

**Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die mechanische
Stabilität asymmetrischer BSCF-Membranen für die
Sauerstoff-Bereitstellung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

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

von **M. Eng. Robert Hoffmann**

geboren am **09.06.1991** in **Jena**

Gutachter

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. Prof. Dr. Ir. Wilhelm Albert Meulenberg
Faculty of Science and Technology
University of Twente

3. Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover

Tag der Disputation: 11.06.2019

Kurzfassung

Sauerstoff – O₂ wird in vielen Industriebranchen zur Prozessintensivierung genutzt. In Verbrennungsprozessen ermöglicht sein Einsatz z.B. die Einsparung von Brennstoff, die Senkung der CO₂- und NO₂-Emissionen und eine hocheffiziente Abtrennung von CO₂. Kommerzielle O₂-Produktionsverfahren sind energieintensiv, z.T. ist ein aufwändiger Transport zum Endkunde nötig. Gemischt leitende keramische MIEC-Membranen (Mixed Ionic Electronic Conductor) ermöglichen eine energieeffizientere Erzeugung von reinem O₂ vor Ort. Die hohen Investitionskosten stellen ein Markteintrittshemmnis dar, dass durch Verringerung der Membrandicke bzw. eine Steigerung der O₂-Permeation abgesenkt werden könnte. Dafür müssen jedoch die geringe mechanische Festigkeit und Ausfallsicherheit der BSCF-Rohrmembranen (BSCF – Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}) durch einen optimierten Herstellungsprozess deutlich erhöht werden. Die merkliche Verbesserung dieser Eigenschaften im Rahmen einer optimierten Herstellung war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Dabei bildete der auf vielen Jahren intensiver Forschung basierende Stand der Technik am Fraunhofer IKTS neben ausführlichen Recherchen zum technischen Stand anderer Forschungsgruppen das Fundament, auf dem grundlegende Zielstellungen formuliert und Versuchspläne erstellt wurden.

Da die Festigkeit keramischer Bauteile entscheidend vom keramischen Gefüge beeinflusst wird, wurde der Einfluss der Pulvermorphologie und der Sinterbedingungen auf Schwindung, Gefügekorngröße, Porosität und Bruchfestigkeit untersucht. Dazu wurden zunächst BSCF-Pulver mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung präpariert und durch Trockenpressen zu Presslingen verarbeitet. Bei der anschließenden Sinterung unter unterschiedlichen Bedingungen konnte bereits 130 K unterhalb der üblichen Sintertemperatur eine vergleichbare Verdichtung erreicht werden, während sich die Gefügekorngröße deutlich verringerte. Durch den Zusatz von Fremdoxiden konnte die Gefügekorngröße ebenfalls deutlich verringert werden. Insgesamt wurde eine Verringerung der Gefügekorngröße um bis zu 80 % erreicht. Im Gegensatz zu den Erwartungen hatte dies jedoch keine Festigkeitssteigerung zur Folge.

Sogenannte asymmetrische Rohrmembranen bestehen aus einem offenporigen Trägerrohr, das typischerweise im Grünzustand mit einer porenfreien Trennschicht beschichtet und gesintert wird. Die Trägerrohre wurden in dieser Arbeit durch Extrusion eines wässrig plastifizierten Versatzes unter Zugabe von Porenbildnern hergestellt. Dabei wurden die Menge des zugegebenen Porenbildners, die Knetdauer der Extrusionsmischung und die Drehzahl der Extrusionsschnecke in einem weiten Bereich variiert. Es zeigte sich überraschend, dass der Porenanteil nahe der Oberfläche der Extrudate sehr viel geringer war als im Volumen.

Darüber hinaus wurde an den Oberflächen nahezu die doppelte Gefügekorngröße im Vergleich zur Gefügekorngröße im Volumen des porösen Materials bestimmt. Letztere war außerdem deutlich

geringer als bei den unter vergleichbaren Bedingungen gesinterten porenarmen Tabletten und verringerte sich mit steigendem Porengehalt. Dies ist nur durch einen stark hemmenden Einfluss der offenen Poren auf das Kornwachstum bzw. die Korngrenzenwanderung zu erklären.

Durch sukzessive Variation der Herstellungsbedingungen gelang es, unter Erhalt der offenen Porosität die Festigkeit der Trägerrohre um bis zu 30 % zu steigern und das Weibull-Modul zu erhöhen. Durch parallele Änderung der Sinterbedingungen konnte außerdem die Gefügekorngröße deutlich abgesenkt werden.

Die Analyse der linearen Schwindungsanteile in verschiedenen Richtungen ergab sowohl bei gepressten als auch bei extrudierten Proben eine starke Abweichung des erwarteten Verhältnisfaktors von 3 zwischen volumetrischer und linearer Sinterschwindung mit zunehmender Volumenschwindung. Die O₂-Permeation der unter optimierten Bedingungen hergestellten asymmetrischen Membranen erwies sich bei hohen Betriebstemperaturen im Vergleich zu den Referenzproben als geringer, bei niedriger Temperatur hingegen als höher. Als Ursachen sind die geringere Gefügekorngröße in den Trennschichten sowie eine offensichtlich etwas geringere thermische Aktivierungsenergie anzusehen. Bei der 25-wöchigen Langzeit-Auslagerung von BSCF-Membranträgern wurde für Proben mit geringer Ausgangskorngröße ein merkliches Kornwachstum festgestellt, während Proben mit von vorherein höherer Gefügekorngröße kein Kornwachstum zeigten. Im letzteren Fall kam es durch das ausbleibende Kornwachstum während der Auslagerung zu einer Umformung der Porenstruktur die mit einer Festigkeitsabnahme um ca. 35 % bezüglich des Ausgangswertes einherging. Dies wurde als kritisch für den weiteren Betrieb eingeschätzt. Die Proben mit geringerer Gefügekorngröße zeigten zwar keinen bzw. nur einen geringen Festigkeitsverlust, wiesen jedoch zu Beginn der Auslagerung eine stärkere makroskopische Verformung als Proben mit hoher Gefügekorngröße auf. Diese Verformung nahm jedoch mit zunehmender Auslagerungsdauer bzw. mit zunehmender Korngröße ab.

Insgesamt ergibt sich somit ein optimiertes Herstellungsverfahren, aus dem Trägerrohre mit deutlich verringerter Gefügekorngröße und erhöhter Festigkeit hervorgehen. Auch bei halbjähriger Auslagerung bei Betriebstemperatur ergibt sich kein merklicher Festigkeitsabfall, wodurch sich eine wesentlich verlängerte Nutzungsdauer erwarten lassen. Zudem ist die übergreifende Anwendung der gewonnenen Ergebnisse z.B. bei der Herstellung monolithischer BSCF-Membranen durchaus denkbar.

Abstract

Oxygen – O₂ is widely used for process intensification in various industrial sectors. Its application in combustion processes enables saving of fuel, reduction of CO₂ and NO₂ emissions as well as a highly efficient separation of CO₂. Conventional processes for O₂-production appear to be energy-intensive and are related to sophisticated transport conditions for customers. In contrast, the use of mixed conducting ceramic MIEC membranes (Mixed Ionic Electronic Conductor) enables a more efficient local production of oxygen with high chemical purity. Market entrance is generally hindered by high investment costs which could be lowered by reduction of membrane thickness and increasing oxygen permeation. Therefore, an optimized membrane production is required in order to sharply increase the presently low mechanical stability and to sharply decrease the presently high failure probability. The aim of the present work was to distinctly improve mechanical membrane properties by adjusting preparation conditions.

General objectives and experimental setups were mainly based on the state of the art relating asymmetric membrane production at Fraunhofer IKTS and research from other scientific groups working within this field.

Because mechanical strength of ceramic components is mainly influenced due to the ceramic structure the impact of powder morphology and sintering conditions on shrinkage, grain size within the ceramic structure, porosity and fracture strength was investigated. Therefore, BSCF powders with varying particle size distributions were prepared and used for fabrication of disc-shaped pellets by dry pressing. Due to variation of sintering temperature and duration it was noticed that high densification could be still reached after reduction of the usual firing temperature by 130 K while grain size was significantly lowered. Another distinct reduction of grain size was reached by adding foreign oxides to the BSCF powders. Altogether, the grain size of the BSCF pellets was reduced by up to 80 % in relation to reference grain size by variation of powder morphology and sintering conditions. In contrary to expectations this wasn't entailed by an increase of fracture strength.

Tubular asymmetric membranes consist of a porous support tube and a dense separation layer. The porous support is typically coated in green state whereupon the membrane is finished in a co-firing process. In the present work the support tubes were prepared by wet stiff-plastic extrusion of a viscous mixture containing BSCF powder and organic additives such as pore formers. Varying amount of pore forming agent was added to the mixture and kneading time of the mixture and rotational speed of the extrusion screw were adjusted in a broad range. Surprisingly, surface porosity of the extruded samples appeared to be much lower compared to bulk porosity.

In addition, surface grain size was found to be almost twice as large compared to bulk grain size of the porous supports. Furthermore, bulk grain size of the extruded samples was significantly lower than

grain size of pellets prepared using comparable sintering conditions and decreased with rising pore content. These effects are related to a strong inhibiting effect on grain growth and grain boundary movement caused by the open pore network.

Systematic variation of fabrication parameters resulted in increased fracture strength of the porous supports by almost 30 % and increased Weibull modulus while open porosity was nearly unaffected. In addition, grain size was distinctly lowered by simultaneous adjustment of sintering conditions.

Investigation of linear shrinkage for pellets and extruded samples revealed that the ratio of 3:1 typically assumed for volumetric and linear shrinkage of ceramic components is not valid for increased volume shrinkage as present during sintering.

O₂-Permeation of asymmetric membranes prepared based on optimized manufacturing conditions was lower compared to O₂-permeation of membranes taken as a reference at high operation temperatures. In contrast, low temperature O₂-permeation appeared to be higher. Reduced grain sizes within the ceramic structure of the separation layers and a slightly lowered thermal activation energy are considered to be the main reasons for the observed effects.

Thermal long-term treatment of BSCF membrane supports for 25 weeks resulted in distinct grain growth for samples with low initial grain size while no grain growth was observed for samples with large initial grain size. The absence of grain growth during thermal long-term treatment was entailed by deformation of the open pore network and a loss of fracture strength by almost 35 % compared to fracture strength after firing which was considered to be critical for further operation. No or only slight loss of fracture strength was found for supports with low initial grain sizes but increased macroscopic deformation was observed in the first stages of the long-term treatment. The deformation was found to decrease with increasing time of treatment in relation to increasing grain size.

Altogether, an optimization of the fabrication process for tubular asymmetric BSCF membranes was received which enables production of membrane supports with distinctly lowered grain size and increased mechanical strength. In addition, long-term treatment at operation temperature for at least half of a year does not result in critical loss of fracture strength which is why a considerably elongated operating life can be also expected. Furthermore, comprehensive use of the results received from the present work i.e. for manufacturing of monolithic BSCF membranes seems to be promising.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielstellung	9
2	Stand der Technik	13
2.1	Membrantrennprozesse und Spezifik von MIEC-Membranen	13
2.2	BSCF für die O ₂ -Produktion	18
2.3	Wesentliche Aspekte bei der Gefügeentwicklung von Keramiken beim Sintern	23
2.4	Keramische Formgebung durch Extrusion	27
3	Gefügeentwicklung von BSCF-Keramik	31
3.1	Präparation und Eigenschaften der Ausgangspulver	31
3.2	Herstellung und Charakterisierung tablettenförmiger Proben	37
3.3	Sinterverhalten und Gefügeentwicklung	40
3.3.1	Einfluss der Pulvermorphologie	40
3.3.2	Einfluss von Sinter Temperatur und Haltezeit	46
3.3.3	Auswirkung von Fremdoxiden	52
3.4	Abschätzung geeigneter Pulver- und Sinterbedingungen	59
4	Strukturentwicklung poröser Träger in Abhängigkeit der Extrusionsparameter	61
4.1	Herstellung von porosierten Trägerrohren	61
4.2	Charakterisierung der hergestellten Trägerrohre	63
4.3	Einfluss der Extrusionsparameter	65
4.3.1	Dauer des Knetvorgangs	65
4.3.2	Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke	70
4.3.3	Gehalt des Porenbildners	74
4.4	Abschätzung geeigneter Extrusionsparameter	79
5	Einfluss veränderter Sinterbedingungen auf Träger und Trennschicht	82
5.1	Herstellung optimierter Träger und Trennschichten	82
5.2	Charakterisierung von Träger- und Trennschichteigenschaften	84
5.3	Eigenschaften bisheriger und optimierter Träger nach der Herstellung	85
5.4	Gefügeeigenschaften und O ₂ -Permeation asymmetrischer BSCF-Membranen	88

6	Gefügeentwicklung von Trägern unter Auslagerungsbedingungen	93
6.1	Ablauf des Auslagerungsversuchs	93
6.2	Langzeiteigenschaften bisheriger und optimierter Träger	95
7	Zusammenfassung	103
8	Verzeichnisse	105
8.1	Literaturverzeichnis	105
8.2	Abbildungsverzeichnis	113
8.3	Tabellenverzeichnis	119
Anhang A – Erweiterte Methodenbeschreibung		121
A1	Pulveraufbereitung durch Mahlprozesse	121
A2	Formgebung durch Trockenpressen	122
A3	Formgebung durch Extrusion	123
A4	Pulvercharakterisierung via Laserbeugung, BET-Analyse und Schüttdichtemessung	124
A5	Mikroskopische Charakterisierung von Pulvermorphologie und Gefügeeigenschaften	125
A6	Charakterisierung des Schwindungsverhaltens	127
A7	Charakterisierung von Dichte und Porosität mittels Auftriebsmethode	128
A8	Bestimmung mechanischer Kennwerte	131
A9	Permeations- und Leckagemessungen	134
Anhang B – Weiterführende Messdaten		136
B1	Anisotropie-Faktoren	136
B2	Daten der lokalen EDX-Analysen	138
B3	Kennwerte der Weibull-Analysen	140
Ehrenwörtliche Erklärung		142
Danksagung		143

1 Motivation und Zielstellung

Sauerstoff – O₂ – ist eines der wichtigsten Industriegase, wie die weltweite Produktion von ca. 400 Millionen Tonnen im Jahr 2006 und die kontinuierliche, jährliche Steigung der Produktionsmenge um ca. 5 - 6 % belegen [1]. Den größten Anteil benötigt die Stahlindustrie, aber auch bei Verbrennungsprozessen in der Metallurgie [2], der Glasindustrie oder bei der Herstellung von technischer Keramik wird O₂ eingesetzt. Große O₂-Mengen werden auch in der chemischen Industrie verwendet, z.B. zur Produktion von Ethylenoxid, für die Synthesegaserzeugung oder für spezielle chemische Reaktionen. Darüber hinaus gibt es vielfältige Einsatzmöglichkeiten, z.B. in der Trinkwasseraufbereitung, der Abwasserbehandlung, der Fischzucht, der Ozonerzeugung oder der Papierherstellung.

Bei industriellen Verbrennungsprozessen stehen meist die Erhöhung der Produktionskapazität sowie die Senkung des Brennstoffbedarfs und der Emissionen [3] im Vordergrund. Bereits eine O₂-Anreicherung der Verbrennungsluft verbessert die Effizienz der Verbrennung vor allem bei hohen Prozesstemperaturen [2-7]. Dadurch kann Primärbrennstoff eingespart werden, was zur Verringerung der CO₂-Emissionen führt. Eine Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre wird häufig als Oxyfuel®-Verbrennung bezeichnet [2,3,8]. Das anfallende Rauchgas besteht dann hauptsächlich aus Wasserdampf und CO₂, wobei nach Kondensation des Wassers, hochkonzentriertes CO₂ vorliegt. Die Oxyfuel®-Verbrennung stellt damit eine sehr einfache und effiziente Methode zur CO₂-Abtrennung dar, bei der gleichzeitig auch die entstehende CO₂-Menge gesenkt werden kann [9]. Im Hinblick auf die globalen CO₂-Emissionen durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, war z.B. ein Anstieg von ca. 30,43 Milliarden Tonnen im Jahr 2010 auf 32,29 Milliarden Tonnen im Jahr 2015 zu verzeichnen [10]. Aus diesem Grund stellen die Effizienzsteigerung von Verbrennungsprozessen durch O₂-Einsatz und das parallel resultierende Potential zur einfachen CO₂-Abtrennung einen vielversprechenden Ansatz zur Begrenzung der Klimaerwärmung dar.

Die einfache CO₂-Abtrennung bei einer Oxyfuel®-Verbrennung ist auch Basis einer Verfahrensvariante des sogenannten „CO₂-emissionsarmen Kohlekraftwerks“ [11]. Dabei kommt es jedoch, insbesondere in Abhängigkeit des Eigenenergiebedarfs der O₂-Erzeugung, stets zu Wirkungsgradeinbußen und einem merklich erhöhtem Brennstoffverbrauch [12,13].

In allen Anwendungsbereichen hängt der wirtschaftliche Nutzeffekt des O₂-Einsatzes vom Sauerstoffpreis ab, welcher wesentlich stärker variiert als die Brennstoffpreise und bei größeren Abnahmemengen vom Eigenenergiebedarf der O₂-Erzeugung dominiert wird [14]. Vor allem bei energetisch kritischen Anwendungen entscheidet deshalb der Eigenenergiebedarf der O₂-Herstellung darüber, ob ein Einsatz von Sauerstoff für einen bestimmten Prozess wirtschaftlich sinnvoll ist. Analog gilt dies auch für die CO₂-Vermeidung durch O₂-Anreicherung und für die CO₂-Abtrennung durch

Oxyfuel®-Verbrennung. Abhängig vom O₂-Herstellungsverfahren können deshalb die CO₂-Emissionen, die aus der O₂-Bereitsstellung resultieren, den Einspareffekt auch überkompensieren [15].

Die industrielle Herstellung von Sauerstoff erfolgt bisher durch kryogene Luftzerlegung. Theoretisch sollte für sehr große Anlagen mit Durchsätzen von mehr als 100.000 Nm³/h ein spezifischer Energieverbrauch von 0,28 kWh pro Nm³ O₂ erreichbar sein [16,17]. In der Praxis werden hingegen mindestens 0,46 kWh pro Nm³ O₂ benötigt [18]. Die O₂-Produktion vor Ort durch Druckwechseladsorption liefert nur Sauerstoff mit einer Reinheit von ca. 93 - 95 Vol.-% bei merklich höherem Energiebedarf [14].

Als eine vielversprechende Alternative wird die Abtrennung von Sauerstoff aus Luft mit keramischen Membranen bei hoher Temperatur angesehen [19]. Der Trennprozess basiert auf der kombinierten Leitfähigkeit für Oxidionen und elektronische Ladungsträger. Die zugrundeliegenden Materialien werden deshalb als Mischleiter oder Mixed Ionic Electronic Conductor (MIEC) bezeichnet. MIEC-Membranen können deshalb bei hohen Temperaturen reinen Sauerstoff abtrennen und ermöglichen somit eine lokale Sauerstoffproduktion im klein- [20,21] und großtechnischen Maßstab [22].

Während der letzten 9 Jahre wurden durch das Fraunhofer IKTS mehrere Pilotanlagen für die lokale Sauerstoffproduktion aufgebaut und getestet, wobei die O₂-Produktionsrate stetig erhöht und der Energieverbrauch stark gesenkt wurde [20,23-25]. Wegen seiner besonders hohen O₂-Permeation [26,27] wurde dabei stets Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF) als MIEC-Material eingesetzt. Als Membrankomponenten wurden rohrförmige monolithische Membranen verwendet, die aus einer möglichst porenarmen und gasdicht gesinterten BSCF-Keramik bestanden.

Die Wettbewerbsfähigkeit dieser MIEC-Membrananlagen wird gegenwärtig durch die noch zu hohen Investitionskosten bestimmt, die wiederum zu einem erheblichen Teil durch die Kosten für die BSCF-Rohrmembranen verursacht werden [25]. Diese Investitionskosten stellen momentan das wesentliche Markteintrittshemmnis dar.

Gegenwärtig werden mehrere Lösungsansätze zur Senkung der Investitions- und Membrankosten parallel verfolgt [28]. Der in der vorliegenden Arbeit verfolgte Lösungsansatz beruht auf einer Senkung der spezifischen Membrankosten bzw. der Kosten für eine bestimmte Anzahl und Art von BSCF-Membranen, die unter festgelegten Betriebsbedingungen einen konstanten Sauerstoffdurchsatz von beispielsweise 1 Nm³ O₂ pro Stunde erzeugen. In gewissen Grenzen könnte eine solche Senkung der Membrankosten bereits durch teilweise Rationalisierung und Automatisierung der Membranfertigung realisiert werden, da diese am Fraunhofer IKTS noch weitgehend manuell erfolgt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch vor allem versucht, die spezifische O₂-Permeation signifikant zu steigern und damit die Anzahl an benötigten Rohrmembranen bzw. die installierte Membranfläche zur Produktion von 1 Nm³ O₂ pro Stunde drastisch zu reduzieren.

Eine Erhöhung der spezifischen O₂-Permeation bei ansonsten festgelegten Betriebsbedingungen (Temperatur, Triebkraft) kann für ein gegebenes MIEC-Material (BSCF) vor allem durch eine deutliche Verringerung der Membrandicke ermöglicht werden. In dieser Hinsicht bieten sogenannte asymmetrische MIEC-Membranen das größte Potential [29,30]. Diese bestehen im Gegensatz zu monolithischen Membranen aus einer porösen Trägerkeramik mit einer darauf aufgebracht dünnen und porenfreien Trennschicht. Die bislang hergestellten asymmetrischen BSCF-Membranen weisen gegenüber monolithischen Membranen allerdings eine deutlich geringere Bruchfestigkeit von ca. 30 MPa auf [31]. Sie konnten bisher in den erwähnten Pilotanlagen nicht eingesetzt werden, da es häufig bereits beim Einbau zum mechanischen Versagen kam. Für einen industriellen Einsatz muss deshalb die Bruchfestigkeit der asymmetrischen BSCF-Membranen um ca. 30 % erhöht werden.

Bei den gegenwärtig eingesetzten monolithischen BSCF-Membranen beträgt die Wandstärke ca. 0,28 mm. Auch hier könnten die spezifischen Membrankosten durch eine geringere Wandstärke gesenkt werden, da dadurch der flächennormierte O₂-Durchsatz steigen würde. Allerdings liegt die aus den eingesetzten BSCF-Pulvern und angewandten Sinterbedingungen resultierende Gefügekorngröße bisher im Bereich von 40 - 60 µm, so dass nur wenige Gefügekörner (4 bis 7) entlang der Wanddicke nebeneinander vorliegen. Dies führt zu hohen Wahrscheinlichkeiten für ein lokales mechanisches Versagen sowie für Leckagen aufgrund von sporadisch auftretenden Makroporen.

Grundsätzlich ist die mechanische Stabilität keramischer Bauteile für die meisten Anwendungen von essentieller Bedeutung. Vor allem bei industrieller Fertigung hat deshalb die Bestimmung von mechanischen Kennwerten eine hohe Priorität. Die Herstellung und der Einsatz von BSCF-Membranen erfolgten bisher jedoch nur innerhalb von FuE-Projekten. Deshalb wurde die Bruchfestigkeit als bislang sekundäres Produktmerkmal nicht gezielt optimiert.

Keramische Werkstoffe zeichnen sich gegenüber anderen Werkstoffklassen durch hohe Bruchfestigkeiten unter Druckbelastung aus. Sie versagen jedoch häufig bereits bei geringen Zugbelastungen und besitzen nur geringe Dehnbarkeit und Bruchzähigkeit. Insbesondere die Bruchfestigkeit wird maßgeblich durch die Morphologie der eingesetzten Pulver wie die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Kornform beeinflusst. Daneben beeinflussen die Agglomeration von Pulverteilchen, Inhomogenitäten hinsichtlich der Zusammensetzung oder der Grünlingsdichte sowie enthaltene Verunreinigungen ebenfalls die erzielbare Bruchfestigkeit. Deshalb spielen auch Formgebungsparameter wie Vorverdichtung oder Schergeschwindigkeit und die verwendeten Zusätze (Binder, Additive) eine wesentliche Rolle. Die genannten Parameter beeinflussen einerseits die Homogenität und Defektfreiheit des Grünlings und wirken sich andererseits auf die Entwicklung des keramischen Gefüges während des Sinterprozesses aus [32].

Im Allgemeinen nimmt die Bruchfestigkeit keramischer Werkstoffe mit sinkender Dichte, steigender Porosität sowie zunehmender Gefügekorngröße stark ab [32]. Deshalb ist die Einstellung und

Überwachung dieser Parameter ein wesentlicher Aspekt bei der Bewertung von Fertigungsschritten und bei der Qualitätsüberwachung. Als wesentliche Voraussetzung für die Herstellbarkeit hochwertiger keramischer Bauteile gleichbleibender Qualität ist vor allem eine sorgfältige Präparation der Ausgangspulver anzusehen. Dabei spielen charakteristische Pulverparameter wie Partikelgröße oder Breite der Partikelgrößenverteilung eine entscheidende Rolle für das Erreichen einer optimalen Misch- und Mahlbarkeit sowie für die Verarbeitbarkeit während der Formgebung oder die Ausbildung des Sinterverhaltens [33,34].

Entsprechend den vorangegangenen Ausführungen bestand ein Ziel der vorliegenden Arbeit in der Charakterisierung der Gefüge- und Festigkeitsentwicklung von BSCF-Keramiken in Abhängigkeit von der Morphologie der Ausgangspulver, von sinteraktiven Zusätzen und von den Sinterbedingungen. Weiterhin sollte für extrudierte poröse BSCF-Trägerrohre die Entwicklung des Porennetzwerks und die resultierende Biegezugfestigkeit charakterisiert werden, wobei insbesondere der Einfluss der Knet- und Extrusionsparameter zu klären war. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten anschließend zur Optimierung der Herstellung asymmetrischer BSCF-Membranen genutzt werden. Insgesamt sollten somit optimierte Herstellungsbedingungen für monolithische und asymmetrische BSCF-Membranen identifiziert werden, die zu einer verbesserten Bruchfestigkeit, einer verringerten Korngröße in Gefüge und Trennschicht und zu einer geringeren Ausfallswahrscheinlichkeit führen sollten.

2 Stand der Technik

2.1 Membrantrennprozesse und Spezifik von MIEC-Membranen

Auf Membranen und Filtern basierende Separationsprozesse für die Herstellung, Abtrennung oder Reinigung flüssiger oder gasförmiger Stoffe bzw. Stoffgemische kommen häufig in industriellen Bereichen wie Abwasserreinigung oder Lebensmittelsterilisation zum Einsatz. Die Kategorisierung der verschiedenen Separationsverfahren erfolgt anhand der bei der Abtrennung ablaufenden Mechanismen, anhand des Zieles der Trennung oder entsprechend der Größe der abzutrennenden Partikel, Moleküle oder Ionen. Das zu trennende Gemisch, welches einseitig auf das Filter- bzw. Membranmaterial trifft, wird als Feed bezeichnet. Das nach der Abtrennung auf der gleichen Membranseite austretende oder gereinigte Gemisch wird Retentat genannt. Die oftmals mit Hilfe eines inerten Sweep-Gases (z.B. Argon) abgetrennte Komponente wird als Filtrat (Filtrationsprozess) oder Permeat (Membrantrennprozess) bezeichnet.

Die Abtrennung von Partikeln bzw. Molekülen kann zum einen durch größenselektive Effekte in den Zwischenräumen bzw. Poren entsprechender Größe der verwendeten Filtermaterialien erfolgen. Dabei kommen i.A. poröse Keramikfilter mit Wabengeometrie oder Schichtaufbau zum Einsatz. Das Separationsvermögen wird hier maßgeblich von der Porengröße und der Porengrößenverteilung der Filtrationsmaterialien bestimmt. So stehen Verfahren zur Abtrennung größerer Partikel mit Größen ab wenigen Mikrometern (Partikelfiltration) bis hin zur Abtrennung von Partikeln mit Größen im Mikron- / Submikron- (Mikrofiltration) bzw. Nanometerbereich (Ultrafiltration, Nanofiltration) zur Verfügung. Bei der Abtrennung von Wasser- oder Gasmolekülen (Dampf- bzw. Gaspermeation) müssen Membranmaterialien mit sehr viel kleineren Poren und sehr genau definierten Porengrößenverteilungen eingesetzt werden. Dies wird durch die geringen Molekülgrößen der Gase (0,2 - 0,5 nm) bzw. durch deren geringe Größenunterschiede bedingt.

Keramische Filter- und Membranmaterialien zeichnen sich gegenüber organischen Materialien oder Metallen vor allem durch eine hohe thermische Beständigkeit, eine hohe Abriebfestigkeit und meist durch eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Bei der Partikelfiltration kommen als Filtermaterialien u.a. Cordierit, Mullit oder auf Siliziumcarbid basierende Werkstoffe zum Einsatz. Die Wahl des Materials hängt in der Regel von mehreren Faktoren ab, z.B. von der Größe der abzutrennenden Partikel, der Partikelkonzentration im Gemisch oder der Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Feed.

Bei der Dampf- bzw. Gaspermeation werden üblicherweise Werkstoffe wie modifiziertes SiO₂, C-basierte graphitähnliche Schichten oder verschiedene Zeolith-basierte Strukturen eingesetzt. Dabei wird die Größe der „inneren Freiräume“ der zugrundeliegenden Kristallstrukturen für die Abtrennung nach der Molekülgröße genutzt. Eine Gastrennung kann auch mittels dichter Membranen erfolgen,

indem sich Gase im Festkörper lösen und durch diffusiven Transport getrennt werden. Dieser Effekt wird häufig bei gastrennenden Polymermembranen genutzt, aber auch bei der Abtrennung von H_2 mit Metallmembranen (z.B. Pd-basiert).

Gegenüber den aufgeführten Trennprinzipien können reaktive Gase auch zu Ionen reagieren und in dieser Form im Festkörper transportiert und getrennt werden. Das bekannteste Beispiel ist die Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC – Solid Oxid Fuel Cell), bei der Luftsauerstoff an der Kathode zu Oxidionen (O^{2-}) reduziert und durch den Festelektrolyten zur Anode transportiert wird, wo der Brennstoff oxidiert wird. Weist ein ionenleitender Festelektrolyt gleichzeitig eine Leitfähigkeit für elektronische Ladungsträger auf, so bezeichnet man ihn als Mischleiter oder Mixed Ionic Electronic Conductor (MIEC). Eine MIEC-Membran ist deshalb für O_2 ebenso permeabel wie ein elektrisch kurzgeschlossener Festelektrolyt einer SOFC. Da der O_2 als O^{2-} -Ion über O-Vakanzen des Kristallgitters transportiert wird, wird theoretisch eine unendlich große Selektivität bzw. Reinheit des abgetrennten Gases erreicht. Bei den oben aufgeführten anderen Trennprinzipien ist hingegen meist keine unendliche Selektivität erreichbar. **[35,36]**

Eine Oxidionenleitung in Oxiden wurde bereits im Jahre 1899 von Nernst an stabilisiertem Zirkonoxid festgestellt **[37]**. Die Anwendbarkeit dieses Effekts für die Erzeugung von Sauerstoff mittels dichter keramischer Membranen wurde erstmals durch Arbeiten von Teraoka et al. in den 1980er Jahren nachgewiesen **[38]**. Bei hinreichend hoher Temperatur werden an der Membranoberfläche adsorbierte O_2 -Moleküle durch Dissoziation gespalten und unter Aufnahme von Elektronen (Reduktion) zu O^{2-} -Ionen umgesetzt. Letztere werden entlang des Konzentrationsgefälles der O-Leerstellen (unbesetzte Gitterplätze) im Sauerstoff-Teilgitter der Kristallstruktur des Membranwerkstoffs transportiert. An der dem Permeatraum zugewandten Membranoberfläche werden die elektronischen Ladungen wieder abgegeben, wodurch es zur Rekombination zu und Freisetzung von molekularen O_2 kommt.

Das für den diffusiven Transport verantwortliche Konzentrationsgefälle der O-Leerstellen steht an den Oberflächen im Gleichgewicht mit den O_2 -Partialdrücken auf der Feed- und Sweepseite der Membran. Da die oberflächliche Konzentration der O-Leerstellen i.d.R. direkt proportional zum Logarithmus des jeweiligen O_2 -Partialdrucks ist, ist der resultierende O_2 -Fluss bzw. die O_2 -Permeation auch direkt proportional zum logarithmischen Verhältnis der anliegenden O_2 -Partialdrücke. Der letzte Ausdruck $\ln(p_h/p_l)$ wird deshalb auch als Triebkraft für den Trennprozess bezeichnet. Der Fluss erfolgt dementsprechend von der Seite höheren Partialdrucks (Feed-Seite) in Richtung der Seite niedrigeren Partialdrucks (Permeat-Seite). **[35,38-40]**

Der Transportprozess im Volumen kann mit der Wagner-Gleichung (siehe Gl. 1) beschrieben werden. Der resultierende Sauerstofffluss (j_{O_2}) wird offensichtlich durch Membraneigenschaften wie Membrandicke (x), elektronische und ionische Leitfähigkeit (σ_e bzw. σ_i) bestimmt. Daneben

beeinflussen Temperatur und Partialdrücke (p_{O_2}) auf der Feed- (h) und der Permeat-Seite (l) die O_2 -Permeation. **[41,42]**

$$j_{O_2} = \frac{RT}{z_e^2 F^2 x} \cdot \int_{p_{O_2}(l)}^{p_{O_2}(h)} \frac{\sigma_e \cdot \sigma_{i(X^{z-}/z+)}}{\sigma_e + \sigma_{i(X^{z-}/z+)}} \cdot d \ln p_{O_2} \quad (1)$$

Die Triebkraft für den Trennprozess, das logarithmische O_2 -Partialdruckverhältnis, kann einerseits durch erhöhten O_2 -Partialdruck auf der Feed-Seite (Druckprozess) oder durch Erniedrigung des O_2 -Partialdrucks auf der Permeatseite erzeugt werden. Die letztere Absenkung kann wiederum durch Anlegen eines Vakuums, durch Spülen mit einem inerten (z.B. Argon, N_2) oder nicht mit O_2 reagierendem ($H_2O(g)$, CO_2) Sweep-Gas oder durch Nutzung einer O_2 -verbrauchenden Reaktion realisiert werden. Bei der Erzeugung von reinem O_2 wird vorzugsweise Überdruck oder Vakuum eingesetzt. Gegenüber dem Druckprozess können durch den Vakuum-Prozess höhere O_2 -Flüsse bei geringerem Energieverbrauch erreicht werden **[43]**.

Bei festen gegebenen Betriebsbedingungen und einem gegebenen Material kann eine Erhöhung der O_2 -Permeation vor allem durch eine Verringerung der Membrandicke und die damit verbundene Verkürzung von Diffusionswegen erfolgen. Oberhalb einer materialspezifischen kritischen Schichtdicke (ca. 1 bis 100 μm) wird die Permeation dabei durch Bulk-Diffusionsprozesse bestimmt (Wagner'sches Verhalten). Bei Erreichen bzw. Unterschreiten der kritischen Schichtdicke wird der O_2 -Transport zunehmend durch die Oberflächenaustauschreaktionen limitiert. Eine weitere Verringerung der Schichtdicke hat deshalb keine weitere Steigerung der O_2 -Permeation zur Folge. **[40,44,45]**

Um eine hinreichende mechanische Stabilität der dünnen Trennschichten bei unterschiedlichen Totaldrücken zu erreichen, werden diese üblicherweise auf einen porösen keramischen Träger aufgebracht **[36,42,46]**. Entsprechende Membranen werden als asymmetrische Membranen bezeichnet, da der Materialaufbau auf Feed- und Permeatseite unterschiedlich ist.

Bei der Herstellung poröser Keramiken und insbesondere bei porösen Membranen werden i.d.R. Mischungen aus groben und feinen Ausgangspulvern verwendet, um eine sogenannte Strukturporosität zu erzeugen. Die Poren werden dabei durch zwischen den Partikeln entstehende Hohlräume gebildet. Da dabei auch relativ grobe Pulver eingesetzt werden, resultieren nur relativ geringe Sinterschwindungen. Für die Ausbildung dichter oberflächlicher Trennschichten ist die geringe Schwindung des porösen Supports oder Trägers ungünstig, da für die Erzeugung porenfreier dichter Trennschichten feinteilige Pulver mit relativ großer Schwindung eingesetzt werden müssen. Durch die stark unterschiedlichen Sinterschwindungen kommt es in der Trennschicht zu Schwindungsrissen und Leckagen. Um trotzdem leckagearme asymmetrische MIEC-Membranen auf diesem Wege zu

erzeugen, sind i.d.R. mehrere Beschichtungs- und Sinterschritte erforderlich. Die Herstellung ist somit sehr arbeitsaufwändig und führt zu hohen Membrankosten.

Eine günstige Alternative ist der Einsatz von keramischen Versätzen, die mit Porenbildnern versetzt wurden. Dadurch können feinere Pulver mit engen Partikelgrößenverteilungen und hoher Sinterschwindung eingesetzt werden. Wird darüber hinaus die Sinterschwindung des Trägers an die der Trennschicht hinreichend angepasst, kann eine leakagearme asymmetrische MIEC-Membran in einem Sinterschritt erhalten werden. Die entsprechenden Porenbildner und weiteren Zusatzstoffe brennen bei diesem sogenannten Co-Firing aus und hinterlassen im Idealfall eine offenporige, gut gasdurchlässige Trägerstruktur. **[29,40]**

Die Kompatibilität von Schwindungs- bzw. Dehnungsverhaltens von Schicht und Träger ist als wesentliche Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit asymmetrischer MIEC-Membranen anzusehen. Unterschiede im Ausdehnungsverhalten führen stets zu mechanischen Spannungen, die zur Ausbildung von Spannungsrisen, einer verminderten Schichthaftung oder zu unzureichender Gasdichtigkeit der Trennschicht führen können. Solche unterschiedlichen Schwindungen können bereits während des Sinterprozesses auftreten, aber auch durch ein unterschiedliches Ausdehnungsverhalten der gesinterten Keramik während des Betriebs auftreten. Negativ wirkt sich dabei vor allem die von Temperatur und O_2 -Partialdruck abhängige chemische Dehnung der MIEC-Materialien aus, die eine spannungsarme Kombination mit anderen Materialien nahezu ausschließt. Deshalb werden die einzelnen Membrankomponenten, also poröser Träger und Trennschicht, meist aus denselben oder ähnlichen Materialien gefertigt. Dies macht den Einsatz des Co-Sinterns für die Herstellung asymmetrischer MIEC-Membranen noch vorteilhafter. **[29,36,40]**

Bisher entwickelte planare **[30,40,47,48]** oder tubulare **[29,42,49,50]** MIEC-Membranprototypen wurden zwar hinsichtlich der mechanischen Kenngrößen charakterisiert, bislang wurde jedoch die Herstellung nicht gezielt optimiert. Da Poren in keramischen Bauteilen einen typischen Ursprung für die Entstehung von Mikrorissen und Brüchen verkörpern **[50,51]**, sind für asymmetrische Membranen ein vermehrtes Auftreten von Fehlern und eine Beeinträchtigung der mechanischen Bruchfestigkeit unvermeidbar.

Die Porenstruktur des verwendeten Supports kann das Gastransportverhalten entscheidend beeinflussen, da der Strömungswiderstand der offenporigen Keramik die an der Trennschicht wirkende Triebkraft verringert. Vor allem für geringe Porendurchmesser kommt es zu einer merklichen Verminderung der Bewegungsfreiheit der Gasmoleküle, da die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße mit den Porenwänden steigt (Knudsen-Effekt). Der Gastransport wird also zunehmend durch Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Porenwänden (z.B. Oberflächendiffusion) limitiert. Sauerstoff kann zwar parallel zum Gasphasentransport auch durch Mischleitung im festen Material

transportiert werden, dieser Transportprozess ist jedoch im Normalfall wesentlich langsamer als der diffusive O_2 -Transport in der Gasphase. **[30,36,40]**

Steht der poröse Support z.B. in Kontakt mit Gasgemischen wie der Feed-Luft, so führt der Abtransport des permeierenden O_2 zu einer Anreicherung von N_2 in der Porenstruktur. Der feedseitig wirkende O_2 -Partialdruck sinkt dadurch, insbesondere in unmittelbarer Nachbarschaft zur gasdichten Trennschicht. Derartige Effekte werden häufig als Konzentrationspolarisation bezeichnet und führen zu Transportlimitierungen durch Polarisationswiderstände **[30,36,40]**. Sie äußern sich durch merkliche Abweichungen von einem Bulk-limitierten, Wagner'schen Transportverhalten **[30,52]**.

Die angestrebte hohe Porosität und gute Durchströmbarkeit sowie die hinreichende mechanische Festigkeit ergeben somit einen Zielkonflikt, der durch vielfältige Einflussgrößen und Parameter in komplexer Weise beeinflusst wird.

2.2 BSCF für die O₂-Produktion

Die Perowskitstruktur mit dem allgemeinen Formeltyp ABX₃ (A: Alkali-/ Erdalkali-Ionen, Ionen seltener Erdmetalle, Pb²⁺, Sn²⁺, Ag⁺, etc.; B: 3d-/4d-Ionen, Mg²⁺, Al³⁺, In³⁺, Ga³⁺, Sn⁴⁺, Si⁴⁺, etc.; X: O²⁻, F⁻) leitet sich ab vom Mineral Calciumtitanat (CaTiO₃), welches erstmals im 19. Jahrhundert beschrieben wurde. Die Perowskitstruktur ist gekennzeichnet durch eine kubisch dichteste Kugelpackung der Anionen gemeinsam mit den großen A-Kationen. In der am weitesten vom A-Kation (12-fach koordiniert) entfernten Oktaederlücke ist das kleinere B-Kation (6-fach koordiniert) eingebaut. Die BO_{6/2}-Oktaeder sind über die Oxidionen an den Oktaederecken miteinander verknüpft sind. [32,39,53-55]

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Kristallstruktur von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}.

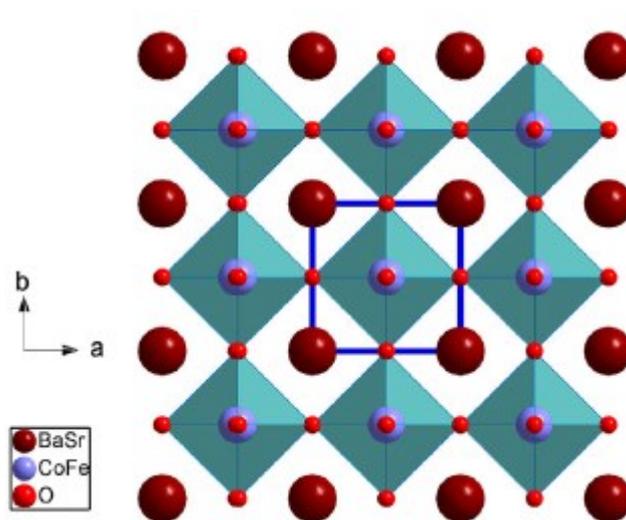


Abb. 1 Kristallstruktur von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF) [56].

Die Stabilität der Perovskit-Struktur kann über den Goldschmidt-Faktor (siehe Gl. 2) aus den Ionenradien der beteiligten A- bzw. B-Kationen (r_A bzw. r_B) und Anionen (r_X) abgeschätzt werden. Er nimmt für den Idealfall einer allseitigen Berührung der Elektronenhüllen der beteiligten Ionen den Wert $t_G = 1$ an. Die kubische Perovskit-Struktur ist etwa im Bereich von $t_G = 0,8 - 1$ stabil.

$$t_G = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2)$$

Bei kleineren Werten für t_G kommt es zur Verzerrung der kubischen Kristallsymmetrie, z.B. durch Verkippung der BO_{6/2}-Oktaeder oder durch Verschiebung des B-Ions aus dem Zentrum des Oktaeders (Jahn-Teller-Effekt). Trotz gleichbleibenden Formeltyps liegen dann Kristallphasen mit niedrigerer Symmetrie vor, die dem orthorhombischen oder tetragonalen Kristallsystem zuzuordnen sind. Bei

größeren t_G -Werten bzw. bei für die Oktaederlücken zu kleinen B-Kationen werden hexagonal dichtest gepackte AO_3 -Schichten eingebaut, deren Anteil mit steigendem t_G -Wert zunimmt. Obwohl es aus kristallographischer Sicht nicht korrekt ist, werden entsprechende Kristallphasen mit hexagonalen dicht gepackten Schichten in der AO_3 -Stapelfolge in der Literatur häufig als „hexagonale Perowskite“ bezeichnet.

Die strukturelle Vielfalt und Wandelbarkeit der Perowskite führt je nach chemischer Zusammensetzung und Phasenbestand zur Ausbildung einer Fülle von funktionellen Eigenschaften, z.B. zu Ferro-, Ferri-, Antiferro-Magnetismus, Piezo- und Pyroelektrizität, p-/n-Halbleitung, metallischer Leitfähigkeit, Hochtemperatur-Supraleitung, O^{2-}/H^+ -Ionenleitung, gemischter Leitfähigkeit oder katalytischer bzw. elektrokatalytischer und photochemischer Aktivität. Da diese speziellen Eigenschaften durch Variation der chemischen Zusammensetzung in weiten Grenzen variiert werden können, stehen synthetische Perowskite heute als Funktionskeramiken für viele verschiedene Anwendungen im Zentrum der Materialentwicklung. **[32,39,54,55]**

Im Zuge der Weiterentwicklung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC – Solid Oxid Fuel Cell) wurden ab Mitte der 1960er Jahre verstärkt Untersuchungen an hochleitfähigen ionenleitenden Perowskiten als Elektrolytmaterialien durchgeführt. Erste Untersuchungen bezüglich der Sauerstoff-Leitfähigkeit dieser Werkstoffklasse erfolgten zu Beginn der 1970er Jahre unter anderem an Titan- und Aluminium-basierten Perowskiten. **[39]** Da eine hohe Oxidionenleitfähigkeit direkt an eine hohe O-Vakanzkonzentration im Anionenteilgitter gekoppelt ist **[39,54]**, gerieten in den folgenden Jahren zunehmend Materialien wie $La(Co,Fe)O_3$ oder $SrCoO_{3-\delta}$ in den Fokus der Untersuchungen **[26,38,57]**. Da derartige Oxidionenleiter jedoch z. T. auch eine erhebliche Leitfähigkeit für elektronische Ladungsträger aufwiesen, waren sie für den Einsatz als reiner Festelektrolyt nicht geeignet. Sie dienten aufgrund ihrer Mischleitung und der resultierenden O_2 -Permeation jedoch bald als Kathodenmaterialien in der SOFC, da dadurch der Übertritt des Sauerstoffs zum Festelektrolyten entscheidend intensiviert werden konnte.

Die Nutzbarkeit als O_2 -permeable Membran wurde erstmals durch Teraoka et al. Ende der 1980er Jahre nachgewiesen **[38]**. Wesentliche Nachteile der zunächst entwickelten und präferierten Membranmaterialien waren neben der meist geringen O_2 -Permeabilität die unzureichende chemische und mechanische Stabilität. Insbesondere unter reduzierenden Bedingungen oder bei hohen Triebkräften der O_2 -Permeation kam es zum korrosiven Angriff, zur kinetischen Entmischung der Materialien bis hin zum völligen Phasenzerrfall. Erhöhte Korrosionsanfälligkeit sowie eine limitierte Phasenstabilität wurden vor allem bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und mittleren Temperaturen festgestellt. **[38,57,58]**

MIEC-Membranmaterialien zeigen darüber hinaus i.A. hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten, die im Verbund mit weiteren Materialien zu erheblichen mechanischen Spannungen führen. Hinzu

kommt die chemische Dehnung des Kristallgitters, die bei Änderung von Temperatur und O₂-Partialdruck ebenfalls mechanische Spannungen induziert und bei einem Wechsel der Betriebsbedingungen häufig ein mechanisches Versagen zur Folge hat. Als problematisch erweist sich die für Keramiken unerwartet starke Neigung zum Kriechen bzw. zur plastischen Verformung, die häufig eine nur sehr begrenzte Nutzungsdauer erwarten lässt. [38,57,58].

In den Jahren 2000 und 2001 konnte durch Versuche von Shao et al. gezeigt werden, dass eine teilweise Substitution von Strontium durch Barium in SCFO neben einer Erhöhung der Gitterkonstanten zu einer erheblichen Verbesserung der Phasenstabilität führt [26,59]. Zusätzlich wurden für das entwickelte Material Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF) die bis dato höchsten Sauerstoff-Permeationswerte gemessen [26,59], die auch bis heute nicht übertroffen wurden [49,60]. Als Ursache dafür ist vor allem die hohe O-Vakanzkonzentration im Kristallgitter bei Einsatzbedingungen anzusehen [65-67].

Eigenschaften und thermochemisches Verhalten des Werkstoffes BSCF wurden und werden von verschiedenen internationalen Forschergruppen bei unterschiedlichsten Einsatzbedingungen untersucht. Dabei stehen neben grundlegenden Materialkennwerten bei Standardbedingungen (Raumtemperatur, Luft-Atmosphäre) vor allem chemische Reaktionen in Membranreaktoren sowie die Permeation bei hohen Temperaturen und unter variierenden Druckverhältnissen und Gaszusammensetzungen im Vordergrund. Wie Tab. 1 zeigt, variieren die veröffentlichten anwendungsrelevanten Materialkennwerte aufgrund der Vielzahl angewandter Methoden in einem gewissen Bereich.

Tab. 1 Gitterkonstante, Sauerstoffstöchiometrie, theoretische Dichte und Schmelztemperatur von BSCF, ermittelt durch verschiedene Forschungsgruppen.

Eigenschaft	Kennwert für BSCF bei Normbedingungen (RT, Luft)
Gitterkonstante [Å]	3,980 [26]; 3,997 [61]; 3,975 [62]; 3,960 [63]; 3,973 [64]; 3,979 [65]
Sauerstoffstöchiometrie 3-δ	2,68 [64]; 2,52 [65]; 2,57 [66]; 2,54 [67]; 2,62 [68]
Theor. Dichte [g/cm ³]	5,81 [62]; 5,66 [64]; 5,57 [65]
Schmelztemperatur [°C]	1250 [69]; 1290 [70]

Wie bei allen Oxiden steigt auch bei BSCF die O-Vakanzkonzentration bzw. sinkt die O-Stöchiometrie mit steigender Temperatur [65-67,71]. Dieser Effekt ist allerdings wie bei den meisten MIEC-Materialien wesentlich stärker ausgeprägt als bei klassischen Mischoxiden, bei denen meist nur sehr geringe Abweichungen von der idealen O-Stöchiometrie auftreten. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck wird erwartungsgemäß ein Anstieg der Sauerstoffstöchiometrie beobachtet [65].

Die elektrische Leitfähigkeit des Materials nimmt bis ca. 450 °C zu [63], was vorzugsweise auf die Steigerung der Beweglichkeit der Ladungsträger mit der Temperatur zurückzuführen ist. Die nachfolgende Abnahme der Leitfähigkeit ist bevorzugt auf die einsetzende O₂-Abgabe zurückzuführen, durch die höherwertige B-Ionen reduziert werden. Diese sind somit als ursächlich für die elektronische Leitfähigkeit anzusehen. Demnach handelt es sich beim BSCF um einen p-Halbleiter, dessen elektronische Leitfähigkeit auf dem Transport von Defektelektronen beruht [63].

Bei der Herstellung von BSCF-Keramik wurden bisher Sintertemperaturen zwischen 800 und 1200 °C angewandt, die Heiz- bzw. Abkühlraten variierten von 0,5 - 10 K/min und die Haltezeiten bewegten sich zwischen 0 und 50 h. Die Sinterschwindung setzt vorwiegend im Bereich zwischen 800 und 1000 °C ein [72], wobei bei Temperaturen oberhalb von ca. 1000 °C ein starker Anstieg der Korngröße und eine Verbreiterung der Korngrößenverteilung mit zunehmender Haltezeit und Sintertemperatur beobachtet wird [62,72-74]. Der Einfluss der Korn- bzw. Porengröße auf das Permeationsverhalten von BSCF ist umstritten. Es wurde einerseits eine Zunahme der O₂-Permeation mit steigender Korngröße [62,75] oder sinkender Porosität [72] gefunden, andererseits wird keinerlei Einfluss von Korngröße oder Porosität auf den Sauerstofffluss [72-74] beobachtet.

Nach der Sinterung oberhalb von 1120 - 1130 °C werden teilweise Co-haltige Phasen an den Korngrenzen beobachtet. Diese werden meist als Phasen aus dem System BaO-CoO deklariert und sollen gegenüber BSCF niedrigere Schmelzpunkte aufweisen. Diese Phasenausscheidungen könnten natürlich ebenfalls durch Behinderung der Korngrenzendiffusion und die veränderte chemische Zusammensetzung der Bulkphase einen Einfluss auf die O₂-Permeation haben. Dieser Einfluss ist jedoch nicht abschließend geklärt. [72,73]

BSCF neigt zum reaktiven Zerfall der kubischen Kristallphase, wobei sogenannte hexagonale Perowskit-Phasen mit veränderter chemischer Zusammensetzung sowie weitere Kristallphasen gebildet werden. Dadurch kann es zu deutlichen Eigenschaftsänderungen des Werkstoffes kommen. Die Entstehung hexagonaler Phasen erfolgt z.B. bei längerer thermischer Behandlung bei Temperaturen unterhalb 850 °C bzw. oberhalb von 700 °C und wird mit zunehmender Wärmebehandlungsdauer sowie durch Erhöhung des O₂-Partialdrucks verstärkt. [50,65,70,76-78] Bei erhöhten Temperaturen (> 830 °C) ist die kubische BSCF-Phase in Luftatmosphäre und bis hin zu geringen Sauerstoffpartialdrücken von unter 10⁻⁵ bar stabil [62]. Der langsame reaktive Phasenzерfall kann durch Aufheizen des Phasengemischs auf 850 °C und mehr innerhalb weniger Stunden rückgängig gemacht werden [26].

Wie bereits erwähnt ist das Ausdehnungsverhalten der Mischleiter neben der üblichen thermischen Ausdehnung durch eine chemisch induzierte Gitterdehnung gekennzeichnet, die durch eine O₂-Freisetzung aus dem Feststoff verursacht wird. Sie führt zur Reduktion der Oxidationszahl der B-Kationen, da die Elektroneutralität des Systems gewährleistet werden muss. Die höhere Elektronenzahl in der Elektronenhülle der B-Kationen führt einerseits zu geringfügig höheren

Ionenradien. Andererseits kommt es bei Vorliegen einer O-Vakanz zwischen benachbarten B-Kationen zu einer zusätzlichen elektrostatischen Abstoßung, da das kompensierende Oxidion fehlt. Beide Effekte führen mit zunehmenden O-Defizit zu einer Aufweitung des Kristallgitters. Chemische Dehnungen und deren lokale Variation über die Membrandicke bestimmen maßgeblich die mechanischen Spannungszustände einer MIEC-Membran bei Hochtemperaturbetrieb und sind häufig als Hauptursache für das mechanische Versagen der Membranen im Einsatz anzusehen. Beim BSCF zeigt sich eine merkliche Sauerstofffreisetzung aus dem Material ab etwa 400 bis 500 °C. **[35,56,63,65]**

Bei hohen Temperaturen (> 800 °C) und mechanischer Belastung beginnt BSCF zu kriechen bzw. sich plastisch zu verformen. Die ablaufenden Vorgänge werden maßgeblich durch Diffusion der Ionen im Festkörper bestimmt. Die Kriechrate nimmt mit sinkender Temperatur bzw. Belastung, steigender Korngröße, steigendem Sauerstoffpartialdruck und zunehmenden Anteil hexagonaler Phasenanteile ab. **[69,77,79]**

BSCF reagiert in CO₂-reicher Atmosphäre bei Betriebstemperatur unter oberflächlicher Bildung von Erdalkal karbonaten. Dies führt bei Verwendung entsprechender Feed- oder Sweep-Gase zur Reduzierung des Sauerstoffflusses mit der Zeit. Der Effekt ist reversibel, die blockierende Wirkung der Karbonatschicht kann also durch Verringerung des CO₂-Gehaltes in der Gasphase wieder rückgängig gemacht werden. **[49,70,80]**

Die Erhöhung oder Erniedrigung bestimmter Elementgehalte im BSCF, die Substitution von A- oder B-Kationen oder das Beimischen anderer Pulver kann sich unterschiedlich auf das Verhalten während der Sinterung, die Phasenstabilität oder das Permeationsverhalten auswirken. So wurde z.B. mit zunehmendem Eisen-Gehalt eine Verringerung der Gitterkonstante, der elektrischen Leitfähigkeit und der Sauerstoffnichtstöchiometrie bei Raumtemperatur beobachtet. Daraus resultierte außerdem eine verringerte Sauerstoffpermeation. **[64]** Eine Verringerung der Korngröße (Kornwachstumshemmen) aufgrund von sich bildenden Mischphasen an den Korngrenzen und damit einhergehende erhöhte Biegefestigkeiten entsprechender Proben konnten durch das Beimischen geringer Anteile (bis zu 7 Vol.-%) ZrO₂ **[61,81]**, 1 mol-% MgO **[82]** oder bis zu 5 Vol. % NiO **[83,84]** erreicht werden.

2.3 Wesentliche Aspekte bei der Gefügeentwicklung von Keramiken beim Sintern

Die beim Sinterprozess im keramischen Bauteil erreichbare Dichte sowie die verbleibenden Anteile an offener und geschlossener Porosität werden maßgeblich durch die Morphologie der Ausgangspulver und die Homogenität des Grünkörpers bestimmt [33,86,88]. Erste Voraussetzung für die Ausbildung eines homogenen keramischen Gefüges mit geringer Versagenswahrscheinlichkeit ist deshalb stets eine optimierte Aufbereitung der Ausgangspulver. Fehler bei der Verarbeitung der Pulver oder bei der keramischen Formgebung müssen sicher ausgeschlossen werden, da sie zur Entstehung von Inhomogenitäten führen können, z.B. zur Bildung von Agglomeraten, zu lokalen Verunreinigungen oder zu einer ungleichmäßigen Verdichtung. Daraus resultierende lokale Änderungen des Sinterverhaltens können die mechanische Stabilität des gesinterten Bauteils erheblich beeinträchtigen.

Die Grundlage für das Sintern keramischer Körper ist der Materialtransport durch Diffusion, d.h. der zeitabhängige Massetransport von Teilchen bei erhöhten Temperaturen entlang eines Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradienten. Im Falle der Festphasensinterung tritt Diffusion vor allem innerhalb des Kristallgitters (Gitter-/ Volumendiffusion) und entlang von Versetzungen, Korngrenzen (Korngrenzen-diffusion) und Ober- bzw. Grenzflächen (Oberflächendiffusion) auf. Die Geschwindigkeit des Massetransports wird dabei durch die Steilheit des Konzentrationsgradienten und die Beweglichkeit der diffundierenden Teilchen bestimmt. Letztere hängt wiederum hauptsächlich von der Temperatur und der lokalen Vakanzkonzentration ab. Aufgrund des hohen Anteils an ionischen Bindungen dominiert in oxidkeramischen Werkstoffen die Diffusion von Ionen. In Abwesenheit äußerer elektrischer Felder muss beim Ionentransport auch lokal Elektroneutralität gewährleistet sein. Dementsprechend werden z.B. hochbewegliche Anionen durch langsame Kationen gebremst, während die langsameren Kationen hingegen etwas beschleunigt werden. [85-87]

Die Triebkraft für jeden Sinterprozess ist die angestrebte Verringerung der freien Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie E_S (siehe Gl. 3).

$$E_S = \frac{\gamma_{SV} \cdot 3V_M}{r} \quad (3)$$

Dieses Bestreben führt grundsätzlich zur Verringerung des molaren Volumens V_M (Verdichtung) und zur Verringerung von Krümmungen (Verringerung der spezifischen Grenzflächenenergie γ_{SV}) bzw. zur Erhöhung des Partikelradius r durch Kornwachstum. [32,33,86]

Die Höhe der Temperatur und anfängliche Unterschiede in der Krümmung bzw. Partikelgröße sind entscheidend für die ablaufenden Verdichtungs- und Vergrößerungsmechanismen. Mit sinkender

Ausgangspartikelgröße bzw. mit zunehmender Pulveroberfläche werden die verdichtenden Prozesse zu Beginn der Sinterung grundsätzlich gefördert, wobei die Triebkraft für die Verdichtung mit Fortschreiten des Sinterprozesses sinkt. Die hohe Defektkonzentration an den Korngrenzen trägt zum Kornwachstum während des Sinterns bei. Der resultierende Konzentrationsgradient verursacht eine Atom- bzw. Ionenbewegung von einer Seite der Korngrenze zur anderen und ermöglicht somit das Wachsen bzw. Schrumpfen der Körner bei hinreichenden Transportgeschwindigkeiten bzw. hohen Temperaturen. In Abhängigkeit von den Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Ausgangspulver kann dabei eine gleichmäßige Vergrößerung aller Körner oder ein verstärktes Wachstum größerer Körner auf Kosten kleinerer (Ostwald-Reifung) stattfinden. Die Tendenz der Körner zum Wachsen oder Schrumpfen wird dabei grundsätzlich durch die Krümmung der entsprechend beteiligten Oberflächen bzw. durch das chemische Potential von Atomen /Ionen und Leerstellen an gekrümmten Oberflächen bestimmt. Unterhalb einer konvex gekrümmten Oberfläche, d.h. bei positiver Krümmung, ist das chemische Potential für Atome bzw. die Änderung der freien Energie bei Einbau eines Atoms größer als unterhalb einer konkaven Oberfläche (negative Krümmung). Die Energieänderung bzw. das chemische Potential beim Ausbau eines Atoms (Einbau einer Leerstelle) unterhalb einer konvexen Oberfläche ist deshalb geringer als die Energieänderung beim Ausbau eines Atoms unterhalb einer konkaven Oberfläche. Daraus folgt, dass bei nebeneinanderliegenden konvex und konkav gekrümmten Oberflächen immer ein Atomfluss von konvex nach konkav bzw. ein Leerstellenfluss von konkav nach konvex erfolgt, um die Gesamtkrümmung der Oberfläche zu verringern. [32,86] Dies ist in **Abb. 2** schematisch verdeutlicht.

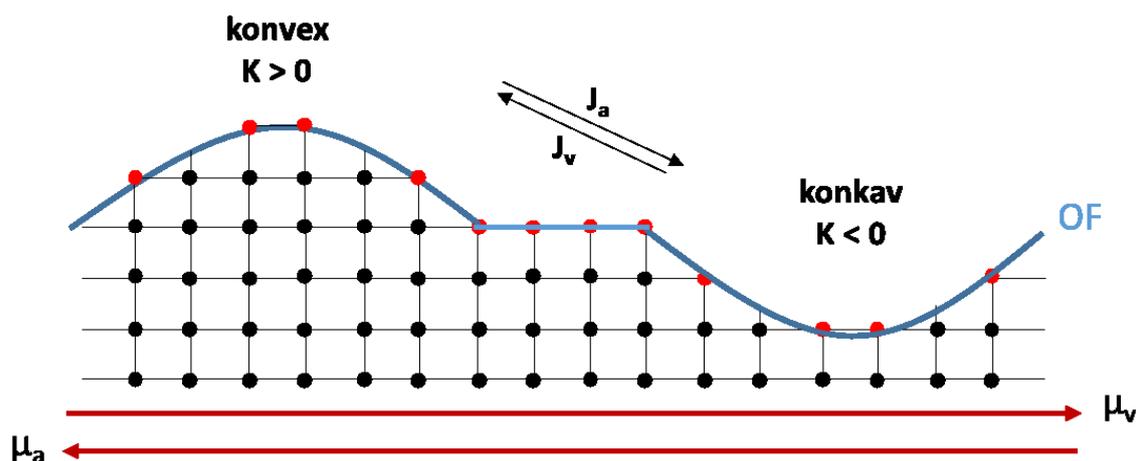


Abb. 2 Schematische Darstellung von Atomfluss (J_a) und Vakanzfluss (J_v) an Oberflächen (OF) mit konvexer bzw. konkaver Krümmung (K) bei Anwesenheit eines Gradienten im chemischen Potential der Atome (μ_a) und Vakanz (μ_v), nach Informationen aus [H].

Für benachbarte Körner gilt demnach, dass ein Materialfluss von Körnern mit konvex gekrümmten Oberflächen zu Körnern mit konkav gekrümmten Oberflächen stattfindet, was ebenso als Bewegung

der Korngrenze in Richtung des nächsten Krümmungszentrums angesehen werden kann. Demnach spielen in diesem Zusammenhang Parameter wie Geschwindigkeit und Mobilität der Korngrenzen oder Orientierung der einzelnen Körner eine wesentliche Rolle. Sie werden maßgeblich durch Faktoren wie Ausscheidungen, Fremdphasen oder Poren entlang der Korngrenzen oder in deren Umgebung bestimmt. **[32,86,88,89]**

Diese Tatsache kann genutzt werden, um das Kornwachstum keramischer Bauteile und mit der Korngröße in Verbindung stehende Eigenschaften zu beeinflussen. So kann ein gezieltes Einbringen von Einschlüssen bzw. Fremdstoffen durch Erhöhung der nötigen Energie für die Bewegung der Korngrenze eine Behinderung der Korngrenzenbewegung und somit auch eine Behinderung des Kornwachstums bewirken. Die dabei ablaufenden Mechanismen können je nach Art und Löslichkeit der vorhandenen Einschlüsse variieren. So können in der Matrix unlösliche Fremdphasenpartikel auf bzw. in der Umgebung der Korngrenzen zu einer gehemmten Diffusion entlang der Korngrenzen führen, wodurch die Korngrenzenbewegung und somit auch das Kornwachstum gehemmt bzw. gestoppt wird (Korngrenzen-Pinning). Im Volumen befindliche Fremdphasenpartikel können aufgrund von abweichenden Partikelgrößen und Ladungen (Valenzen) Spannungen erzeugen bzw. zu einem Spannungsungleichgewicht im Bereich der Korngrenze führen, wodurch eine Bremswirkung auf die Korngrenzen ausgeübt wird (Solute-Drag). **[32,86]**

Große Poren, die beispielsweise durch größere Unterschiede zwischen den einzelnen Partikelgrößen im Ausgangspulver oder durch das Ausbrennen organischer Porenbildner entstehen können, neigen bedingt durch die Länge der entstehenden Transportpfade von einem zum anderen Ende der Pore von Anfang an eher zum Wachsen als zum Schrumpfen. Das Wachstum größerer Poren erfolgt dabei, ähnlich wie beim Kornwachstum, auf Kosten kleinerer Poren. Es wird durch Unterschiede in den Krümmungen der Porenoberflächen und daraus resultierende Dampfdruckgradienten ausgelöst. Entsprechend große Poren können einerseits als Rissursprung in keramischen Bauteilen wirken, andererseits die Entstehung eines durchlässigen Porennetzwerks (offene Porosität) für poröse Keramiken begünstigen. **[32,86,88,89]**

Da den keramischen Ausgangspulvern oftmals Wasser oder organische Additive (teilweise bis zu 50 Vol.-%) beigemischt werden, um optimale Misch- und Mahlergebnisse zu erzielen und den Formgebungsprozess zu unterstützen, spielt die Entfernung dieser Bestandteile während des Sinterprozesses (Entbinderung) eine wesentliche Rolle für die Qualität des fertigen Erzeugnisses. Grundsätzlich wird ein rückstandsloses Entfernen der Additive ohne unerwünschte Nebenprodukte (z.B. Ruß) und ohne Zerstörung des Bauteils angestrebt. Die Entbinderung erfolgt deshalb im Allgemeinen sehr langsam, meist durch thermische Behandlung bei Temperaturen weit unterhalb der eigentlichen Sintertemperatur. Sie stellt einen der wahrscheinlichsten Prozesse für die Entstehung makroskopischer Defekte und Risse dar. Der Ablauf der Entbinderung ist stark von den Verdampfungs-

bzw. Zersetzungstemperaturen der jeweiligen zu entfernenden Stoffe und von deren Zersetzungsverhalten abhängig. Auch die Größe des Bauteils bestimmt die Dauer der Entbinderungsphase maßgeblich mit.

Je nach Art und Menge der verschiedenen Zusatzstoffe kommen darum oft mehrstufige Entbinderungsprozeduren zum Einsatz. Dabei müssen die jeweiligen Temperaturen ausreichend lange aufrechterhalten werden, um verbleibende Rückstände oder Schädigungen möglichst zu vermeiden.

Eine nicht sorgsam angepasste Entbinderung kann zur unvollständigen Entfernung der Additive führen und somit zur Entstehung von unerwünschten Gas- oder Flüssigphasen während der eigentlichen Sinterung führen. In Poren eingeschlossene Gase oder an den Korngrenzen entstandene Glas- bzw. Kohlenstoffphasen können Produkteigenschaften, wie die mechanische Festigkeit in hohem Maße negativ beeinflussen.

Bei höheren Additivgehalten, wie sie bei Formgebungsverfahren wie der Extrusion auftreten, kann die thermische Zersetzung der Additive stark exotherm verlaufen und sich außerdem selbstständig beschleunigen. Dem muss u.U. durch die Anpassung der Gasatmosphäre entgegengewirkt werden. Eine nicht sorgfältig genug durchgeführte Entbinderung kann beispielsweise zur Entstehung von Entbinderungsrisen oder zur Veränderung der chemischen Materialzusammensetzung und zur Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität führen. **[32,85]**

2.4 Keramische Formgebung durch Extrusion

Basis der ältesten keramischen Formgebungsverfahren war die Eigenschaft keramischer Versätze, unter Einwirkung externer Scherkräfte oberhalb einer minimalen Scherspannung fließfähig zu werden und nach Entlastung die entsprechende Form beizubehalten. Diese plastische Verformbarkeit wird heutzutage sowohl bei der Verarbeitung tonhaltiger Massen als auch beim Schlickergießen, beim Nasspressen und bei der Extrusion genutzt.

Der Ursprung der Extrusion kann bis zum Beginn des 17. Jahrhunderts zurückverfolgt werden, als in England ein handbetriebener Kolbenextruder für die Ziegelherstellung entwickelt wurde. Die weitere Entwicklung der Extrusion wurde vor allem im 19. Jahrhundert in England, Frankreich und Russland für die automatisierte Ziegel- und Rohrherstellung vorangetrieben. Wichtige Meilensteine waren dabei die Entwicklung des ersten Schrauben- oder Schneckenextruders (1833) in England, die Erfindung des vertikal arbeitenden (1855) und horizontal arbeitenden Extruders (1865) in Deutschland sowie die Entwicklung der Vakuumextrusion zu Beginn des 20. Jahrhunderts in den USA.

Grundsätzlich kann zwischen steif-plastischer und thermo-plastischer Extrusion unterschieden werden. Bei der letzteren Methode wird ein keramischer Feedstock aus keramischem Material und thermoplastischen, organischen Additiven unter Erwärmung plastifiziert und verformt. Im Anschluss erstarrt die Masse durch Unterschreitung der Erweichungstemperatur des Additivs in der gewünschten Form. Bei der steif-plastischen Extrusion wird der Versatz hingegen durch Zugabe größerer Wassermengen (bis 22 Ma.-%) und organischer Zusatzstoffe plastifiziert. Eine weitere Unterteilung der steif-plastischen Extrusion in weiche und steife Extrusion kann anhand des angewandten Drucks erfolgen.

Vor der eigentlichen Extrusion müssen die Ausgangspulver sowie feste und flüssige Additive miteinander homogen vermischt werden. Dies erfolgt in einem Knetprozess, bei dem die Masse normalerweise hohen Scherbelastungen ausgesetzt wird. Dies ist erforderlich, um eine optimale Homogenisierung der Mischung durch Zerbrechen von Agglomeraten, Zerstören interpartikulärer Bindungen und eine gründliche Durchmischung aller Bestandteile zu gewährleisten. Weiterhin wird durch diesen Prozess die Bruchanfälligkeit der Masse während der Extrusion bzw. die des Werkstücks nach der Extrusion stark gesenkt. Das Kneten stellt deshalb einen der wichtigsten Schritte auf dem Weg zur Herstellung eines extrudierten Bauteils dar.

Im Extruder erfolgt i.d.R. eine Entgasung des keramischen Versatzes zur Entfernung eingeschlossener Gase, indem der Druck abgesenkt bzw. ein Vakuum angelegt wird. Die Vakuumentgasung ist häufig unumgänglich, um hinreichend hohe Gründichten zu erreichen und die Bruchanfälligkeit der Extrudate weiter zu minimieren. [88,90]

Während der Extrusion sorgt eine rotierende Förderschnecke für die Verdichtung der Masse und den Transport in Richtung Mundstück bzw. Düse. Durch Auspressen des Materials durch diese je nach den geometrischen Anforderungen geformte Öffnung entsteht ein Werkstück mit entsprechendem Querschnitt. Anschließend erfolgen die Trocknung der hergestellten Extrudate und die Sinterung zur Fertigstellung der keramischen Bauteile. Bei der Schraubenextrusion wirken dabei sowohl Zug- als auch Druckspannungen auf das Material. Dem Materialfluss in Extrusionsrichtung wirken aufgrund der Fließbedingungen Rückflüsse in den Lücken zwischen Schnecke und Rohrwandung bzw. im Schneckenkanal entgegen. Das Fließverhalten der Masse wird außer durch die Schneckengeometrie maßgeblich durch die Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke beeinflusst. Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit führt dabei zu höheren Fließraten, aber auch zu höheren Drücken und zur Verstärkung der Reibung. Deshalb korreliert dieser Parameter stark mit dem Wassergehalt der Masse. Beim Auspressen durch die Düsenöffnung wird das Material einem Staudruck ausgesetzt, da vor der Düse eine Materialanhäufung auftritt. Die bei der Extrusion keramischer Materialien auftretende Scherspannung wird stark durch die Geschwindigkeit der fließenden Masse bzw. durch die Scherrate beeinflusst. **[88,90]**

Inhomogenitäten in der Masse, z.B. Konzentrationsunterschiede der Additive, lokale Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen oder eingeschlossene Gase können zu Schwankungen des Extrusionsdrucks führen. In der Folge kann es zu einem stark variierenden Fließverhalten und zu Schwankungen der Werkstückdimensionen kommen.

Grundsätzlich nehmen beispielsweise die Reibungskräfte mit abnehmenden Wassergehalt in der Masse zu. Deshalb ist eine gewisse Mindestmenge an Wasser nötig, um die auf das Material wirkenden Kräfte gleichmäßig auf die gesamte Masse zu übertragen und in gewissen Grenzen auszugleichen. Bei zu hoher Reibung können sich sonst Kratzer bzw. Furchen quer zur Extrusionsrichtung an der Oberfläche des Werkstücks ausbilden. Höhere Wassergehalte rufen andererseits niedrigere Dichten bzw. Festigkeiten hervor. Deshalb muss ein Kompromiss zwischen beigefügter Wassermenge und zu erwartenden Reibungskräfte eingehalten werden.

Grundsätzlich ermöglicht ein sinkender Materialdruck durch steigende Wassergehalte höhere Extrusionsraten und niedrigere Extrusionsdrücke, während ein sinkender Wassergehalt und damit steigender Materialdruck auch einen Anstieg des Extrusionsdrucks bedingt. Ein Mindestextrusionsdruck ist jedoch erforderlich, da geringe Extrusionsdrücke zu einer sinkenden Dichte des Extrudats und zu einer steigenden Entformungsneigung beim Austritt aus der Düse führen. Somit ist auch der maximale Gehalt an Wasser begrenzt. **[90]**

Wasser stellt für die steifplastische Extrusion keramischer Materialien eines der wesentlichen Additive dar, da der bei der Extrusion durch Reibung und Scherung entstehende Druck maßgeblich über die Flüssigphase aufgenommen und ausgeglichen wird. Bei den wirkenden Kräften weisen die

Wassermoleküle eine erhöhte Beweglichkeit auf. Dies bewirkt bei Abwesenheit anderer Additive einen bevorzugten Transport der Flüssigphase in Richtung des Druckgradienten hin zu vorhandenen Poren oder Hohlräumen. Dabei kann es lokal zum Austrocknen der Masse kommen, wodurch unter Einwirkung der Scherkräfte und Drücke lokal mechanische Spannungen und Temperaturunterschiede im keramischen Versatz entstehen können. Das lokale Austrocknen der Masse wird dadurch u.U. verstärkt. Aus diesem Grund werden zusätzlich H₂O-affine Stoffe hinzugemischt, die die Beweglichkeit der flüssigen Phase durch Erhöhung des Fließwiderstandes hemmen, den Dampfdruck erniedrigen und somit ein zu schnelles Austrocknen der Masse verhindern. **[90]**

Für technische Keramiken werden als Bindemittel bzw. Binder Stoffe auf Polymer- bzw. Stärke-Basis (z.B. Cellulose-Derivate, Polyvinylalkohol - PVA) eingesetzt, die zur Erhöhung der Bindungsstärke zwischen den keramischen Pulverpartikeln dienen und außerdem eine plastische Verformbarkeit ermöglichen. Ihr Wirkprinzip beruht auf der Anbindung von oberflächenaktiven Carboxyl- (-COOH) und Hydroxyl-Gruppen (-OH) der Binder an die Partikeloberfläche, wobei meist Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die verwendeten Binder bestimmen maßgeblich das Fließverhalten der Masse beim Extrudieren und die mechanische Stabilität der Extrudate (Grünfestigkeit).

Für die Gewährleistung der Produkteigenschaften ist bei technischen Keramiken meist eine rückstandslose Entfernung der eingesetzten Binder erforderlich. Bei der steifplastischen Extrusion ist dies meist unkritisch, da die eingesetzten Polymere durch thermische Zersetzung häufig bereits deutlich unterhalb der üblichen Sintertemperaturen entfernt werden. Polymer-basierte Stoffe sind deshalb gut als Binder geeignet. **[32,90]**

Als weitere Additive kommen Gleitmittel und Benetzungsmittel auf Basis von Polymeren (z.B. Polyethylenglycol – PEG) oder Fettsäuren zum Einsatz. Sie sollen durch Bildung einer Gleitschicht zwischen Versatz und Rohr- oder Schneckenwandung und durch Einhüllung der einzelnen Partikel die Gleiteigenschaften der Masse verbessern und die Reibung verringern. Dies ist erforderlich, da durch die Relativbewegung zwischen Masse und Rohr- bzw. Schneckenwandungen unterschiedlich gleitfähige Versatzbereiche oder Gleitschichten entstehen können. In der Folge können gröbere Bestandteile der Masse ins Innere gedrückt und feine bzw. flüssige Bestandteile in den Grenzschichten konzentriert und parallel zur den entsprechenden Grenzflächen ausgerichtet werden. Die so entstehenden kompakten Oberflächenschichten besitzen nach dem Trocken/ Sintern eine verringerte Bindung zum Rest des Körpers.

Bei der Extrusion von Hohlkörpern (z.B. Rohre) besteht das Mundstück aus Hülse und Kern oder Dorn. Konstruktionsbedingt ist der Kern über Stege mit der Hülse verbunden, so dass die Masse beim Durchfließen des Mundstücks an diesen Stellen geteilt wird. Bei zu geringem Abstand dieser Stege zur Austrittsöffnung der Düse oder bei zu geringem Extrusionsdruck kann dies zur Entstehung von

Nahtstellen führen, an denen die Masse nicht wieder vollständig zusammengefügt wurde. Dieser Fehler äußert sich durch Bereiche geringerer Festigkeit oder durch parallel zur Extrusionsrichtung verlaufende Risse im hergestellten Bauteil. [90]

Bei der Herstellung poröser Komponenten können Mischungen aus Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße eingesetzt werden, um eine sogenannte Strukturporosität zu erzeugen. Alternativ werden dem Versatz sogenannte Porenbildner beigemischt. Bei der Fertigung von Membransupporten für asymmetrische Membranen kommen dabei unter anderem Stoffe, wie Reis- [91], Tapioca- [92] oder Maisstärke [91,93] sowie Aktivkohle [93,94], Ruß [92], Graphit [95] oder Polymethylmethacrylat [34,77] zum Einsatz. Trägerporositäten von 30 - 40 Vol.-% und Porengrößen im Bereich zwischen 1 und 15 µm werden dabei meist bevorzugt [29,91-96]. Für konventionelle keramische Membranen wurde der Einfluss verschiedener Anteile unterschiedlicher Porenbildner und weiterer organischer Additive auf die anwendungsrelevanten Eigenschaften bereits von verschiedenen Gruppen untersucht [92,95,96]. Für asymmetrische, extrudierte BSCF-Membranen stand die Variation von Porenbildnern und ihres Anteils bisher nicht im Fokus der Entwicklung.

3 Gefügeentwicklung von BSCF-Keramik

3.1 Präparation und Eigenschaften der Ausgangspulver

Für die Untersuchung des Einflusses der Pulvereigenschaften auf die Entwicklung des keramischen Gefüges mussten zunächst BSCF-Pulver mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Zur Variation der Pulvermorphologie durch Mahlversuche wurden zwei kommerzielle BSCF-Pulver, P_A (Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich) und P_B (H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland), verwendet. **Tab. 2** fasst ihre wesentlichen pulvermorphologischen Eigenschaften zusammen.

Tab. 2 Partikelgrößenkennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie spezifische Pulveroberflächen (S_m) und Schüttdichten ($\rho_{Schütt}$) für die kommerziellen Ausgangspulver (P_A und P_B).

Pulver	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	S_m [m^2/g]	$\rho_{Schütt}$ [g/cm^3]
P _A	1,09	2,92	5,34	1,54	1,00
P _B	14,32	27,05	44,13	0,11	2,17

Die Mahlversuche wurden in einer Planetenkugelmühle (*pulverisette 5*) von Fritsch durchgeführt. Sie bestand aus einer rotierenden Scheibe („Sonnenrad“) mit darauf befestigten, gegenläufig rotierenden Mahlbechern („Planeten“) aus YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid). Da das Erreichen optimaler Zerkleinerungsgrade allgemein durch das Einbringen von freibeweglichen Mahlkörpern aus harten und abriebfesten Materialien gefördert wird [97], kamen zusätzlich Mahlkugeln aus YSZ zum Einsatz. Planetenkugelmühlen ermöglichen grundsätzlich das Einbringen hoher Zerkleinerungsenergien, da die Mahlkugeln hohe Beschleunigungen erreichen [98].

Da durch Nassmahlung prinzipiell engere Korngrößenverteilungen erreicht werden können und lokale Energiespitzen vermieden werden, wurden Ethanol und Aceton als Suspensionsmittel eingesetzt. Gleichzeitig sollte dadurch die mit zunehmender Pulverfeinheit steigende Neigung zur Agglomeration [34] verringert werden. Da Mahlbarkeit und erreichbare Feinheit des Mahlguts maßgeblich durch die mit sinkender Partikelgröße steigende Festigkeit der einzelnen Pulverpartikel bestimmt werden [97], wurden zunächst Vorversuche bei variierender Mahldauer und -intensität durchgeführt. Der grundlegende Ablauf und die verwendeten Mischungsverhältnisse und Mahlparameter sind in Anhang A1 beschrieben.

Die Charakterisierung der Pulvereigenschaften erfolgte für alle Pulver durch Laserbeugungs- und BET-Analysen sowie Schüttdichtemessungen. Vorgehensweise und Methoden sind in Anhang A4 näher erläutert. Aus den entsprechenden Summenverteilungen der Partikelgröße wurden klassische Partikelkenngrößen wie d_{50} oder d_{90} (Partikelgrößen, unterhalb derer sich 50 % bzw. 90 % aller enthaltenen Partikel bewegen) abgeleitet. Ein Verteilungsbreitenfaktor (b) wurde als mittlerer

Quotient aus d_{50} und d_{10} bzw. d_{90} und d_{50} definiert und nach Gleichung 4 ermittelt.

$$b = \frac{d_{50}^2 + d_{90} \cdot d_{10}}{2 \cdot d_{10} \cdot d_{50}} \quad (4)$$

Weiterhin wurde auf Basis der spezifischen Pulveroberflächen ein mittlerer Äquivalentdurchmesser unter Annahme kugelförmiger Partikel mit durchschnittlich gleicher Größe bestimmt. Die dafür verwendete Gleichung 5 stellt einen simplen mathematischen Zusammenhang zwischen theoretischer Materialdichte ($\rho_{theor.}$), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Partikeldurchmesser (d_m) dar [88].

$$S_m = \frac{6}{\rho_{theor.} \cdot d_m} \quad (5)$$

Entsprechend der Daten aus [65] wurde mit einer theoretischen Dichte des BSCF von $5,57 \text{ g/cm}^3$ gerechnet. Wie in **Abb. 3** ersichtlich, war ein deutlicher Einfluss der Ausgangspartikelgröße auf die Mahlbarkeit von P_A und P_B festzustellen.

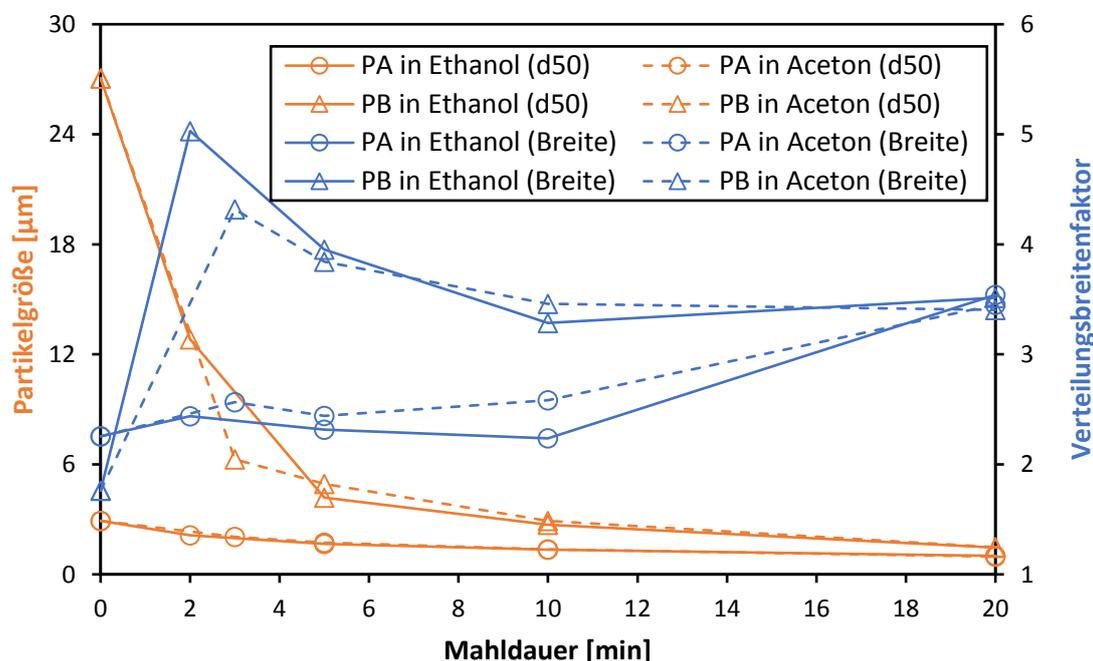


Abb. 3 Partikelgröße (d_{50}) und Breite der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der angewandten Mahldauer und des eingesetzten Suspensionsmittels für die kommerziellen Ausgangspulver P_A und P_B .

So wurde nach einer Mahldauer von 20 min beim gröberen P_B eine Reduzierung der Partikelgröße (d_{50}) um ca. 94 % festgestellt, während für das feinere P_A bei gleicher Mahldauer nur eine Verringerung der

Partikelgrößen um ca. 67 % erreicht wurde. Die Verteilungsbreite stieg für P_B bei geringer Mahldauer stark an und sank dann kontinuierlich mit Erhöhung der Mahldauer. Demgegenüber war für P_A bei kleineren Mahldauern eine geringfügig und bei größeren Mahldauern stark zunehmende Breite der Verteilung zu beobachten. Die stärker zunehmende Verteilungsbreite deutete auf die Bildung von Agglomeraten hin. Ein nennenswerter Einfluss des Suspensionsmittels (Ethanol, Aceton) auf Partikelgröße und Verteilungsbreite konnte nicht festgestellt werden.

Auf Basis der Resultate der Mahlversuche wurden 9 BSCF-Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Verteilungsbreiten für die nachfolgenden Versuche hergestellt. Dabei wurde wie zuvor sowohl Ethanol als auch Aceton als Suspensionsmittel verwendet. Die Mahlparameter wurden so gewählt, dass Pulver mit möglichst verschiedenen Partikelgrößen (fein, mittel, grob) und Verteilungsbreiten entstanden. **Tab. 3** fasst die verwendeten Ausgangspulver und die durch Analysen und theoretische Berechnungen ermittelten Parameter für die 9 erzeugten Pulver zusammen.

Tab. 3 Partikelgröße (d_{50}), Breite der Partikelgrößenverteilung, mittlere Partikelgröße (d_m), spezifische Pulveroberfläche (S_m) und Schüttdichte ($\rho_{\text{Schütt}}$) für die auf Basis der in den Mahlversuchen entstandenen Testpulver (Beschreibung siehe Anhang A1) hergestellten Versuchspulver P1 - P9.

	Ausgangspulver	d_{50} [μm] (Messung/ Gl. 6)	Verteilungs- breite (Gl. 4)	d_m [μm] (Gl. 5)	S_m [m^2/g]	$\rho_{\text{Schütt}}$ [g/cm^3]
P1	Test10	1,18	3,05	0,10	10,50	1,42
P2	Test14	1,13	2,94	0,16	6,94	1,36
P3	P_A	2,86	2,10	0,77	1,39	1,08
P4	Test3	2,71	3,28	0,64	1,67	1,61
P5	Test7, Test16 (3:1)	2,82/ 2,46	3,11	0,53	2,03	1,54
P6	Test5, Test16 (3:1)	3,71/ 3,36	3,30	0,73	1,48	1,56
P7	Test1	5,59	3,26	0,96	0,12	1,91
P8	Test15	6,28	4,32	2,15	0,50	1,98
P9	Test11	13,35	4,14	2,09	0,51	2,14

Die Erzeugung der jeweils benötigten Pulvermengen für die nachfolgenden Versuche erfolgte in mehreren Durchgängen, da das Mahlvolumen limitiert war. Die einzelnen Teilmengen wurden im Anschluss sorgfältig vermischt, um die Erzeugung homogener Pulverchargen zu gewährleisten.

Einige der Pulver wurden aus zwei Ausgangspulvern mit verschiedenen Partikelgrößenverteilungen in bestimmten Volumenverhältnissen hergestellt, um spezielle Partikelgrößenverteilungen zu erzeugen. Die vorherige Abschätzung der resultierenden Partikelgrößen bzw. -verteilungen erfolgte anhand der Partikelgrößenverteilungen und Mischungsverhältnisse der verwendeten Ausgangspulver nach

Gleichung 6. Die auf das Gesamtvolumen des gemischten Pulvers (C) bezogene Volumenfraktion eines bestimmten Partikelgrößenintervalls ($x-x_i$) wurde aus den jeweiligen Volumenfraktionen der beiden Ausgangspulver (A und B) für ein bestimmtes Mischungs- bzw. Volumenverhältnis ($n : m$) errechnet.

$$\frac{V_{(x-x_i),C}}{V_{Ges,C}} = \frac{1}{(n+m)} \cdot \left(n \cdot \frac{V_{(x-x_i),A}}{V_{Ges,A}} + m \cdot \frac{V_{(x-x_i),B}}{V_{Ges,B}} \right) \quad (6)$$

Abb. 4 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der erzeugten Pulver.

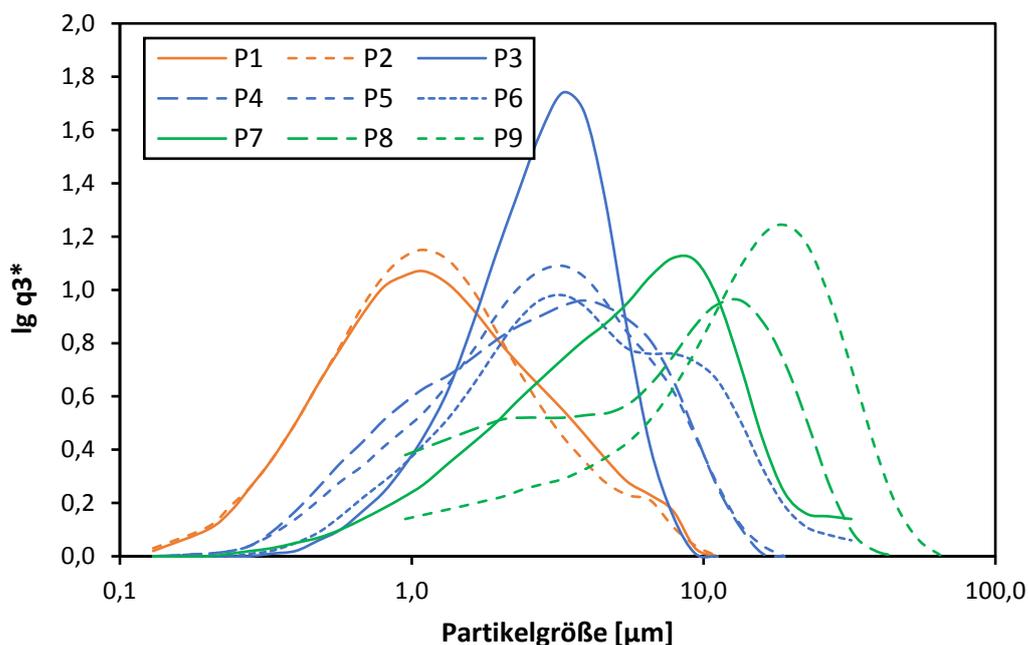


Abb. 4 Logarithmierte Verteilungsdichten (q_3^*) der Partikelgrößen für die hergestellten feinen (P1, P2), mittelfeinen (P3 - P6) und groben Versuchspulver P7 - P9.

Die Pulver P1 und P2 waren durch relativ hohe Feinheit und enge Partikelgrößenverteilung bei großer spezifischer Oberfläche gekennzeichnet. P7, P8 und P9 repräsentieren relativ grobe Pulver mit breiter Partikelgrößenverteilung und geringer spezifischer Oberfläche. Die Eigenschaften der Pulver P3 - P6 bewegten sich weitestgehend im mittleren Bereich zwischen denen der feinen und groben Pulver. Einzig die besonders enge Verteilungsbreite von P3 bzw. P_A stellte hier eine Ausnahme dar.

Weiterhin erfolgte eine optische Bewertung der Pulver mithilfe von rastermikroskopischen Aufnahmen. Eine detaillierte Erläuterung der angewandten Präparationsschritte und Parameter findet sich in Anhang A5.

Die in **Abb. 5** abgebildeten feineren Pulver P1 und P2 wiesen eine relativ inhomogene Struktur mit einem hohen Feinanteil, aber teilweise sehr groben Agglomeraten auf. Die Partikelgrößenverteilung

bei den übrigen Pulvern war hingegen als deutlich gleichmäßiger einzuschätzen.

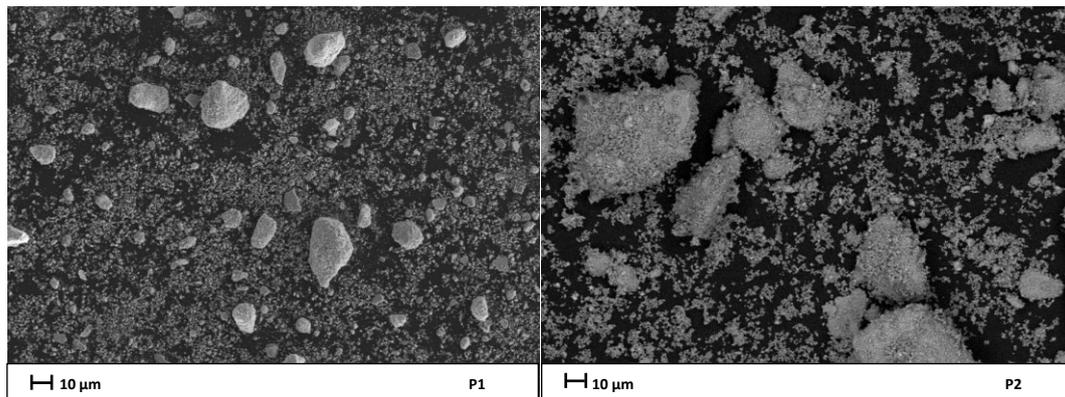


Abb. 5 REM-Aufnahmen der feinen Versuchspulver P1 und P2, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

Das in **Abb. 6** gezeigte, unveränderte P3 wies eine besonders homogene Struktur mit sehr gleichförmigen Partikeln auf, während bei den ebenfalls in **Abb. 6** gezeigten Pulvern P4 - P6 eine Art Netzwerkstruktur mit vereinzelt Agglomeraten zu beobachten war.

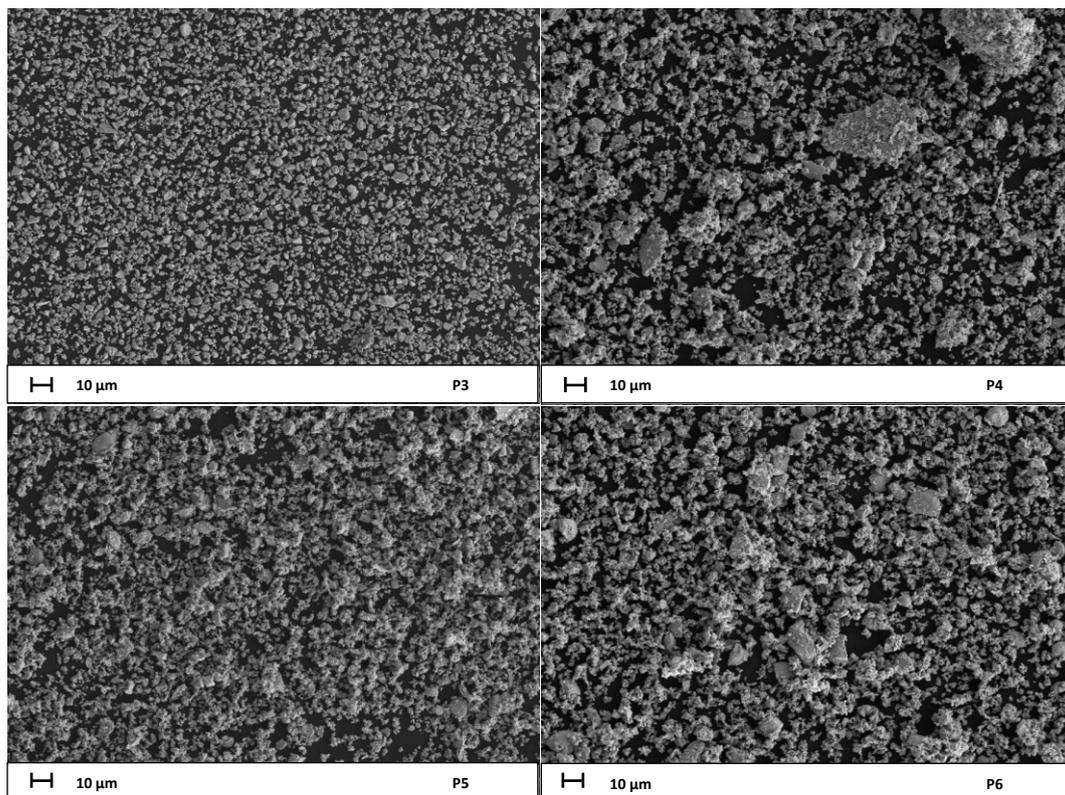


Abb. 6 REM-Aufnahmen der mittelfeinen Versuchspulver P3 - P6, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

In **Abb. 7** sind die Pulver P7 - P9 abgebildet, die einen deutlich geringeren Zerkleinerungsgrad

aufwiesen. Dadurch war auch eine größere Variation der Partikelformen zu beobachten. Größe und Form der Agglomerate bei den feineren Pulvern P1 und P2 ähnelte den Größen und Formen der größeren Partikel des Pulvers P9.

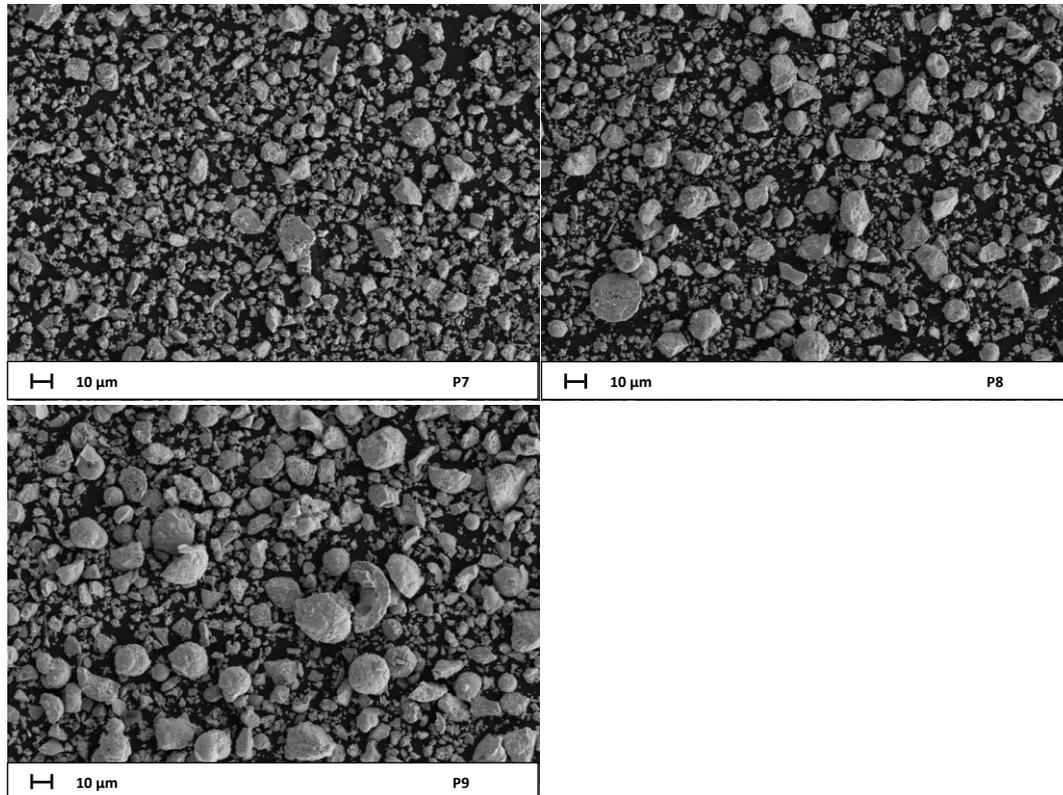


Abb. 7 REM-Aufnahmen der groben Versuchspulver P7 - P9, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

3.2 Herstellung und Charakterisierung tablettenförmiger Proben

Die Herstellung der tablettenförmigen Proben für die Untersuchung der Gefügeausbildung in Abhängigkeit von Präparations- und Sinterbedingungen erfolgte in drei Gruppen. Eine Probengruppe (T1) bestand aus Presslingen, für deren Herstellung jedes der 9 vorbereiteten BSCF-Pulver eingesetzt wurde. Diese Versuchsgruppe diente dazu, den Einfluss der Pulvereigenschaften auf das keramische Gefüge zu charakterisieren. Für eine weitere Versuchsgruppe (T2) wurde je ein Pulver aus jeder Pulverkategorie (fein, mittel, grob) eingesetzt. Dabei wurden Sintertemperatur und Haltezeit variiert, um den Einfluss der Sinterbedingungen in Kombination mit unterschiedlichen Pulvereigenschaften zu untersuchen. In einer dritten Gruppe (T3) sollte der Einfluss von anorganischen Zusätzen auf das Kornwachstum charakterisiert werden. Dazu wurde das Pulver P3 mit unterschiedlichen Mengen verschiedener keramischer Oxide vermischt. **Tab. 4** gibt eine Übersicht über die Versuchsgruppen.

Tab. 4 Eingesetzte Versuchspulver, Probenanzahl und übergeordnetes Untersuchungsziel für die Versuchsgruppen T1 - T3.

Versuchsgruppe	Verwendete Pulver	Einfluss durch	Probenanzahl je Pulver
T1	P1-P9	Ausgangspulver	20 - 25
T2	P1, P3, P7	Sinterregime	180 - 260
T3	P3 (+ ZrO ₂ /MgO/Y ₂ O ₃)	Zusatzoxid (Art/Menge)	80 - 90

Die Präparation der Pulvermischungen für die Versuchsgruppe T3 erfolgte in einem Nassmischprozess. Dafür wurde das Pulver P3 mit den entsprechenden Zusatzoxiden, Ethanol und YTZ-Mahlkugeln (2 mm) für 24 h auf einem Rollmischer bei 100 U/min gemischt. Anschließend wurden die Mahlkugeln abgetrennt und die Pulvermischungen bei 80 °C in einem Trockenschrank getrocknet. So wurden 6 Pulvermischungen mit jeweils 3 Vol.-% bzw. 7,5 Vol.-% des entsprechenden Zusatzoxids erzeugt.

Tab. 5 Angaben zu Herstellern und Kennwerten der Partikelgrößenverteilung (d_{10} , d_{50} , d_{90}) für die in Versuchsgruppe T3 eingesetzten Fremdoxide ZrO₂, MgO und Y₂O₃.

Oxid	Hersteller	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]
ZrO ₂	Tosoh Corporation, Tokyo, Japan	0,10	0,16	0,70
MgO	Delamin Ltd., Derby, UK	0,75	1,75	5,87
Y ₂ O ₃	H.C. Starck GmbH, Goslar, Deutschland	0,22	2,42	7,33

Tab. 5 gibt Auskunft über die Hersteller der eingesetzten Oxide und deren Partikelgrößenverteilungen. Vor dem Pressvorgang wurden alle Pulver bzw. Pulvermischungen zunächst mit 5 Ma-% einer wässrigen Mowiol-Lösung (C₂H₄O)_x vermischt. Im Anschluss erfolgte das Trockenpressen, wobei die

Hauptpresskraft so gewählt wurde, dass Presslinge mit möglichst ähnlichen Gründichten erzeugt wurden. Eine detaillierte Beschreibung des Prozessablaufs und eine Darstellung der mit entsprechenden Pressparametern erreichten Gründichten finden sich in Anhang A2.

Die Sinterung der tablettenförmigen Proben erfolgte in einem regelbaren Kammerofen (*KK-350.24*) von Linn High Therm, mit Begasungseinrichtung für 0-3 Nm³/h Stickstoff bzw. Luft, maximal erreichbaren Temperaturen von ca. 1340 °C (Heizleistung 21 kW) und einem Kammervolumen von ca. 350 l. Als Brennhilfsmittel kamen Unterlagen aus Zirkonoxid zum Einsatz.

Um einen Bezug zu den am Fraunhofer IKTS bisher üblichen Herstellungsbedingungen für extrudierte BSCF-Träger herzustellen, wurden die jeweiligen Sinterregimes auf Grundlage der bei der Membranherstellung angewandten Sinterbedingungen ausgewählt. Das betreffende Referenzregime enthält eine mehrstufige Entbinderungsphase unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen zwischen 200 und 600 °C. Dieser folgt eine langsame Aufheizphase (ca. 1,6 K/min) auf die eigentliche Sintertemperatur (1130 °C), bei der 2 h unter Luftzufuhr isotherm gehalten wird. Daran schließt sich eine relativ langsame Abkühlphase (ca. 2,6 K/min) an.

Dieses Referenzregime wurde ohne Änderungen für alle Proben aus der Versuchsgruppe T1 übernommen. Für die Presslinge der zweiten Versuchsgruppe wurden Sintertemperaturen von 1000 °C, 1080 °C und 1130 °C bei Haltezeiten von 2 h, 4 h und 8 h eingesetzt, während die Aufheiz- und Abkühlzeiten sowie die restlichen Schritte aus dem Referenzregime übernommen wurden. Bei den Proben der Versuchsgruppe T3 kamen das Referenzregime und ein abgeändertes Regime mit einer Haltezeit von 2 h bei einer Sintertemperatur von 1080 °C zum Einsatz. Die Bestimmung der Massen und geometrischen Maße aller erzeugten Proben im grünen und gesinterten Zustand erfolgte mithilfe einer Labor-Analysenwaage (*BP221S*) von Sartorius (Messfehler $\pm 0,1$ mg) und handelsüblichen digitalen Messschiebern (Messfehler $\pm 0,01$ mm).

An allen hergestellten Presslingen wurden Volumenschwindung, Masseverlust und lineare Schwindungsbeträge in axialer und radialer Richtung bestimmt. Dies geschah auf Basis der vor und nach dem Sinterprozess ermittelten Massen und geometrischen Probendimensionen. Dabei sollte der Masseverlust vor allem eine Überwachung des Gehalts an organischen Zusätzen und Verunreinigungen ermöglichen, um das rückstandsfreie Ausbrennen zu kontrollieren. Außerdem sollte die Neigung der unterschiedlichen Pulver zur Anlagerung von Feuchtigkeit oder organischen Verunreinigungen sowie das vorherrschende Ausbrennverhalten abgeschätzt werden.

Die Volumenschwindung wurde erfasst, um Aussagen zum Verdichtungsverhalten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Pulver- und Sinterparameter treffen zu können. Die einseitige bzw. in einer Richtung stark dominierende Belastung keramischer Materialien bei der Formgebung kann unter Umständen zur Ausrichtung von Gefügebestandteilen parallel zur wirkenden Kraft oder zu deren Verformung führen. Daraus können beispielsweise voneinander abweichende Beträge der verschieden gerichteten

linearen Schwindungsanteile oder die Ausbildung einer Anisotropie bestimmter Eigenschaften resultieren. Um den Einfluss des Trockenpressens auf die Eigenschaften abzuschätzen, wurde deshalb für die lineare Schwindung der Anisotropie-Faktor bestimmt. Zusätzlich wurde in diesem Zusammenhang die theoretische Beziehung zwischen linearer Schwindung und Volumenschwindung mit den realen Werten verglichen. Die zur Berechnung aller Messwerte verwendeten Gleichungen finden sich in Anhang A6.

Die Bestimmung von Rohdichte und offener bzw. geschlossener Porosität erfolgte mittels Auftriebswägung in Wasser (archimedisches Prinzip) in Anlehnung an DIN EN 1389 [99] an jeweils 5 Presslingen pro Versuchsset. Dabei sollte vor allem das Verdichtungsverhalten in Abhängigkeit der Pulver- bzw. Sinterparameter abgeschätzt werden. Sowohl durch Variation der Eigenschaften der Ausgangspulver als auch durch Änderung der Sintertemperatur war ein starker Einfluss auf die erreichbare Rohdichte und die noch vorhandenen offenen bzw. geschlossenen Porenanteile zu erwarten. Der Verlauf der Messungen und die Herleitung der zur Berechnung der einzelnen Werte verwendeten Gleichungen sind in Anhang A7 beschrieben.

Die Gefügequalität der in den Versuchsgruppen T1 und T3 hergestellten Presslinge wurde qualitativ mittels REM-Aufnahmen bewertet. Die Oberflächen der zu betrachtenden Proben wurden zuvor mechanisch präpariert. Bei den unter Zugabe von Fremdoxiden hergestellten Proben wurde zusätzlich die chemische Zusammensetzung bestimmter Gefügebereiche mittels lokaler EDX-Analyse überprüft. Anhand dessen sollte die Verteilung der eingebrachten Elemente im BSCF-Gefüge abgeschätzt werden. Zur Bestimmung von Korn- und Porengrößen wurden Gefügaufnahmen mittels VLM (visible light microscopy) erzeugt und diese in Anlehnung an DIN EN 623-3 [100] per Linienschnittverfahren ausgewertet. Zusätzlich wurde mit dieser Methode die Porosität von Proben der Versuchsreihe T1 ermittelt. Um der begrenzten Tiefenschärfe ($< 1 \text{ nm}$ [85]) des Auflichtmikroskops entgegenzuwirken, erfolgte die Kontrastierung der mechanisch präparierten Probenoberflächen durch chemisches Ätzen in einem Salpetersäure-Ethanol-Gemisch. Anhand dieser Untersuchungen sollten wesentliche Aussagen zur Gefügeentwicklung in Abhängigkeit der eingesetzten Parameter abgeleitet werden. Eine Beschreibung des Vorgehens bei der mikroskopischen Untersuchung findet sich in Anhang A5.

Die Ermittlung von Bruchfestigkeiten für Presslinge aller Versuchsgruppen erfolgte durch biaxiale Doppelringbiegung an jeweils 5 Proben in Anlehnung an ASTM C 1499 - 09 [101]. Zusätzlich wurde an Proben der Versuchsreihe T1 auch die Mikrohärtigkeit bestimmt. Dadurch sollten die Auswirkungen auf die mechanische Stabilität der ausgebildeten keramischen Gefüge charakterisiert werden. In Anhang A8 ist der genaue Ablauf der Messungen dargelegt.

Die Ermittlung von Fehlerintervallen erfolgte für alle gemittelten Messwerte durch Kombination der sich unter Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergebenden Messfehler mit den berechneten Standardabweichungen.

3.3 Sinterverhalten und Gefügeentwicklung

3.3.1 Einfluss der Pulvermorphologie

Durch die Verwendung von Ausgangspulvern mit unterschiedlicher Morphologie für tablettenförmige BSCF-Proben konnten erwartungsgemäß starke Einflüsse auf das Formgebungs- und Sinterverhalten festgestellt werden. So wurde trotz Anpassung des Pressdrucks bei ansonsten vergleichbaren Präparationsbedingungen der Proben grundsätzlich eine Reduzierung der erreichbaren Gründichte mit zunehmender Feinheit bzw. sinkender Schüttdichte des Pulvers beobachtet (siehe **Tab. 3** in 3.1). Mit sinkender Partikelgröße kam es zunehmend zur Verstopfung des Presswerkzeugs, vor allem bei hohen Pressdrücken. Die Verarbeitbarkeit der Pulver P1 und P2 war dementsprechend stark eingeschränkt. Die zusätzlich erhöhte Agglomerationsneigung der feineren Pulver und ihre Tendenz zur Anlagerung von organischen Verunreinigungen bzw. Wasser hatten in diesem Zusammenhang ebenfalls einen negativen Einfluss auf den Pressvorgang.

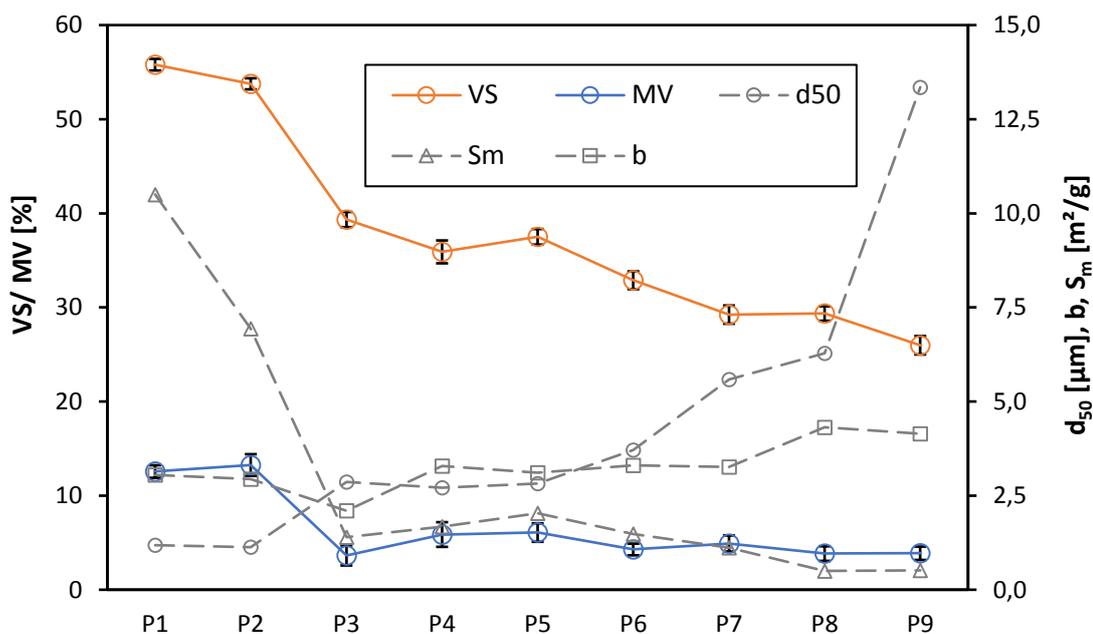


Abb. 8 Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.

Der Einfluss von Ausgangspartikelgröße und Pulveroberfläche äußerte sich ebenfalls im Schwindungsverhalten der Presslinge beim nachfolgenden Sinterprozess, wie **Abb. 8** zeigt. Hierbei hatte eine zunehmende Pulverfeinheit in Verbindung mit einer erhöhten Pulveroberfläche eine verbesserte Sinteraktivität und somit das Erreichen größerer Volumenschwindungen zur Folge. Der Einfluss einer großen Pulveroberfläche durch Anlagerung von Wasser und organischen

Verunreinigungen war, besonders bei den Pulvern P1 und P2, in Form des erhöhten Masseverlustes bei der Sinterung ersichtlich. Für die aus den übrigen Pulvern hergestellten Proben entsprach der ermittelte Masseverlust in etwa der zugegebenen Menge an Presshilfsmitteln. Ein nennenswerter Einfluss durch die Breite der Partikelgrößenverteilung war nicht ersichtlich.

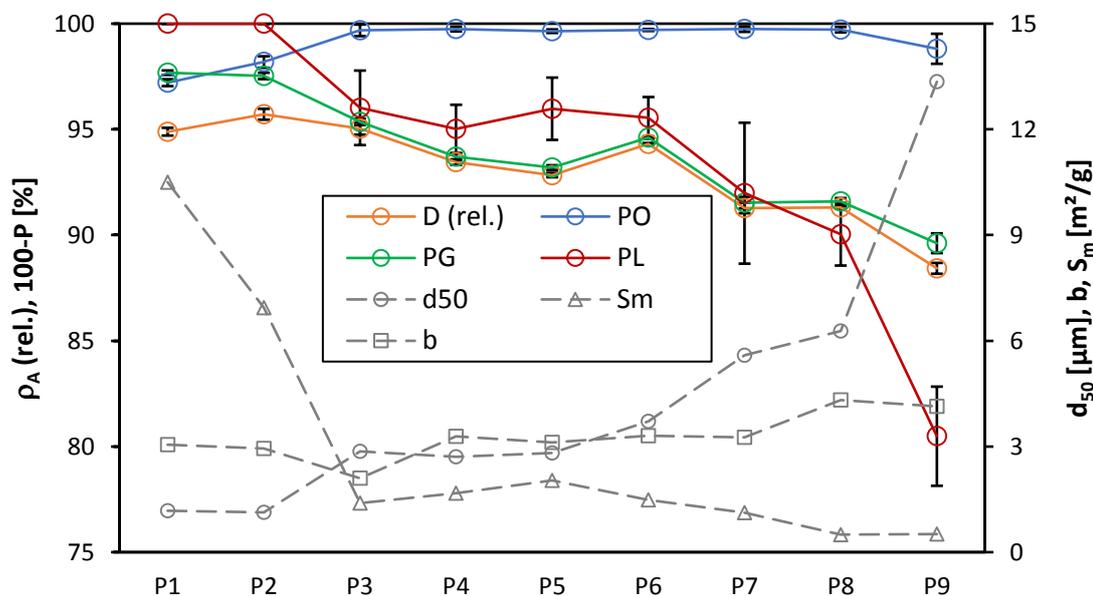


Abb. 9 Rel. arch. Dichte (ρ_A bzw. D), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen ermittelter Porenanteil (PL) der aus den Versuchspulvern $P1 - P9$ hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.

Die erhöhte Schwindung der aus den feineren Pulvern gefertigten Proben hatte trotz geringerer Grunddichten das Erreichen hoher Sinterdichten ($\sim 95\%$) zur Folge, wie sie auch bei den aus gröberen Pulvern ($P3 - P5$) gefertigten Proben zu beobachten waren. Die entsprechenden Ergebnisse zeigt **Abb. 9**. Die erhöhte Menge an eingelagerten Verunreinigungen bzw. Wasser bei den aus den Pulvern $P1$ und $P2$ gefertigten Proben führte jedoch zur Ausbildung eines höheren Anteils an vernetzten Poren (2 - 3 %) bei einer insgesamt verringerten Porosität. Die verringerte Sinteraktivität der groben Pulver $P7 - P9$ führte zu geringeren Sinterdichten von ca. 90 %. Mit zunehmender Partikelgröße wurde für die aus den Pulvern $P3 - P9$ hergestellten Proben eine Zunahme der Porosität bis hin zu 10 - 15 % beobachtet, die vorwiegend aus isolierten Poren bestand. Mit zunehmender Verteilungsbreite der verwendeten Ausgangspulver wurden reduzierte Dichten und eine erhöhte Porosität festgestellt. Für die meisten der tablettenförmigen Proben war der Betrag der linearen Schwindung in radialer Richtung größer als in axialer Richtung. Dies war höchstwahrscheinlich auf eine zunehmende Verschlechterung der Homogenität bei der Kraftübertragung in radialer Richtung während der Formgebung der Proben

zurückzuführen. Die mittleren Anisotropie-Faktoren der aus den einzelnen Pulvern hergestellten Proben sind in Anhang B1 aufgelistet.

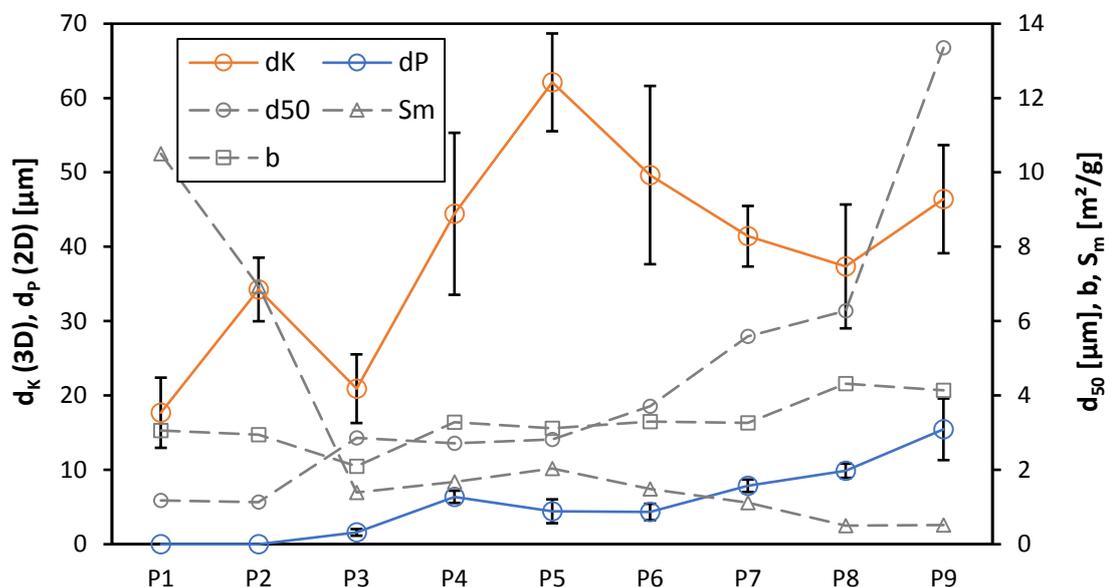


Abb. 10 Dreidimensionale Korngröße (d_K) und zweidimensionale Porengröße (d_P) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.

Die Ausbildung der Gefüge bei den tablettenförmigen Proben wurde maßgeblich durch die spezifische Oberfläche der Ausgangspulver bestimmt. So war bei den aus P3 - P9 hergestellten Proben ein deutlicher Anstieg der Korngröße mit steigender spezifischer Pulveroberfläche bis ca. 60 μm bzw. eine Abnahme der Korngröße mit sinkender Pulverfläche bis ca. 20 μm zu beobachten. Dies ist in **Abb. 10** dargestellt. Die wahrscheinlichste Ursache dafür liegt in der Begünstigung bzw. Behinderung kornwachstumsfördernder Mechanismen durch geringfügige Vergrößerung oder Reduzierung der sinteraktiven Pulveroberfläche, bei Vorliegen von mittleren bzw. groben Partikelgrößen. Bei feineren Pulvern wird die Verdichtung in den anfänglichen Stadien des Sinterprozesses stärker gefördert, wodurch nur begrenztes Kornwachstum auftritt (Vergleich Proben aus P1 und P2). Das Vorhandensein von Agglomeraten kann dabei, wie im Falle der aus P2 gefertigten Proben, trotzdem zu einer deutlichen Vergrößerung des Gefüges führen. Die Porengröße zeigte eine relativ deutliche Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Breite der Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver. Für die aus den gröberen Pulvern, P7 - P9, hergestellten Proben wurden Werte bis ca. 15 μm gemessen. Die Doppelringbiegefestigkeit der aus den verschiedenen Pulvern hergestellten Proben zeigte, wie in **Abb. 11** ersichtlich, eine teilweise nicht klar zu definierende Abhängigkeit von den Eigenschaften der

eingesetzten Pulver. Lediglich die aus P3 - P6 bzw. aus P8 hergestellten Proben zeigten eine zu erwartende Abhängigkeit zwischen Festigkeit und Korngröße der keramischen Gefüge, d.h. eine Zunahme der Festigkeit mit abnehmender Korngröße.

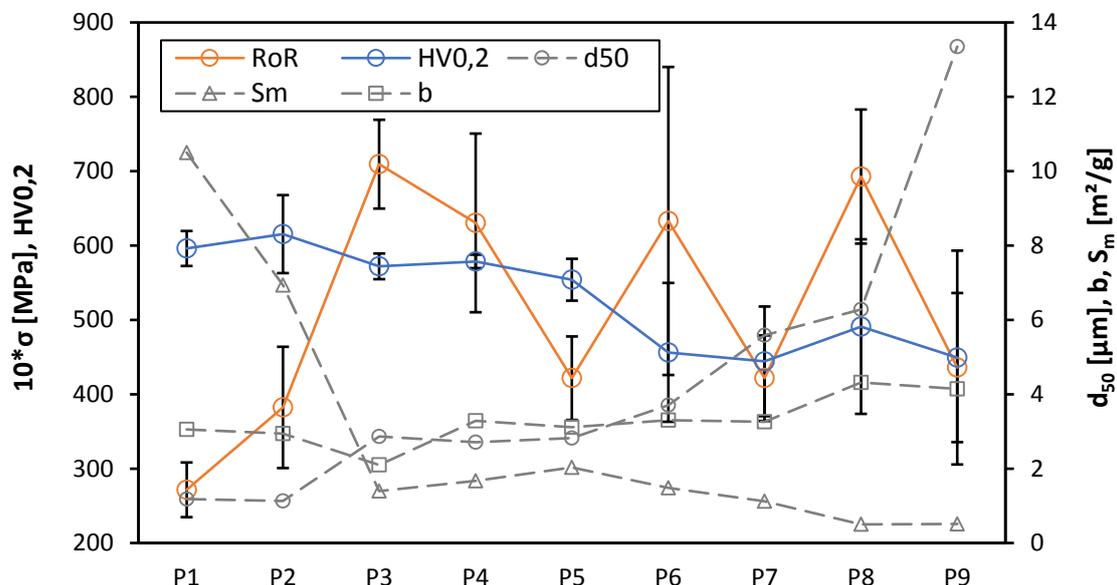


Abb. 11 Bruchfestigkeit (σ bzw. RoR) und Mikrohärtigkeit (HV0,2) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.

Die trotz geringer Korngrößen auffallend geringen Festigkeiten der aus P1 und P2 hergestellten Proben waren höchstwahrscheinlich auf Verunreinigungen und Defekte in den Gefügen der Proben, in Verbindung mit den großen spezifischen Pulverflächen der Ausgangspulver zurückzuführen. Im Gegensatz zur Doppelringbiegefestigkeit zeigte die Mikrohärtigkeit ein eindeutigeres Verhalten bezogen auf die Gefügebeschaffenheit der untersuchten Proben. So verringerte sich die ermittelte Mikrohärtigkeit weitestgehend mit abnehmender Sinterdichte bzw. zunehmender Porosität und Korngröße.

Der Einfluss der verschiedenen Ausgangspulver auf die Qualität der Gefüge ist in **Abb. 12 - 14** ersichtlich.

Die aus P1 und P2 hergestellten Proben (**Abb. 12**) wiesen neben einer dichten und porenfreien Matrix eine Vielzahl von Defekten und Rissen mit teilweise sehr großen Ausdehnungen auf. Diese könnten als Folge differentieller Schwindung durch vorhandene Agglomerate im Ausgangspulver und daraus resultierende Spannungen im Agglomerat bzw. in der umgebenden Matrix entstanden sein. Eine weitere mögliche Ursache stellt das Ausbrennen organischer Verunreinigungen dar. Bei allen übrigen Proben zeigte sich eine weitgehend homogene Porenverteilung.

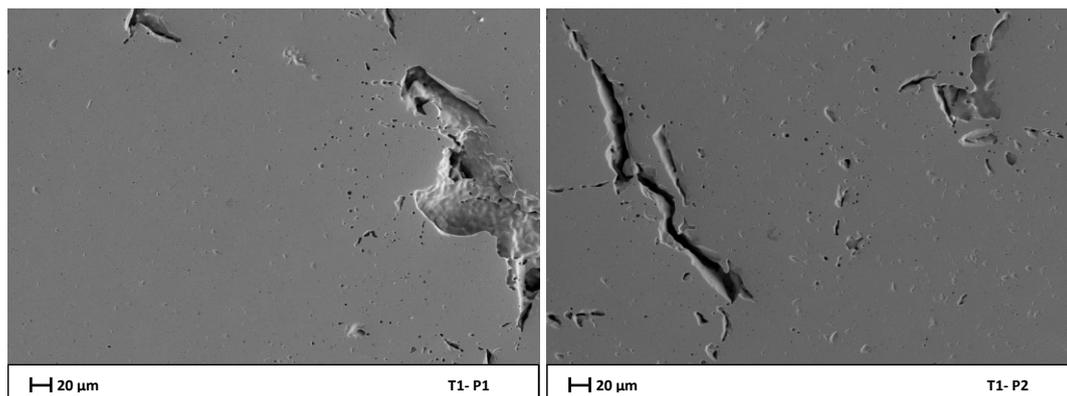


Abb. 12 REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den feinen Versuchspulvern P1 und P2 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.

Bei den in **Abb. 13** und **Abb. 14** gezeigten, aus P4 - P9 hergestellten Proben waren deutlich größere Poren und eine starke Variation der Porengrößen zu beobachten. Ursache dafür war, wie bereits beschrieben, die Größe der einzelnen Partikel und die zunehmende Breite der Partikelgrößenverteilungen der Ausgangspulver.

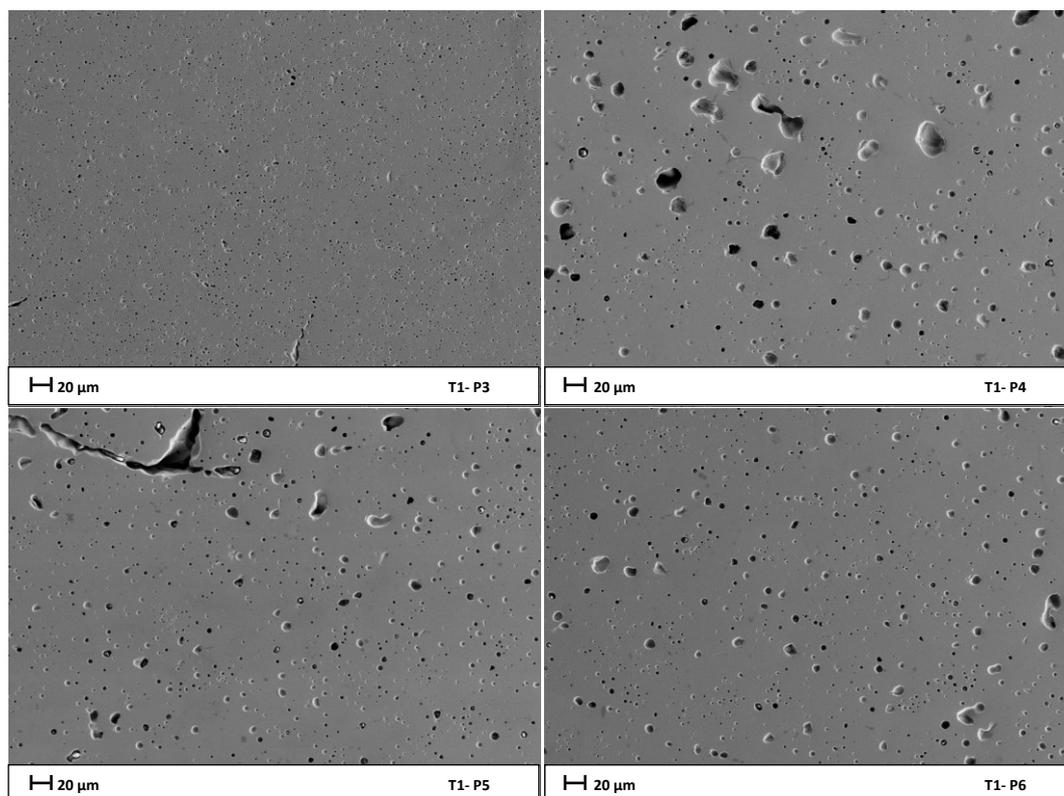


Abb. 13 REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den mittelfeinen Versuchspulvern P3 - P6 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.

Aus zunehmenden mittleren Partikelgrößen bzw. wachsenden Unterschieden zwischen den einzelnen

Partikelgrößen resultierten größere Partikelzwischenräume und die Entstehung größerer Poren. Die aus P3 hergestellten Proben in **Abb. 13** wiesen aufgrund der begrenzten mittleren Partikelgröße und der engen Partikelgrößenverteilung des Pulvers weitestgehend homogene Gefüge ohne makroskopische Defekte auf. Die betrachteten Flächen zeichneten sich durch hohe Dichte und sehr geringe Porengröße auf und zeigten somit im Vergleich zu den anderen Proben die eindeutig beste Qualität. Dies spiegelte sich auch in der Bruchfestigkeit der aus P3 hergestellten Proben wider.

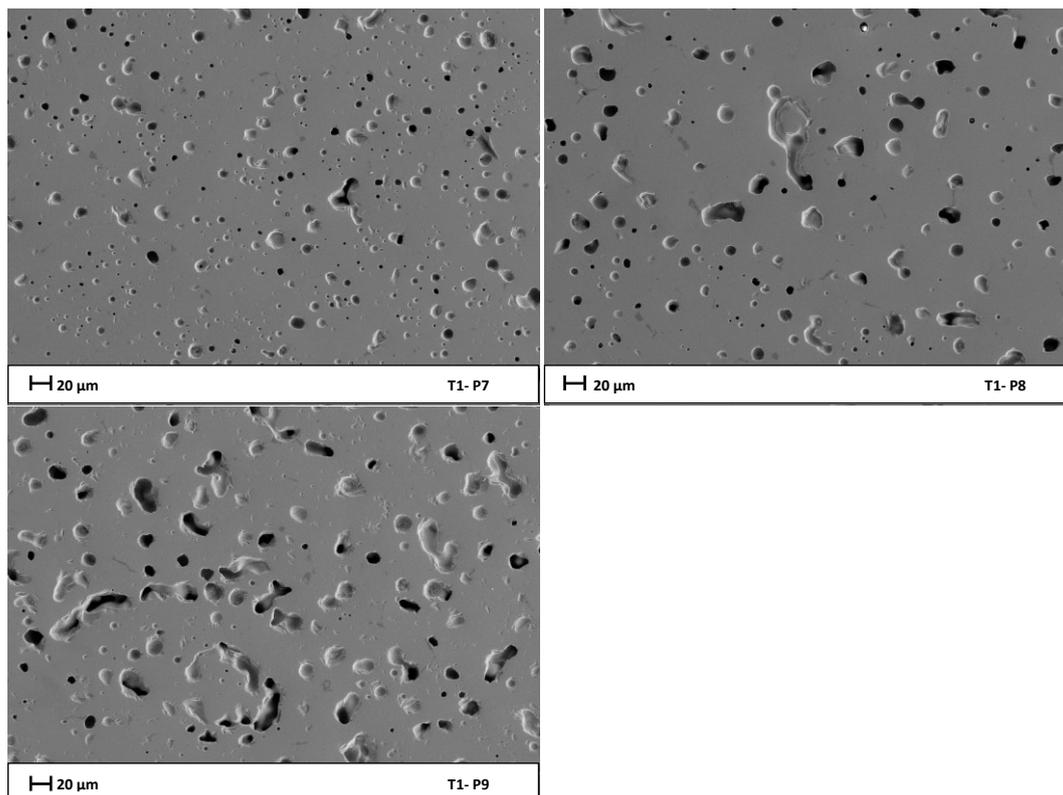


Abb. 14 REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den groben Versuchspulvern P7 - P9 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.

3.3.2 Einfluss von Sintertemperatur und Haltezeit

Bei den aus P1, P3 und P7 hergestellten Proben wirkte sich die Variation von Sintertemperatur und Haltezeit sehr unterschiedlich aus. **Abb. 15** belegt dies anhand der experimentellen Sinterschwindung, die z.B. für die P1-Proben keine nennenswerten Änderungen für unterschiedliche Temperaturen und Zeiten zeigte. Für Presslinge aus P3 und P7 ergab sich hingegen eine deutliche Zunahme der Schwindung mit der Sintertemperatur bis 1080 °C sowie mit der Haltezeit.

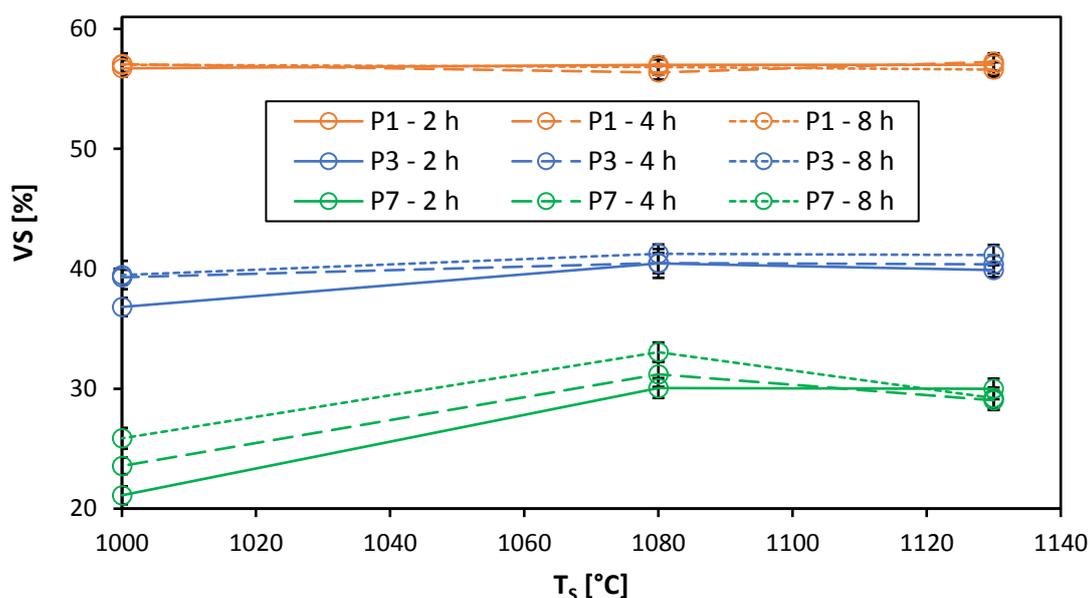


Abb. 15 Volumenschwindung (VS) in Abhängigkeit von Sintertemperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Die in **Abb. 16** dargestellten Masseverluste blieben für P1-Proben nahezu konstant, während für die Presslinge aus P3 und P7 ab 1080 °C höhere Masseverluste festgestellt wurden. Sinterschwindung und Masseverluste zeigten somit ein ähnliches Verhalten. Die experimentellen Schwindungswerte und Masseverluste weisen darauf hin, dass der Sinterprozess bei 1000 °C zumindest bei geringen Haltezeiten nicht abgeschlossen ist. Oberhalb von 1080 °C war keine eindeutige Steigerung von Schwindung oder Masseverlust mehr erkennbar. Das deutet darauf hin, dass der Sinterprozess bei 1080 °C bereits abgeschlossen ist und nachfolgend keine weitere signifikante Verdichtung mehr erreicht werden kann.

Das Verhältnis der Anteile von radialer und axialer Schwindung wurde nur geringfügig durch die Sinterparameter beeinflusst. Die Anisotropie-Faktoren der entsprechenden Proben sind in Anhang B1 aufgelistet. Sie variierten nur geringfügig und werden deshalb hier nicht detailliert diskutiert.

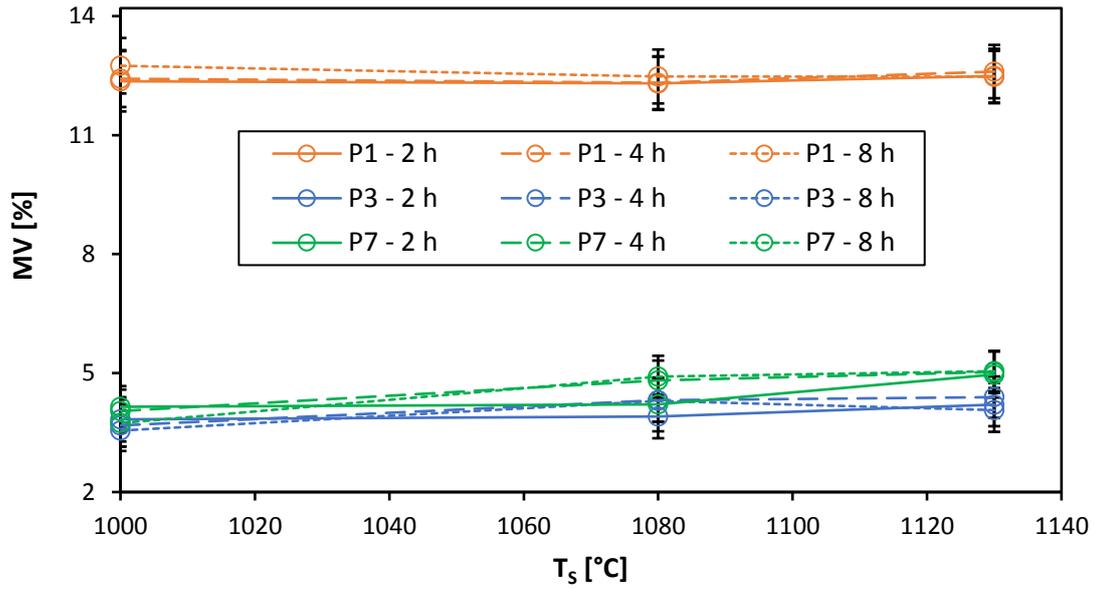


Abb. 16 Masseverlust (MV) in Abhängigkeit von Sinteremperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Abb. 17 enthält die experimentell bestimmte Dichte der bei unterschiedlichen Bedingungen gesinterten Proben.

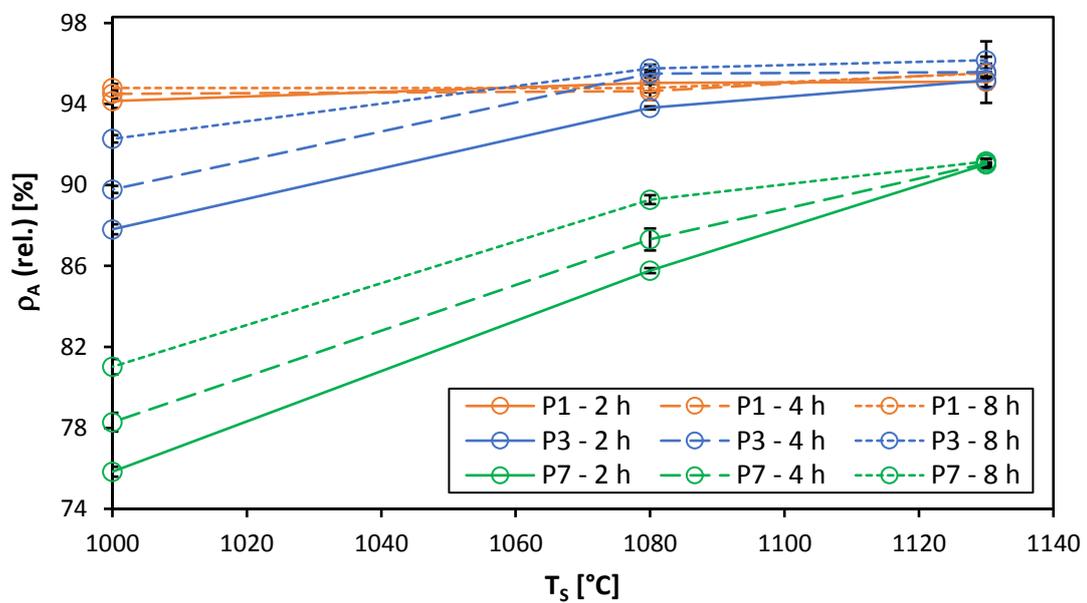


Abb. 17 Relative archimedische Dichte (ρ_A) in Abhängigkeit von Sinteremperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Ähnlich wie beim Schwindungsverhalten war für P1-Proben keine nennenswerte Änderung der Dichte mit Sinter Temperatur und Haltezeit festzustellen. Hingegen wurde für P3- und P7-Proben ein Anstieg der Dichte mit der Haltezeit bei 1000 und 1080 °C beobachtet. Die Dichteänderung fiel bei 1130 °C nur noch sehr gering aus (P3-Proben) bzw. war nicht mehr nachweisbar (P7-Proben). P1- und P3-Proben erreichten bei höherer Sinter Temperatur im Gegensatz zu den P7-Proben eine merklich höhere Enddichte. Für P7-Proben zeigte sich ein kontinuierlicher Dichteanstieg mit steigender Temperatur, wobei der Einfluss der Haltezeit stetig geringer wurde. Die Ergebnisse verdeutlichen den dominierenden Einfluss der Ausgangspartikelgröße auf die zum Erreichen einer möglichst hohen Dichte benötigten Sinterbedingungen. Bei Verwendung des feinen Pulvers P1 konnte eine hohe Dichte von 95 % bereits bei 1000 °C und einer geringen Haltezeit von 2 h erreicht werden. Für Proben aus dem mittelfeinen Pulver P3 wurde zum Erreichen einer vergleichbaren Dichte bei derselben Haltezeit bereits eine Temperatur von 1080 °C benötigt. Mit dem Pulver P7 konnte eine ähnlich hohe Dichte auch in 8 h bei 1130 °C nicht erreicht werden.

In **Abb. 18** ist die offene Porosität der gesinterten Proben dargestellt. Bei den P1-Proben wurde analog zu der Variation der bereits betrachteten Eigenschaften nur eine sehr geringfügige Änderung beobachtet. Für die Proben aus P3 und P7 war eine deutliche Verringerung der offenen Porosität mit der Sinter Temperatur und Haltezeit zu verzeichnen, wobei letztendlich eine geringere Restporosität als bei den P1-Proben erreicht wurde.

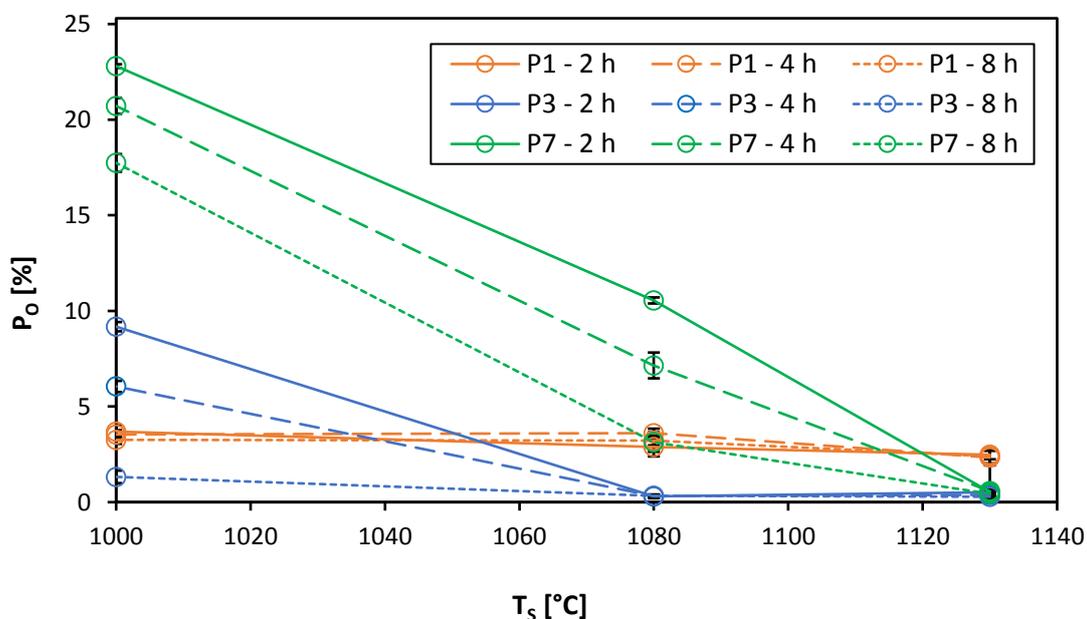


Abb. 18 Offene Porosität (P_o) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Grundsätzlich ist bei der Sinterung dichter Keramik die Hauptphase des Sinterprozesses durch eine Minimierung der offenen Porosität gekennzeichnet, wobei meist isolierte Poren erzeugt werden. Im weiteren Verlauf der Sinterung wird die geschlossene Porosität weiter verringert.

Abb. 19 zeigt die geschlossene Porosität der aus den 3 unterschiedlichen Pulvern hergestellten Proben in Abhängigkeit von den gewählten Sinterbedingungen.

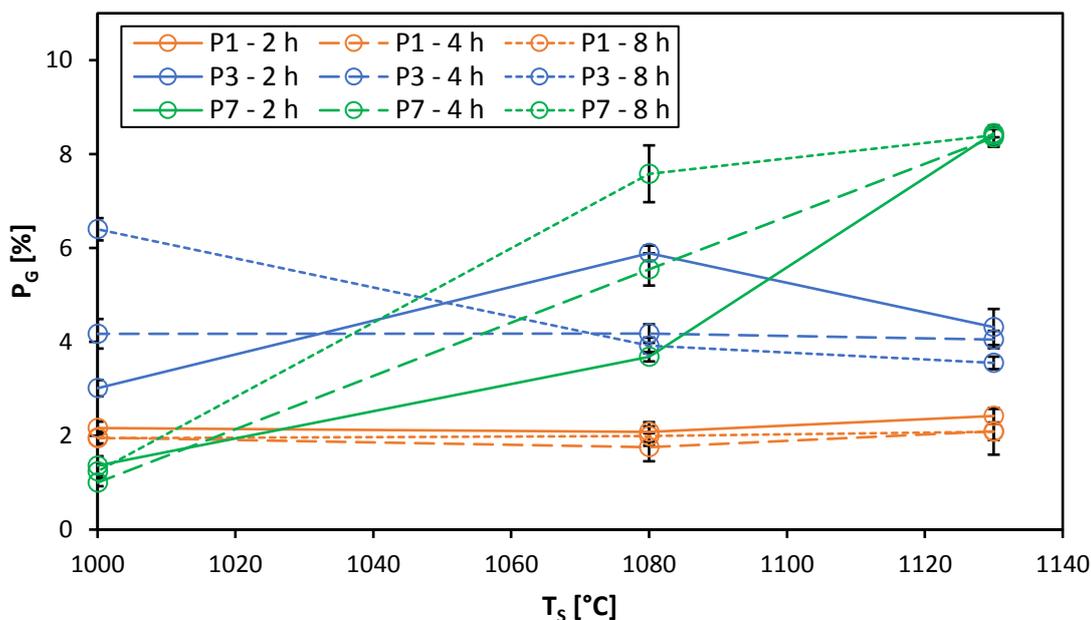


Abb. 19 Geschlossene Porosität (P_G) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Bei den P1-Proben war keine eindeutige Abhängigkeit erkennbar, was wie die bisherigen Ergebnisse auf einen bereits abgeschlossenen Sinterprozess hindeutet. Bei den P3-Proben war die Variation nicht eindeutig. Die bei 1130 °C nur noch geringfügig mit der Haltezeit variierende geschlossene Porosität deutet jedoch auf eine vollständige Sinterung bei dieser Temperatur hin. Die aus P7 erzeugten Proben zeigten unterhalb von 1130 °C eine unvollständige Verdichtung.

Wie aus **Abb. 20** ersichtlich, wurde für alle Proben ein Anstieg der Korngröße im Gefüge mit zunehmender Sinter Temperatur festgestellt. Dabei war zwischen 1000 und 1080 °C ein für alle Proben weitestgehend ähnlicher, gemäßigter Anstieg mit der Temperatur zu verzeichnen. Dieser wurde vermutlich durch Verdichtungsmechanismen dominiert. Der dominierende Einfluss von Vergrößerungsmechanismen wurde erst bei Sinter Temperaturen oberhalb von 1080 °C durch eine überproportional starke Zunahme der Korngrößen bei den P3- und P7-Proben deutlich. Bereits grobe Pulverpartikel und die relativ breite Partikelgrößenverteilung von P7 wirkten dabei wahrscheinlich fördernd, so dass es oberhalb von 1080 °C zu einem rasanten Kornwachstum kam. Der Einfluss von

Vergrößerungseffekten war bei den P1- und P3-Proben deutlich geringer, was auf die engeren Partikelgrößenverteilungen der Ausgangspulver zurückgeführt wurde. Eine Erhöhung der Haltezeit wirkte sich vor allem bei den P1- und P3-Proben in einem leichten Zuwachs der Gefügekorngroße aus.

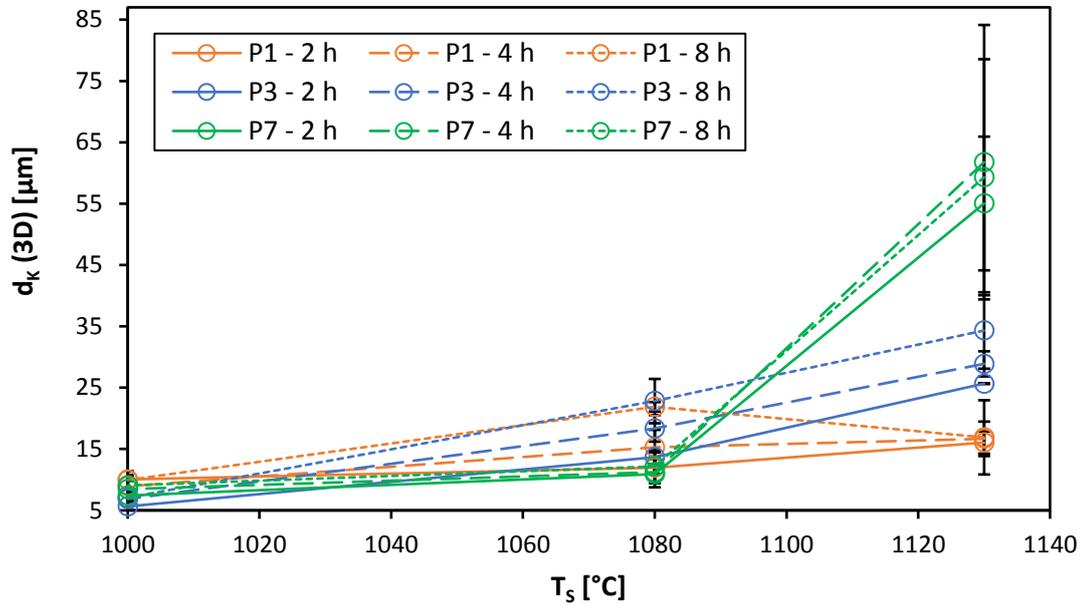


Abb. 20 Dreidimensionale Korngröße (d_k) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Der Einfluss der Sinterparameter auf die Porengröße ist in **Abb. 21** dargestellt.

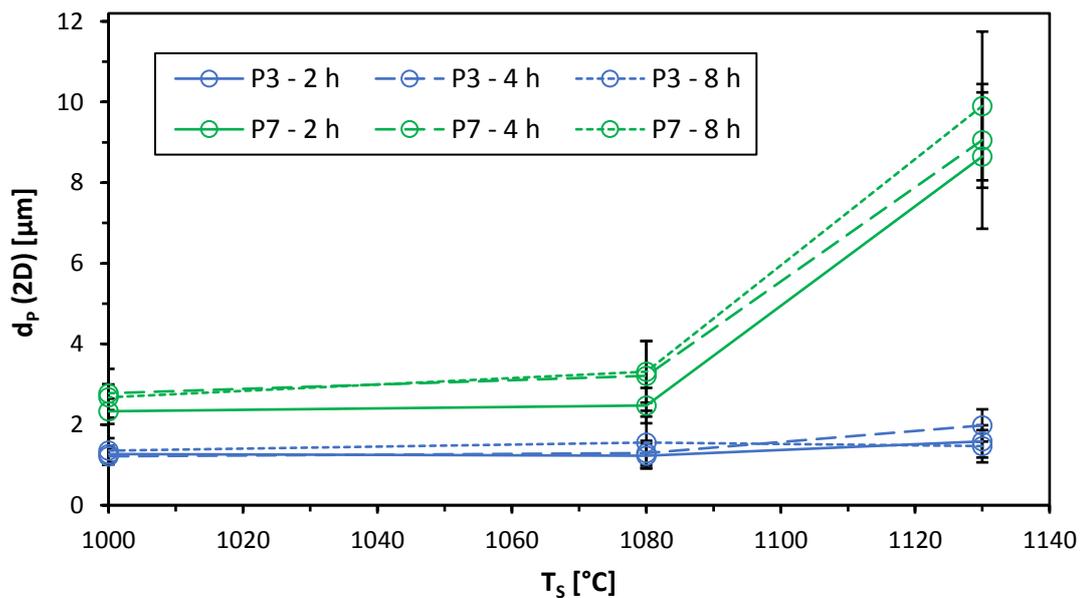


Abb. 21 Zweidimensionale Porengröße (d_p) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Bei den P7-Proben wurden analog zum überproportionalen Kornwachstum bei einer Sintertemperatur von 1130 °C deutlich erhöhte Porengrößen beobachtet. Hingegen war bei den P3-Proben die Porengröße nahezu unabhängig von Sintertemperatur und Haltezeit. Eine Erklärung dafür könnte eine erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenzen sein, die zum Ablösen von Poren von der Korngrenze führen kann. Diese verbleiben dann innerhalb großer Gefügekörner und können durch die Korngrenzenwanderung nicht weiter schrumpfen. Aufgrund der hohen Dichte der P1-Proben und der Messabweichungen beim Linienschnittverfahren wurden für P1-Proben keine Porengrößen bestimmt.

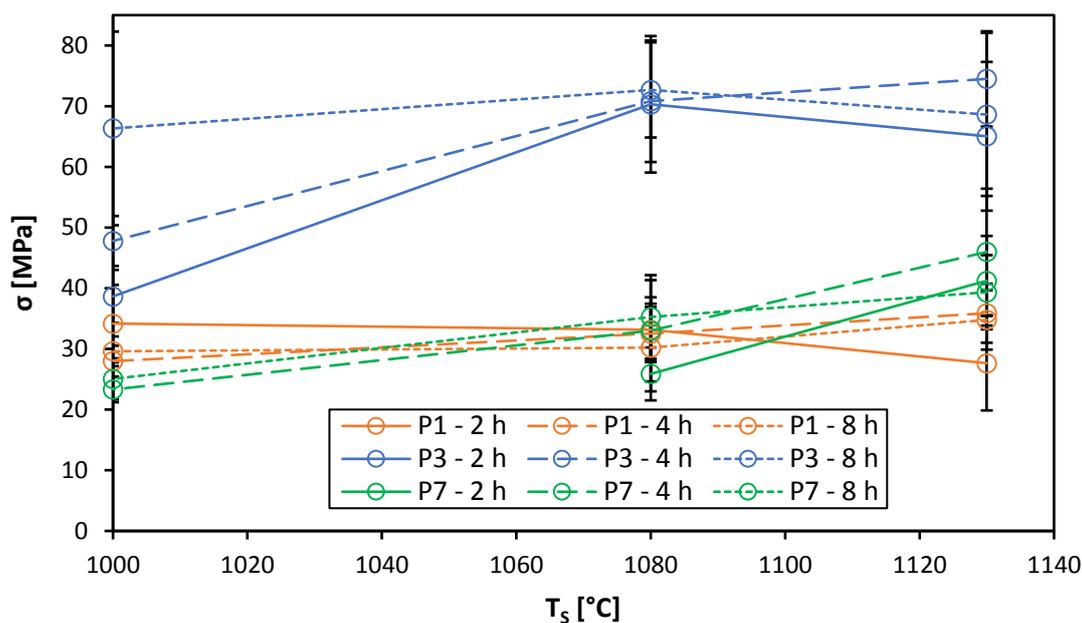


Abb. 22 Bruchfestigkeit (σ) in Abhängigkeit von Sintertemperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

In **Abb. 22** ist die Variation der Doppelringbiegefestigkeit für die untersuchten Proben dargestellt. Die Festigkeit korrelierte weitestgehend mit dem beschriebenen Verdichtungsverhalten. Da bei den P1-Proben die Sinterung bereits bei 1000 °C weitestgehend abgeschlossen war, war auch die Festigkeit nahezu unabhängig von Sintertemperatur und Haltezeit. Für die P3-Proben konnte analog zur Verdichtung ein Anstieg bis 1080 °C beobachtet werden. Bei einer Sintertemperatur von 1000 °C wirkten sich lange Haltezeiten positiv auf die Festigkeit aus, während bei hohen Temperaturen der Einfluss der Haltezeit nicht eindeutig war. Die Verdichtung von P7-Proben war hingegen auch bei 1080 °C noch unvollständig. Deshalb wurde bei diesen Proben eine kontinuierlich mit der Temperatur ansteigende Festigkeit gefunden. Trotz der bekannten Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Korngröße resultierte für die bei 1130 °C hergestellten P7-Proben mit den größten Gefügekörnern noch kein merklicher Festigkeitsverlust.

3.3.3 Auswirkung von Fremdoxiden

Der Einfluss der beigemischten Oxide auf die Eigenschaften der aus P3 hergestellten Proben variierte bei vorgegebenem Referenz-Sinterregime teilweise sehr stark.

Abb. 23 zeigt dies anhand der stark verringerten Volumenschwindung für die mit ZrO_2 versetzten Proben. Die Schwindung der mit MgO und Y_2O_3 versetzten Proben zeigte kaum Abweichungen vom Schwindungsverhalten reiner P3-Proben. Offensichtlich behindert ZrO_2 demnach den Sinter- und Verdichtungsprozess von BSCF erheblich, während sich MgO und Y_2O_3 kaum auswirken.

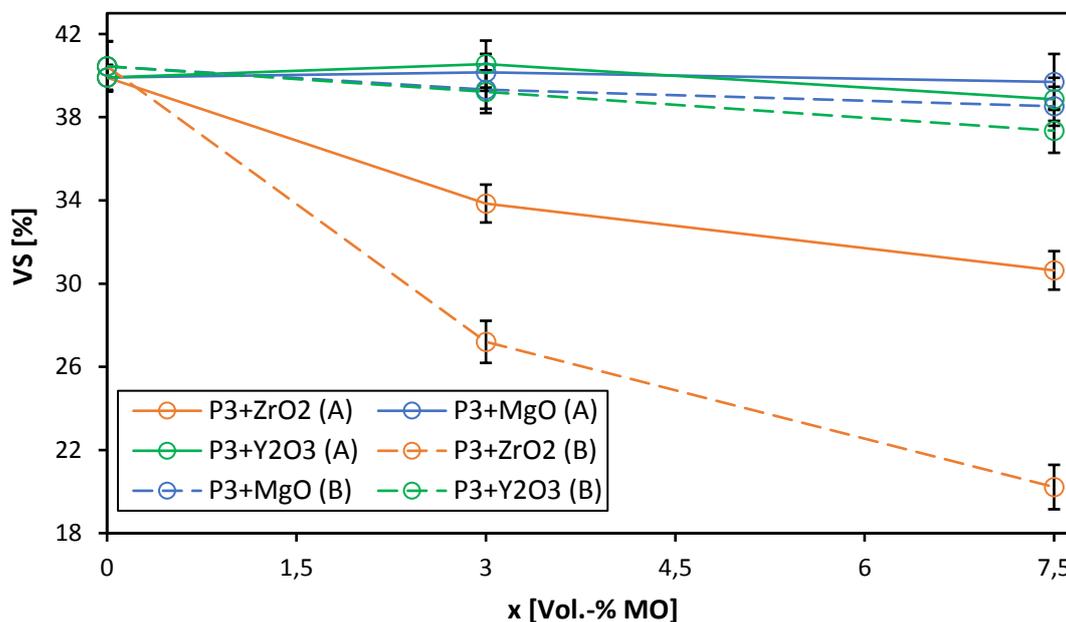


Abb. 23 Volumenschwindung (VS) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.

Ein Einfluss der veränderten Sintertemperatur war weitestgehend nur bei mit ZrO_2 versetzten Proben festzustellen. Mit zunehmendem Oxidgehalt trat eine wachsende Behinderung der Schwindung auf.

Abb. 24 zeigt die relative Dichte, die entsprechend der geringen Schwindung für mit ZrO_2 versetzten Proben am geringsten ausfiel.

Deutlicher als bei der Volumenschwindung zeigte sich die Behinderung des Sinterprozesses auch bei Zugabe von MgO und Y_2O_3 durch eine verringerte Dichte. Auch die unterschiedlichen Sintertemperaturen wirkten sich deutlicher auf die Ausbildung von Unterschieden in der Dichte bei den mit MgO und Y_2O_3 versetzten Proben aus. Ein zunehmender Oxidgehalt resultierte bei allen Proben in einem stärkeren Dichteverlust.

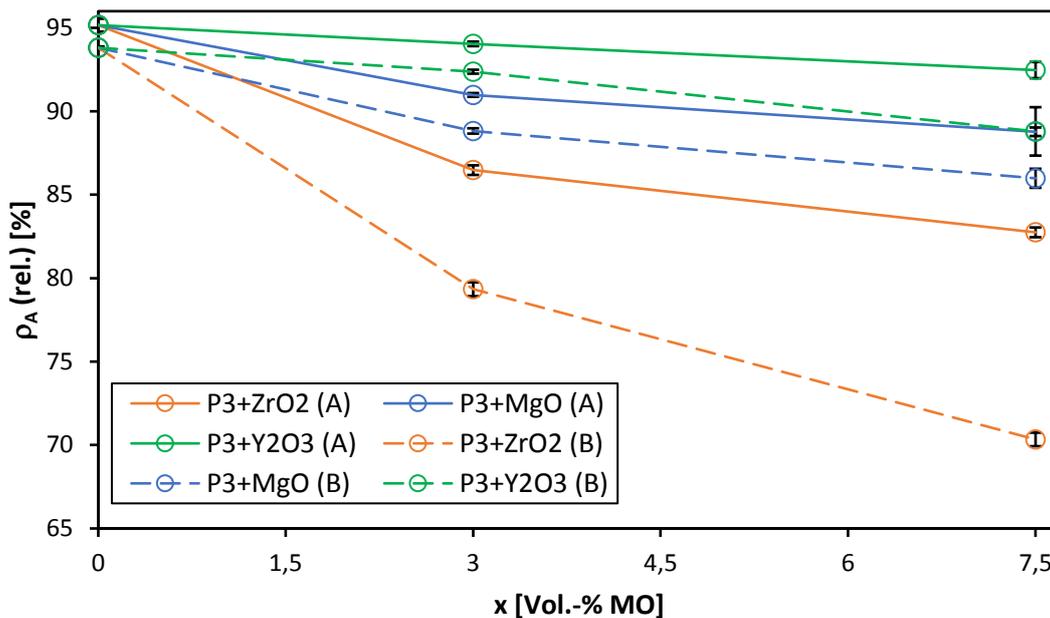


Abb. 24 Relative archimedische Dichte (ρ_A) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.

Die bisherigen Befunde werden durch das in **Abb. 25** gezeigte Verhalten der offenen Porosität, die wiederum bei mit ZrO₂ versetzten Proben die höchsten Werte erreichte, unterstützt.

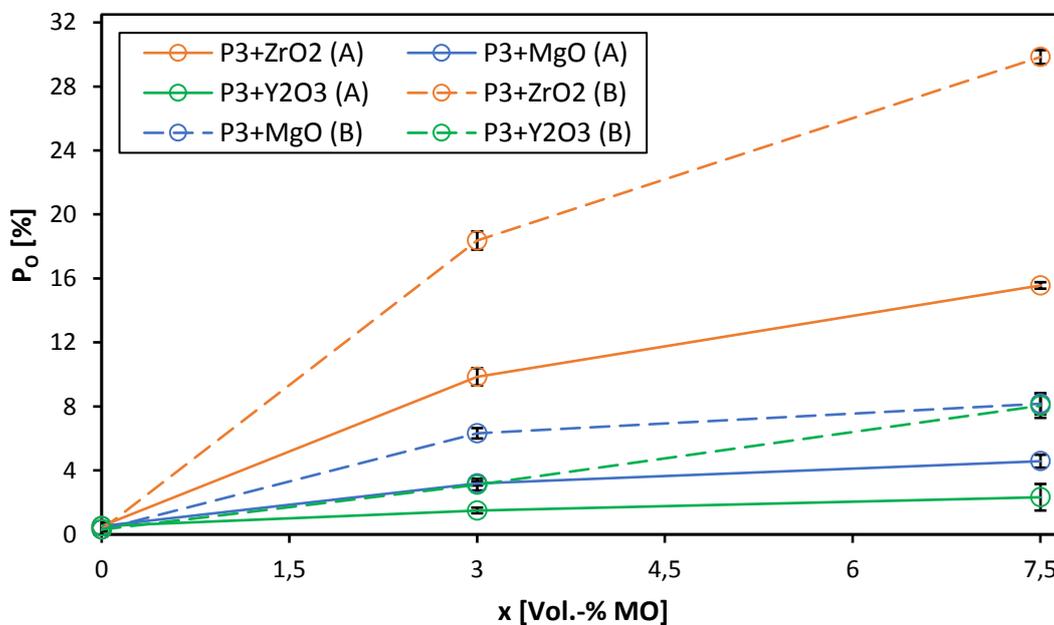


Abb. 25 Offene Porosität (P_o) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.

Die beobachteten Werte korrelierten weitestgehend mit dem beschriebenen Verdichtungsverhalten. So wurde bei niedriger Dichte eine hohe offene Porosität bzw. umgekehrt beobachtet. Auch hier konnte ein verstärkter negativer Einfluss auf die Verdichtung bei steigenden Oxidgehalten und verringerter Sintertemperatur durch eine höhere offene Porosität festgestellt werden.

Insgesamt hatte der Einsatz von 3 Vol.-% MgO oder Y_2O_3 zwar keinen nennenswerten Effekt auf die Sinterschwindung der aus P3 hergestellten Proben, es resultierten jedoch eine geringfügige Abnahme der Dichte und eine Zunahme der offenen Porosität. Die Auswirkungen durch Y_2O_3 fielen dabei etwas geringer aus als durch MgO. Bei Erhöhung der zugegebenen MgO- bzw. Y_2O_3 -Menge auf 7,5 Vol.-% trat eine leichte Verstärkung der entsprechenden Effekte auf. Der Zusatz von ZrO_2 wirkte sich sehr deutlich auf Schwindung und Verdichtung aus und behinderte diese Prozesse weit stärker als die beiden anderen Zusätze. Offensichtlich wirkte das ZrO_2 dabei stark behindernd auf die der Verdichtung zugrundeliegenden Diffusionsprozesse. Ein solcher Einfluss ist im Sinne der Untersuchungen hilfreich, um das Sinterverhalten des BSCF zu deutlich anderen Temperaturen zu verschieben. Andererseits werden mit den mit ZrO_2 versetzten Pulvern bei den üblichen Sinterbedingungen völlig unzureichende keramische Eigenschaften erhalten.

Der starke Einfluss des ZrO_2 deutet darauf hin, dass sich dieses nicht oder sehr wenig im BSCF auflöst. Andernfalls wäre nicht zu erwarten, dass sich die Transportprozesse entlang der Korngrenzen derart stark verlangsamen. Als Ursachen kommen dabei sowohl die Pulvermorphologie als auch chemische Reaktionen der Zusätze mit dem BSCF in Betracht. Für den Einfluss der Morphologie spricht, dass das verwendete ZrO_2 ein Nanopulver mit einem $d_{90} < 1 \mu m$ darstellte (siehe **Tab. 5**), während die anderen beiden Zusätze deutlich gröber waren. Ein extrem feines Pulver ist eher geeignet, die BSCF-Partikel allseitig zu umhüllen und den direkten Kontakt zu behindern als gröbere Pulver, die nur eine lokale Behinderung des direkten Kontakts bewirken. Andererseits ist für sehr feine Pulver normalerweise eine schnelle, vollständige Auflösung in der Bulkphase zu erwarten.

Alle Zusätze führten entsprechend **Abb. 26** zu einer deutlichen Korngrößenverringerng. Systematische Unterschiede zwischen den Zusätzen konnten nicht sicher detektiert werden, lediglich ZrO_2 schien einen etwas größeren Effekt zu haben. Die Senkung der Gefügekorngröße bei einer Sintertemperatur von 1130 °C durch den Einsatz von 3 Vol.-% MgO oder Y_2O_3 betrug mehr als 50 %. Der erreichte Effekt war somit vergleichbar mit einer Senkung der Sintertemperatur von 1130 °C auf 1080 °C für Proben aus reinem P3-Pulver. Der Einsatz von Zirkonoxid führte zu einer noch größeren Verringerung der Gefügekorngröße. Eine Steigerung der Menge an Zusatzstoff hatte keine weitere Reduzierung der Korngröße zur Folge. Auch bei der Dichte und offenen Porosität schien der Einfluss von ZrO_2 , MgO und Y_2O_3 auf einen maximalen Oxidgehalt von 3 Vol.-% begrenzt zu sein.

Auch bei einer Sintertemperatur von 1080 °C hatte die Zugabe der Fremdoxide eine Korngrößenverringerng zur Folge. Wie bei der höheren Sintertemperatur ergab sich keine weitere

Verringerung der Korngrößen durch Erhöhung der MgO- und Y₂O₃-Mengen auf 7,5 Vol.-%. Im Gegensatz dazu bewirkte eine Erhöhung der ZrO₂-Menge auf 7,5 Vol.-% bei einer Sintertemperatur von 1080 °C eine weitere Verringerung der Korngröße.

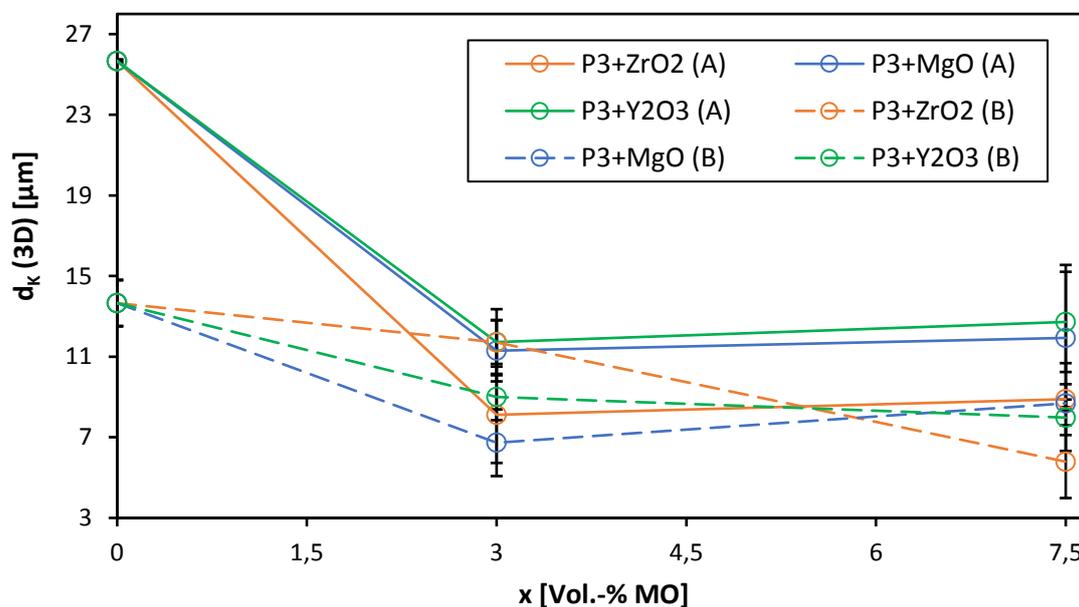


Abb. 26 Dreidimensionale Korngröße (d_k) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.

Abb. 27 zeigt die Biegezugfestigkeiten der aus mit Fremdoxiden versetztem P3 hergestellten BSCF-Proben. Trotz der starken Kornfeinung des keramischen Gefüges kam es zu einer deutlichen Verringerung der mechanischen Stabilität gegenüber reiner P3-Proben. Für Proben mit MgO- bzw. Y₂O₃-Gehalten von 3 Vol.-% ergab sich eine Verringerung der Festigkeit um ca. 50 %, für mit ZrO₂ versetzte Proben sogar eine noch stärkere Senkung um ca. 85 %. Eine weitere Erhöhung der Oxidmengen ergab keine weitere Senkung der Festigkeit. Der negative Einfluss auf die mechanische Stabilität ist als Überlagerung unterschiedlicher Einflussgrößen zu interpretieren. Die Korngrößenverkleinerung sollte grundlegend zu einer höheren Festigkeit führen. Dem wirkten vermutlich die geringere Sinterschwindung, die geringere relative Dichte und die höhere offene Porosität entgegen. Darüber hinaus ist die Güte der Präparation von entscheidender Bedeutung für die Ausfallwahrscheinlichkeit keramischer Bauteile. Die Herstellung der Referenzproben ist am IKTS in optimiert worden. Für die unter abweichenden Präparationsbedingungen (Pressen, Sintern) hergestellten Proben sind wesentlich häufiger Fehler im Gefüge aufgrund unzureichend angepasster Präparationsbedingungen zu erwarten. Diese sind erfahrungsgemäß die Ursachen von Mikrorissen und beeinflussen die typischen mechanischen Kenngrößen negativ.

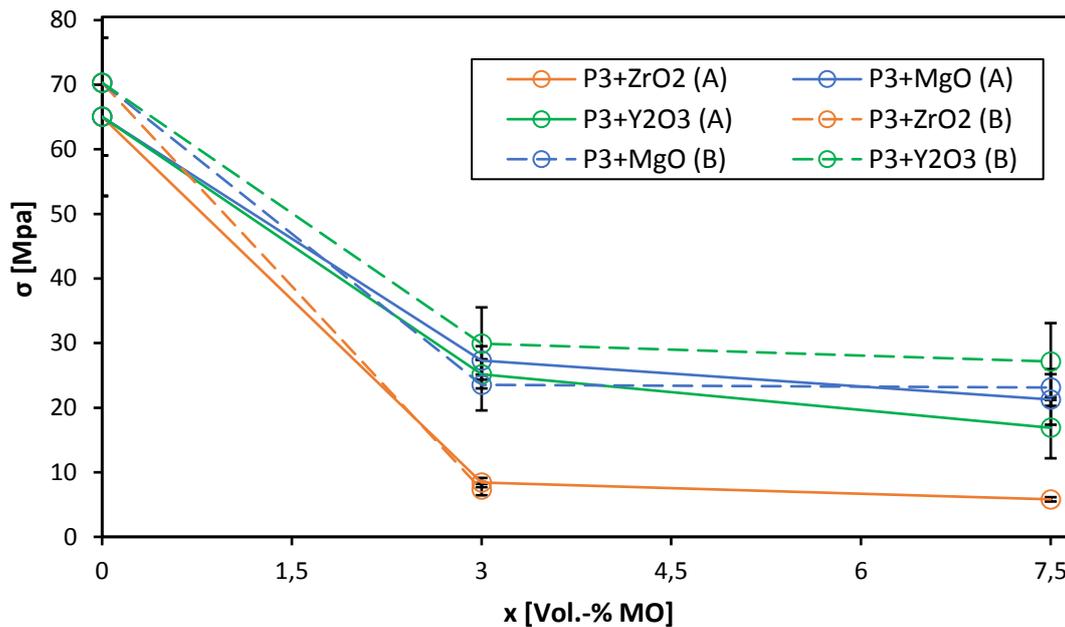


Abb. 27 Bruchfestigkeit (σ) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.

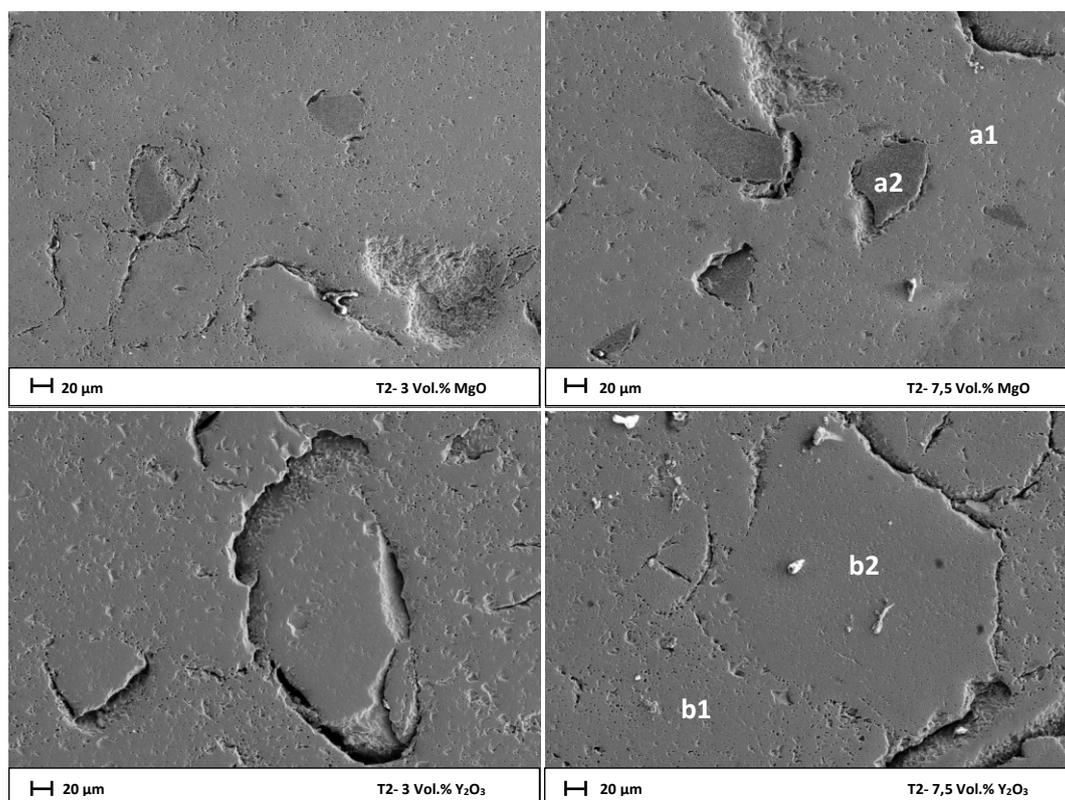


Abb. 28 REM-Aufnahmen der aus P3 mit 3 bzw. 7,5 Vol.-% MgO oder Y_2O_3 hergestellten und bei 1130 °C für 2 h gesinterten Presslinge mit Markierung der bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Matrixbereiche (a1 bzw. b1) und veränderten Bereiche (a2 bzw. b2); 500-fache Vergrößerung.

REM-Aufnahmen ausgewählter Proben dieser Versuchsreihe offenbarten dementsprechend das Vorhandensein zahlreicher makroskopischer Defekte, die als Ursache für die stark reduzierte Festigkeit angesehen werden können.

Dabei waren bei den in **Abb. 28** gezeigten Proben mit MgO und Y_2O_3 vorwiegend lokale Defekte an den Grenzen verschiedener Gefügebereiche vorhanden. Diese könnten z.B. aufgrund von unterschiedlichen Verdichtungsgeschwindigkeiten von Einschlüssen im Gefüge und der umgebenden Gefüge-Matrix entstanden sein. Gegenüber den Proben aus reinem P3 zeigte sich bei den mit Fremdoxiden versetzten BSCF-Proben, dass die durch Defekte begrenzten Bereiche deutlich porenärmer wirkten. Ansonsten unterschieden sie sich nicht wesentlich vom Rest des Gefüges. Die Zusätze MgO und Y_2O_3 zeigten hinsichtlich des keramischen Gefüges untereinander keine ausgeprägten Unterschiede.

Abb. 29 zeigt das Gefüge der mit Zirkonoxid versetzten Proben.

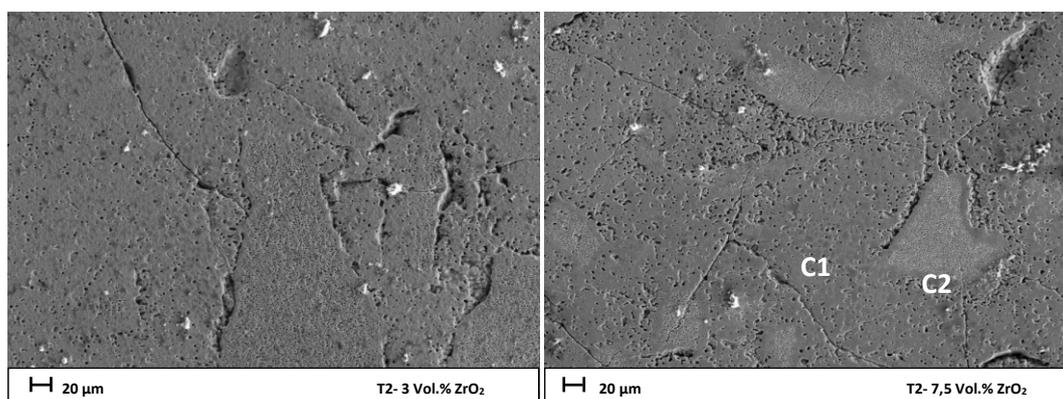


Abb. 29 REM-Aufnahmen der aus P3 mit 3 bzw. 7,5 Vol.-% ZrO_2 hergestellten und bei 1130 °C für 2 h gesinterten Presslinge mit Markierung des bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Matrixbereichs (c1) und veränderten Bereichs (c2); 500-fache Vergrößerung.

Im Gegensatz zu den Gefügen der mit MgO und Y_2O_3 versetzten Proben, waren hier durch Defekte begrenzte Bereiche mit deutlichen strukturellen Unterschieden bezüglich der umgebenden Matrix zu finden. Diese waren durch deutlich sichtbare Variationen der Oberflächenbeschaffenheit gekennzeichnet, wobei bei größeren Oxidmengen eine stärkere optische bzw. strukturelle Abgrenzung zur Matrix erfolgte. Defekte waren in Form von feinen netzwerkartigen, überwiegend mit einander verbundenen Rissen im gesamten betrachteten Gefügebereich vorzufinden. Zusätzlich zeigte sich bei den mit ZrO_2 versetzten Proben ein verändertes Matrixgefüge mit erhöhter Porosität und Porengröße sowie einer verringerten Homogenität.

Die lokale EDX-Analyse an unterschiedlichen Positionen der mit Magnesiumoxid versetzten Proben (**Abb. 28**, oben) zeigte in der Matrixphase (a1) neben der zu erwartenden BSCF-Zusammensetzung

geringe Magnesium-Gehalte. In den optisch trennbaren Bereichen (a2) wurden hohe Mg-Gehalte und erhöhte Co-Gehalte sowie verringerte Ba- und Sr-Gehalte gemessen. Hingegen konnte nahezu kein Eisen detektiert werden. Dies könnte auf die Bildung Fe-armer Verbindungen hindeuten.

Die Matrixphase der mit Y_2O_3 versetzten Proben (**Abb. 28**, unten) wies die zu erwartende BSCF-Zusammensetzung ohne messbare Yttrium-Gehalte auf. In den eingegrenzten Bereichen wurden ein stark erhöhter Yttrium-Gehalt sowie verringerte Gehalte an Barium, Strontium, Kobalt und Eisen detektiert. Da sich alle Elementgehalte von BSCF gleichartig verringerten, lag Y_2O_3 möglicherweise nach wie vor in der eingebrachten Form als separate Fremdphase vor.

Bei den mit ZrO_2 versetzten Proben (**Abb. 29**) ergab die lokale EDX-Analyse für die Matrixphase (C1) eine für BSCF zu erwartende Elementverteilung. In den visuell abweichenden Bereichen (C2) wurden stark erhöhte Mengen an Zr und verringerte Gehalte an Fe und Co festgestellt, wobei in den Übergangsbereichen zur Matrix ein weitaus geringerer Anteil an Zr detektiert wurde. Der Gehalt an Barium und Strontium war für alle untersuchten Bereiche weitestgehend konstant. Dies könnte möglicherweise auf den Einbau von Yttrium auf Kobalt- und Eisen-Gitterplätzen hindeuten.

Durch die REM- bzw. EDX-Analysen wurde keine auffällig systematische Anreicherung der eingebrachten Fremdelemente an den Korngrenzen gefunden. Vielmehr wurden zufällige Ansammlungen in der BSCF-Matrix beobachtet. Eine eindeutige Unterscheidung und Identifizierung der wirkenden kornwachstumshemmenden Mechanismen war somit nicht möglich. Die aufgenommenen EDX-Diagramme sind in Anhang B2 aufgeführt.

3.4 Abschätzung geeigneter Pulver- und Sinterbedingungen

Anhand der durchgeführten Untersuchungen wurde die Gefüge-Entwicklung von BSCF für verschiedener Ausgangspulver und Sinterbedingungen charakterisiert. Die gewonnenen Daten sind schematisch in **Abb. 30** zusammengefasst.

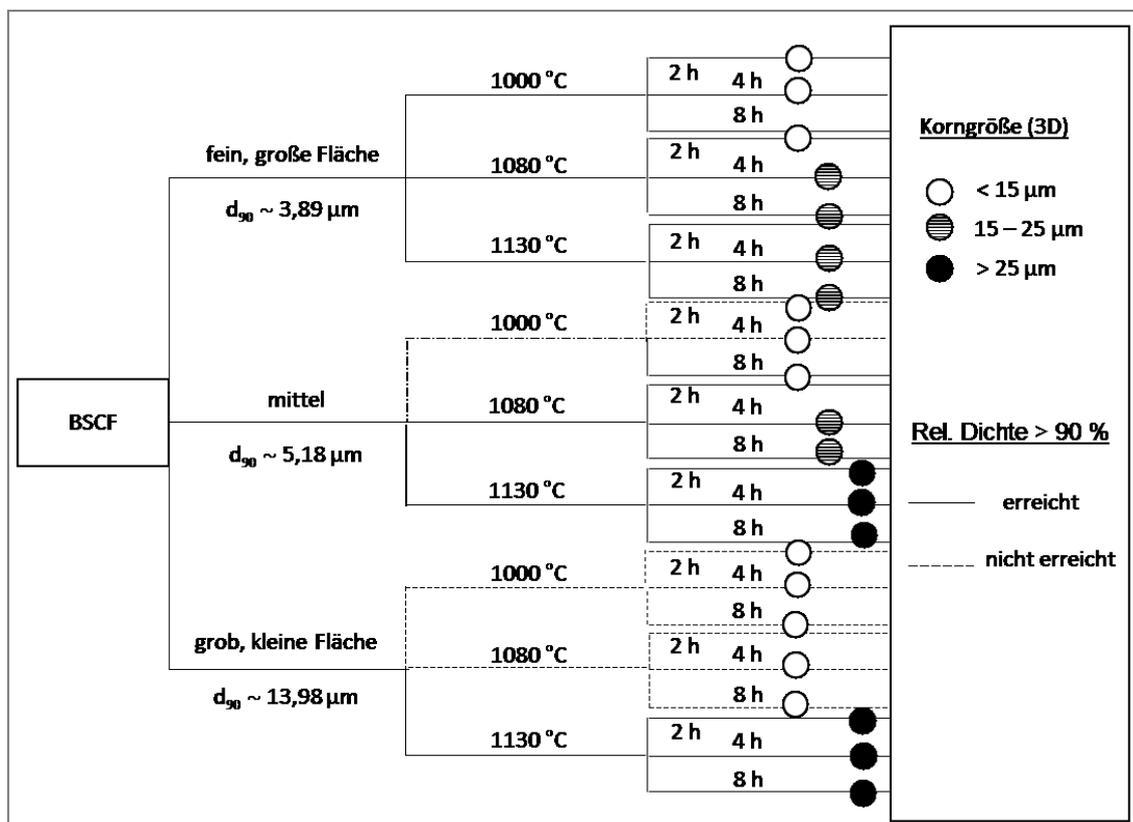


Abb. 30 Schematische Darstellung der bei der Herstellung von BSCF-Presslingen erreichbaren Dichte und dreidimensionalen Korngröße in Abhängigkeit von Ausgangspulvermorphologie und Sinterbedingungen.

Die geschaffene Datenbasis ermöglicht es nunmehr, den Einfluss von Partikelgröße und Breite der Partikelgrößenverteilung auf die bei der Sinterung entstehenden keramischen Gefüge halbquantitativ abzuschätzen. Dabei stellte sich das kommerzielle Pulver P3 mit einer mittelfeinen Partikelgröße ($d_{50} \sim 2,86 \mu\text{m}$) bei einer engen Partikelgrößenverteilung als sehr gut geeignet für die keramische Verarbeitung und das Erreichen hoher Festigkeiten und Dichten heraus. Die Verwendung feinerer Pulver hatte zwar eine Verringerung der Korngrößen zur Folge, es resultierte jedoch eine Verringerung der mechanischen Stabilität. Da dies im Gegensatz zur allgemein gültigen Struktur-Eigenschafts-Beziehung steht, sind weitere Einflussgrößen als Ursache der Festigkeitsabsenkung anzusehen. Die Verringerung der Sintertemperatur ergab bei aus mittelfeinen und feinen Pulvern gefertigten BSCF-Proben eine deutliche Korngrößenenkung, bei überwiegend gleichbleibender Dichte und

mechanischer Stabilität. Es wurde deutlich, dass sich eine Verringerung der Sinter Temperatur auf 1080 °C oder 1000 °C bei Verwendung eines mittelfeinen oder feinen Ausgangspulvers positiv auf die Ausbildung des keramischen Gefüges auswirkt. Im Hinblick auf die Produktions- bzw. Energiekosten der Membranherstellung hätte eine Verringerung der eingesetzten Sinter Temperaturen einen positiven Einfluss auf die Herstellungskosten. Dies würde sich aber erst bei entsprechender groß-industrieller Produktion in einer signifikanten Kostensenkung auswirken, da die Kosten bisher durch die weitgehend manuelle Fertigung dominiert werden. Insgesamt erscheint eine Veränderung des bisher angewandten Sinterregimes hin zu geringeren Sinter Temperaturen vorteilhaft.

Das Einbringen fremder Oxide zur Unterdrückung des Kornwachstums hatte zwar die gewünschten Effekte zur Folge, verursachte jedoch gleichzeitig eine drastische Reduzierung der mechanischen Stabilität. Auch erscheint eine intensivierete Pulveraufbereitung als unumgänglich, um die beobachteten negativen Effekte auf die Festigkeit auszugleichen. Die kornwachstumshemmenden Mechanismen konnten zwar nicht klar identifiziert werden, zeigen aber ein erhebliches Potential bei der Korngrößensenkung auf. Trotzdem wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. **Tab. 6** fasst die erreichten Korngrößensenkungen sowie die damit einhergehenden Dichte- und Festigkeitsverluste der tablettenförmigen Proben zusammen und zeigt die bisher günstigsten Parameter.

Tab. 6 Im Rahmen der Versuchsgruppen T1 - T3 erreichte Korngrößensenkung und dabei aufgetretene Dichte- bzw. Festigkeitsverluste bezüglich einer Referenzkorngröße von 26 µm, einer relativen Referenzdichte von 95 % und einer Referenzbruchfestigkeit von 65 MPa; angegebene Intervalle stehen für den Einfluss variiertes Haltezeiten (T2) und Sinter Temperaturen (T3).

Versuchsreihe		Korngrößensenkung [%]	Dichteverlust [%]	Festigkeitsverlust [%]
T1	P1	~ 30	0	~ 60
T2	P1 – 1130 °C	30 - 40	0	45 - 60
	P1 – 1080 °C	15 - 55	0	50 - 55
	P1 – 1000 °C	60 - 65	0 - 1	50 - 60
	P3 – 1080 °C	10 - 45	0 - 1	0
	P3 – 1000 °C	75 - 80	0 - 5	0 - 40
	P7 – 1080 °C	55 - 60	5 - 10	45 - 60
	P7 – 1000 °C	65 - 75	15 - 20	60 - 65
T3	P3 + MgO	55 - 75	5 - 10	60 - 70
	P3 + ZrO ₂	55 - 80	10 - 25	85 - 90
	P3 + Y ₂ O ₃	50 - 70	1 - 5	55 - 75

4 Strukturentwicklung poröser Träger in Abhängigkeit der Extrusionsparameter

4.1 Herstellung von porosierten Trägerrohren

Die Herstellung von porosierten Membranträgern für asymmetrische Membranen durch Extrusion erfolgte ebenfalls in drei Versuchsgruppen. In der ersten Versuchsgruppe (E1) wurde die Misch- bzw. Homogenisierungszeit (Knetdauer) der zu extrudierenden Masse variiert, um den Einfluss auf die Qualität der hergestellten Bauteile zu bewerten. Im Rahmen der Versuchsgruppe E2 wurde die mechanische Belastung (Scherung) bei der Extrusion durch Änderung der Schneckendrehzahl variiert. Dadurch sollte erfasst werden, welchen Einfluss dieser Parameter auf die Mikrostruktur der porösen Träger und die resultierenden mechanischen Eigenschaften hat. In einer dritten Versuchsreihe (E3) wurde die Menge des Porenbildners im Extrusionsversatz variiert.

Für alle Versuchsgruppen wurde dabei das Pulver P3 bzw. P_A eingesetzt. Die Herstellung der einzelnen Extrusionsmischungen und die Wahl der jeweiligen Prozessparameter erfolgten auf Grundlage des bisher am Fraunhofer IKTS geltenden Stands der Technik bezüglich der Herstellung rohrförmiger, asymmetrischer BSCF-Membranen. **Tab. 7** fasst einige wesentliche Informationen zu den einzelnen organischen Bestandteilen der Extrusionsmischung zusammen. Eine detaillierte Beschreibung der Bestandteile und Mengen im Referenzversatz sowie des Prozessablaufs bei der Extrusion befindet sich in Anhang A3.

Tab. 7 Angaben zu Stoffbezeichnungen, Herstellern, Funktion und Dichte für die bei der Extrusion eingesetzten organischen Zusatzstoffe.

Stoff-Bezeichnung	Hersteller	Funktion	Dichte [g/cm ³]
PMMA Spheromeres® CA15	Microbeads AG (Schweiz)	Porenbildner	1,18
F4M (Hydroxypropyl Methylcellulose)	DOW Chemical (USA)	Binder	1,34
MHPC 20000 (Methyl Hydroxypropylcellulose)	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG (Deutschland)	Binder	0,42
HydroWax X	Sasol Germany GmbH	Gleitmittel	0,99
Polyglycol D21/700	Clariant Masterbatches (Deutschland) GmbH	Gleitmittel	1,07

Der Referenz-Versatz mit 54 Vol.-% Porenbildner wurde für die Herstellung aller Proben aus der ersten und zweiten Versuchsreihe verwendet. Für Versuchsreihe E3 wurde der Gehalt an PMMA-Kugeln bezogen auf das Volumen von BSCF-Pulver und Porosierungsmittel im Bereich von 0 - 60 Vol.-% variiert.

Im Zuge dessen wurden die Mengen der übrigen Bestandteile unter Beibehaltung der Volumenverhältnisse in der Mischung angepasst.

Bei der Herstellung von rohrförmigen Trägern für asymmetrische BSCF-Membranen kommen am Fraunhofer IKTS bisher eine Knetdauer von 90 min und eine Drehzahl der Extrusionsschnecke von 22 U/min zum Einsatz. Die Extrusion von insgesamt 9 Versätzen (inklusive Referenzversatz) erfolgte durch systematische Variation dieser Extrusionsparameter. **Tab. 8** gibt eine Übersicht über die einzelnen Versuchsgruppen bzw. Versätze und deren individuelle Herstellungsparameter.

Tab. 8 Zusammenfassung der übergeordneten Untersuchungsziele und eingesetzten Extrusionsparameter für die Versuchsgruppen E1 - E3.

Versuchsgruppe	Versatz	Einfluss durch	Knetdauer [min]	Drehzahl (ES) [U/min]	Anteil PMMA [Vol.-%]
E1	a (Ref.)	Knetdauer der Masse	90	22	54
	b		120	22	54
	c		300	22	54
E2	a	Drehzahl der Extrusionsschnecke (ES)	90	20	54
	b		90	30	54
	c		90	36	54
E3	a	Menge des Porenbildners	90	22	0
	b		90	22	45
	c		90	22	50
	d		90	22	60

Alle Versätze wurden zu jeweils 4 Rohren verarbeitet, die Trockenlängen von ca. 60 - 95 cm, Außendurchmesser von ca. 11,4 - 11,9 mm bei einer Wandstärke von ca. 1,0 - 1,3 mm aufwiesen. In einem nachfolgenden Trennvorgang wurden aus ausgewählten Rohren der einzelnen Versätze Probenstücke mit Längen (im Grünzustand) von ca. 40 mm und ca. 12,5 mm angefertigt. Die Sinterung aller angefertigten Probenstücke erfolgte nach dem Referenz-Sinterregime (siehe 3.2). Dabei kamen die bereits beschriebene Ofentechnologie und Brennhilfsmittel in Form von MgO-Rohren als Probenunterlagen zum Einsatz. Die Bestimmung der Probenmassen erfolgte an einer Labor-Analysenwaage (MSE10202S-OCE-DO) von Sartorius mit einem Messfehler von $\pm 0,01$ g. Die geometrischen Abmessungen der grünen bzw. gesinterten Proben wurden mit einem handelsüblichen Messschieber (Messfehler $\pm 0,01$ mm) bestimmt.

4.2 Charakterisierung der hergestellten Trägerrohre

Analog zur Charakterisierung der Presslinge wurden für alle hergestellten Trägerrohre Volumenschwindung, Masseverlust und lineare Schwindungsbeträge in axialer (Längenrichtung) und radialer Richtung (Durchmesserrichtung) ermittelt. Da bei der Extrusion keramischer Massen generell große Mengen an Wasser und organischen Bestandteilen zum Einsatz kommen, die vor bzw. beim Sinterprozess entfernt werden, stellte die Überwachung des Masseverlusts ein wichtiges Hilfsmittel der Präparationskontrolle dar.

Grundsätzlich bedingt die Herstellung asymmetrischer Membranen eine sehr gute Kompatibilität oder Anpassung des thermischen Dehnungs- bzw. Schwindungsverhaltens von Membranträger und Trennschicht. Dies gilt sowohl hinsichtlich des Sinterprozesses als auch für die reversiblen Prozesse an bereits gesinterter BSCF-Keramik, die durch Änderung von Temperatur und O_2 -Partialdruck hervorgerufen werden (thermisch und chemisch induzierte Dehnung). Um diese Kompatibilität zu gewährleisten, muss vor allem die Variation der Volumenschwindung in Abhängigkeit von den angewandten Herstellungsparametern quantitativ erfasst werden. Die Spezifik des Extrusionsprozesses kann dabei die Komplexität des Schwindungsverhaltens weiter erhöhen, da wegen der gerichteten Förderung der Masse durch die Extrusionsschnecke starke Kräfte in Förderrichtung und senkrecht dazu wirken. Diese können zur Ausrichtung bestimmter Massebestandteile sowie zu unterschiedlicher Vorverdichtung entlang bestimmter Richtungen führen. Um derartige Einflüsse zu erfassen, wurden die linearen Schwindungsanteile in Extrusionsrichtung und quer dazu an den Trägerrohren bestimmt und daraus entsprechende Anisotropie-Faktoren berechnet. Außerdem erfolgte ein Abgleich des realen Schwindungsverhaltens mit dem geometrisch abgeleiteten Verhältnis von Volumenschwindung und linearer Schwindung. Eine Beschreibung der zur Berechnung der Messwerte verwendeten Gleichungen findet sich in Anhang A6.

An jeweils 5 Rohrabschnitten aus jedem Versuchsset wurden Matrixdichte und offene bzw. geschlossene Porosität mittels Auftriebswägung in Wasser (archimedisches Prinzip) in Anlehnung an DIN EN 1389 [99] ermittelt. Dabei sollte die Matrixdichte Auskunft über die Verdichtung des Feststoffgerüsts der porösen Membranträger in Abhängigkeit von den angewandten Knet- und Extrusionsparametern geben. Anhand der Werte für offene und geschlossene Porosität sollte die Entwicklung des Porennetzwerks charakterisiert und bewertet werden. Der Ablauf der Messungen und die zur Berechnung der Kennwerte benötigten Gleichungen wurden in Anhang A7 beschrieben.

Die Ermittlung von Bulk-Porosität, Poren- und Gefügekorngrößen erfolgte mittels Linienschnittverfahren an lichtmikroskopischen Aufnahmen in Anlehnung an DIN EN 623-3 [100]. Wie bei der Untersuchung der Presslinge erfolgten zuvor eine mechanische Präparation der zu beobachtenden Flächen und ein chemischer Ätzvorgang zur Kontrastierung. An der Trägeroberfläche

frisch gesinterter Proben wurden Porosität, Korn- und Porengrößen anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Auch hierbei kam das Linienschnittverfahren zum Einsatz. Die Vorgehensweise bei der mikroskopischen Untersuchung, wesentliche Geräteparameter und die zur Bestimmung der Kennwerte verwendeten Gleichungen finden sich in Anhang A5.

Die Bestimmung von Bruchfestigkeiten erfolgte für alle Versuchsgruppen durch Biegung unter Querkraftbelastung an jeweils 20 Proben mit einer Länge von ca. 10 mm. Die charakteristischen Momente und Spannungen wurden für zwei verschiedene Punkte bestimmt, um eine Einschätzung der bruchverursachenden Spannungen zu ermöglichen. **Abb. 31** stellt den betrachteten Rohrabschnitt dar.

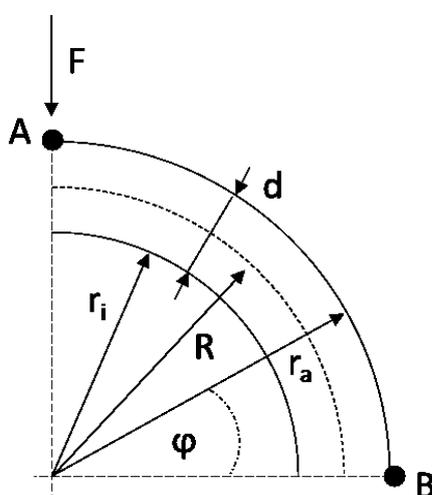


Abb. 31 Darstellung des für die Berechnung der Bruchspannungen verwendeten Rohrabschnitts mit Innenradius (r_i), Außenradius (r_a), Rohrstärke (d), Randfaserabstand (R) und Halbachsenwinkel (ϕ) sowie Kennzeichnung der Kraft (F) und der Messpunkte (A und B).

Grundsätzlich hängen die mechanischen Eigenschaften keramischer Werkstoffe von vielen nicht vollständig zu reproduzierenden Faktoren (Oberfläche, Homogenität, etc.) ab, wodurch häufig starke Streuungen der Messwerte auftreten [32]. Aus diesem Grund erfolgte eine statistische Auswertung der an Membranträgern ermittelten Bruchfestigkeiten nach DIN EN 843-5 [102] bzw. nach DIN 51 110-3 [103]. Das Vorgehen bei der Bestimmung der Festigkeit und bei der statistischen Auswertung ist in Anhang A8 beschrieben. Die Ermittlung von Fehlerintervallen erfolgte für alle gemittelten Messwerte durch Kombination der sich unter Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergebenden Messfehler mit den berechneten Standardabweichungen.

4.3 Einfluss der Extrusionsparameter

4.3.1 Dauer des Knetvorgangs

In Versuchsgruppe E1 resultierte eine Änderung der Knetdauer bei ansonsten konstanten Extrusionsbedingungen in einem veränderten Fließverhalten der Masse. **Tab. 9** fasst die Daten zu Knetdauer, erreichtem Drehmoment beim Kneten und resultierendem Extrusionsdruck zusammen. Das mit der Knetdauer sinkende Drehmoment deutete ebenso wie der abnehmende Extrusionsdruck auf ein zunehmend scherverdünnendes Verhalten (Thixotropie) der Versätze hin.

Tab. 9 Beim Kneten erreichtes minimales Drehmoment und bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E1a - E1c.

Versuchsgruppe	Knetdauer [min]	Min. Drehmoment (Kneten) [Nm]	Extrusionsdruck [bar]
E1a	90	81,7	80
E1b	120	79,8	76
E1c	300	61,3	55

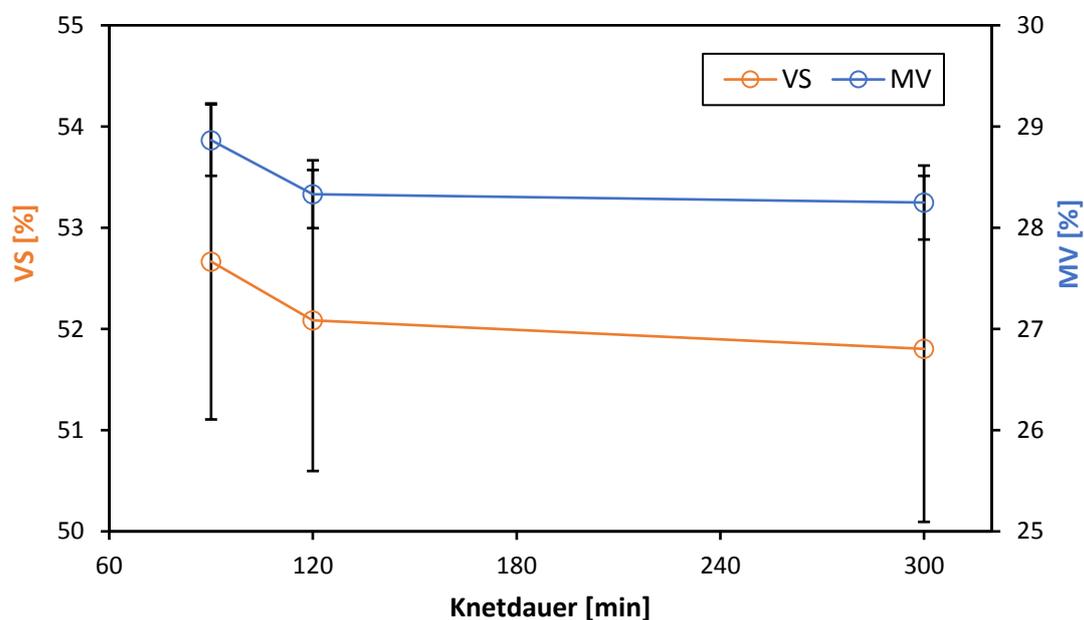


Abb. 32 Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.

Abb. 32 zeigt anhand der Volumenschwindung, dass die Variation der Knetdauer nur minimale Änderungen des Sinterschwindungsverhaltens der rohrförmigen Träger zur Folge hatte. Es zeigte sich

eine geringe Abnahme von Volumenschwindung und Masseverlust bei Erhöhung der Knetdauer. Unabhängig von der eingesetzten Knetdauer wurden nahezu identische lineare Schwindungsanteile in radialer und axialer Richtung beobachtet. Die potentiell anisotrop wirkenden Kräfte (Vorschub, Scherung, Kompression) hatten somit keine erhöhte oder verringerte Bauteilschwindung in einer bestimmten Richtung zur Folge. Die entsprechenden Anisotropie-Faktoren von Proben der Versuchsgruppe E1 sind in Anhang B1 aufgelistet.

Abb. 33 zeigt Matrixdichte und Porosität der hergestellten Versuchsträger in Abhängigkeit der Knetdauer.

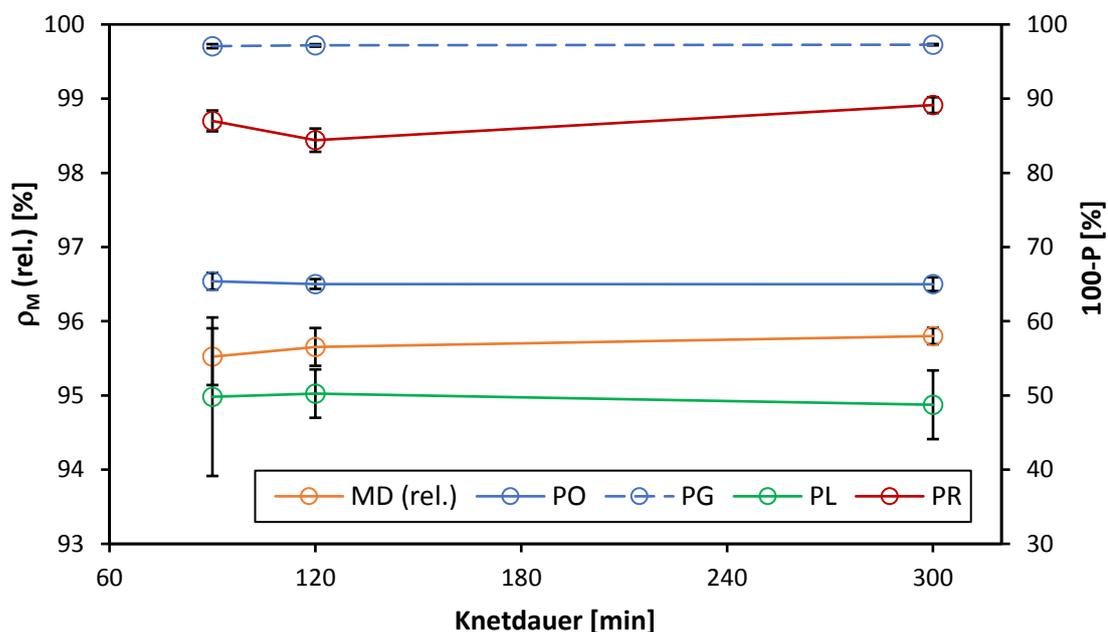


Abb. 33 Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.

Die Matrixdichte variierte offensichtlich nur unwesentlich, wie auch die ermittelten Porositätskennwerte. Beim Vergleich der mittels archimedischer Auftriebsmethode bzw. an den Probenoberflächen und im Probeninneren (Bulk) ermittelten Porenanteile wurden unterschiedliche Absolutwerte und Tendenzen festgestellt. So ergab die Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Bulk-Gefüge deutlich größere Porenanteile als bei den mittels Rasterelektronenmikroskop erzeugten Oberflächen-Aufnahmen. Beim Einsatz der archimedischen Methode wurden Porenanteile erhalten, die zwischen denen aus der Bildverarbeitung lagen. Dabei ist vor allem zu berücksichtigen, dass mit der archimedischen Methode die Porosität der gesamten Probe ermittelt wird, mit der Bildverarbeitung aber nur lokale Porositätswerte eines sehr kleinen Probenbereichs erfasst werden. Die Abweichung des Porenanteils an der Oberfläche vom Porenanteil im Bulk wurde durch den

Extrusionsprozess verursacht. Die in den Versätzen enthaltenen PMMA-Kugeln wurden entlang der Wandungsoberflächen von Extrusionszylinder, -schnecke und -düse weitestgehend in die Masse hineingedrückt, wodurch die Kontaktfläche der PMMA-Kugeln zur Extrudatoberfläche stark verringert wurde. Nach Ausbrennen der PMMA-Kugeln blieben somit deutlich kleinere Porenöffnungen an der Oberfläche zurück, so dass insgesamt auch ein deutlich geringerer Porenanteil als im Bulk resultierte. Gegenüber der nahezu konstanten offenen und geschlossenen Porosität wurde mit steigender Knetdauer ein leichter Anstieg des Porenanteils im Volumen beobachtet. Die Oberflächenporosität zeigte bei einer Knetdauer von 120 min ein Maximum. Die beobachteten Änderungen sind möglicherweise auf die veränderte Viskosität der Masse zurückzuführen, wodurch ein Einfluss auf die Beweglichkeit der PMMA-Kugeln und eine Umverteilung des Porenbildners in der Masse resultierte.

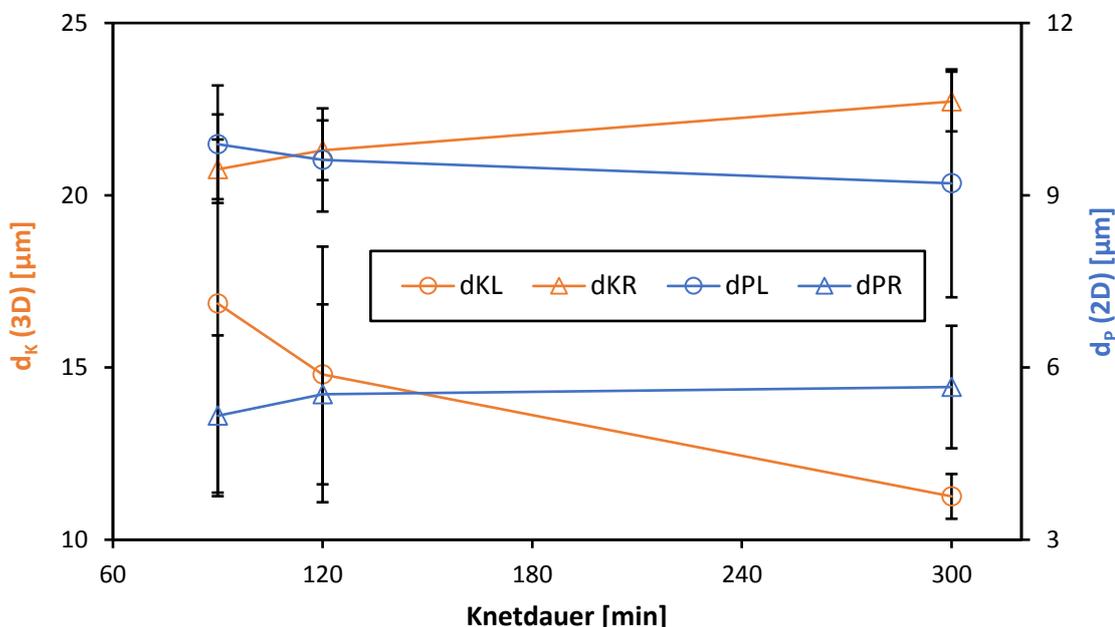


Abb. 34 Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_K bzw. d_{KL} und d_{KR}) und zweidimensionale Porengrößen (d_P bzw. d_{PL} und d_{PR}) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.

Abb. 34 zeigt die Poren- und Gefügekorngrößen im Bulk und an der Oberfläche. Die Erhöhung der Knetdauer führte zu einer Korngrößenzunahme an der Oberfläche der Extrudate und zu einer Abnahme der Korngröße im Bulk. Die ermittelten Porengrößen zeigten hingegen ein umgekehrtes Verhalten. Die entsprechenden Veränderungen waren bei Erhöhung der Knetdauer von 90 auf 120 min merklich ausgeprägter, als bei der Erhöhung von 120 auf 300 min.

Wie oben bereits angedeutet, könnte die mit steigender Knetdauer sinkende Viskosität der Versätze eine verstärkte Bewegung der PMMA-Kugeln ins Innere der Extrusionsmasse beim Extrudieren bewirkt

haben. Da sich dadurch auch die Abstände der Poren im Bulk verringern, könnte dadurch auch das Kornwachstum gebremst worden sein. Die Erhöhung der Gefügekorngröße an der Oberfläche könnte andererseits auf die Verringerung der Oberflächenporosität und der Porengröße an der Oberfläche zurückzuführen sein, da dadurch das Kornwachstum weniger behindert wird.

In Verbindung mit größeren Porendurchmessern wurden im Volumen (Bulk) geringere Gefügekorngrößen als an der Oberfläche der Extrudate Proben gemessen. Die aufgeführten Einzelbefunde legen eine Beeinflussung der Gefügekorngrößen durch Größe und Abstand der Poren nahe.

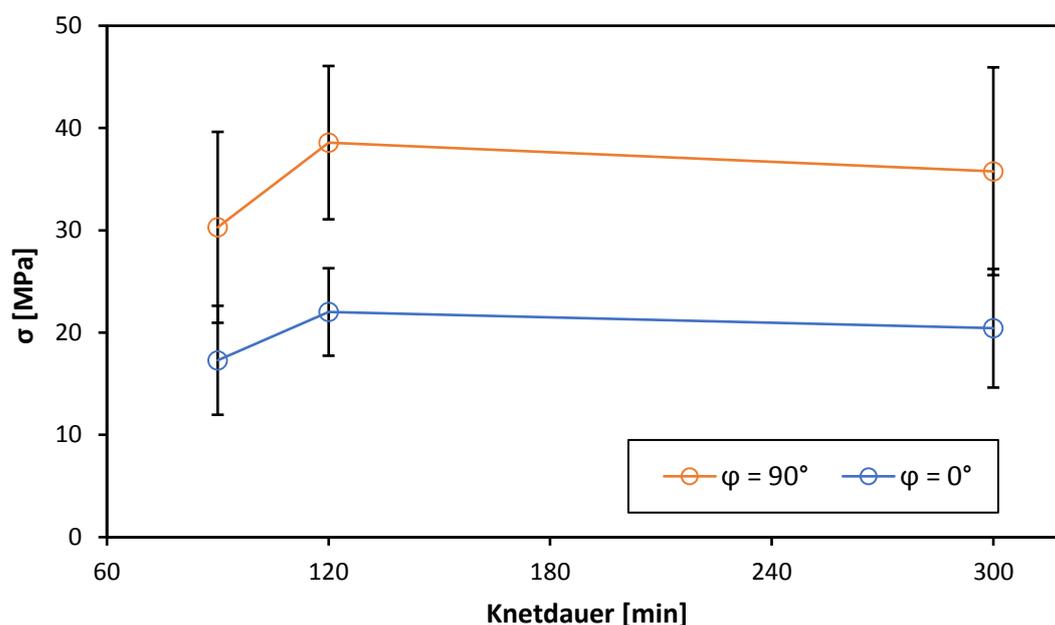


Abb. 35 Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (ϕ) von 0 und 90 ° in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.

Abb. 35 zeigt die Variation der Bruchfestigkeit der gesinterten Extrudate mit der Knetdauer. Offensichtlich resultierte aus einer Verlängerung von 90 auf 120 min eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit. Eine weitere Verlängerung auf 300 min senkte die mechanische Festigkeit wieder herab.

Abb. 36 zeigt die Weibull-Verteilungen der ermittelten Bruchspannungen für Proben aus Versuchsreihe E1. Neben der Verschiebung zu höheren Festigkeitswerten war für Versuchsgruppe E1b auch ein steilerer Kurvenanstieg zu verzeichnen, welcher grundsätzlich aus verringerten Abweichungen zwischen den einzelnen Messwerten resultierte. Dies wurde als Anzeichen für eine erhöhte Gefügehomoogenität in Verbindung mit einer verbesserten Reproduzierbarkeit des mechanischen Bruchverhaltens interpretiert.

Die mittels Weibull-Statistik ermittelten Kennwerte und die entsprechenden Vertrauensbereiche sind in Anhang B3 aufgeführt.

Die Steigerung der Knetdauer von 90 auf 120 min hatte sowohl eine Erhöhung der Festigkeit als auch des Weibull-Moduls zur Folge. Bei einer Verlängerung der Knetdauer auf 300 min wurde zwar ebenfalls eine gesteigerte Festigkeit beobachtet, das Weibull-Modul sank jedoch wieder ab. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit zunehmender Knetdauer mehr Luft in den Versatz eingebracht wird und daraus Einschlüsse bzw. Defekte in der Masse bzw. im Gefüge resultieren.

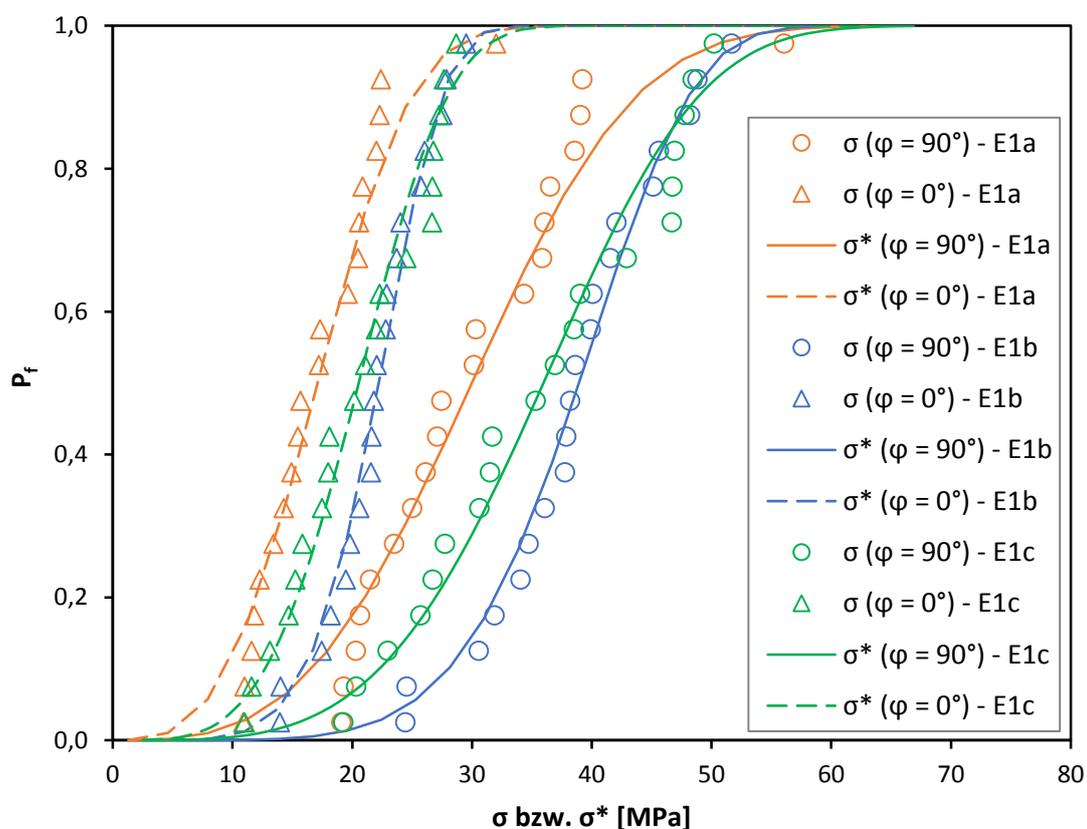


Abb. 36 Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E1-Proben.

Die wirkenden Bruchspannungen im beobachteten Teilsegment bei $\varphi = 90^\circ$ waren stets am größten. Aus diesem Grund wurden die parallel zur Belastungsrichtung wirkenden Spannungen grundsätzlich als bruchauslösend und dominierend gegenüber Spannungen senkrecht zur Belastungsrichtung angesehen.

4.3.2 Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke

Die Eigenschaften der porierten Trägerrohre wurden neben dem Einfluss der Knetdauer durch die Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke beeinflusst. **Tab. 10** belegt dies anhand des mit der Rotationsgeschwindigkeit ansteigenden Extrusionsdrucks.

Tab. 10 Bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E2a - E2c und E1a.

Versuchsgruppe	Schneckendrehzahl [1/min]	Extrusionsdruck [bar]
E2a	20	75
E1a	22	80
E2b	30	81
E2c	36	83

Der Druckanstieg ist hauptsächlich auf den mit steigender Drehzahl zunehmenden Massetransport und eine dadurch verstärkte Kompression der Masse während des Transports durch den Extrusionszylinder zurückzuführen.

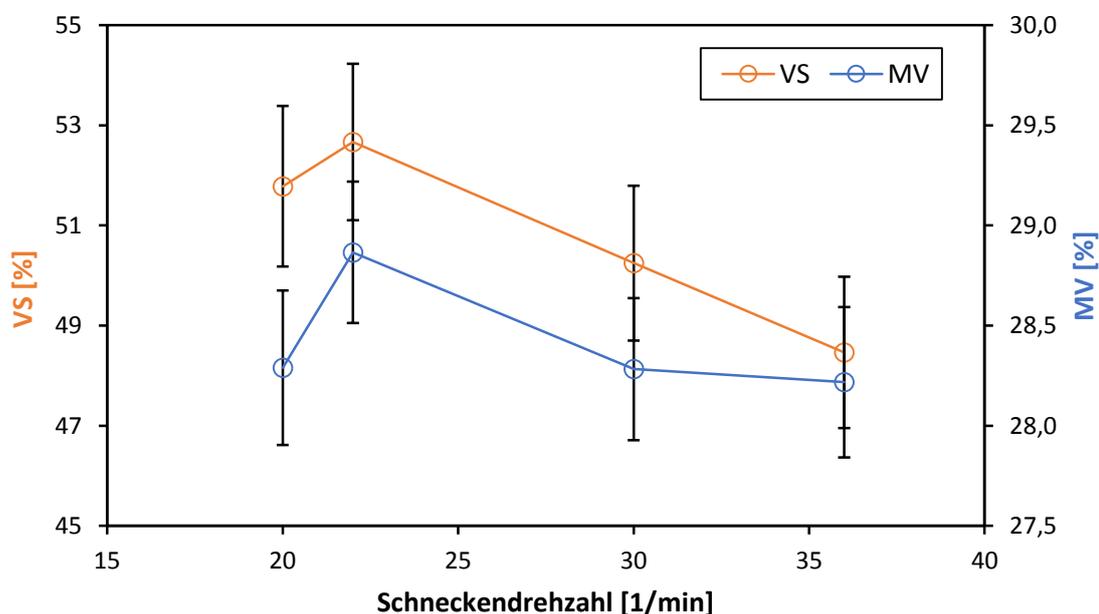


Abb. 37 Volumenschwindigkeit (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.

Abb. 37 zeigt, dass eine steigende Schneckendrehzahl zu einer geringfügigen Verringerung von Volumenschwindigkeit und Masseverlust führte. Als mögliche Ursache kann die erhöhte Reibung

angesehen werden, die unter dem angelegten konstanten Vakuum vermutlich zu einer etwas stärkeren Austrocknung der Masse während der Extrusion führt

Ein nennenswerter Einfluss auf das Verhältnis der linearen Schwindungsanteile konnte nicht festgestellt werden. Die entsprechenden Anisotropie-Faktoren sind in Anhang B1 aufgeführt.

Die nach Archimedes ermittelten Matrixdichten und Porenanteile zeigten nur sehr geringfügige Variationen in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Schnecke. Dies ist in **Abb. 38** zu sehen.

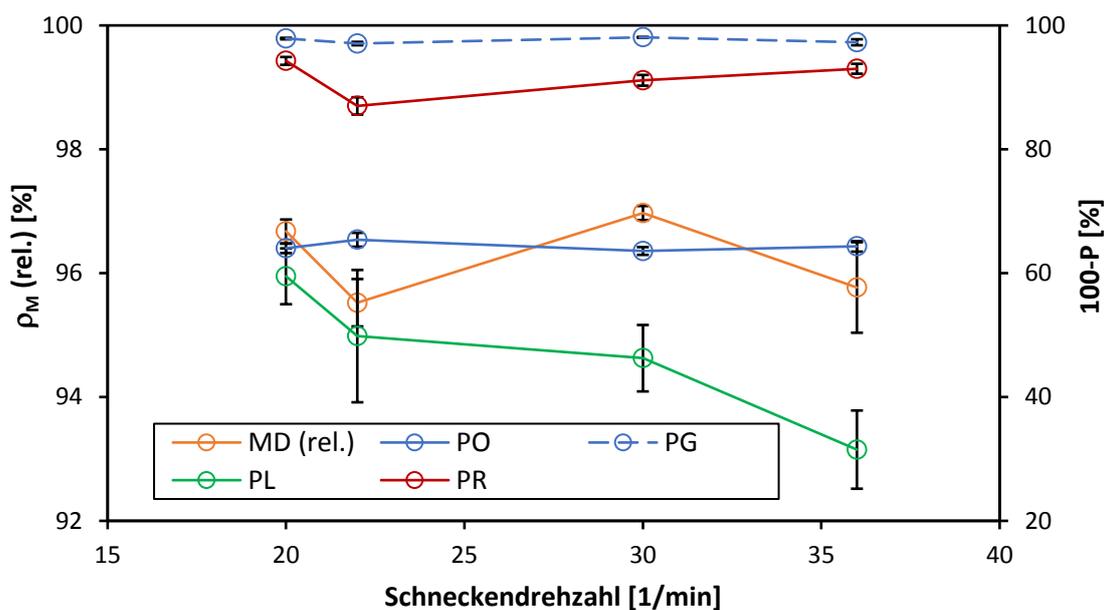


Abb. 38 Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.

Mit steigender Schneckendrehzahl wurde ein Anstieg des Porenanteils im Volumen (Bulk) beobachtet. Als mögliche Ursache dafür wird eine veränderte Verteilung der PMMA-Kugeln angesehen. Der erhöhte Druck in der Masse könnte zu einem verstärkten Transport größerer Bestandteile (PMMA-Kugeln) weg von den Wandungen ins Massennere beigetragen haben. Dafür sprach auch die Oberflächenporosität, die sich mit steigender Drehzahl verringerte.

Abb. 39 belegt, dass die Bulk-Porengröße mit der Drehzahl stieg. Der erhöhte Porenanteil im Gefüge und die kleineren Abstände der Poren könnte dabei zur Förderung des Porenwachstums geführt haben. An der Oberfläche variierten Porengröße und Korngröße nur geringfügig mit der Drehzahl. Die Streuung der Bulk-Korngröße war höher als an der Oberfläche, folgte jedoch keiner eindeutigen Abhängigkeit. Eine Erhöhung der Schneckendrehzahl auf 30 U/min hatte eine Verringerung der

Gefügekorngröße im Bulk zur Folge, was möglicherweise durch sinkende Porenabständen bedingt war.

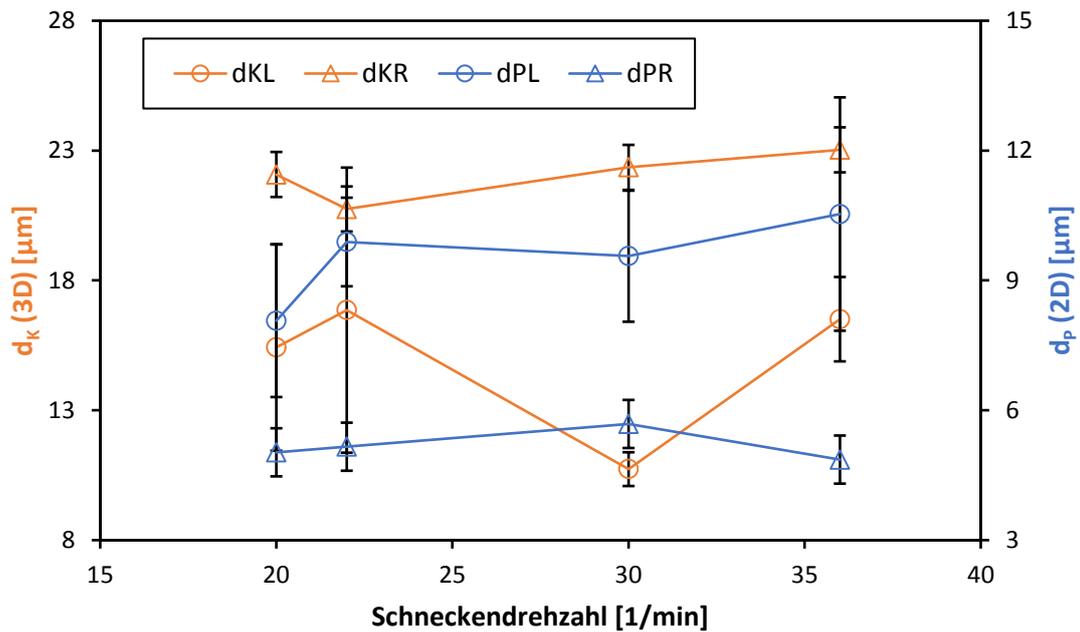


Abb. 39 Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_k bzw. dKL und dKR) und zweidimensionale Porengrößen (d_p bzw. dPL und dPR) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben der Versuchsgruppen.

Abb. 40 enthält die mittlere Bruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit.

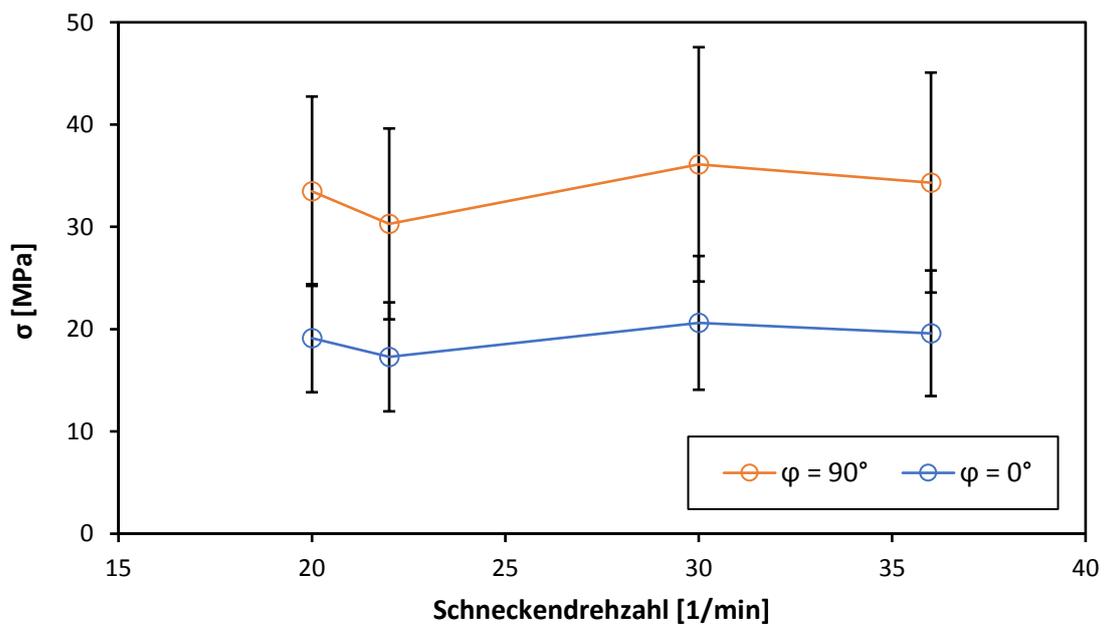


Abb. 40 Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (ϕ) von 0 und 90° in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.

Aufgrund der relativ großen Streubreite bei der Bestimmung der Festigkeit konnte keine eindeutige Abhängigkeit identifiziert werden. Gegenüber der Referenz-Drehzahl von 22 U/min wurde tendenziell sowohl bei Erhöhung als auch bei Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit eine geringfügige Erhöhung der mittleren Festigkeit beobachtet.

Insgesamt schienen die mit Variation der Schneckendrehzahl auftretenden Änderungen in der Trägerstruktur keinen nennenswerten Einfluss auf das mechanische Verhalten der Trägerrohre zu haben. Dementsprechend zeigten auch die in **Abb. 41** dargestellten Weibull-Verteilungen keine nennenswerten Unterschiede. Jedoch war auch hier ein etwas abweichendes Verhalten der bei 22 U/min hergestellten Proben erkennbar. Die in Anhang B3 aufgeführten Kennwerte der Weibull-Analyse zeigten im Rahmen der berechneten Vertrauensintervalle ebenfalls keine auffälligen Abweichungen voneinander.

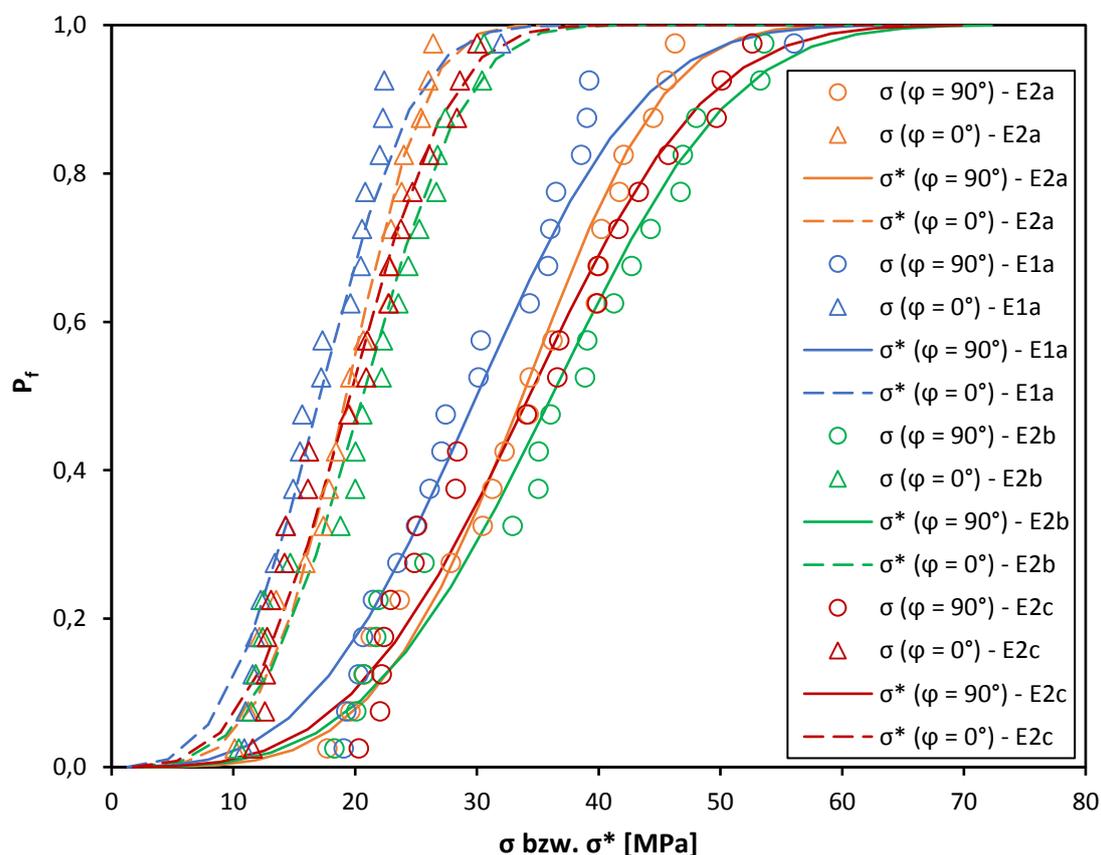


Abb. 41 Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E2- und E1a-Proben.

4.3.3 Gehalt des Porenbildners

Als Porenbildner wurden den Versätzen PMMA-Kugeln ($\sim 15 \mu\text{m}$) zugesetzt. Die Erhöhung der Menge des Porenbildners führte entsprechend **Tab. 11** zu einer merklichen Erhöhung des Extrusionsdrucks.

Tab. 11 Beim Kneten erreichtet minimales Drehmoment und bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E3a - E3d und E1a.

Versuchsgr.	PMMA-Gehalt [Vol.-%]	Min. Drehmoment (Kneten) [Nm]	Extrusionsdruck [bar]
E3a	0	87,1	72
E3b	45	83,1	79
E3c	50	81,0	78
E1a	54	81,7	80
E3d	60	86,1	88

Bei einer Variation des Anteils des Porenbildners zwischen 0 und 50 Vol.-% wurde eine Verringerung des Drehmoments erzielt. Zwischen 50 und 60 Vol.-% wurde hingegen ein Anstieg des minimalen Drehmoments beobachtet. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Steifigkeit der Masse bis zu einem Porenbildner-Gehalt von 50 Vol.-% abnimmt und anschließend wieder zunimmt.

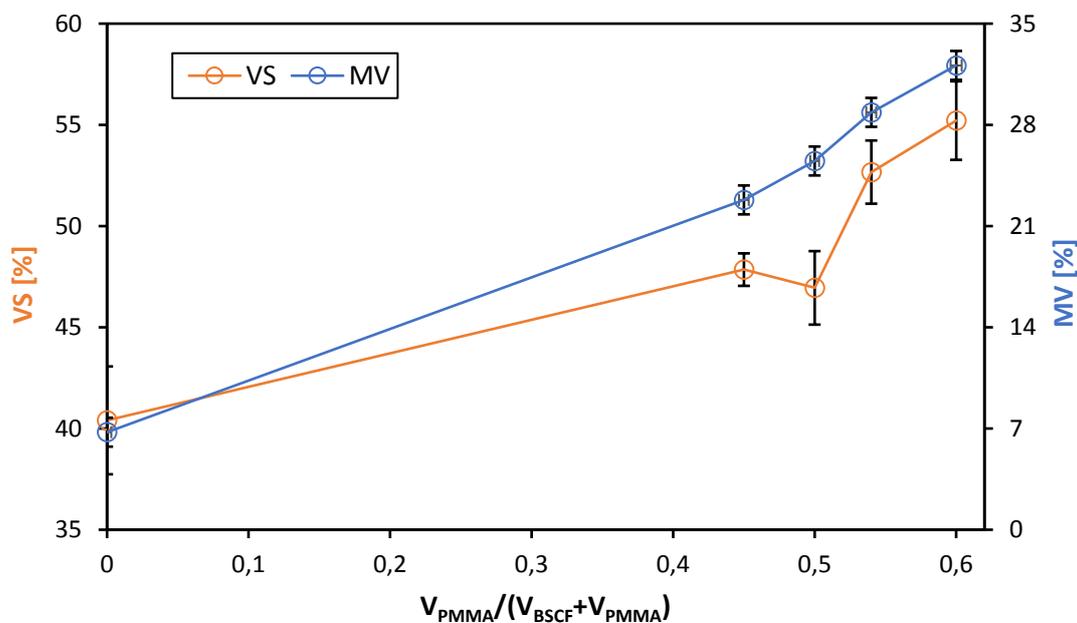


Abb. 42 Volumenschwindigkeit (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{BSCF} + V_{PMMA}$) für E3 und E1a-Proben.

Abb. 42 zeigt Volumenschwindung und Masseverlust für unterschiedliche Anteile an Porenbildner. Gegenüber einer erwarteten proportionalen Zunahme wurde ein verstärkter Anstieg des Masseverlustes oberhalb 50 Vol.-% Porenbildner beobachtet. Auch für die Volumenschwindung konnte eine vergleichbare, etwas schwächer ausgeprägte Tendenz festgestellt werden.

Hinweise auf eine veränderte Anisotropie der linearen Schwindungsanteile in Abhängigkeit der zugefügten PMMA-Menge wurden nicht gefunden. Die entsprechenden Anisotropie-Faktoren sind in Anhang B1 aufgeführt.

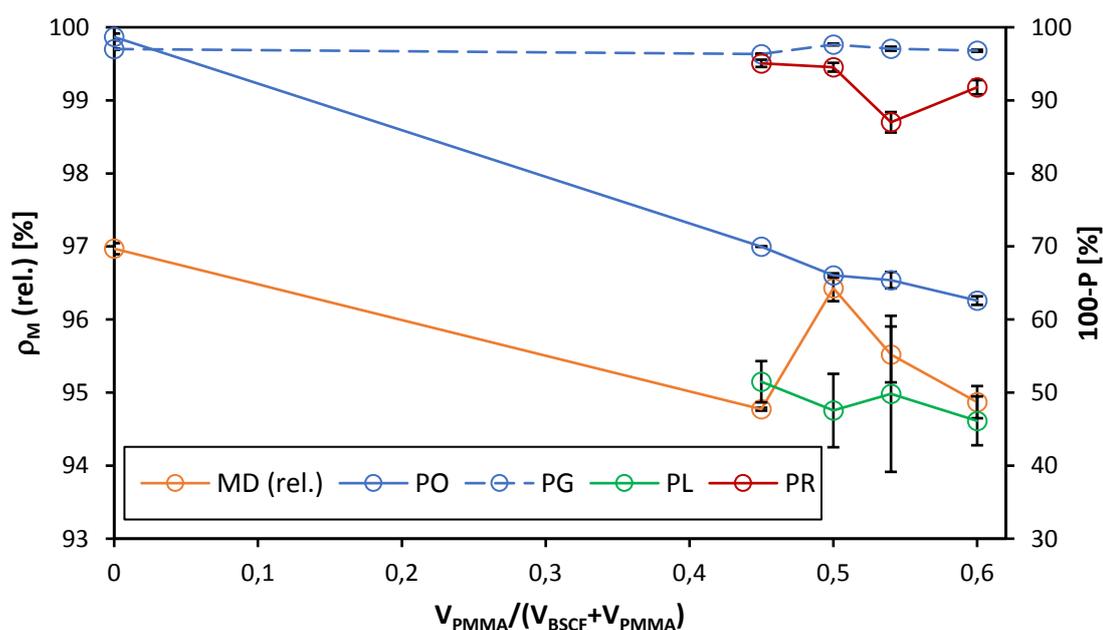


Abb. 43 Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{BSCF} + V_{PMMA}$) für E3- und E1a-Proben.

Abb. 43 zeigt das Verhalten der Matrixdichte und Porosität in Abhängigkeit vom PMMA-Gehalt in der Extrusionsmasse.

Grundsätzlich war eine Verringerung der Dichte bzw. ein Anstieg der mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten Porenanteile festzustellen. Dabei zeigte sich eine beinahe lineare Zunahme der offenen Porosität, wobei sich die Streuung der Porenanteile im Bulk und an der Oberfläche vergrößerte. Ähnlich zur Volumenschwindung wurde für PMMA-Gehalte oberhalb von 50 Vol.-% eine merkliche Abweichung von einem direkt proportionalen Verlauf beobachtet. Das Verhalten der Dichte korrelierte mit dem Masseverlust.

Wie aus **Abb. 44** ersichtlich, konnte bedingt durch auftretende Messabweichungen für den Gehalt an Porenbildner kein signifikanter Einfluss auf die Porengröße nachgewiesen werden. Mit zunehmender

Porosierung wurden jedoch verringerte Gefügekorngößen im Bulk und an den Oberflächen detektiert. Auffällig war insbesondere, dass die ohne Porenbildner hergestellten Trägerrohre weitaus höhere Korngößen an der Oberfläche zeigten als sie zuvor an den Querschliffen von dichten Presslingen detektiert wurden. Dieser Effekt deutete auf eine Begünstigung des Kornwachstums an der Trägeroberfläche während der Sinterung hin.

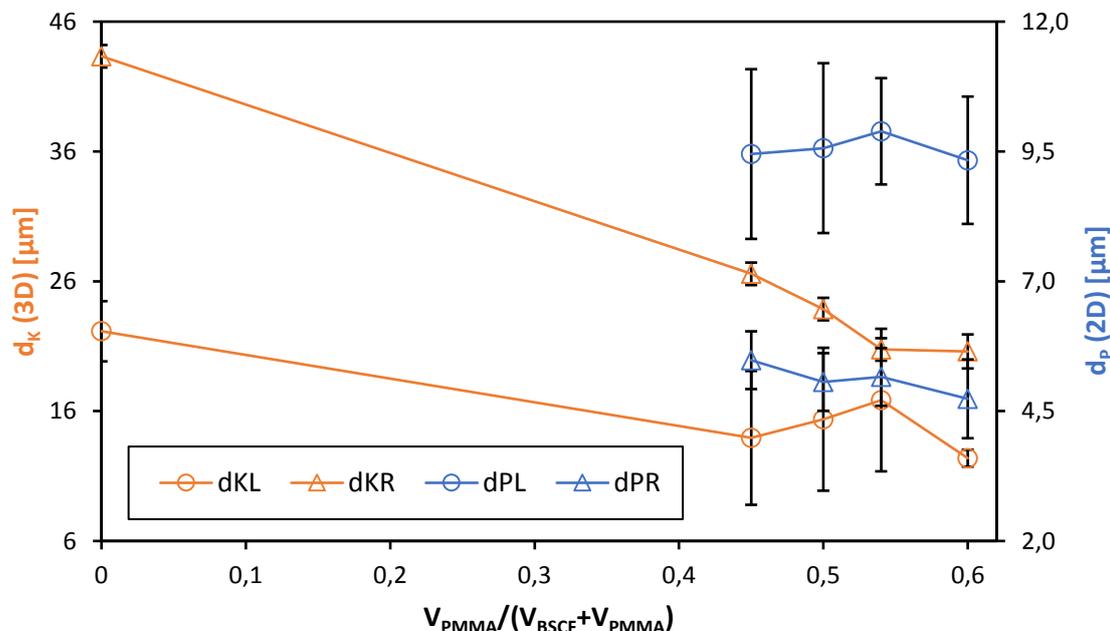


Abb. 44 Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngößen (d_K bzw. d_{KL} und d_{KR}) und zweidimensionale Porengrößen (d_P bzw. d_{PL} und d_{PR}) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{BSCF} + V_{PMMA}$) für E3- und E1a-Proben.

Die Abnahme der Gefügekorngöße mit zunehmenden Gehalt an Porenbildner deutete auf eine merkliche Begrenzung des Kornwachstums durch die Existenz großer Poren im Gefüge hin. Eine Erklärung für diesen Befund könnten die extrem verlängerten Diffusionswege sein, die durch die eingebrachten Hohlräume entstehen und den Materialtransport für die Korngrenzenwanderung und das Kornwachstum behindern. Der Materialtransport wird bevorzugt in den Bereichen zwischen den in Kontakt stehenden Gefügekörnern ablaufen, da der Weg über große Poren oder Porenkanäle wesentlich länger ist. Die Bereiche mit intern ablaufendem schnellem Materialtransport sind demnach von einem Porennetzwerk eingeschlossen, das den diffusiven Materialaustausch mit benachbarten Gefügekörnern behindert. Außerdem wird die weitere Ausdehnung dieser Gefügebereiche mit unmittelbarem Kornkontakt offensichtlich durch Größe und Abstand der Poren und somit auch durch den Gehalt an Porenbildner behindert.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in **Abb. 45** schematisch dargestellt.

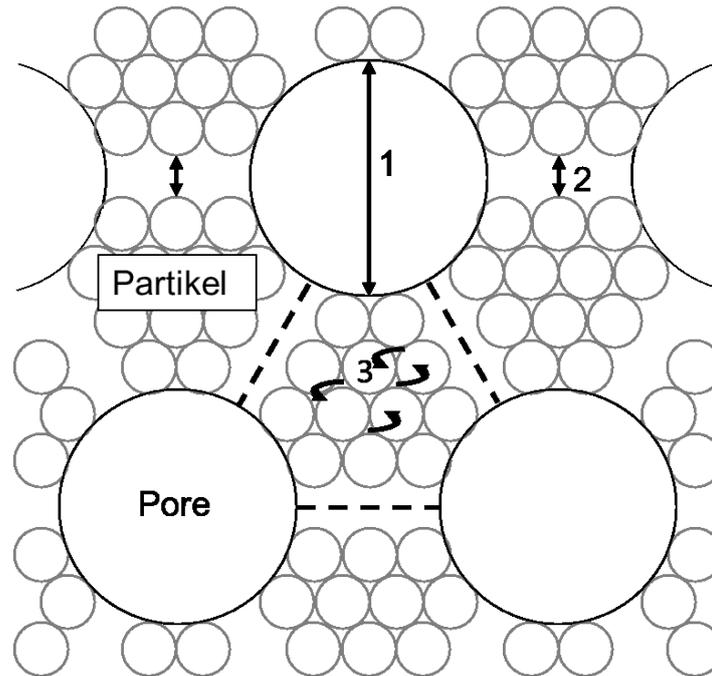


Abb. 45 Vereinfachte Darstellung der Begrenzung von Kornwachstumsbereichen durch in Keramiken eingebrachte große Poren und die dazwischen gebildeten Porenkanäle mit bevorzugten (3) und wenig bevorzugten Diffusionspfaden (1 und 2).

Abb. 46 zeigt den Verlauf der Biegezugfestigkeit mit dem Gehalt an Porenbildner.

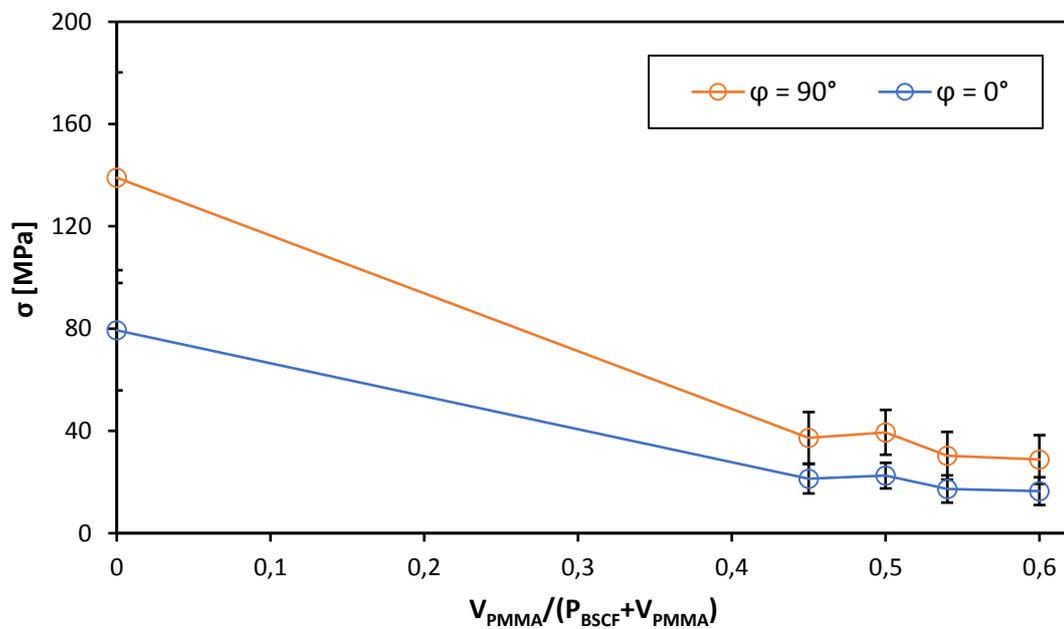


Abb. 46 Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90° in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{BSCF} + V_{PMMA}$) für E3- und E1a-Proben.

Sie nahm erwartungsgemäß mit zunehmendem Porenanteil ab, wobei bei einem PMMA-Gehalt von 45 Vol.-% eine Verringerung um beinahe 75 % gegenüber der monolithischen BSCF-Keramik beobachtet wurde. Eine weitere signifikante Senkung der Festigkeit trat bei weiterer Erhöhung des Porenbildner-Gehalts auf 54 bzw. 60 Vol.-% auf. Bei der Zugabe von 50 Vol.-% PMMA ergaben sich hingegen vergleichbare Festigkeitswerte wie bei der Zugabe von 45 Vol.-% PMMA.

Die in **Abb. 47** gezeigten Weibull-Verteilungen offenbarten deutlich höhere charakteristische Festigkeiten und geringfügig steilere Anstiege bzw. größere Weibull-Module für Porenbildner-Anteile unterhalb von 54 Vol.-%.

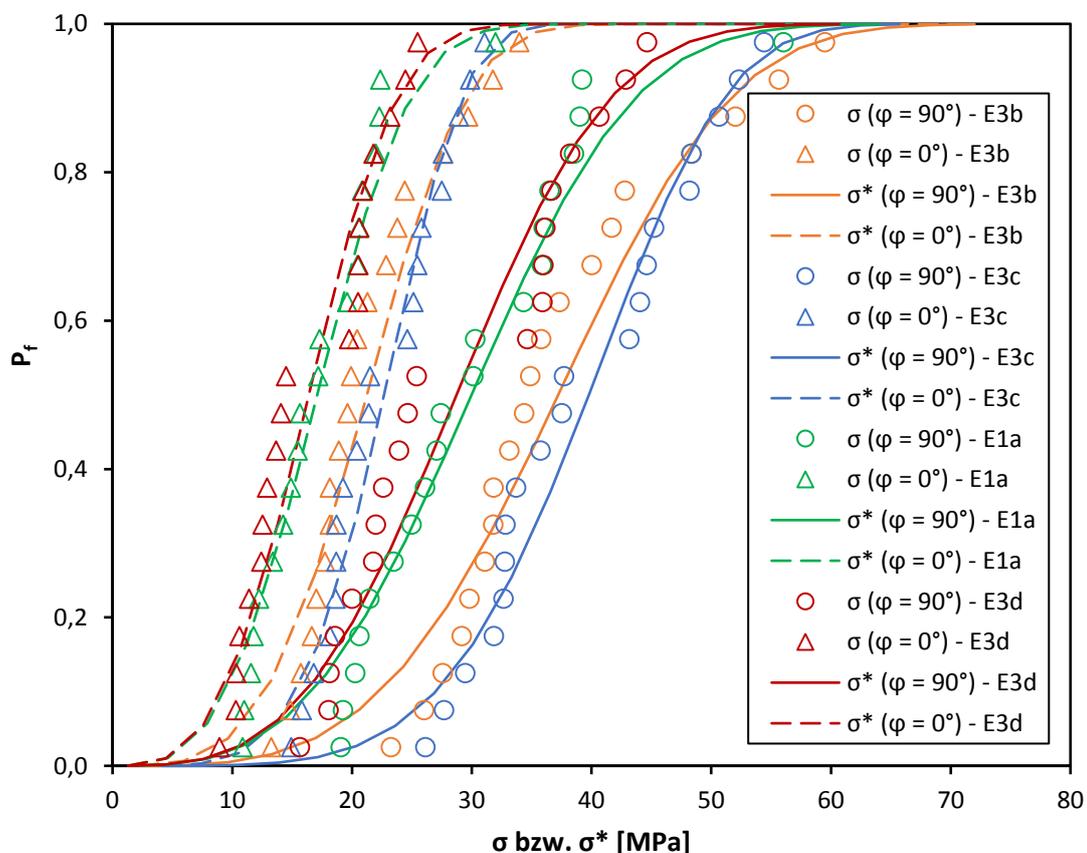


Abb. 47 Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E3- und E1a-Proben.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften der Trägerrohre stark durch das Verhältnis zwischen Material- und Porenvolumen bestimmt werden. Überwiegt der Anteil des Porenvolumens, fällt die mechanische Festigkeit der Trägerrohre überproportional ab.

4.4 Abschätzung geeigneter Extrusionsparameter

Die Untersuchung des Einflusses wesentlicher Prozessparameter bei der Herstellung und Verarbeitung keramischer Versätze durch Extrusion auf die resultierenden Eigenschaften der porösen BSCF-Träger erlaubt trotz teilweiser hoher Streuungen bestimmter Eigenschaftswerte Rückschlüsse auf einen optimierten Herstellungsprozess.

Es wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Knetdauer der zu verarbeitenden Masse eine signifikante Steigerung der Bauteilfestigkeit zur Folge hatte. Der Einfluss durch die parallel abnehmende Steifigkeit der Versätze auf andere Eigenschaften wie Dichte, Porosität oder Schwindung blieb dabei vernachlässigbar gering. Da eine sehr lange Knetdauer von 300 min jedoch bereits wieder zu einer geringfügigen Verschlechterung der Verdichtung führte, erschien eine gemäßigte Steigerung von 90 auf 120 min als sinnvoll.

Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke ergab unter anderem eine verringerte Porosität im Volumen (Bulk) sowie geringfügig erhöhte Bruchfestigkeiten. Hinweise auf eine zunehmende Umverteilung des Porenbildners in der Extrusionsmasse und somit die gesamte Porenverteilung im Träger wurden gefunden, der Effekt konnte aber nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die mit zunehmender Rotationsdauer ansteigenden Extrusionsdrücke deuten auf eine erhöhte Vorverdichtung durch einen erhöhten Massetransport im Extruder hin. Beim Einsatz einer Schneckendrehzahl von 30 U/min waren im Vergleich zur Referenz-Drehzahl von 22 U/min die geringsten Änderungen bei der Porosität, der Dichte oder der Gefügekorngröße zu verzeichnen. Jedoch trat bei dieser Schneckendrehzahl die höchste Bruchfestigkeit innerhalb der Versuchsgruppe E2 auf. Aus diesem Grund wird eine Drehzahl von 30 U/min als am günstigsten für die Extrusion von Membranträgern angesehen.

Die Erhöhung des Anteils an Porenbildner (PMMA-Kugeln) im Versatz ergab eine überproportionale Verschlechterung der Biegezugfestigkeit, insbesondere bei über 50 Vol.-% Porenanteil. Zur Erhöhung der Festigkeit bei möglichst hoher offener Porosität der Träger wurde eine Verringerung des Porenbildner-Gehalts von 54 Vol.-% auf den Grenzgehalt von 50 Vol.-% gewählt.

Grundsätzlich wurde für die Auswahl geeigneter Herstellungsparameter eine signifikante Steigerung der Festigkeit bei möglichst geringem Verlust an offener Porosität angestrebt. Für eine entsprechende Bewertung wurde die Änderung dieser dominierenden Einflussgrößen in **Tab. 12** zusammengestellt. Es ist zu erkennen, dass vor allem die Erhöhung der Knetdauer von 90 auf 120 min und die Verringerung des PMMA-Gehalts von 54 auf 50 Vol.-% eine Festigkeitssteigerung von mehr als 20 % zur Folge hatte. Der offene Porenanteil wurde dabei nur in vernachlässigbarem Umfang beeinträchtigt.

Tab. 12 Im Rahmen der Versuchsgruppen E1 - E3 erreichte Festigkeitssteigerung und dabei aufgetretene Verluste an offener Porosität bezüglich einer Referenzbruchfestigkeit von 34 MPa und einer offenen Referenzporosität von 35 %.

Versuchsreihe - Einflussparameter		Festigkeitssteigerung [%]	Verlust an offener Porosität [%]
E1b	120 min	22	0
E1c	300 min	16	0
E2a	22 U/min	8	0
E2b	30 U/min	18	0
E2c	36 U/min	12	0
E3a	0 Vol.-% PMMA	350	96
E3b	45 Vol.-% PMMA	21	14
E3c	50 Vol.-% PMMA	26	3

Die durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung des Sinterverhaltens basierten zu großen Teilen auf einfachsten Messverfahren, z.B. auf der Messung der geometrischen Abmessungen zur Bestimmung volumetrischer und linearer Schwindungen. Diese Vorgehensweise ist als typisch für die einfache technologische Optimierung des Sinterregimes keramischer Bauteile anzusehen. Für die Umrechnung der volumetrischen in die linearen Schwindungen setzt der Keramiker meist ein konstantes Verhältnis ein, z.B. $\Delta VS \approx 3 * \Delta LS$.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass diese Näherung nur für den Fall geringer Änderungen der geometrischen Abmessungen gegenüber großen Bauteilabmessungen gültig ist, also beispielsweise bei der thermischen Ausdehnung. Bei der Sinterung keramischer Bauteile treten jedoch z.T. sehr hohe Schwindungen auf, bei denen erfahrungsgemäß starke Abweichungen vom Verhältnisfaktor 3 gefunden werden. Tatsächlich hängt die volumetrische Schwindung in komplexer Weise mit der linearen Schwindung zusammen. Das Verhältnis zwischen diesen Größen erreicht erst bei sehr geringen Volumenschwindungen den Wert 3.

Abb. 48 zeigt das berechnete Verhältnis für Volumen- zu Längenschwindung als durchgehende Kurve. Gleichzeitig wurden ins Diagramm die Schwindungsdaten aller untersuchten Proben in Form von gepressten Tabletten (T) und extrudierten Rohren (E) eingezeichnet.

Stärkere Abweichungen vom theoretischen Verlauf wurden nur im Falle der axialen Schwindung tablettenförmiger Proben festgestellt. Sie sind auf die deutlich stärkere Verdichtung in Pressrichtung im Vergleich zur radialen Verdichtung zurückzuführen, die zu einer verstärkten Sinterverdichtung in Pressrichtung und damit zur Abweichung vom theoretischen Verhalten führt. Bei den weiteren Proben wurde kein solcher durch das eingesetzte Formgebungsverfahren hervorgerufener Einfluss gefunden.

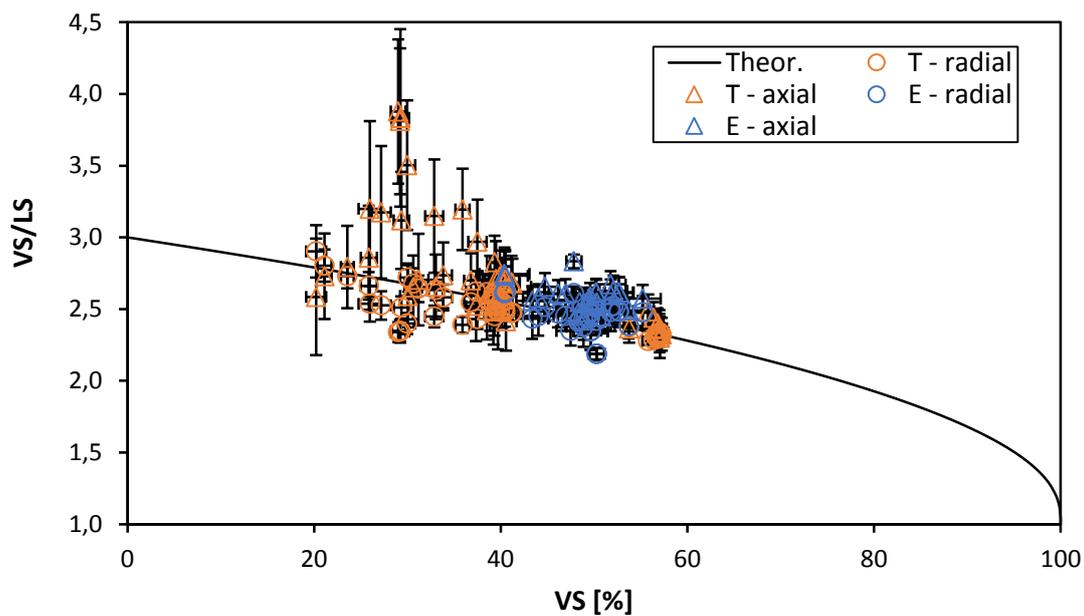


Abb. 48 Verhältnis aus Volumenschwindigkeit (VS) und linearer Schwindigkeit (LS) in Abhängigkeit der Volumenschwindigkeit für axiale und radiale lineare Schwindungsanteile von Presslingen (T) und Extrudaten (E); Berechnung der theoretischen Kurve mittels Gleichung 19 (s. Anhang A6).

Auch die Ausbildung einer Anisotropie der linearen Schwindung wurde nicht beobachtet. Somit kann eine Abschätzung der Volumenschwindigkeit anhand einfacher Messungen von Längen bzw. Durchmessern erfolgen.

5 Einfluss veränderter Sinterbedingungen auf Träger und Trennschicht

5.1 Herstellung optimierter Träger und Trennschichten

Die Herstellung von Membranträgern für die Versuchsreihe E4 erfolgte auf Grundlage der in 3.4 und 4.4 abgeleiteten Sinter- und Extrusionsparameter, wie in **Tab. 13** zusammen gefasst.

Tab. 13 Ausgangspulver, Extrusionsparameter und Sinterbedingungen bei der Herstellung der Proben aus den Versuchsgruppen E4a und E4b.

Versatz	Ausgangspulver	PMMA-Gehalt [Vol.-%]	Knetdauer [min]	Schneckendrehzahl [U/min]	Sinterung (Hauptschritt)
E4a	P3	50	120	30	1080 °C/ 2 h
E4b	P3	50	120	30	1000 °C/ 8 h

Für die Bestimmung der Probeneigenschaften nach der Herstellung sowie nach der Langzeit-Auslagerung wurden Trägerrohre mit Längen von ca. 10 bis 380 mm hergestellt.

Für die Herstellung asymmetrischer Membranen durch Pastenbeschichtung wurden ungesinterte Träger der Versuchsgruppen E1a und E4 mit Längen von ca. 220 und 950 mm verwendet. Das Aufbringen der Schichten erfolgte im Rahmen eines Tauchbeschichtungsprozesses. Die Pastenherstellung erfolgte durch Vermischen des BSCF-Pulvers mit den verschiedenen organischen Bestandteilen in einem mehrstufigen Rühr- bzw. Mischungsprozess. Die erzeugten Pasten wiesen Feststoffgehalte von 50 - 70 Ma.-% auf.

Tab. 14 Angaben zu Stoff-Bezeichnungen, Herstellern und Funktionen der bei der Herstellung der Beschichtungspaste zum Einsatz gekommenen Stoffe.

Stoff-Bezeichnung	Hersteller	Funktion
BSCF (P3)	Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich	Keramisches Pulver
2,5 Ma.-% Ethyl Cellulose (30 - 70 mPa.s) in Terpeneol	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	Binder-Lösung
1,5 Ma.-% Ethyl Cellulose (7 - 15 mPa.s) in Terpeneol		Binder-Lösung
Diethylsuccinat (DES)	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland	Dispergator
Polyethylenglycol (PEG1000)	Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland	Weichmacher

Tab. 14 fasst die wesentlichen Bestandteile der Paste und die entsprechenden Hersteller zusammen. Nach der Herstellung der Paste erfolgte die vertikale Beschichtung der hängenden Rohrproben bis zum Einspannbereich (ca. 10 % der Rohrlänge) mit einer Tauchgeschwindigkeit von ca. 1 mm/s. Im Anschluss wurden die beschichteten Träger für 24 - 48 h bei Raumtemperatur und für ca. 3 h bei 80 °C getrocknet. Zur Vermeidung von Verunreinigungen der Schicht wurden die Membranen bis zur Sinterung verschlossen gelagert. Das Co-Sintern der beschichteten Träger aus E4 erfolgte im liegenden Zustand bei den für die Versuchsreihen E4a und E4b angegebenen Sintertemperaturen und Haltezeiten. Für die Referenz-Proben aus Versuchsreihe E1a wurde außerdem noch das Referenz-Sinterregime (2 h, 1130 °C) angewandt. Aufgrund der größeren Abmessungen wurden die längeren Proben in einem Haubenofen (*IHO 800/1500/1500 - 1500*) der Firma MUT ADVANCED HEATING GmbH, Jena gesintert. Er war mit einer Begasungseinrichtung für Luft und Stickstoff ausgestattet. Das Kammervolumen betrug ca. 1800 l und der Ofen konnte eine Maximaltemperatur von 1500 °C bei einer Heizleistung von ca. 142 kW realisieren.

5.2 Charakterisierung von Träger- und Trennschichteigenschaften

Die Bestimmung der Trägereigenschaften erfolgte analog zur Untersuchungsmethodik in 4.2. Um den zusätzlichen Einfluss der veränderten Sinterbedingungen abschätzen zu können, wurden die Ergebnisse außerdem mit den Gefügeeigenschaften der zuvor hergestellten Proben verglichen.

Die Bewertung der Trennschichten erfolgte durch Messungen der Sauerstoff-Permeation und durch mikroskopische Inspektion der Trennschichten. Die Dicke der Trennschichten wurde dabei durch Lichtmikroskopie bestimmt. Da die Trägerrohre in senkrechter Lage mit einer Paste beschichtet wurden, war eine Variation der Schichtdicke entlang der Rohrachse durch Einflüsse der Schwerkraft oder der Trocknungszeit zu erwarten. Deshalb wurde die Schichtdicke an mehreren Positionen entlang der Achse eines Trägerrohres bestimmt. Die mechanische Probenpräparation inklusive Kontrastierung sowie die Erzeugung der Aufnahmen erfolgten analog zur in Anhang A5 beschriebenen Verfahrensweise.

Gefügekorngröße und Porengröße innerhalb der Trennschichten wurden mithilfe von REM-Aufnahmen bestimmt. Die Kennwerte wurden an der unbehandelten Schichtoberfläche ermittelt und mit denen der nach dem Referenzverfahren hergestellten Membranschichten verglichen. Dabei kam das Linienschnittverfahren in Anlehnung an DIN EN 623-3 [100], zum Einsatz, welches in Anhang A5 beschrieben wird. Weiterhin wurde der Porenanteil in der Trennschicht (P_S) gemäß Gleichung 7, aus Anzahl ($N_{p,A}$) und Größe ($D_{p,S}$) der Poren innerhalb eines Oberflächenbereichs (A) mit einer Größe von ca. 300 x 200 μm ermittelt.

$$P_S = \frac{N_{p,A} \cdot \left(\pi \cdot \frac{D_{p,S}^2}{4}\right)}{A} \cdot 100 \% \quad (7)$$

Dies sollte eine grobe Aussage zur Dichtigkeit der einzelnen Trennschichten ermöglichen. Für eine umfassendere optische Bewertung der Schichtbeschaffenheit wurden zudem Aufnahmen von frisch erzeugten Bruchflächen angefertigt. Die Permeationsmessungen an den mit unterschiedlichen Sintertemperaturen hergestellten, auf Trägern der Versuchsgruppen E4 und E1a basierenden Membranen erfolgten in Luft bei Temperaturen von 704 - 910 °C. Vor und nach jeder Permeationsmessung wurde die Leckagerate der Trennschichten mittels Druckanstiegsmessung untersucht. Der Messablauf sowie das Vorgehen bei der Auswertung und Korrektur der Messwerte sind in Anhang A9 dargelegt. Die Untersuchungen sollten Aussagen zum Einfluss der Sintertemperatur und des sich ausbildenden Gefüges auf das Permeationsverhalten liefern. Außerdem sollte ein möglicher Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit der veränderten Porenstruktur identifiziert werden.

5.3 Eigenschaften bisheriger und optimierter Träger nach der Herstellung

Die Kombination der abgeleiteten optimierten Herstellungsparameter mit den angepassten Sinterbedingungen ergab eine weitere deutliche Veränderung der Trägereigenschaften. **Tab. 15** verdeutlicht die resultierenden Abweichungen von Schwindung, Gefügeeigenschaften und mittlerer Festigkeit gegenüber den mittels Referenzparametern hergestellten Trägern aus Versuchsreihe E1a.

Tab. 15 Eigenschaften von E4a- und E4b-Trägern und relative Abweichung bezüglich der entsprechenden Eigenschaften der Referenzträger aus der Versuchsgruppe E1a.

Eigenschaft	Mittelwert		Änderung bezüglich E1a [%]	
	E4a	E4b	E4a	E4b
Volumenschwindung [%]	44,95 ± 1,69	43,91 ± 1,93	~ -8	~ -9
Masseverlust [%]	25,67 ± 0,38	25,65 ± 0,34	~ -3	~ -3
Matrixdichte (rel.) [%]	94,87 ± 0,09	95,72 ± 0,02	~ -1	± 0
Offene Porosität [%]	37,19 ± 0,08	38,54 ± 0,01	~ +2,5	~ +4
Geschlossene Porosität [%]	3,22 ± 0,06	2,63 ± 0,02	~ +0,3	~ -0,3
Porenanteil im Gefüge [%]	50,09 ± 6,85	57,49 ± 5,31	± 0	~ +7
Porenanteil an der OF [%]	6,93 ± 0,77	6,20 ± 0,80	~ -6	~ -7
Korngröße im Gefüge [µm]	5,14 ± 1,50	3,77 ± 0,84	~ -70	~ -78
Korngröße an der OF [µm]	16,88 ± 0,87	7,65 ± 2,42	~ -19	~ -63
Porengröße im Gefüge [µm]	8,91 ± 1,31	9,60 ± 1,31	~ -10	~ -3
Porengröße an der OF [µm]	5,02 ± 0,56	4,31 ± 0,56	~ -3	~ -16,5
Festigkeit ($\varphi = 90^\circ$) [MPa]	36,49 ± 8,26	32,15 ± 10,35	~ +20,5	~ +6
Festigkeit ($\varphi = 0^\circ$) [MPa]	20,83 ± 4,72	18,35 ± 5,91	~ +20,5	~ +6

Die Verringerung der Volumenschwindung und des Masseverlusts waren vor allem auf den verringerten Anteil an Porenbildner zurückzuführen, da zuvor nur eine geringe Beeinflussung durch das Sinterregime und andere Herstellungsparameter festgestellt worden war.

Wie zuvor bereits beobachtet hatte die Reduzierung des PMMA-Gehalts in den Versätzen keinen nennenswerten Einfluss auf die offene und geschlossene Porosität, beeinflusste jedoch den Porenanteil an der Trägeroberfläche. Die Bulk-Porosität von Trägern der Versuchsreihe E4a war ebenfalls unverändert, während Proben aus E4b einen etwas erhöhten Porenanteil im Volumen aufwiesen. Dieser war möglicherweise auf eine reduzierte Verdichtung durch eine geringe Sintertemperatur von 1000 °C zurückzuführen. Im Widerspruch dazu wurden allerdings konstante

Matrixdichten gemessen.

Die deutliche Verringerung von Korngröße und Porengröße im Gefüge bzw. an der Oberfläche der Träger war hauptsächlich auf den Einsatz niedrigerer Sintertemperaturen zurückzuführen. Die reduzierte Korngröße resultierte dabei aus einem verringerten Kornwachstum in Verbindung mit dem hohen Porengehalt. An der Oberfläche wurden stets größere Gefügekorngrößen detektiert, da hier ein geringerer Porengehalt und somit von Poren eingeschlossene Bereiche vorhanden waren. Mit sinkender Sintertemperatur wurden erwartungsgemäß kontinuierlich sinkende Korngrößen detektiert. Die Porengrößen variierten wie bei den vorherigen Messungen nicht signifikant.

Für Proben beider Teilversuchsreihen wurden erhöhte Festigkeiten im Vergleich zu den Referenz-Trägern festgestellt. **Abb. 49** belegt dies anhand der gemessenen Festigkeitswerte.

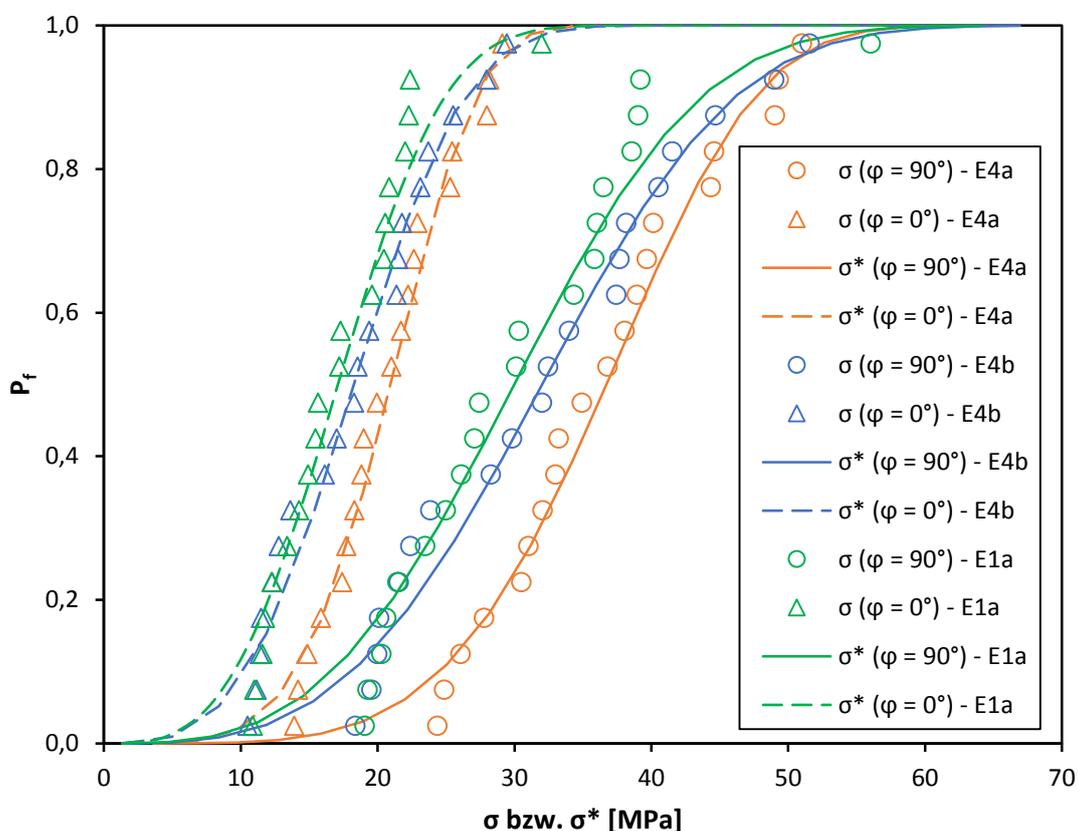


Abb. 49 Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelten Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E4- und E1a-Proben.

Die sinkende Sintertemperatur wirkte der Homogenitäts- und Festigkeitssteigerung durch Anpassung der Herstellungsparameter zunehmend entgegen. Eine deutliche Steigerung der Festigkeit wurde deshalb nur bei Trägern aus Versuchsreihe E4a erreicht. Die ermittelten Weibull-Parameter und dazu

gehörigen Vertrauensintervalle sind in Anhang B3 aufgeführt.

Während die Bruchflächen der Träger erwartungsgemäß keine wesentlichen optischen Unterschiede aufwiesen, war eine deutlich veränderte Oberflächenstrukturierung in Verbindung mit der stark variierenden Korngröße festzustellen. Entsprechende REM-Aufnahmen sind in **Abb. 50** abgebildet.

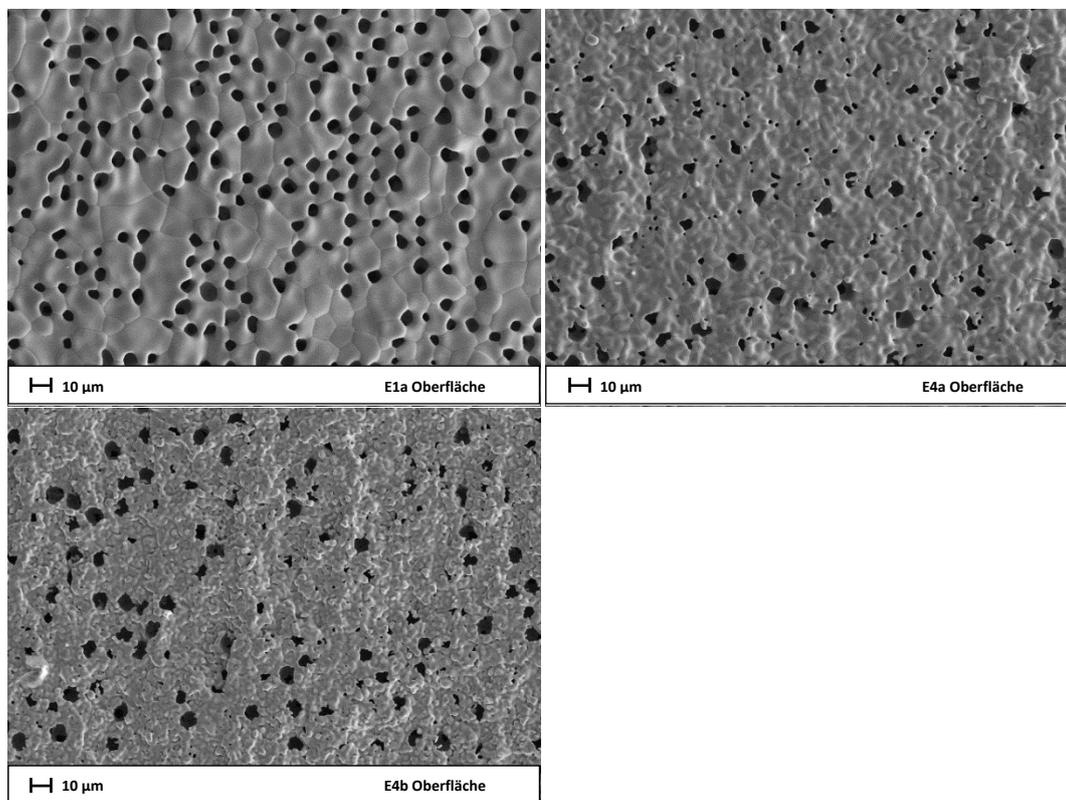


Abb. 50 REM-Aufnahmen der Oberflächen von E4a-, E4b- und E1a-Trägern, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

Insgesamt zeigte der Einsatz einer auf 1080 °C verringerten Sinter Temperatur in Kombination mit den abgeleiteten Extrusionsparametern das größte Potential zu Steigerung der mechanischen Stabilität von Membranträgern bei gleichzeitiger Verringerung der Korngröße.

5.4 Gefügeeigenschaften und O₂-Permeation asymmetrischer BSCF-Membranen

Erwartungsgemäß wirkte sich die Absenkung der Sintertemperatur in einer Verringerung der Gefügekorngrößen aus. Im Vergleich zu den bei gleichen Bedingungen gesinterten Proben waren an der Trennschichtoberfläche deutlich größere Gefügekörner als im Volumen von Presslingen und Trägern oder auf deren unbeschichteten Oberflächen vorhanden.

Alle Schichten wiesen eine hohe Dichte mit variierenden Mengen sehr kleiner Poren mit Durchmessern von etwa 1 µm bzw. darunter auf. Mit sinkender Sintertemperatur wurde eine minimale Erhöhung der Porenmenge festgestellt, die auf eine weniger starke Verdichtung in der Trennschicht schließen ließ. In **Tab. 16** sind die an den Schichten ermittelten Korngrößen und Porenanteile zusammengefasst.

Tab. 16 Innerhalb einer Fläche von 300 x 200 µm ermittelte Porenanteile und dreidimensionale Korngrößen der auf E4- und E1a-Trägern aufgebracht und bei verschiedenen Bedingungen gesinterten Trennschichten.

	2 h / 1130 °C (E1a)	2 h / 1080 °C (E4)	8 h / 1000 °C (E4)
Porenanteil (300 x 200 µm) [%]	< 0,1	~ 0,2	~ 0,7
Korngröße (3D) [µm]	57,59 ± 4,79	27,57 ± 3,26	15,82 ± 0,96

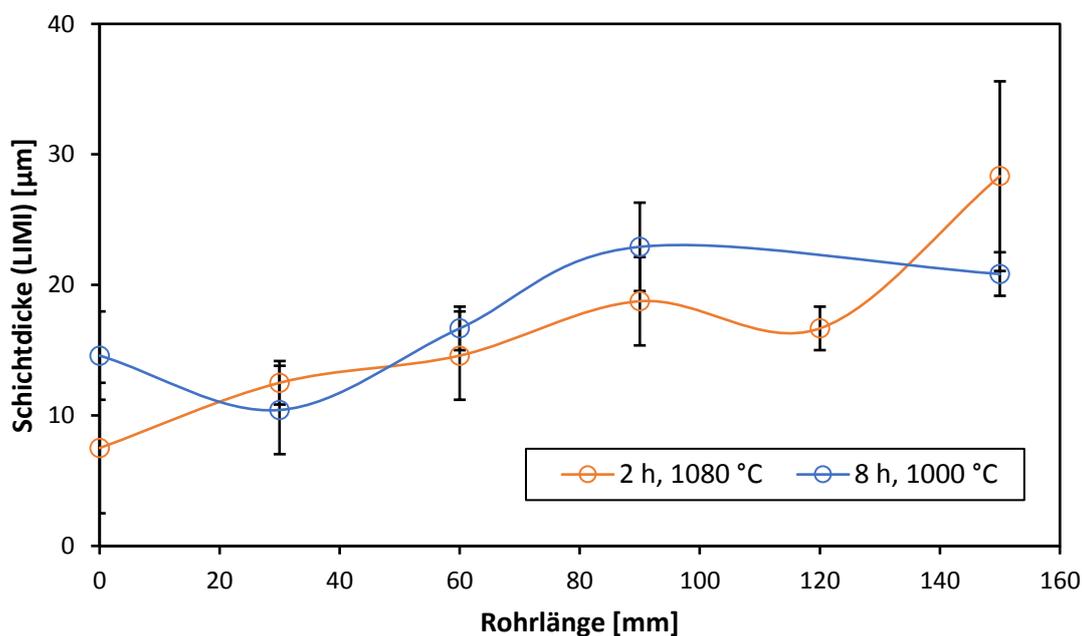


Abb. 51 Schichtdicke in Abhängigkeit der Messposition am Membranrohr für auf E4-Trägern aufgebracht und bei verschiedenen Bedingungen gesinterte Trennschichten.

Die Schichtdicke variierte nahezu unabhängig vom angewandten Sinterregime von ca. 5 bis 40 µm. Dabei wurde eine mehr oder weniger kontinuierliche Zunahme der Schichtdicke vom oberen

Membranende zum unteren festgestellt. Dieser Schichtdickengradient ist in **Abb. 51** stellvertretend für asymmetrische Membranen der Versuchsreihe E4 dargestellt.

Die an den Oberflächen und Bruchflächen aufgenommenen REM-Aufnahmen sind in **Abb. 52** abgebildet.

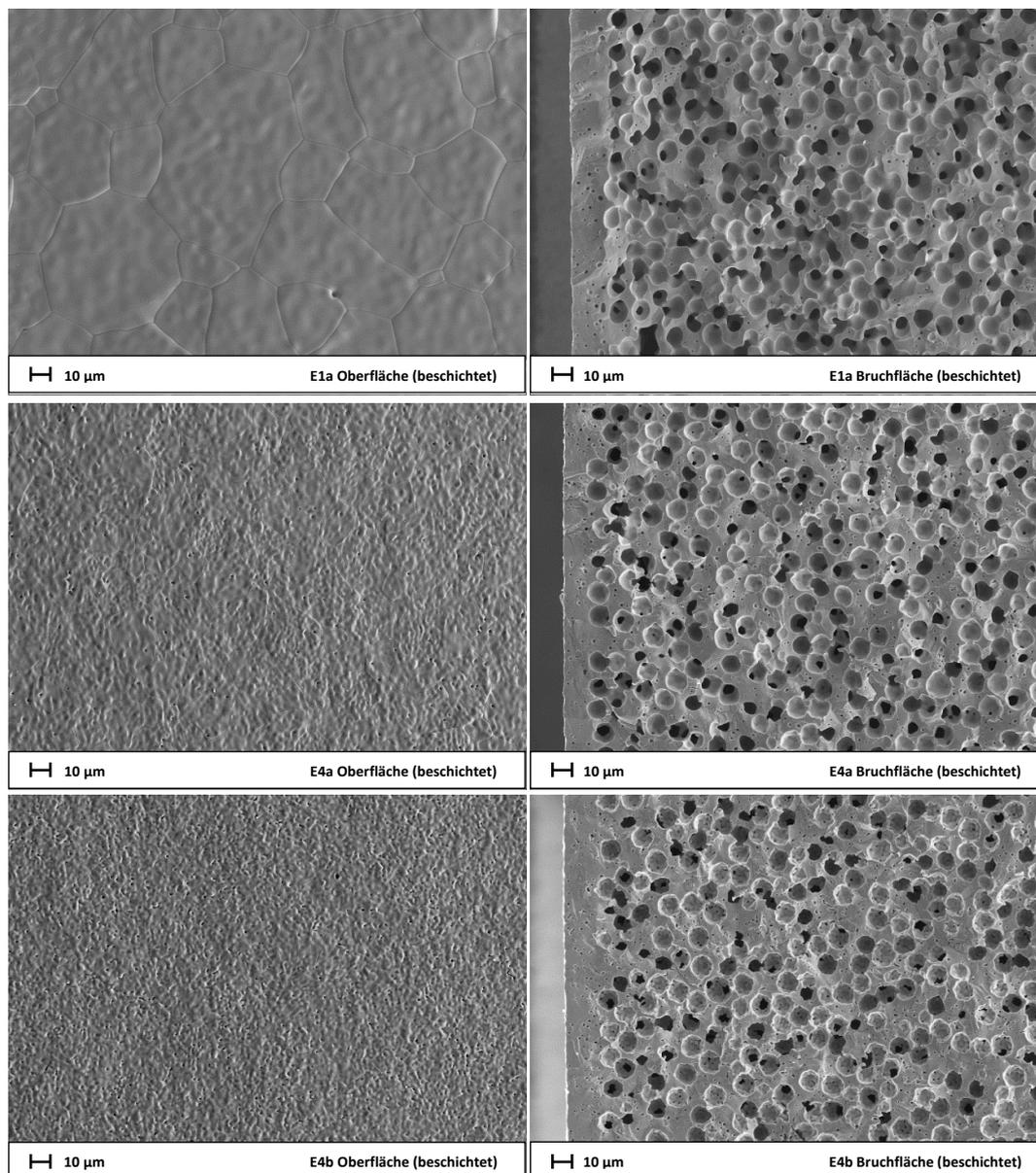


Abb. 52 REM-Aufnahmen von Ober- und Bruchflächen der auf E4- und E1a-Trägern basierenden und bei entsprechenden Bedingungen gesinterten Membranen, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

Neben der stark verringerten Korngröße wiesen die Schichten auf den E4-Trägern deutlich strukturiertere bzw. weniger glatte Oberflächen auf. Demgegenüber hatte das Sinterregime kaum einen Einfluss auf das Gefüge der Bruchflächen.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen für die unterschiedlichen asymmetrischen BSCF-Membranen sind in **Abb. 53** und **Abb. 54** dargestellt. Dabei zeigt **Abb. 53** den gesamten O_2 -Fluss durch

eine Rohrmembran mit einer gegebenen aktiven (beheizten) Länge, während **Abb. 54** die flächennormierte O_2 -Permeation zeigt.

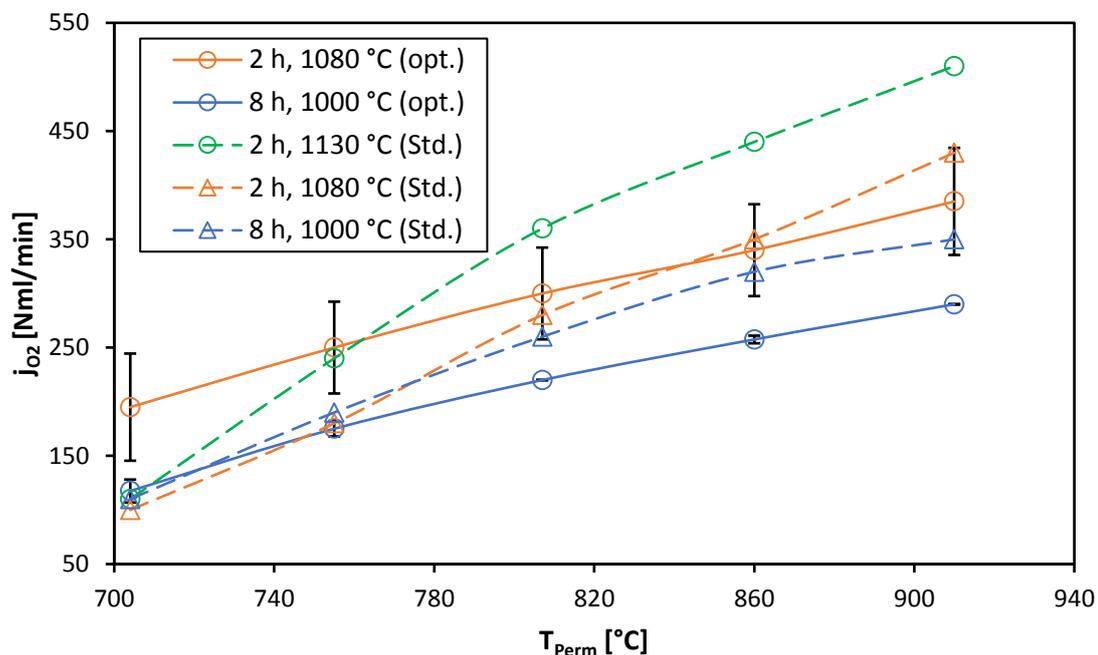


Abb. 53 Sauerstoffpermeation (j_{O_2}) bei einem festen logarithmischen O_2 -Partialdruckverhältnis von 1 in Abhängigkeit der Messtemperatur (T_{perm}) für auf E1a-Trägern (Standard - Std.) bzw. auf optimierten E4-Trägern (opt.) basierende und bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte Membranen.

Ein direkter Vergleich der O_2 -Permeation unterschiedlicher Proben führt häufig zu Fehlinterpretationen, vor allem wenn die O_2 -Permeation stark unterschiedlich ist. Dies ist dadurch begründet, dass die O_2 -Permeation selbst aufgrund der durchtretenden O_2 -Menge die wirkenden O_2 -Partialdrücke auf der Feed- und Permeatseite beeinflusst. Da aus diesen Partialdrücken wiederum die mittlere Triebkraft des Permeationsprozesses berechnet wird, bedingt dies bei einer hohen O_2 -Permeation eine Korrektur der Triebkraft hin zu niedrigeren Werten. Ohne eine solche Triebkraftkorrektur werden im direkten Vergleich Proben mit hoher O_2 -Permeation unterschätzt, Proben mit geringer Permeation hingegen überschätzt.

Aus diesem Grund wurden die O_2 -Flüsse aller gemessenen Proben auf ein logarithmisches Sauerstoff-Partialdruckverhältnis zwischen Feed- und Permeatseite von 1 normiert. Dieser Wert entspricht O_2 -Partialdrücken von z.B. 0,2 bar auf der Feedseite und 0,075 bar im Permeat und kommt damit den typischen Betriebsbedingungen einer vakuumgetriebenen MIEC-Pilotanlage nahe.

Sowohl für Membranen der Versuchsreihe E1a als auch für E4-Membranen zeigte sich eine klare Steigerung des Sauerstoffflusses mit der Sintertemperatur. Die Zunahme der O_2 -Permeation mit der Betriebsdauer verlief für die bei höherer Sintertemperatur hergestellten Proben steiler.

Die beobachtete Steigerung der O₂-Permeation ist vor allem auf die deutlich größere Gefügekorngröße in der Trennschicht der unterschiedlich präparierten asymmetrischen Membranen zurückzuführen, da ansonsten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Proben vorlagen. Der Einfluss der Korngröße auf die Permeation von BSCF-Membranen wurde bereits mehrfach untersucht, die publizierten Ergebnisse sind jedoch teilweise widersprüchlich [62,72-75].

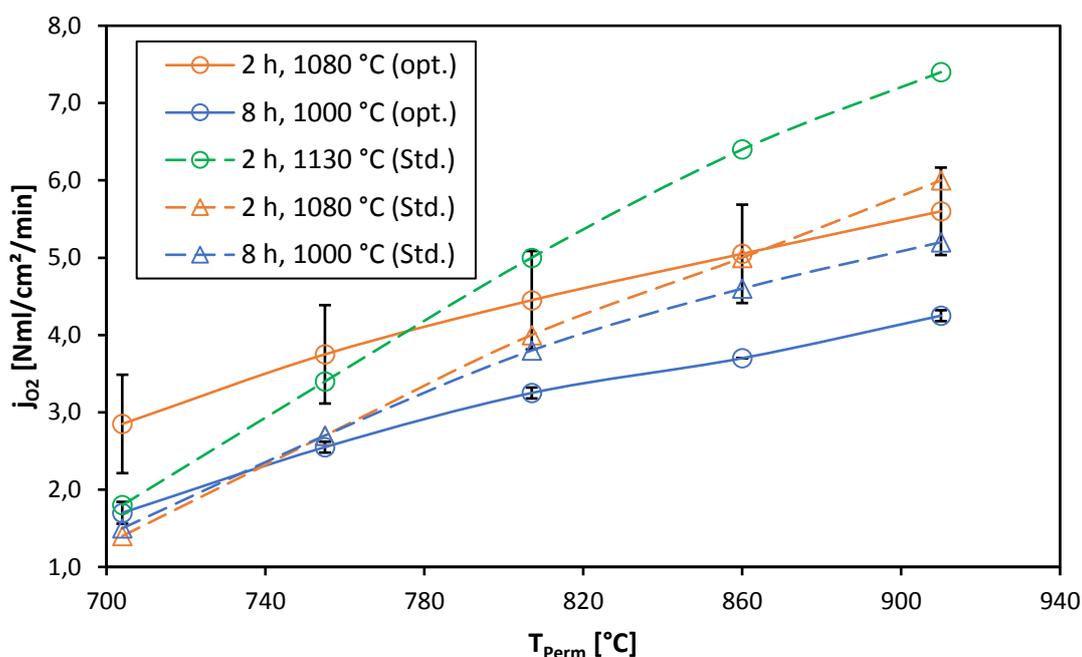


Abb. 54 Auf die effektive Membranfläche normierte Sauerstoff-Permeation (j_{O_2}) bei einem festen logarithmischen O₂-Partialdruckverhältnis von 1 in Abhängigkeit der Messtemperatur (T_{Perm}) für auf E1a-Trägern (Standard - Std.) bzw. auf optimierten E4-Trägern (opt.) basierende und bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte Membranen.

Grundsätzlich sollte eine erhöhte Menge an Korngrenzen in feineren Gefügen zu einer beschleunigten Diffusion beitragen, da i.A. eine Diffusion über Korngrenzen um mehrere Größenordnungen schneller als eine reine Volumendiffusion abläuft. Diese Verallgemeinerung gilt möglicherweise bevorzugt für den Bulktransport in weitgehend defektfreien Kristallstrukturen. Hier weisen Korngrenzen aufgrund der deutlich höheren Defektkonzentration für Sprungprozesse von Ionen das größere Diffusionspotential auf. Die Kristallstruktur von BSCF ist demgegenüber bereits bei Raumtemperatur durch eine hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration im Kristallgitter gekennzeichnet. Die an den Korngrenzen darüber hinaus entstehenden Defekte, wie z.B. Kationen-Leerstellen, könnten sich möglicherweise hemmend auf die O-Diffusion auswirken. Eine erhöhte Korngröße in der Schicht hätte dann weniger Korngrenzen und eine weniger starke Hemmung der Permeation zur Folge.

Der Vergleich der O₂-Permeation von Membranen der Versuchsreihen E1a und E4 zeigte für identische Sintertemperatur und vergleichbare Korngröße merkliche Unterschiede. Offensichtlich lag die

Aktivierungsenergie der O₂-Permeation bei den E1a-Membranen höher als bei den E4-Membranen, die bei niedriger Temperatur eine höhere O₂-Permeation aufweisen. Überdies war die thermische Aktivierung bei den E1a-Membranen unterschiedlich, wie das Auseinanderdriften der O₂-Permeation mit zunehmender Messtemperatur zeigt. Hingegen blieb bei den beiden E4-Membranen der absolute Abstand unabhängig von der Messtemperatur konstant.

Die unterschiedliche O₂-Permeation der bei gleichen Sinterbedingungen hergestellten Membranen ist u.U. auf eine veränderte Trägerstruktur zurückzuführen. Mögliche Einflussfaktoren könnten eine veränderte Porenverteilung oder nicht detektierte Unterschiede im Porengehalt sein.

Entsprechend des geringfügig zunehmenden Porengehalts in der Schicht wurde bei reduzierter Sintertemperatur ein minimaler Anstieg der gemessenen Leckageraten festgestellt, wie in **Tab. 17** ersichtlich.

Tab. 17 Vor (v. d. M.) und nach den Permeationsmessungen (n. d. M.) ermittelte Leckageraten für auf E1a-Trägern (Referenz) und auf optimierten E4-Trägern aufgebraute und bei unterschiedlichen Bedingungen gesinterte Membranschichten.

Leckagerate [Nml/cm ² /min]	2 h/1130 °C		2 h/1080 °C		8 h/1000 °C	
	v. d. M.	n. d. M.	v. d. M.	n. d. M.	v. d. M.	n. d. M.
E4	-	-	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,03
E1a (Ref.)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03

Ein nennenswerter Einfluss auf die resultierende Sauerstoffkonzentration im Permeat wurde bei den Permeationsmessungen nicht festgestellt. Die vor und nach der Permeationsmessung ermittelten Leckageraten unterschieden sich nicht signifikant voneinander.

6 Gefügeentwicklung von Trägern unter Auslagerungsbedingungen

6.1 Ablauf des Auslagerungsversuchs

Die Veränderung von Gefügeeigenschaften bei länger anhaltender thermischer Beanspruchung wurde anhand von Trägern aus den Versuchsgruppen E4a und E4b sowie an Referenzträgern der Versuchsgruppe E1a untersucht. Dafür wurden die Proben für eine Gesamtdauer von 25 Wochen einer beim Testbetrieb von MIEC-Membranen üblichen Temperatur von 850 °C in Luftatmosphäre ausgesetzt. Dabei kam ein 5-seitig elektrisch beheizter Kammerofen *LH120/14* mit einem Kammervolumen von ca. 120 l, einer Heizleistung von ca. 18 kW und einer Maximaltemperatur von 1400 °C der Nabertherm GmbH, Lilienthal/ Bremen, Deutschland zum Einsatz. Die Erfassung der Trägerstruktur- und Festigkeit nach Abschluss der thermischen Langzeitbehandlung erfolgte an Proben mit Längen zwischen 10 und 35 mm unter Anwendung der in 4.2 beschriebenen Untersuchungsmethodik.

Der mechanische Spannungszustand rohrförmiger keramischer Komponenten wird bei hohen Temperaturen unter anderem durch makroskopische Abweichungen von der idealen Rohrgeometrie in Form von Exzentrizität, Ovalität oder longitudinaler Krümmung beeinflusst [104]. Aus diesem Grund wurde auch die Geometrieänderung von Proben mit Längen von 360 - 380 mm während der thermischen Behandlung überwacht. Dafür wurden Träger aus den beteiligten Versuchsgruppen mit der entsprechenden Länge hängend bzw. stehend in der Ofenkammer positioniert, wie in **Abb. 55** abgebildet.

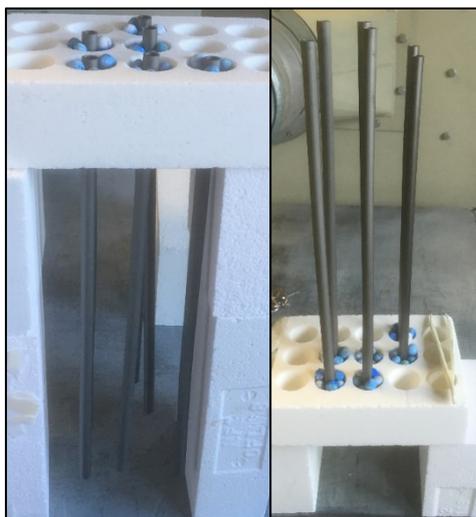


Abb. 55 Während der thermischen Langzeitbehandlung hängend und stehend positionierte E4- und E1a-Träger.

Damit wurden gleichzeitig zwei verschiedene Szenarien zum Betrieb der Membranen in einer realen

Anlage zur O₂-Erzeugung auf ihre prinzipielle Eignung überprüft.

Zur Überwachung von Längen- und Krümmungsänderungen der hängend und stehend positionierten Träger wurde deren Außenkontur vor Beginn des Versuchs und nach Ablauf verschiedener Zeitintervalle auf Millimeterpapier vermessen. Die Trägerrohre wurden zunächst anhand fester Bezugspunkte positioniert und dann an 11 Punkten gleichen Abstands entlang der Rohrlänge vermessen. Die so ermittelten Werte wurden in polynomische Funktionen 6. Grades ($f(x)$) umgewandelt, aus denen sich entsprechend Gleichung 8 die Krümmung ($K(x)$) für jeden beliebigen Punkt mit Abstand x zum Rohranfang näherungsweise berechnen ließ.

$$K(x) = \frac{f''(x)}{(1 - f'(x)^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (8)$$

Die zeitabhängige Änderung der Krümmung wurde anhand der Änderung des numerisch bestimmten Intervalls von $K(x)$ bewertet. Während der Messphasen wurden die Rohre kurzzeitig aus dem Ofen entnommen und anschließend wieder mit exakt gleicher Positionierung eingebaut. Der Ofen wurde jedes Mal mit Raten von 2 K/min heruntergekühlt bzw. erneut aufgeheizt. Insgesamt erfolgte die Vermessung der Rohre nach 0, 168, 336, 840, 1176 und 1680 h.

6.2 Langzeiteigenschaften bisheriger und optimierter Träger

Abb. 56 und Abb. 57 stellen die Veränderung von Dichte und Porosität während der Auslagerung dar.

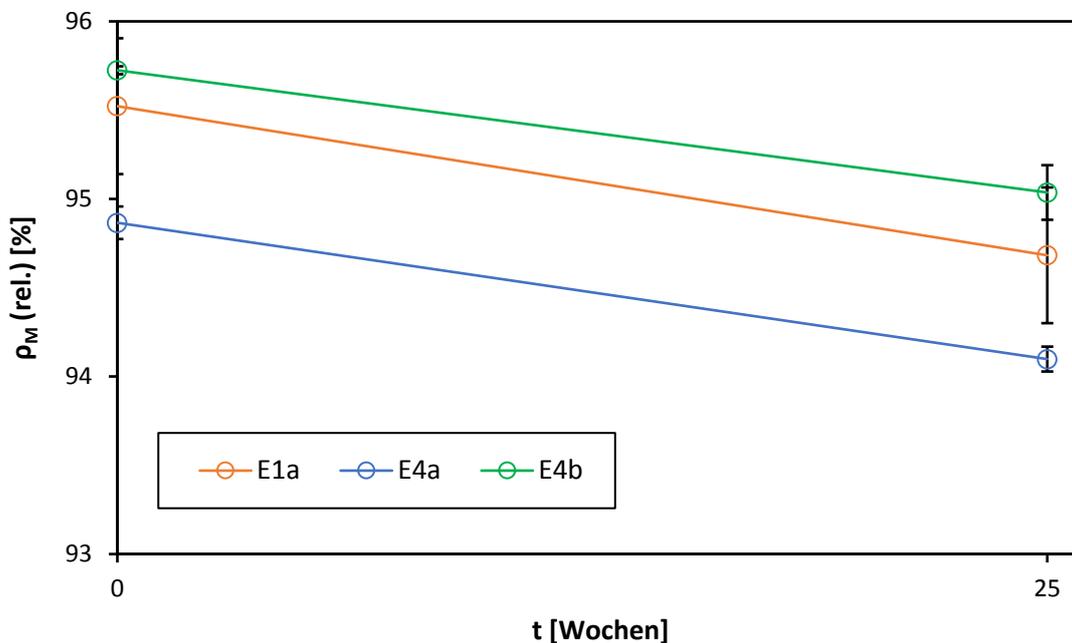


Abb. 56 Relative Matrixdichte (ρ_M) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.

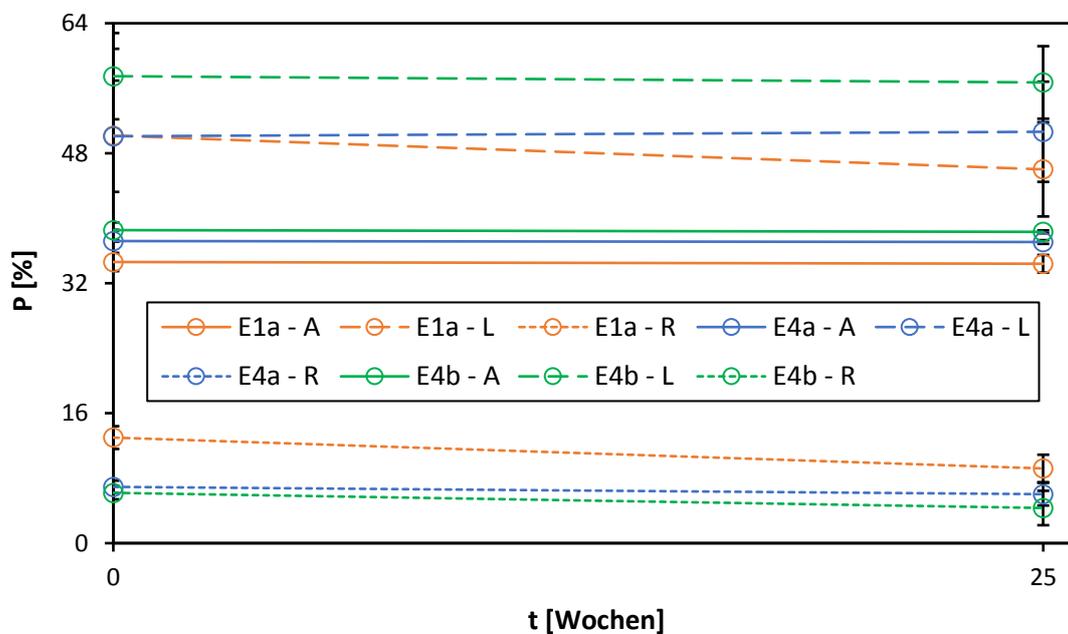


Abb. 57 Mittels Auftriebsmethode nach Archimedes bestimmte offene Porosität (A) und mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.

Alle Träger zeigten eine minimale Verringerung der Dichte nach der thermischen Behandlung. Während die Porenanteile für Proben der Versuchsreihe E4 nach dem Langzeitversuch unverändert waren, zeigten die Träger aus E1a (Referenzproben) eine geringfügige Abnahme des Porenanteils im Gefüge und an der Oberfläche. Dies legte nahe, dass sich das Porennetzwerk bei den Referenzträgern verändert hatte.

Abb. 58 zeigt, dass für E4-Trägerrohre ein geringfügiger Anstieg der Porengröße im Gefüge zu beobachten war. An den Oberflächen aller Träger und im Gefüge der Träger aus E1a wurde hingegen keine nennenswerte Veränderung der Porengrößen beobachtet.

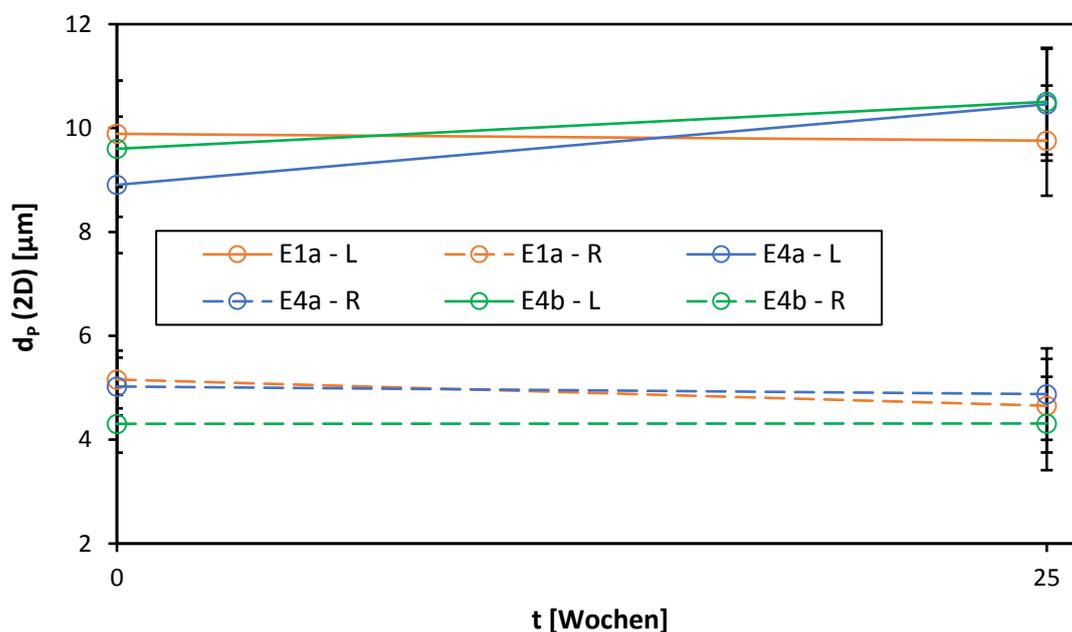


Abb. 58 Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte zweidimensionale Porengrößen (d_p bzw. L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.

In **Abb. 59** ist die Entwicklung der Korngröße während des Langzeitversuchs gezeigt. Die Referenzträger aus Versuchsreihe E1a zeigten weder an der Oberfläche noch im Gefüge eine Variation der Korngröße. Demgegenüber zeigten die bei niedrigen Sintertemperaturen hergestellten E4-Träger ein starkes Kornwachstum nach dem Langzeitversuch.

Dabei wiesen die E4a-Träger nach dem Langzeitversuch sowohl im Bulk als auch an der Oberfläche vergleichbare Korngrößen auf wie die Proben aus E1a vor der Auslagerung. Der Korngrößenzuwachs bei Trägern aus E4b war etwas geringer, weswegen hier auch nach Ablauf der 25 Wochen noch geringere Korngrößen als bei E1a-Trägern vor der Behandlung vorlagen.

Bereits in 4.3.3 wurde beschrieben, dass sich das während der Sinterung ausbildende Porennetzwerk vermutlich limitierend auf die maximal erreichbare Korngröße im Trägergefüge auswirkt.

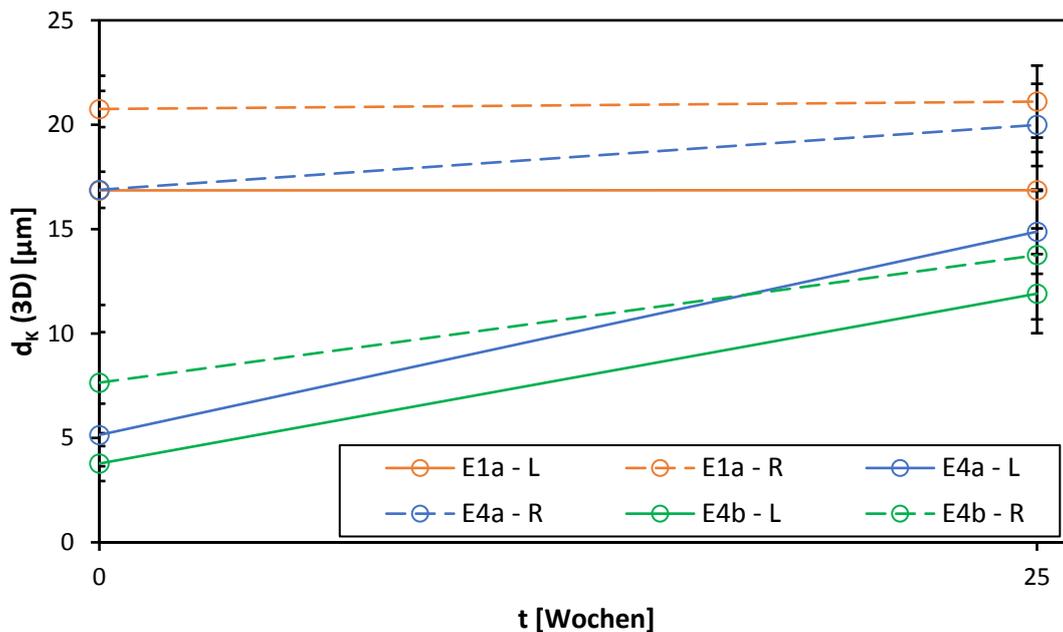


Abb. 59 Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_k bzw. L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.

Das während der zusätzlichen thermischen Behandlung ausbleibende Kornwachstum bei den Proben der Versuchsreihe E1a deutete darauf hin, dass hier bereits während der Sinterung eine Grenzkorngröße erreicht wurde. Diese betrug ca. 17 μm . Die minimale Änderung der Porenanteile legte außerdem nahe, dass auch nach Beendigung des Kornwachstums innerhalb der begrenzten Bereiche weitere Veränderungen des Trägergefüges erfolgten. Als treibende Faktoren könnten dabei beispielsweise lokale Krümmungsunterschiede in den Übergangsbereichen zwischen Poren und Porenkanälen fungieren.

Da bei den Trägern aus Versuchsreihe E4 ein deutliches Kornwachstum erfolgte, wurde hier höchstwahrscheinlich die durch das Porennetzwerk bedingte Grenzkorngröße während des Sinterprozesses nicht erreicht. Das ebenfalls beobachtete Porenwachstum stand dabei wahrscheinlich mit den während der erneuten thermischen Behandlung auftretenden Kornwachstumsprozessen in Verbindung. Da die Größe der durch das Porennetzwerk begrenzten Gefügebereiche durch Anteil und Abstand der Poren bedingt wird, war für E4-Träger eine ähnliche bzw. geringfügig höhere Grenzkorngröße wie bei den E1a-Trägern zu erwarten. Somit ist davon auszugehen, dass das Kornwachstum innerhalb dieser Bereiche zumindest bei den Trägern der Versuchsreihe E4b auch nach der zusätzlichen thermischen Behandlung nicht abgeschlossen war.

In **Abb. 60** ist die Veränderung der Biegezugfestigkeit der Träger nach dem Langzeitversuch dargestellt. Für Träger aus E1a wurde ein drastischer Festigkeitsverlust um beinahe 35 % beobachtet. Mögliche

Veränderungen des Porennetzwerks könnten dafür verantwortlich sein, beispielsweise die Aufweitung von Porenkanälen oder eine Verrundung von Verbindungsstellen zwischen den Poren. Derartige Veränderungen sind jedoch nur schwer analytisch erfassbar und konnten nicht sicher identifiziert werden.

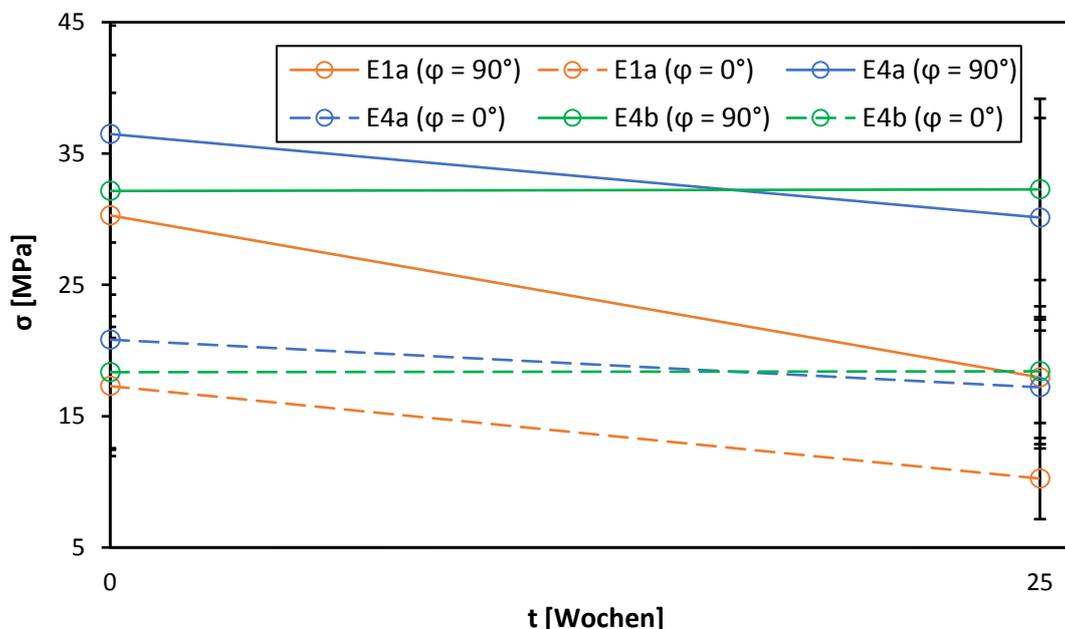


Abb. 60 Bruchspannung (σ) bei Halbwinkel ϕ von 0 und 90° vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.

Für Proben aus E4a wurde ein weitaus geringerer Festigkeitsverlust von etwa 20 % beobachtet, während Träger aus der Versuchsreihe E4b keine Veränderung der Festigkeit zeigten. Da die Grenzkorngröße bei den bei 1000°C und 8 h gesinterten Trägern auch nach der erneuten thermischen Behandlung nicht erreicht wurde, trat hier wahrscheinlich auch keine Veränderung des Porennetzwerks wie bei E1a-Trägern auf. Aus diesem Grund blieb die Festigkeit auch nach einer simulierten Betriebsdauer von etwa einem halben Jahr konstant. Die leicht verringerte Festigkeit der E4a-Träger deutete darauf hin, dass deren Grenzkorngröße irgendwann gegen Ende der Behandlungsdauer erreicht wurde. Die sich daraufhin einstellenden Gefügeveränderungen konnten nicht das gleiche negative Ausmaß entwickeln wie bei einer Entwicklungszeit von 25 Wochen. Bei Annahme einer entsprechenden Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße im Trägergefüge bzw. der Größe des zum Kornwachstum zur Verfügung stehenden Bereiches, lassen sich entsprechend **Abb. 61** Grenzen für den Beginn des Festigkeitsverlust abschätzen.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte der Beginn des Festigkeitsverlustes bei den hergestellten Trägern auf einen Korngrenzenbereich von $12 - 17 \mu\text{m}$ eingeschränkt werden. Bei Trägern mit einer

Gefügekorngroße in diesem Bereich wurde nur ein geringer Verlust der Festigkeit detektiert. Oberhalb dieses Bereichs war ein starker Festigkeitsverlust zu verzeichnen, während unterhalb keine Reduzierung der Festigkeit auftrat.

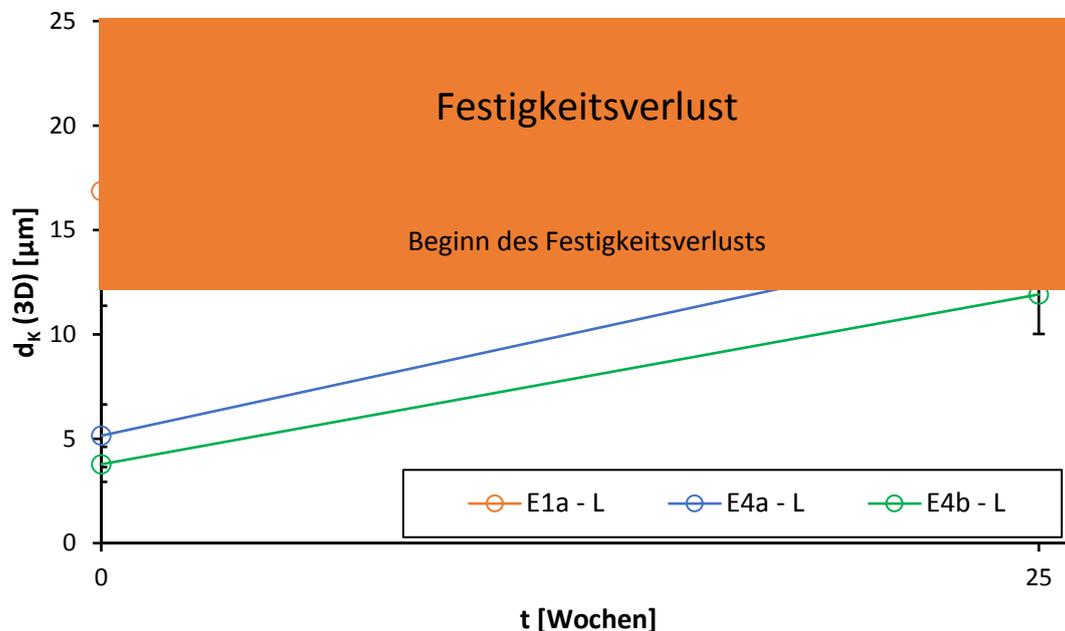


Abb. 61 Darstellung der beobachteten Grenzen für das Kornwachstum und den Beginn des während des Auslagerungsversuchs aus Erreichen einer oberen Korngröße resultierenden Festigkeitsverlusts anhand der mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen ermittelten Korngrößen (d_k bzw. L) für E4- und E1a-Träger.

Die Festigkeit der Proben aus der Versuchsreihe E4 war auch nach einer 25-wöchigen Langzeittemperung bei 850 °C größer als die Festigkeit der Referenzproben direkt nach deren Herstellung. Die Kennwerte der Weibull-Statistik und die dazugehörigen Vertrauensintervalle sind in Anhang B3 aufgeführt.

Bei Betrachtung der in **Abb. 62** gezeigten REM-Aufnahmen der Probenoberflächen waren zwar verbreiterte Korngrenzen zu beobachten, eine weitere Veränderung der Oberflächenstruktur konnte jedoch nicht verzeichnet werden. Die in **Abb. 63** gezeigten REM-Aufnahmen der Bruchflächen zeigten ebenfalls bei allen Proben deutlich verbreiterte Korngrenzen. Davon abgesehen war keine wesentliche Veränderung der Bruchflächen von Trägern aus E4 zu beobachten. Demgegenüber wurde eine deutliche Veränderung der Gefüge bei Trägern aus E1a beobachtet. Neben stärker abgerundeten Flächen bzw. Kanten war hier eine deutliche Veränderung der Porenverteilung und Porenform zu erkennen.

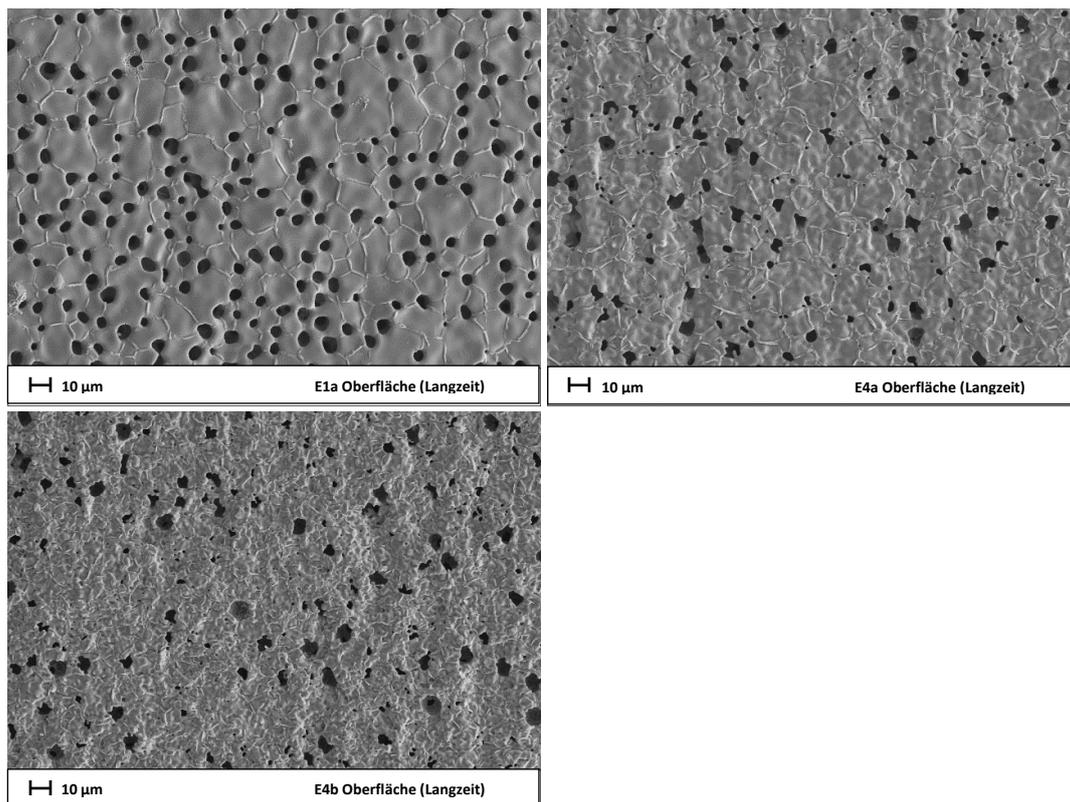


Abb. 62 REM-Aufnahmen der Oberflächen von E1a- und E4-Trägern nach der thermischen Langzeitbehandlung, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

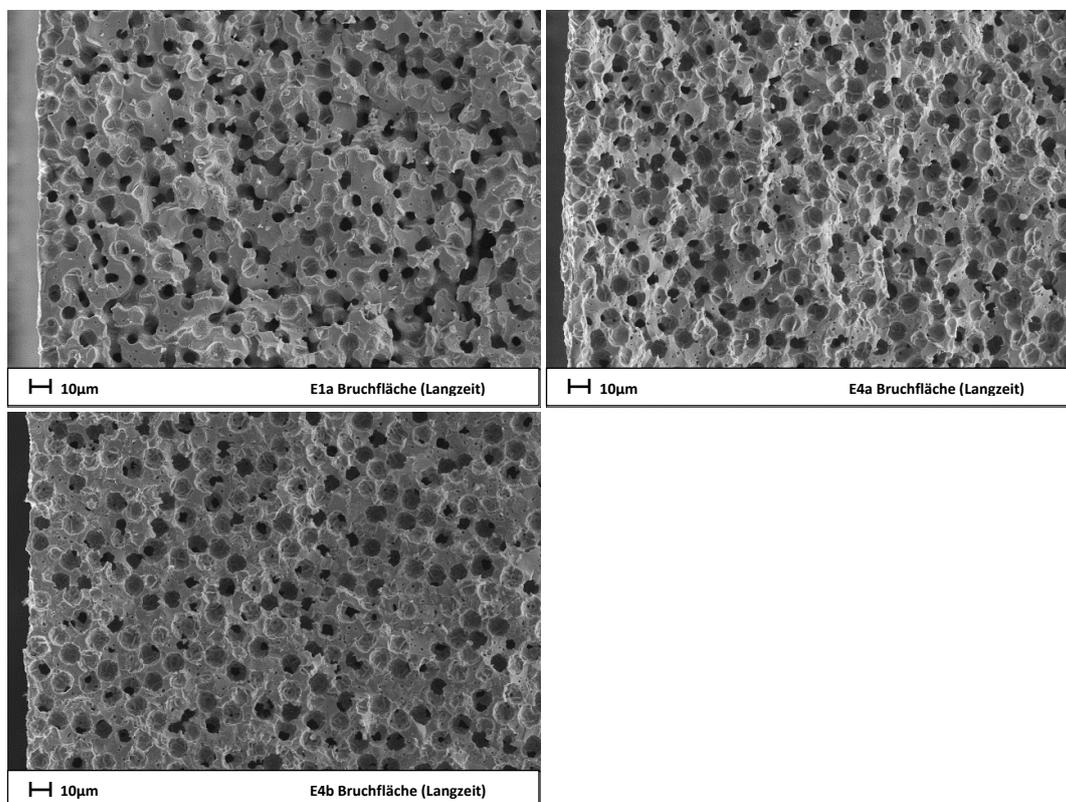


Abb. 63 REM-Aufnahmen der Bruchflächen von E1a- und E4-Trägern nach der thermischen Langzeitbehandlung, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

Weiterhin waren mehr oder weniger zusammengeballte Matrixbereiche und teilweise vergrößerte bzw. aufgeweitete Porenkanäle sichtbar. Die sichtbare Veränderung des Porennetzwerks von Trägern aus E1a gegenüber den nahezu unveränderten Gefügen von E4-Trägern unterstützte größtenteils die zuvor erwähnten Überlegungen.

Nach Erreichen der Grenzkorngröße waren die Auswirkungen der einsetzenden Entwicklung des Porennetzwerks dabei sehr deutlich.

Die veränderte Porenform und die erweiterten Porenkanäle sind ein klares Anzeichen für einen stattfindenden Leerstellen- bzw. Teilchentransport in der Nähe der entsprechenden Kontaktbereiche. Die zusätzlich inhomogener wirkende Porenverteilung könnte auf eine erhöhte Beweglichkeit der Poren nach Abschluss der Kornwachstumsprozesse hindeuten.

Zudem wurde bei den E1a-Trägern, wie in **Abb. 64** ersichtlich, eine veränderte Struktur der inneren Porenoberflächen festgestellt, die bei den Proben der Versuchsreihe E4 nicht zu beobachten war.

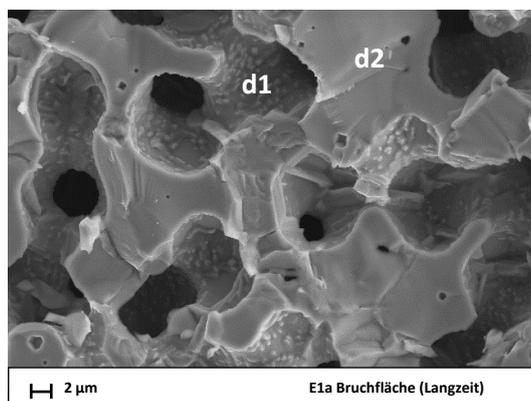


Abb. 64 REM-Aufnahme der Bruchfläche eines E1a-Trägers nach der Langzeittemperung mit Markierung der bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Porenninnen- (d1) und Matrixbereiche (d2).

So fanden sich Erhebungen an den Porenninnenflächen, die auf aktive Diffusionsvorgänge und daraus resultierende Materialtransportprozesse während der thermischen Langzeitbehandlung hindeuteten. Ein Materialtransport in Richtung der Poren könnte dabei mit einem Leerstellentransport in Richtung der Porenkanäle einhergehen. Auf den Innenflächen der Poren, wie auch in der Korngrenzenumgebung, wurden mittels EDX-Analyse niedrigere Fe-Konzentrationen als in den Korn- bzw. Matrixbereichen gefunden. Dies deutete möglicherweise auf die bevorzugte oder schnellere Diffusion von Ba-, Sr- und Co-Ionen gegenüber den Fe-Ionen hin. Die EDX-Daten sind in Anhang B2 gezeigt.

Abb. 65 zeigt das Integral der Krümmungsfunktionen der während des Langzeitversuchs hängend und stehend positionierten Membranträger in Abhängigkeit von der Dauer der Langzeittemperung.

Grundsätzlich zeigten E1a-Träger nur eine geringe Krümmungsänderung, wobei kaum Unterschiede

zwischen hängenden und stehenden Rohren auftraten. Demgegenüber zeigten Träger der Versuchsreihe E4 merkliche Änderungen der Krümmung, vor allem in der ersten Hälfte der Temperung. Die anfänglich stärkere Änderung der Krümmung könnte mit der geringeren Korngröße in Verbindung stehen, die eine höhere Kriechaktivität ermöglicht. Der Anstieg der Korngröße könnte demnach mit einer verlangsamten Krümmungsänderung verbunden sein.

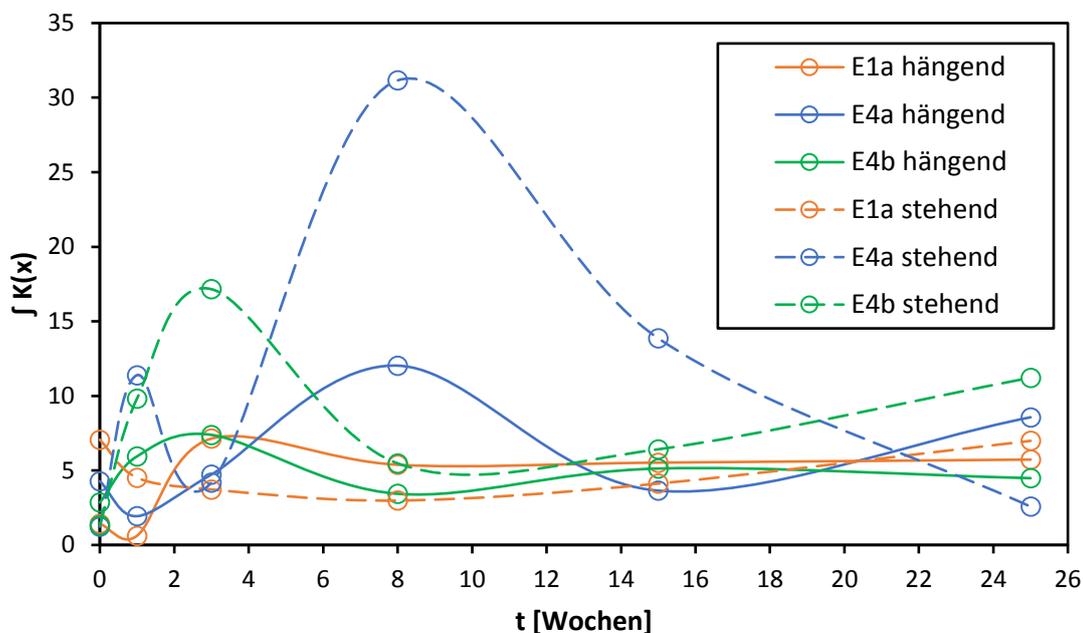


Abb. 65 Integral der ermittelten Krümmungsfunktionen ($K(X)$) in Abhängigkeit der Dauer des Auslagerungsversuchs für hängende und stehende E4- und E1a-Träger.

Stehende E4-Träger zeigten erwartungsgemäß größere Krümmungsänderungen. Die verringerte Korngröße resultierte demnach außer in einer erhöhten Langzeitstabilität auch in einer stärkeren Neigung zur Verformung bei hohen Temperaturen. Da diese Neigung aus der Tendenz zur Verringerung innerer Spannungen resultiert, könnte sich dieser Effekt positiv auf den Abbau von mechanischen Spannungen während des Betriebs auswirken. Jedoch könnten zu starke Verformungen den Einsatz mehrerer Membranen innerhalb eines Membranmoduls beeinträchtigen.

7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung der Gefügeentwicklung von BSCF-Keramik, in der Verringerung der Gefügekorngröße als Voraussetzung für eine Festigkeitssteigerung und in der Optimierung der Herstellung von BSCF-Membranen, wobei wiederum die Verbesserung der mechanischen Festigkeit im Vordergrund stand. Damit sollten die Voraussetzungen für den industriellen Einsatz der Membranen in O₂-Generatoren verbessert bzw. für asymmetrische Membranen geschaffen werden.

Durch den Einsatz von BSCF-Pulvern unterschiedlicher Morphologie und Variation der Sinterbedingungen konnten Bedingungen identifiziert werden, die die Einstellung wichtiger Gefügeeigenschaften von BSCF-Membranen innerhalb weiter Bereiche erlauben. Jedoch konnte allein durch eine Minimierung der Gefügekorngröße um bis zu 80 % keine Festigkeitssteigerung erreicht werden. Als Ursache dafür wird die unzureichende Homogenisierung der Pulver vor dem Trockenpressen und die mangelhafte Verarbeitbarkeit der besonders feinen Pulver angesehen.

Der Zusatz von Oxidpulvern wie ZrO₂, Y₂O₃ und MgO ist zur Verringerung des Kornwachstums geeignet, wobei ZrO₂ den stärksten Effekt aufweist. Allerdings wird gleichzeitig die Verdichtung der BSCF-Keramik merklich verringert, so dass anstatt einer Festigkeitssteigerung durch diese Zusätze lediglich ein Festigkeitsabfall eintritt.

Bei der Herstellung porosierter Träger für asymmetrische BSCF-Membranen wurde der Einfluss verschiedener Herstellungsparameter quantitativ untersucht und geeignete Bedingungen für die Herstellung von Trägerrohren mit verbesserter Festigkeit abgeleitet. Durch die kombinierte Anpassung mehrerer Kenngrößen (Knetdauer, Extrusionschneckendrehzahl, Anteil Porenbildner) konnte die Festigkeit der porosierten Trägerrohre um 30 % gesteigert werden, so dass die Voraussetzungen für einen industriellen Einsatz asymmetrischer Membranen entscheidend verbessert wurden.

Es wurde gezeigt, dass die Porosität innerhalb der extrudierten Trägerrohre stark unterschiedlich ist. An der Oberfläche lagen deutlich weniger und kleinere Poren als im Bulk des Materials vor, da das Porosierungsmittel lediglich mit einem geringen Kontaktflächenanteil die Extrudatoberfläche durchdringt. Die eingebrachte offene Porosität führte außerdem zu einem verringerten Kornwachstum, da die vorhandenen Poren die Korngrenzenwanderung und das Kornwachstum behindern. Dieser Befund wird dadurch gestützt, dass an der Extrudatoberfläche wesentlich größere Gefügekörner als im Bulkmaterial vorlagen und bei den aufgetragenen Trennschichten nochmals größere Gefügekörner entstanden.

Eine Auslagerung von Trägerrohren über lange Zeit (25 Wochen) bei der typischen Einsatztemperatur von 850 °C ergab bei nach dem Referenzverfahren hergestellten Proben mit relativ großen Gefügekorngrößen einen Abfall der Festigkeit um 35 %. Dieser wurde auf eine allmähliche

Veränderung der Porenstruktur nach Beendigung des Kornwachstums in einem „Grenzkornbereich“ zurückgeführt. Diese Effekte können durch Sinterung der BSCF-Trägerrohre bei niedrigerer Temperatur sicher vermieden werden, da dabei eine wesentlich geringere Gefügekorngröße erreicht wird und sich diese während der Langzeittemperung nicht bis auf die Größe des „Grenzkornbereichs“ erhöht. Dementsprechend tritt dabei keine Verringerung der Festigkeit ein. Allerdings zeigten diese Proben zu Beginn der Auslagerung eine stärkere Verformung, die auf die höhere Kriechrate bei geringerer Gefügekorngröße zurückgeführt wird. Insgesamt kann jedoch für das optimierte Herstellungsverfahren von asymmetrischen BSCF-Membranen von einer deutlich verlängerten Einsatzdauer gesprochen werden.

Die O₂-Permeation der Referenzproben war bei höheren Einsatztemperaturen größer als bei den Proben, die mit den optimierten Herstellungsbedingungen erhalten wurden. Ursache ist die wesentlich größere Gefügekorngröße der Referenzproben, die offensichtlich auch zu einer höheren Aktivierungsenergie der O₂-Permeation führt. Proben mit verringerter Gefügekorngröße aus dem optimierten Herstellungsprozess wiesen dagegen bei niedrigen Temperaturen von 700 °C eine höhere O₂-Permeation auf.

Die erarbeiteten Resultate könnten grundsätzlich auch bei der Weiterentwicklung von monolithischen BSCF-Membranen oder von Membranen, basierend auf ähnlichen Materialsystemen, von entscheidender Bedeutung sein. So lassen sich viele der bei der Gefügeuntersuchung von BSCF-Presslingen beobachteten Abhängigkeiten problemlos auf andere Werkstoffe mit ähnlichem Verhalten übertragen. Die Erkenntnisse zum Einfluss der Extrusionsparameter stellen ebenfalls teilweise allgemein gültige Zusammenhänge dar.

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1]** Gasworld, Oxygen global market report. <http://www.gasworld.com/oxygen-global-market-report/1277.article>, 2007 (Zugriff 28.01.19).
- [2]** S.J. O'Connor, Regenerative firing vs. oxy fuel firing: An Applications Approach, AISTech Proceedings (2013) 2265-2277.
- [3]** H. Kobayashi, Advances in oxy-fuel fired glass melting technology, International Congress on Glass (ICG), Kyoto, Japan, 2004.
- [4]** P. Belohradský, P. Skryja, I. Hudák, Experimental study on the influence of oxygen content in the combustion air on the combustion characteristics, Energy 75 (2014) 116-126.
- [5]** R. Prieler, M. Demuth, D. Spoljaric, C. Hochenauer, Numerical investigation of a steady flamelet approach under different combustion environments, Fuel 140 (2015) 731-743.
- [6]** G.W. Hoffmann, R. Jeschar, W. Pötke, Sauerstoffanreicherung der Brennluft an einem Stoßofen, Stahl und Eisen 105-22 (1985) 158-164.
- [7]** R. Jeschar, E. Specht, H.-G. Bittner, Brennstoff und Kosteneinsparung durch Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft in Industrieöfen, Stahl und Eisen 108-18 (1988) 835-840.
- [8]** M. Cyperek, P. Zapp, H.J.M. Bouwmeester, M. Modigell, K.-V. Peinemann, I. Voigt, W.A. Meulenbergh, L. Singheiser, D. Stöver, MEM-BRAIN gas separation membranes for zero-emission fossil power plants, Energy Procedia 1 (2008) 303-310.
- [9]** R. Kriegel, Sauerstoff-liefernde Keramiken für Verbrennungsprozesse, Gaswärme International 4 (2017) 43-48.
- [10]** International Energy Agency, CO₂ emissions from fuel combustion – Highlights, OECD/ IEA, 2017.
- [11]** H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl, B. Persigehl, R. Kneer, M. Modigell, P. Jeschke, Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 7-15.
- [12]** I. Pfaff, A. Kather, Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation, Energy Procedia 1-1 (2009) 495-502.
- [13]** R. Castillo, Thermodynamic evaluation of membrane based oxyfuel power plants with 700 °C technology, Energy Procedia 4 (2011) 1026-1034.
- [14]** P. Rao, M. Müller, Industrial oxygen: Its generation and use, Proceedings of ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry (2007) 6 - 124-134.

- [15] R. Kriegel, Sauerstoff für die motorische Nutzung von Schwachgasen, Internationale Deponie- und Biogas-Fachtagung und –Ausstellung, Lübeck (2016), Tg-Bd., 153-171.
- [16] W. Dietrich, G. Scholz, J. Voit, Linde-Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff und Ozon für eine Zellstoff- und Papierfabrik, *Berichte aus Technik und Wissenschaft* 80 (2000) 3-8.
- [17] C. Fu, T. Gundersen, Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes, *Energy* 44 (2012) 60-68.
- [18] Y.A. Alsultanny, N.A. Al-Shammari, Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units, *Eng. J.* 18-2 (2014) 67-80.
- [19] S. Engels, F. Beggel, M. Modigell, S. Stadler, Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties, *J. Membr. Sci.* 359 1-2 (2010) 93-101.
- [20] R. Kriegel, Einsatz keramischer BSCF-Membranen in einem transportablen Sauerstoff-Erzeuger, in: J. Kriegesmann (Ed.), *DKG Handbuch Technische Keramische Werkstoffe*, vol. 119, HvB-Verlag, Ellerau, 2010, pp. 1-46.
- [21] X.Y. Tan, Z.G. Wang, B. Meng, X.X. Meng, K. Li, Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes, *J. Membr. Sci.* 352 (2010) 189-196.
- [22] L.L. Anderson, P.A. Armstrong, R.R. Broekhuis, M.F. Carolan, J. Chen, M.D. Hutcheon, C.A. Lewinsohn, C.F. Miller, J.M. Repasky, D.M. Taylor, C.M. Woods, Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production, *Solid State Ionics* 288 (2016) 331-337.
- [23] H. Richter, R. Kriegel, H. Klefenz, I. Voigt, Assessment of the energy demand of a prototype stand-alone oxygen generator using MIEC membranes, *Proceedings of the 13th Intern. Conf. on Inorgan. Membr. (ICIM)*, Brisbane, Australia, 2014.
- [24] I. Voigt, L. Kiesel, R. Kircheisen, R. Kriegel, Efficient oxygen separation from air with MIEC-membranes, *Proceedings of the 14th Int. Conf. on Inorgan. Membr. (ICIM)*, Atlanta, USA, 2016.
- [25] R. Kircheisen, M. Bernhardt, R. Kriegel, Performance of Oxygen Generators based on tubular BSCF membranes, Poster contribution, *15th Int. Conf. on Inorgan. Membr. (ICIM)*, Dresden, Germany, 2018.
- [26] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 177-188.
- [27] J.F. Vente, W.G. Haje, Z.S. Rak, Performance of functional perovskite membranes for oxygen production, *J. Membr. Sci.* 276 (2006) 178-184.
- [28] R. Kriegel, M. Schulz, K. Ritter, L. Kiesel, U. Pippardt, M. Stahn, I. Voigt, Advanced membrane design for oxygen separation, *2. ICEPE, Book of Extended Abstracts*, Dechema, Frankfurt a.M., 2011, S. 114-117.

- [29] U. Pippardt, J. Böer, L. Kiesel, R. Kircheisen, R. Kriegel, I. Voigt, Co-firing Technology for the Preparation of Asymmetric Oxygen Transporting Membranes based on BSCF and Zr-doped BSCF, *AIChE J.* 60-1 (2014) 15-21.
- [30] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenber, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J. Membr. Sci.* 377 (2011) 198-205.
- [31] M. Lipinska-Chwalek, J. Malzbender, A. Chanda, S. Baumann, R.W. Steinbrech, Mechanical characterization of porous $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2997-3002.
- [32] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials, Science and Engineering*, Second Edition, Springer Science+Business Media, New York, 2013
- [33] M. Merkel, K.-H. Thomas, *Taschenbuch der Werkstoffe*, 7. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2008
- [34] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik 1*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2009
- [35] R. Riedel (Ed.), I.-W. Chen (Ed.), *Ceramics Science and Technology*, Volume 4: Applications, Wiley-VCH, 2013.
- [36] S. Baumann, W.A. Meulenber, H.P. Buchkremer, Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1251-1261.
- [37] W. Nernst, Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen, *Zeitschrift für Elektrochemie* 6-2 (1899) 41-43.
- [38] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen Permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.* 14-11 (1985) 1743-1746.
- [39] T. Ishihara (Ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2009
- [40] F. Schulze-Küppers, Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen, *Schriften des Forschungszentrums Jülich*, Reihe Energie & Umwelt, Band 126, Forschungszentrum Jülich, 2011.
- [41] C. Wagner, Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals, *Prog. Solid State Chem.* 10-1 (1975) 3-16.
- [42] F. Liang, H. Jiang, H. Luo, R. Kriegel, J. Caro, High-purity oxygen production by a dead-end $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tube membrane, *Catal. Today* 193 (2012) 95-100.
- [43] R. Kriegel, W. Burckhardt, I. Voigt, M. Schulz, Benefits of the vacuum process for oxygen production from air using $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Int. Conf. on Inorg. Membr. (ICIM)*, Tokyo, 2008

- [44] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, in: A.J. Burggraaf (Hrsg.), L. Cot (Hrsg.), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- [45] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, Ion and mixed conducting oxides as catalysts, *Catal. Today* 12 (1992) 1-105
- [46] Z. Chen, R. Ran, Z. Shao, H. Yu, J.C. Diniz da Costa, S. Liu, Further performance improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for air separation, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2455-2461.
- [47] X. Li, T. Kerstiens, T. Markus, Oxygen Permeability and phase stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite at intermediate temperatures, *J. Membr. Sci.* 438 (2013) 83-89.
- [48] P. Niehoff, Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 256*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2015.
- [49] K. Mezghani, A. Hamza, Application of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes in an oxy-fuel combustion reactor, *J. Membr. Sci.* 518 (2016) 254-262.
- [50] B. Rutkowski, R. Kriegel, J. Malzbender, Ex-service analysis of membrane tubes after the operation in a demonstrator unit, *J. Membr. Sci.* 462 (2014) 69-74.
- [51] G. Pećanac, S. Baumann, J. Malzbender, Mechanical properties and lifetime predictions for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane material, *J. Membr. Sci.* 385–386 (2011) 263-268.
- [52] M. Schulz, U. Pippardt, L. Kiesel, K. Ritter, R. Kriegel, Oxygen Permeation of Various Archetypes of Oxygen Membranes Based on BSCF, *AIChE J.* 58-10 (2012) 3195-3202.
- [53] M. de Graef, M.E. McHenry, *Structure of Materials, An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2012
- [54] A. Mai, Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC), *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 31*, Forschungszentrum Jülich, 2004
- [55] E.J. Baran, Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials, *Catal. Today* 8-2 (1990) 133-151
- [56] M. Brisotto, F. Cernuschi, F. Drago, C. Lenardi, P. Rosa, C. Meneghini, M. Merlini, C. Rinaldi, High temperature stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-\gamma}\text{Fe}_{\gamma}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen separation perovskite membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1679-1690.
- [57] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-\gamma}\text{Fe}_{\gamma}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 51-58.

- [58] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe, Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability, *Solid State Ionics* 48 (1991) 207-212.
- [59] Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, H. Dong, W. Yang, Ba effect in doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 419-429.
- [60] P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 148-156.
- [61] D. Li, W. Liu, H. Zhang, G. Jiang, C. Chen, Fabrication, microstructure, mechanical strength and oxygen permeation of $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Zr}(\text{CoFe})\text{O}_3$ -particles-dispersed $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed-conducting composites, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1561-1564.
- [62] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, Investigation of phase structure, sintering, permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J. Membr. Sci.* 262 (2005) 20-26.
- [63] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, W. Su, Crystal structure, thermal and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2827-2832.
- [64] Z. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, S. Liu, Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.0 - 1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7343-7351.
- [65] R. Kriegel, R. Kircheisen, J. Töpfer, Oxygen stoichiometry and expansion behavior of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 181 (2010) 64-70.
- [66] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1737-1742.
- [67] J.-I. Jung, S.T. Mixture, D.D. Edwards, Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.8$) in air, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1287-1293.
- [68] A.A. Yaremchenko, S.M. Mikhalev, E.S. Kravchenko, J.R. Frade, Thermochemical expansion of mixed conducting $(\text{Ba,Sr})\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 703-715.
- [69] J.X. Yi, H.L. Lein, T. Grande, S. Yakovlev, H.J.M. Bouwmeester, High-temperature compressive creep behaviour of perovskite-type oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1564-1568.
- [70] E.M. Pfaff, A. Kaletsch, C. Broeckmann, Design of a Mixed Ionic/ Electronic Conducting Oxygen Membrane Pilot Module, *Chem. Eng. Technol.* 35-3 (2012) 455-463.

- [71] A.C. Tomkiewicz, M.A. Tamimi, A. Huq, S. McIntosh, Evidence for the low oxygen stoichiometry of cubic $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ from in-situ neutron diffraction, *Solid State Ionics* 253 (2013) 27-31.
- [72] M. Zwick, Auswirkung des Sintergefüges von keramischen Membranen auf Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2011
- [73] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E.M. Pfaff, W.A. Meulenbergh, J. Mayer, D. Stöver, Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes, *J. Membr. Sci.* 359 (2010) 102-109.
- [74] M. Salehi, F. Clemens, E.M. Pfaff, S. Diethelm, C. Leach, T. Graule, B. Grobety, A case study of the effect of grain size on the permeation flux of BSCF disk-shaped membrane fabricated by thermoplastic processing, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 186-193.
- [75] M. Arnold, J. Martynczuk, K. Efimov, H. Wang, A. Feldhoff, Grain boundaries as barrier for oxygen transport in perovskite-type membranes, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 137-144.
- [76] C. Niedrig, S. Taufall, M. Burriel, W. Menesklou, S.F. Wagner, S. Baumann, E. Ivers-Tiffée, Thermal stability of the cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 1, *Solid State Ionics* 197 (2011) 25-31.
- [77] B. Rutkowski, J. Malzbender, R.W. Steinbrech, T. Beck, H.J.M. Bouwmeester, Influence of thermal history on the cubic-to-hexagonal phase transformation and creep behaviour of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 221-225.
- [78] P. Müller, H. Störmer, L. Dieterle, C. Niedrig, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, Decomposition pathway of cubic $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ between 700 °C and 1000 °C analyzed by electron microscopic techniques, *Solid State Ionics* 206 (2012) 57-66.
- [79] B. Rutkowski, J. Malzbender, T. Beck, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, Creep behaviour of tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ gas separation membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 493-499.
- [80] M. Schulz, R. Kriegel, A. Kämpfer, Assessment of CO_2 stability and oxygen flux of oxygen permeable membranes, *J. Membr. Sci.* 378 (2011) 10-17.
- [81] V. Stournari, S.F.P. ten Donkelaar, J. Malzbender, T. Beck, L. Singheiser, H.J.M. Bouwmeester, Creep behavior of perovskite-type oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1841-1846.
- [82] Y. Chen, B. Qian, S. Li, Y. Jiao, M.O. Tade, Z. Shao, The influence of impurity ions on the permeation and oxygen reduction properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite, *J. Membr. Sci.* 449 (2014) 86-96.

- [83] Y. Chen, D. Chen, R. Ran, H.J. Park, C. Kwak, S. J. Ahn, K. S. Moon, Z. Shao, A new way increase performance of oxide electrode for oxygen reduction using grain growth inhibitor, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 36-38.
- [84] L. Wang, R. Dou, Y. Li, H. Lu, M. Bai, D. Hall, Y. Chen, Microstructure and mechanical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite-structured oxides doped with different contents of Ni, *Mater. Sci. Eng., A* 658 (2016) 280-288.
- [85] W.W. Seidel, F. Hahn, *Werkstofftechnik, Werkstoffe-Eigenschaften-Prüfung-Anwendung*, 8. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2010
- [86] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, 2007
- [87] Ja.E. Geguzin, *Grundzüge der Diffusion in Kristallen*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977
- [88] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, 7. Auflage, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2007
- [89] Ja.E. Geguzin, *Wie werden aus Pulvern kompakte Werkstoffe?*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [90] F. Händle (Ed.), *Extrusion in Ceramics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2007
- [91] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W.A. Meulenber, D. Stöver, H.-P. Buchkremer, Manufacturing and performance of advanced supported $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes, *J. Membr. Sci.* 433 (2013) 121-125.
- [92] M. Trunec, J. Cihlar, S. Diethelm, J. Van Herle, Tubular $La_{0.7}Ca_{0.3}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ perovskite membranes, Part I: Preparation and properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 89-3 (2006) 949-954.
- [93] R. Hancke, T.V. Larsen. W. Xing, Z. Li, M.-L. Fontaine, Ohmically heated ceramic asymmetric tubular membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.* 564 (2018) 598-604.
- [94] P. L. Rachadel, J. Motuzas, R.A.F. Machado, D. Hotza, J.C. Diniz da Costa, Influence of porous structures on O_2 flux of BSCF asymmetric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 164-169.
- [95] A. Bjornetun Haugen, J. Gorauskis, A. Kaiser, M. Sogaard, Graphite and PMMA as pore formers for thermoplastic extrusion of porous 3Y-TZP oxygen transport membrane supports, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37-3 (2016) 1039-1047.
- [96] P. Fan, K. Zhen, Z. Zan, Z. Chao, Z. Jian, J. Yun, Preparation and development of porous ceramic membrane supports fabricated by extrusion technique, *Chem. Eng. Trans.* 55 (2016) 277-282.
- [97] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik 2*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1997
- [98] F. Bath, Planeten-Kugelmöhlen für die Herstellung von Nanopartikeln, *Chemie Technik* 77-9 (2005) 1276-1278
- [99] DIN EN 1389, Hochleistungskeramik – Keramische Verbundwerkstoffe – Physikalische Bestimmung der Dichte und scheinbaren Porosität, 2004

- [100] DIN EN 623-3, Hochleistungskeramik – Monolithische Keramik – Allgemeine und strukturelle Eigenschaften – Teil 3: Bestimmung der Korngröße und der Korngrößenverteilung (Linienschnittverfahren), 2003
- [101] ASTM C 1499 – 09, Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM International, West Conshohocken, United States, 2009
- [102] DIN EN 843-5, Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik – Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung; 2005
- [103] DIN 51 110-3, Prüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen, 4-Punkt-Biegeversuch, Statistische Auswertung, Ermittlung der Weibull-Parameter, 1991
- [104] K. Kwok, H.I. Frandsen, M. Sjøgaard, P.V. Hendriksen, Mechanical reliability of geometrically imperfect tubular oxygen transport membranes, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 80-89.
- [105] DIN EN ISO 60:2000-01, Kunststoffe - Bestimmung der scheinbaren Dichte von Formmassen, die durch einen genormten Trichter abfließen können (Schüttdichte), 2000
- [106] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, 11. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011
- [107] M.I. Mendelson, Average grain size in polycr. ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52-8 (1969) 443-446.
- [108] DIN EN ISO 7500-1:2018-06, Metallische Werkstoffe – Kalibrierung und Überprüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen – Teil 1: Zug- und Druckprüfmaschinen – Kalibrierung und Überprüfung der Kraftmesseinrichtung, 2018
- [109] E. Blond, N. Richet, Thermomechanical modelling of ion-conducting membrane for oxygen separation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 793-801.
- [110] M. Mayr, *Technische Mechanik, Statik-Kinematik-Kinetik-Schwingungen-Festigkeitslehre*, 6. Auflage, Carl Hanser Verlag, München/ Wien, 2008
- [111] C. Feist, Entwicklung und Inbetriebnahme eines skalierbaren Prüfstandes zur Bestimmung der Vakuumleckagerate an keramischen Membranrohren mit unterschiedlichen Abmessungen für die Sauerstofferzeugung, Bachelor-Arbeit, ehem. FH Jena, 2009.

8.2 **Abbildungsverzeichnis**

- Abb. 1** Kristallstruktur von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [56].
- Abb. 2** Schematische Darstellung von Atomfluss (J_a) und Vakanzfluss (J_v) an Oberflächen (OF) mit konvexer bzw. konkaver Krümmung (K) bei Anwesenheit eines Gradienten im chemischen Potential der Atome (μ_a) und Vakanzten (μ_v), nach Informationen aus [H].
- Abb. 3** Partikelgröße (d_{50}) und Breite der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der angewandten Mahldauer und des eingesetzten Suspensionsmittels für die kommerziellen Ausgangspulver P_A und P_B.
- Abb. 4** Logarithmierte Verteilungsdichten (q_{3^*}) der Partikelgrößen für die hergestellten feinen (P1, P2), mittelfeinen (P3 - P6) und groben Versuchspulver P7 - P9.
- Abb. 5** REM-Aufnahmen der feinen Versuchspulver P1 und P2, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 6** REM-Aufnahmen der mittelfeinen Versuchspulver P3 - P6, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 7** REM-Aufnahmen der groben Versuchspulver P7 - P9, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 8** Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.
- Abb. 9** Rel. arch. Dichte (ρ_A bzw. D), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen ermittelter Porenanteil (PL) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.
- Abb. 10** Dreidimensionale Korngröße (d_k) und zweidimensionale Porengröße (d_p) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.
- Abb. 11** Bruchfestigkeit (σ bzw. RoR) und Mikrohärtigkeit (HV0,2) der aus den Versuchspulvern P1 - P9 hergestellten Presslinge in Korrelation mit Partikelgröße (d_{50}), spezifischer Pulveroberfläche (S_m) und Breite der Partikelgrößenverteilung (b) der Ausgangspulver.
- Abb. 12** REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den feinen Versuchspulvern P1 und P2 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.
- Abb. 13** REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den mittelfeinen Versuchspulvern P3 - P6 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.

- Abb. 14** REM-Aufnahmen der geschliffenen Oberflächen von aus den groben Versuchspulvern P7 - P9 hergestellten Presslingen, aufgenommen mit 500-facher Vergrößerung.
- Abb. 15** Volumenschwindung (VS) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 16** Masseverlust (MV) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 17** Relative archimedische Dichte (ρ_A) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 18** Offene Porosität (P_o) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 19** Geschlossene Porosität (P_G) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 20** Dreidimensionale Korngröße (d_K) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 21** Zweidimensionale Porengröße (d_p) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 22** Bruchfestigkeit (σ) in Abhängigkeit von Sinter Temperatur (T_s) und Haltezeit für aus den Versuchspulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Abb. 23** Volumenschwindung (VS) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.
- Abb. 24** Relative archimedische Dichte (ρ_A) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.
- Abb. 25** Offene Porosität (P_o) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.
- Abb. 26** Dreidimensionale Korngröße (d_K) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.
- Abb. 27** Bruchfestigkeit (σ) in Abhängigkeit der mit P3 vermischten Menge (x) an Fremdoxid (MO) für bei 1130 °C für 2 h (A) bzw. bei 1080 °C für 2 h (B) gesinterte Presslinge.
- Abb. 28** REM-Aufnahmen von aus P3 mit 3 bzw. 7,5 Vol.-% MgO oder Y_2O_3 hergestellten und bei 1130 °C für 2 h gesinterten Presslingen mit Markierung der bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Matrixbereiche (a1 bzw. b1) und veränderten Bereiche (a2 bzw. b2); 500-fache Vergrößerung.
- Abb. 29** REM-Aufnahmen von aus P3 mit 3 bzw. 7,5 Vol.-% ZrO_2 hergestellten und bei 1130 °C für 2 h gesinterten Presslingen mit Markierung des bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Matrixbereichs (c1) und veränderten Bereichs (c2); 500-fache Vergrößerung.

- Abb. 30** Schematische Darstellung der bei der Herstellung von BSCF-Presslingen erreichbaren Dichte und dreidimensionalen Korngröße in Abhängigkeit von Ausgangspulvermorphologie und Sinterbedingungen.
- Abb. 31** Darstellung des für die Berechnung der Bruchspannungen verwendeten Rohrabschnitts mit Innenradius (r_i), Außenradius (r_a), Rohrstärke (d), Randfaserabstand (R) und Halbachsenwinkel (φ) sowie Kennzeichnung der Kraft (F) und der Messpunkte (A und B).
- Abb. 32** Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.
- Abb. 33** Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.
- Abb. 34** Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_K bzw. dKL und dKR) und zweidimensionale Porengrößen (d_P bzw. dPL und dPR) in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.
- Abb. 35** Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° in Abhängigkeit der Dauer des Knetvorgangs für E1-Proben.
- Abb. 36** Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E1-Proben.
- Abb. 37** Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.
- Abb. 38** Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.
- Abb. 39** Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_K bzw. dKL und dKR) und zweidimensionale Porengrößen (d_P bzw. dPL und dPR) in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.
- Abb. 40** Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Extrusionsschnecke für E2- und E1a-Proben.
- Abb. 41** Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E2- und E1a-Proben.

- Abb. 42** Volumenschwindung (VS) und Masseverlust (MV) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{\text{BSCF}} + V_{\text{PMMA}}$) für E3- und E1a-Proben.
- Abb. 43** Relative Matrixdichte (ρ_M bzw. MD), offene (PO) und geschlossene Porosität (PG) sowie mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (PL und PR) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{\text{BSCF}} + V_{\text{PMMA}}$) für E3- und E1a-Proben.
- Abb. 44** Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_K bzw. dKL und dKR) und zweidimensionale Porengrößen (d_P bzw. dPL und dPR) in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{\text{BSCF}} + V_{\text{PMMA}}$) für E3- und E1a-Proben.
- Abb. 45** Vereinfachte Darstellung der Begrenzung von Kornwachstumsbereichen durch in Keramiken eingebrachte große Poren und die dazwischen gebildeten Porenkanäle mit bevorzugten (3) und wenig bevorzugten Diffusionspfaden (1 und 2).
- Abb. 46** Bruchfestigkeit (σ) bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° in Abhängigkeit des Porenbildner-Volumens (V_{PMMA}) bezogen auf das Gesamtvolumen von BSCF-Pulver und PMMA ($V_{\text{BSCF}} + V_{\text{PMMA}}$) für E3- und E1a-Proben der Versuchsgruppen.
- Abb. 47** Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E3- und E1a-Proben.
- Abb. 48** Verhältnis aus Volumenschwindung (VS) und linearer Schwindung (LS) in Abhängigkeit der Volumenschwindung für axiale und radiale lineare Schwindungsanteile von Presslingen (T) und Extrudaten (E); Berechnung der theoretischen Kurve mittels Gleichung 19 (s. Anhang A6).
- Abb. 49** Darstellung der mittels Weibull-Statistik ermittelten Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) für bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° ermittelte Bruchspannungen (σ) bzw. bei den mittels einer Rangschätzfunktion berechneten Spannungen (σ^*) für E4- und E1a-Proben.
- Abb. 50** REM-Aufnahmen der Oberflächen von E4a-, E4b- und E1a-Trägern, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 51** Schichtdicke in Abhängigkeit der Messposition am Membranrohr für auf E4-Trägern aufgebraute und bei verschiedenen Bedingungen gesinterte Trennschichten.
- Abb. 52** REM-Aufnahmen von Ober- und Bruchflächen der auf E4- und E1a-Trägern basierenden und bei entsprechenden Bedingungen gesinterten Membranen, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.

- Abb. 53** Sauerstoffpermeation (j_{O_2}) bei einem festen logarithmischen O_2 -Partialdruckverhältnis von 1 in Abhängigkeit der Messtemperatur (T_{Perm}) für auf E1a-Trägern (Standard - Std.) bzw. auf optimierten E4-Trägern basierende und bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte Membranen.
- Abb. 54** Auf die effektive Membranfläche normierte Sauerstoff-Permeation (j_{O_2}) bei einem festen logarithmischen O_2 -Partialdruckverhältnis von 1 in Abhängigkeit der Messtemperatur (T_{Perm}) für auf E1a-Trägern (Standard - Std.) bzw. auf optimierten E4-Trägern (opt.) basierende und bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte Membranen.
- Abb. 55** Während der thermischen Langzeitbehandlung hängend und stehend positionierte E4- und E1a-Träger.
- Abb. 56** Relative Matrixdichte (ρ_M) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 57** Mittels Auftriebsmethode nach Archimedes bestimmte offene Porosität (A) und mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ermittelte Porenanteile (L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 58** Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte zweidimensionale Porengrößen (d_p bzw. L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 59** Mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmte dreidimensionale Korngrößen (d_k bzw. L und R) vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 60** Bruchspannung (σ) bei Halbachsenwinkeln (φ) von 0 und 90 ° vor und nach dem 25-wöchigen Auslagerungsversuch für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 61** Darstellung der beobachteten Grenzen für das Kornwachstum und den Beginn des während des Auslagerungsversuchs aus Erreichen einer oberen Korngröße resultierenden Festigkeitsverlusts anhand der mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen ermittelten Korngrößen (d_k bzw. L) für E4- und E1a-Träger.
- Abb. 62** REM-Aufnahmen der Oberflächen von E1a- und E4-Trägern nach der thermischen Langzeitbehandlung, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 63** REM-Aufnahmen der Bruchflächen von E1a- und E4-Trägern nach der thermischen Langzeitbehandlung, aufgenommen mit 1000-facher Vergrößerung.
- Abb. 64** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines E1a-Trägers nach der Langzeittemperung mit Markierung der bei der lokalen EDX-Analyse untersuchten Poreninnen- (d_1) und Matrixbereiche (d_2).

- Abb. 65** Integral der ermittelten Krümmungsfunktionen ($K(X)$) in Abhängigkeit der Dauer des Auslagerungsversuchs für hängende und stehende E4- und E1a-Träger.
- Abb. 66** Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (e1) und des während Anwendung der Auftriebsmethode nach Archimedes im Wasser herausgelösten und auf der Probenoberfläche abgeschiedenen Materials (e2).
- Abb. 67** Relative Abweichung (Δx) zwischen gemessenem und wahren Wert von archimedischer Dichte (ρ_A), Matrixdichte (ρ_M) sowie offener (P_o) und geschlossener Porosität (P_g) in Abhängigkeit des im Rahmen der Anwendung der Auftriebsmethode nach Archimedes aufgetretenen Masseverlusts (Δm_L) bei Annahme einer wahren offenen Porosität von 1 % (Presslinge) und 35 % (Träger).
- Abb. 68** Vereinfachte Darstellung des Messaufbaus bei den Permeationsmessungen mit Kennzeichnung der Massendurchflussregler (MFC), Massendurchflussmesser (MFM) und Drucksensoren (P) sowie der Feed- (Q_{Feed}) und Permeatflüsse (Q_{Perm}).
- Abb. 69** Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (a1) und der veränderten Bereiche (a2) für aus mit MgO versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.
- Abb. 70** Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (b1) und der veränderten Bereiche (b2) für aus mit Y_2O_3 versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.
- Abb. 71** Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (c1) und der veränderten Bereiche (c2) für aus mit ZrO_2 versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.
- Abb. 72** Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (d1) und des Bereiches um verbreiterte Korngrenzen bzw. der Poreninnenflächen (d2) für Träger der Versuchsgruppe E1a nach der 25-wöchigen thermischen Langzeitbehandlung.

8.3 Tabellenverzeichnis

- Tab. 1** Gitterkonstante, Sauerstoffstöchiometrie, theoretische Dichte und Schmelztemperatur von BSCF, ermittelt durch verschiedene Forschungsgruppen.
- Tab. 2** Partikelgrößenkennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie spezifische Pulveroberflächen (S_m) und Schüttdichten ($\rho_{\text{Schütt}}$) für die kommerziellen Ausgangspulver (P_A und P_B).
- Tab. 3** Partikelgröße (d_{50}), Breite der Partikelgrößenverteilung, mittlere Partikelgröße (d_m), spezifische Pulveroberfläche (S_m) und Schüttdichte ($\rho_{\text{Schütt}}$) für die auf Basis der in den Mahlversuchen entstandenen Testpulver (Beschreibung siehe Anhang A1) hergestellten Versuchspulver P1 - P9.
- Tab. 4** Eingesetzte Versuchspulver, Probenanzahl und übergeordnetes Untersuchungsziel für die Versuchsgruppen T1 - T3.
- Tab. 5** Angaben zu Herstellern und Kennwerten der Partikelgrößenverteilung (d_{10} , d_{50} , d_{90}) für die in Versuchsgruppe T3 eingesetzten Fremdoxide ZrO_2 , MgO und Y_2O_3 .
- Tab. 6** Im Rahmen der Versuchsgruppen T1 - T3 erreichte Korngrößenverringerng und dabei aufgetretene Dichte- bzw. Festigkeitsverluste bezüglich einer Referenzkorngröße von 26 μm , einer relativen Referenzdichte von 95 % und einer Referenzbruchfestigkeit von 65 MPa; angegebene Intervalle stehen für den Einfluss variiertes Haltezeiten (T_2) und Sintertemperaturen (T_3).
- Tab. 7** Angaben zu Stoffbezeichnungen, Herstellern, Funktion und Dichte für die bei der Extrusion eingesetzten organischen Zusatzstoffe.
- Tab. 8** Zusammenfassung der übergeordneten Untersuchungsziele und eingesetzten Extrusionsparameter für die Versuchsgruppen E1 - E3.
- Tab. 9** Beim Kneten erreichtes minimales Drehmoment und bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E1a - E1c.
- Tab. 10** Bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E2a - E2c und E1a.
- Tab. 11** Beim Kneten erreichtes minimales Drehmoment und bei der Extrusion der Massen gemessener Druck für die Versuchsgruppen E3a - E3d und E1a.
- Tab. 12** Im Rahmen der Versuchsgruppen E1 - E3 erreichte Festigkeitssteigerung und dabei aufgetretene Verluste an offener Porosität bezüglich einer Referenzbruchfestigkeit von 34 MPa und einer offenen Referenzporosität von 35 %.
- Tab. 13** Ausgangspulver, Extrusionsparameter und Sinterbedingungen bei der Herstellung der Proben aus den Versuchsgruppen E4a und E4b.
- Tab. 14** Angaben zu Stoff-Bezeichnungen, Herstellern und Funktionen der bei der Herstellung der Beschichtungspaste zum Einsatz gekommenen Stoffe.

- Tab. 15** Eigenschaften von E4a- und E4b-Trägern und relative Abweichung bezüglich der entsprechenden Eigenschaften der Referenzträger aus der Versuchsgruppe E1a.
- Tab. 16** Innerhalb einer Fläche von 300 x 200 μm ermittelte Porenanteile und dreidimensionale Korngrößen der auf E4- und E1a-Trägern aufgebracht und bei verschiedenen Bedingungen gesinterten Trennschichten.
- Tab. 17** Vor (v. d. M.) und nach den Permeationsmessungen (n. d. M.) ermittelte Leckageraten für auf E1a-Trägern (Referenz) und auf optimierten E4-Trägern aufgebracht und bei unterschiedlichen Bedingungen gesinterte Membranschichten.
- Tab. 18** Verwendete kommerzielle Ausgangspulver und Suspensionsmittel (SM) sowie eingesetzte Dauer (t_M) und Drehzahl (DZ) bei der Mahlung und daraus resultierende Kennwerte der Partikelgrößenverteilung (d_{10} , d_{50} und d_{90}) für die in den Mahlversuchen erzeugten BSCF-Pulver Test1 - Test16.
- Tab. 19** Beim Trockenpressen verwendete Pulver bzw. Pulvermischungen und eingesetzte Vor- bzw. Hauptpressdrücke sowie daraus resultierende relative Gründichten für in den Versuchsgruppen T1 - T3 hergestellte Presslinge.
- Tab. 20** Nach der Trocknung bei mittels Auftriebsmethode nach Archimedes untersuchten Proben aus den Versuchsgruppen T1, T2 und E1 - E3 aufgetretene Masseverluste.
- Tab. 21** Obere (t_u bzw. l_u) und untere Grenzfaktoren (t_l bzw. l_l) für die Schätzwerte der charakteristischen Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und des Weibull-Moduls (\hat{m}) für ein Vertrauensniveau ($1 - \alpha$) von 90 % und einer Probenanzahl (N) von 20.
- Tab. 22** Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in Versuchsgruppe T1 aus den Pulvern P1 - P9 hergestellte Presslinge.
- Tab. 23** Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in der Versuchsgruppe T2 unter Anwendung verschiedener Sintertemperaturen (T_S) und Haltezeiten (t_H) aus den Pulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.
- Tab. 24** Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in den Versuchsgruppen E1 - E3 hergestellte Träger.
- Tab. 25** Mittels Weibull-Statistik für je 20 Proben (N) ermittelte Schätzwerte für charakteristische Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und Weibull-Modul (\hat{m}) mit entsprechenden oberen (C_u bzw. D_u) und unteren (C_l und D_l) Intervallgrenzen gemäß eines Vertrauensniveaus ($1 - \alpha$) von 90 % für Träger der Versuchsgruppen E1 - E4.
- Tab. 26** Mittels Weibull-Statistik für je 20 Proben (N) ermittelte Schätzwerte für charakteristische Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und Weibull-Modul (\hat{m}) mit entsprechenden oberen (C_u bzw. D_u) und unteren (C_l und D_l) Intervallgrenzen gemäß eines Vertrauensniveaus ($1 - \alpha$) von 90 % für E4- und E1a-Träger nach der 25-wöchigen thermischen Langzeitbehandlung.

Anhang A – Erweiterte Methodenbeschreibung

A1 Pulveraufbereitung durch Mahlprozesse

Bei einem Füllvolumen von 500 ml wurden 100 ml Mahlgut (Schüttvolumen), 350 ml Mahlkugeln und 50 ml Suspensionsmittel verwendet. Der Durchmesser der Mahlkugeln (d_{MK}) wurde mittels Gleichung 9 [97] aus der Partikelgröße des Mahlguts abgeleitet und betrug 2 mm für P_A und 5 mm für P_B .

$$d_{MK} = 24 \cdot \sqrt{d_{80}} \quad (9)$$

Tab. 18 Verwendete kommerzielle Ausgangspulver und Suspensionsmittel (SM) sowie eingesetzte Dauer (t_M) und Drehzahl (DZ) bei der Mahlung und daraus resultierende Kennwerte der Partikelgrößenverteilung (d_{10} , d_{50} und d_{90}) für die in den Mahlversuchen erzeugten BSCF-Pulver Test1 - Test16.

	Pulver	SM	t_M [min]	DZ [1/min]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
Test1	P_B	Ethanol	5	300	0,79	4,19	10,90
Test2	P_A	Ethanol	5	300	0,67	1,67	3,57
Test3	P_B	Ethanol	10	300	0,72	2,71	7,60
Test4	P_A	Ethanol	10	300	0,59	1,34	2,95
Test5	P_B	Aceton	5	300	1,00	4,94	13,57
Test6	P_A	Aceton	5	300	0,64	1,74	3,76
Test7	P_B	Aceton	10	300	0,71	2,92	8,20
Test8	P_A	Aceton	10	300	0,51	1,36	3,40
Test9	P_B	Ethanol	20	400	0,38	1,46	4,65
Test10	P_A	Ethanol	20	400	0,33	1,01	4,06
Test11	P_B	Ethanol	2	300	1,67	12,83	30,49
Test12	P_A	Ethanol	2	300	0,76	2,14	4,41
Test13	P_B	Aceton	20	400	0,45	1,48	5,21
Test14	P_A	Aceton	20	400	0,27	0,97	3,21
Test15	P_B	Aceton	3	300	1,11	6,28	18,69
Test16	P_A	Aceton	3	300	0,69	2,05	4,43

Die Parameter der Mahlversuche und die resultierenden Partikelgrößen zeigt **Tab. 18**. Nach der Mahlung wurden die Gemische für ca. 24 h bei RT getrocknet. Das Sieben erfolgte mit einer Rüttelmaschine (*analysette 3 PRO*) von Fritsch für 5 - 10 min bei Siebmaschenweiten von 500 und 63 μm .

A2 Formgebung durch Trockenpressen

Bei der Erzeugung von Presslingen erfolgten zunächst ein Vorpressen der Pulver bei möglichst geringem Druck und ein Zerkleinern der Vorpresslinge zur Erzeugung eines lockeren Pressgranulats (Größe 0,3 - 1 mm) für eine verbesserte Verarbeitbarkeit. Beim nachfolgenden Hauptpressen wurde die Presskraft so gewählt, dass Presslinge mit möglichst ähnlichen Gründichten erzeugt wurden. Für alle Pressvorgänge kam eine hydraulische Einständerpresse (PYTE 3,15) der Firma Raster-Zeulenroda Werkzeugmaschinen GmbH, mit einem zylindrischen Pressstempel ($\varnothing = 20$ mm) und einem maximal erzeugbaren Pressdruck von 31,5 kN, zum Einsatz.

Tab. 19 fasst die verwendeten Pressdrücke und resultierenden Gründichten für alle verwendeten Pulver bzw. Pulvermischungen zusammen.

Tab. 19 Beim Trockenpressen verwendete Pulver bzw. Pulvermischungen und eingesetzte Vor- bzw. Hauptpressdrücke sowie daraus resultierende relative Gründichten für in den Versuchsgruppen T1 - T3 hergestellte Presslinge.

Pulver/Pulvermischung	Vorpressdruck [kN]	Hauptpressdruck [kN]	rel. Gründichte [%]
P1	5	25	46,5
P2	5	31,5	50,3
P3	5	31,5	58,2
P4	5	31,5	61,5
P5	5	31,5	60,0
P6	5	30	63,8
P7	10	25	63,4
P8	10	25	64,7
P9	10	31,5	65,4
P3 + 3 Vol.-% ZrO ₂	5	31,5	58,2
P3 + 7,5 Vol.-% ZrO ₂	5	31,5	57,9
P3 + 3 Vol.-% MgO	5	31,5	57,1
P3 + 7,5 Vol.-% MgO	5	31,5	56,7
P3 + 3 Vol.-% Y ₂ O ₃	5	31,5	59,2
P3 + 7,5 Vol.-% Y ₂ O ₃	10	31,5	59,1

A3 Formgebung durch Extrusion

Der Referenzversatz setzt sich aus BSCF-Pulver und PMMA (Polymethylmethacrylat-Kugeln mit $d_m = 15 \mu\text{m}$) als Porenbildner, im Verhältnis von 46 Vol. % zu 54 Vol.-%, zusammen. Dazu kommen, bezogen auf das Volumen von BSCF und Porenbildner, ca. 6,5 Vol.-% und ca. 6 Vol.-% Hydrowachs und Polyglycol, sowie ca. 62 Vol.-% einer wässrigen Binder-Lösung (ca. 46 Vol.-% Feststoff), bestehend aus zweierlei Cellulose-Derivaten unterschiedlicher Viskosität bzw. Dichte im Masseverhältnis 2:1.

Das Vermischen und Homogenisieren der einzelnen Bestandteile erfolgte in einem Knetaggregat (*W350*) der Firma Brabender GmbH & Co. KG, mit einem Gesamtfüllvolumen von ca. 390 cm^3 . Für die Proben der Versuchsreihen E2 und E3 wurde dabei die Referenz-Knetdauer von 90 min eingesetzt. Bei den Proben aus E1 wurden zudem Knetdauern von 120 min und 300 min verwendet. Während des Homogenisierungsvorgangs wurden den Massen kontinuierlich geringe Mengen an Wasser beigefügt, um nach der entsprechenden Knetdauer ein ausreichend geringes End-Drehmoment ($\leq 85 \text{ Nm}$) zu erreichen. Die Drehzahl des Knetwerkzeugs betrug bei der Herstellung aller Mischungen ca. 20 U/min. Um ein Austrocknen und frühzeitiges Aushärten zu verhindern, wurden die Massen bis zum Beginn des nächsten Prozessschritts luftdicht gelagert. Die nachfolgende Formgebung erfolgte mittels steifplastischer Extrusion an einem Labor-Extruder (Vakuum-Einzelschnecken-Extruder) der Firma Brabender & Co. KG. Dabei wurden die Massen nach dem Einfüllen über eine horizontale Homogenisierungs-/ Förderschnecke durch eine Entgasungskammer geleitet und im Anschluss zur vertikal ausgerichteten Haupt-Extrusionsschnecke transportiert. Bei den Versätzen der Versuchsgruppen E1 und E3 wurde für die Hauptschnecke die Referenz-Drehzahl von 22 U/min gewählt. Die Versätze der zweiten Versuchsgruppe wurden bei Drehzahlen von 20 U/min, 30 U/min und 36 U/min verarbeitet. Die Drehzahl der horizontalen Schnecke wurde stets an die der vertikalen Schnecke angepasst. Im Anschluss an den Transport durch den Extruder erfolgte ein Auspressen der Mischungen durch eine Düse, bestehend aus einer zylindrischen Hülse ($d = 12,25 \text{ mm}$) und einem zylindrischen Dorn ($d = 9,75 \text{ mm}$), zur Erzeugung der Rohrgeometrie. Dabei wurde der Druck im Bereich der Extrusionsdüse (Extrusionsdruck) gemessen. Nach Abtrennen der gewünschten Extrudatlänge vom Hauptstrang wurden die entstandenen Rohre für 2 - 3 Tage getrocknet.

A4 Pulvercharakterisierung via Laserbeugung, BET-Analyse und Schüttdichtemessung

Grundsätzlich gilt bei der Laserbeugung, dass kleinere Partikel größere Beugungswinkel erzeugen und geringere Mengen an Licht beugen als größere Partikel [34]. Für alle Messungen wurde ein Laserbeugungssensor zur Partikelbestimmung (*HELOS BR*) der Firma Sympatec GmbH, mit einem Helium-Neon-Laser ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) und einem Messbereich zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $875 \mu\text{m}$, verwendet. Die Pulverproben wurden der Messkammer mit einem Druck von 1-5 bar bei einer optischen Konzentration von maximal 5 % zugeführt. Die Ermittlung und Darstellung der Partikelgrößenverteilungen erfolgte anhand von Teilmengen bzw. Fraktionen innerhalb definierter Intervallbreiten bzw. Klassen. Die Verteilungssumme (Q) ergibt sich dabei allgemein nach Gleichung 10, aus der Partikelteilmenge der bis zu einer bestimmten Klasse (z_i) aufsummierten Mengen, bezogen auf die Gesamtpartikelmenge aller Klassen (z_0 bis z_n) [34].

$$Q = \frac{\text{Teilmenge } (z_0 \text{ bis } z_i)}{\text{Gesamtmenge } (z_0 \text{ bis } z_n)} \quad (10)$$

Die Verteilungsdichte (q) ergab sich aus der Partikelmenge innerhalb einer bestimmten Intervallbreite bezogen auf die Gesamtpartikelmenge und wurde, neben der Veranschaulichung von Häufigkeiten einzelner Partikelgrößen (d_{50} etc.), für die Bewertung der Verteilungsbreiten genutzt.

Die Bestimmung der massebezogenen spezifischen Pulveroberflächen erfolgte durch Adsorption von Stickstoffmolekülen gemäß der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [32]. Dabei kam ein System für Oberflächen- und Porositätsanalysen (*ASAP 2020*) der Firma Micromeritics zum Einsatz. Vor der Analyse erfolgte ein Ausheizen der Proben zur Entfernung der Feuchtigkeit bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Bestimmung der Trockenmassen, wurden die jeweiligen Pulverproben mit Stickstoff bedampft. Bei konstanter Temperatur wurden Werte für die Menge an Gasmolekülen für eine monoatomare Bedeckung der Partikeloberflächen als Funktion des Gasdrucks (Adsorptionsisotherme) ermittelt. Die spezifische Pulveroberfläche ergab sich aus einem spezifischen Oberflächenbedarf der Stickstoff-Moleküle von $0,162 \text{ nm}^2$.

Die Ermittlung der Schüttdichten erfolgte nach DIN/EN ISO 60 [105] an einer Apparatur von Landgraf Laborsysteme HLL GmbH unter Anwendung einer Schütthöhe von ca. 25 mm für Pulvervolumen von jeweils 100 ml.

A5 Mikroskopische Charakterisierung von Pulvermorphologie und Gefügeeigenschaften

Bei der optischen Charakterisierung der Pulver kam ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (ULTRA 55 plus) der Carl Zeiss AG zum Einsatz. Die Präparation der Pulverproben erfolgte auf klebenden Kohlenstoff-Pads ohne weitere Bedampfung oder Kontaktierung. Die Betrachtung im Mikroskop erfolgte bei einer Primärspannung von 10 kV bei einem Arbeitsabstand zwischen 7,6 mm und 9,1 mm und 1000-facher Vergrößerung. Es wurden ein Sekundärelektronen- (SE2) und ein Rückstromelektronen-Detektor (AsB) verwendet.

Bei der Anfertigung lichtmikroskopischer Gefügaufnahmen kam ein Auflichtmikroskop (*Axioplan*) mit integrierter Kamera (*Axiocam iCc3*) der Carl Zeiss AG zum Einsatz. Es wurden Vergrößerungen von 200:1, 500:1 und 1000:1 verwendet.

Bei der Anfertigung rasterelektronenmikroskopischer Gefügaufnahmen kam ebenfalls das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (ULTRA 55 plus) der Carl Zeiss AG zum Einsatz. Eine Kontaktierung zwischen Probe und metallischem Probenhalter erfolgte teilweise unter Einsatz von Kohlenstoff-Pads und Kohlenstoff-Paste. Bei den Analysen kamen ein Primärelektronenstrahl mit einer Anregungsspannung von 15 kV, Arbeitsabstände im Bereich zwischen 6 und 12 mm sowie Sekundär- bzw. Rückstromelektronendetektoren vom Typ SE2 und AsB zum Einsatz. Es wurden Vergrößerungen im Bereich von 150:1 bis 5000:1 verwendet. Für die lokale EDX-Analyse wurde ein Si-Drift-Detektor (SDD) verwendet.

Für die bessere Handhabung bei der mechanischen Präparation wurden die Proben in einer Epoxidharz-Mischung eingefasst bzw. eingebettet. Die Erzeugung sauberer und ebener Oberflächen erfolgte in verschiedenen Schleif-, Läpp- und Polierschritten. Es kamen Schleifpapiere mit Korngrößen von 318 μm , 212 μm und 21 μm und Filzpapiere in Kombination mit Diamant-Schmiermitteln (9 μm) und verschiedenen Diamantsuspensionen (6 μm , 3 μm , 1 μm) zum Einsatz. Die mechanische Präparation kam bei allen Presslingen und bei im Auflichtmikroskop untersuchten Trägerrohren zum Einsatz. Im Rasterelektronenmikroskop betrachtete Bruchflächen wurden kurz vor den Untersuchungen frisch erzeugt. Für die Kontrastierung (nur bei Betrachtung im Auflichtmikroskop) wurden die Proben für ca. 60 s in eine Salpetersäure-Ethanol-Lösung (2 Vol.-% Salpetersäure) getaucht. Die Bestimmung von Korngrößen, Porengrößen und Porenanteilen erfolgte mittels Linienschnittverfahren in Anlehnung an DIN EN 623-3 [100]. Die Aufnahmen wurden ausgedruckt (digitale Vergrößerung ca. 2,4x (VLM) bzw. 1,8x (REM)) und mit 6 - 7 parallelen Messlinien mit einer Länge von 25 cm, im Abstand von jeweils 3 cm zueinander, versehen. Da sich für verschiedene Phasen ermittelte Linien- bzw. Flächenanteile äquivalent zu den Phasenanteilen im Probenvolumen verhalten [106], kann der Porenanteil ($P_{L/R}$) aus dem Verhältnis der summierten Porenschnittlänge ($\sum L_p$) zur Gesamtlinienslänge ($n \cdot L$), nach Gleichung 11, abgeschätzt werden.

$$P_{L/R} = \frac{\sum L_P}{n \cdot L} \cdot 100 \% \quad (11)$$

Die mittleren zweidimensionalen Porengrößen (d_p) ergeben sich bei einer bestimmten Vergrößerung (M) aus den summierten Porenschnittlängen bezogen auf die Anzahl der entsprechenden Porensegmente (n_p) (siehe Gl. 12).

$$d_p = \frac{(\sum L_P)}{M} \cdot \frac{1}{n_p} \quad (12)$$

Für nahezu porenfreie Gefüge bzw. Gefüge mit sehr kleinen Poren erfolgte die Berechnung der zweidimensionalen Korngrößen ($d_{K,2D}$) aus der Anzahl der von den eingezeichneten Linien geschnittenen Korngrenzen (n_{KG}), nach Gleichung 13.

$$d_{K,2D} = \frac{n \cdot L}{M} \cdot \frac{1}{n_{KG}} \quad (13)$$

Bei Gefügen mit größeren Poren (poröse Träger) wurde zusätzlich die summierte Porenschnittlänge mit einbezogen (siehe Gl. 14).

$$d_{K,2D} = \frac{n \cdot L - \sum L_P}{M} \cdot \frac{1}{n_{KG}} \quad (14)$$

Für die Abschätzung der räumlichen Korngröße ($d_{K,3D}$) wurde die zweidimensionale Korngröße durch einen statistischen Korrekturfaktor, der die Lage der Schliffflächen in den einzelnen Körnern berücksichtigt [107], korrigiert (siehe Gl. 15).

$$d_{K,3D} = 1,57 \cdot D_{2D} \quad (15)$$

Die mittleren Poren- und Korngrößen der Presslinge und Extrudate aus den einzelnen Versuchsgruppen wurden anhand von jeweils 100 - 1000 Einzelmesswerten bestimmt.

A6 Charakterisierung des Schwindungsverhaltens

Aus den ermittelten Längen (Rohrlänge l), Dicken (Tablettendicke t) und Durchmessern (Tablettendurchmesser D bzw. Rohraußen-/ Rohrrinnendurchmesser d_a/ d_i) wurde die Volumenschwindung (VS) für tabletten- und rohrförmige Proben entsprechend der Gleichungen 16 und 17 berechnet.

$$VS_{Tabl.} = \left(1 - \frac{D_{Sinter}^2 \cdot t_{Sinter}}{D_{Grün}^2 \cdot t_{Grün}} \right) \cdot 100 \% \quad (16)$$

$$VS_{Rohr} = \left(1 - \frac{l_{Sinter} \cdot (d_{a,Sinter}^2 - d_{i,Sinter}^2)}{l_{Grün} \cdot (d_{a,Grün}^2 - d_{i,Grün}^2)} \right) \cdot 100 \% \quad (17)$$

Der auftretende Masseverlust (MV) wurde, entsprechend Gleichung 18, aus den jeweiligen Grün- und Sintermassen der Proben bestimmt.

$$MV = \frac{m_{Grün} - m_{Sinter}}{m_{Grün}} \cdot 100 \% \quad (18)$$

Der theoretische Zusammenhang zwischen linearer Schwindung (LS) und Volumenschwindung lässt sich für alle erdenklichen Geometrien, unter Annahme gleicher linearer Schwindungsbeträge in allen Richtungen, durch Gleichung 19 beschreiben.

$$(1 - VS) = (1 - LS)^3 \quad (19)$$

Der Anisotropiefaktor (A) wurde nach Gleichung 20 [86] aus den linearen Schwindungsbeträgen in axialer und radialer Richtung bestimmt.

$$A = \frac{LS_{axial}}{LS_{radial}} \quad (20)$$

A7 Charakterisierung von Dichte und Porosität mittels Auftriebsmethode

Die Massen der getrockneten (frisch gesinterten) Proben wurden zunächst an einer Labor-Präzisionswaage (AC2115) von Sartorius mit einem Messfehler von $\pm 0,1$ mg bestimmt. Anschließend erfolgte die Immersion der Proben in kochendem, destilliertem Wasser für 2 h und für eine weitere Stunde während der Abkühlung des Wassers. Die Bestimmung der scheinbaren Probenmassen (Masse innerhalb der Immersionsflüssigkeit) bzw. der Immersionsmassen (Masse nach Immersion an Luft) erfolgte mithilfe eines Aufsatzes für die Auftriebswägung. Dieser bestand aus einem Becherglas mit raumtemperiertem, destilliertem Wasser und zwei Wiegeschalen für die Massebestimmung in Wasser und an Luft. Die aus dem Immersionsbad entnommenen Proben wurden oberflächlich mit einem feuchten Tuch abgetupft und vorsichtig ausgeblasen (Trägerrohre), um Wassertropfen zu entfernen. Die Temperatur des Wassers im Becherglas wurde bei jeder Messung mittels Thermometer bestimmt. In Anlehnung an DIN EN 1389 [99] wurde die archimedische Rohdichte (ρ_A) für tablettenförmige Proben nach Gleichung 21 aus Trockenmasse (m_T), scheinbarer Masse (m_S), Immersionsmasse (m_I) und der Dichte des Wassers (ρ_F) berechnet.

$$\rho_A = \frac{m_T}{m_I - m_S} \cdot \rho_F \quad (21)$$

Für rohrförmige Proben wurde die archimedische Matrixdichte (ρ_M) unter der Annahme, dass die durch Porenbildner eingebrachten Poren zum offenen Porenvolumen beitragen und der Anteil offener Porosität im Matrixmaterial vernachlässigbar klein ist nach Gleichung 22 bestimmt.

$$\rho_M = \frac{m_T}{m_T - m_S} \cdot \rho_F \quad (22)$$

Die offene Porosität (P_O) wurde für alle Proben gemäß Gleichung 23 ermittelt.

$$P_O = \frac{m_I - m_T}{m_I - m_S} \cdot 100 \% \quad (23)$$

Unter Einbezug der theoretischen BSCF-Dichte ($\rho_{\text{theor.}}$) von $5,57 \text{ g/cm}^3$ (nach Daten aus [65]) ergab sich die geschlossene Porosität (P_G) für alle Proben nach Gleichung 24.

$$P_G = \left(\frac{m_T - m_S}{m_I - m_S} - \frac{\rho_A}{\rho_{\text{theor.}}} \right) \cdot 100 \% \quad (24)$$

Nach den Messungen wurden alle Proben getrocknet und erneut gewogen. Die detektierten Masseverluste sind in **Tab. 20** gezeigt.

Tab. 20 Nach der Trocknung bei mittels Auftriebsmethode nach Archimedes untersuchten Proben aus den Versuchsgruppen T1, T2 und E1 - E3 aufgetretene Masseverluste.

Versuchsgruppe	T1	T2	E1	E2	E3
Masseverlust [%]	0 - 0,04	0 - 0,01	~ 0,4	0,1 - 0,6	0 - 0,7

Unter Annahme einer Massenverringerng durch herausgelöstes Material und einer Massenerhöhung durch größere Mengen an eingelagertem bzw. geringere Mengen an verdrängten Wasser wurde der Zusammenhang zwischen gemessener (m_{Mess}) und wahrer Masse (m_{Wahr}) in Abhängigkeit von Masseverlust (Δm_L) und Dichte des ausgelösten Materials (ρ_L) durch Gleichung 25 beschrieben.

$$m_{\text{Wahr}} = m_{\text{Mess}} + \left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_L}\right) \cdot \Delta m_L \quad (25)$$

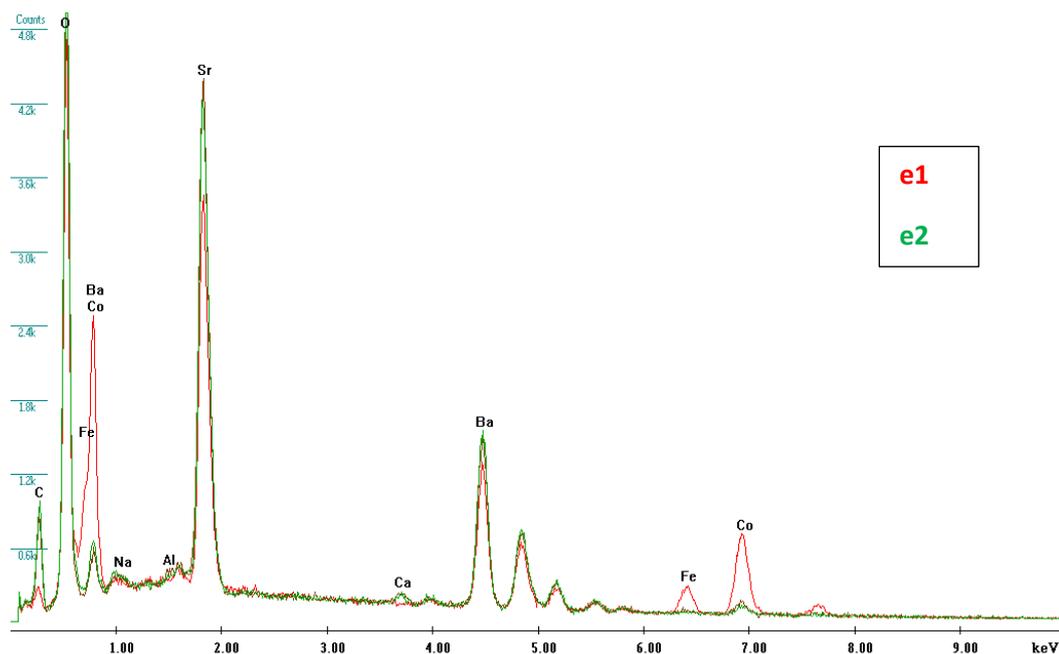


Abb. 66 Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (e1) und des während Anwendung der Auftriebsmethode nach Archimedes im Wasser herausgelösten und auf der Probenoberfläche abgeschiedenen Materials (e2).

Das sich an der Wasseroberfläche sammelnde ausgelöste Material wurde zur Materialcharakterisierung mittels EDX-Analyse untersucht. Dabei wurden, wie in **Abb. 66** ersichtlich,

neben kleineren Mengen an möglicherweise im Wasser enthaltenen Elementen vor allem Ba, Sr und C detektiert, während nahezu kein Fe oder Co festgestellt wurde. Dies deutete darauf hin, dass sich während des Kochprozesses Ba und Sr aus den BSCF-Proben lösten und sich z.B. in Form von Carbonaten absetzten. Aus diesem Grund wurde für Gleichung 25 ein Wert von $3,04 \text{ g/cm}^3$ als Mischwert der Dichten von Barium ($3,50 \text{ g/cm}^3$) und Strontium ($2,58 \text{ g/cm}^3$) als Dichte des ausgelösten Materials gewählt.

Aus den Werten für m_{Wahr} und aus der ursprünglichen Trockenmasse wurden im Anschluss gemäß der archimedischen Berechnungsvorschrift korrigierte Porenanteile und Dichten ermittelt und die Abweichung gegenüber den verfälschten Messwerten bestimmt. In **Abb. 67** ist ersichtlich, dass aus den festgestellten Masseverlusten kein Einfluss auf die archimedische Dichte der Proben und lediglich eine geringfügige Verfälschung der weiteren Parameter resultierte. Bei Masseverlusten unterhalb von 1 % ergaben sich Abweichungen (ΔX) der ermittelten Werte von maximal 4 %. Mit sinkendem Porenanteil in den Proben ergab sich ein leicht zunehmender Anstieg des Einflusses durch den Masseverlust auf die Werte der offenen und geschlossenen Porosität.

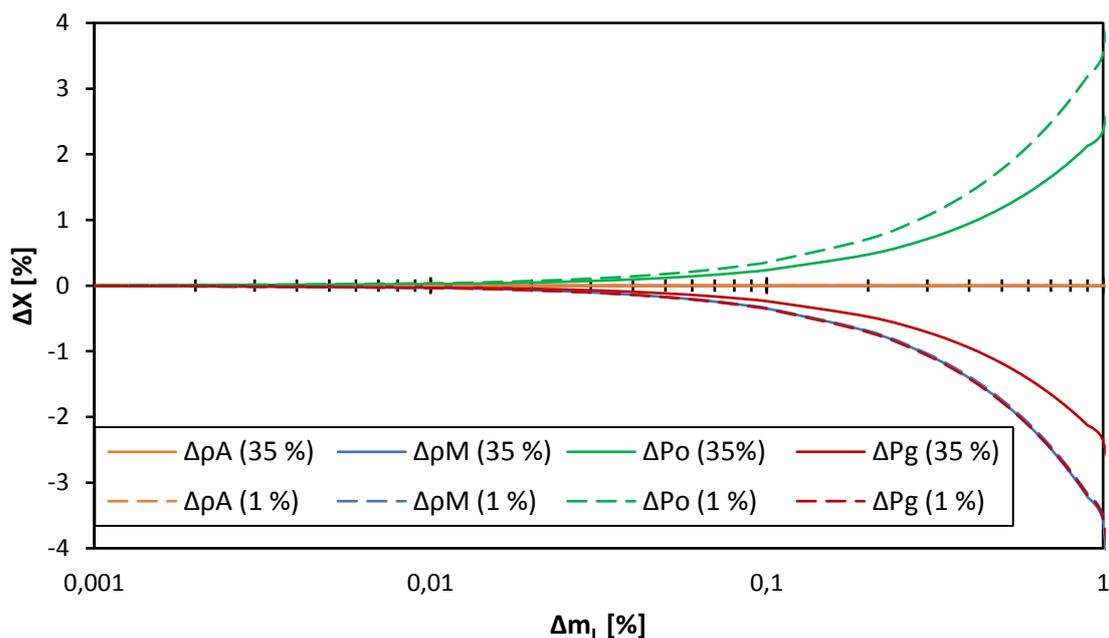


Abb. 67 Relative Abweichung (Δx) zwischen gemessenem und wahren Wert von archimedischer Dichte (ρ_A), Matrixdichte (ρ_M) sowie offener (P_o) und geschlossener Porosität (P_g) in Abhängigkeit des im Rahmen der Anwendung der Auftriebsmethode nach Archimedes aufgetretenen Masseverlusts (Δm_L) bei Annahme einer wahren offenen Porosität von 1 % (Presslinge) und 35 % (Träger).

A8 Bestimmung mechanischer Kennwerte

Die biaxiale Doppelringbiegung wurde an einer Universalprüfmaschine (*Zwick 100*) der Franz Wohl & Partner Prüfmaschinen GmbH, unter Verwendung eines 2 kN-Kraftaufnehmers (Klasse 1) mit einem rel. Messfehler von ca. 1 % (gemäß Kalibriernorm DIN EN ISO 7500-1 **[108]**) durchgeführt. Die Proben wurden einseitig mit Klebeband beklebt und innerhalb einer Probenhülse (Durchmesser 18,43 mm) auf einem Auflagering ($D_S = 14,00$ mm) positioniert. Die Beanspruchung der Proben bis zum Bruch erfolgte durch einen Druckring ($D_L = 6,00$ mm) mit konstantem Vorschub von 1 mm/min. Während jedes Versuchs wurden Kraft und Zeit bis zum Eintreten des Bruches gemessen. Die Berechnung der Bruchspannungen erfolgte gemäß ASTM C 1499 - 09 **[101]** aus Bruchkraft (F), Auflage- und Druckringdurchmesser (D_S und D_L), den Probendimensionen (Durchmesser - D bzw. Dicke - t) und Poisson-Zahl (ν) (siehe Gl. 26).

$$\sigma = \frac{3 \cdot F}{2 \cdot \pi \cdot t^2} \cdot \left[(1 - \nu) \cdot \frac{D_S^2 - D_L^2}{2 \cdot D^2} + (1 + \nu) \cdot \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (26)$$

Für BSCF wurde eine Querkontraktionszahl von 0,25 verwendet **[109]**.

Die Mikrohärtemessungen wurden an einem Prüfgerät (*HMV-2000*) der Shimadzu Deutschland GmbH mit integriertem Lichtmikroskop (*Axioplan*) der Carl Zeiss AG durchgeführt. Es erfolgte eine mechanische Präparation der Proben gemäß Anhang A5. Die Messungen erfolgten durch das Eindringen einer Diamantpyramide (Vickers) bei einer Last von 0,2 N für eine Dauer von 10 s. Die Längen der Diagonalen der erzeugten Eindrücke wurden mittels integrierter Software in Härtewerte (HV0,2) umgewandelt.

Die Biegung unter Querkraftbelastung (Radialbiegung) erfolgte an der bereits beschriebenen Universalprüfmaschine. Die jeweiligen Proben wurden auf einem beweglich gelagerten Auflagestempel positioniert. Anschließend erfolgte die Belastung der Proben bis zum Bruch durch einen Druckstempel mit konstantem Vorschub von 1 mm/min. Während jeder Messung wurde die bis zum Eintreten des Bruches auftretende Kraft an den Punkten A und B gemessen.

Die Schnittmomente (M_A und M_B) an den Punkten A ($\phi = 90^\circ$) und B ($\phi = 0^\circ$) mit einem bestimmten Winkel (ϕ) zur Halbachse ergaben sich aus der wirkenden Kraft (F) und dem Randfaserabstand (R) (siehe Gl. 27) **[110]**.

$$M = F \cdot R \cdot \left(\frac{\cos \phi}{2} - \frac{1}{\pi} \right) \quad (27)$$

Der Randfaserabstand (R) ergab sich aus den Innen- (r_i) und Außenradien (r_a) sowie der Ringdicke (d) (siehe Gl. 28).

$$R = r_a - \frac{d}{2} = \frac{r_a + r_i}{2} \quad (28)$$

Die resultierende Biegebruchspannung an den Punkten A und B ergab sich nach Gleichung 29 [110].

$$\sigma_{A/B} = \frac{M_{A/B}}{2 \cdot I_y} \cdot (r_a - r_i) = \frac{M_{A/B}}{I_y} \cdot \frac{d}{2} \quad (29)$$

Das Flächenträgheitsmoment (I_y) wurde nach Gleichung 30 aus Rohrlänge (L) und Rohrdicke bestimmt.

$$I_y = d^3 \cdot \frac{L}{12} \quad (30)$$

Die statistische Auswertung der unter Querkraftbelastung ermittelten Bruchspannungen erfolgte mittels Weibull-Verteilung, nach DIN EN 843-5 [102] bzw. nach DIN 51 110-3 [103]. Schätzwerte des Weibull-Moduls (\hat{m}) für die gemessenen Bruchspannungen (σ_j) der Proben (Anzahl N) wurden durch numerisches Lösen einer Variante der Likelihood-Funktion (siehe Gl. 31) mittels Intervallhalbierungsverfahren ermittelt.

$$\frac{\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}} \cdot \ln \sigma_{fj}}{\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}}} - \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \ln \sigma_{fj} - \frac{1}{\hat{m}} = 0 \quad (31)$$

Dabei wurden ein Startintervall von [1; 50] und 20 Iterationen genutzt. Der Schätzwert für die charakteristische Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) bzw. die Festigkeit mit einer Versagenswahrscheinlichkeit von 63,21 % ergab sich anschließend aus Gleichung 32.

$$\hat{\sigma}_0 = \left[\left(\sum_{j=1}^N \sigma_{fj}^{\hat{m}} \right) \cdot \frac{1}{N} \right]^{\frac{1}{\hat{m}}} \quad (32)$$

Es wurde eine Korrektur des Schätzwertes für das Weibull-Modul gemäß Gleichung 33 durchgeführt.

$$\hat{m}_{corr.} = \hat{m} \cdot b \quad (33)$$

Der Korrekturfaktor b nimmt für 20 Messwerte bei einem Vertrauensniveau von 90 % einen Wert von 0,931 an. Entsprechend der Gleichungen 34 und 35 wurden obere und untere Grenzwerte ($C_{u/l}$ bzw. $D_{u/l}$) für die Weibull-Parameter ermittelt.

$$C_{u/l} = \hat{\sigma}_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_{u/l}}{\hat{m}}\right) \quad (34)$$

$$D_{u/l} = \frac{\hat{m}}{l_{u/l}} \quad (35)$$

Dabei kamen die in **Tab. 21** zusammengefassten, für eine Probenanzahl von 20 und ein Vertrauensniveau von 90 % gültigen Grenzfaktoren zum Einsatz.

Tab. 21 Obere (t_u bzw. l_u) und untere Grenzfaktoren (t_l bzw. l_l) für die Schätzwerte der charakteristischen Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und des Weibull-Moduls (\hat{m}) für ein Vertrauensniveau ($1 - \alpha$) von 90 % und einer Probenanzahl (N) von 20.

$1 - \alpha = 0,90 / N = 20$	t_u bzw. l_u	t_l bzw. l_l
$\hat{\sigma}_0$	-0,428	0,421
\hat{m}	0,791	1,449

Für die graphische Abbildung der Weibull-Verteilungen wurde die in Gleichung 36 gezeigte Form der Versagenswahrscheinlichkeit (P_f) als Funktion der mithilfe einer Rangschätzfunktion (siehe Gl. 37) ermittelten Spannungswerte (σ_i^*) dargestellt.

$$P_f = 1 - \exp\left(-\left(\left(\frac{\sigma_i^*}{\hat{\sigma}_0}\right)^{\hat{m}}\right)\right) \quad (36)$$

$$\sigma_i^* = \sigma_{min}^* + (i - 1) \cdot \frac{\sigma_{max}^* - \sigma_{min}^*}{n - 1} \quad (37)$$

Die Kennwerte σ_{min}^* und σ_{max}^* verkörperten dabei die entsprechenden Bruchfestigkeiten mit einer Versagenswahrscheinlichkeit von 0,01 % bzw. 99,99 %.

A9 Permeations- und Leckagemessungen

Die Membranen wurden auf Längen von 450 mm gekürzt und Innen- und Außendurchmesser (d_i bzw. d_a) mittels Messschieber bestimmt. Die Messung der Permeation erfolgte nach dem in **Abb. 68** dargestellten Messprinzip.

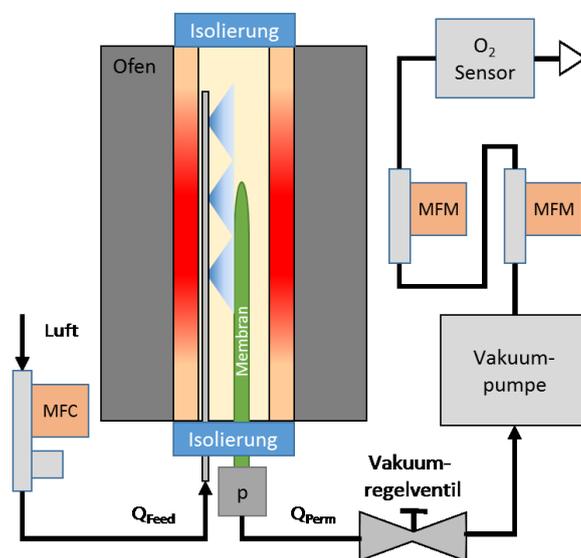


Abb. 68 Vereinfachte Darstellung des Messaufbaus bei den Permeationsmessungen mit Kennzeichnung der Massendurchflussregler (MFC), Massendurchflussmesser (MFM) und Drucksensoren (P) sowie der Feed- (Q_{Feed}) und Permeatflüsse (Q_{Perm}).

Die Membranen wurden mit einem Thermoelement und Drucksensoren versehen und von unten bis zu einer gewissen Höhe in die Messkammer geschoben. Das in der Messkammer befindliche Ende und der Probenbereich in der Kammeröffnung wurden mit Isolierwolle abgedichtet. Innerhalb der Kammer wurden die Membranen äußerlich mit einem konstanten Luftzufluss (Feed) von 10 NI/min, geregelt durch einen Massendurchflussregler (MFC 20 von AALBORG), beströmt. Über die außerhalb der Kammer befindliche Rohröffnung wurde mithilfe einer Vakuumpumpe (ACP,28 von adixen Vacuum Products) ein einstellbarer Unterdruck innerhalb der Membranen erzeugt. Der bei Messtemperaturen von 910, 860, 807, 755 und 704 °C resultierende Gasdurchfluss wurde mithilfe von Massendurchflussmessern (MFM 250 ml/min bzw. 1400 ml/min von Bronkhorst HIGH-TECH) am Ausgang der Vakuumpumpe erfasst. Das Aufheizen und Abkühlen der Membranen innerhalb der Kammer erfolgte mit Aufheiz- und Abkühlraten von 5 K/min. Die Messdauer bei jeder Temperatur betrug 2 h. Der Druck an der Permeatseite (ca. 2 - 180 mbar) wurde mithilfe von Drucksensoren (bis 200 mbar) der INFICON AG überwacht. Zusätzlich wurde die Sauerstoffkonzentration im Permeat mit einem Sauerstoffsensoren (OXYMAT 6 von SIEMENS) bestimmt.

Da bei allen Membranen Sauerstoffkonzentrationen größer als 95 % detektiert werden konnten,

wurde der mittels MFM bestimmte Gasfluss ohne weitere Korrekturen als Sauerstofffluss gewertet. Aufgrund des, mit der Sauerstoff-Abtrennung einhergehenden, geringfügigen Triebkraftverlusts erfolgte eine Korrektur des Sauerstoff-Partialdrucks an der Feed-Seite. Dafür wurde der Abtrenngrad des Sauerstoffs (f_{O_2}), entsprechend Gleichung 38, aus dem gemessenem Sauerstofffluss (J_{O_2}), dem Feed-Fluss (Q_{Feed}) und dem Ausgangs-Sauerstoffpartialdruck an der Feed-Seite (p_{0,O_2}) von 0,207 bar bestimmt.

$$f_{O_2} = \frac{J_{O_2}}{Q_{Feed} \cdot p_{0,O_2}} \quad (38)$$

Anschließend erfolgte die Korrektur des Partialdrucks an der Feed-Seite (p_H) gemäß Gleichung 39.

$$p_{H,Korr.} = \frac{p_{0,O_2} \cdot (1 - f_{O_2})}{1 - f_{O_2} \cdot p_{0,O_2}} \quad (39)$$

Mithilfe des korrigierten Drucks an der Feed-Seite und des mittleren Drucks an der Permeat-Seite der Membranen wurden den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Sauerstoffflüssen Werte des logarithmierten Partialdruckverhältnisses zwischen Feed- und Permeat-Seite zugeordnet. Die Berechnung des auf die Membranfläche normierten Sauerstoffflusses erfolgte unter Einbeziehung der effektiven Membranfläche (A_{eff}). Diese wurde durch den aufgeheizten, in der Messkammer befindlichen Membranbereich mit einer effektiven Länge (L_{eff}) von ca. 225 mm charakterisiert und nach Gleichung 40 berechnet.

$$A_{eff} = \pi \cdot d_a \cdot L_{eff} \quad (40)$$

Die Druckanstiegmessungen zur Ermittlung der Leckageraten der einzelnen Trennschichten erfolgten bei Raumtemperatur vor und nach den Permeationsmessungen. Dafür wurden die Membranen abgedichtet und bis zu einem Rohrinnendruck von wenigen Millibar evakuiert. Anschließend erfolgte die Bestimmung der linearen Druckänderung (Δp) mithilfe entsprechender Drucksensoren über eine Zeitspanne (Δt) von ca. 90 s. Die Berechnung der auf die Membranfläche normierten Leckageraten (q_L) erfolgte unter Zuhilfenahme des Rohrinnenvolumens (V_I) und der Membranfläche (A_M) nach Gleichung 41 [111].

$$q_L = \frac{V_I}{A_M} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (41)$$

Anhang B – Weiterführende Messdaten

B1 Anisotropie-Faktoren

Im Folgenden sind die Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für alle hergestellten Presslinge und Träger dargestellt.

Tab. 22 Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in Versuchsgruppe T1 aus den Pulvern P1 - P9 hergestellte Presslinge.

Ausgangspulver	Anisotropie-Faktor der linearen Schwindung
P1	0,92 ± 0,04
P2	1,01 ± 0,04
P3	0,87 ± 0,05
P4	0,75 ± 0,06
P5	0,82 ± 0,08
P6	0,78 ± 0,10
P7	0,61 ± 0,10
P8	0,81 ± 0,08
P9	0,80 ± 0,15

Tab. 23 Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in der Versuchsgruppe T2 unter Anwendung verschiedener Sintertemperaturen (T_s) und Haltezeiten (t_H) aus den Pulvern P1, P3 und P7 hergestellte Presslinge.

Pulver – Sinterung	Anisotropie-Faktor der linearen Schwindung		
	$t_H = 2 \text{ h}$	$t_H = 4 \text{ h}$	$t_H = 8 \text{ h}$
P1 – $T_s = 1130 \text{ °C}$	0,97 ± 0,05	1,00 ± 0,05	0,98 ± 0,04
P1 – $T_s = 1080 \text{ °C}$	0,98 ± 0,04	0,94 ± 0,04	0,96 ± 0,04
P1 – $T_s = 1000 \text{ °C}$	1,00 ± 0,04	1,01 ± 0,06	1,02 ± 0,04
P3 – $T_s = 1130 \text{ °C}$	0,91 ± 0,07	0,93 ± 0,05	0,92 ± 0,06
P3 – $T_s = 1080 \text{ °C}$	0,95 ± 0,09	0,92 ± 0,06	0,92 ± 0,06
P3 – $T_s = 1000 \text{ °C}$	0,94 ± 0,06	0,97 ± 0,05	0,92 ± 0,08
P7 – $T_s = 1130 \text{ °C}$	0,69 ± 0,09	0,60 ± 0,08	0,62 ± 0,08
P7 – $T_s = 1080 \text{ °C}$	1,05 ± 0,09	0,98 ± 0,11	0,99 ± 0,08
P7 – $T_s = 1000 \text{ °C}$	1,03 ± 0,11	0,98 ± 0,10	0,93 ± 0,12

Tab. 24 Anisotropie-Faktoren der linearen Schwindung für in den Versuchsgruppen E1 - E3 hergestellte Träger.

Versuchsgruppe	Anisotropie-Faktor der linearen Schwindung
E1a	$0,95 \pm 0,02$
E1b	$0,96 \pm 0,03$
E1c	$0,96 \pm 0,03$
E2a	$0,94 \pm 0,02$
E2b	$0,93 \pm 0,03$
E2c	$0,95 \pm 0,03$
E3a	$0,95 \pm 0,03$
E3b	$0,92 \pm 0,01$
E3c	$0,94 \pm 0,02$
E3d	$0,96 \pm 0,03$

B2 Daten der lokalen EDX-Analysen

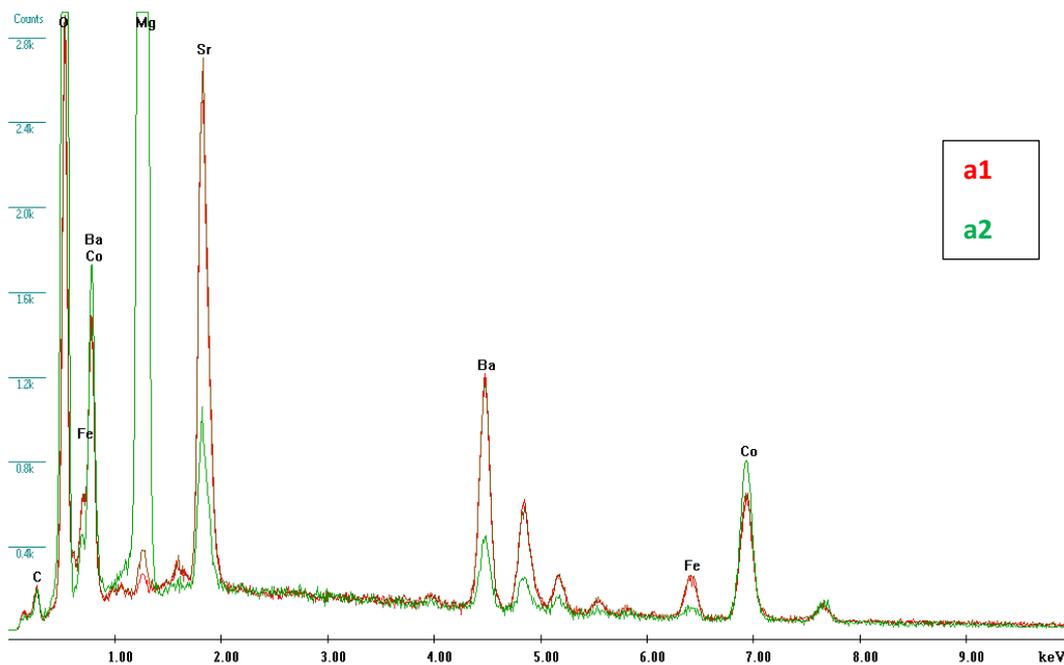


Abb. 69 Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (a1) und der veränderten Bereiche (a2) für aus mit MgO versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.

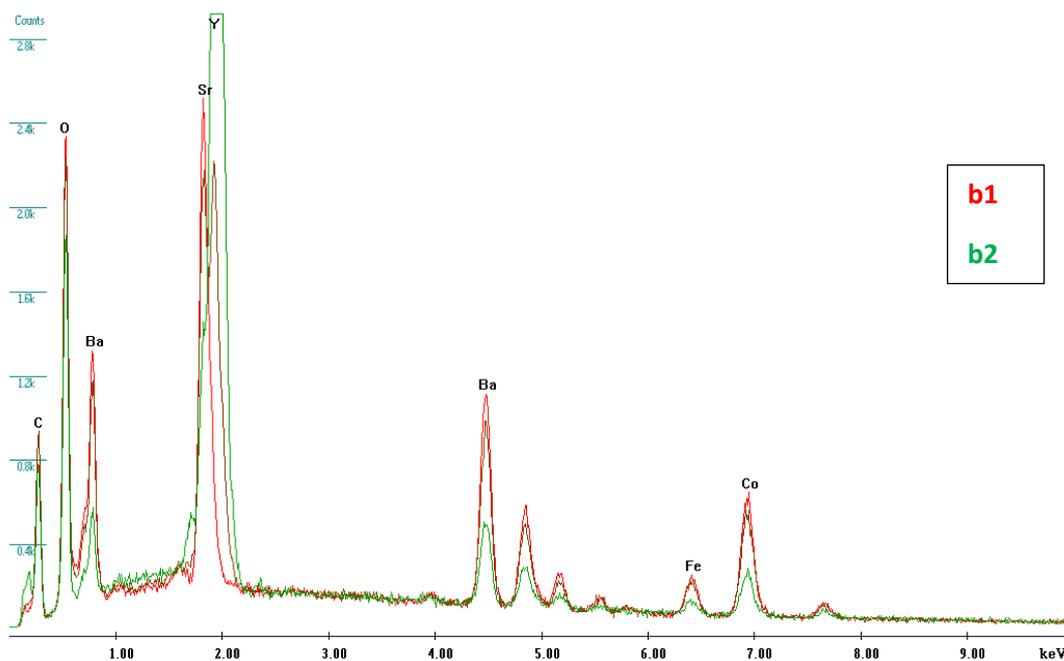


Abb. 70 Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (b1) und der veränderten Bereiche (b2) für aus mit Y_2O_3 versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.

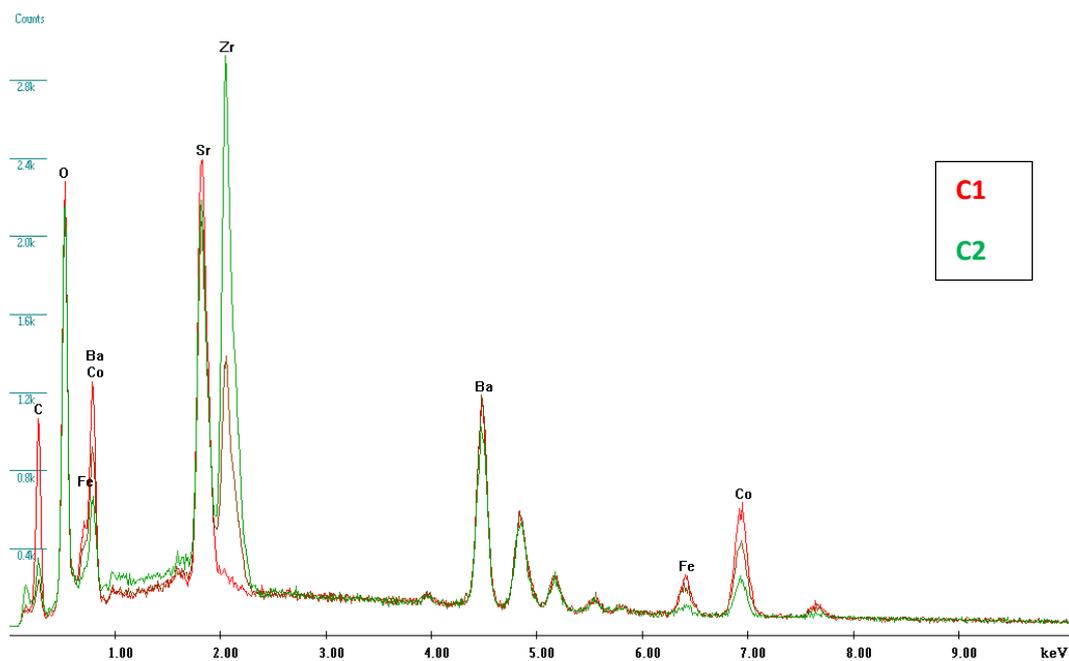


Abb. 71 Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (c1) und der veränderten Bereiche (c2) für aus mit ZrO_2 versetztem BSCF-Pulver hergestellte Presslinge der Versuchsgruppe T3.

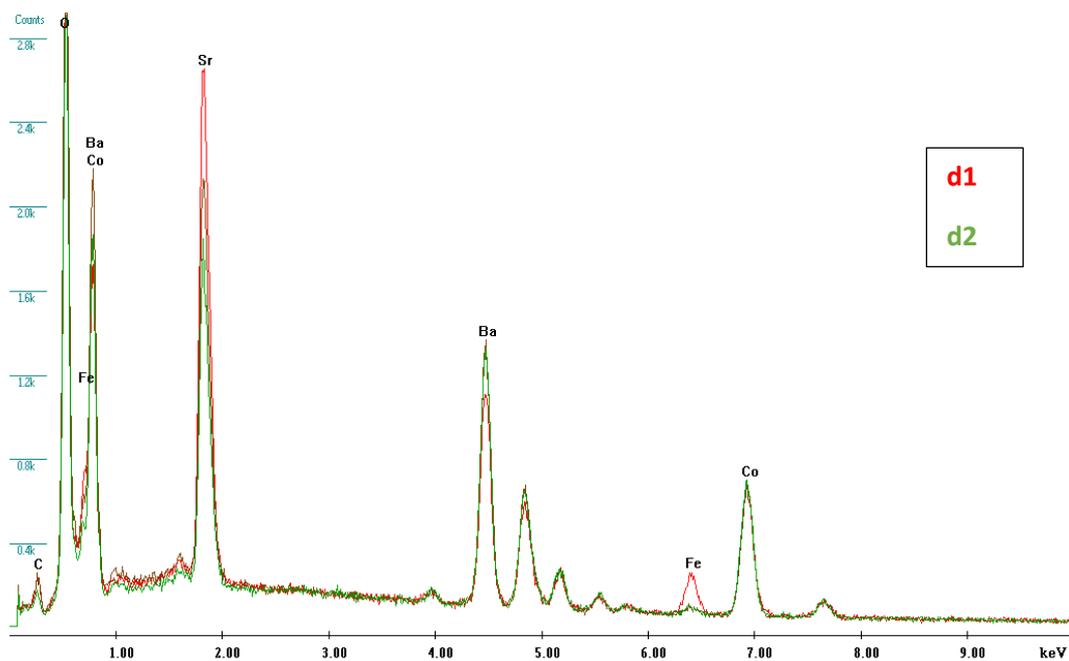


Abb. 72 Mittels lokaler EDX-Analyse bestimmte Elementgehalte des Matrixbereichs (d1) und des Bereiches um verbreiterte Korngrenzen bzw. der Poreninnenflächen (d2) für Träger der Versuchsgruppe E1a nach der 25-wöchigen thermischen Langzeitbehandlung.

B3 Kennwerte der Weibull-Analysen

Im Folgenden sind die im Rahmen der durchgeführten Weibull-Analysen ermittelten Kennwerte aufgeführt.

Tab. 25 Mittels Weibull-Statistik für je 20 Proben (N) ermittelte Schätzwerte für charakteristische Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und Weibull-Modul (\hat{m}) mit entsprechenden oberen (C_u bzw. D_u) und unteren (C_l und D_l) Intervallgrenzen gemäß eines Vertrauensniveaus ($1-\alpha$) von 90 % für Träger der Versuchsgruppen E1 - E4.

$1-\alpha = 0,90 / N = 20$		$\hat{\sigma}_0$ [MPa]	C_u [MPa]	C_l [MPa]	\hat{m}	$\hat{m}_{corr.}$	D_u	D_l
E1a	$\varphi = 90^\circ$	33,61	38,06	29,74	3,44	3,20	4,35	2,38
	$\varphi = 0^\circ$	19,19	21,73	16,98				
E1b	$\varphi = 90^\circ$	41,52	44,50	38,78	6,16	5,74	7,79	4,25
	$\varphi = 0^\circ$	23,70	25,40	22,13				
E1c	$\varphi = 90^\circ$	39,49	43,71	35,74	4,22	3,92	5,33	2,91
	$\varphi = 0^\circ$	22,54	24,95	20,40				
E2a	$\varphi = 90^\circ$	36,86	40,58	33,54	4,46	4,15	5,63	3,08
	$\varphi = 0^\circ$	21,04	23,16	19,14				
E2b	$\varphi = 90^\circ$	40,12	44,94	35,89	3,77	3,51	4,77	2,60
	$\varphi = 0^\circ$	22,90	25,65	20,48				
E2c	$\varphi = 90^\circ$	38,17	42,88	34,04	3,68	3,42	4,65	2,54
	$\varphi = 0^\circ$	21,79	24,48	19,43				
E3a	$\varphi = 90^\circ$	154,01	171,57	138,50	3,96	3,69	5,01	2,74
	$\varphi = 0^\circ$	87,91	97,93	79,05				
E3b	$\varphi = 90^\circ$	41,11	45,80	39,96	3,96	3,69	5,01	2,73
	$\varphi = 0^\circ$	23,46	26,14	21,10				
E3c	$\varphi = 90^\circ$	42,91	46,58	39,58	5,21	4,85	6,59	3,60
	$\varphi = 0^\circ$	24,49	26,59	22,59				
E3d	$\varphi = 90^\circ$	32,16	36,35	28,51	3,50	3,25	4,42	2,41
	$\varphi = 90^\circ$	18,36	20,75	16,28				
E4a	$\varphi = 90^\circ$	39,73	43,26	36,53	5,02	4,67	6,35	3,47
	$\varphi = 0^\circ$	22,67	24,69	20,85				
E4b	$\varphi = 90^\circ$	35,79	40,38	31,79	3,55	3,30	4,48	2,45
	$\varphi = 0^\circ$	20,43	23,05	18,14				

Tab. 26 Mittels Weibull-Statistik für je 20 Proben (N) ermittelte Schätzwerte für charakteristische Festigkeit ($\hat{\sigma}_0$) und Weibull-Modul (\hat{m}) mit entsprechenden oberen (C_u bzw. D_u) und unteren (C_l und D_l) Intervallgrenzen gemäß eines Vertrauensniveaus ($1-\alpha$) von 90 % für E4- und E1a-Träger nach der 25-wöchigen thermischen Langzeitbehandlung.

$1-\alpha = 0,9 / N = 20$		$\hat{\sigma}_0$ [MPa]	C_u [MPa]	C_l [MPa]	\hat{m}	$\hat{m}_{corr.}$	D_u	D_l
E1a*	$\varphi = 90^\circ$	19,89	22,35	17,74	3,67	3,42	4,65	2,54
	$\varphi = 0^\circ$	11,36	12,76	10,13				
E4a*	$\varphi = 90^\circ$	33,00	36,29	30,05	4,50	4,19	5,69	3,11
	$\varphi = 0^\circ$	18,84	20,72	17,15				
E4b*	$\varphi = 90^\circ$	34,96	37,76	32,40	5,55	5,16	7,01	3,83
	$\varphi = 0^\circ$	19,95	21,55	18,49				

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 Quellen gekennzeichnet.

Es waren keine weiteren Personen an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die 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 Prüfungsbehörde vorgelegt.

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

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

Jena,

Danksagung

Ich bedanke mich recht herzlich für die finanzielle Förderung des Promotionsvorhabens durch die deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU und die damit in Verbindung stehende freundliche Betreuung durch Herrn Dr. Volker Wachendörfer.

Weiterhin möchte ich mich bei der Friedrich-Schiller-Universität Jena, im speziellen der Physikalisch-Astronomischen Fakultät, für die Möglichkeit der Promotion bedanken. Dabei danke ich vor allem Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr, der mich während des Promotionszeitraums betreute und mir bei Fragen und Problemen stets zur Seite stand.

Mein weiterer Dank gilt dem Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern im Institutsteil Hermsdorf. Dabei möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. rer. nat. Ralf Kriegel für die persönliche und fachlich äußerst kompetente Betreuung während der Promotion bedanken. Außerdem bedanke ich mich auch recht herzlich bei allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts, die mich offenerherzig in die Fraunhofer-Gemeinschaft integrierten und auf vielfältige Weise unterstützten.

Abschließend soll meiner Familie und meinen Freunden gedankt sein, die die letzten drei Jahre gemeinsam mit mir bestritten und mir so den oftmals notwendigen Halt gaben.

Jena,