesetzt werden. Die höhere Schadenstoleranz der β -TCP/PCL Gerüste kann zwar die Handhabung und Applikation der Gerüste verbessern, erweitert dessen Anwendungsgebiet aber auch nicht deutlich über den nicht-lasttragenden Fall hinaus. Eine Bewertung, wie sich die β -TCP- und β -TCP/PCL-Kompositgerüste tatsächlich im Einsatz als Knochenersatzmaterial verhalten, kann auf Basis des Literaturwissens nur abgeschätzt werden. Die tatsächlich stattfindenden Zell- und Gewebeinteraktionen sowie das Einwachsen und das Resorptionsverhalten sind nur beschränkt vorhersehbar. Für eine abschließende Beurteilung der realen Bauteile sind in vitro, in vivo (Tiermodell) und klinische Studien nicht zu ersetzen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll zur Aufklärung und Weiterentwicklung des Verständnisses der grundlegenden Mechanismen der Gefrierstrukturierung beitragen und am Beispiel von β -TCP das Potential der Methode und dessen Grenzen aufzeigen. Ein konsistentes theoretisches Grundgerüst wird aus der vorhandenen bekannten Literatur und den eigenen Beobachtungen und abgeleiteten Erklärungsmodellen dargestellt. Die erfolgreiche Anwendung der Gefrierstrukturierungsmethode auf β -TCP führt zu Gerüsten mit durchgängigen und gerichteten lamellaren Poren. Die lamellaren Poren werden aus der Erzeugung anisotroper Eiskristallplättchen mit nachweislicher Orientierung der c-Achse senkrecht zur Erstarrungsrichtung gebildet. Dabei lässt sich die Porosität zwischen 47 bis 87 % durch den Feststoffgehalt der Suspension von 10 bis 30 Vol-% einstellen. Die Geschwindigkeit der gerichteten Suspensionserstarrung zwischen 10 und 30 $\mu\text{m/s}$ legt die Keramiklamellenbreite von 4,5 bis 22 μm und die Porenbreite von 8 bis 40 μm fest. Durch die gezielte Festsetzung der Gerüststruktur lassen sich die mechanischen Eigenschaften variieren und Gerüste mit Druckfestigkeiten von 0,3 bis 53 MPa erzeugen. Mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit lassen sich bei konstanter Porosität die Druckfestigkeiten der Gerüste durch Änderungen der Struktur und Strukturgrößen erhöhen. Hierfür wird ein qualitatives Erklärungsmodell auf Grundlage der Bruch- und Strukturmechanik abgeleitet. Eine konstante Erstarrungsfrontgeschwindigkeit wird durch die Anwendung eines Erstarrungsfunktionsansatzes auf Basis einer analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung umgesetzt. Dies ist der Schlüssel für die Erzeugung konstanter Strukturgrößen innerhalb der Gerüste, insbesondere für hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten und große Probenhöhen. Die Gültigkeit der Funktion und Strukturbildung wird experimentell nachgewiesen. Die Abhängigkeit der Strukturgröße von der Erstarrungsgeschwindigkeit und den physikalischen Eingangsgrößen der Suspension lässt sich durch eine Erstarrungstheorie beschreiben und berechnen. Eine Imprägnation der Gerüste mit dem resorbierbaren Polymer PCL führt zu Kompositgerüsten mit gesteigerter Schadenstoleranz, Energieaufnahme während des Bruches und Festigkeit. Ein mikrostrukturelles Modell beschreibt dieses mit der Bildung von verstreckten PCL Mikrofibrillen und deren Einfluss auf eine Reduzierung kritischer Rissspitzenspannungen. Die Eignung der β -TCP Keramik- und β -TCP/PCL Kompositgerüste als Knochenersatzmaterial ist aus der Abschätzung der Literaturerkenntnisse gegeben und muss durch in vivo und in vitro Studien noch bestätigt werden.

7 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [Aka82] M Akao, H Aoki, K Kato, A Sato, „Dense polycrystalline β -tricalcium phosphate for prosthetic applications“, *Journal of Materials Science* **17** (1982) 343-346.
- [Aka84] M Akao, N Miura, H Aoki, „Fracture Toughness of Sintered Hydroxyapatite and β -Tricalcium phosphate“, *Journal of the Ceramic Association Japan* **92** (1984) 672-674.
- [Alt11] M Altschner, „Optimierung eines β -Tricalciumphosphat Schlickers zur Gefrierstrukturierung“, Studienarbeit, IMT, Friedrich-Schiller Universität Jena (2011).
- [Amo12] M Amoozeaei, S Gurevich, N Provatas, „Orientation selection in solidification patterning“, *Acta Materialia* **60** (2012) 657- 663.
- [And12] AM Anderson, MG Worster, „Periodic Ice Banding in Freezing Colloidal Dispersions“, *Langmuir* **28** (2012) 16512-16522.
- [Ara04] K Araki, JW Halloran, „New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles“, *Journal of the American Ceramic Society* **87** (2004) 1859-1863.
- [Ash06] MF Ashby, „The properties of foams and lattices“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **364** (2006) 15-30.
- [Ash07] MF Ashby, DRH Jones. *Werkstoffe 2: Metalle, Keramiken und Gläser, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe*, Elsevier, München, 2007.
- [Ast93] R Asthana, SN Tewari, „The engulfment of foreign particles by a freezing interface“, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 5414-5425.
- [Ath00] KA Athanasiou, CF Zhu, DR Lanctot, CM Agrawal, X Wang, „Fundamentals of Biomechanics in Tissue Engineering of Bone“, *Tissue Engineering* **6** (2000) 361-381.
- [Azm12] TF Azmatch, DC Segoo, LU Arenson, KW Biggar, „New ice lens initiation condition for frost heave in fine-grained soils“, *Cold Regions Science and Technology* **82** (2012) 8-13.
- [Bae13] HD Baehr, K Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer Vieweg, Berlin-Heidelberg, 2013 8. Auflage.

- [Big03]** A Bignon, J Chouteau, J Chevalier, G Fantozzi, JP Carret, P Chavassieux, G Boivin, M Melin, D Hartmann, „Effect of micro- and macroporosity of bone substitutes on their mechanical properties and cellular response”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **14** (2003) 1089-1097.
- [Bli09]** S Blindow, M Pulkin, D Koch, G Grathwohl, K Rezwan, „Hydroxyapatite/SiO₂ Composites via Freeze Casting for Bone Tissue Engineering“, *Advanced Engineering Materials* **11** (2009) 875-884.
- [Bob08]** O Bobertag, K Feist, HW Fischer, „Über das Ausfrieren von Hydrosolen“, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **41** (1908) 3675-3679.
- [Bol71]** GF Bolling, J Cissé, „A theory for the Interaction of Particles with a Solidifying Front“, *Journal of Crystal Growth* **10** (1971) 56-66.
- [Bou14a]** F Bouville, E Maire, S Meille, B Van de Moortèle, AJ Stevenson, S Deville, „Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents“, *Nature Materials* **13** (2014) 508-514.
- [Bou14b]** F Bouville, E Portuguez, Y Chang, GL Messing, AJ Stevenson, E Maire, L Courtois, S Deville, „Templated Grain Growth in Macroporous Materials“, *Journal of the American Ceramic Society* **97** (2014) 1736-1742.
- [Bra64]** AD Brailsford, KG Major, „The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials“, *British Journal of Applied Physics* **15** (1964) 313-319.
- [Chi08]** Y Chino, DC Dunand, „Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores“, *Acta Materialia* **56** (2008) 105-113.
- [Coe07]** TM Coelho, ES Nogueira, WR Weinand, WM Lima, A Steinmacher, AN Medina, ML Baesso, AC Bento, „Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste“, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 084701:1-6.
- [Cza13]** M Czapski, T Stora, C Tardivat, S Deville, RS Augusto, J Leloup, F Bouville, RF Luis, „Porous silicon carbide and aluminum oxide with unidirectional open porosity as model target materials for radioisotope production“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **317** (2013) 385-388.
- [Dan09]** AC Dantas, „Mechanische Eigenschaften von Mg-dotierten β -Tricalciumphosphat-Biokeramiken“, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2009).
- [Del14]** B Delattre, H Bai, RO Ritchie, J De Coninck, AP Tomsia, „Unidirectional Freezing of Ceramic Suspensions: In Situ X-ray Investigation of the Effects of Additives“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 159-166.

- [Dev06a] S Deville, E Saiz, RK Nalla, AP Tomsia, „Freezing as a Path to Build Complex Composites“, *Science* **311** (2006) 515-518.
- [Dev06b] S Deville, E Saiz, AP Tomsia, „Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering“, *Biomaterials* **27** (2006) 5480-5489.
- [Dev07] S Deville, E Saiz, AP Tomsia, „Ice-templated porous alumina structures“, *Acta Materialia* **55** (2007) 1965-1974.
- [Dev08] S Deville, „Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues“, *Advanced Engineering Materials* **10** (2008) 155-169.
- [Dev09a] S Deville, E Maire, A Lasalle, A Bogner, C Gauthier, J Leloup, C Guizard, „In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions. Part I: Initial Instants“, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 2489-2496.
- [Dev09b] S Deville, E Maire, A Lasalle, A Bogner, C Gauthier, J Leloup, C Guizard, „In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particle Suspensions. Part II: Steady State“, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 2497-2503.
- [Dev09c] S Deville, E Maire, G Bernand-Granger, A Lasalle, A Bogner, C Gauthier, J Leloup, C Guizard, „Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions“, *Nature Materials* **8** (2009) 966-972.
- [Dev10a] S Deville, „Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities“, *Materials* **3** (2010) 1913-1927.
- [Dev10b] S Deville, E Maire, A Lasalle, A Bogner, C Gauthier, J Leloup, C Guizard, „Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process“, *Journal of the American Ceramic Society* **93** (2010) 2507-2510.
- [Dev11a] S Deville, C Viazzi, J Leloup, A Lasalle, C Guizard, E Maire, J Adrien, L Gremillard, „Ice Shaping Properties, Similar to That of Antifreeze Proteins, of a Zirconium Acetate Complex“, *PLoS ONE* **6** (2011) 1-6.
- [Dev11b] S Deville, G Bernand-Granger, „Influence of surface tension, osmotic pressure and pores morphology on the densification of ice-templated ceramics“, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (2011) 983-987.
- [Dev12] S Deville, C Viazzi, C Guizard, „Ice-Structuring Mechanism for Zirconium Acetate“, *Langmuir* **28** (2012) 14892-14898.

- [Dev13a] S Deville, J Adrien, E Maire, M Scheel, M Di Michiel, „Time-lapse, three-dimensional in situ imaging of ice crystal growth in a colloidal silica suspension“, *Acta Materialia* **61** (2013) 2077-2086.
- [Dev13b] S Deville, „Ice templating, freeze casting: Beyond materials processing“, *Journal of Materials Research* **28** (2013) 2202-2219.
- [Dev15] S Deville, S Meille, J Seuba, „A meta-analysis of the mechanical properties of ice-templated ceramics and metals“, *Science and Technology of Advanced Materials* **16** (2015) 043501:1-15.
- [Dic74] B Dickens, LW Schroeder, WE Brown, „Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in β -Ca₃(PO₄)₂ I. The Crystal Structure of Pure β -Ca₃(PO₄)₂“, *Journal of Solid State Chemistry* **10** (1974) 232-248.
- [Doe06] MC von Doernberg, B von Rechenberg, M Bohner, S Grünenfelder, GH van Lenthe, R Müller, B Gasser, R Mathys, G Baroud, J Auer, „In vivo behavior of calcium phosphate scaffolds with four different pore sizes“, *Biomaterials* **27** (2006) 5186-5198.
- [Don14] AE Donius, RW Obbard, JN Burger, PM Hunger, I Baker, RD Doherty, UGK Wegst, „Cryogenic EBSD reveals structure of directionally solidified ice-polymer composite“, *Materials Characterization* **93** (2014) 184-190.
- [Dor10] SV Dorozhkin, „Bioceramics of calcium orthophosphates“, *Biomaterials* **31** (2010) 1465-1485.
- [Eid91a] N Eidelman, WE Brown, JL Meyer, „The effect of pyrophosphate concentrations on calcium phosphate growth on well-crystallized octacalcium phosphate and hydroxyapatite seed crystals“, *Journal of Crystal Growth* **108** (1991) 385-393.
- [Eid91b] N Eidelman, WE Brown, JL Meyer, „Selective inhibition of crystal growth on octacalcium phosphate and nonstoichiometric hydroxyapatite by pyrophosphate at physiological concentration“, *Journal of Crystal Growth* **113** (1991) 643-652.
- [Eli94] JC Elliott. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam- London-New York-Tokyo, 1994.
- [Eng91] I Engelberg, J Kohn, „Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study“, *Biomaterials* **12** (1991) 292-304.
- [Est11] L Estevez, A Kellarakis, Q Gong, E H Da'as, EP Giannelis, „Multifunctional Graphene/Platinum/Nafion Hybrids via Ice Templating“, *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 6122-6125.
- [Eze80] G Ezekwo, HM Tong, CC Gryte, „On the Mechanism of Dewatering Colloidal Aqueous Solutions by Freeze-Thaw Processes“, *Water Research* **14** (1980) 1079-1088.

- [Fer06] I Fernández-Tresguerres Hernández-Gil, MA Alobera Gracia, M del Canto Pingarrón, L Blanco Jerez, „Physiological bases of bone regeneration I. Histology and physiology of bone tissue“, *Medicina Oral Patología Oral Y Cirugía Bucal* **11** (2006) E47-E51.
- [Fif09] JL Fife, JC Li, DC Dunand, PW Voorhees, „Morphological analysis of pores in directionally freeze-cast titanium foams“, *Journal of Materials Research* **24** (2009) 117-124.
- [Fla10] S Flauder, „Gefrierstrukturierung eines wasserbasierenden Aluminiumoxidschlickers durch gerichtete Erstarrung“, Diplomarbeit, IMT, Friedrich-Schiller Universität Jena (2010).
- [Fla14] S Flauder, T Heinze, FA Müller, „Cellulose scaffolds with an aligned and open porosity fabricated via ice-templating“, *Cellulose* **21** (2014) 97-103.
- [Fle74] MC Flemings. *Solidification Processing*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1974.
- [Fu09] Q Fu, MN Rahaman, B Sonny Bal, RF Brown, „In vitro cellular response to hydroxyapatite scaffolds with oriented pore architectures“, *Materials Science and Engineering C* **29** (2009) 2147-2153.
- [Fuk01] T Fukasawa, ZY Deng, M Ando, T Ohji, Y Goto, „Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process“, *Journal of Materials Science* **36** (2001) 2523-2527.
- [Fuk02] T Fukasawa, ZY Deng, M Ando, T Ohji, S Kanzaki, „Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-Drying Process“, *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2002) 2151-2155.
- [Gao03] H Gao, B Ji, IL Jäger, E Arzt, P Fratzl, „Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature“, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **100** (2003) 5597-5600.
- [Gbu03] U Gbureck, O Grolms, JE Barralet, LM Grover, R Thull, „Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate“, *Biomaterials* **24** (2003) 4123-4131.
- [Gbu07] U Gbureck, T Hölzel, C Doillon, FA Müller, JE Barralet, „Direct printing of bioceramic implants with spatially localized angiogenic factors“, *Advanced Materials* **19** (2007) 795-800.
- [Geg81] YE Geguzin, AS Dzuba, „Crystallization of a gas-saturated melt“, *Journal of Crystal Growth* **52** (1981) 337-344.

- [Gib97] LJ Gibson, MF Ashby. *Cellular solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [Got90] A Goto, T Hondoh, S Mae, „The electron density distribution in ice I_h determined by single-crystal x-ray diffractometry“, *The Journal of Chemical Physics* **93** (1990) 1412-1417.
- [Gre99] R Greenwood, K Kendall, „Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis“, *Journal of the European Ceramic Society* **19** (1999) 479-488.
- [Gri20] AA Griffith, „The Phenomena of Rupture and Flow in Solids“, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A* **221** (1920) 163-198.
- [Gri90] U Grigull, H Sandner. *Wärmeleitung*, Springer-Verlag, New York, 1990.
- [Gui14] C Guizard, J Leloup, S Deville, „Crystal Templating with Mutually Miscible Solvents: A Simple Path to Hierarchical Porosity“, *Journal of the American Ceramic Society* **97** (2014) 2020-2023.
- [Gut06] MC Gutiérrez, M Jobbágy, N Rapún, ML Ferrer, F del Monte, „A Biompatible Bottom-Up Route for the Preparation of Hierarchical Biohybrid Materials“, *Advanced Materials* **18** (2006) 1137-1140.
- [Gut08] MC Gutiérrez, ML Ferrer, F del Monte, „Ice-Templated Materials: Sophisticated Structures Exhibiting Enhanced Functionalities Obtained after Unidirectional Freezing and Ice-Segregation-Induced Self-Assembly“, *Chemistry of Materials* **20** (2008) 634-648.
- [Had04] L Hadji, „Morphological instability induced by the interaction of a particle with a solid-liquid interface“, *The European Physical Journal B* **37** (2004) 85-89.
- [Han10] J Han, C Hong, X Zhang, J Du, W Zhang, „Highly porous ZrO₂ ceramics fabricated by a camphene-based freeze-casting route: Microstructure and properties“, *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) 1575-1583.
- [Har63] JD Harrison, WA Tiller, „Ice Interface Morphology and Texture Developed during Freezing“, *Journal of Applied Physics* **34** (1963) 3349-3355.
- [Hen02] LL Hench, JM Polack, „Third-Generation Biomedical Materials“, *Science* **295** (2002) 1014-1017.
- [Hil76] A Hillerborg, M Modéer, PE Saeed, PA Petersson, „Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements“, *Cement and Concrete Research* **6** (1976) 773-781.

- [Hin05] KA Hing, B Annaz, S Saeed, PA Revell, T Buckland, „Microporosity enhances bioactivity of synthetic bone graft substitutes“, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **16** (2005) 467-475.
- [Hob74] PV Hobbs. *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [Hul70] SF Hulbert, FA Young, RS Mathews, JJ Klawitter, CD Talbert, FH Stelling, „Potential of Ceramic Materials as Permanently Implantable Skeletal Prostheses“, *Journal of Biomedical Materials Research* **4** (1970) 433-456.
- [Hun13] PM Hunger, AE Donius, UGK Wegst, „Structure-property-processing correlations in freeze-cast composite scaffolds“, *Acta Biomaterialia* **9** (2013) 6338-6348.
- [Hut00] DW Hutmacher, „Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage“, *Biomaterials* **21** (2000) 2529-2543.
- [Ish94] H Ishiguro, B Rubinsky, „Mechanical Interactions between Ice crystals and Red Blood Cells during Directional Solidification“, *Cryobiology* **31** (1994) 483-500.
- [Itä01] AI Itälä, HO Ylänen, C Ekholm, KH Karlsson, HT Aro, „Pore Diameter of More Than 100 μm Is Not Requisite for Bone Ingrowth in Rabbits“, *Journal of Biomedical Materials Research* **58** (2003) 679-683.
- [Iwa09] M Iwasashi, M Sakane, Y Suetsugu, N Ochiai, „Bone Regeneration at Cortical Bone Defect with Unidirectional Porous Hydroxyapatite“, *Key Engineering Materials* **396-398** (2009) 11-14.
- [Iwa13] M Iwasashi, T Muramatsu, M Sakane, „Radiological and Histological Evaluation of Regenos® Which Implanted in Human Radial Fracture: A Clinical Case Report“, *Key Engineering Materials* **529-530** (2013) 313-316.
- [Jac58] KA Jackson, B Chalmers, „Freezing of Liquids in Porous Media with Special Reference to Frost Heave in Soils“, *Journal of Applied Physics* **29** (1958) 1178-1181.
- [Jar79] M Jarcho, RL Salsbury, MB Thomas, RH Doremus, „Synthesis and fabrication of β -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications“, *Journal of Materials Science* **14** (1979) 142-150.
- [Jäc54] K Jäckel, „Ein Beitrag zur Kaltver Streckung der Hochpolymeren“, *Kolloid-Zeitschrift* **137** (1954) 130-162.
- [Kan10] S Kannan, F Goetz-Neunhoeffler, J Neubauer, S Pina, PMC Torres, JMF Ferreira, „Synthesis and structural characterization of strontium- and magnesium-co-substituted β -tricalcium phosphate“, *Acta Biomaterialia* **6** (2010) 571-576.
- [Kar05] V Karageorgiou, D Kaplan, „Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis“, *Biomaterials* **26** (2005) 5474-5491.

- [Kaw09] Y Kawano, T Ohashi, „A mesoscopic numerical study of sea ice crystal growth and texture development“, *Cold Regions Science and Technology* **57** (2009) 39-48.
- [Ket67] WM Ketcham, PV Hobbs, „The preferred orientation in the growth of ice from the melt“, *Journal of Crystal Growth* **1** (1967) 263-270.
- [Kla71] JJ Klawitter, SF Hulbert, „Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications“, *Journal of Biomedical Materials Research* **5** (1971) 161-229.
- [Kle85] CPAT Klein, K de Groot, AA Driessen, HBM van der Lubbe, „Interaction of biodegradable β -whitlockite ceramics with bone tissue: An in vivo study“, *Biomaterials* **6** (1985) 189-192.
- [Knu59] FP Knudsen, „Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size“, *Journal of the American Ceramic Society* **42** (1959) 376-387.
- [Kör85] C Körber, G Rau, MD Cosman, EG Cravalho, „Interaction of Particles and a moving Ice-Liquid Interface“, *Journal of Crystal Growth* **72** (1985) 649-662.
- [Kur98] W Kurz, DJ Fischer. *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Schweiz-Deutschland-UK-USA, 1998 Fourth Edition.
- [Lan10] SK Lan Levengood, SJ Polak, MB Wheeler, AJ Maki, SG Clark, RD Jamison, AJ Wagoner Johnson, „Multiscale osteointegration as a new paradigm for the design of calcium phosphate scaffolds for bone regeneration“, *Biomaterials* **31** (2010) 3552-3563.
- [Lap14] H Lapczynya, L Galea, S Wüst, M Bohner, S Jerban, A Sweedy, N Doebelin, N van Garderen, S Hofmann, G Baroud, R Müller, B von Rechenberg, „Effect of grain size and microporosity on the in vivo behavior of β -Tricalcium Phosphate scaffolds“, *European Cells and Materials* **28** (2014) 299-319.
- [Lau09a] ME Launey, E Munch, DH Alsem, HB Barth, E Saiz, AP Tomsia, RO Ritchie, „Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity“, *Acta Materialia* **57** (2009) 2919-2932.
- [Lau09b] ME Launey, RO Ritchie, „On the Fracture Toughness of Advanced Materials“, *Advanced Materials* **21** (2009) 2103-2110.
- [Lau10] ME Launey, E Munch, DH Alsem, E Saiz, AP Tomsia, RO Ritchie, „A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites“, *Journal of the Royal Interface* **7** (2010) 741-753.

- [Las12a]** A Lasalle, C Guizard, J Leloup, S Deville, E Maire, A Bogner, C Gauthier, J Adrien, L Courtois, „Ice-Templating of Alumina Suspensions: Effect of Supercooling and Crystal Growth During the Initial Freezing Regime“, *Journal of the American Ceramic Society* **95** (2012) 799-804.
- [Las12b]** A Lasalle, C Guizard, E Maire, J Adrien, S Deville, „Particle redistribution and structural defect development during ice templating“, *Acta Materialia* **60** (2012) 4594-4603.
- [Laz58]** JS Lazurkin, „Cold-Drawing of Glass-Like and Crystalline Polymers“, *Journal of Polymer Science* **30** (1958) 595-604.
- [Li12]** WL Li, K Lu, JY Walz, „Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution“, *International Materials Reviews* **57** (2012) 37-60.
- [Lia10]** L Liang, P Rulis, WY Ching, „Mechanical properties, electronic structure and bonding of α - and β -tricalcium phosphate with surface characterization“, *Acta Biomaterialia* **6** (2010) 3763-3771.
- [Liu12]** X Liu, MN Rahaman, Q Fu, AP Tomsia, „Porous and strong bioactive glass (13-93) scaffolds by unidirectional freezing of campene-based suspensions“, *Acta Biomaterialia* **8** (2012) 415-423.
- [Lot08]** A Lottermoser, „Über das Ausfrieren von Hydrosolen“, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **41** (1908) 3976-3979.
- [Mac68]** WC Macklin, BF Ryan, „Growth velocities of ice in supercooled water and aqueous sucrose solutions“, *Philosophical Magazine* **17** (1968) 83-87.
- [Mah80]** W Mahler, MF Bechtold, „Freeze-formed silica fibres“, *Nature* **285** (1980) 27-28.
- [Mar10]** FJ Martínez-Vázquez, FH Perera, P Miranda, A Pajares, F Guiberteau, „Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration“, *Acta Biomaterialia* **6** (2010) 4361-4368.
- [Mar13a]** FJ Martínez-Vázquez, FH Perera, I van der Meulen, A Heise, A Pajares, P Miranda, „Impregnation of β -tricalcium phosphate robocast scaffolds by in situ polymerization“, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **101A** (2013) 3086–3096.
- [Mar13b]** FJ Martínez-Vázquez, P Miranda, F Guiberteau, A Pajares, „Reinforcing bioceramic scaffolds with in situ synthesized ϵ -polycaprolactone coatings“, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **101A** (2013) 3551–3559.
- [Max73]** JC Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, London, 1873.

- [**Meg10**] NW Meghri, AE Donius, BW Riblett, EJ Martin, AM Clyne, UGK Wegst, „Directionally Solidified Biopolymer Scaffolds: Mechanical Properties and Endothelial Cell responses”, *Biological and Biomedical Materials* **62** (2010) 71-75.
- [**Mei71**] G Meinel, A Peterlin, „Plastic Deformation of Polyethylene II. Change of Mechanical Properties during Drawing”, *Journal of Polymer Science: Part A-2* **9** (1973) 67-83.
- [**Mén10**] M Méndez-González, L Santamaría, A Cruz-Orea, M García-Rocha, G Méndez, „Thermal Properties of Calcium Phosphate for Biomedical Use“, *AIP Conference Proceedings* **1287** (2010) 107-111.
- [**Met93**] DS Metsger, I Arnala, MC Faugere, HH Maltuche, „Histomorphometric Analysis of Tricalcium Phosphate Ceramic Implanted into Turkeys“, *Bone* **14** (1993) 243-248.
- [**Mic66**] AS Michaels, PLT Brian, PR Sperry, „Impurity Effects on the Basal Plane Solidification Kinetics of Supercooled Water“, *Journal of Applied Physics* **37** (1966) 4649-4661.
- [**Mid00**] JC Middleton, AJ Tipton, „Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices“, *Biomaterials* **21** (2000) 2335-2346.
- [**Mor06**] T Moritz, HJ Richter, „Ceramic Bodies with Complex Geometries and Ceramic Shells by Freeze Casting Using Ice as Mold Material“, *Journal of the American Ceramic Society* **89** (2006) 2394-2398.
- [**Mor07**] T Moritz, HJ Richter, „Ice-mould freeze casting of porous ceramic components“, *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 4595-4601.
- [**Muk04**] SR Mukai, H Nishihara, H Tamon, „Formation of monolithic silica gel microhoneycombs (SMHs) using pseudosteady state growth of microstructural ice crystals“, *Chemical Communications* (2004) 874-875.
- [**Mul64**] WW Mullins, RF Sekerka, „Stability of Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy“, *Journal of Applied Physics* **35** (1964) 444-451.
- [**Mül09**] M Müller-Stoffels, PJ Langhorne, C Petrich, EW Kempema, „Preferred crystal orientation in fresh water ice“, *Cold Regions Science and Technology* **56** (2009) 1-9.
- [**Mun08**] E Munch, ME Launey, DH Alsem, E Saiz, AP Tomsia, RO Ritchie, „Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials“, *Science* **322** (2008) 1516-1520.
- [**Mun09**] E Munch, E Saiz, S Deville, AP Tomsia, „Architectural Control of Freeze-Cast Ceramics Through Additives and Templating“, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 1534-1539.

- [Nad96] H Nada, Y Furukawa, „Anisotropic growth kinetics of ice crystals from water studied by molecular dynamics simulation“, *Journal of Crystal Growth* **169** (1996) 587-597.
- [Nad05] H Nada, Y Furukawa, „Anisotropy in growth kinetics at interfaces between proton-disordered hexagonal ice and water: A molecular dynamics study using the six-site model of H₂O“, *Journal of Crystal Growth* **283** (2005) 242-256.
- [Nag97] K Nagashima, Y Furukawa, „Nonequilibrium effect of anisotropic interface kinetics on the directional growth of ice crystals“, *Journal of Crystal Growth* **171** (1997) 577-585.
- [Nag13] V Naglieri, HA Bale, B Gludovatz, AP Tomsia, RO Ritchie, „On the development of ice-templated silicon carbide scaffolds for nature-inspired structural materials“, *Acta Materialia* **61** (2013) 6948-6957.
- [Nie04] SP Nielsen, „The biological role of strontium“, *Bone* **35** (2004) 583-588.
- [Nij86] PJ Nijweide, EH Burger, JHM Feyen, „Cells of Bone: Proliferation, Differentiation, and Hormonal Regulation“, *Physiological Reviews* **66** (1986) 855-886.
- [Ogo06] A Ogose, N Kondo, H Umezu, T Hotta, H Kawashima, K Tokunaga, T Ito, N Kudo, M Hoshino, W Gu, N Endo, „Histological assessment in grafts of highly purified beta-tricalcium phosphate (OSferion®) in human bones“, *Biomaterials* **27** (2006) 1542-1549.
- [Oh07] SH Oh, IK Park, JM Kim, JH Lee, „In vitro and in vivo characteristics of PCL scaffolds with pore size gradient fabricated by a centrifugation method“, *Biomaterials* **28** (2007) 1664-1671.
- [Ome81a] SN Omenyi, AW Neumann, CJ van Oss, „Attraction and repulsion of solid particles by a solidification fronts. I. Thermodynamic effects“, *Journal of Applied Physics* **52** (1981) 789-795.
- [Ome81b] SN Omenyi, AW Neumann, WW Martin, GM Lespinard, RP Smith, „Attraction and repulsion of solid particles by a solidification fronts. I. Thermodynamic effects“, *Journal of Applied Physics* **52** (1981) 789-795.
- [Ott06] F Otto, „Vergleichende Untersuchungen des Wachstums humaner Osteoblasten nach Kultivierung im Brutschrank und in der Perfusionskammer“, Dissertation, Medizinische Fakultät, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. (2006).
- [Pas00] A Paschmann, T de Vries, M Steinmann, I Parchmann, „Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser“, *CHEMKON* **1** (2000) 85-86.

- [Pap01]** L Papula. *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3*, Vieweg, 4. Ausgabe, Braunschweig, 2001.
- [Paw14]** KM Pawelec, A Husmann, SM Best, RE Cameron, „Ice-templated structures for biomedical tissue repair: From physics to final scaffolds“, *Applied Physics Reviews* **1** (2014) 021301:1-13.
- [Pek10]** C Pekar, B Groth, I Nettleship, „The Effect of Polyvinyl Alcohol on the Microstructure and Permeability of Freeze-Cast Alumina“, *Journal of the American Ceramic Society* **93** (2010) 115-120.
- [Pek14]** C Pekar, I Nettleship, „The Effect of the molecular weight of polyethylene glycol on the microstructure of freeze-cast alumina“, *Ceramics International* **40** (2014) 9171-9177.
- [Pep06]** SSL Peppin, JAW Elliott, MG Worster, „Solidification of colloidal suspensions“, *Journal of Fluid Mechanics* **554** (2006) 147-166.
- [Pep07]** SSL Peppin, MG Worster, JS Wettlaufer, „Morphological instability in freezing colloidal suspensions“, *Proceedings of The Royal Society A* **463** (2007) 723-733.
- [Pep08]** SSL Peppin, JS Wettlaufer, MG Worster, „Experimental Verification of Morphological Instability in Freezing Aqueous Colloidal Suspensions“, *Physical Review Letters* **100** (2008) 238301:1-4.
- [Pep12]** SSL Peppin, RW Style, „The Physics of Frost Heave and Ice-Lens Growth“, *Vadose Zone Journal* **12** (2012) doi:10.2136/vzj2012.0049.
- [Per07]** M Peroglio, L Gremillard, J Chevalier, L Chazeau, C Gauthier, T Hamaide, „Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating“, *Journal of the European Ceramic Society* **27** (2007) 2679-2685.
- [Por12]** MM Porter, M Wen, J Strawson, T Goehring, S Lujan, P Siripasopsotorn, MA Meyers, J McKittrick, „Magnetic freeze casting inspired by nature“, *Materials Science & Engineering A* **556** (2012) 741-750.
- [Por14]** MM Porter, R Imperio, M Wen, MA Meyers, J McKittrick, „Bioinspired Scaffolds with Varying Pore Architectures and Mechanical Properties“, *Advanced Functional Materials* **24** (2014) 1978-1987.
- [Pre12]** A Preiss, B Su, S Collins, D Simpson, „Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting“, *Journal of the European Ceramic Society* **32** (2012) 1575-1583.
- [Rah08]** MN Rahaman, Q Fu, „Manipulation of Porous Bioceramic Microstructures by Freezing of Suspensions Containing Binary Mixtures of Solvents“, *Journal of the American Ceramic Society* **91** (2008) 4137-4140.

- [**Ram68**] RO Ramseier, „Origin of preferred orientation in columnar ice“, *Journal of Crystal Growth* **3, 4** (1968) 621-624.
- [**Rem04**] AW Rempel, JS Wettlaufer, MG Worster, „Premelting dynamics in a continuum model of frost heave“, *Journal of Fluid Mechanics* **498** (2004) 227-244.
- [**Ric84**] RW Rice, „Pores as fracture origins in ceramics“, *Journal of Materials Science* **19** (1984) 895-914.
- [**Ric93**] RW Rice, „Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations“, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 2187-2190.
- [**Ric96**] RW Rice, „Comparison of physical property-porosity behaviour with minimum solid area models“, *Journal of Materials Science* **31** (1996) 1509-1528.
- [**Roy03**] TD Roy, JL Simon, JL Ricci, ED Rekow, VP Thompson, JR Parson, „Performance of hydroxyapatite bone repair scaffolds created via three-dimensional fabrication techniques“, *Journal of Biomedical Materials Research* **67A** (2003) 1228-1237.
- [**Roz12**] D Rozmanov, PG Kusalik, „Anisotropy in the crystal growth of hexagonal ice, I_h “, *The Journal of Chemical Physics* **137** (2012) 094702:1-9.
- [**Rud98**] RK Rude, „Magnesium Deficiency: A Cause of Heterogenous Disease in Humans“, *Journal of Bone and Mineral Research* **13** (1998) 749-758.
- [**Saj13**] R Sajzew, „Bruchmechanische Eigenschaften polymerinfiltrierter β -TCP Scaffolds“, Bachelorarbeit, OSIM, Friedrich-Schiller Universität Jena (2013).
- [**Sch56**] J Schlipf, „Vorgänge beim Kristallwachstum“, *Zeitschrift für Kristallographie* **107** (1956) 35-64.
- [**Sch00**] H Schoof, L Bruns, A Fischer, I Heschel, G Rau, „Dendritic ice morphology in unidirectionally solidified collagen suspensions“, *Journal of Crystal Growth* **209** (2000) 122-129.
- [**Sek91**] JA Sekhar, R Trivedi, „Solidification microstructure evolution in the presence of inert particles“, *Materials Science and Engineering A* **147** (1991) 9-21.
- [**Sha06**] NO Shanti, K Araki, JW Halloran, „Particle Redistribution During Dendritic Solidification of Particle Suspensions“, *Journal of the American Ceramic Society* **89** (2006) 2444-2447.
- [**She11**] X Shen, L Chen, D Li, L Zhu, H Wang, C Liu, Y Wang, Q Xiong, H Chen, „Assembly of Colloidal Nanoparticles Directed by the Microstructures of Polycrystalline Ice“, *ACS Nano* **5** (2011) 8426-8433.

- [Sof01] SW Sofie, F Dogan, „Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol“, *Journal of the American Ceramic Society* **84** (2001) 1459-1464.
- [Som01] DW Sommerfeldt, CT Rubin, „Biology of bone and how it orchestrates the form and function of the skeleton“, *European Spine Journal* **10** (2001) S86-S95.
- [Sou35] JC Southard, RT Milner, „Low Temperature Specific Heats. V. Heat Capacity of Tricalcium Phosphate between 15 and 298 °K“, *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935) 983-984.
- [Ste91] J Stefan, „Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere“, *Annalen der Physik* **278** (1891) 269-286.
- [Sto13] C Stolze, „Porous electrodes for organic radical batteries“, Masterarbeit, IFK/IOMC, Friedrich-Schiller Universität Jena (2013).
- [Stu56] HA Stuart. *Die Physik der Hochpolymeren-Vierter Band-Theorie und Molekulare Deutung Technologischer Eigenschaften von Hochpolymeren Werkstoffen*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.
- [Sty11] RW Style, SSL Peppin, ACF Cocks, JS Wettlaufer, „Ice-lens formation and geometrical supercooling in soils and other colloidal materials“, *Physical Review E* **84** (2011) 041402:1-11.
- [Sue07] Y Suetsugu, Y Hotta, M Iwasashi, M Sakane, M Kikuchi, T Ikoma, T Higaki, N Ochiai, J Tanaka, „Structural and Tissue Reaction Properties of Novel Hydroxyapatite Ceramics with Unidirectional Pores“, *Key Engineering Materials* **330-332** (2007) 1003-1006.
- [Sze07] A Szepes, J Ulrich, Z Farkas, J Kovács, P Szabó-Révész, „Freeze-casting technique in the development of solid drug delivery systems“, *Chemical Engineering and Processing* **46** (2007) 230-238.
- [Tan10] YF Tang, K Zhao, JQ Wie, YS Qin, „Fabrication of aligned lamellar porous alumina using directional solidification of aqueous slurries with an applied electrostatic field“, *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) 1963-1965.
- [Tan14] T Tanaka, Y Kumagae, M Chazono, S Kitasato, A Kakuta, K Marumo, „A novel evaluation system to monitor bone formation and β -tricalcium phosphate resorption in opening wedge high tibial osteotomy“, *Knee Surgery, Sports Traumatology, Arthroscopy* (2014) DOI: 10.1007/s00167-014-2870-3.
- [Tes11] A Tesch, „Verwendung strukturierter Kühlfinger beim Ice-Templating“, Bachelorarbeit, IMT, Friedrich-Schiller Universität Jena (2011).

- [**Til53**] WA Tiller, KA Jackson, JW Rutter, B Chalmers, „The redistribution of solute atoms during the solidification of metals“, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 428-437.
- [**Tin10**] GE Ting, MO Robbins, „Anisotropic Plasticity and Chain Orientation in Polymer Glasses“, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **48** (2010) 1473-1482.
- [**Ton84**] HM Tong, I Noda, CC Gryte, „Formation of anisotropic ice-agar composites by directional freezing“, *Colloid and Polymer Science* **262** (1984) 589-595.
- [**Ton85**] HM Tong, I Noda, CC Gryte, „Mechanism of lamellar spacing adjustment in directionally frozen agar gels“, *Colloid and Polymer Science* **263** (1985) 147-155.
- [**Tri84**] R Trivedi, „Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment“, *Metallurgical Transactions A* **15A** (1984) 977-982.
- [**Tri94**] R Trivedi, W Kurz, „Solidification Microstructures: A conceptual approach“, *Acta Metallurgica et Materialia* **42** (1994) 15-23.
- [**Uem14**] K Uemura, A Kanamori, K Aoto, M Yamazaki, M Sakane, „Novel unidirectional hydroxyapatite used as a bone substitute for open wedge high tibial osteotomy“, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **25** (2014) 2541-2547.
- [**Uhl64**] DR Uhlmann, B Chalmers, KA Jackson, „Interaction Between Particles and a Solid-Liquid Interface“, *Journal of Applied Physics* **35** (1964) 2986-2993.
- [**War04**] IM Ward, J Sweeney. *An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, New York, 2004.
- [**Was09a**] T Waschkie, R Oberacker, MJ Hoffmann, „Control of Lamellae Spacing During Freeze Casting of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route“, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) S79-S84.
- [**Was09b**] T Waschkie, „Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mikrostrukturausbildung beim Gefrier gießen (Freeze-Casting)“, Dissertation, IKM, Universität Karlsruhe (2009).
- [**Was11**] T Waschkie, R Oberacker, MJ Hoffmann, „Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities“, *Acta Materialia* **59** (2011) 5135-5145.
- [**Wat00**] K Watanabe, M Mizoguchi, „Ice configuration near a growing ice lens in a freezing porous medium consisting of micro glass particles“, *Journal of Crystal Growth* **213** (2000) 135-140.
- [**Weg10**] UGK Wegst, M Schechter, AE Donius, PM Hunger, „Biomaterials by freeze casting“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **368** (2010) 2099-2121.

- [Wil06] MR Williamson, EF Adams, AGA Coombes, „Gravity spun polycaprolactone fibres for soft tissue engineering: Interaction with fibroblasts and myoblasts in cell culture“, *Biomaterials* **27** (2006) 1019-1026.
- [Yan01] S Yang, CF Zhu, KF Leong, Z Du, CK Chua, „The Design of Scaffolds for Use in Tissue Engineering. Part I. Traditional Factors“, *Tissue Engineering* **7** (2001) 679-689.
- [Yoo08] BH Yoon, WY Choi, HE Kim, JH Kim, YH Koh, „Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering“, *Scripta Materialia* **58** (2008) 537-540.
- [Zar56] S Zaromb, R Brill, „Solid Solutions of Ice and NH₄F and Their Dielectric Properties“, *The Journal of Chemical Physics* **24** (1956) 895-902.
- [Zha05] H Zhang, I Hussain, M Brust, MF Butler, SP Rannard, AI Cooper, „Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles“, *Nature Materials* **4** (2005) 787-793.
- [Zha08] X Zhang, F Jiang, T Groth, KS Vecchio, „Preparation, characterization and mechanical performance of dense β -TCP ceramics with/without magnesium substitution“, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **19** (2008) 3063-3070.
- [Zmo02] S Zmora, R Glicklis, S Cohen, „Tailoring the pore architecture in 3-D alginate scaffolds by controlling the freezing regime during fabrication“, *Biomaterials* **23** (2002) 4087-4094.

8 Anhang

Anhangsverzeichnis

Anhang A: Berechnungsgrundlagen und physikalische Eigenschaften.....	A1
Anhang B: Abschätzung der Diffusionsreichweiten.....	A4
Anhang C: Lineare Näherung der Erstarrungsfunktion.....	A5
Anhang D: Abschätzung der Wärmestrahlung auf die Anlagenform.....	A6
Anhang E: Abschätzung der Gerüst E-Moduln.....	A7
Anhang F: Modifizierte Erstarrungsform für die Evaluation des Funktionsansatzes.....	A8
Anhang G: Eulerwinkel der Eiskristallorientierungen.....	A9
Anhang H: Zusammensetzung der Gesamtprozessausschussraten.....	A9
Anhang I: Schnell wachsende Anfangsdendriten.....	A10
Anhang J: Gasblasenbildung im Eis während der gerichteten Erstarrung.....	A13

Anhang A: Berechnungsgrundlagen und physikalische Eigenschaften

Die Abkühlfunktion T_K (\rightarrow 3.1, Gleichung 12) des Kühlfingers erfordert für dessen Herleitung und Anwendung die Verwendung skalarer und temperaturunabhängiger Größen. Die Erstarrungsfunktion ist dann nur noch eine Funktion der Zeit t :

$$T_K = T_{Ers} + \frac{H}{c} - \frac{H}{c} \cdot e^{\left(\frac{v_F^2 \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot t\right)}$$

Die Erstarrungsfrontgeschwindigkeit v_F wird als frei zu wählende und konstante Zielgröße festgesetzt. Für die Berechnung wird die Erstarrungstemperatur T_{Ers} fest auf 273,15 K belassen, obgleich es durch die Anwesenheit der Partikel (\rightarrow 2.4.1, Gleichung 4) und der gelösten Suspensionsbestandteile (Kristallwachstumsinhibitor Natriumpyrophosphat, sowie polymere Binde- und Dispersionshilfsmittel) prinzipiell zu einer Absenkung der Erstarrungstemperatur kommen kann. Diese ist partikelgehaltsabhängig, da die löslichen Suspensionsbestandteile prozentual auf die Partikelmasse bezogen zugegeben werden. Die Anwesenheit der Partikel wird selbst bei maximaler Aufkonzentration (\approx 64 Vol-%) für die verwendete Partikelgröße nur zu

einer Erstarrungstemperaturabsenkung von 0,000013 K führen und ist daher vernachlässigbar. Die höchste verwendete Stoffmengenkonzentration gelöster Stoffe beträgt für 30 Vol-% TCP-Gehalt $30,42 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$ und führt unter Berücksichtigung der kryoskopischen Konstante des Wassers zu einer Absenkung der Erstarrungstemperatur von 0,057 K. Es ist dabei aber fraglich, ob die an den Partikeln adsorbierenden Dispersions- und Bindemittel überhaupt noch frei in der Lösung vorliegen. Die Erstarrungstemperaturabsenkung um 0,057 K stellt somit eine maximale Abschätzung dar und unterstreicht die Plausibilität der Annahme. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Erstarrungstemperatur lokal aber durchaus erheblich variieren kann (konstitutionelle Unterkühlung). Die anfallende Erstarrungsenthalpie H der Suspension wird durch dessen Wassermassengehalt $M(H_2O)$ festgelegt und berechnet sich anteilig zur Erstarrungsenthalpie des reinen Wassers mit $H_0 = 333,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. Der Wassermassenanteil wird durch den Feststoffgehalt der Suspension vorgegeben.

$$H = M(H_2O) \cdot H_0$$

Die Wärmekapazität c der erstarrten und strukturierten Suspension errechnet sich durch eine Mischungsregel aus den Massenanteilen und den Wärmekapazitäten der Suspensionsbestandteile. Vereinfacht werden nur das Eis und die β -TCP Partikel berücksichtigt, da der Anteil an Binde- und Dispersionshilfsmitteln weniger als 1,2 Masse-% beträgt.

$$c = M(Eis) \cdot c(Eis) + M(TCP) \cdot c(TCP)$$

Die Wärmekapazitäten bei 273 K betragen $0,67 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ für β -TCP [Sou35] und $2,04 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ für Eis [Gri90]. Die Dichte ρ errechnet sich aus den Volumenanteilen und der Dichte der Suspensionskomponenten in der erstarrten Suspension. Der Anteil an Binde- und Dispersionshilfsmitteln beträgt auch hier weniger als 2 Vol-% und wird daher vernachlässigt.

$$\rho = V(Eis) \cdot \rho(Eis) + V(TCP) \cdot \rho(TCP)$$

Mit $\rho(Eis) = 0,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und $\rho(TCP) = 3,067 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [Dic74]. Die erstarrte Suspension besteht aus parallelen Bereichen reinen Eises und partikelreicher Domänen (Abb. A1).

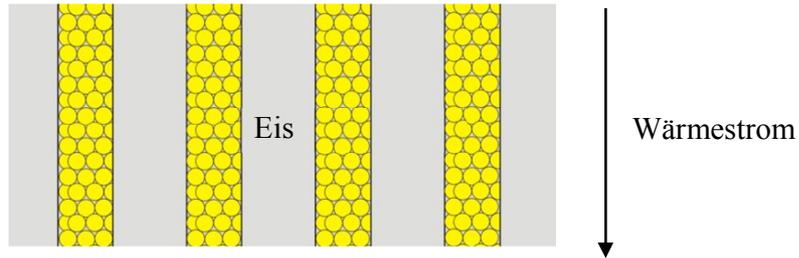


Abb. A1: Gefrierstrukturierte Suspension bestehend aus parallel geschalteten reinen Eislamellen (grau) und der partikelreichen Domäne (gelb).

Durch die Ausrichtung der Bereiche parallel zum Wärmestrom lässt sich die Wärmeleitfähigkeit der erstarrten Suspension λ aus den Volumenanteilen der Eisbereiche $V(E)$ und der partikelreichen Domänen $V(D)$ multipliziert mit deren Wärmeleitfähigkeiten λ_{Eis} und λ_D berechnen.

$$\lambda = V(E) \cdot \lambda_{Eis} + V(D) \cdot \lambda_D$$

Die partikelreiche Domäne setzt sich aus den angereicherten Partikeln und Eis zusammen. Die Volumenanteile dieser Domäne und des Eisbereiches ergeben sich aus der maximalen Aufkonzentration der Partikel bis zum Abbruchkriterium φ_{max} ($\rightarrow 2.4.1$). Aus Erfahrungswerten wurde das Abbruchkriterium für das β -TCP System auf 50 Vol-% ($\varphi_{max} = 0,5$) festgesetzt.

$$V(D) = V(TCP) \div \varphi_{max} \quad V(E) = V(Eis) + \left(1 - \frac{1}{\varphi_{max}}\right) \cdot V(TCP)$$

Die Wärmeleitfähigkeit der partikelreichen Domäne lässt sich hinreichend genau mit einem Modell nach Maxwell für die Verteilung fester Partikel in einer kontinuierlichen Matrix berechnen [Max73 S. 365 ff., Bra64].

$$\lambda_D = \lambda_{Eis} \cdot \frac{(1+2\cdot\varphi_{max})\cdot\lambda_{TCP} + (1-\varphi_{max})\cdot 2\cdot\lambda_{Eis}}{(1-\varphi_{max})\cdot\lambda_{TCP} + (2+\varphi_{max})\cdot\lambda_{Eis}}$$

Die Wärmeleitfähigkeit von β -TCP λ_{TCP} wird auf $0,6 \frac{W}{m\cdot K}$ festgesetzt. Es sei hierbei angemerkt, dass in der Literatur für β -TCP und verwandte Calciumphosphate Wärmeleitfähigkeiten von 0,07 bis $0,83 \frac{W}{m\cdot K}$ ermittelt wurden [Coe07, Mén10]. Die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Eises (und im geringeren Maße auch die Dichte) sind temperaturabhängig. Während der

Gefrierstrukturierungen wurden Prozesstemperaturen bis unter 120 K verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit abnehmender Temperatur von $2,25 \frac{W}{m \cdot K}$ bei 273 K auf etwa $7 \frac{W}{m \cdot K}$ bei 100 K [Gri90]. Ebenso sinkt die Wärmekapazität mit abnehmender Temperatur von $2,04 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ bei 273 K auf $0,82 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ bei 93 K [Gri90]. Um diesen Sachverhalt einzubeziehen wurde in vorangegangenen Studien mit den physikalischen Größen für mittlere Prozesstemperaturen gearbeitet [Fla10]. Durch diesen etablierten Ansatz [Gri90] würde man über den Gesamtprozess am Anfang zu langsam und am Ende zu schnell abkühlen. Die Erfahrungswerte und vereinfachte Erstarrungstests zeigten aber, dass die zu langsame Erstarrung zu Beginn des Prozesses durch die Verwendung physikalischer Größen bei der mittleren Prozesstemperatur am Ende des Prozesses nicht wieder aufgeholt werden können. Im Rahmen dieser Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die geringsten Abweichungen für den Einsatz der Größen mit ihren Werten bei 273 K auftreten. Folglich wurden für alle weiteren Versuche immer die Werte bei 273 K verwendet.

Anhang B: Abschätzung der Diffusionsreichweiten

Die Diffusionsreichweiten l_D , der in der Suspension vorhandenen Stoffe, lassen sich bei Kenntnis der Diffusivität D während der Erstarrung mit der bewegten Phasengrenze der Geschwindigkeit v abschätzen [Tri94].

$$l_D = \frac{D}{v}$$

Die Diffusivität wird dabei über die Einstein-Stokes Beziehung abgeschätzt.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot R}$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Für die Abschätzung wird die Temperatur T auf 273 K gesetzt und mit der Viskosität η des reinen Wassers von $1,5 \cdot 10^{-3} \frac{N \cdot s}{m^2}$ gerechnet. Für den hydrodynamischen Radius R wird im Falle der Partikel die mittlere Partikelgröße eingesetzt und für die Polymere ein Polymerknäuelradius geschätzt. Der Durchmesser des Polymerknäuels wird aus der Wurzel der gestreckten Kette abgeschätzt. Es ergibt sich eine Diffusivität der Polymere

von $D_{pol} = 5 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$ und der Partikel von $D_{par} = 9 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$. In Tabelle A1 sind die entsprechenden Diffusionsreichweiten der Partikel und Polymere für die verwendeten Erstarrungsfrontgeschwindigkeiten von 10, 20 und 30 $\mu\text{m/s}$ dargestellt. (In der Suspension gelöste Salze durch die Pyrophosphatzugabe und die β -TCP Löslichkeit lassen sich mit einer hohen Diffusivität von 10^{-8} bis $10^{-9} \frac{m^2}{s}$ abschätzen. Die Diffusionslängen sind im Vergleich zur Frontgeschwindigkeit so hoch und die Ausgangskonzentrationen der Salze sind so gering, dass die Auslösung der konstitutionellen Unterkühlung durch Salze unwahrscheinlich erscheint. Folglich werden die Salze für die Strukturausbildung nicht berücksichtigt.)

Tabelle A1: Diffusionsreichweiten l_D von Partikeln und Polymeren abhängig von der Frontgeschwindigkeit v .

v	Diffusionslänge l_D	
	Polymere	Partikel
10 $\mu\text{m/s}$	5,00 μm	0,09 μm
20 $\mu\text{m/s}$	2,50 μm	0,05 μm
30 $\mu\text{m/s}$	1,67 μm	0,03 μm

Anhang C: Lineare Näherung der Erstarrungsfunktion

Lineare Abkühlfunktionen wurden in dieser Arbeit für 2 Ansätze verwendet. Dabei handelt es sich um den Vergleich der Abkühlfunktion (\rightarrow 3.1, Gleichung 12) mit einer einfachen linearen Abkühlrampe für Erstarrungsfunktionstests mit reinem Wasser und die Realisierung eines Abkühlregimes mit wechselnder Frontgeschwindigkeit während des Prozesses für eine 10 vol-%ige β -TCP Suspension. Die verwendeten linearen Abkühlrampen wurden aus den Abkühlfunktionen für den jeweiligen Anwendungsfall abgeschätzt. Es handelt sich dabei ausdrücklich nicht um eine lineare Abkühlfunktion, die aus einer speziellen Lösung des Wärmeleitungsproblems (\rightarrow 3.1) unter Vernachlässigung der Wärmekapazität der erstarrten Suspension hergeleitet werden kann [Was09a, Weg10, Sto13]. Die lineare Abkühlrampe von 0,1 K/s als lineare Näherung für die Erstarrung von reinem Wasser wurde aus dem Anstieg der Abkühlfunktion ($\frac{dT_K}{dt}$) für 25 $\mu\text{m/s}$ zum Zeitpunkt $t = 300$ s abgeschätzt. Ziel war es hierbei, eine möglichst große Übereinstimmung der linearen Rampe mit der Abkühlfunktion über eine lange Prozesszeit sicher zu stellen (vgl. Abb.4.4).

$$\frac{dT_K}{dt} = -\frac{H \cdot \rho \cdot v_F^2}{\lambda} \cdot e^{\left(\frac{v_F^2 \cdot \rho \cdot c}{\lambda} \cdot t\right)}$$

Die lineare Abkühlrampe von 0,12 K/s als lineare Näherung für die Erstarrung der 10 vol-%igen β -TCP Suspension mit 30 $\mu\text{m/s}$ wurde aus dem Anstieg der Abkühlfunktion ($\frac{dT_K}{dt}$) für 30 $\mu\text{m/s}$ zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ s}$ abgeschätzt. Eine längere Übereinstimmung mit der Abkühlfunktion von 30 $\mu\text{m/s}$ ist für so hohe Abkühlgeschwindigkeiten nicht mehr möglich und war auch nicht vorgesehen (Abb. A2). Die lineare Abkühlrampe war nur ein Hilfskonstrukt, um eine Beschleunigung der Abkühlung nach der anfänglichen Abkühlfunktion mit 10 $\mu\text{m/s}$ zu erreichen.

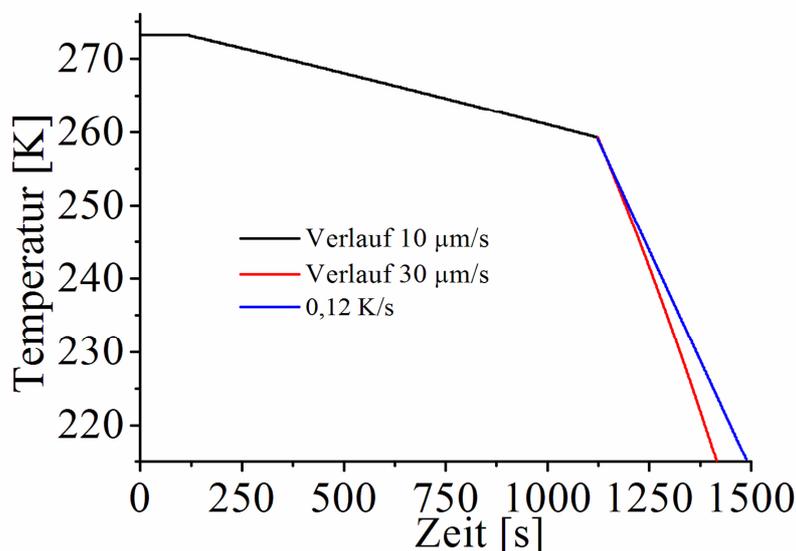


Abb. A2: Sollvorgabe des Abkühlverlaufes am Kühlfinger für die Experimente mit wechselndem Abkühlregime. Qualitativer Vergleich im Bereich der linearen Abkühlrampe von 0,12 K/s mit einer Abkühlfunktion mit 30 $\mu\text{m/s}$ Frontgeschwindigkeitsvorgabe. Der Funktionsverlauf der 30 $\mu\text{m/s}$ Abkühlfunktion wurde nur für vergleichszwecke für Temperaturen kleiner 259 K angefügt. Ein solcher abrupter Wechsel ist durch Gleichung 12 nicht beschreibbar.

Anhang D: Abschätzung der Wärmestrahlung auf die Anlagenform

Durch die Evakuierung der Erstarrungsanlage ist die zylindrische Teflon-Erstarrungsform (40 mm Höhe, 20 mm Außendurchmesser) durch ein Feinvakuum von der Umgebung isoliert. Die Konvektion und Wärmeströmung zwischen der Umgebung und der Erstarrungsform ist somit vernachlässigbar gering. (Unterhalb von 0,01 Pa findet die Wärmeübertragung in Gasen nur noch durch Wärmestrahlung statt.) Der maximale Energieeintrag durch Wärmestrahlung der

Umgebung auf die Erstarrungsform lässt sich über das Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz abschätzen. Hierfür wird die maximale Temperatur der Edelstahlkammer mit 280 K , einer Oberfläche von $0,02081\text{ m}^2$ und einem Emissionsgrad von $0,4$ angenommen. Für die Teflonform wird mit einer Prozesstemperatur von 200 K , einer Oberfläche von $0,00282\text{ m}^2$ und einem Emissionsgrad von $0,85$ gerechnet. Der Netto-Strahlungseintrag auf die Erstarrungsform ergibt sich aus der Absorption der Wärmestrahlung der Edelstahlkammerwand abzüglich der Emission der Erstarrungsform und beträgt maximal $0,103\text{ }\mu\text{W}$. Im Vergleich hierzu fällt während der gerichteten Erstarrung durch die Phasenumwandlung eine abzuführende Wärmeleistung von mindestens $0,34\text{ W}$ ($v_F = 10\text{ }\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $\varphi = 0,3$) bis maximal $1,36\text{ W}$ ($v_F = 30\text{ }\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $\varphi = 0,1$) an. Der Strahlungseintrag ist folglich um einen Faktor 10^6 bis 10^7 geringer als der Beitrag der Phasenumwandlung und kann daher wie die Wärmeströmung vernachlässigt werden.

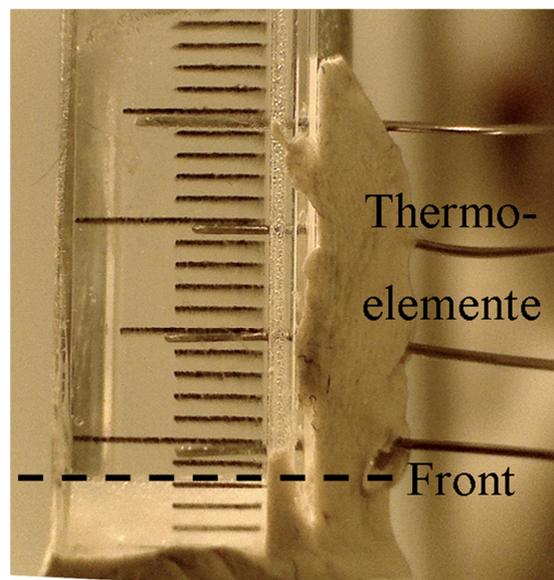
Anhang E: Abschätzung der Gerüst E-Moduln

Die Spannungs-Stauchungs- und Spannungs- Durchbiegungskurven der Gerüste weisen in der Regel keinen klar definierten linear-elastischen Bereich auf. Meist treten schon für sehr kleine Durchbiegungen und Stauchungen erste Anzeichen von Materialschädigungen auf. Dies zeigt sich durch inelastisches nicht-lineares Verhalten wie diskontinuierlichen Spannungsanstiegen (ähnlich eines ansteigenden Parabelastes) und Spannungssprüngen. Es wird angenommen, dass während der Herstellung der Druckprüfkörper durch das Trennschleifen nicht alle Keramiklamellen auf exakt dieselbe Höhe gearbeitet werden können (Abweichungen im Bereich einiger $100\text{ }\mu\text{m}$). Hierdurch befinden sich während der Prüfung zu Beginn nicht alle Lamellen unter Belastung des Prüfstempels. Einzelne besonders hervorstehende Lamellen oder Lamellenabschnitte leisten den Prüfstempeln einen Widerstand und versagen bei geringen technischen Spannungen und vermitteln den Eindruck eines niedrigen E-Moduls bei geringen Dehnungen. Weiterhin können Schwankungen im Aufbau des Gerüsts (Lamellenorientierungen und Streuung der Keramiklamellendicken) lokale Schädigungen im Bauteil auslösen, obwohl sich der Rest des Gerüsts bei diesen Dehnraten noch elastisch verhält. Die Ausbildung solcher als Bruchprozesszone bekannten Regionen kann den E-Modul und die Festigkeit des Gesamtbauteils herabsetzen (vergleiche hierzu das Rissmodell nach Hillerborg [Hil76] für Beton). Obwohl die Bestimmung der E-Moduln der Gerüste nach dessen Definition nicht gültig

durchführbar ist, wird eine Abschätzung der E-Moduln durch die Anlegung von Sekanten vorgenommen. Die Sekanten werden dabei jeweils in dem Bereich der Spannungs-Dehnungskurven angefügt, die dem ideal linearen Bereich am nächsten kommen. Für Gerüste mit 51,4 und 66,9 % Porosität lassen sich diese Bereiche noch relativ sicher zuordnen. Für 80,8 % Porosität in den Gerüsten ist dies nur sehr ungenau möglich. Die Abschätzungen nach der Sekanten-Methode ergeben Anstiege von 20-50 MPa für 81 %, 200-600 MPa für 67 % und 940-1200 MPa für 51 % Porosität in den Gerüsten.

Anhang F: Modifizierte Erstarrungsform für die Evaluation des Funktionsansatzes

Die Überprüfung der Erstarrungsfunktion erfolgte exemplarisch an reinem Wasser und 2 unterschiedlichen β -TCP Suspensionen. Hierfür wurden die Temperaturverläufe in der Erstarrungsform durch 4 Thermoelemente aufgezeichnet. Gleichzeitig wurde der Erstarrungsverlauf für eine optische Auswertung und Korrelation mit den Temperaturverläufen mit einem Digitalmikroskop aufgenommen. Hierfür musste die Gefrierstrukturierungsanlage ohne Vakuum-Einhausung und mit einer abgewandelten, transparenten und skalierten Erstarrungsform (Abb. A3) betrieben werden.



Kühlfinger

Abb. A3: Modifizierte Anlage zur Überprüfung des Erstarrungsfunktionsansatzes mit transparenter Erstarrungsform und Thermoelementen an vier Positionen über die Probenhöhe verteilt.

Anhang G: Eulerwinkel der Eiskristallorientierungen

In Tabelle A2 sind die Eulerschen Winkel und die MAD-Werte für die Einzelmusterinduzierungen aus Abbildung 4.8 (→4.2) aufgeführt. Eine sichere Musterindizierung liegt vor, wenn nur geringe Abweichungen zwischen gemessenen und theoretisch berechneten Muster auftreten. Eine Maßzahl hierfür ist der Wert der mittleren Winkelabweichung (Mean Angular Deviation, MAD-Wert), der für Werte unter 0,5 eine wahrscheinlich zuverlässige Indizierung des Musters anzeigt. Die Eulerschen Winkel beschreiben die Eiskristallorientierungen. Aus diesen wurden die Darstellungen der hexagonalen Zellen für die entsprechenden Messstellen in Abbildung 4.8 abgeleitet.

Tabelle A2: Eiskristallorientierung der EBSD Einzelmuster aus Abbildung 4.8 mit Zuordnung der Eulerschen Winkel und Angabe der MAD-Werte als Maß der Indizierungszuverlässigkeit.

Messposition	Eulersche Winkel			mean angular deviation (MAD)
	φ_1	Φ	φ_2	
1	67,69°	99,75°	38,43°	0,33
2	83,80°	97,30°	8,31°	0,45
3	83,68°	96,95°	7,57°	0,33
4	54,82°	91,59°	13,04°	0,42
5	85,30°	99,66°	7,03°	0,34
6	89,95°	75,57°	53,67°	0,35
7	90,73°	74,77°	50,28°	0,27
8	88,61°	73,55°	53,88°	0,61
9	88,61°	73,55°	53,89°	0,61

Anhang H: Zusammensetzung der Gesamtprozessausschussraten

Die Probenausschussrate während der Herstellung gefrierstrukturierter Probenkörper für die Druckprüfung beträgt etwa 70 % (→4.3.3). Die Probenausfälle konnten folgenden entsprechenden Teilprozessen zugeordnet werden:

30 % durch Störungen und Instabilitäten, deren Ursachen in der Suspensionsherstellung und/oder Erstarrung liegen (→4.3.2, dabei 66 % als „Eislinsen“ und jeweils 17 % durch Luftblasen und Agglomerate);

30 % während und um den Erstarrungsprozess (unzureichend umgesetzte Abkühlfunktion, technische Ausfälle des Temperatursensors, der Verkabelung sowie der Kabeldurchführungen,

des Temperaturkontrollers und des Erstarrungsformverschlusses, Schäden bei der Probenentformung);

20 % bei der Druckversuchskörperherstellung (Geometrieabweichungen und Beschädigungen während des Aufkittens und Schneidens – hiervon sind Proben mit einer hohen Porosität von 81 % besonders betroffen);

10 % während des Sinterns (Risse, abnormale und ungleichmäßige Sinterschrumpfung);

5 % während der Gefriertrocknung (Drucksensorausfall und Druckanstieg, Stromausfall);

5 % auf allgemeine Applikationen (Beschädigungen bei Probencharakterisierung und -transport).

Durch Prozessoptimierungen aufgrund der gesammelten Erfahrungen und einige technische Änderungen sollte ein Ausschussanteil von unter 30 % möglich sein. Größte Unsicherheit ist dabei das Auftreten von „Eislinsen“ als Strukturstörung, welche durch die morphologische Veränderung der Gerüste einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften darstellt.

Anhang I: Schnell wachsende Eisdendriten

Während der gerichteten Erstarrung von reinem Wasser (Evaluation der Erstarrungsfunktion mit modifizierter Erstarrungsform→3.4) können schnell wachsende Eisdendriten beobachtet werden. Deren Auftreten ist unabhängig von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit und kann sowohl für 10 $\mu\text{m/s}$ als auch für 50 $\mu\text{m/s}$ festgestellt werden (Abb. A4). Obwohl keine Bildung schneller Eisdendriten für die Gefrierstrukturierung von β -TCP Suspensionen im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde, werden in der Literatur bei radiografischen und topografischen Beobachtungen während der Gefrierstrukturierung keramischer Suspensionen gelegentlich schnell wachsende Anfangsdendriten beobachtet [Dev09a, Las12a, Del14]. Für diese Untersuchungen war im experimentellen Design die Messung der Temperaturen in der Erstarrungsform nicht vorgesehen. Als Erklärungsansätze für die schnell wachsenden Anfangsdendriten werden eine besondere Orientierung der jeweiligen Dendriten [Dev09a], ein Wachstum der Dendriten am direkten Kontakt zur Wand der Erstarrungsform [Dev09a] und das Wachstum im Anfangsbereich ähnlich einer unterkühlten Schmelze [Las12a, Del14] angeführt.

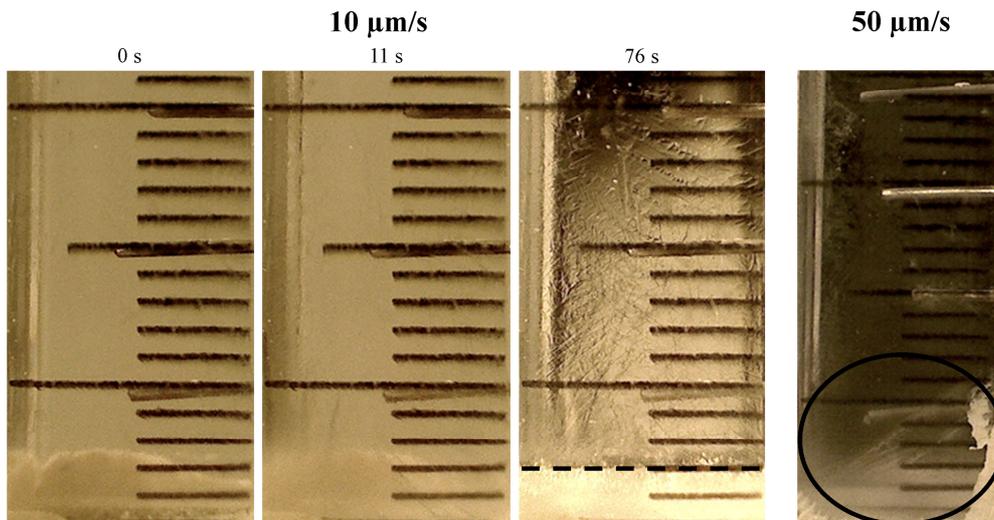


Abb. A4: Momentaufnahmen der Bildung schnell wachsender Eisdendriten für die Erstarrung von reinem Wasser mit 10 und 50 $\mu\text{m/s}$. Für 10 $\mu\text{m/s}$ sind Aufnahmen zu den Zeitpunkten kurz vor der Eisdendritenbildung (0 s) und unmittelbar nach deren erster Sichtbarkeit (11 s) gezeigt. Die Aufnahme bei 76 s erfolgte mit einem dunkleren Hintergrund, wodurch die Eisdendriten besser sichtbar sind. Deren Bildung war aber nach etwa 15 s bereits vollständig abgeschlossen. Für 10 $\mu\text{m/s}$ erstrecken sich die Eisdendriten auf bis zu 15 mm Höhe in der Erstarrungsform und für 50 $\mu\text{m/s}$ auf etwa 6 mm (Bereich ist schwarz eingekreist).

Erkenntnisse aus dem Verhalten des reinen Wassers können für Rückschlüsse auf die Suspensionssysteme herangezogen werden. Die Eisdendritenbildung tritt nur auf, wenn das Wasser inhomogen vorgekühlt wird (behelfsweise Vorkühlen durch Kühlfingertemperatur für 10 bis 15 Minuten auf 268 K). Wenn das Wasser von der Kühlraumtemperatur (278 K) von einer Seite in der Erstarrungsform abgekühlt wird, kann eine inhomogene Temperaturverteilung in der Form festgestellt werden. Bei dieser ist die Temperatur des Wassers am Boden der Form im direkten Bereich vor dem Kühlfinger aufgrund von Konvektionsvorgängen (Dichteanomalie des Wassers) höher als die Temperatur in einem etwas weiter entfernten Bereich vor dem Kühlfinger. Am Beispiel der Eisdendritenbildung für 10 $\mu\text{m/s}$ wird der Vorgang, unter Zuhilfenahme der Temperaturverläufe in der Erstarrungsform aus Abbildung A5, beschrieben. Die inhomogen vorgekühlte Schmelze wird mit der vorgegebenen Erstarrungsfunktion abgekühlt, sodass sich die Temperatur der Schmelze weiter absenkt. Die erste Eisbildung setzt erst nach einer notwendigen Keimbildungsunterkühlung unter 267 K ein. Bis zu dieser Temperatur am Kühlfinger existiert noch keine Eisphase im Wasser, aber die Schmelze ist bereits in einem Bereich vor dem Kühlfinger (Sensorposition 9,7 mm) unter 273 K abgekühlt. Der Bereich direkt vor dem Kühlfinger (Sensorposition 4,7 mm) hat zu diesem Zeitpunkt noch eine Temperatur über 273 K.

Der weiter vom Kühlfinger entfernte Bereich ist bereits zum Zeitpunkt der ersten Eisbildung am Kühlfinger unterkühlt. Die erste Eisschicht trifft somit auf eine unterkühlte Schmelze. Es bilden sich Eisdendriten die bis zu einer Höhe von 15 mm anwachsen (Abb. A4). Die Bildung dieser Eisdendriten ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen und kann mit den Aufnahmen der Erstarrungsform etwa alle 10 s überhaupt nicht aufgelöst werden. Die Dendritenbildung führt unmittelbar zum Anstieg der Temperatur am Kühlfinger und in der Schmelze. Die Dendriten schmelzen bis etwa 100 s nach ihrer Bildung vollständig zurück und die gewöhnliche ebene Eisfront wächst entsprechend der Erstarrungsvorgabe.

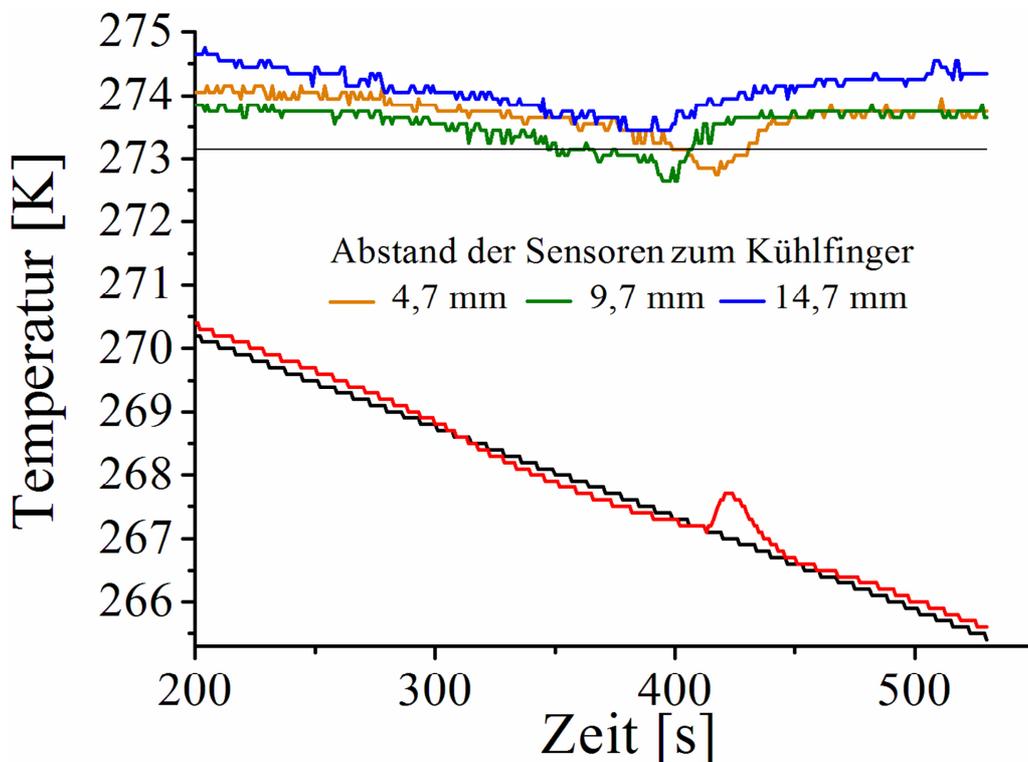


Abb. A5: Temperaturverläufe während der Bildung schnell wachsender Eisdendriten für die Erstarrung von reinem Wasser mit $10 \mu\text{m/s}$. Die schwarze Abkühlkurve stellt die Soll-Abkühlfunktion am Kühlfinger dar. Anhand des roten Ist-Abkühltemperaturverlaufes ist eine leichte Aufheizung bei 267 K mit Einsetzen der Eisdendritenbildung zu erkennen. An den Temperaturverläufen der jeweiligen Sensorpositionen zeigt sich, dass die Temperatur in größerer Entfernung vom Kühlfinger (9,7 mm, grün) frühzeitiger eine Temperatur unter 273,15 K erreicht als dichter am Kühlfinger (4,7 mm, orange). Das Wasser ist in einem weiter entfernten Bereich vor dem Kühlfinger unterkühlt.

Die Dendritenbildung ist nicht nur an die inhomogene Vorkühlung gebunden. Es muss gleichzeitig der Bereich der Schmelze, welcher weiter vom Kühlfinger entfernt ist, vor dem Bereich direkt vor dem Kühlfinger die Temperatur von 273,15 K unterschreiten. Dies tritt nur

auf, wenn in der Vorkühlphase eine Abkühlung des Wassers auf unter 274 K erreicht wird. Für alle Erstarrungsversuche, bei denen das Wasser nur auf unter 275 K vorgekühlt wurde traten keine Dendriten auf.

Da für die Herstellung der β -TCP Gerüste eine homogene Vorkühlung gewährleistet werden konnte und mit der nichtmodifizierten Gefrierstrukturierungsanlage (von der Umgebung thermisch isolierte Erstarrungsform) gearbeitet wurde, sollte das Auftreten schnell wachsender Anfangsdendriten hierfür weitestgehend verhindert werden.

Die schnell wachsenden Eisdendriten sind eine Folge der Abweichung des experimentellen Designs der gerichteten Erstarrung auf eine klassische unterkühlte Schmelze mit ihrer typischen Dendritenbildung [Kur98].

Anhang J: Gasblasenbildung im Eis während der gerichteten Erstarrung

Vereinzelt konnte eine strukturierte Anordnung von Poren im Eis nach der gerichteten Erstarrung von reinem Wasser beobachtet werden (Abb. A6). Hierbei werden, nach einer poren- bzw. blasenfreien Eisschicht von etwa 2 mm Dicke in unmittelbarer Nähe des Kühlfingers, in Abhängigkeit von der Erstarrungsfrontgeschwindigkeit säulenartige und streifen/bandartige Strukturen festgestellt.

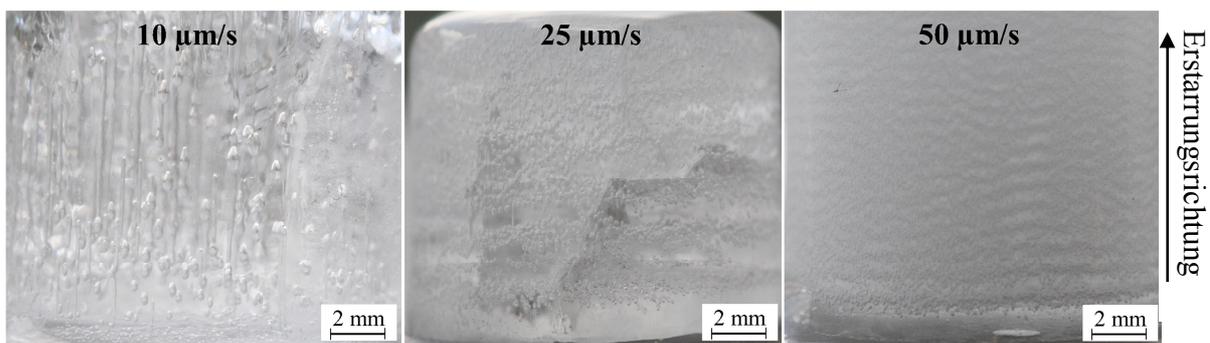


Abb. A6: Gasblasen nach der gerichteten Erstarrung reinen Wassers. Unabhängig von der Frontgeschwindigkeit ist der erste Erstarrungsbereich bis zu einer Höhe von etwa 2 mm gasblasenfrei. Für 10 $\mu\text{m/s}$ können sich säulenartige Porenkanäle bilden. Ab 25 $\mu\text{m/s}$ können scheinbar periodische Gasblasenbänder auftreten. Die Porenbänder oder Streifen sind flächige Gebilde, deren kleinste Ausdehnung parallel zur Erstarrungsrichtung orientiert ist. Mit Anstieg der Frontgeschwindigkeit erhöht sich die Anzahl der Streifen und deren Abstände untereinander nehmen ab.

Die Gasblasenbildung ist auf die unterschiedliche Löslichkeit der Gase in Wasser und Eis zurück zu führen. Dabei wird als Hauptverursacher Kohlenstoffdioxid mit seiner hohen Wasserlöslichkeit vermutet [Pas00]. Zunächst erstarrt eine reine Eisschicht ohne Gasblasen. Hierbei diffundiert das, im Eis schwer lösliche, Gas (z. B. CO₂) von der Phasengrenze in die flüssige Phase, bis die flüssige Phase einen Zustand der Gasübersättigung erreicht und dies im Wasser zur Gasblasenbildung führt. Für langsame Frontgeschwindigkeiten werden wenige große Gasblasen von der Front eingefangen und während der Erstarrung in Erstarrungsrichtung mit transportiert. Hieraus ergibt sich eine säulenartige Gasblasenstruktur im Eis. Für höhere Frontgeschwindigkeiten (ab 25 µm/s beobachtet) werden die gebildeten Gasblasen von der Front eingefangen. Nach Gasblaseneinschluss entsteht wieder eine neue blasenfreie Eiszone, die so lange wächst, bis die Gasübersättigung im Wasser erneut zur Blasenbildung führt. Es stellt sich eine periodische Anordnung der Gasblasenbänder ein, deren Periodizität von der Frontgeschwindigkeit abhängt. Mit zunehmender Geschwindigkeit treten kleinere Strukturen in kürzeren Abständen auf. Die hier dargestellten Phänomene sind für die Erstarrung gasgesättigter Schmelzen bekannt und auch hinreichend theoretisch beschrieben [Geg81]. Es sei angemerkt, dass die Gasblasenbänder eine ähnliche Anordnung aufweisen wie die Eislinsen während der Gefrierstrukturierung von Suspensionen (→4.3.2).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir direkt und indirekt bei der Durchführung der Arbeit beigestanden haben. Bei der Arbeitsgruppe Tieftemperaturphysik bedanke ich mich für die notwendigen technischen Leihgaben und der offenen Diskussionspartner, insbesondere bei Herrn Matthias Thürk. Die hauseigenen Werkstätten innerhalb der Physikalisch-Astronomischen Fakultät mit ihren technischen Mitarbeitern leisteten ebenfalls stets wichtige Hilfestellungen bei der Erzeugung von Bauteilen für die praktische Umsetzung der Arbeiten. Der Zugriff auf die notwendigen Bearbeitungs-, Präparations-, Labor- und Prüfeinrichtungen innerhalb des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung, insbesondere der Einrichtungen des Lehrstuhls für Metallische Werkstoffe, waren notwendige Grundvoraussetzung für die Realisierung der Arbeit. Ein besonderer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächentechnologien. In dessen Rahmen ich ein sehr freundliches und kollegiales Umfeld fand. Frau Janet Grabow danke ich für die Erstellung von Grafiken und Skizzen. Den Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten unter meiner Mitbetreuung wichtige Puzzlestücke zur Arbeit beigetragen haben, sei auch der Dank ausgesprochen. Hierbei sind insbesondere die Herren Roman Sajzew und Christian Stolze als kritische Diskussionspartner zu nennen. Dem Studiums- und Promotions-Kommilitonen Herrn Tilman Zscheckel vom Lehrstuhl Glaschemie I danke ich für die große Hilfestellung bei den EBSD-Messungen der gefrierstrukturierten Proben.

Meinem Doktorvater Herrn Professor Frank A. Müller danke ich im besonderen Maße für die fachliche und überaus freundschaftliche Begleitung dieser Arbeit, der Ermöglichung tiefer Einblicke in den Wissenschaftsbetrieb, die stetige Förderung meiner Entwicklung sowie der Gewährung wissenschaftlicher Freiräume.

Den Gutachtern danke ich für die Bereitschaft, die Beurteilung dieser Arbeit zu übernehmen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dipl.-Ing. Tilman Zscheckel (FSU Jena, OSIM, Lehrstuhl Glaschemie I): Durchführung und Auswertung der EBSD-Messungen am Kryo-REM *Auriga 60* am OSIM.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalische-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.