

Auswirkung des Sintergefüges von keramischen Mischleitern auf Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Markus Zwick

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ch. Broeckmann
Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.R. Maier
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Telle

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember.2010

„Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar“

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Keramische Komponenten im Maschinenbau der RWTH Aachen, welches am 01.08.2006 mit der Emeritierung von Univ. Prof. Dr. Horst R. Maier zum Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau umbenannt wurde.

Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ch. Broeckmann für die Möglichkeit der Durchführung und die wohlwollende Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.R. Maier danke ich für das Vertrauen in meine Fähigkeiten, die Unterstützung in den Anfängen als junger Wissenschaftler und die Übernahme des Korreferates. Ebenfalls gilt mein besonderer Dank Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Telle für die Übernahme des Korreferates und die Unterstützung und Diskussionen während meiner Arbeit. Für die Tätigkeit als Vorsitzender meiner Doktorprüfung danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. M. Modigell.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes bedanke ich mich für die hervorragende Unterstützung und tolle Arbeitsatmosphäre.

Besonderer Dank gilt den Studien- und Bachelorarbeiten sowie studentischen Hilfskräften, die mit Ihrem Engagement und Interesse zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Yannic Sesemann, der mich lange Zeit begleitet hat und sich für nichts zu schade war.

Schließlich gilt ein herzliches Dankeschön der Familie, den Freunden und ganz besonders meiner Frau Christine für den Rückhalt, das Verständnis und die notwendigen Tritte während der Erstellung der Arbeit.

Aachen, im Juli 2011

Markus Zwick

Kurzfassung

Gefügeausbildung von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Mischleitern und deren Auswirkung auf die Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung

Für die Anwendung von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Mischleiterkeramiken als Sauerstoffmembran stehen neben den Sauerstoffpermeationsrate unter anderem auch die Biegebruchspannung im Vordergrund. Diese werden nicht nur durch die chemische Bindung und die atomare Struktur bestimmt, sondern auch das Gefüge keramischer Bauteile zeigt eine Auswirkung auf deren Eigenschaften. Die Sinterung stellt im Bezug auf die Gefügeausbildung keramischer Bauteile ein wesentliches Glied der keramischen Prozesskette dar. Der Einfluss der Sinterparameter auf die Gefügeausbildung und deren Auswirkung auf die Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung wurde detaillierter betrachtet.

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ sintert auf Grund seines hohen Anteils ionischer Bindung bereits ab Temperaturen von $\sim 800^\circ\text{C}$. Die vorliegende hohe Ionenbeweglichkeit führt zu einer großen Korngrenzmobilität. Diese unterstützt die Bildung intrakristalliner Poren, wodurch eine Reduzierung der Porosität zur Steigerung der Biegebruchspannung begrenzt wird. Durch Variation der Sinterparameter Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur wurde eine Sinterung mit minimaler Porosität und minimaler Korngröße angezielt. Durch Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit im Zwischenstadium der Festphasensinterung konnte die Korngrenzmobilität reduziert werden und eine Porosität von $<1\%$ bereits bei einer Sintertemperatur von 950°C erzielt werden. Ebenfalls wurde durch die niedrige Sintertemperatur das Kornwachstum reduziert, wodurch eine mittlere Korngröße mit einem d_{50} -Wert von $\sim 12\ \mu\text{m}$ bei einem d_{50} -Wert der Pulverkorngröße von $\sim 3\ \mu\text{m}$ erzielt wurde.

Zur Bestimmung der gefügeabhängigen Eigenschaften wurden durch Variation der Sinterparameter Proben unterschiedlicher Korngröße und Porosität hergestellt und charakterisiert. Die Porosität wurde zwischen $\sim 3\%$ und $\sim 10\%$ und die mittlere Korngröße zwischen $\sim 10\ \mu\text{m}$ und $\sim 78\ \mu\text{m}$ variiert. Sowohl im Bezug auf die Sauerstoffpermeation, als auch charakteristische Biegebruchspannung, zeigte sich im Variationsbereich der Korngröße keine ausgeprägte Abhängigkeit. Die Sauerstoffpermeationsrate nimmt mit abnehmender Porosität zu, und zeigt keine Abhängigkeit von der Korngröße. Die Biegebruchspannung zeigte keine Abhängigkeit von der Korngröße und Porosität. Als überlagernder Effekt wurde der Spannungsintensitätsfaktor in Abhängigkeit der Korngröße diskutiert.

Abstract

Formation of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ mixed ionic electronic conductor microstructure and his influence on functional and mechanical properties

Functional and mechanical properties are the main focus of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ mixed ionic electronic conductors as oxygen membrane. The properties are not only affected by the atomic structure they also depend on the microstructure of the used ceramic component. In this context sintering defines the microstructure of the ceramic probe mainly. Therefore, Aim of this work was to characterize the influence of sintering parameters onto microstructure formation and to analyze its implication on oxygen flux and bending strength.

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ starts sintering at low temperature of $\sim 800^\circ\text{C}$ because of its high ionic character. Moreover, the ionic character leads to a high mobility of grain boundary resulting in a production of intra crystalline porosity during sintering and grain growth. Under variation of heating rate and sintering temperature the optimized microstructure in case of lowest porosity and grain size was established. Reduction of heating rate in the intermediate state of solid state sintering on 950°C led to an abort mobility of grain boundary associated with a porosity $< 1\%$. Sintering at 950°C also inhibited grain growth. Lowest median grain size was located at $12\ \mu\text{m}$.

The dependency of the bending strength and oxygen flux was analyzed using samples prepared with different porosities ($\sim 3\%$ to $\sim 10\%$) and grain sizes ($\sim 10\ \mu\text{m}$ to $\sim 78\ \mu\text{m}$) under conditions extracted in the first experiments. Oxygen permeation flux and bending strength showed no significant dependency on grain size and porosity. Oxygen flux was unaffected by grain size. With decreasing porosity the oxygen flux increased while no essential increase in bending strength was achieved by reducing porosity and grain size in the given range. Fracture toughness in addition to grain size should be an superposing effect.

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen und Stand der Technik.....	4
2.1 Grundlagen keramischer Sauerstoffmembranen.....	4
2.1.1 Membranstrukturen.....	5
2.1.2 Defektchemie	6
2.1.3 Transportmechanismen	9
2.2 Grundlagen zu $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$	13
2.3 Grundlagen der Sinterung	18
2.3.1 Festphasensintern	19
2.3.2 Einfluss der Prozessparameter auf das Sinterverhalten von BSCF	26
3. Probenherstellung	28
3.1 Rohstoffdaten	28
3.2 Isostatisches Pressen.....	30
3.3 Grünbearbeitung	32
3.4 Sinterung.....	32
3.5 Probenpräparation.....	33
4. Untersuchungen zur Sinterkinetik von BSCF	34
4.1 Analysemethoden.....	34
4.1.1 Quecksilberdruckporosimetrie.....	34
4.1.2 Dilatometrie.....	35
4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	36
4.1.4 Electron Backscattering Diffraction	38
4.1.5 Auswerteverfahren Bildanalyse (Porosität, Porengröße, Korngröße)	41
4.2 Sinterstufenanalyse	46
4.2.1 Untersuchungsmethodik	46
4.2.2 Ergebnisse	47

4.2.3	Diskussion.....	51
4.3	Einfluss der Gründichte auf das Sinterverhalten.....	52
4.3.1	Untersuchungsmethodik.....	52
4.3.2	Ergebnisse	54
4.3.3	Diskussion.....	58
4.4	Einfluss der Pulverkorngröße auf das Sinterverhalten.....	60
4.4.1	Untersuchungsmethodik.....	60
4.4.2	Ergebnisse	62
4.4.3	Diskussion.....	66
4.5	Einfluss der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung.....	69
4.5.1	Untersuchungsmethodik.....	69
4.5.2	Ergebnisse	70
4.5.3	Diskussion.....	75
4.6	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung	78
4.6.1	Untersuchungsmethodik.....	78
4.6.2	Ergebnisse	79
4.6.3	Diskussion.....	81
4.7	Optimierung der Sinterung.....	82
4.8	Zusammenfassung und Diskussion des Sinterverhaltens	86
5.	Bestimmung der strukturabhängigen Eigenschaften	90
5.1	Versuchsplan	90
5.2	Probenherstellung.....	91
5.3	Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate	96
5.3.1	Grundlagen der Prüfmethode.....	96
5.3.2	Messergebnisse	98
5.3.3	Diskussion.....	101
5.4	Bestimmung der Biegebruchspannung.....	105

5.4.1	Grundlagen und Auswertung des Ball-on-Ring-Tests	105
5.4.2	Messergebnisse	110
5.4.3	Diskussion	113
6.	Zusammenfassung und Ausblick	118
7.	Anhang	126
8.	Literaturverzeichnis	130
9.	Abbildungsverzeichnis	141
10.	Tabellenverzeichnis	146
11.	Formelverzeichnis	147
12.	Abkürzungsverzeichnis	148

1. Einleitung und Zielsetzung

Trotz internationaler Bemühungen und bereits in der Vergangenheit getroffener Klimaschutzabkommen ist der Ausstoß des klimaschädlichen Treibhausgases Kohlenstoffdioxid (CO₂) im Jahr 2008 weiter gestiegen [Esr09]. Der Anteil von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre ist, im Vergleich zum Jahr 2007, um weitere 1,7 ppm (parts per million) auf insgesamt 385 ppm erhöht worden [Esr09]. Eine Entwicklung, die seit den ersten Datenerhebungen im Jahre 1958 zu beobachten ist [Esr09]. Damals betrug der Gehalt in der Atmosphäre 315 ppm.

Der weitaus größte Teil des Kohlenstoffdioxidausstoßes wird durch die Verbrennung der fossilen Energieträger Öl, Kohle und Gas verursacht. Diese drei Quellen hatten im Jahr 2005 einen Anteil von 79 % an der weltweiten Energieversorgung [Bun06]. Dabei ist Kohle der fossile Energieträger mit den größten noch vorhandenen Vorkommen. Kohle wird hauptsächlich zur Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme eingesetzt [Bun06]. Bei der Stromerzeugung hielt die Kohle im Jahr 2006 weltweit einen Anteil von 41 % und dieser wird voraussichtlich bis zum Jahr 2030 sogar noch auf 44 % steigen. Vor allem in den Schwellen- und Entwicklungsländern wird Kohle weiterhin eine wichtige Rolle spielen [lea09].

Im Rahmen der Coorettec-Initiative wird das Ziel verfolgt, die CO₂-Emission von Kraftwerksprozessen bei gleichzeitiger Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades zu reduzieren. Als eine Schlüsseltechnologie empfiehlt der Coorettec-Beirat die sogenannte Oxyfuel-Verbrennung [Coo09]. Bei dieser wird die Kohle nicht wie im üblichen Kraftwerksprozess in Luftatmosphäre verbrannt, sondern eine Verbrennung in einem Sauerstoff-CO₂-Gemisch angestrebt. Die Bereitstellung des Sauerstoffes kann zum einen über die kryogene Luftzerlegung und zum anderen über den Einsatz keramischer Hochtemperatursauerstoffmembranen erfolgen [Pfa09a]. Der Coorettec-Beirat befürwortet die Entwicklung des Membran basierten Luftzerlegungsprozesses auf Grund der im Vergleich zur kryogenen Luftzerlegung geringeren Wirkungsgradverluste [Coo09].

Im Rahmen zahlreicher industrieller [Fos08,Chr03] und universitärer [Ino08, Kne09] Forschungsprojekte wird die Entwicklung keramischer Hochtemperaturmembranen für Kraftwerksprozesse vorangetrieben. Die Gemeinsamkeit der jeweiligen Projekte liegt darin, die keramische Komponente (Hochtemperatursauerstoffmembran) jedweder Geometrie in ein Modulkonzept zu integrieren, was dem Anspruch höchster Effizienz bei gleichzeitig längster Stabilität gerecht werden muss. Im Kern dieser Anwendungen steht

somit die keramische Komponente. Als Werkstoffe für diese Anwendung haben sich die perowskitischen Materialien durchgesetzt [Sun08]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Material $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ (BSCF) zeigt hierbei die derzeit besten Eigenschaften im Bezug auf die Sauerstoffpermeationsrate. Im Hinblick auf die Anwendung in Hochtemperaturmembranen ist der Werkstoff einem komplexen Feld von Belastungen chemischer, thermischer und mechanischer Natur ausgesetzt. Während die chemische Beständigkeit im Wesentlichen durch die chemische Struktur des Werkstoffes und seine Elementverteilung bestimmt wird, ist die mechanische und thermische Beständigkeit stark vom Gefüge und der Defektgrößenverteilung abhängig [Mai02]. Diese werden durch den keramischen Herstellungsprozess (Abb. 1.1) beeinflusst. Jeder Schritt im Rahmen der Prozesskette dient dem Zweck, die Voraussetzungen zu schaffen, das Gefüge des keramischen Bauteils in optimalem Maße an die in der Endanwendung geforderten Eigenschaften anzupassen. Die Auswahl des Formgebungsverfahrens hängt im Wesentlichen von der zu fertigenden Bauteilgeometrie und der zu erwartenden Stückzahl ab. Für die Anwendung als keramische Hochtemperaturmembranen wurden bereits verschiedene Geometrievarianten untersucht [Ven06a, Wan04]. Im OXYCOAL-AC Projekt, im Rahmen dessen diese Arbeit durchgeführt wurde, hat man sich auf den Einsatz einseitig verschlossener Rohre festgelegt [Pfa09b]. Als Herstellungsvarianten solcher tubularer Systeme kommt neben den klassischen Extrusionsverfahren auch das kaltisostatische Pressen in Frage. Bei den erst genannten Verfahren besteht die Schwierigkeit darin, eine plastische Masse aufzubereiten, die eine riss- und verzugsfreie Extrusion ermöglicht und gleichermaßen nach der Formgebung trotz vorhandener Plastizität Konturtreue wahrt. Ebenso stellen sich die lange Trocknungszeit im Falle der feuchtplastischen Extrusion und die aufwendige Entbinderung im Falle der thermoplastischen Extrusion als Herausforderung dar. Das kaltisostatische Pressen erlaubt die endkonturnahe Fertigung mit vergleichsweise geringem Aufwand im Bereich der Masseaufbereitung, sowie durch die Verwendung trockener Pulver mit nur geringen Anteilen an organischen Hilfsmitteln einen reduzierten Aufwand im Bezug auf Trocknung und Entbinderung. Den Formgebungs-, Trocknungs- und Entbinderungsschritten folgt die Sinterung. Im Sinterprozess wird durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse eine Verdichtung und Verfestigung des keramischen Bauteils erzeugt. Dies ist der wesentliche Schritt im Hinblick auf die gezielte Einstellung von Gefügeeigenschaften. Die Sinterung als solches wird durch das Ausgangspulver und die Beschaffenheit des Grünbauteils beeinflusst.

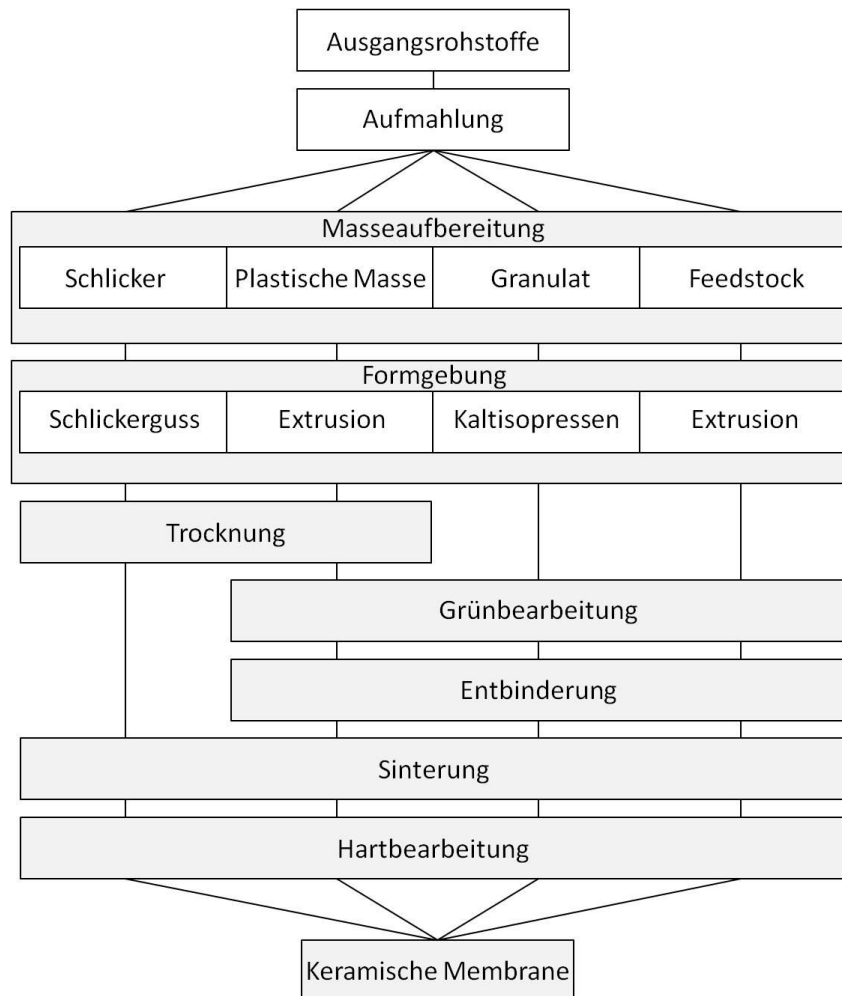


Abb. 1.1: Prozessschema verschiedener Herstellungsrouten zur Herstellung keramischer Membranen für den Einsatz in Sauerstoffmembranmodulen für Kraftwerksanwendungen.

Ziel dieser Arbeit ist es, ausgehend von Prozessvariationen den Einfluss der keramischen Prozesskette auf die Gefügeausbildung mit Fokussierung auf den Sinterprozess zu charakterisieren. Anhand von Variationen der Sinterparameter soll das Sinterverhalten von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ bestimmt und die Sinterung im Bezug auf minimale Porosität und Korngröße optimiert werden. Des Weiteren soll die Abhängigkeit der Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung von dem durch Porosität und Korngröße gekennzeichneten Gefüge bestimmt werden. Hierzu sollen unterschiedliche Porositäten und Korngrößen im Sinterprozess eingestellt und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften analysiert werden. Daraus soll eine im Bezug auf die Anwendung als keramische Hochtemperaturmembran optimale Gefügestruktur definiert werden, sowie die Möglichkeit weiterer Optimierungsschritte diskutiert werden.

2. Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Grundlagen keramischer Sauerstoffmembranen

Die Entwicklung der Sauerstoffmembranen geht zurück auf das Jahr 1899, als Walter Nernst [Ner99] erstmalig Ionendiffusion in einem ZrO_2 (Y_2O_3)-Mischkristall nachweisen konnte. In den letzten Jahrzehnten wurden verstärkt Aktivitäten im Bereich der Sauerstoffmembranen für energietechnische Anwendungen durchgeführt. Die Sauerstoffmembranen werden im Wesentlichen in zwei Gruppen unterteilt, in die Gruppe der reinen Ionenleitenden und in die der gemischt leitenden Membranen. Während die reinen Ionenleiter ausschließlich Sauerstoffionen transportieren, sind die gemischt leitenden Membranen sowohl für Ionen- als auch Elektronen permeabel. Der Ionen- beziehungsweise Elektronentransport wird durch das Anlegen einer äußeren Triebkraft in Form eines chemischen oder elektrischen Potentialgradienten ($P^1_{\text{O}_2} / P^2_{\text{O}_2}$) erzeugt. Aus der selektiven Permeabilität der Membranen für Sauerstoffionen, kommt es während des Diffusionsprozesses zu einer Ladungsverschiebung und somit zu einem elektrischen Potential. Um das so entstandene elektrische Potential auszugleichen, müssen die bei der Rekombinierung an der Oberfläche freiwerdenden Elektronen entgegen der Ionen-transportrichtung an die Ionisierungsfläche zurückgeführt werden. Im Falle der reinen Ionenleiter erfolgt dies über eine elektrische Kopplung der beiden Oberflächen, welche durch Metallisierung und Kontaktierung der Oberflächen erzielt wird. Bei gemischt leitenden Membranen wird dies durch die elektrische Leitfähigkeit der Werkstoffe realisiert. Als weitere Alternative zur Metallisierung werden Verbundwerkstoffe entwickelt, die aus rein Ionenleitenden Phasen und elektronenleitenden Phasen bestehen (Abb. 2.1) [Sun08].

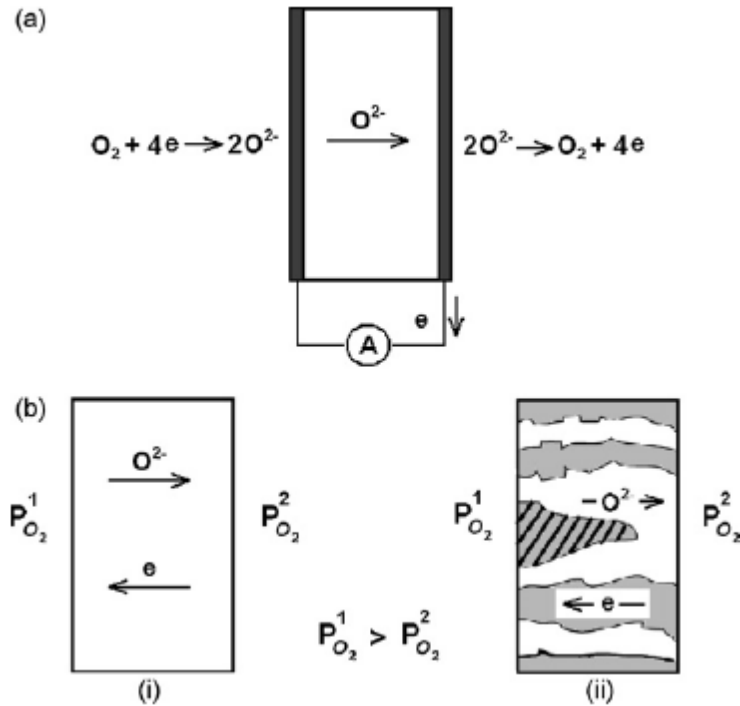


Abb. 2.1: Darstellung der unterschiedlichen Sauerstoffmembrantypen und deren vorherrschenden Diffusionswege für Sauerstoffionen O^{2-} und Elektronen e^- a) reiner Ionenleiter mit metallischer Kontaktierung der Oberflächen, b) (i) gemischt Ionen- und Elektronenleiter, (ii) Zweiphasensystem mit jeweils einer elektronenleitenden Phase und ionenleitenden Phase. [Sun08]

2.1.1 Membranstrukturen

Bei den keramischen Sauerstoffmembranen handelt es sich überwiegend um kristalline Systeme aus den Gruppen der Fluoride (CaF_2), Perowskite (ABO_3) und artverwandte Strukturen wie zum Beispiel Brownmillerit ($A_2B_2O_5$) [Bou96]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Material zählt zur Gruppe der Perowskite, weshalb im Folgenden ausschließlich die perowskitischen Werkstoffe beschrieben werden.

Als Perowskite werden Werkstoffe aus dem System ABO_3 bezeichnet (Abb. 2.2). Hierbei steht A für die A-Kationen, Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe, welche raumzentriert im kubischen Gitter der B-Kationen angeordnet sind. Die B-Kationen werden jeweils von Nebengruppenelementen besetzt. Die Sauerstoffanionen sind oktaedrisch um die B-Kationen angeordnet. Die Kationen A und B weisen gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl (KZ) 12 beziehungsweise 8 auf, weshalb das A-Kation relativ groß sein muss. Die Wertigkeit der Kationen spielt dabei eine untergeordnete Rolle, nur ihre

Summe muss 6 sein. Die Stabilität der kristallinen Struktur ist nach Goldschmidt [Gol27] über den Toleranzfaktor t gegeben:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

Aus den Kationenradien R_A und R_B und dem Anionenradius R_O ergibt sich für stabile Strukturen ein Toleranzfaktor zwischen 0,8 und 1.

Perowskite besitzen die Fähigkeit eine Vielzahl an ein- bis fünfwertigen Kationen ins Kristallgitter einbauen zu können. Während einphasige Zusammensetzungen mit fünf oder mehr Kationen selten sind, wird die überwiegende Zahl der Perowskite mit drei oder vier Kationen aufgebaut. Einen Überblick über die Familie der Perowskite beschreiben Roy et al. [Roy54].

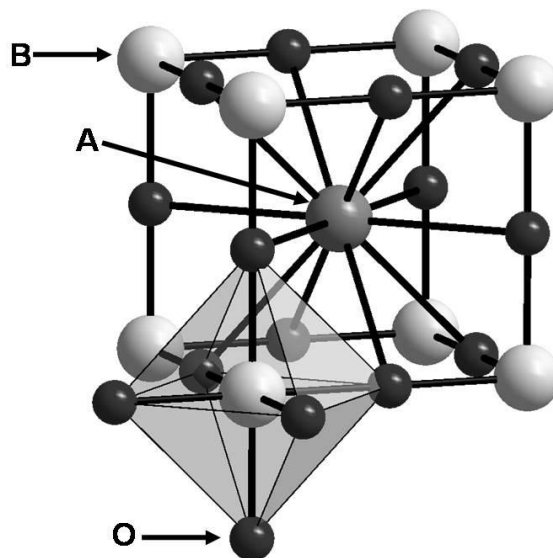


Abb. 2.2: Kristallstruktur des Perowskits ABO_3 , wobei kubisch raumzentriert das A-Kation (A) angeordnet ist. An den Ecken der Elementarzelle sitzen die B-Kationen (B), welche oktaedrisch von den Sauerstoffionen (O) umlagert sind.

2.1.2 Defektchemie

Die beschriebenen Systeme wurden bislang als ideal und somit defektfrei beschrieben. Dem Idealkristall stehen die Realkristalle gegenüber. Realkristalle besitzen in Abhängigkeit der Ausprägung unterschiedliche Defekte, welche sich in null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Defekte unterteilen lassen [Sal07]. Die in einem Kristall auftretenden

Defekte bestimmen maßgeblich dessen Eigenschaften. Im Fall der Perowskite sind dies die sogenannten Punktfehler, welche zu den nulldimensionalen Defekten gehören. Die beiden wichtigsten Punktfehler stellen die Frenkel- und Schottky- Fehlernordnungen dar (Abb. 2.3) [Sal07].

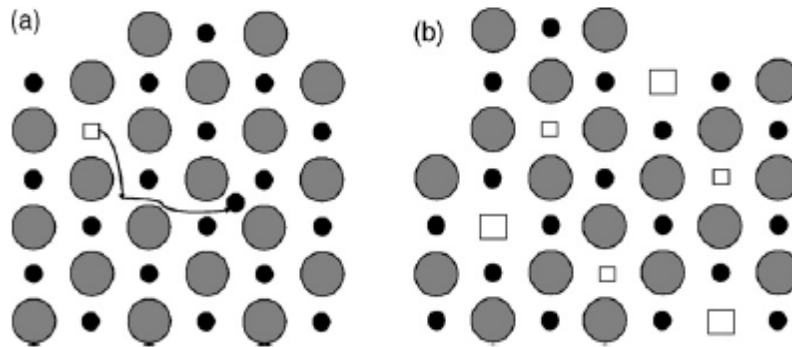


Abb. 2.3: Nulldimensionale Defekte in ionischen Kristallgittern [Sal07]. a) Frenkel-Fehlernordnung, b) Schottky-Fehlernordnung (● kennzeichnet das Anion und dessen Position, □ bzw. ◻ kennzeichnen unbesetzte Gitterplätze (Leerstelle) und ○ das Kation).

Bei der Frenkel-Fehlernordnung kommt es anstelle der Besetzung von Gitterplätzen zu einer Besetzung von Zwischengitterplätzen mit Ionen. Bei der Schottky-Fehlernordnung bleiben entsprechend der Wertigkeit gleichermaßen Anionen- und Kationengitterplätze unbesetzt. Diese Fehlernordnungen treten zufällig im Gitter auf und nehmen mit steigender Temperatur zu. Als artverwandt wird die nichtstöchiometrische Struktur bezeichnet. Die nichtstöchiometrische oder auch Defektstruktur genannte Fehlernordnung tritt bei Ionenkristallen auf, deren Ionen in unterschiedlichen Wertigkeiten vorliegen. Kommt es auf Grund von Partialdruckschwankungen in der umgebenden Atmosphäre zu Oxidations- oder Reduktionsbedingungen, kann sich die Wertigkeit der Kationen von beispielsweise M^{2+} zu M^{3+} oder M^{1+} ändern. Der resultierende notwendige Ladungsausgleich im Gitter erfolgt im Falle der Oxidation durch Erzeugung von Kationenleerstellen und im Fall der Reduktion durch die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen.

Diese Defektstellen haben zusätzlich einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Die im Bereich des Defektes fehlenden oder überschüssigen Elektronen sind an kein bestimmtes Ion gebunden und somit frei beweglich, was die elektrische Leitfähigkeit verändert. Der Effekt des Ladungsausgleiches bei Wertigkeitsänderungen kann gezielt eingesetzt werden, indem Gitterplätze höherwertiger Kationen von niederwertigen besetzt werden und der notwendige Ladungsausgleich durch die Erzeugung von

Sauerstoffleerstellen erfolgt. Nulldimensionale Fehlstellen werden üblicherweise in der sogenannten *Kröger-Vink-Notation* beschrieben [Sal07]. Die in drei Elemente aufgeteilte Schreibweise $[X_Y^Z]$ bezeichnet mit dem Hauptsymbol X eine Leerstelle [V] oder das Ion, zum Beispiel [Ba]. Über ein Subskript Y ist die Position der Leerstelle oder des Ions beschrieben, wobei O für Sauerstoff, M für das jeweilige Kation und i für einen Zwischen-gitterplatz stehen. Die effektive Ladung des Gitterplatzes wird über das Superskript Z gekennzeichnet. Negative Ladungen werden in Abhängigkeit der Anzahl über Striche (‘) und positive über Punkte (‘) gekennzeichnet. Eine Kationenleerstelle im MgO wird somit als $[V_{Mg}^{\bullet\bullet}]$ beschrieben. Am Beispiel des CaO dotierten ZrO_2 soll gezeigt werden, dass durch Besetzung von $[Zr_{Zr}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]$ mit Ca^{2+} ein negativgeladener Kationengitterplatz $[Ca_{Zr}^{\bullet\bullet}]$ entsteht, welcher aufgrund des notwendigen Ladungsausgleiches zur Erzeugung von Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ führt. Durch gezielte Dotierung können somit Fehlstellen im Gitter erzeugt werden [Abb. 2.4].

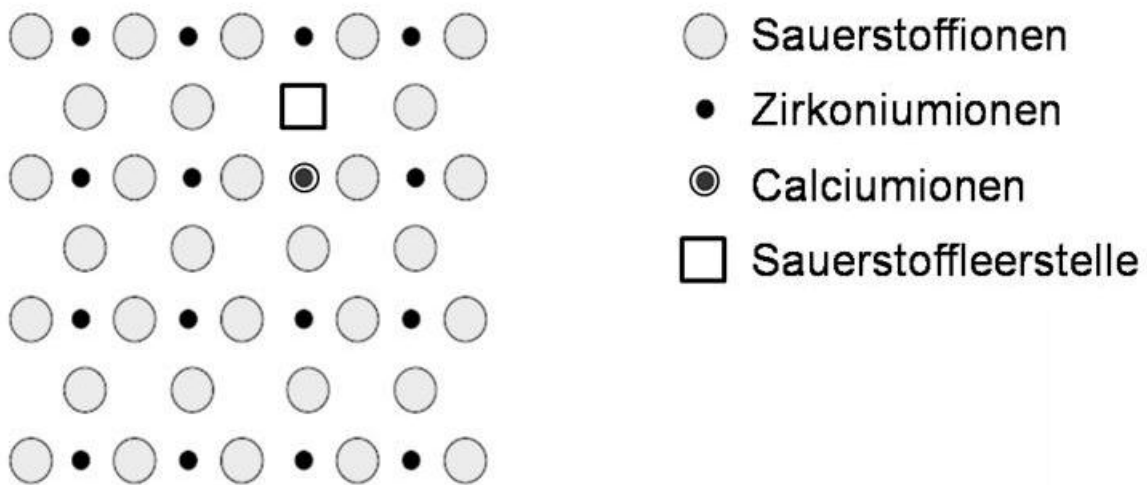


Abb. 2.4: Darstellung der Sauerstoffleerstellenerzeugung durch Dotierung des ZrO_2 -Gitters mit Ca^{2+} -Ionen [Mai02].

Die erzeugten Sauerstoffleerstellen sorgen für eine verbesserte Beweglichkeit der Sauerstoffionen im Kristallgitter und somit zu einer verbesserten Sauerstoffdiffusion. Die genannten Defekte werden bei der Anwendung der Perowskite als Sauerstoffmembran genutzt, um die Sauerstoffdiffusion zu erhöhen.

2.1.3 Transportmechanismen

Der Sauerstofftransport durch eine gasdichte Membran wird in drei Stufen unterteilt (Abb. 2.5): (1) Die Ionisation des Sauerstoffs und der Einbau ins Kristallgitter auf der sauerstoffreichen Seite der Membran; (2) Die simultane entgegengesetzte Diffusion der Sauerstoffionen und Elektronen durch das Kristallgitter; (3) Die Rekombination der Ionen zu Sauerstoffmolekülen an der sauerstoffarmen Seite. Die Sauerstoffpermeation ist somit eine Kombination aus Ionen- und Elektronendiffusion. Bei mehrstufigen Prozessen, wie zum Beispiel der Sauerstoffpermeation, ist die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit stets durch den jeweils langsamsten Prozess limitiert. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Material ist die Elektronenleitfähigkeit um ein Vielfaches höher als die Ionenleitfähigkeit und somit die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Ionenleitfähigkeit begrenzt. Im Weiteren wird daher auf eine detaillierte Beschreibung der Elektrodendiffusion verzichtet.

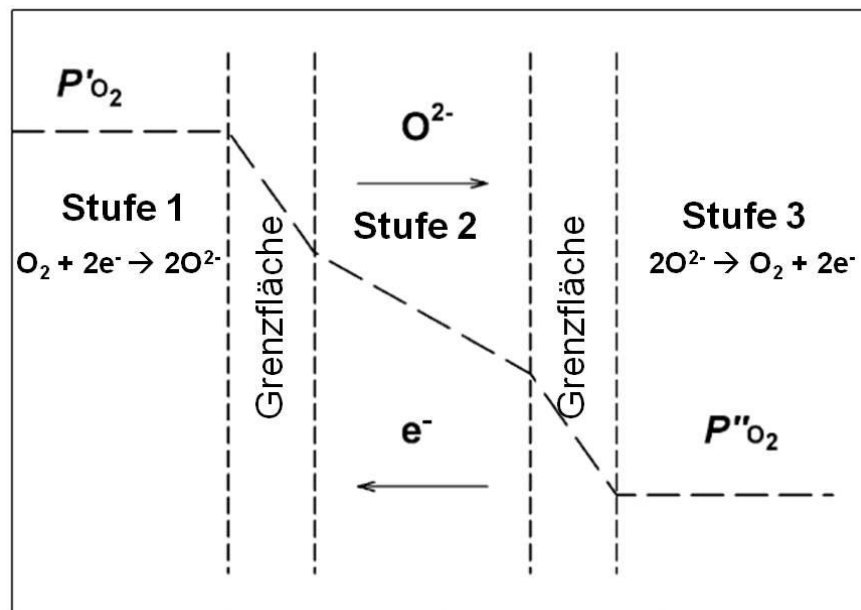


Abb. 2.5: Dreistufiger Prozess des Sauerstofftransports in gasdichten keramischen Membranen mit skizziertem Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks über der Membrandicke.

Ohne Berücksichtigung von Oberflächeneffekten wird die Sauerstoffpermeation J_{O_2} über die allgemeine Wagnergleichung [Sun08]

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 s} \sigma_i \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad \text{mit} \quad (2.2)$$

der allgemeinen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T in K, der Faradaykonstante F , der mittleren Ionenleitfähigkeit σ_i und dem Partialdruckgradienten p'_{O_2} (O_2 reiche Seite) zu p''_{O_2} (O_2 arme Seite) gegeben. s gibt hierbei die Dicke der Membran an. Aus der Wagner-Gleichung ist ersichtlich, dass eine positive Abhängigkeit der Permeation von der Temperatur, sowie eine positiv logarithmische Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck vorliegen. Anhand der logarithmischen Abhängigkeit ergibt sich, dass es mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck zu einer asymptotischen Annäherung der Permeation zu einem Grenzwert kommt (Abb. 2.6). Eine genaue Beschreibung des Einflusses der Temperatur und des Partialdruckgradienten auf die Permeationsrate von $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ beschreiben Wang et al. [Wan05a].

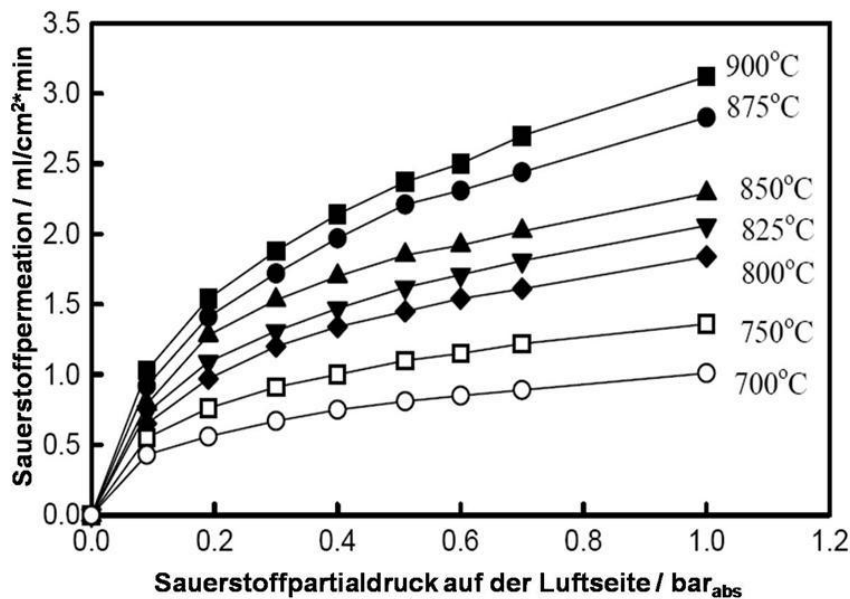


Abb. 2.6: Sauerstoffpermeation von $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck nach Wang et al. [Wan05a].

Für die invers proportionale Abhängigkeit der Permeation von der Membrandicke lässt sich über

$$s_c = \frac{D_i}{f}, \quad (2.3)$$

eine kritische Membrandicke s_c berechnen [Bou94]. Dabei sind f der auf die molare Konzentration an Sauerstoffionen im Gleichgewicht bezogene normalisierte Austauschkoefizient und D_i der Leerstellendiffusionskoeffizient. s_c beschreibt somit die material-spezifische Membrandicke, bei der Oberflächenaustausch und Ionendiffusion in gleicherweise geschwindigkeitsbestimmend sind. Die kritische Membrandicke ist zudem abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur [Hon10], weshalb es nicht als Materialkonstante angesehen werden kann. Für das in der Arbeit verwendete Material gibt es zum jetzigen Zeitpunkt verschiedene Aussagen im Bezug auf die kritische Membrandicke, Werte zwischen 0,1 mm [Gir08] und 1 mm [Hon10] werden diskutiert. Durch eine Erhöhung der spezifischen Membranoberfläche kann der Oberflächenaustausch erhöht und somit die kritische Membrandicke reduziert werden [Kus06].

Die in der Wagner-Gleichung verwendete Ionendiffusionsgeschwindigkeit σ_i wird durch die Nernst-Einstein Beziehung

$$\sigma_i = \frac{4F^2[V_{O^{\cdot\cdot}}]D_v}{RTV_m}, \quad (2.4)$$

beschrieben [Sun08]. Die Leerstellendiffusionsgeschwindigkeit D_v kann durch ^{18}O - ^{16}O Isotopenaustauschexperimente bestimmt werden. V_m beschreibt das molare Volumen des Perowskiten in cm^3/mol . Die Ionenleitfähigkeit ist somit proportional zur Leerstellenkonzentration $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$.

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, kann die Leerstellenkonzentration durch die Verwendung von multivalenten Elementen gezielt eingestellt werden. Des Weiteren wird die Ionenleitfähigkeit durch die Gitterparameter bestimmt. Um eine gute Ionenbeweglichkeit sicherzustellen, ist das kubische Perowskitgitter zu bevorzugen. Ebenfalls sollten die Gitterabstände groß sein um möglichst große Oktaederlücken für die Diffusion der Sauerstoffionen bereitzustellen. Abbildung 2.7 zeigt den Zusammenhang zwischen Ionenradius der A- und B-Kationen und der Gitterstruktur. Der Toleranzfaktor t nach Goldschmidt Gl. (2.1) [Gol27] demonstriert die Abgrenzung der unterschiedlichen Gitterstrukturen.

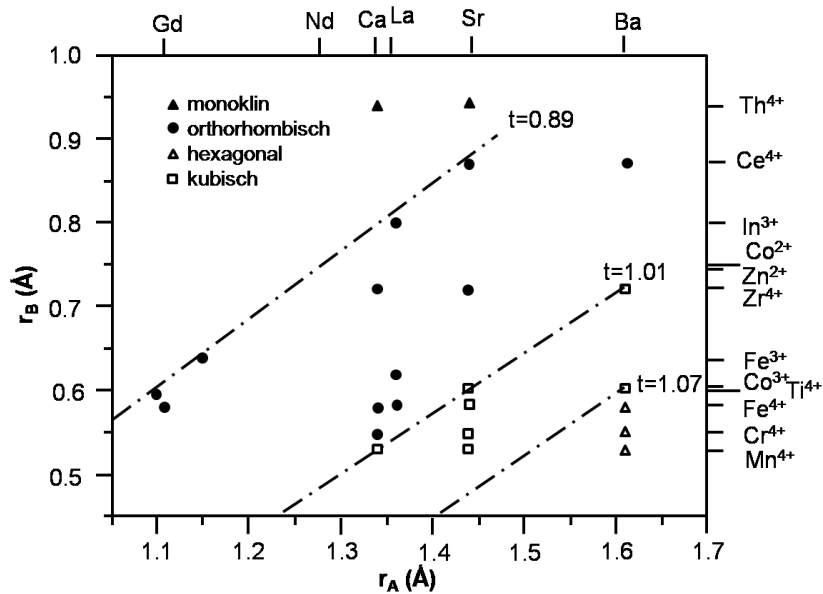


Abb. 2.7: Abhängigkeit der Kristallstruktur des Perowskiten von den beinhalteten Kationen (Kationenradien) bei 800°C und den daraus resultierenden Toleranzfaktoren [Gir08].

Unter dem Aspekt der kubischen Kristallstruktur sind für die A-Kationen die Elemente Strontium (Sr) und Barium (Ba) zu favorisieren. Mit abnehmender thermodynamischer Stabilität der B-Kationen ($Mn > Fe > Co > Ni > Cu$) wird die Sauerstoffdiffusion auf Grund der zunehmenden Gitterdehnung und der abnehmenden Bindungskraft zwischen Kation und Anion verbessert. Laut Vashook et al. [Vas97] wird für $SrCoO_{3-x}$ die höchste Sauerstoffpermeation erwartet, jedoch ist die kubische Phase nur oberhalb $\sim 960^\circ\text{C}$ auf Grund der Valenzänderung $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ stabil. Zur Stabilisierung der kubischen Phase können sowohl auf der B-Seite als auch auf der A-Seite Substitutionen durchgeführt werden. Mittels der Dotierung der B-Seite mit Fe kann die kubische Phase stabilisiert werden [Ove08], jedoch nur bis zu einem minimalen Sauerstoffpartialdruck von 0,1 bar bei 800°C [Mcl06a]. Der Einfluss der A-Kationen auf die Phasenstabilität und die Permeationsrate wurde von Tan et al. [Tan04] untersucht. Die besten Ergebnisse wurden durch die teilweise Substitution mit Ba erzielt. Ba führt zudem zu einer Erhöhung der Gitterkonstante von $3,85 \text{ \AA}$ (bei 300°C) bei $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ auf $3,97 \text{ \AA}$ bei $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$. Shao et al. [Sha00] benannten erstmalig das System $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ als das hinsichtlich Sauerstoffpermeation zu bevorzugende Material.

2.2 Grundlagen zu $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$

$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-x}$ (BSCF) ist der gemischt Ionen-Elektronen-Leiter mit den aktuell höchsten Permeationsraten. Ausgehend von den ersten Untersuchungen von Shao [Sha00, Sha04] wurden die Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Prozessparameter Partialdruck und Temperatur untersucht. Wang et al. [Wan05a], Zeng et al. [Zen07] und Bucher et al. [Buc08] untersuchten die Leerstellenkonzentration X (O_{3-x}) von BSCF in Abhängigkeit von Temperatur und Partialdruck. Die Ergebnisse variierten zwischen $X = 0,425$ (600°C, Luft) [Buc08] und $X = 0,25$ (600°C, Luft) [Wan05a]. Laut McIntosh et al. [McI06b] wird die Bildung der Sauerstoffleerstellen auf die Valenzänderung der B-Kationen, deren Grad mit steigender Temperatur zunimmt, zurückgeführt. Des Weiteren bewirkt der Sauerstoffpartialdruck als elektrochemische Triebkraft einen Ein- beziehungsweise Ausbau von Sauerstoff im Gitter. Dies zeigt, dass die Bestimmung der konstanten Reindichte von BSCF auf Grund der in Abhängigkeit der Sinterbedingungen unterschiedlichen Sauerstoffstöchiometrie nicht möglich ist. Neben der Leerstellenkonzentration zeigt die Stöchiometrie der A- und B-Kationen einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von BSCF. Laut Zhao et al. [Zha08] nimmt die elektrische Leitfähigkeit von BSCF zu, wenn der Gehalt an Fe-Kationen im Verhältnis zu den Co-Kationen erhöht wird. Dies wird zurückgeführt auf die im Vergleich zum Co einfachere Valenzänderung $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$ und die damit verbundene Bildung von Elektronenleerstellen des Fe. Ge et al. [Ge07, Ge08] untersuchten den Einfluss der Unterstöchiometrie sowohl auf der Seite der A-Kationen als auch auf der Seite der B-Kationen. Im Falle der A-Kationen werden Kationenleerstellen erzeugt. Dies führt zu erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten der A-Kationen, weshalb die Langzeitstabilität des Materials auf Grund von Degradationseffekten verringert wird. Die Degradation durch Kationendiffusion während des Betriebs der Sauerstoffmembran wurde ebenfalls von Wang et al. [Wan08] an BCFZ-Membranen ($BaCo_xFe_yZr_zO_{3-\delta}$) nachgewiesen. Während die A-Kationen zur sauerstoffarmen Seite diffundieren, wird die sauerstoffreiche Seite mit B-Kationen angereichert. Als Ursache wird Ladungsausgleich vermutet, detaillierte Untersuchungen stehen jedoch noch aus. Eine Unterstöchiometrie auf der B-Seite [Ge08] erhöht auf Grund reduzierter Kationenbeweglichkeit die Langzeitstabilität, jedoch wird die Beweglichkeit durch Defektverbände der B-Kationen mit den Sauerstoffleerstellen reduziert, wodurch die Permeation abnimmt.

Durch die Abhängigkeit der Permeationsrate von der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und der Membrandicke, ist ein feststehender Wert für die Permeationsrate von

BSCF nicht gegeben. Im Rahmen zahlreicher Veröffentlichungen wurde die Permeationsrate von BSCF bestimmt [Lu06, Wan05a, Zen07, Arn07, Wai09, Gir08, Sva08, Ven04, Ven06b]. Ein Vergleich der jeweiligen Ergebnisse ist auf Grund der meist unzureichend dokumentierten Prüfparameter nicht möglich. Als Beispiel sei hier auf die Veröffentlichung von Vente et al. [Ven04] verwiesen, der unter Laborbedingungen eine Permeationsrate $J_{O_2} > 10 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ für BSCF erzielte, wobei eine Membran mit $200 \mu\text{m}$ Dicke verwendet wurde und ein Partialdruckgradient von 1 zu 10^{-5} bei 1000°C eingestellt wurde. Dies liegt deutlich oberhalb der Werte, die beispielsweise von Wang et al. [Wan05a] mit maximal $3 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ bei 900°C , einem Partialdruckgradienten von 1 zu 10^{-2} und einer nicht spezifizierten Membrandicke erzielt wurden. Neben der Permeation in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wurde das Verhalten der Membran in unterschiedlichen Atmosphären und im Bezug auf Langzeitanwendungen untersucht. Lu et al. [Lu06] fanden heraus, dass es bei einer Langzeitanwendung bei 825°C zu einer stetigen Abnahme der Permeation kam. Bei Temperaturen von 850°C war die Permeationsrate hingegen über den Prüfzeitraum von 80 Stunden konstant. Anhand von XRD-Messungen wurde eine Phasenumwandlung an der Oberfläche festgestellt. Svarcová et al. [Sva08] spezifizierten die Umwandlung als Bildung einer hexagonalen Perowskitphase. Die hexagonale Phase wird mit Hilfe des Toleranzfaktors nach Goldschmidt (Gl. 2.1) erklärt. Im Falle des $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ liegt dieser leicht oberhalb von 1, wodurch die kubische Phase als metastabil angesehen wird und eine hexagonale Struktur bevorzugt wird. Diese Theorie gilt für einen bestimmten Temperaturbereich. Ausgehend von einer Sinterung oberhalb von 1000°C und einer standardmäßig schnellen Abkühlung ($>100\text{K/h}$) wird die Umwandlung unterdrückt und die kubische Phase ist stabil bis auf Raumtemperatur. Bei einer Anwendung im Temperaturbereich $750\text{-}850^\circ\text{C}$ kommt es dann zur teilweisen Umwandlung in die hexagonale Struktur.

Neben der Langzeitstabilität spielt für verschiedene Anwendungen die Stabilität in aggressiven Atmosphären wie CO_2 oder SO_2 eine bedeutende Rolle. Untersuchungen von Arnold et al. [Arn07] und Waindich et al. [Wai09] ergaben, dass BSCF in CO_2 -Atmosphäre eine Carbonatisierung der Ba- und Sr-Kationen erfährt. Dies führt zu einer Inertisierung der Oberfläche, wodurch die Permeation stetig abfällt bzw. im Falle von 100% CO_2 sofort abreißt. Die Carbonatisierung ist reversibel und kann durch Beaufschlagung der Oberfläche mit CO_2 -freiem Gas bei Anwendungstemperatur vollständig regeneriert werden. Waindich et al. untersuchten zudem die Stabilität in SO_2 -Atmosphäre [Wai09]. Hierbei traten ebenfalls eine oberflächige Reaktion der Sr- und

Ba-Kationen mit den Bestandteilen der Atmosphäre auf. Die Sulfatbildung wurde auf die Instabilität des BSCF verursacht durch den Toleranzfaktor >1 zurückgeführt. Um eine Stabilisierung des Systems zu erzielen, wurden verschiedene Dotierungen untersucht. Eine Dotierung mit Zr führt laut Lu et al. [Lu07] zu einer Stabilisierung der Struktur auf Grund erhöhter Bindungskräfte zwischen Anion und Kation. Dies reduziert jedoch die Anionenbeweglichkeit, weshalb BSCFZ (BaSr)(CoFeZr)O_{3-δ} eine geringere Permeation als BSCF aufweist. Eine Partikelverstärkung mit ZrO₂ wurde von Li et al. [Li04] untersucht. Diese führt ab einer Dotierungsmenge von >7 % zu einer Reduzierung des Kornwachstums und der Verdichtung. Mit zunehmendem Dotierungsgrad nimmt die Permeation ab. Die Dotierung der A-Kationen mit Nd bewirkt auf Grund der Reduzierung des Toleranzfaktors eine Stabilisierung der kubischen Phase [Li08]. Nd reduziert den Anteil an Co⁴⁺ und Fe⁴⁺ und verschiebt die Valenzänderung zu höheren Temperaturen. Der Einfluss der Dotierung auf den thermischen Ausdehnungskoeffizient wurde als vernachlässigbar angesehen.

Das Ausdehnungsverhalten von BSCF ist ein weiterer Aspekt zahlreicher Untersuchungen [Wei05, Wei06]. Atkinson et al. [Atk00a, Atk00b] beschrieben an verschiedenen Ionenleitern die Problematik der chemischen Dehnung. Wegen der Valenzänderung der B-Kationen bei Temperaturerhöhung und dem damit verbundenen Ausbau von Sauerstoffionen (elektrische Neutralität) kommt es zur Erhöhung der Gitterkonstanten [Mcl06b] und somit zur Dehnung. Während der Anwendung kommt es auf der sauerstoffreichen Seite zum Einbau von Sauerstoffionen und somit zur Erhöhung der Valenzen $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$, wodurch die Gitterkonstante reduziert wird. Auf der Ausbauseite werden die Valenzen der B-Kationen $M^{4+} \rightarrow M^{3+}$ reduziert, es kommt zur Dehnung. Der Gradient über der Membrandicke führt zu Spannungen, die in Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Materials kritisch werden können [Atk00a]. Im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften wurden sowohl von Pfaff et al. [Pfa09b] als auch von Huang et al. [Hua09] erste Untersuchungen an BSCF durchgeführt. Anhand von Rohrsegmenten wurden von Pfaff et al. im O-Ringtest charakteristische Bruchspannungen von ~ 100 MPa gemessen. Die ermittelten Werte konnten von Huang et al. bestätigt werden. Zusätzlich zur Raumtemperaturfestigkeit wurden von Huang et al. temperaturabhängige Kennwerte für Bruchspannung und E-Modul ermittelt. Beide Parameter zeigten bei 200°C ein Minimum, was auf eine Änderung des Elektronenspins des Co zurückgeführt wird.

Zusätzlich zu den bis dato rein chemischen Betrachtungen der Grundlagen des BSCF wurden Einflussparameter aus der Synthese, Sinterung und Endbearbeitung untersucht. Für die Herstellung von BSCF-Pulver stehen verschiedene Methoden [Sun08] zur Verfügung. Der Einfluss der Pulversynthese auf die Eigenschaften wurden von Tan et al. [Tan03a] und Zhou et al. [Zho08] beschrieben. Tan et al. fanden für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Feststoffroute (siehe Kapitel 3.3.1) die höchsten Permeationsraten, was auf die erzielte hohe Enddichte der gesinterten Bauteile zurückgeführt wurde. Die kritische Membrandicke s_c (Gl. 2.3) stellt im Zuge der Erhöhung der Sauerstoffpermeation durch Reduzierung der Membrandicke einen begrenzenden Faktor dar. Untersuchungen zur Reduzierung der kritischen Membrandicke durch Erhöhung der spezifischen Membranoberfläche wurden von Leo et al. [Leo06] und Hon et al. [Hon10] durchgeführt. Leo et al. erzielten durch eine Beschichtung ihrer Hollow-fibres (200 μm Wandstärke) mit Pt-Partikeln eine Erhöhung der Austauschkoefizienten und konnten somit die Permeationsrate um 15-25 % steigern. Hong et al. [Hon10] beschichteten BSCF-Proben unterschiedlicher Dicke (0,5-2 mm) mit porösen LSC-(LaSrCoO)-Schichten. Durch die erzeugte Oberflächenvergrößerung konnte die kritische Membrandicke bei 900°C von ~ 1 mm auf $\sim 0,5$ mm reduziert werden. Im Bezug auf die Permeation wurde bei gleicher Membrandicke eine 1,5 bis 2-fach höhere Permeation gemessen. Ähnliche Ergebnisse erzielte Schlehber [Sch10] für BSCF. Durch die Aufbringung einer porösen BSCF-Oberflächenschicht konnte die Permeationsrate einer 0,5 mm dicken BSCF-Membran um den Faktor 4,6 erhöht werden. Der Effekt der Oberflächenvergrößerung wiegt stärker bei niedrigen Temperaturen.

In aktuellen Anwendungen werden überwiegend Membranen mit einer Dicke von ~ 1 mm eingesetzt [Pfa09b], die Austauschthematik kann somit vernachlässigt werden. Den geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus stellt in diesem Fall die Ionendiffusion durch das Kristallgitter dar. Im Bezug auf einen Einkristall wird die Diffusion durch die Bindungskräfte, die Gitterabstände und die Leerstellenkonzentration bestimmt. In der Regel liegen die Membranen als polykristalline Bauteile vor. Die Korngrenzen der einzelnen Körner weisen generell eine hohe Anzahl an Fehlern auf. Diese können unter Umständen eine Diffusion erleichtern oder erschweren. Für die Werkstoffe LSF (LaSrFeO) fanden Diethelm et al. [Die05] heraus, dass die Permeation mit sinkender Korngröße zunimmt. Für SCF wurde von Kharton et al. [Kha02] und Zhang et al. [Zha99] eine Zunahme der Permeation mit sinkender Korngröße festgestellt. Somit wird für diese Systeme eine überwiegende Korngrenzendiffusion angenommen. Dies wird

auf eine erhöhte Fehlstellenkonzentration und die höheren Konzentrationen an Ionenleerstellen und die damit verbundenen breiteren Diffusionspfade zurückgeführt.

Im Bezug auf BSCF wurden von Tan et al. [Tan03a] erste Untersuchungen zum Gefügeeinfluss durchgeführt. Unter Variation von Sinter Temperatur und Haltezeit analysierten sie die jeweiligen Enddichten und Gesamtschwindungen sowie die Sauerstoffpermeation. Tan et al. fanden heraus, dass mit zunehmender Sinter Temperatur und Haltezeit die Permeation zunimmt. Ohne die jeweiligen Gefüge in Bezug auf Korngröße und Porenverteilung spezifiziert zu haben, postulierten sie eine dominierende Bulkdiffusion für BSCF. Gestärkt wird diese These durch die Untersuchungen von Wang et al. [Wan05a]. Sie führten ebenfalls Sinterungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten durch. Die mittlere Korngröße der Proben lag zwischen 50 und 90 μm . Die Permeation bei 50 μm mittlerer Korngröße lag mit 1 $\text{ml}/(\text{cm}^2\text{min})$ unterhalb der Permeation von 1,15 $\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ bei 90 μm mittlerer Korngröße. Ähnliche Ergebnisse wurden von Arnold et al. [Arn08] veröffentlicht, welche durch die Verwendung unterschiedlicher Gehalte an BN als Sinterhilfsmittel verschiedene Gefüge erzeugten. Mit steigendem BN-Gehalt wurde die mittlere Korngröße reduziert, was in einer Reduktion der Permeationsrate resultierte. Der Einfluss des BN auf die Korngrenze wurden von Arnold et al. mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. Die Korngrenzen zeigten keine Phasenheterogenitäten, weshalb eine Veränderung der Korngrenze durch BN ausgeschlossen wurde. Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) - Aufnahmen zeigten jedoch deutlich, dass im Falle höherer BN-Gehalte die Ätzungen der Korngrenzen breiter wurden und somit eine Veränderung der Korngrenze durch BN seitens des Autors nicht ausgeschlossen werden kann. Bouwmeester et al. [Bou07] präsentierten erstmalig die gegenteilige Tendenz. Ihre Messungen an Plättchen von 2 mm Dicke mit einer mittleren Korngröße von 2-17 μm ergaben, dass die Permeation mit sinkender Korngröße zunimmt. Aktuell ist auf Grund unterschiedlicher Untersuchungs- und Präparationsmethoden der Einfluss des Gefüges auf die Permeation von BSCF ungeklärt. Von Baumann et al. [Bau10] wurde entgegen der bereits beschriebenen Abhängigkeiten festgestellt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine eindeutige Abhängigkeit erkennbar ist.

2.3 Grundlagen der Sinterung

Die Grundlagen der Sinterung werden im Wesentlichen aus den Werken von Salmang, Scholze und Telle [Sal07] sowie Rahaman [Rah07] zusammengefasst.

Für die Herstellung keramischer Bauteile stellt der Sinterprozess das Hauptglied in der Prozesskette zur Einstellung der gewünschten Bauteileigenschaften dar. Der Formgebungsprozess dient zur annäherungsweise Erzeugung der äußeren Gestalt und Basiserschaffung für den Sinterprozess. Als Sinterprozesse werden im Wesentlichen Prozesse verstanden, die zu einer Verfestigung und/oder Verdichtung eines sogenannten Grünkörpers aus Pulverteilchen führen. Die Triebkraft der Sinterung besteht im Bestreben des Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen. Pulverförmige Stoffe besitzen in Abhängigkeit ihrer Morphologie und Korngrößenverteilung unterschiedliche spezifische Oberflächen. Die spezifische Oberfläche, ausgedrückt in m^2/g , bestimmt die Oberflächenenergie der jeweiligen Pulver. In den ersten Stadien der Sinterung wird diese Oberflächenenergie durch Diffusionsprozesse verringert. Es kommt zur Abrundung der Partikeloberfläche und zum Zusammenschluss der Partikel untereinander. Die dabei freigesetzte Grenzflächenenergie wird durch Kornwachstum und Poreneliminierung abgebaut, das Bauteil verfestigt sich. Die im Sinterprozess vorliegenden hohen Temperaturen werden benötigt, um die für die Sinterung erforderlichen Diffusionsprozesse zu ermöglichen. In Abhängigkeit der Kräfte der vorliegenden chemischen Bindung steigen die notwendigen Sintertemperaturen mit zunehmender Bindungskraft an. Der Sinterprozess wird im Wesentlichen in drei Stadien unterteilt. Während das Anfangs- oder Frühstadium bis zu einer linearen Schwindung von $\sim 5\%$ vorliegt und zu einer ersten Kontaktbildung und Verbindung zwischen den Pulverteilchen führt, findet im Zwischenstadium die Hauptschwindung statt. Schwindung bezeichnet die Reduzierung der äußeren Abmaße eines Bauteils durch Poreneliminierung. Das Zwischenstadium endet, wenn es zum Porenschluss kommt und die vorher vorliegenden Kanalporen in geschlossene Poren übergehen, was etwa bei 10-5% Restporosität der Fall ist. Idealerweise wird die restliche Porosität im sogenannten Endstadium beseitigt. Der allgemeine Sinterprozess wird so eingestellt, dass während des Anfangs- und Zwischenstadiums ein stetiger Temperaturanstieg erfolgt und im Endstadium eine Haltezeit eingefügt wird. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur im Endstadium würde nur das Kornwachstum und vereinzelt auch Porenwachstum fördern, was zu einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften führen kann. Der Verlauf der relativen

Dichte im konventionellen Sinterprozess und die dazugehörigen Sinterstadien sind in Abb. 2.8 dargestellt.

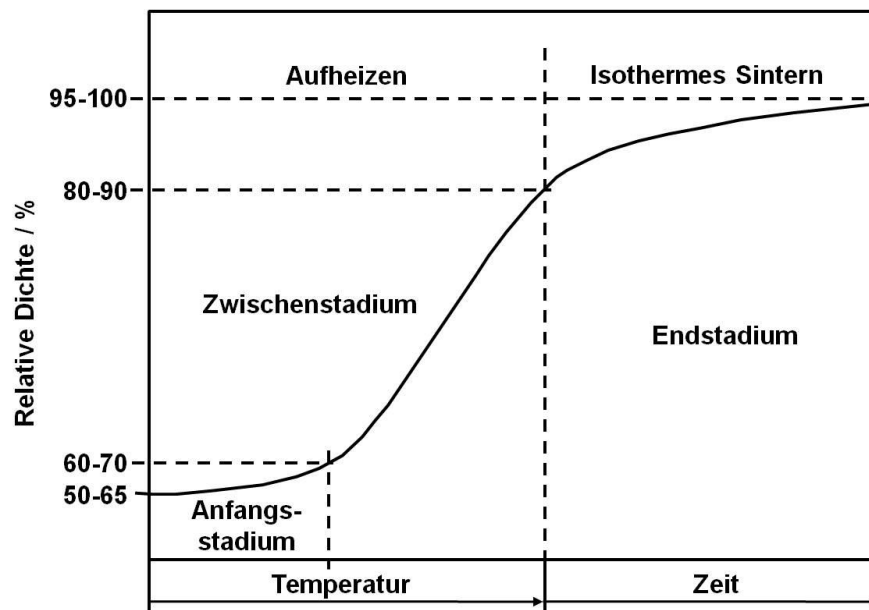


Abb. 2.8: Schematischer Verdichtungsverlauf während des allgemeinen Sinterprozesses mit den gekennzeichneten Sinterstadien [Sal07].

Es wird in Abhängigkeit der Existenz von Schmelzphasen zwischen zwei Prozessen der Sinterung unterschieden. Während es bei der Flüssigphasensinterung zur Bildung von Schmelzphasen auf Grund inkongruentem Schmelzen des Materials oder Fremdphasen kommt, liegt beim Festphasensintern bis zum Erreichen der maximalen Sintertemperatur keine Schmelzphase vor. Die Phänomene des Festphasensinterns werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

2.3.1 Festphasensintern

Beim Festphasensintern kommt es, wie bereits erwähnt, nicht zur Bildung einer Schmelzphase, die eine Veränderung der Diffusionsprozesse und somit der Gefügeausbildung zur Folge hätte. Das Festphasensintern ist in Anfangs-, Zwischen- und Endstadium unterteilt.

Das **Anfangsstadium** ist im Wesentlichen gekennzeichnet durch die Kontakthals- beziehungsweise Sinterhalsbildung. Mit Einsetzen erster Diffusionsmechanismen kommt es im Bereich des Teilchenkontaktes zur Bildung von Sinterhälsen (Abb. 2.9) mit konkav gekrümmten Oberflächen des Radius ω .

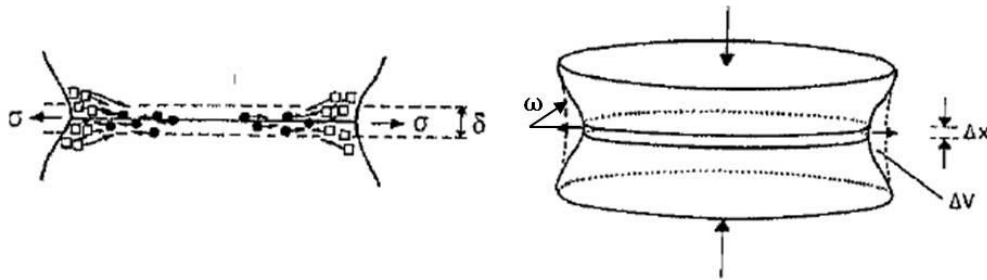


Abb. 2.9: Schema der Leerstellenkonzentration an der konkav gekrümmten Oberfläche des Sinterhalses, Δx kennzeichnet den Schwindungsbetrag, δ die Korngrenzdicke, σ die durch die Leerstellenkonzentration auftretende Spannung in Wachstumsrichtung der Korngrenze, ΔV das bis zum Gleichgewichtszustand zu füllende Feststoffvolumen [Sal07].

Unter oberflächenenergetischer Betrachtung ergibt sich, dass die Konzentration c an Leerstellen nach

$$\Delta c = \frac{c_0 \gamma_{sv} \Omega}{\omega k T}, \quad (2.5)$$

an konkav gekrümmten Oberflächen zunimmt, wobei Ω das Volumen einer Leerstelle, c_0 die Leerstellenkonzentration in einem Kristall mit ebener Oberfläche und k die Boltzmann-Konstante beschreiben. γ_{sv} stellt die Grenzflächenenergie zwischen Material und Gasphase und T die Temperatur dar. Somit liegt zwischen Oberfläche und Volumen ein Leerstellengradient vor, der mit Hilfe von Diffusionsprozessen ausgeglichen wird. In polykristallinen Systemen gibt es fünf unterschiedliche Diffusionsmechanismen, die in Abhängigkeit zu den jeweiligen Transportwegen zur Schwindung und somit zur Annäherung der Kornmittelpunkte beitragen können. Diffusionsprozesse sind grundsätzlich kinetisch aktivierte Prozesse und somit temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur werden die in Abbildung 2.10 dargestellten Diffusionsmechanismen beobachtet. In Abhängigkeit der Diffusionswege der verschiedenen Diffusionsmechanismen, unterscheidet sich der Beitrag zur Schwindung. Auf Grund des von der Kornober-

fläche ausgehenden Materialabtrages beim Verdampfungs- Kondensationsmechanismus, der Oberflächendiffusion und der von der Oberfläche ausgehenden Volumendiffusion führen diese Mechanismen nur zu einer Verschlankung der Partikel und tragen nicht zur Schwindung (Δx in Abb. 2.9) bei. Lediglich die von der Korngrenze ausgehenden Diffusionsmechanismen der Volumendiffusion und der Korngrenzendiffusion führen zu einer Annäherung der Partikelzentren und somit zu einer Schwindung.

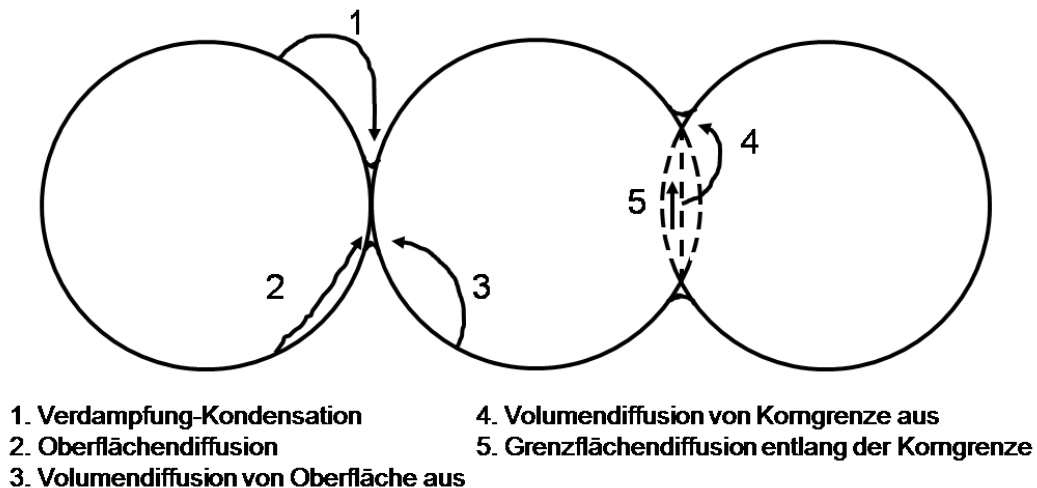


Abb. 2.10: Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit des Diffusionsweges [Sal07].

Neben der Sinterhalsbildung findet im Anfangsstadium die Teilchenumorientierung statt. Geht man von einem polykristallinen System aus, so besitzt jedes Teilchen, ausgehend von einer beliebig gewählten Bezugsneutralen, eine im Vergleich zu den benachbarten Partikeln abweichende Kristallorientierung. Während der Sinterhalsbildung kommt es zur Ausbildung von Korngrenzen, die in Abhängigkeit der zufällig zueinander orientierten Kristallgitter unterschiedlich hohe Korngrenzenergien aufweisen. Resultierend aus dem Grundprinzip der Sinterung, der Reduzierung der freien Enthalpie, ist das System jedoch stets bestrebt, möglichst niedrige Korngrenzenergien einzustellen. Mit steigendem Kippwinkel der Kristallgitter zueinander nimmt die Korngrenzenergie zu. In bestimmten Kippwinkeln liegen sogenannte Niederenergiekorngrenzen vor, die eine symmetrische Anordnung der beiden unterschiedlich angeordneten Kristallgitter darstellen. Unter idealisierten Bedingungen kommt es im Sinterprozess zur Umlagerung der Teilchen, um die Korngrenzenergie zu minimieren. Das Dreikugelmodell in Abb. 2.11 zeigt die Umorientierung dreier Teilchen zur Minimierung der Korngrenzenergie. Im Fall der Teilchenannäherung kommt es zur Bildung einer weiteren Kontaktstelle, die zur Verstärkung der Sintermechanismen führt. Eine Streckung des Teilchenverbundes wirkt

entgegen der angestrebten Schwindung und ist somit hinderlich für die Sinterung. Anhand experimenteller Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es überwiegend zu einer Streckung kommt [Sal07].

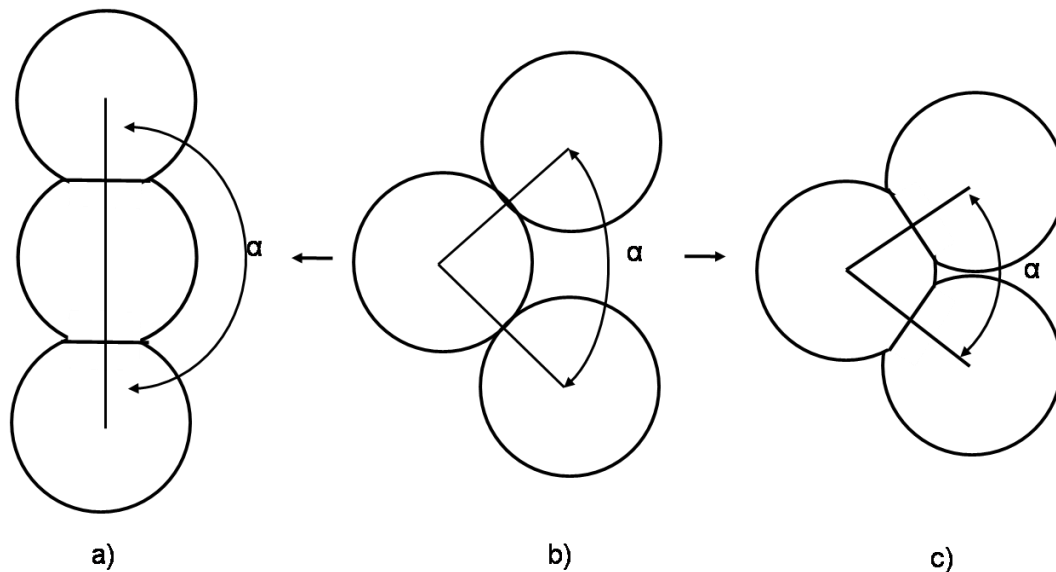


Abb. 2.11: Darstellung der Teilchenorientierung zur Minimierung der Korngrenzenergie, a) Streckung, b) Ausgangszustand, c) Annäherung [Sal07].

Das **Zwischenstadium** der Festphasensinterung wird bei ca. 5 % Schwindung erreicht. Während des Zwischenstadiums kommt es zur stärksten Schwindung im gesamten Sinterprozess. Auf Grund zunehmender Annäherung der Körner und damit steigender Korn-Korn-Kontakte wird die Sinterung und somit Schwindung verstärkt. Die Flächen der Korngrenzen nehmen stetig zu, bis die zuvor großvolumige Porosität eine Kanalstruktur ausgebildet hat und zum Ende des Zwischenstadiums die Kanäle abreißen und der Porenschluss beginnt. Nach Budworth [Bud70] beginnt ab ~15 % Gesamtporosität die Bildung geschlossener Poren, ab ~5 % liegt nur noch geschlossene Porosität vor. Im Zwischenstadium liegen hauptsächlich Korngrenz- und Volumendiffusion vor. Im Inneren der Poren sind zudem Verdampfungs- Kondensationsmechanismen und Oberflächendiffusion zu beobachten. Der Prozess des Kornwachstums spielt im Zwischenstadium jedoch noch eine untergeordnete Rolle. Es kommt zu einer Verbreiterung der Korngrößenverteilung, wobei der Mittelwert nur gering ansteigt.

Der Übergang vom Zwischenstadium zum **Endstadium** der Sinterung erfolgt bei Übergang der offenen zur geschlossenen Porosität. Die im Falle der offenen Porosität vorliegenden Kanalstrukturen reißen ab und an den Kornzwickeln kommt es meist zur An-

häufung von geschlossenen Poren. Im Endstadium des Sinterns stellt sich zudem verstärkt Kornwachstum, Porenschwund und teilweise Porenwachstum ein. Die vorliegende Triebkraft für die weitere Verdichtung und das Kornwachstum ist die Reduzierung der Korngrenzfläche und der noch vorhandenen Porenoberflächen. Im Zuge des Kornwachstums treten die an der Korngrenze vorliegenden Poren mit der Korngrenze in Wechselwirkung. Die Wanderungsgeschwindigkeit v_{KG} der Korngrenze, wird von Brook [Bro69] als Triebkraft beschrieben und ergibt sich aus dem Produkt von Mobilität der Korngrenze M_{KG} und Linienspannung σ_L .

$$v_{KG} = \sigma_L \cdot M_{KG} \quad (2.6)$$

Die an der Korngrenze befindlichen Poren können auf Grund von Diffusionsprozessen (Volumen-, Korngrenz- oder Oberflächendiffusion, beziehungsweise Verdampfungs-/Kondensationsmechanismen) ebenfalls wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Pore

$$v_P = F_P \cdot M_P \quad (2.7)$$

ist das Produkt aus der Rückhaltekraft F_P und der Mobilität der Pore M_P , beschrieben durch

$$F_P = \pi r_P \cdot \gamma_0 \text{ und} \quad (2.8)$$

$$M_P = \frac{D_{eff} \delta \Omega}{\pi r_P^n RT}. \quad (2.9)$$

Die Mobilität der Pore hängt somit direkt vom Porenradius r_P , dem dominierenden Diffusionsmechanismus n (3 für Verdampfung/Kondensation, 4 für Oberflächendiffusion und 5 für Volumendiffusion) und der Dicke der Korngrenze δ ab. Die Rückhaltekraft wird bestimmt durch den Porenradius r_P und die Grenzflächenenergie γ_0 .

Ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenze größer als die der Pore, kommt es zur Porensparation, die Pore wird im Inneren des Kornes eingeschlossen und kann nur noch über Volumendiffusion beseitigt werden. Ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Pore und der Korngrenze nahezu identisch, wird die Pore von der Korngrenze mitgeschleppt. Die Rückhaltekraft der Pore führt zu einer Hemmung des Kornwachstums. In Abhängigkeit der Korngröße und Porengröße wurde von Brook [Bro69] der Bereich der Porensparation dargestellt (Abb. 2.12).

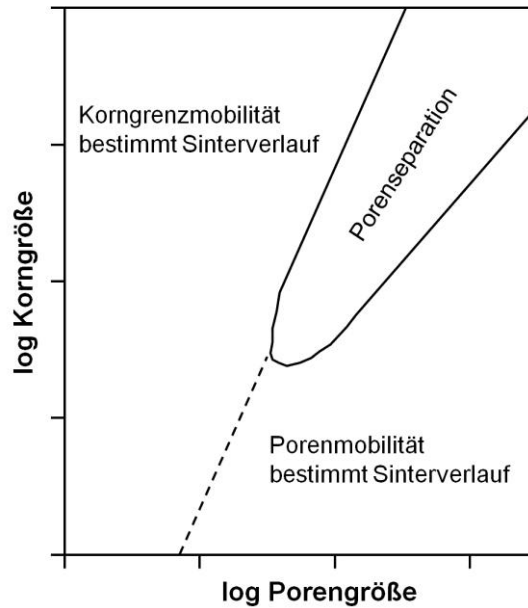


Abb. 2.12: Abhängigkeit der Porenseparation von Korngröße und Porengröße nach Brook (modifiziert aus [Bro69]).

Ziel ist es somit, erst nach Erreichen einer minimalen Porengröße Kornwachstum zu bekommen. Da der Grenzflächenkrümmungsradius eines Korns proportional zu dessen Kornradius ist und das System bestrebt ist, den Zustand geringster freier Enthalpie einzustellen, stellt die Grenzflächenenergie die Triebkraft für das Kornwachstum dar. Kornwachstum führt zur Reduzierung des Grenzflächenradius und somit zur Reduzierung der Grenzflächenenergie. Durch die Anzahl der benachbarten Körner und somit die Oberflächenkrümmung der einzelnen Körner kann die Wachstumsrichtung eines Korns vorhergesagt werden. Coble und Burke [Cob63, Bur57] zeigten, dass vom Kornzentrum aus betrachtet konkav gekrümmte Oberflächen eine höhere Korngrenzenergie besitzen als konvex gekrümmte und sich somit vom Kornzentrum wegbewegen und solche Körner auf Kosten der benachbarten Körner wachsen (Abb. 2.13).

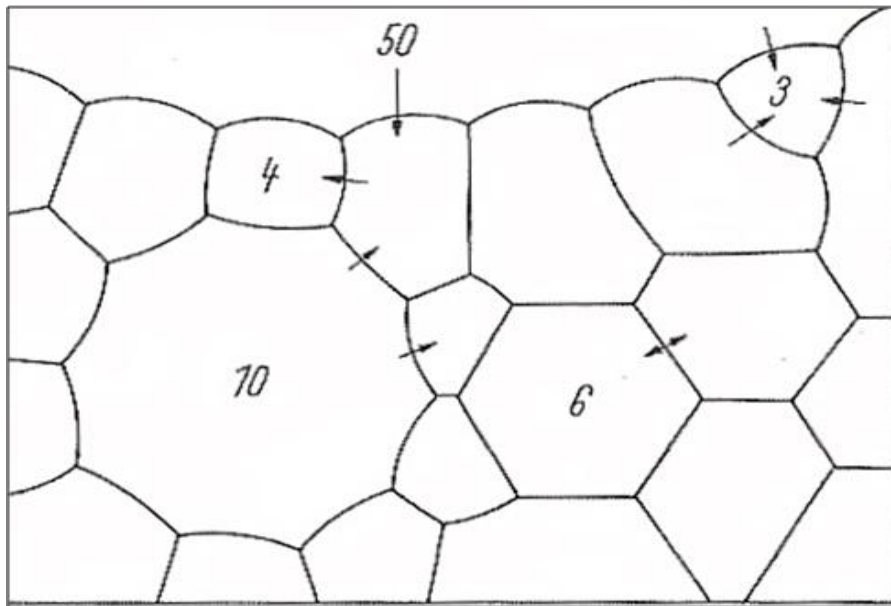


Abb. 2.13: Darstellung des Kornwachstumsverhaltens in Abhängigkeit der benachbarten Körner nach Coble et al. [Cob63].

Untersuchungen von Dillon et al. [Dil09] zeigten ebenfalls, dass anhand der Krümmung der benachbarten Korngrenzen ersichtlich ist, ob eine Korngrenze sich verlängert oder verkürzt. Korngrenzen, die sich verlängern, besitzen eine niedrige Korngrenzenergie, wohingegen verkürzende Korngrenzen eine hohe Korngrenzenergie aufweisen, was zu einer Reduzierung der freien Enthalpie führt.

2.3.2 Einfluss der Prozessparameter auf das Sinterverhalten von BSCF

Im Bezug auf die Bestimmung des Sinterverhaltens eines Werkstoffes ist zu berücksichtigen, dass die Mechanismen der Sinterung, die Diffusionsprozesse, von der chemischen Zusammensetzung, den Bindungskräften und somit vom Werkstoff abhängig sind. Die treibende Kraft ist jedoch abhängig vom Ausgangszustand des Systems (Korngrößenverteilung, Kornform und Packungsdichte). Die Untersuchungen von Zhou et al. [Zho93] ergaben, dass eine Reduzierung der Pulverkorngröße (Korngröße des Pulvers) von 1 μm auf 10 nm die Sintertemperatur von CeO_2 von $\sim 1600^\circ\text{C}$ auf 1150°C reduziert. Kanters et al. [Kan00] simulierten den Einfluss der Pulverkorngröße auf den Sinterverlauf. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Korngröße von der Aktivierungsenergie der Verdichtung beziehungsweise des Kornwachstums abhängt. Liegt die Aktivierungsenergie für den Verdichtungsprozess oberhalb derer für das Kornwachstum, so kommt es bei der Kombination von kleinen Korngrößen und relativ niedrigen Dichten zum Kornwachstum und somit zu geringeren Enddichten. Ein weiterer Einfluss auf das Sinterverhalten ist durch die Pulverkorngrößenverteilung der Ausgangspulver gegeben. Yeh et al. [Yeh90] zeigten, dass im Falle eines schlickergegossenen Al_2O_3 -Systems eine breitere Pulverkorngrößenverteilung bei gleichem mittlerem Korndurchmesser zu einer verstärkten Sinterung im Zwischenstadium führt. Dies wird zurückgeführt auf den höheren Anteil feinerer Partikel, was einhergeht mit einer Zunahme an Kontaktstellen und reduzierten Porengrößen. Überlagert wird die Pulverkorngrößenverteilung durch die jeweilige Kornform. Am Beispiel von nadelförmigen Fe_2O_3 -Körnern zeigten Yamaguchi et al. [Yam81], dass lediglich eine Ausrichtung der Partikel und somit eine angemessene Packungsdichte zu vertretbaren Enddichten in der Sinterung führten. Die Kornform und Korngrößenverteilung kann über die spezifische Oberfläche des Materials beschrieben werden. Die Untersuchungen von Lu et al. [Lu96] ergaben, dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Sinterung und somit die Verdichtung begünstigt. Zusätzlich zur spezifischen Oberfläche wurde die Packungsdichte untersucht. Es zeigte sich, dass mit höherer Anzahl an Kontaktstellen und kleinerer Porengröße die Sinterung schneller und homogener abläuft. Dies führt zu Gefügen mit homogener Struktur, bei minimalster Poren- und Kristallkorngröße.

Ähnlich grundlegende Erkenntnisse wurden für das System BSCF nicht gefunden. Ge et al. [Ge07, Ge08] untersuchten den Einfluss der A- und B-Kationendefizienz auf das Sinterverhalten von BSCF. Die Untersuchungen ergaben, dass die A-Kationendefizienz die Bildung von Kationenleerstellen auf der A-Seite verstärkt, wodurch die Diffusion der

A-Kationen erleichtert wird und somit bei gleicher Sintertemperatur höhere Enddichten erzielt werden können. Hingegen führt die B-Kationendefizienz mit steigender Anzahl zu einer Reduktion der Enddichte. Ge et al. erklärten dies durch die unterdrückte Beweglichkeit der A-Kationen. Die reduzierte A-Kationenbeweglichkeit wurde anhand von Langzeittests und Degradationsstudien bestimmt. Der Einfluss der Atmosphäre auf die Sinterung von BSCF wurde von Chang et al. [Cha08] untersucht. Unter Variation der Atmosphäre von 0-100 % O₂ bestimmten sie mittels Dilatometermessungen den Zeitpunkt des Sinterbeginns. Atmosphären mit <21 % O₂ führten zur vermehrten Bildung von O₂-Leerstellen, wodurch es zur Valenzänderung der B-Kationen von M³⁺ zu M²⁺ kam. Die Valenzänderung führte zudem zu einer Vergrößerung des Kationenradius und somit zu einer Verringerung der Beweglichkeit. Dies resultierte in einer Verschiebung des Beginns der Sinterung zu höheren Temperaturen. Als weiterer Effekt steigenden Sauerstoffgehaltes sei die Abnahme der Sauerstoffleerstellen zu nennen. Chang et al. zeigten, dass dies zu einer Erhöhung der Valenzstufe (M³⁺ zu M⁴⁺) und damit zu einer Reduzierung des Kationenradius führte. Resultierend stellt sich eine Verbesserung der Beweglichkeit und somit der Sintereigenschaften ein. Der Einfluss der Prozessparameter Pressdruck der Grünkörperherstellung, Sintertemperatur und Haltezeit auf die in der Sinterung entstehenden Gefüge wurde von verschiedenen Autoren untersucht [Mos07, Ala09a, Ala09b]. Es ergab sich, dass bei konstanter Sintertemperatur und mit steigendem Pressdruck, was mit einer steigender Gründichte einhergeht, höhere Enddichten erzielt wurden. Als Richtwert wird eine Sintertemperatur unterhalb von 1100°C angegeben, da es dort zum partiellen Aufschmelzen des Materials kommt. Haltezeiten oberhalb 9 Stunden zeigten keinen signifikanten Zuwachs der Dichte. Als optimale Prozessparameter wurden uniaxiale Pressdrücke von 200 - 250 MPa und Sinterbedingungen von 1100°C bei 9 Stunden Haltezeit postuliert. Die Charakterisierung der Sinterergebnisse erfolgte jedoch lediglich im Bezug auf die erzielte Enddichte. Poren- und Korngrößenuntersuchungen wurden nicht durchgeführt. Occhionero et al. [Occ84] fanden heraus, dass eine erhöhte Gründichte Kornwachstum im Endstadium der Sinterung verhindert. Als Ursache dieses Effektes wird die hohe Packungsdichte der Pulver und die damit verbundene geringere Wahrscheinlichkeit im Bezug auf Poren mit hohen Koordinationszahlen angeführt. Diese Untersuchungen zeigten den Einfluss der Prozessparameter der Formgebung und Sinterung auf das Endprodukt. Sie verdeutlichen jedoch auch die Notwendigkeit der detaillierten Charakterisierung des vollständigen keramischen Herstellungsprozesses

3. Probenherstellung

3.1 Rohstoffdaten

Als Rohstoff für die durchgeführten Untersuchungen wurde $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Firma Treibacher Industrie AG, Aldenhoven, Österreich, mit den Chargenbezeichnungen EA 60/07, HEC_15/A und HEC_16 verwendet. Das Pulver wurde über Feststoffsynthese [Sun08] aus BaCO_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 und CoO hergestellt. Die kalzierten Pulver wurden vom Hersteller in einer Luftstrahlmühle auf Endfeinheit zerkleinert. Die im Rahmen der Untersuchungen gemessenen und vom Hersteller angegebenen Rohstoffdaten sind in Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

Tab. 3.1: Rohstoffdaten der eingesetzten BSCF-Pulver laut Angaben des Herstellers (Treibacher Industrie AG) und gemessen am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau der RWTH Aachen (IWM).

Werkstoffdaten		$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-x}$		
		EA 60/07	HEC_15/A	HEC_16
Stöchiometrie, Treibacher		$\text{A}_1\text{B}_1\text{O}_3$	$\text{A}_1\text{B}_1\text{O}_3$	$\text{A}_1\text{B}_1\text{O}_3$
$d_{10} / d_{50} / d_{90}$ [μm], Treibacher		0,81 / 1,91 / 3,74	0,61 / 1,91 / 4,65	<2 mm
$d_{10} / d_{50} / d_{90}$ [μm], IWM (Statische Laserbeugung)		1,95 / 2,89 / 4,69	1,91 / 4,55 / 8,69	-
Spez. Oberfläche [m^2/g] Treibacher		2,02	1,85	-
Spez. Oberfläche [m^2/g] IWM (N_2 -BET-Messung)		-	1,78	-
Theoretische Dichte [g/cm^3] IWM (Helium-Pyknometrie)		-	5,55	-
Verunreinigung (Herstellerangabe)				
Al	[ppm]	130	35	-
Si		<10	210	125
Zr		2800	1400	1900
Ca		75	70	100

Die Korngrößenverteilungen der Pulver sind in Abbildung 3.1 dargestellt. HEC_15/A weist im Vergleich zu EA 60/07 einen höheren Anteil an groben Partikeln $>10 \mu\text{m}$ auf. Die Abweichung der seitens des Lieferanten angegebenen und intern gemessenen Pulvergrößenverteilungen wird im Fall der Charge EA 60/07 auf die unterschiedlichen Messgeräte Microtrac 9200 (Treibacher) und LA950 (RWTH Aachen) zurückgeführt. Im Bezug auf die Charge HEC_15/A wurde mit Hilfe von REM-Untersuchungen die Präsenz von Grobkorn $>10 \mu\text{m}$ nachgewiesen. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Sinterparameter, Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit ausschließlich mit EA 60/07 Pulver durchgeführt. Die Bestimmung der strukturabhängigen Eigenschaften erfolgte mit Pulver der Charge HEC_15/A. HEC_16 wurde als vorzerkleinertes Pulver bezogen und für die Bestimmung des Einflusses der Korngröße auf die Sinterung im Rahmen der Arbeit auf unterschiedliche Endfeinheiten zerkleinert (siehe Kapitel 3.5). Die Chargen EA 60/07 und HEC 15/A unterscheiden sich im Bezug auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung des BSCF. Die Charge EA 60/07 besitzt auf der Seite der B-Kationen nicht das Verhältnis $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ sondern $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$. Die Pulver wurden, mit Ausnahme der groben Charge HEC_16, keiner Nachbehandlung unterzogen.

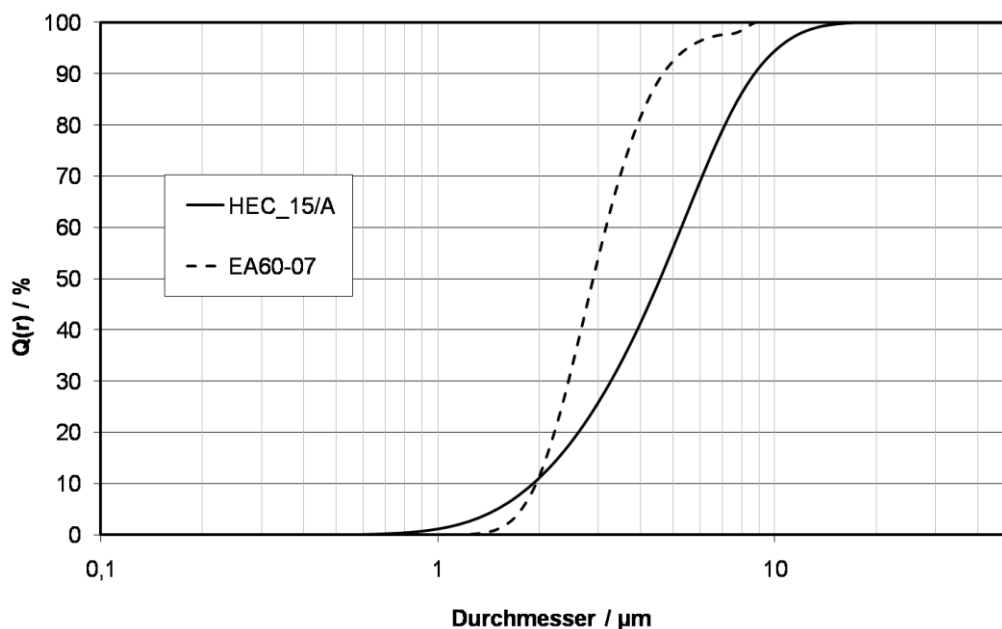


Abb. 3.1: Pulverkorngrößenverteilung der Ausgangspulver HEC_15/A und EA60-07, gemessen mittels statischer Laserbeugung am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau der RWTH Aachen.

3.2 Isostatisches Pressen

Die Probenherstellung erfolgte ausschließlich durch isostatisches Pressen im Nassmatrizenverfahren. Dabei wird das keramische Pulver in eine elastische Formhülle gefüllt, wasserdicht verschlossen und in den mit inkompressiblem Druckmedium bestehend aus Wasser mit Rostschutzmittel gefüllten Druckbehälter gegeben. Über eine Hydraulikpumpe wird die Flüssigkeit mit Druck beaufschlagt (Abb. 3.2).

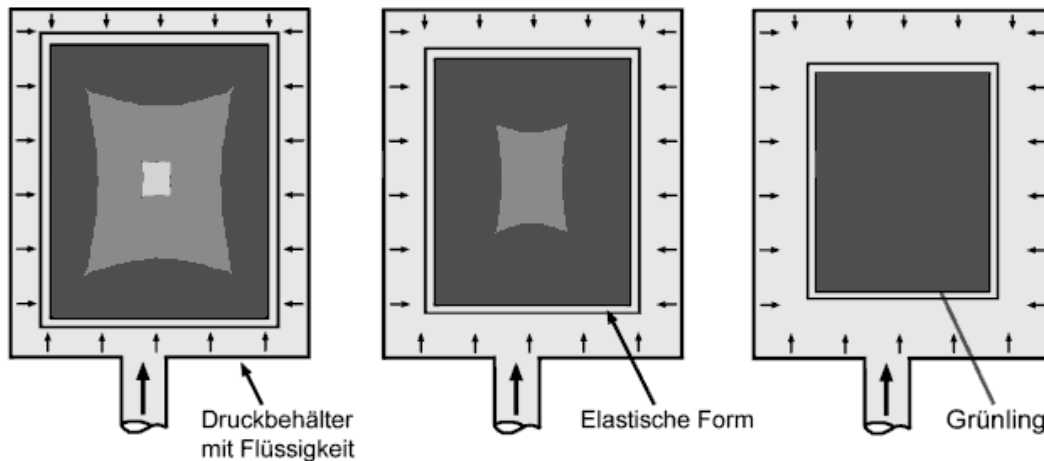


Abb. 3.2: Prinzipskizze des isostatischen Pressens im Nassmatrizenverfahren, abgestufte Grautöne kennzeichnen den Dichteverlauf bis hin zur homogenen Gründichte [Bre03].

Der Druck wird durch das Druckmedium isostatisch auf die elastische Formhülle und somit auf das lose Pulverhaufwerk ausgeübt. Der Druckanstieg erfolgt bei konstanten Raten bis zu einem einstellbaren Maximaldruck und führt zu einer gleichmäßigen Verdichtung und folglich Verfestigung des Grünlings. Als Grünling wird das nur durch adhäsive Kräfte beziehungsweise bei der Verwendung von organischem Bindemittel durch selbiges gehaltene konturtreue Pulverbauteil bezeichnet. Die zwischen den Pulverteilchen befindliche Luft muss während des Verdichtungsprozesses aus dem Bauteil entfernt werden. Bei zu schnellen Druckanstiegen kann die Luft nicht aus den Zwischenräumen entweichen und wird komprimiert. Beim Druckabbau entspannt sich die Luft und dehnt sich in der vorliegenden Porosität aus, beziehungsweise entweicht durch die Porosität an die Bauteiloberfläche. Ein zu schneller Druckabbau führt dazu, dass die expandierende Luft nicht schnell genug aus dem Grünling entweichen kann und es zum Druckanstieg im Bauteil und bei Überschreiten der Grünfestigkeit zum Bruch kommt. Als weiterer kritischer Punkt beim Druckabbau wird das Ablösen der elastischen Formhülle vom Grünling angesehen. Durch die Verdichtung reduzieren sich die Abmessungen

gen des Pulverbauteils um den Betrag der sogenannten Pressschwindung. Beim Druckabbau geht die Formhülle in seine Ausgangsform zurück, während sich der Grünling nur in geringem Maße zurückdehnt. Dies führt zwangsläufig zum Ablösen der Formhülle vom Bauteil. Wird das Stadium des Ablösens zu schnell durchlaufen, kann es passieren, dass bedingt durch Adhäsionskräfte Teile aus dem Grünling herausgerissen werden. Dem Druckabbau ist somit eine besondere Beachtung zuzuwenden. Isostatisch gepresste Bauteile weisen auf Grund ihrer gleichmäßigen Druckbeaufschlagung im Vergleich zu anderen industriell genutzten Formgebungsverfahren nur geringe Dichtegradienten bei gleichzeitig hohen Gründichten auf. Als Rohlingsgeometrie wurden für die Untersuchungen der Sintereigenschaften Rundstäbe mit einem Außendurchmesser von 10 mm und für die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung mit einem Außendurchmesser von 30 mm hergestellt. Die Isostatpresse der Firma Dunze Hochdrucktechnik mit einem Druckbehälter von Durchmesser 160 mm und einer Höhe von 400 mm und einem Maximaldruck von 250 MPa (vom Anwender gedrosselt, werksseitig 400 MPa) wurde zur Probenherstellung verwendet. Die Druckaufbau- und Abbaugeschwindigkeiten aller Versuche sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.2: Druckzyklus des isostatischen Pressens.

Segment	Startwert [MPa]	Endwert [MPa]	Rate [MPa/s]
Druckaufbau 1	0,1	60	3
Druckaufbau 2	60	max.*	5
Maximaldruck	Haltezeit 60 s		0
Druckabbau 1	max.	60	3
Druckabbau 2	60	30	2
Druckabbau 3	30	0,1	0,5

*einstellbarer Maximaldruck bis 400MPa

Es sei erwähnt, dass dieses Verfahren hauptsächlich nur zur Herstellung von Rohlingen angewandt wird, dessen Endkontur durch spanende Bearbeitung erzeugt werden. Für die Herstellung endkonturnaher Bauteile wird das isostatische Pressen im Trockenmatrizenverfahren eingesetzt. Eine Beschreibung des Trockenmatrizenverfahrens ist in [Mic06] gegeben.

3.3 Grünbearbeitung

Als Grünbearbeitung wird die spanende Formgebung der Grünlinge bezeichnet. Als Bearbeitungstechnologien können alle gängigen Verfahren der Metallbearbeitung, wie zum Beispiel Fräsen, Drehen, Bohren, Sägen etc. eingesetzt werden. Die Grünbearbeitung dient dazu, möglichst endkonturnahe Geometrien zu erzeugen. Grünlinge können auf Grund ihrer rein adhäsiven Bindungskräfte und daraus resultierenden geringen Festigkeiten mit konventionellen HSS- und Hartmetallwerkzeugen bearbeitet werden. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die Verwendung von wässrigen Kühlmitteln nicht geeignet ist, da diese die Partikeloberfläche benetzen und zum Aufheben der Bindungskräfte führen. Durch die vorgeschaltete Grünbearbeitung können die hohen Kosten der Hartbearbeitung, welche die Bearbeitung gesinterter Bauteile bezeichnet, reduziert werden. Die Hartbearbeitung kann im Vergleich zur Grünbearbeitung nur noch mit Diamantwerkzeugen in Schleif-, Hohn-, Polier- und Läppprozessen durchgeführt werden. Die für die jeweiligen Untersuchungen benötigten Scheiben des BSCF-Materials sind mit Hilfe eines Diamanttrennblattes auf einer Labordrehmaschine (Rotwerk EDM 300 DS) aus den isostatisch gepressten Rundstäben abgetrennt worden.

3.4 Sinterung

Die Sinterung aller Proben wurde in einem widerstandsbeheizten Ofen (DentaStar M2, der Firma Thermostar, Aachen) in Luftatmosphäre durchgeführt. Über sechs Heizelemente wird entsprechend der hexagonalen Struktur des Ofens ein homogenes Aufheizen beziehungsweise gleichmäßiges Temperaturfeld gewährleistet. Durch die ausschließliche Verwendung eines Aggregates werden Fehlinterpretationen durch Abweichungen unterschiedlicher Öfen ausgeschlossen. Zur Variation der Gefüge wurden entsprechende Sinterkurven eingestellt, die in den einzelnen Kapiteln dargestellt werden.

3.5 Probenpräparation

Die Analyse der erzeugten Gefüge erfolgte nach den in Kapitel 4.1 beschriebenen Analysemethoden. Die Bildanalyse erfordert polierte Oberflächenqualitäten, um Fehlinterpretationen durch Oberflächenstrukturen auszuschließen. Die Korn- und Porenstrukturen gesinterter Bauteile unterscheiden sich zwischen Probenoberfläche und Querschnitt. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Querschliffe der Proben erzeugt. Hierzu wurden die Proben parallel zur Probenachse getrennt und anschließend in Epoxidharz eingebettet. Die Proben wurden anschließend mit 600er, 1000er und 2500er Siliziumcarbid-Schleifpapier geschliffen und einer Feinpolitur mit 3 μm und 1 μm Diamantsuspension unterzogen. Die Politur wurde solange fortgesetzt, bis eine kratzerfreie Probenoberfläche vorlag. Im polierten Zustand wurde die Analyse der Porosität durchgeführt. Porenanzahl, Porenanteil und Porengrößenverteilungen wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Auf Grund der vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit war keine zwingende Besputterung der Proben mit einer Kohlenstoff- oder Platinschicht notwendig. Zur Verbesserung der Bildqualität wurden die Proben dennoch mit Kohlenstoff besputtert. Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung durchliefen die Proben einen thermischen Ätzprozess. Die Ätztemperatur lag jeweils 15K unterhalb der entsprechenden Sintertemperatur bei einer Haltezeit von 30 Minuten. Ein Nachsintern der Gefüge im Ätzprozess wurde nicht festgestellt, lediglich der gewünschte Effekt der Kantenabrundung an Korngrenzen und Poren. Im Anschluss an das thermische Ätzen erfolgte die Bestimmung der Korngrößenverteilung. Die jeweiligen Untersuchungsmethoden sind unter Kapitel 4.1 Analysemethoden beschrieben.

4. Untersuchungen zur Sinterkinetik von BSCF

Als wesentlicher Bestandteil des keramischen Herstellungsprozesses wird die Sinterung angesehen. Die Sinterung als solches wird von zahlreichen veränderliche Größen, sowohl des Bauteils (z.B. Pulvergröße, Gründichte etc.) als auch des Sinterprozesses (z.B. Sintertemperatur, Aufheizgeschwindigkeit, Haltezeit etc.), beeinflusst. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der unterschiedlichen Parameter auf die Sinterung und somit auf die Gefügeausbildung des BSCF beschrieben. Im Hinblick auf das Ziel der minimalen Porosität bei minimaler Korngröße werden die jeweiligen Größen angepasst.

4.1 Analysemethoden

Im Folgenden werden die für die Bestimmung der Sintereigenschaften angewandten Analysemethoden beschrieben. Die Ergebnisse werden in den entsprechenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

4.1.1 Quecksilberdruckporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wird basierend auf der physikalischen Interaktion von Flüssigkeiten in Kapillaren die offene Porosität und Porengrößenverteilung von Körper gemessen. Quecksilber zeigt im Bezug auf zahlreiche Festkörper ein schlechtes Benetzungsverhalten. Eine Infiltration mit Quecksilber in die offene Porosität muss somit durch aufbringen eines äußeren Drucks erzwungen werden. Beschrieben durch die Washburn-Gleichung [Was21]

$$P = \frac{-2\gamma \cdot \cos\theta}{r_p}, \quad (4.1)$$

ist der Druck P abhängig von der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit, dem Benetzungswinkel θ und dem Porenradius r_p . In Abhängigkeit des Druckes wird das Intrusionsvolumen gemessen und nach Gleichung 4.1 die entsprechende Porengröße errechnet. Die Gleichung setzt ideal runde Poren voraus, wodurch die tatsächlich vorliegenden Porenquerschnitte im Verhältnis zur errechneten Porengröße größer sind. Über die Gesamtmenge an Quecksilber, das in die Porenstruktur hineingepresst wurde, wird das Gesamtvolumen an offenen Poren ermittelt und die Porosität beziehungsweise Gründichte bestimmt. Die Porengrößenverteilung wird durch Auftragung des Intrusionsvolumens über den Pressdruck beziehungsweise Porenradius ermittelt [Mic10]. Die Mes-

sungen wurden am Gerät Auto Pore IV 9500Serie (Micromeritics GmbH, Aachen) durchgeführt.

4.1.2 Dilatometrie

Die Dilatometrie bestimmt die in Abhängigkeit der Temperatur auftretende Längenänderungen von Werkstoffen, beispielsweise hervorgerufen durch thermische Dehnung. Hierzu wird eine stabförmige Probe über einen Druckstab (Taster) im Probenhalter fixiert (Abb. 4.1). Die Probe inklusive Probenhalter befindet sich in einem Ofen, welcher über das an der Probe befindliche Thermoelement geregelt wird. Während der Dilatometermessung durchläuft die Probe ein zuvor festgelegtes Temperaturprogramm. Bei Temperaturerhöhung kommt es auf Grund von zunehmender Schwingung der Ionen zum Dehnen des Kristallgitters und somit zur Volumenänderung des Bauteils. Die Dehnungsänderung in Längsachse der Probe wird über den Taster, welcher über eine konstante Anpresskraft von 25 cN die Probe belastet, auf den außerhalb des Ofens liegenden Messumwandler übertragen. Die thermische Ausdehnung des Probenhalters und des Tasters wird mit Hilfe einer Eichkurve, bei der ein Standard mit bekannter thermischer Dehnung gemessen wird, von der gemessenen Dehnung subtrahiert, so dass nur die Längenänderung der Probe erfasst wird.

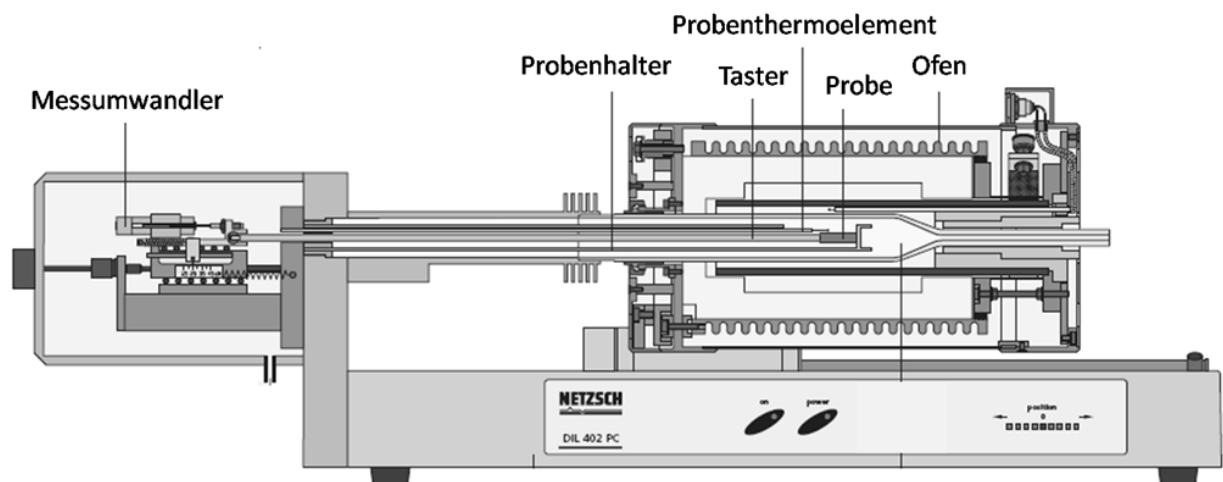


Abb. 4.1: Messaufbau des mechanischen Dilatometers DIL 402, Firma Netzsch (modifiziert aus [Net09]).

Anhand der gemessenen Dehnung Δl kann in Abhängigkeit der Temperatur T_1 der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient α berechnet werden, wobei l_0 und T_0 die Ausgangslänge und Referenztemperatur beschreiben.

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot (T_1 - T_0)} \quad (4.2)$$

Das Dilatometer diene neben der Bestimmung des temperaturabhängigen Dehnungsverhaltens auch zur Bestimmung der Sintereigenschaften. Während der Sinterung kommt es auf Grund der Schwindung zur Änderung der Abmessungen des zu sinternen Bauteils. Im Dilatometer kann die Schwindung in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden und eine Aussage über Schwindungsbeginn, Schwindungsraten und Schwindungsende getroffen werden. Die Untersuchungen zum Schwindungsverhalten der unterschiedlichen Proben wurden an einem Dilatometer DIL 402 C der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, durchgeführt.

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen bis zur Nanometerskala herangezogen. Die REM-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem REM JSM 6400 der Firma JEOL Ltd., Tokyo, Japan, durchgeführt. Im Rasterelektronenmikroskop (Abb. 4.2) werden die Elektronen aus dem Beleuchtungssystem (Elektronenquelle) emittiert. Hierzu werden stark erhitzte Kathoden verwendet, die im Allgemeinen aus einem Wolfram- oder Lanthanhexaboridfaden bestehen. Die Kathode extrahiert die Elektronen, welche anschließend mittels eines Wehnelt-Steuerzylinders fokussiert und mit der gegenüberliegenden Anode durch eine Spannung von 10 kV bis 50 kV beschleunigt werden [Sal07]. Das folgende Linsensystem, bestehend aus Kondensator und Endlinse, fokussiert den Elektronenstrahl auf einen Durchmesser von 1 nm bis 20 nm [Ban04]. Als Linsen werden hier elektromagnetische Felder genutzt, die ähnlich einer optischen Linse bei der Lichtmikroskopie, den Strahlengang steuern können. Ebenfalls mit Hilfe von Magnetfeldern wird der Strahl über die Probe geführt und somit eine rasterförmige Bewegung des Strahls über die Probenoberfläche erreicht. Die Probenkammer wird evakuiert, um Wechselwirkungen der Strahlung mit Luftmolekülen zu vermeiden [Hei03]. Die über den Detektor aufgenommenen Probeninformationen werden über die elektronische Signalverarbeitung an die Bildröhre weitergegeben. Der simultan zur Probenabrasterung ablaufende Aufbau des Bildes erfolgt über den Rastergenerator.

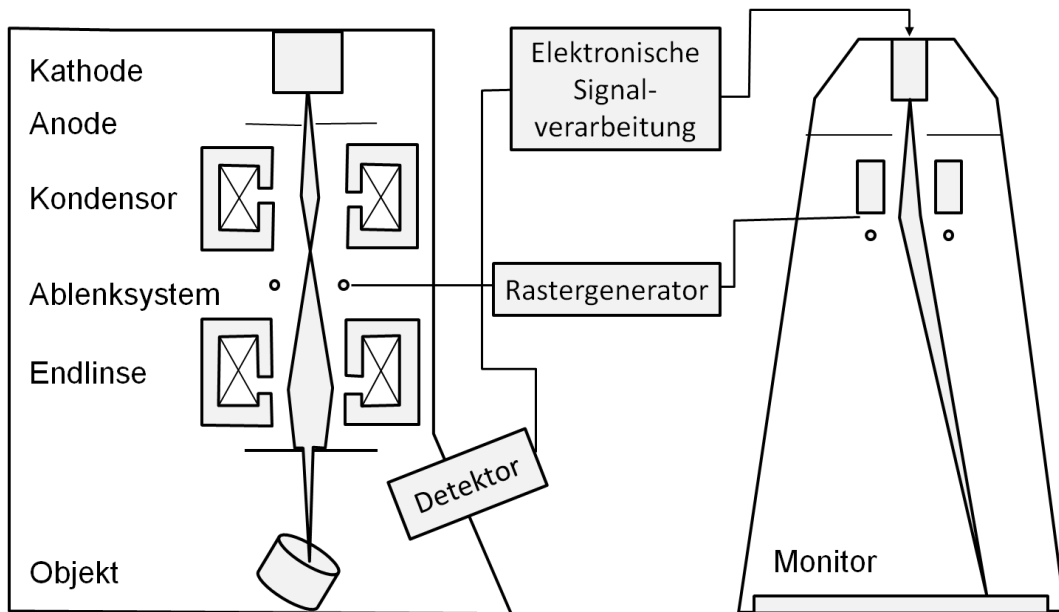


Abb. 4.2: Prinzipskizze des Aufbaus und der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (abgeleitet aus [Hei03]).

Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt auf, sind drei Effekte zu beobachten. Die auftreffenden Elektronen werden reflektiert (Rückstreuetelektronen), aus dem Material werden Elektronen gelöst (Sekundärelektronen) und Röntgenstrahlung beziehungsweise Augerelektronen werden in Abhängigkeit der Ordnungszahl emittiert (Abb. 4.3).

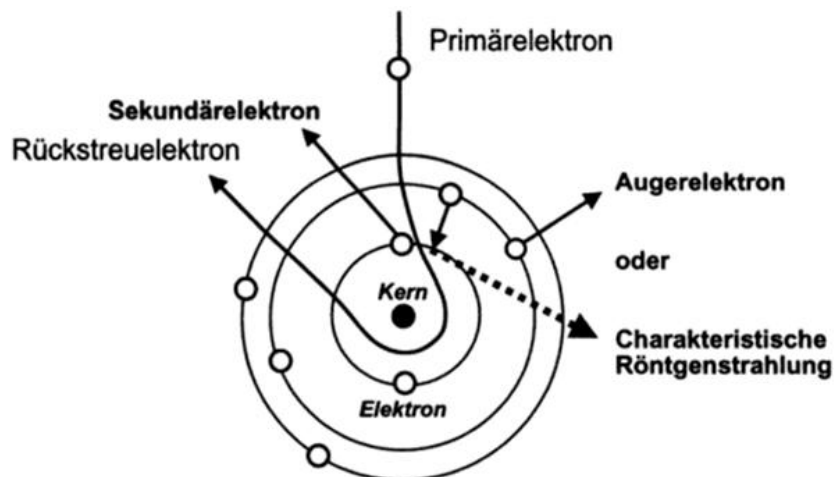


Abb. 4.3 Entstehung von Rückstreu-, Sekundärelektronen und elementabhängiger charakteristischer Röntgenstrahlung [Hei03].

Die Röntgenstrahlung entsteht, wenn durch den Elektronenstrahl ein kernnahes Elektron aus seiner Schale gelöst und durch ein Elektron aus den äußeren Schalen ersetzt

wird. Mit Hilfe dieser elementcharakteristischen Quanten ist eine genauere Beschreibung der Probenzusammensetzung möglich. Da die Probenzusammensetzung im Rahmen dieser Arbeit bekannt ist, sei diese Methode, die zudem nur aus einem Nebeneffekt der REM resultiert, lediglich am Rande erwähnt.

Von größerem Interesse sind die Rückstreu- und Sekundärelektronen. Während Rückstreuerelektronen nach [Hei03] aus einer Tiefe von bis zu 100 nm reflektiert werden, werden Sekundärelektronen aus Schichten von 10 nm unterhalb der Probenoberfläche emittiert.

Die Darstellung des Bildes geschieht mit einer Bildröhre. Bei der Detektion von Sekundärelektronen wird ein Elektronenkollektor eingesetzt, der proportional zur Signalintensität die Helligkeit der Abbildung steuert. So wird jedem Punkt der Objektoberfläche eindeutig ein Punkt auf dem Bildschirm zugeordnet. In dem aus einzelnen Punkten zusammengesetzten Bild erscheinen dem Detektor zugeneigte Flächen hell und abgeneigte Flächen dunkel. Man erhält plastisch wirkende Bilder, die Aussagen über die Topographie erlauben. Bei Rückstreuerelektronen ist die Intensität des Signals vor allem von der Ordnungszahl des Elementes abhängig. Elemente hoher Ordnungszahl erscheinen heller, da ihre Rückstreuung stärker ist als bei Elementen niedrigerer Ordnungszahl, die entsprechend dunkler erscheinen. Es entsteht ein Kontrastbild, welches Aussagen über die Verteilung verschiedener Materialien in der Probe erlaubt [Hei03].

4.1.4 Electron Backscattering Diffraction

Die Elektronen Backscattering Diffraction (EBSD) wird zur Analyse von Kristallsystemen herangezogen [Düb06]. Sie bedient sich des Phänomens der Elektronenbeugung an planparallelen Gitterebenen. Über die EBSD werden Informationen über Gitterparameter und Kristallorientierungen gewonnen.

Bei der EBSD wird die Probe unter einem definierten Winkel, in der Regel sind dies 20° , zum Elektronenstrahl ausgerichtet. Mit Hilfe dieser Ausrichtung ist es möglich, rückgestreute Elektronen, die in dem Gitter der Probe gebeugt werden, auf einem Detektor aufzunehmen. Der Detektor (CCD Kamera) ist in einem Winkel von 90° zum Elektronenstrahl angeordnet (Abb. 4.4).

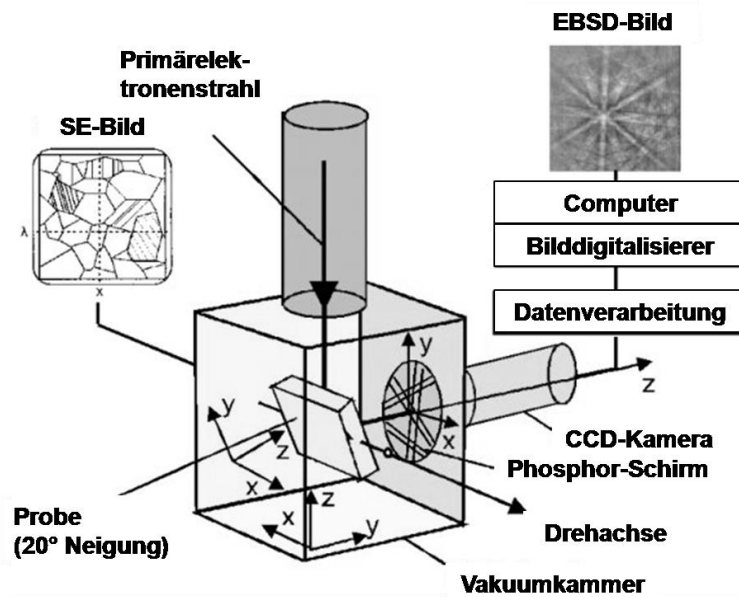


Abb. 4.4: Messaufbau der EBSD Messung im REM (modifiziert aus [Sch00]).

Der Elektronenstrahl trifft auf einen Kristall, der aus parallelen Netzebenen besteht. Von diesen ausgehend werden die Elektronen mit einem Winkel von $90^\circ - \theta_B$ (Abb.4.5) zur Netzebenennormale elastisch rückgestreut. Abbildung 4.5 zeigt die so genannte Bragg-Reflexion. Demnach werden die Elektronenstrahlen an den Atomen der Gitterebenen reflektiert und interferieren konstruktiv mit Strahlen anderer Ebenen. Das Interferenzmuster ist dabei abhängig von der Wellenlänge λ der Elektronen und dem Abstand d_{klm} der Netzebenen. Bei einem Einfallswinkel der dem Bragg-Winkel θ_B entspricht, ist die Bragg-Bedingung (4.3) erfüllt und der Wegunterschied zwischen den interferierenden rückgestreuten Elektronen ist ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ [Ash07].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{klm} \cdot \sin \theta_B \quad (4.3)$$

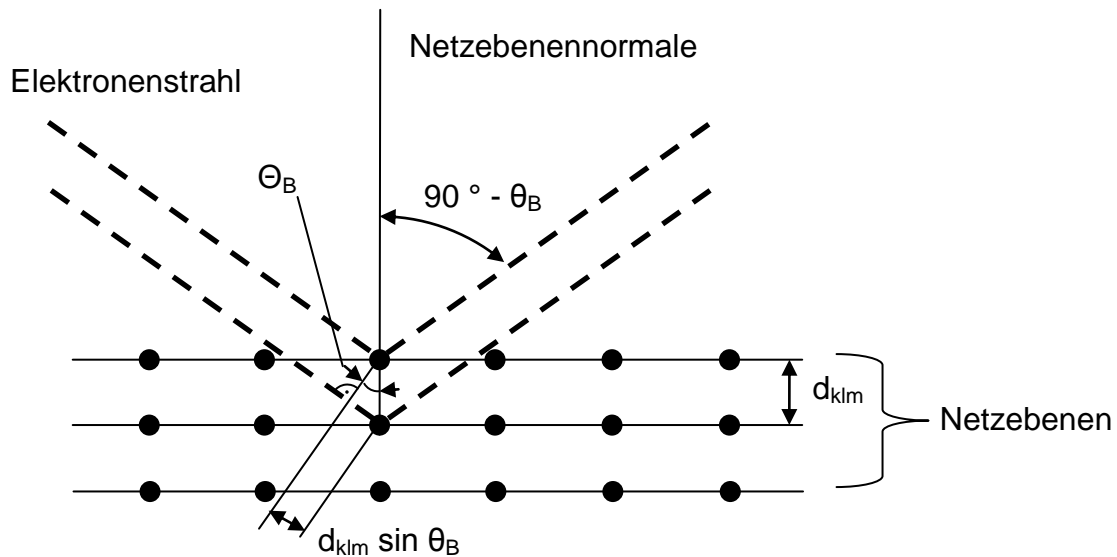


Abb. 4.5: Prinzip der Bragg'schen Beugung der Elektronen an den Gitterebenen der Kristalle.

Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, kommt es zu der oben angesprochenen konstruktiven Interferenz. Auf dem Leuchtschirm des Detektors entsteht so ein Interferenzbild, das als Kikuchi-Muster bezeichnet wird. Dieses Kikuchi-Muster (Abb. 4.6) beschreibt die geometrische Ausrichtung der Kristallebenen. Die Probe wird abgerastert und da die Geometrie der Beugungs- bzw. Interferenzfigur stark von dem Einfallswinkel und somit von der Orientierung des Kristalls abhängt, ist es möglich unterschiedliche Kristallorientierungen zu ermitteln.

Dazu wird jedes während der Abrasterung aufgenommene Kikuchi-Muster mit einem Standardmuster verglichen. Dieses Standardmuster entspricht dem Kikuchi-Muster, das entsteht, wenn der Elektronenstrahl mit einem idealen Winkel von 20° auf die Netzebenen des Kristalls trifft. Mit Hilfe eines Analyseprogrammes wird so die Orientierung jedes einzelnen Kristalls beziehungsweise Korns exakt bestimmt [Haw06] und ein entsprechend der ermittelten Muster errechnetes Gefüge graphisch erzeugt. Dieses kann anschließend bildanalytisch im Bezug auf Korngrößenverteilung ausgewertet werden [Rof09].

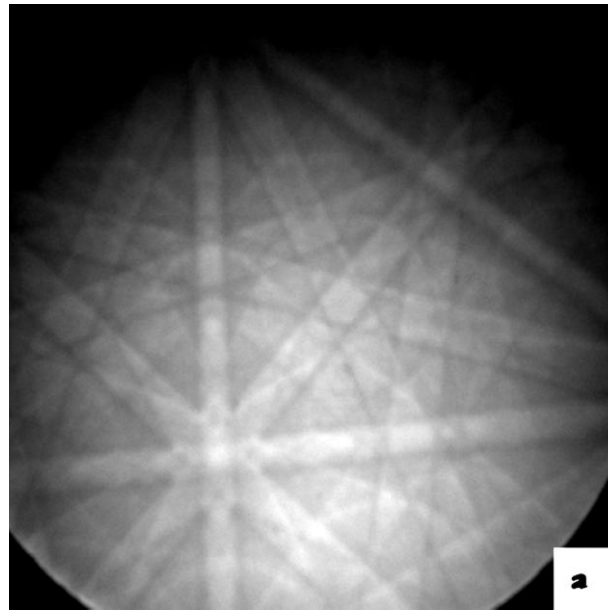


Abb. 4.6: Kikuchi-Muster von γ -Fe nach Düber et al. [Düb06].

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durchgeführt. Die EBSD-Analyseeinheit ist eine Teilkomponente des Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM7000F (JEOL, Eching, Deutschland).

4.1.5 Auswerteverfahren Bildanalyse (Porosität, Porengröße, Korngröße)

Um Informationen über das Gefüge der gesinterten Proben zu erhalten, wurden die unterschiedlichen Proben nach Präparation und Schliff sowohl unter dem Rasterelektronen- als auch unter dem Lichtmikroskop betrachtet und ausgewertet.

Zur Analyse der Poren wurden mittels REM (Vergrößerung in Abhängigkeit der Porengröße und Anzahl) jeweils fünf Rückstreuerelektronen-Bilder an frei gewählten Stellen des präparierten Probenquerschnittes aufgenommen. Durch die Auswertung der Rückstreuerelektronen werden Kanteneffekte unterdrückt und die Porosität als schwarze Bereiche kenntlich gemacht (Abb. 4.7).

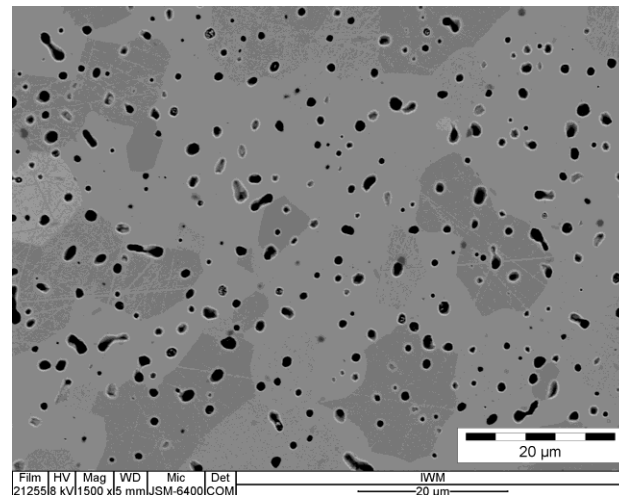


Abb. 4.7: Rückstreuелеktronenbild für Porenanalyse einer bei 1100°C gesinterten BSCF-Probe, schwarze Bereiche kennzeichnen Poren.

Mit Hilfe eines Computerprogramms *analySIS*[®] (Olympus) wurden die Bilder anschließend ausgewertet. Die Software führte Anhand definierter Schwellenwerte eine Binarisierung des Bildes durch. Nach der Prozessierung wurden die Poren weiß und das Grundmaterial schwarz dargestellt (Abb. 4.8).

Das binarisierte Bild kann zur Bestimmung der Gesamtporosität und zur Analyse der Porengrößenverteilung herangezogen werden. Zur Bestimmung der Gesamtporosität wird die Fläche der Poren ermittelt und auf die Gesamtfläche des ausgewählten Bereiches bezogen. Der Abgleich mit gängigen Verfahren der Dichtemessung (Archimedes-Prinzip, He-Pyknometer) ergab eine ausreichende Übereinstimmung (Tab. 4.0).

Tab. 4.0: Genauigkeitsabgleich der Porositätsmessung mittels Bildanalyse.

Proben *Siehe Kapitel 5	He-Pyknometer [%]	Archimedes-Prinzip ($\rho_{th.5,65 \text{ g/cm}^3}$) [%]	Bildanalyse [%]
MP1*	3,7	n.m.**	4,1
MP2*	2,9	n.m.**	3,6
MP3*	3,0	n.m.**	3,6
MP4*	2,7	3,0	2,7
MP5*	3,4	3,6	4,5
MP6*	9,2	9,2	9,8
MP7*	7,1	7,4	7,8
MP8*	3,9	4,1	4,0

**Nicht messbar. Zu geringes Probenvolumen, zu hohe Messunsicherheit.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildanalyse meist höhere Porositätswerte ergibt, die Gesamtunterschiede sind jedoch nicht größer als 1 Prozentpunkt. Die Schwierigkeit der Anwendung der klassischen Methoden (Archimedes-Prinzip, He-Pyknometer) liegt darin, dass die Reindichte des Materials bekannt sein muss. Im Falle des BSCF hängt diese jedoch von der Sauerstoffleerstellenkonzentration ab, welche von den Sinterbedingungen bestimmt wird und somit für jede Probe neu zu ermitteln ist. Aus diesem Grund wurden alle Porositätsmessungen der Proben im gesinterten Zustand mittels Bildanalyse durchgeführt. Dies gilt für alle Angaben in den Abbildungen und Tabellen.

Für die Analyse der Porengrößenverteilung wurden die Details der Porendetektion definiert:

1. Mindestgröße, ab der ein Partikel als Pore erkannt wird. Dieser Wert hängt immer vom jeweiligen Bild ab und wurde bei dieser Auswertung mit zehn Pixeln angegeben.
2. Verfahren mit Randpartikeln (Partikel, die vom Rahmen geschnitten werden). Hier wurde die Option „abschneiden“ gewählt, das heißt der Rahmen bildet die Begrenzung des Partikels.
3. Konnektivität der Partikel. Hier gilt, dass zwei Pixel zu einem Partikel gehören, wenn sie sich über eine der vier Seitenkanten oder eine der Diagonalen berühren. Löcher innerhalb von Partikeln werden gefüllt.

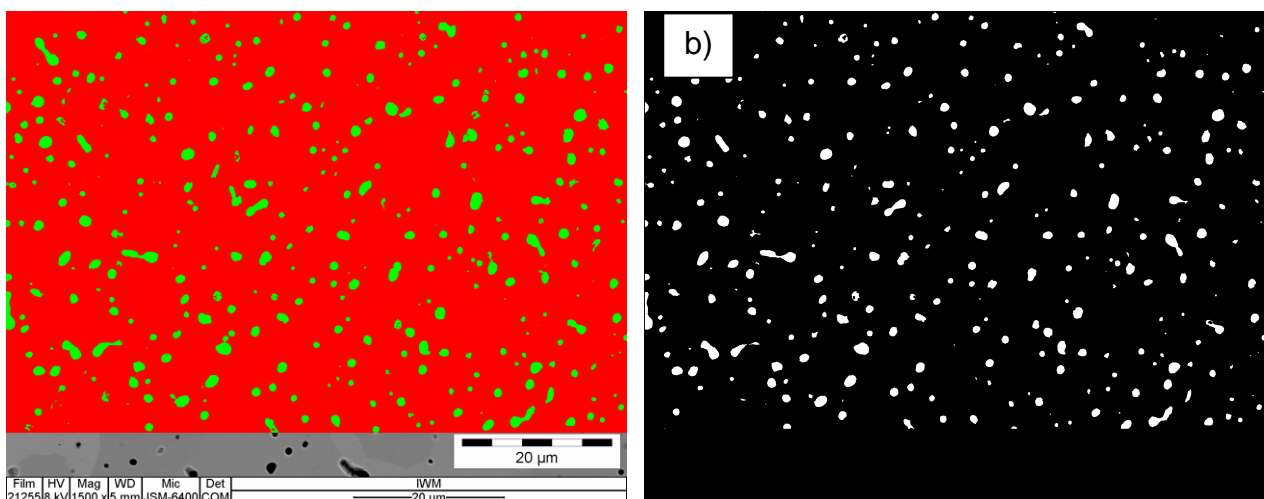


Abb. 4.8: Mittels *analySIS*[®] ausgewertetes Gefügebild, a) Schwellwertanalyse b) binarisiertes Bild.

Außerdem musste festgelegt werden, welche Werte das Programm dem Bild entnehmen und ausgeben soll. Für alle Versuche wurde der sogenannte „Durchmesser Mittel“

gewählt, der das arithmetische Mittel aller Durchmesser eines Partikels (für die Winkel 0° bis 179° in 1° -Schritten) darstellt. Jeder Partikel erhält außerdem eine Nummer und wird einer Klasse zugeordnet. Die Klassifizierung wurde auch vom Benutzer definiert und für die jeweiligen Untersuchungen entsprechend der vorliegenden Gefüge ausgewählt.

Nach der Definition der Auswerteparameter wurde die Analyse durchgeführt. Das Programm gibt ein Bild aus, in dem jede Pore entsprechend ihrer Klassenzugehörigkeit in verschiedenen Farben eingefärbt wird (Abb. 4.9). Fälschlicherweise detektierte Partikel, die keine Poren sind, wurden vor der eigentlichen Auswertung gelöscht.

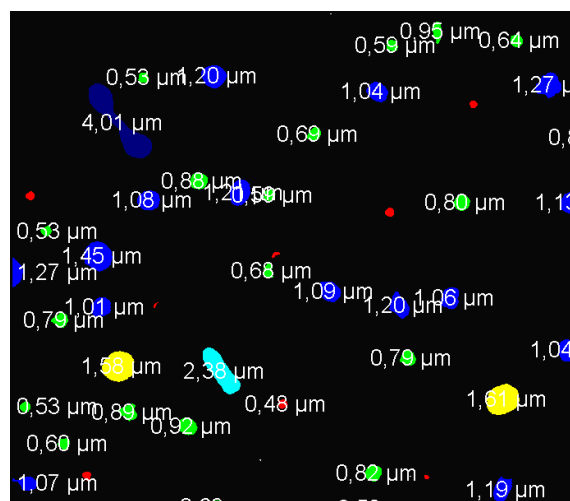


Abb. 4.9: Ausschnitt einer mittels *analySIS*[®] bestimmte Porendurchmesser-Klassierung einer bei 1100°C gesinterten BSCF-Probe, unterschiedliche Farben kennzeichnen Klassenzugehörigkeit der Poren.

Die an jeweils 5 Messpunkten ermittelten Porengrößenverteilungen werden in einer Datei zusammengefasst und können anschließend nach üblichen Verfahren der Häufigkeitsverteilungsanalyse ausgewertet werden.

Da die Korngrenzen in den REM-Aufnahmen nur schwer zu erkennen waren, wurden für die Untersuchung der Korngröße die präparierten Proben thermisch geätzt und lichtmikroskopisch (Auflichtmikroskop Axioskop, Carl Zeiss, Göttingen, Deutschland) untersucht. Hierbei wurden drei Bilder je Probe aufgenommen und ebenfalls mit *analySIS*[®] ausgewertet.

Das Vorgehen ist dabei sehr ähnlich dem Verfahren der Porengrößenbestimmung. Im Gegensatz zu den Poren erkennt das Programm die Korngrenzen jedoch nicht automa-

tisch, da der Kontrast zu gering ist. Aus diesem Grund müssen vor der Detektion alle Korngrenzen per Hand schwarz nachgezogen werden. Erst dann können die Schwellenwerte gesetzt und das Bild binarisiert werden. Das Korn erscheint weiß, die Korngrenze schwarz. Die Poren sind im Bild noch deutlich zu erkennen, haben aber keinen Einfluss auf das Messergebnis. Auch hier wird ein Rahmen gesetzt, der die zu analysierende Fläche einschränkt.

Die Korndetektion unterscheidet sich dadurch von der Porendetektion, dass die Mindestgröße heraufgesetzt wird, so dass vor allem Poren nicht als Körner erfasst werden. Für die Randpartikel, die Konnektivität und die Löcher gilt das oben Gesagte. Auch hier wurde „Durchmesser Mittel“ als der zu erfassende Wert gewählt.

Ebenso wie die Poren erscheinen auch die Körner in der jeweiligen klassenspezifischen Farbe (Abb. 4.10). Die Auswertung erfolgte nach identischem Prinzip.

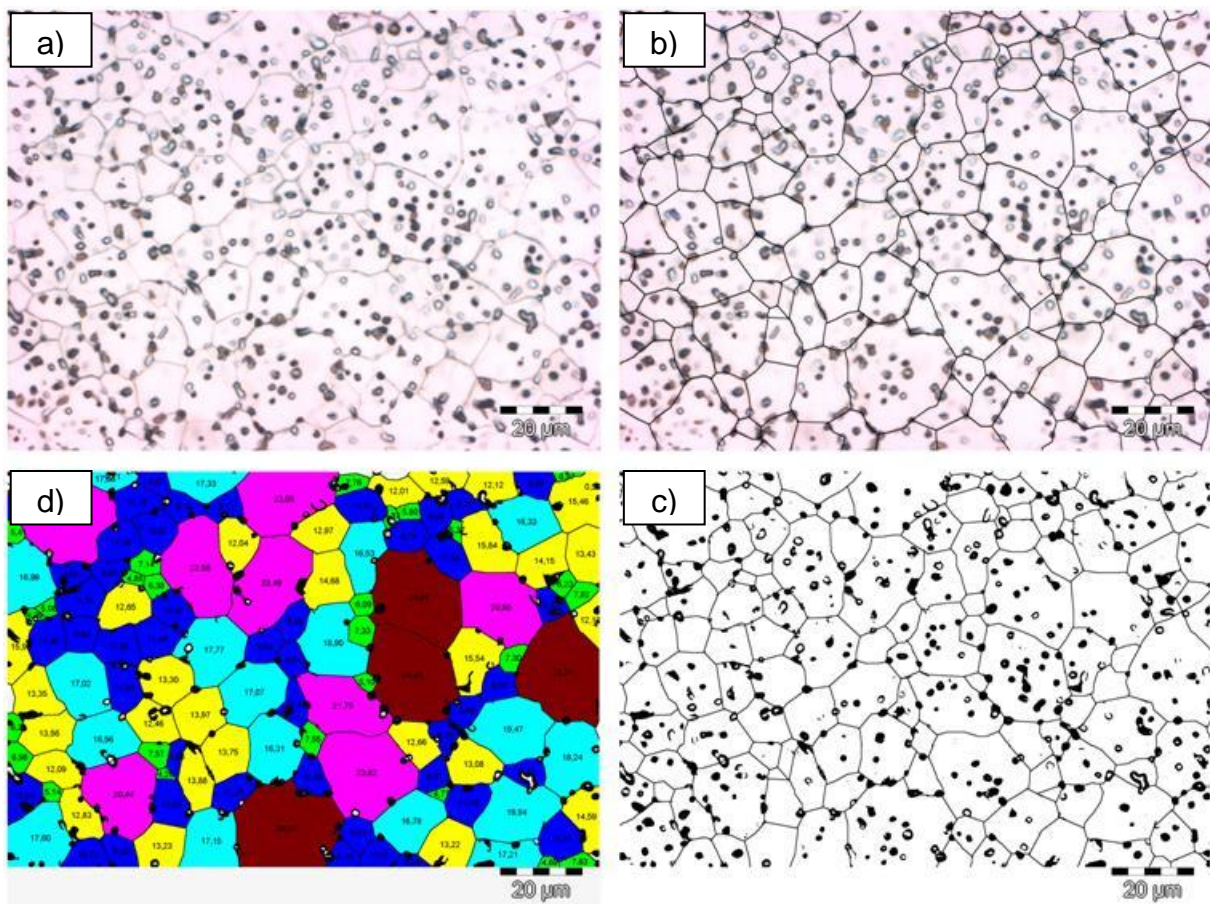


Abb. 4.10: Ablauf der Korngrößenbewertung mittels *analySIS*[®]. a) thermisch geätztes Gefüge (Lichtmikroskop), b) nachgezeichnetes Korngrenznetz des geätzten Gefüges, c) binarisiertes Korngrenznetz, d) ausgewertetes Gefüge mit klassenspezifischer Farbkennung.

4.2 Sinterstufenanalyse

Mit Hilfe einer Sinterstufenanalyse wurden die jeweiligen Startpunkte der Sinterstufen (Anfangs-, Zwischen- und Endstadium) analysiert. Neben der Erfassung der Schwindungsrate über Porositätsanalyse, erfolgte die Bestimmung des Kornwachstums mittels EBSD-Analyse. Die Untersuchungen wurden mit Pulver der Charge HEC_15/A durchgeführt.

4.2.1 Untersuchungsmethodik

Die Sinterstufenanalyse wurde durch stufenweise Unterbrechung des Sinterprozesses und Messung der jeweiligen Dichte und Kristallkorngröße durchgeführt. Als Sinterprofil wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 600 K/h bis zu einer maximalen Sintertemperatur T_{\max} mit anschließend direkter Abkühlung mit 150 K/h gewählt (Abb. 4.11). T_{\max} wurde im Bereich von 800°C bis 1100°C in 25 K-Stufen variiert und die jeweilige Porosität und Korngröße analysiert.

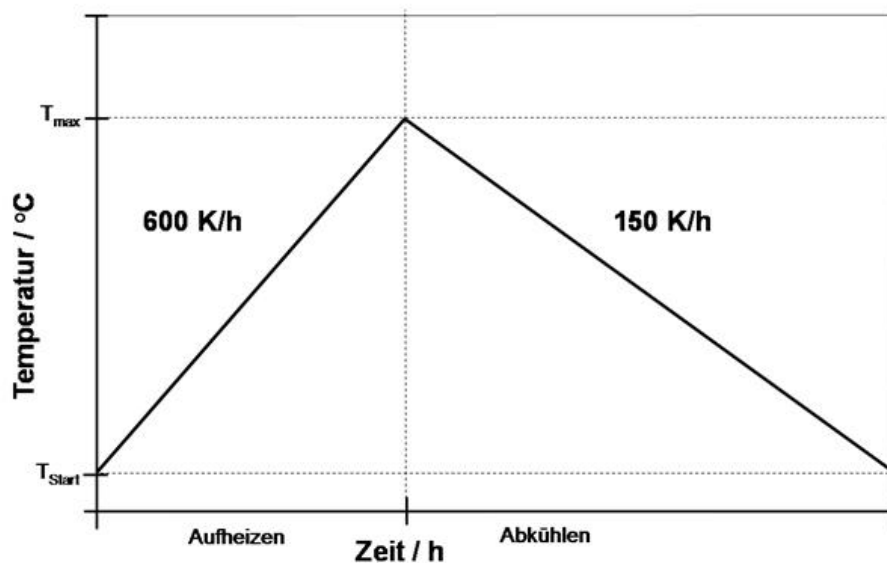


Abb. 4.11: Ofenprogramm zur Untersuchung der Sinterstufen, Variation von T_{\max} zwischen 800°C und 1000°C in 25 K-Stufen ohne Haltezeit.

Als Probengeometrie wurden bei 200 MPa isostatisch gepresste Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 2-3 mm im Grünzustand verwendet. Die im Ofen gesinterten Proben wurden anschließend parallel zur Mittelachse getrennt und das Querschnittsprofil in Epoxydharz eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden anschließend mittels REM-Untersuchung im Hinblick auf Porosität charakterisiert. Die

Bestimmung der Kristallkorngröße erfolgte im EBSD-Verfahren. Die Untersuchungen wurden an jeweils einer Probe durchgeführt, wobei 3 unabhängige Regionen einer Probe analysiert wurden um lokale Variationen zu eliminieren.

4.2.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen der Dichteentwicklung über der Sintertemperatur (Abb. 4.12) zeigen, dass die Proben bereits ab einer Sintertemperatur von 800°C anfangen zu schwinden. Die Dichte bei 800°C entspricht der Gründichte von $\sim 56\% \rho_{th.}$, die mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelt wurde. Die Schwindungsrate flacht ab etwa 1025°C ab, was mit dem Beginn des Endstadiums gleichzusetzen ist. Die hohe Streuung der Dichtewerte, errechnet aus den gemessenen Porositätswerten, ist auf die Sensibilität Analyseverfahren zurückzuführen. Durch die anfänglich hohe Porosität und die verhältnismäßig geringe Analysefläche ist die starke Streuung der Werte zu erklären.

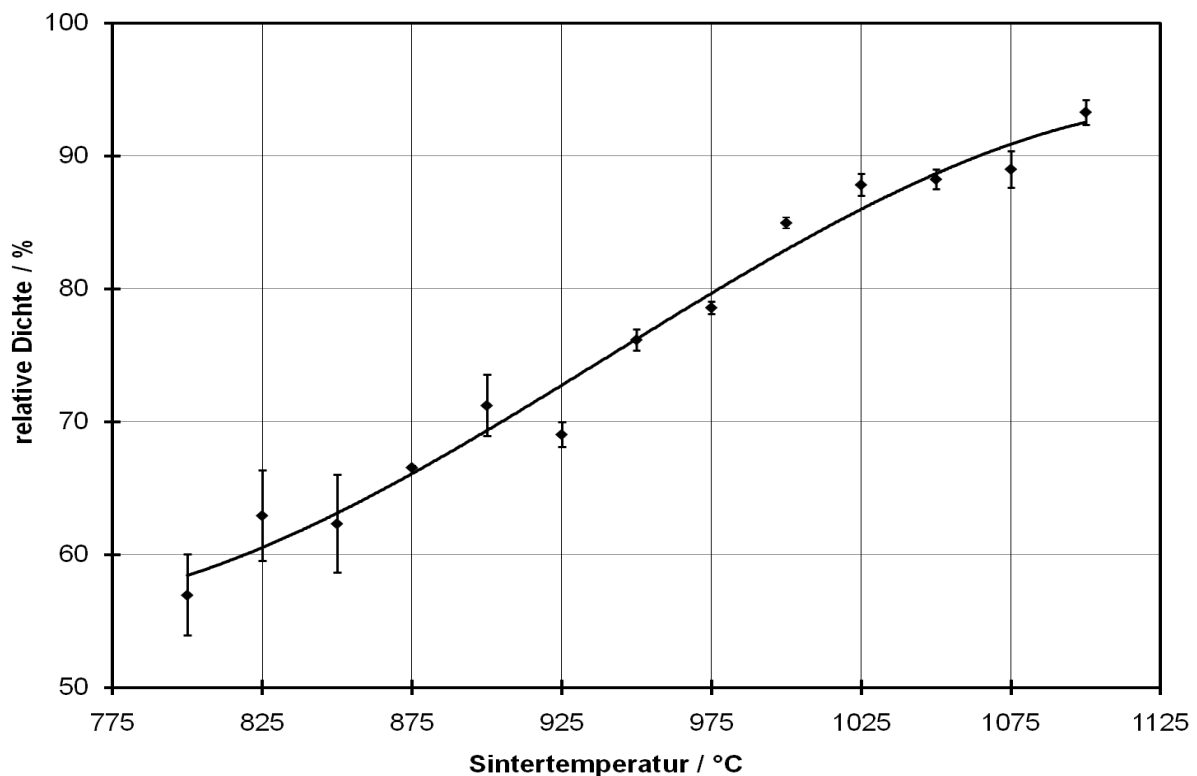


Abb. 4.12: Dichtezunahme in Abhängigkeit der Sintertemperatur im Bereich von 800°C bis 1000°C, bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 600 K/h ohne Haltezeit.

Der Beginn des Endstadiums der Sinterung ab ca. 1025°C wird durch die EBSD-Messungen bestätigt. Abbildung 4.13 zeigt das Korngrenznetz und Kornorientierungsbild der Probe bei 1075°C. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Porosität als beu-

gungsfreien Bereich. Die Porosität liegt überwiegend im Inneren der Körner vor. An den Korngrenzen finden sich größere Poren, welche jedoch auch durch Ausbrüche kleiner Körner während der Präparation entstanden sein könnten. Dies zeigte sich verstärkt bei Proben geringerer Dichte. Das Kornorientierungsbild (Abb. 4.13b) zeigt anhand der verschiedenen Farbtöne die unterschiedlichen Kornorientierungen an. Die globulare Kornform deutet darauf hin, dass die Körner monokristallin und frei von Domänen sind. Änderungen der Kristallorientierung innerhalb eines Kornes würden durch geradlinige scharfe Abtrennungen der Kristallorientierung erkennbar sein.

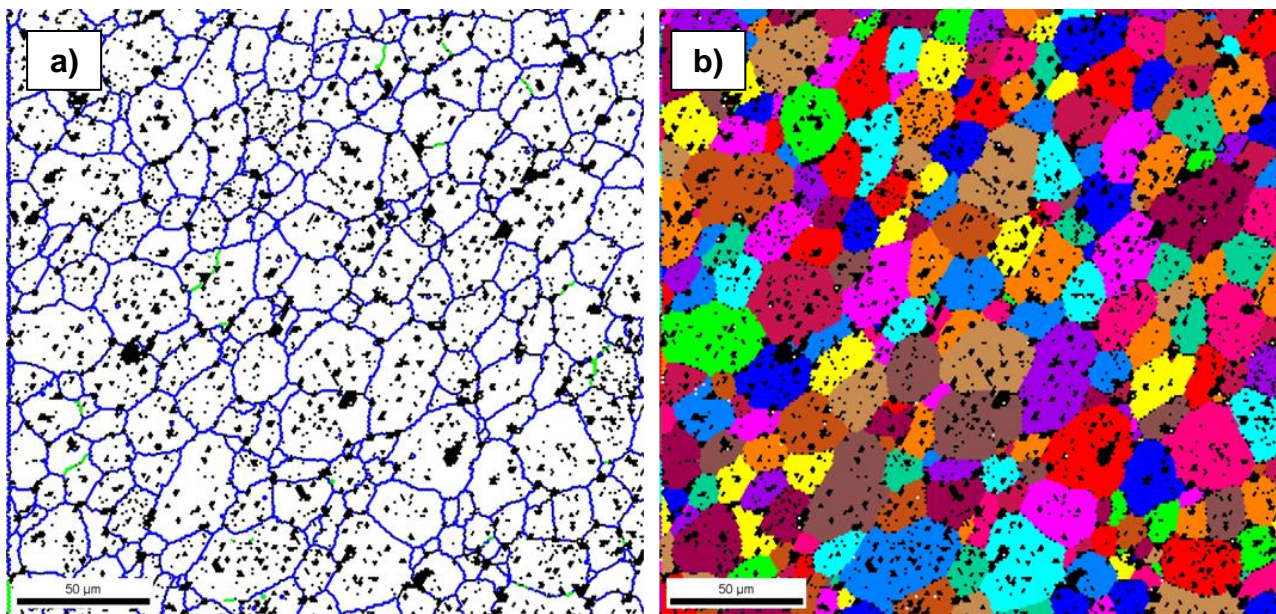


Abb. 4.13: Ausschnitt eines mittels EBSD-Messung ermitteltes Gefüge einer bei 1075°C gesinterten BSCF Probe. Schwarze Punkte kennzeichnen beugungsfreie Bereiche wie Poren oder Ausbrüche, Körner gleicher Farbe besitzen identische Kristallorientierungen, a) Korngrenznetz, b) Kornbild.

Die Auswertung der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Proben ergab den in Abbildung 4.14 dargestellten Verlauf der Korngröße über der Sintertemperatur. Die gemessene mittlere Korngröße zu Beginn der Sinterung liegt mit $\sim 1 \mu\text{m}$ unterhalb der mittleren Pulverkorngröße des Pulvers von $\sim 4,5 \mu\text{m}$. Dies ist durch die unterschiedlichen Messmethodiken zu erklären. Die Kippung der Probe bei der EBSD führt zu einer Verzerrung des tatsächlichen Gefüges. Des Weiteren wird bei dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Verfahren der Bildanalyse ein Mittelwert aus mehreren Messpunkten eines Kornes gebildet, jedoch wird bei der Pulverkorngrößenbestimmung durch statische Laserlichtstreuung jeder Messwert zur Verteilung herangezogen. Die dargestellten Korn-

größen können somit nur relativ zu einander betrachtet werden und stellen nicht den reellen Zustand des Gefüges dar. Während bis zu einer Sinter Temperatur von $\sim 1000^\circ\text{C}$ die Korngröße relativ konstant mit nur geringer Tendenz zum Kornwachstum zunimmt, ist oberhalb von 1000°C ein exponentieller Anstieg der Korngröße zu verzeichnen.

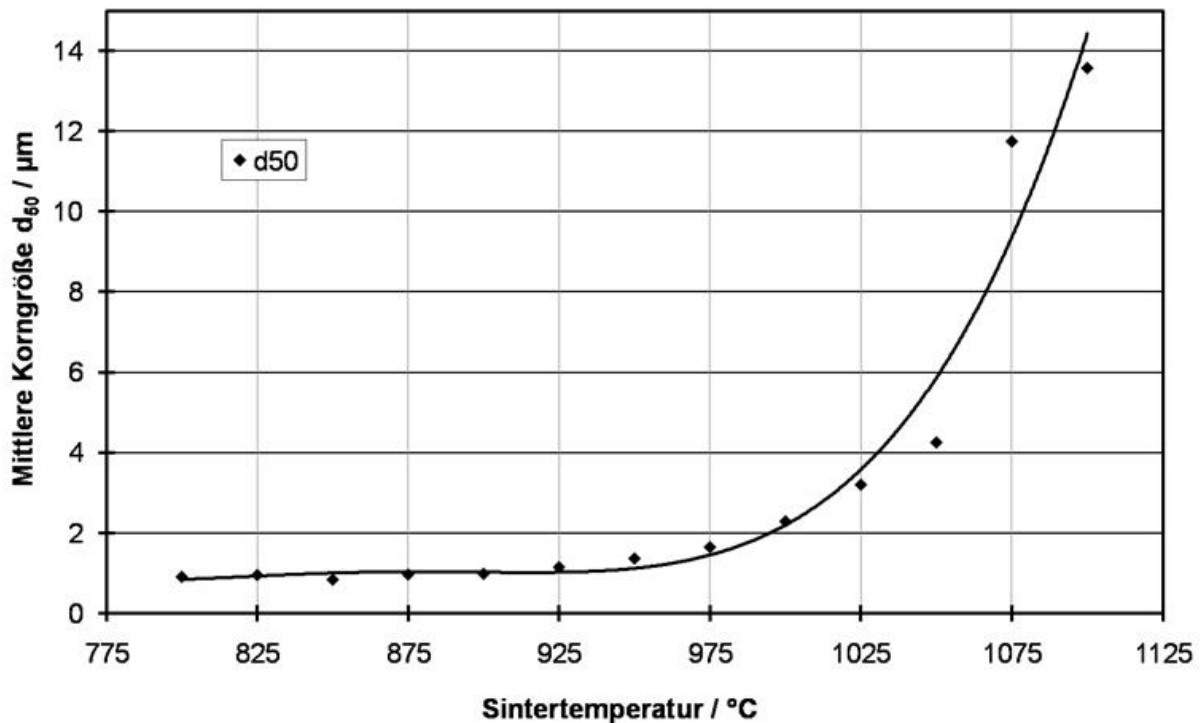


Abb. 4.14: Korngröße der gesinterten Proben in Abhängigkeit der Sinter Temperatur.

Zudem kennzeichnen die gezeigten Ergebnisse nur einen charakteristischen Wert, welcher den ungefähren Mittelpunkt der Korngrößenverteilung, nicht aber die Breite der Verteilung darstellt. Zur Diskussion der Breitenverteilung wurden die Standardabweichungen beziehungsweise Breiten der Verteilung der Messergebnisse verglichen (Abb. 4.15). Die Breite der Verteilung beschreibt die Anzahl an Klassen, über die sich die Korngrößenverteilung erstreckt.

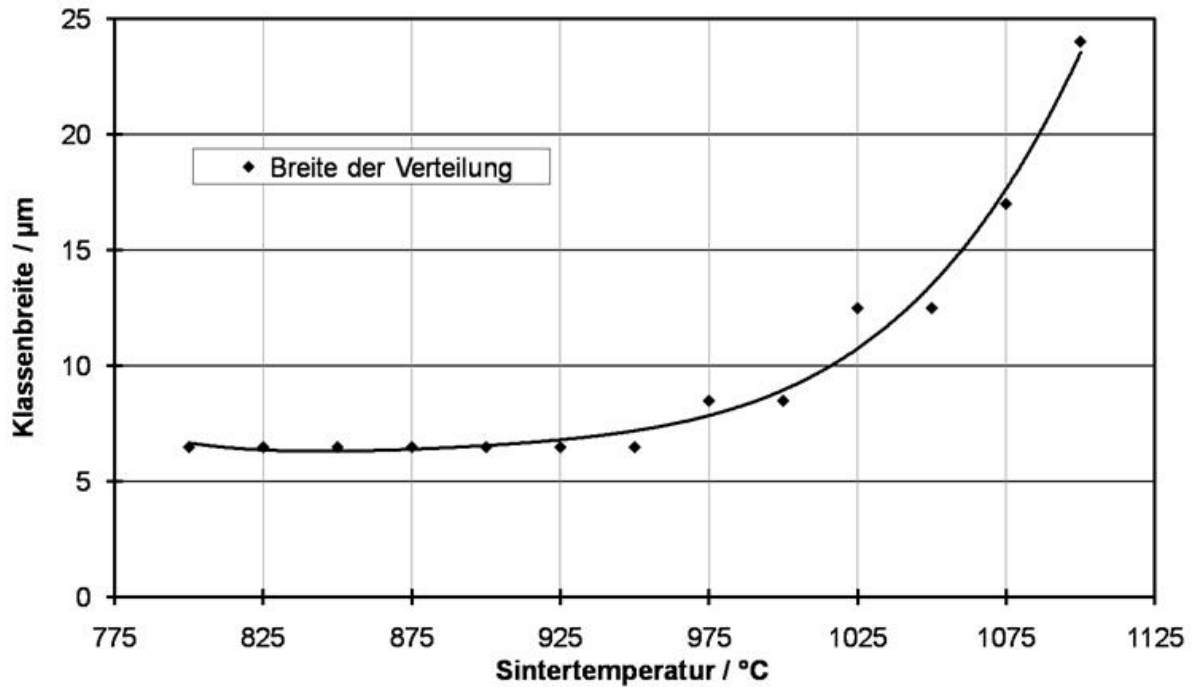


Abb. 4.15: Breite der Korngrößenverteilung über der Sintertemperatur.

Mit zunehmender Sintertemperatur verbreitert sich die Korngrößenverteilung. Die Verbreiterung folgt der Tendenz des Kornwachstums. Der in Abb. 4.14 dargestellte Verlauf der Korngröße über der Sintertemperatur ist deckungsgleich zur Verbreiterung der Korngrößenverteilung. Die Verbreiterung der Korngrößenverteilung geht somit einher mit dem Kornwachstum bei höheren Temperaturen. Die gezeigten Ergebnisse erlauben lediglich eine Diskussion in den untersuchten Temperaturbereichen.

4.2.3 Diskussion

In Abbildung 4.16 ist der überlagerte Verlauf der Dichte- und Korngrößenentwicklung über der Sintertemperatur dargestellt. Im Bezug auf die gemessene Sinterdichte wird der Beginn des Endstadiums der Sinterung ab $\sim 1025^\circ\text{C}$ beobachtet. In der überlagerten Darstellung wird erkennbar, dass es erst zum Ende des Zwischenstadiums zwischen 950°C und 1000°C zum messbaren Kornwachstum kommt. Dies verdeutlicht, dass das Kornwachstum sowohl von der Temperatur als auch von der Sinterdichte abhängt. Bei Temperaturen oberhalb von 1050°C nimmt das Kornwachstum zu, was durch höhere Diffusionsgeschwindigkeiten auf Grund zunehmender Beweglichkeit der Ionen zu erklären ist. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich zum arithmetischen Mittel auch die Breite der Verteilung verändert. Kornwachstum erfolgt nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung [Sal07]. In Abhängigkeit der Koordinationszahl der benachbarten Körner wachsen Körner auf Kosten benachbarter Körner. Dies führt dazu, dass einerseits die Anzahl an Körnern reduziert wird, andererseits aber auch die Differenz zwischen größtem und kleinstem Korn zunimmt.

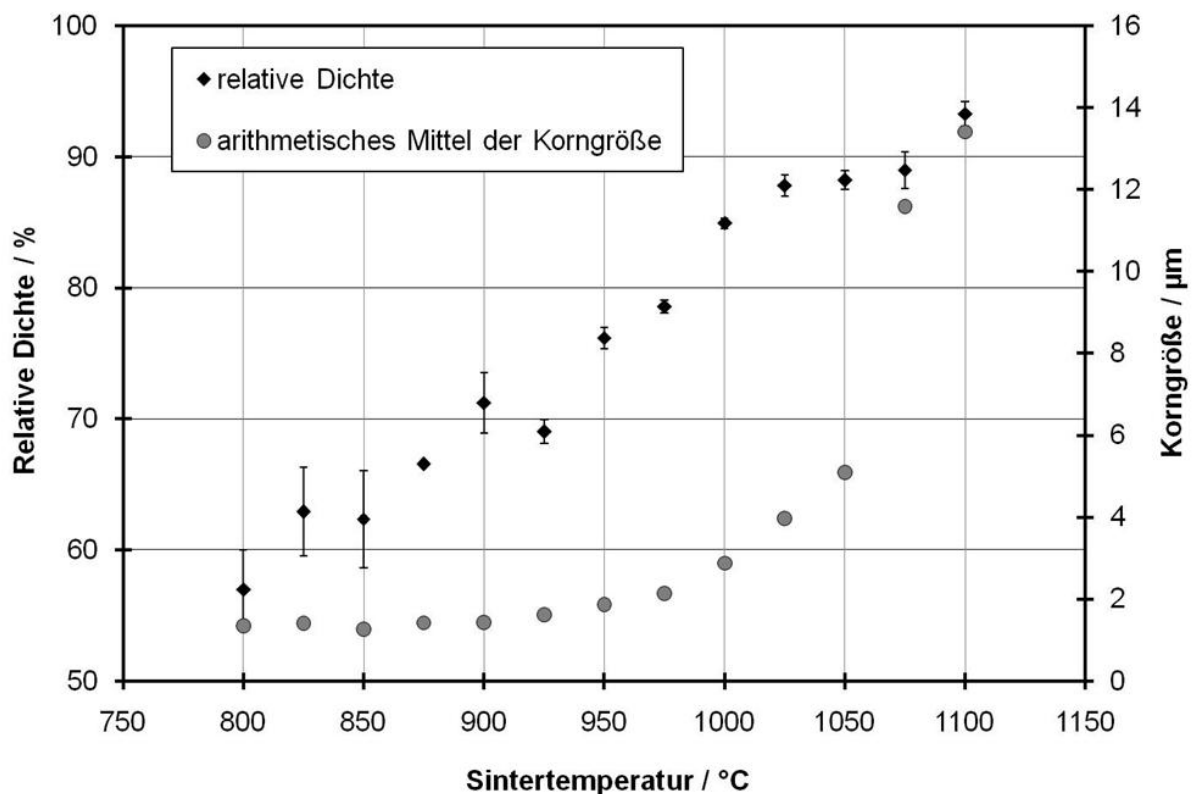


Abb. 4.16: Überlagerter Verlauf der Dichte und der Korngröße über der Sintertemperatur.

Die gemessenen Werte zeigen die Gefügeentwicklung für den gewählten Sinterzyklus. Eine Aussage zur weiteren Gefügeentwicklung oberhalb von 1100°C kann ohne die genaue Kenntnis der dabei vorliegenden Triebkräfte nicht getroffen werden. Für die Untersuchungen wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 600 K/h ohne Haltezeiten gewählt. Dies entspricht nicht den üblichen Aufheizgeschwindigkeiten in konventionellen Sinterprozessen oxidkeramischer Bauteile. Vor dem allgemeinen Hintergrund, dass mit zunehmenden Aufheizgeschwindigkeiten diffusionsgesteuerte Prozesse zu höheren Temperaturen verschoben werden, wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 600 K/h gewählt, um die oberen Grenzen des Kornwachstums und der Porosität darzustellen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass unterhalb von 1050°C eine Sinterung mit geringem Kornwachstum möglich ist. Die Entwicklung der Dichte unterhalb 1050°C kann an dieser Stelle nicht diskutiert werden, da sowohl Verdichtung als auch Kornwachstum Funktionen der Zeit und der Temperatur sind. Zur Bestimmung der zeitabhängigen Phänomene ist die Einführung von Haltezeiten und Reduzierungen von Aufheizgeschwindigkeiten erforderlich, Untersuchungen hierzu folgen in den weiteren Kapiteln. Die hier diskutierten Untersuchungen dienen dem Zweck den Verlauf der Sinterung bezüglich Verdichtung und Kornwachstum zu charakterisieren. Hieraus werden die weiteren methodischen Untersuchungen abgeleitet.

4.3 Einfluss der Gründichte auf das Sinterverhalten

Die Komplexität des keramischen Herstellungsprozesses wurde bereits einleitend erwähnt. Die Gründichte als Funktion der Pulverkorngrößenverteilung und Kornform des Rohstoffes, des Herstellungsverfahrens und der Prozessparameter spielt eine wesentliche Rolle in Bezug auf die erzielbare Bauteilqualität und somit den dominierenden qualitätsbeeinflussenden Prozess der Sinterung. Vor dem Hintergrund der Qualitätsmerkmale und Qualitätskontrolle wurde der Einfluss der Gründichte auf die Sinterung untersucht. Dies dient dem Zweck Toleranzbreiten für Prozessschwankungen beim isostatischen Pressen festzulegen und die Vergleichbarkeit wechselnder Pulver- und Grünlingsqualitäten sicherzustellen. Die Untersuchungen wurden mit Pulver der Charge HEC_15/A durchgeführt.

4.3.1 Untersuchungsmethodik

Eine Variation der Gründichte wurde durch die Verwendung unterschiedlicher Pressdrücke im kaltisostatischen Pressen erzielt. Der Pressdruck wurde bei konstanten Auf- und Abbaugeschwindigkeiten zwischen 100 und 240 MPa in 20 MPa-Stufen eingestellt.

Zudem wurde der von der verwendeten Isostatpresse maximal einstellbare Druck von 250 MPa verwendet. Die gepressten Grünlinge wurden anschließend im Quecksilberdruckporosimeter im Bezug auf offene Porosität und mittlere Porengröße untersucht. Die Gründichte wurde an Hand der ermittelten offenen Porosität errechnet. Der Verlauf der Gründichte ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Mit zunehmendem Pressdruck steigt die Gründichte an. Ein Überpressen, das durch eine Reduzierung der Gründichte trotz steigenden Pressdruckes gekennzeichnet wäre, wurde nicht festgestellt. Zudem nimmt der mittlere Porendurchmesser, ebenfalls über Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt, mit steigendem Pressdruck und somit steigender Gründichte ab.

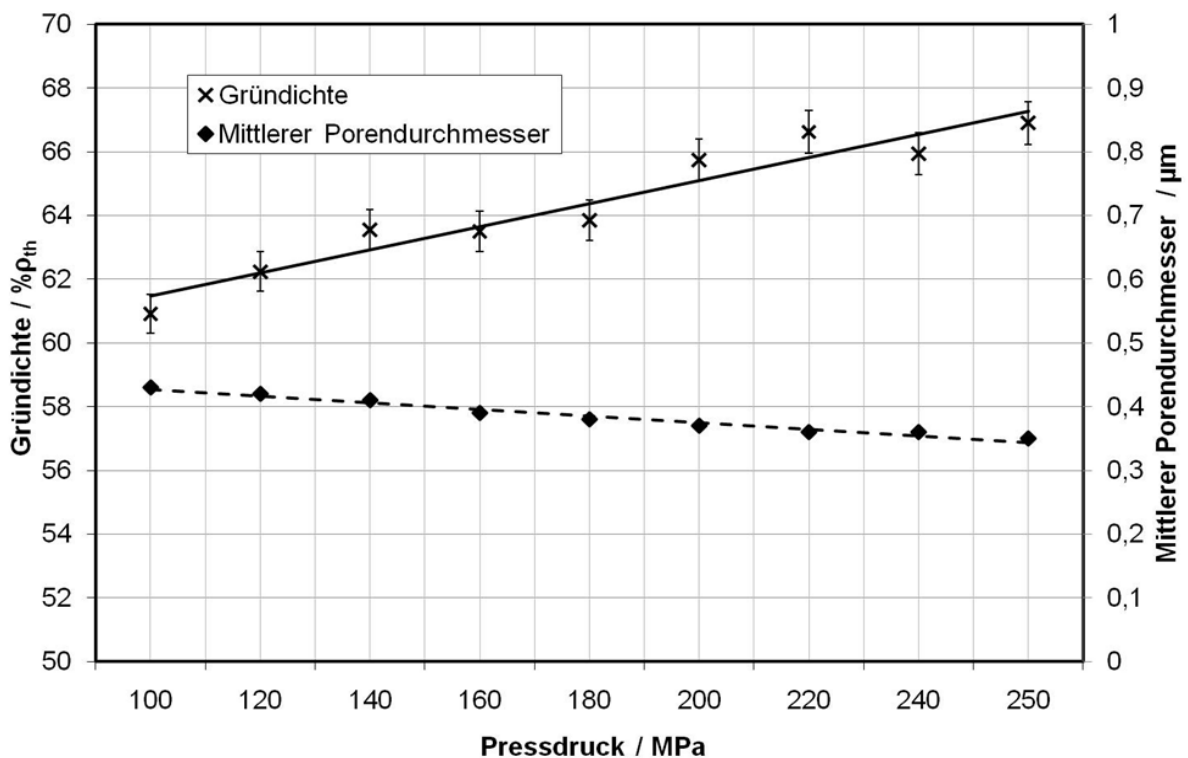


Abb. 4.17: Gründichteverlauf in Abhängigkeit des Pressdrucks beim isostatischen Pressen.

Zur Bestimmung des Sinterverhaltens wurden stabförmige Proben mit 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge hergestellt. Jeweils eine Probe wurde im Dilatometer mit folgendem Temperaturzyklus bezüglich des jeweiligen Sinterverhaltens untersucht: Eine Aufheizgeschwindigkeit von 180 K/h wurde gewählt. In Voruntersuchungen wurde herausgefunden, dass BSCF oberhalb von 1100°C zu starken Reaktionen mit Al_2O_3 neigt, aus dem der Probenhalter und der Messtaster bestehen. Es kommt hierbei in erster Linie zur Bildung von Co-Spinell, was mit einer Blaufärbung des Al_2O_3 einhergeht. Eine

weitere Temperaturerhöhung führt bei hohen SiO_2 -Gehalten in Halter und Taster zur Bildung einer Schmelzphase. Dies begrenzt die maximale Versuchstemperatur auf 1100°C . Des Weiteren wurden die Proben im REM im Bezug auf Porenverteilung untersucht. Anschließend wurden die Proben bei 1050°C für 15 min thermisch geätzt und am Lichtmikroskop die Korngrößenverteilung untersucht.

4.3.2 Ergebnisse

Mit steigendem Pressdruck und somit mit steigender Gründichte nimmt die Sinterschwindung, welche im Dilatometer bis zu einer maximalen Temperatur von 1100°C gemessen wurde, ab (Abb. 4.18). Die Schwindung liegt zwischen $\sim 11\%$ bei 250 MPa Pressdruck und $\sim 13,5\%$ bei 100 MPa Pressdruck. Der Beginn der Sinterung wird durch die unterschiedlichen Gründichten nicht beeinflusst. Die Schwindungsrate, gekennzeichnet durch die Steigung der Dilatometerkurve im Bereich der Sinterung, ist ebenfalls bei allen Proben nahezu konstant. Die Reduzierung des Betrages der Schwindungsrate unterhalb von 1100°C deutet darauf hin, dass die Sinterung vom Zwischenstadium zum Endstadium übergeht. Der Kurvenverlauf während der Abkühlung stellt ab ca. 1000°C keine weitere Schwindung dar, sondern beinhaltet die thermische Dehnung des Materials.

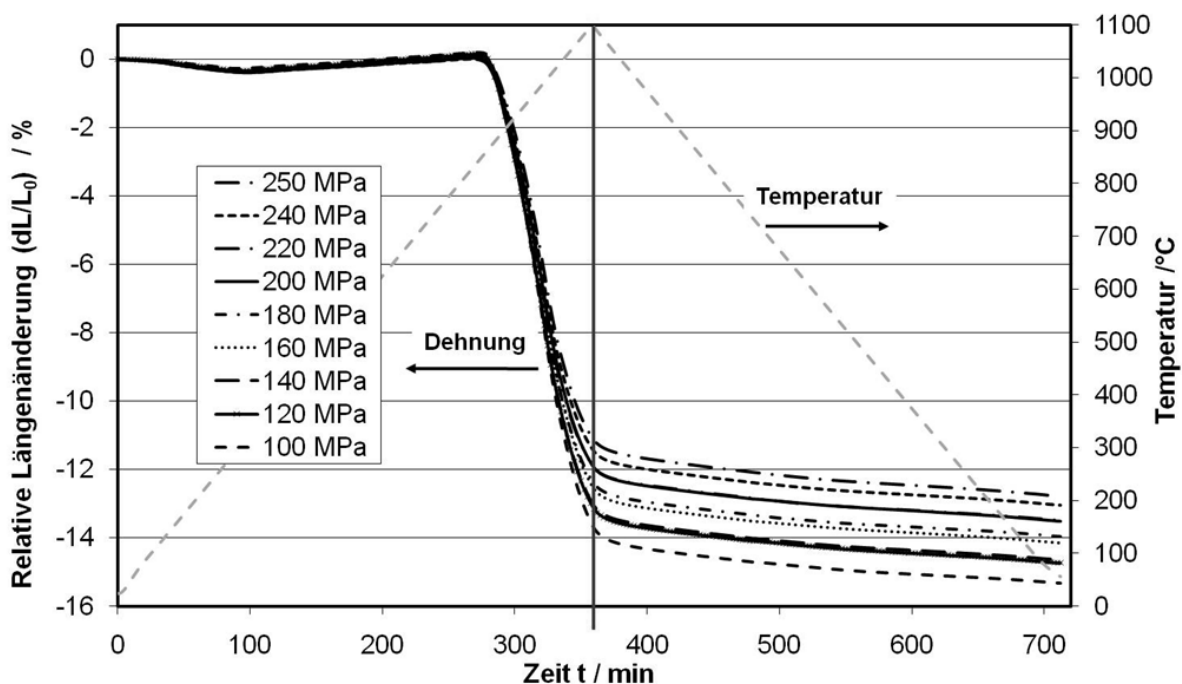


Abb. 4.18: Dilatometerkurven der bei unterschiedlichen Pressdrücken verdichteten Proben, maximale Sintertemperatur 1100°C .

Auf Grund der Tatsache, dass der Pressdruck keinen charakteristischen Kennwert der Proben darstellt, wird im Weiteren anstelle des Pressdruckes die Gründichte als Bezugsgröße verwendet. Die Abhängigkeit der Gründichte vom Pressdruck ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

Die Abhängigkeit der Porosität (ermittelt über Bildanalyse) im gesinterten Zustand von der Gründichte ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Mit zunehmender Gründichte nimmt die Porosität der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben ab. Während die Gründichte zwischen 61 % und 67 % variiert, liegen die Porositätswerte zwischen 10,4 % bei einer Gründichte von 61 % und 9,1 % bei einer Gründichte von 67 %.

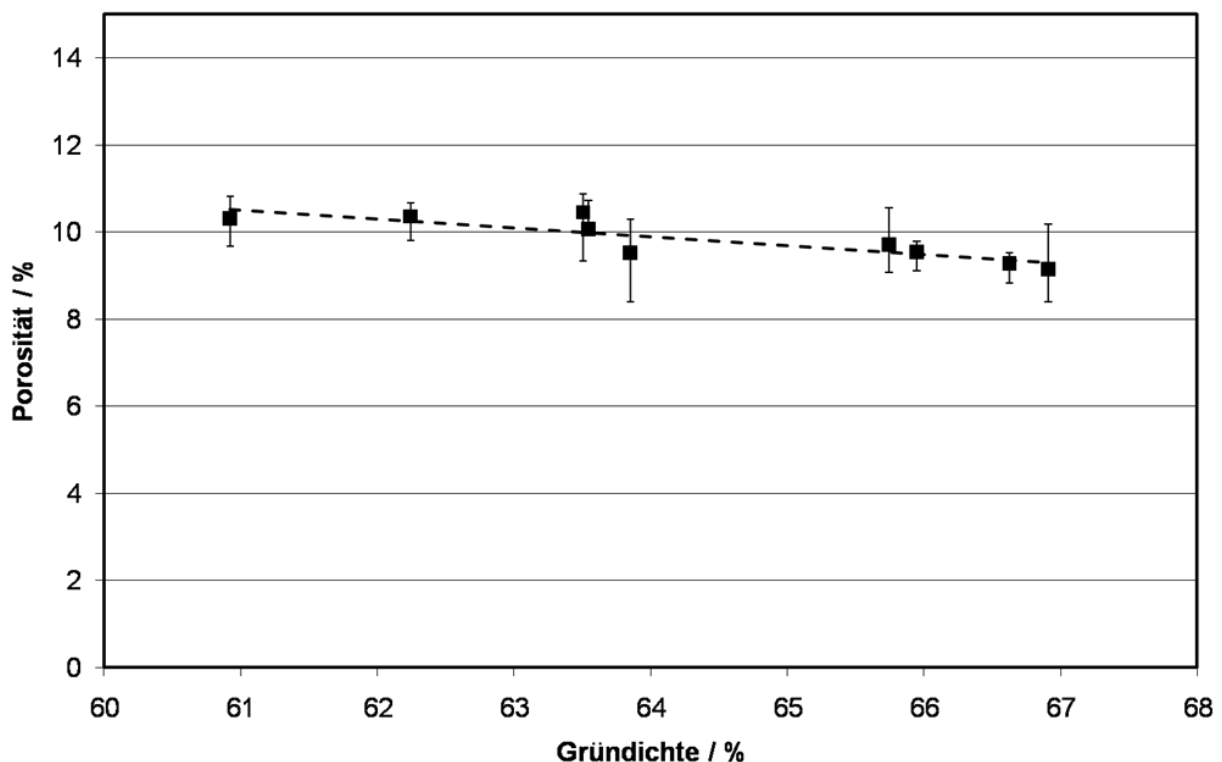


Abb. 4.19: Porosität der bei 1100°C gesinterten Proben unterschiedlicher Gründichte.

Im Bezug auf die jeweiligen Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit der Gründichte zeigt sich die Tendenz, dass mit zunehmender Gründichte die Porengröße reduziert wird (Abb. 4.20). Dies ist insbesondere bei der Betrachtung des d_{90} der Porengrößenverteilung (charakteristischer Wert, bei dem 90 % der untersuchten Spezies kleiner als dieser Wert sind) erkennbar. Im Vergleich zu der Porengrößenverteilung der Grünlinge hat sich der mittlere Porendurchmesser von $\sim 0,35 \mu\text{m}$ auf $0,8 - 1 \mu\text{m}$ vergrößert. Die Porenanzahl bezogen auf eine spezifische Analysefläche war bei allen Proben nahezu identisch, weshalb auf eine graphische Darstellung verzichtet wurde.

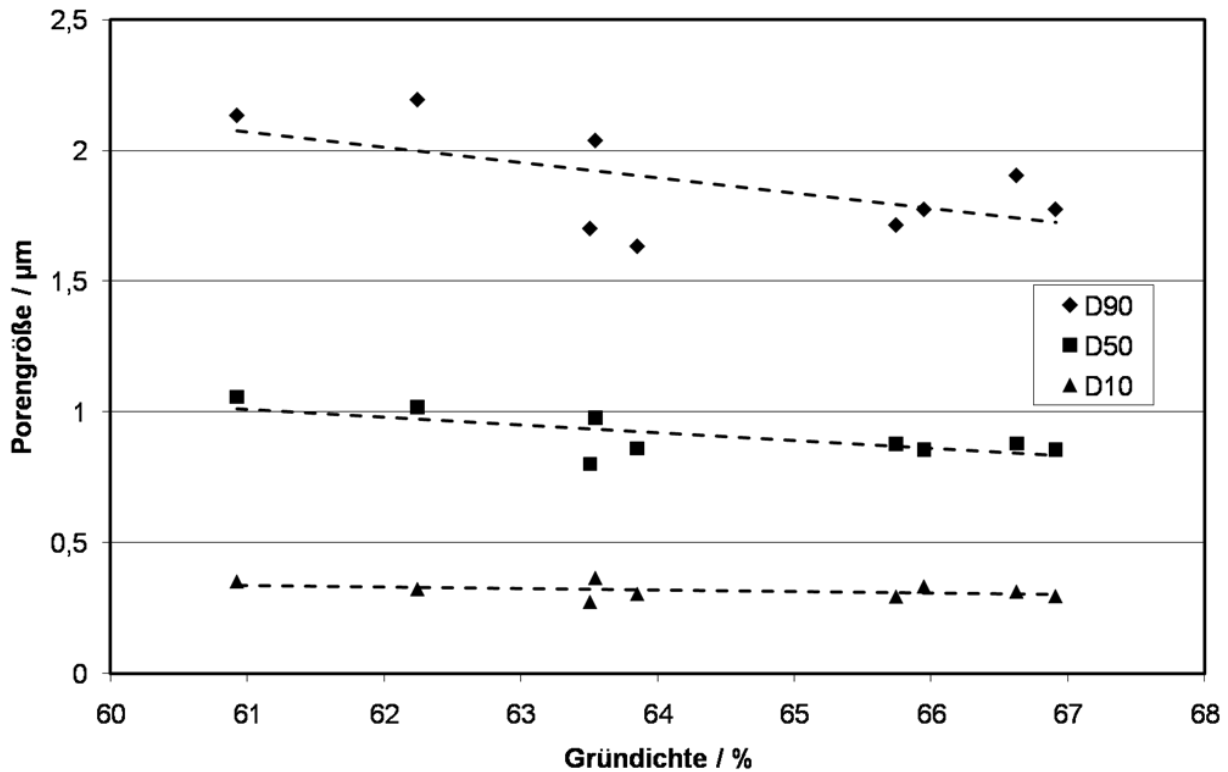


Abb. 4.20: Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Gründichte.

Mit steigender Gründichte nimmt die Korngröße des gesinterten Bauteils leicht zu (Abb. 4.21). Bezogen auf die Pulverkorngröße hat sich der d_{90} von $\sim 9 \mu\text{m}$ Pulverkorngröße auf $\sim 20 \mu\text{m}$ Korngröße im gesinterten Zustand verdoppelt. Die Werte der charakteristischen Kenngrößen d_{50} und d_{10} zeigen keine ausgeprägte Tendenz, sie liegen nahezu konstant bei $11 \mu\text{m}$ (d_{50}) beziehungsweise $5,5 \mu\text{m}$ (d_{10}).

Das thermisch geätzte Gefüge der mit 200 MPa auf eine Gründichte von $\sim 66 \%$ gepressten bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Probe zeigt die in Abbildung 4.22 dargestellte Lage und Form der Porosität. Der überwiegende Anteil der Poren liegt im inneren der Körner, vereinzelt sind kanalförmige Poren an der Korngrenze zu erkennen. Bei nahezu allen Körnern sind gekrümmte Korngrenzen sichtbar, was das Stadium des Kornwachstums kennzeichnet. Die Existenz von anormalem Kornwachstum in Form von Riesenkörnern wurde nicht festgestellt. Die Untersuchungen des Gefüges der restlichen Proben ergaben keine abweichenden Erkenntnisse. Lediglich die Korngröße und somit die Anzahl der intrakristallinen Poren war bei den Proben niedriger Gründichte geringer als bei den Proben höherer Gründichte.

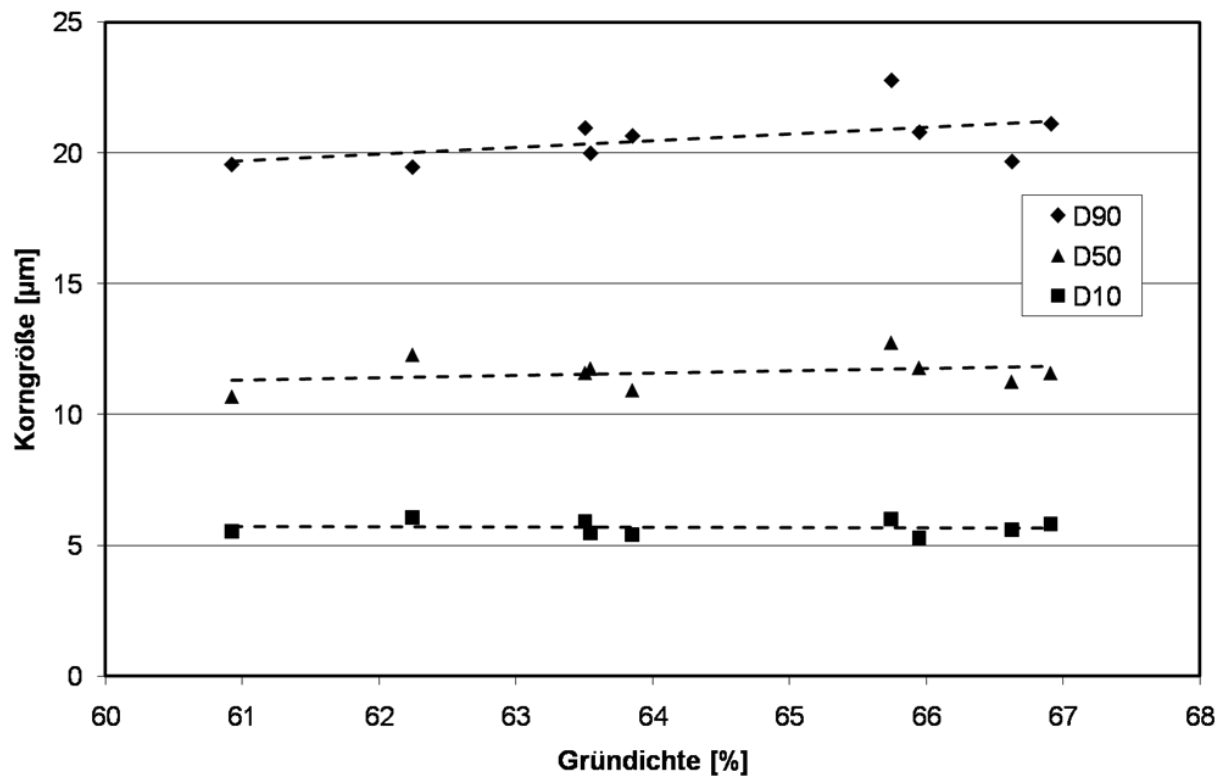


Abb. 4.21: Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von der Gründichte.

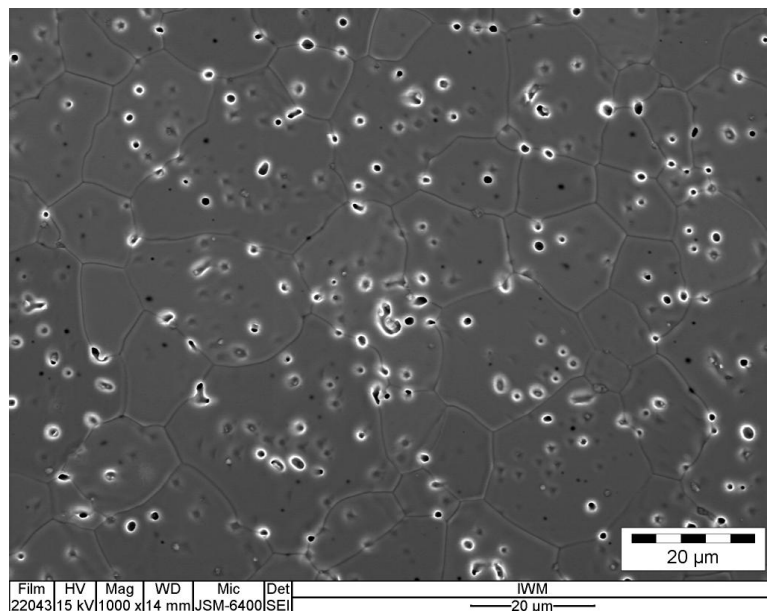


Abb. 4.22 Thermisch geätztes Gefüge der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Probe mit einer Gründichte von ~66 %.

4.3.3 Diskussion

Die Untersuchungen des Einflusses der Gründichte auf die Sinterung und Gefügeausbildung haben ergeben, dass mit steigender Gründichte die Porosität des gesinterten Bauteils abnimmt. Die Dilatometermessungen zeigten, dass die Gründichte keinen Einfluss auf den Sinterbeginn hat (Abb. 4.18). Zwar wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie nachgewiesen, dass die Porengröße des Grünlings mit steigender Gründichte abnimmt (Abb. 4.17), jedoch kann anhand der Ergebnisse der Dilatometermessungen nicht davon ausgegangen werden, dass es zu einer Erhöhung der Kontaktstellen und somit zu einer frühzeitigeren beziehungsweise schnelleren Sinterung kommt. Die unterschiedlichen Gesamtschwindungen sind auf die unterschiedlichen Gründichten zurückzuführen. Berechnet man nach

$$\frac{\Delta l}{l} \cdot 100\% = 1 - (\rho_{\text{Grün}})^{\frac{1}{3}}, \quad (4.4)$$

unter der Annahme isotroper Schwindung anhand der Gründichte $\rho_{\text{Grün}}$ die lineare Schwindung $\Delta l/l$ in %, die zur vollständigen Verdichtung (0 % Porosität) führt, so stellt man fest, dass bezogen auf die 250 MPa Probe die Differenz der im Dilatometer gemessenen Schwindung in etwa der Differenz der über Gleichung (4.4) ermittelten Schwindung entspricht (Tab. 4.1). Die gemessenen geringeren Schwindungen sind auf die vorhandene Restporosität im gesinterten Bauteil zurück zu führen.

Tab. 4.1: Vergleich der gemessenen Schwindungswerte mit den über Gleichung (4.4) errechneten Schwindungswerten in Abhängigkeit der Gründichte.

Pressdruck [MPa]	Gründichte [% ρ_{th} .]	$\Delta l/l$ (Dil.) [%]	Differenz zu 250 MPa	$\Delta l/l$ (Gl. 4.4) [%]	Differenz zu 250 MPa
100	61,0	13,5	2,5	15,2	2,7
160	63,5	12,4	1,4	14,0	1,5
220	65,5	11,8	0,8	13,2	0,7
250	67,0	11,0	0,0	12,5	0,0

Daraus abgeleitet ist zu erklären, dass die Porosität und somit die Dichte der gesinterten Proben trotz unterschiedlicher Gründichte nicht signifikant voneinander abweichen. Die Tendenz, dass mit steigender Gründichte die Porosität abnimmt, liegt darin begrün-

det, dass je höher die Gründichte der Probe ist, desto schneller das Endstadium der Sinterung erreicht wird. Der Beginn des Endstadiums ist durch das Abflachen der Schwindungskurve im Dilatometer gekennzeichnet. Das in Abbildung 4.18 eingezeichnete Lot stellt den Zeitpunkt maximaler Sintertemperatur (1100°C) dar. Während bei der mit 100 MPa gepressten Probe der Übergang der Kurve zum „horizontalen“ Verlauf eindeutig hinter der 1100°C-Linie liegt, ist er bei der 250 MPa gepressten Probe bereits bei 1100°C vorhanden. Dies bestätigt die zuvor getroffene Aussage. Hierin liegt ebenfalls die Tendenz der Porengröße und Korngröße begründet. Während der Sinterung kommt es durch das Zusammenwachsen von Poren und Körnern zu einer Vergrößerung von Poren- und Korngröße. In Bezug auf die Porosität kehrt sich dieser Trend im Endstadium durch die in der Sinterung vorherrschenden Triebkräfte zur Grenzflächenminimierung um, so dass Gesamtporosität und Porengröße wieder abnehmen. Mit steigender Gründichte wird das Endstadium der Sinterung früher erreicht, so dass der Anteil an Kanalporen, welche in ihrem Gesamtvolumen größer sind als die im Korn oder an der Korngrenze vorliegenden isolierten Poren, mit abnehmender Gründichte zunimmt.

In Bezug auf die Korngrößenentwicklung ist zu bemerken, dass ebenfalls durch den früheren Beginn des Endstadiums mit dem dominierenden Prozess des Kornwachstums der in Abbildung 4.21 gezeigte Trend zu erklären ist. Im Endstadium des Sinterns kommt es aufgrund der vorliegenden Triebkräfte zur Minimierung der Grenzflächenenergie und der darin begründeten Ostwald-Reifung zum Kornwachstum. Im Ostwaldreifungsprozess wachsen die Körner in Abhängigkeit zu ihrer Korngrenzkrümmung auf Kosten benachbarter Körner. Während somit die maximale Korngröße stetig zunimmt, bleibt die minimale Korngröße nahezu konstant, was den Verlauf des d_{10} -Wertes beziehungsweise d_{50} -Wertes in Abbildung 4.21 erklärt.

Die aufgeführten Abhängigkeiten der Sinterung beziehungsweise Gefügeentwicklung von der Gründichte zeigen zwar eindeutige Tendenzen, jedoch ist die Auswirkung (Porosität, Korngröße etc.) im Vergleich zur eingestellten Ursache (Gründichteschwankung) gering. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass Prozessschwankungen in Form von Abweichungen hinsichtlich Gründichte in einem relativ breiten Band (± 3 Prozentpunkte) ohne signifikanten Einfluss auf das Endprodukt tolerierbar sind. Für die weiteren Untersuchungen wurde basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen der Druck auf 200 MPa festgelegt.

4.4 Einfluss der Pulverkorngröße auf das Sinterverhalten

Als weiterer Parameter, dessen Einfluss auf die Bauteilqualität und Sinterung von Bedeutung ist, ist die Pulverkorngröße des vom Pulverhersteller gelieferten Rohstoffes zu nennen. Herstellungsprozesse unterliegen gewissen nicht vermeidbaren Prozessschwankungen. Im Bezug auf eingesetzte Rohstoffe liegen diese in der Reinheit, Stöchiometrie und Pulvergrößenverteilung. Der Bezug des im Rahmen der Arbeit verwendeten Materials erfolgte über die Firma Treibacher Industrie AG. Eine Variation der Reinheit und Stöchiometrie wurde aus Verfügbarkeitsgründen nicht durchgeführt. Der Einfluss der Stöchiometrie wurde zudem von Ge et al. [Ge07, Ge08] bereits wissenschaftlich untersucht und in Kapitel 2.3.3 eingehend diskutiert. Als Parameter der Rohstoffqualität wurde die Pulverkorngröße des Pulvers variiert.

4.4.1 Untersuchungsmethodik

Zur Variation der Pulverkorngröße wurde ein <2 mm grobzerkleinertes BSCF-Material (Charge HEC_16) der Treibacher Industrie AG verwendet. Dieses wurde in einer Dichtbettstrahlmühle (ConJet 10, Netzsch Condux, Hanau, Deutschland) bei unterschiedlichen Prozessparametern zerkleinert. Zur Einstellung verschiedener Pulverkorngrößen wurde die Sichterzahl von maximal 18.000 min⁻¹ auf 12.000 min⁻¹, 8.000 min⁻¹ und 4.000 min⁻¹ reduziert. Der nach dem Fliehkraftprinzip arbeitende Sichter dient am Ausgang der Mahlkammer als Schleuse. Partikel, die entsprechend der Dichte des zu zerkleinernden Materials, der durchgesetzten Luftmenge und der Drehzahl des Sichters eine charakteristische Korngröße unterschritten haben, werden mit dem Luftstrom, welcher durch die in der Mahlkammer angeordneten Luftdüsen erzeugt wird, aus der Mahlkammer abtransportiert und in einem nachgeschalteten Zyklon vom Luftstrahl getrennt. Die jeweiligen Pulverkorngrößen wurden anschließend im Lasergranulometer LA950 (Retsch Horiba, Krefeld, Deutschland) in Bezug auf die erzeugte Endfeinheit untersucht. Mit zunehmender Sichterzahl wird die mittlere Korngröße reduziert (Abb. 4.23). Als weiterer charakteristischer Wert wurde die spezifische Oberfläche der Pulver mittels Gasadsorption (BET) [Bru38] bestimmt. Die Messungen erfolgten im Gerät TriStar II 3020 (Micromeritics, Aachen, Deutschland). Die spezifische Oberfläche nimmt mit sinkender Korngröße zu (Tab. 4.2).

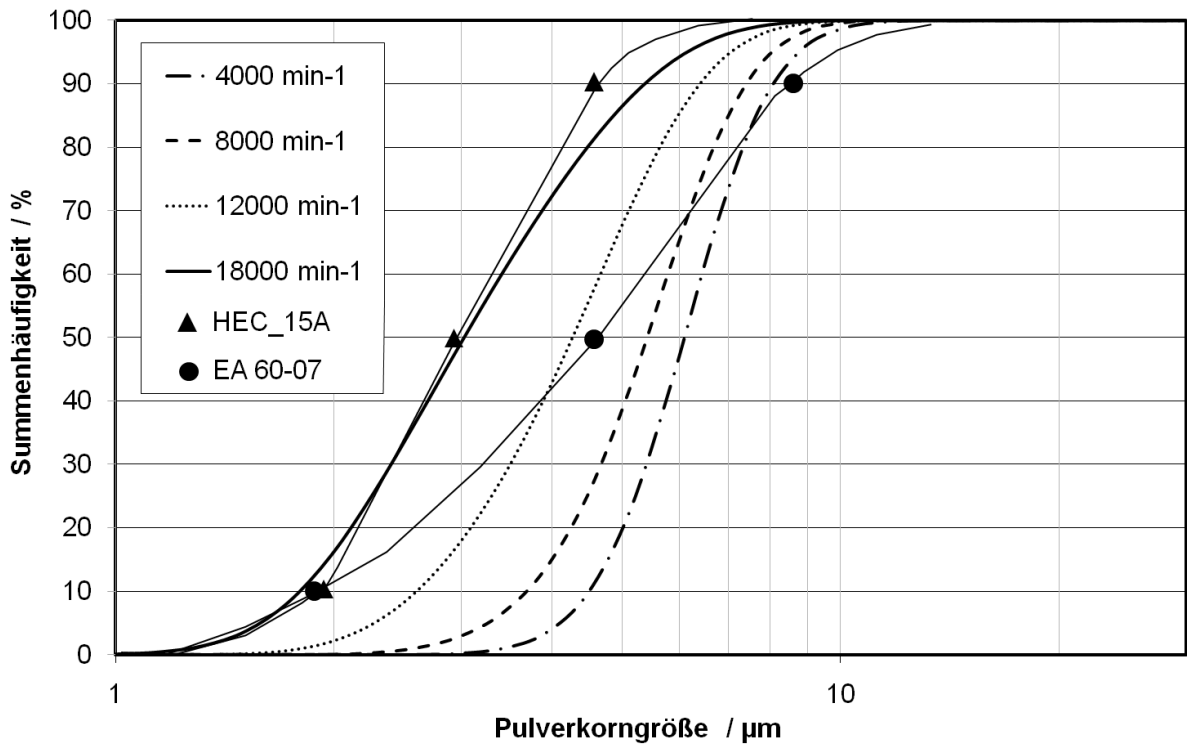


Abb. 4.23: Korngrößenverteilung der in der Dichtbettstrahlmühle bei unterschiedlichen Sichter Drehzahlen aufbereiteten Pulver, sowie der Pulver HEC15A und EA 60-07.

Tab. 4.2: Pulverkorngroße, BET und Gründichte nach Isopressen mit 200 MPa der in der Dichtbettstrahlmühle gemahlene Pulver der Charge HEC_16.

Sichter Drehzahl min ⁻¹	Pulverkorngroße d ₁₀ / d ₅₀ / d ₉₀ [µm]	BET [m ² /g]	Gründichte [%ρ _{th.}]
4.000	4,5 / 6,1 / 8,0	1,25	63,2
8.000	3,5 / 5,4 / 7,5	1,69	62,5
12.000	2,5 / 4,3 / 6,5	1,57	61,5
18.000	1,8 / 3,0 / 5,2	1,85	61,8

Die unterschiedlichen Pulver wurden anschließend bei 200 MPa kaltisostatisch gepresst und über Grünbearbeitung Proben mit 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge hergestellt. Diese wurden nach identischem Verfahrensablauf wie bei den Untersuchungen des Gründichteinflusses charakterisiert. Die jeweiligen Gründichten sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt.

4.4.2 Ergebnisse

Die bei unterschiedlichen Sichterfrequenzen aufbereiteten Pulver zeigen einen deutlich unterschiedlichen Sinterkurvenverlauf (Abb. 4.24). In Abhängigkeit der Pulvergröße beziehungsweise spezifischen Oberfläche der Pulver stellt sich eine signifikante Tendenz in der Sinterschwindigkeit ein. Im Vergleich zu dem bei 18.000 min^{-1} aufbereiteten Pulver mit einer Sinterschwindigkeit von $\sim 15 \%$ (Tabelle 4.2), weist das bei 4.000 min^{-1} aufbereitete Pulver eine maximale Sinterschwindigkeit von $\sim 11 \%$ bei 1100°C auf. Bei Betrachtung der Kurvensteigung im Bereich der maximalen Sinteremperatur von 1100°C (vertikale Markierung) wird deutlich, dass das mit 18.000 min^{-1} aufbereitete Pulver bereits eine Abflachung der Schwindungsrate aufweist, während das mit 4.000 min^{-1} aufbereitete Pulver noch im linearen Bereich der Schwindung sich befindet. Das anschließende Abflachen der Kurve ist auf die Reduzierung der Sinteremperatur und den damit verbundenen Abfall der Diffusions- und Sintermechanismen zurück zu führen. Die bei 8.000 min^{-1} und 12.000 min^{-1} aufbereiteten Pulver unterscheiden sich im Verlauf der Sinterkurve nur geringfügig. Die Kurven folgen dem Trend der höheren Schwindung bei kleinerer Pulverkorngröße.

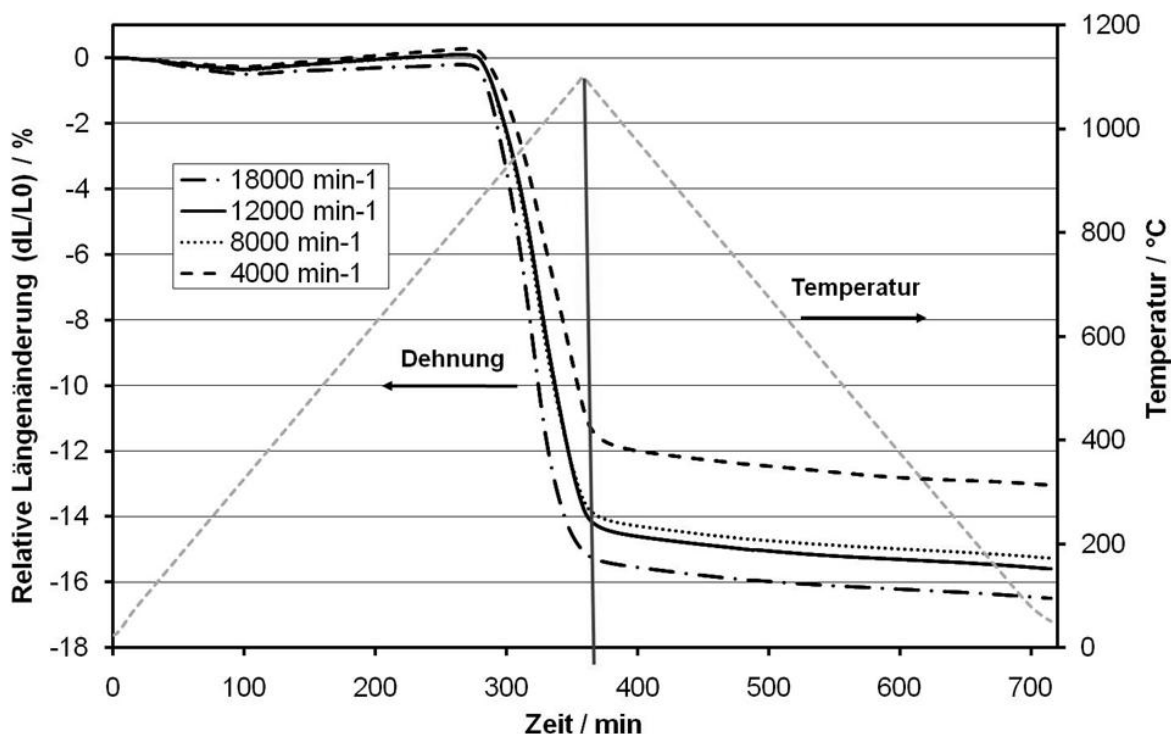


Abb. 4.24: Dilatometerkurven der unterschiedlich aufbereiteten Pulverfraktionen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Sichterzahl kein charakteristisches Merkmal der einzelnen Pulver ist und somit eine Vergleichbarkeit anhand dieser Angabe nicht gegeben ist, wird im Weiteren der d_{50} -Wert der einzelnen Pulver als charakteristisches Merkmal verwendet.

Die Feinheit des eingesetzten Pulvers zeigt neben dem Einfluss auf die Sinterschwindung auch einen messbaren Einfluss auf den Beginn der Sinterung (Tab. 4.3). Die Reduzierung des d_{50} von 6,1 μm auf 3,0 μm führt zu einer Abnahme des Sinterbeginns (Temperatur, bei der die Dilatometerkurve abknickt) um 15 K.

Tab. 4.3: Kennwerte aus den Dilatometerkurven der unterschiedlichen Pulverkorngrößen.

Sichterzahl min^{-1}	Pulverkorngröße d_{50} [μm]	Sinterbeginn [$^{\circ}\text{C}$]	Sinterschwindung [%] bei 1100 $^{\circ}\text{C}$
4.000	6,1	835	10,5
8.000	5,4	827	13,3
12.000	4,3	820	13,5
18.000	3,0	820	15

Die gemessene Tendenz der Schwindung schlägt sich auch in den jeweiligen Enddichten der gesinterten Proben nieder. Mit abnehmender Pulverkorngröße nimmt die erzielte Enddichte der Dilatometerproben zu (Abb. 4.25). Die gemessene Porosität von ~9 % der Probe mit Pulverkorngröße von 6,1 μm bestätigt die in der Dilatometerkurve erkennbare Tendenz, dass die Sinterung noch im Zwischenstadium vorliegt. Das Endstadium wird erreicht, indem die Steigung der Schwindungskurve abnimmt und in einen horizontalen Verlauf bei gleicher oder steigender Sinter Temperatur übergeht. Neben der Gesamtporosität wird auch die Porenanzahl durch die Pulverkorngröße beeinflusst. Auf Grund der feineren Pulverkorngröße befinden sich bezogen auf ein identisches Volumen mehr Partikel innerhalb dieses Volumens als bei gröberem Pulvern. Dies führt dazu, dass die Anzahl an Hohlräumen zwischen den Pulverteilchen ebenfalls größer ist. Die Größe der Poren sollte jedoch bei feineren Pulvern kleiner sein.

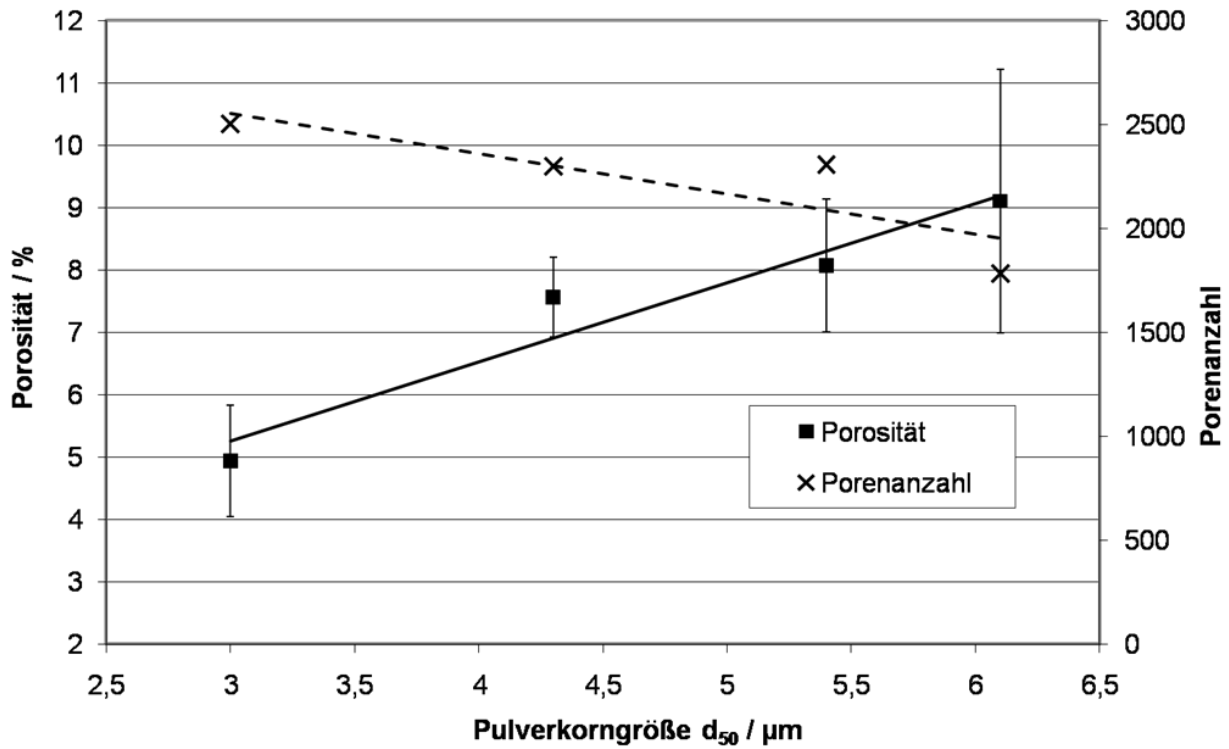


Abb. 4.25: Porosität und Porenanzahl der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.

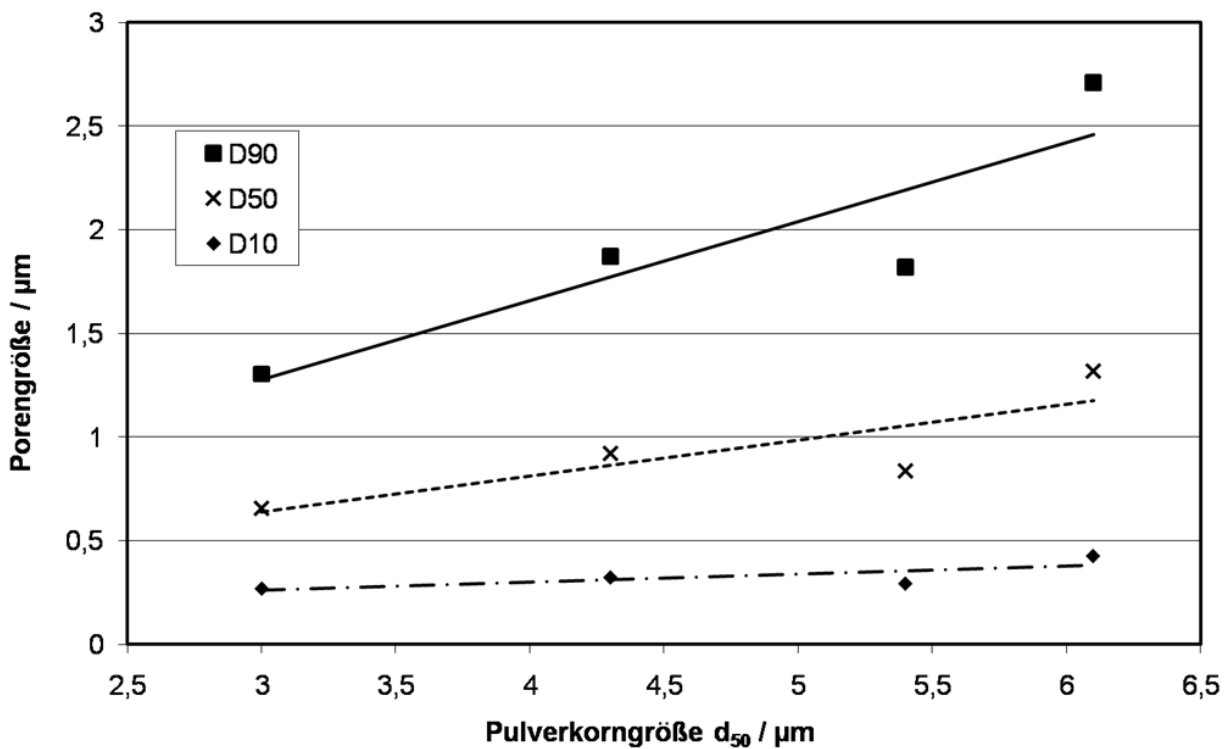


Abb. 4.26: Porengrößenverteilung der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.

Die in Abb. 4.25 aufgeführten Porositätswerte wurden mittels Bildanalyse bestimmt. Eine Berechnung der zu erwartenden Porosität unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 angegebenen Werte für die Gründichte und Sinterschwindung bei 1100°C ist nicht durchführbar. Die Gründichte wurde an Hand der mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmten offenen Porosität errechnet und beinhaltet somit nicht die im Pulver oder Zwickeln vorhandene geschlossene Porosität unbekannter Größe. Die angegebenen Werte stellen die bei 1100°C vorliegende Schwindung dar und berücksichtigt nicht das vorhandene Nachschwinden in der Abkühlphase.

Die in Abbildung 4.26 dargestellte Porengrößenverteilung in Abhängigkeit der Pulverkorngröße bestätigt die Annahme, dass mit sinkender Pulverkorngröße die Porengröße abnimmt. Während der d_{10} -Wert nahezu konstant zwischen 0,3 μm und 0,4 μm liegt, zeigt der d_{90} -Wert die eindeutige Tendenz zu größeren Poren bei größerer Pulverkorngröße. Die jeweilige Korngrößenverteilung in Abhängigkeit der Pulverkorngröße zeigt einen gegenläufigen Trend. Mit abnehmender Pulverkorngröße nimmt die Korngröße der gesinterten Probe zu. Die Probe des Ausgangspulvers mit einem d_{50} -Wert von $\sim 3 \mu\text{m}$ besitzt nach der Sinterung einen d_{90} -Wert von $\sim 20 \mu\text{m}$ und ist somit um $\sim 5 \mu\text{m}$ größer, als die mit $\sim 6,1 \mu\text{m}$ Ausgangspulver hergestellte Probe.

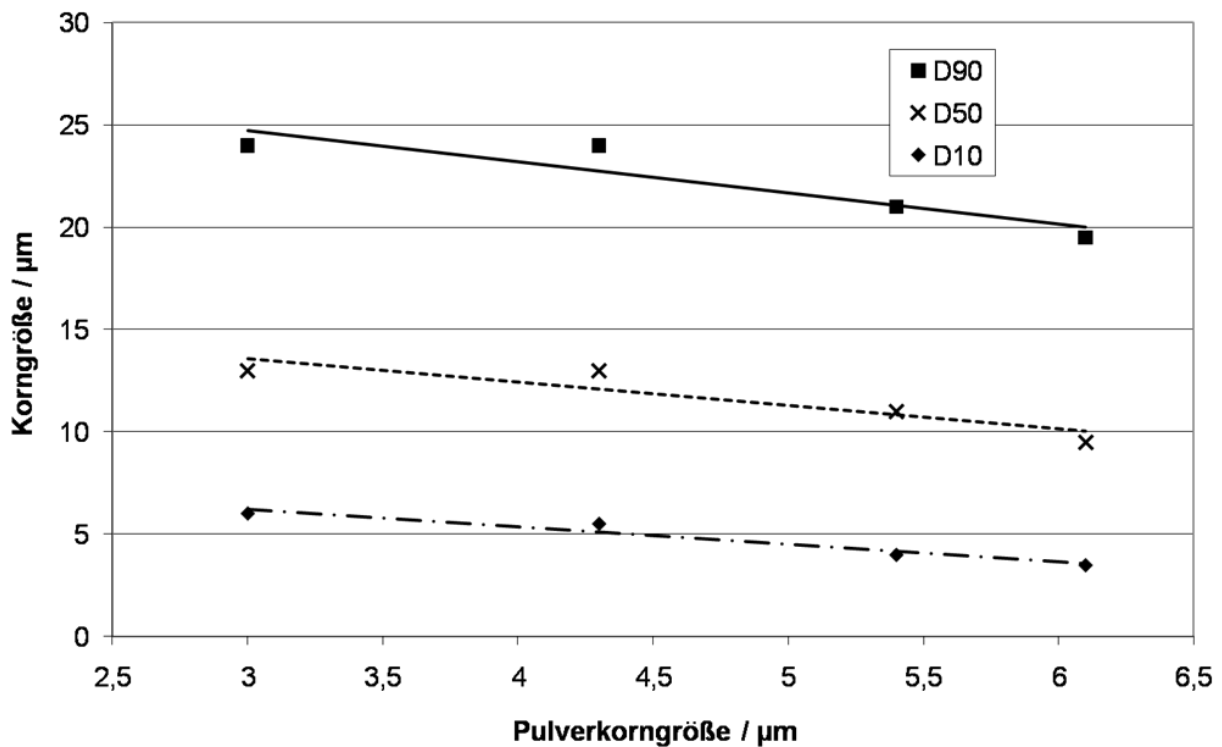


Abb. 4.27: Korngrößenverteilung der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.

4.4.3 Diskussion

Die Beschaffenheit der Ausgangspulver in Bezug auf Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche zeigt einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten und die Gefügeentwicklung identisch hergestellter Proben. Bereits nach dem kaltisostatischen Pressen bei 200 MPa Pressdruck zeigten sich bereits erste Einflüsse der Pulverchargen. Mit zunehmender Pulverfeinheit und spezifischer Oberfläche wird eine höhere Pressdichte erzielt. Dies wird auf die Verbreiterung der Korngrößenverteilung (Abb. 4.23) mit abnehmendem d_{50} -Wert zurückgeführt. Durch die Verbreiterung der Korngrößenverteilung wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass in die Kornzwickel großer Pulverkörner kleinere hineinpassen, wodurch eine Reduzierung der Gesamtporosität und somit eine Erhöhung der Gründichte erzielt wird [Mic06]. Dies begründet ebenfalls die Reduzierung der Porengrößenverteilung im Grünling. Zum einen werden die Porengrößen durch die Verwendung feinerer Pulver, und zum anderen durch das beschriebene Einlagern kleiner in den Zwickeln großer Pulverkörner reduziert. Dies führt auch dazu, dass sich die Anzahl an Kontaktstellen und somit die Anzahl an Diffusionsbrücken für die Sinterung erhöht. Dadurch wird mit abnehmender Pulvergröße und größerer Sinteraktivität mit steigender spezifischer Oberfläche die Temperatur des Sinterbeginns reduziert. Zudem ist eine höhere Schwindungsrate, welche durch den Abfall der Dilatometerkurve im Bereich der Sinterung gekennzeichnet ist, zu verzeichnen. Die Schwindungsrate ist ebenfalls auf die höhere Anzahl an Kontaktstellen und somit die Packungsdichte zurückzuführen. Während bei geringer Anzahl an Kontaktstellen, wie sie bei gröberem Pulvern vorliegen, erst im Anfangsstadium durch Teilchenumlagerung und im Zwischenstadium durch den Fortschritt der Schwindung die Anzahl an Kontaktstellen erhöht wird, ist bei feineren Pulvern bereits eine höhere Anzahl an Kontaktstellen zu Beginn des Anfangsstadiums vorhanden. Dies hat zur Folge, dass die Sinterung bereits früher beginnt und gleichmäßiger und schneller abläuft. Der beschriebene Effekt ist in den Dilatometerkurven der unterschiedlichen Pulverchargen eindeutig erkennbar.

Dies wirkt sich auch auf die Gefüge der gesinterten Proben aus. Die in Abbildung 4.25 und 4.27 gezeigten Abhängigkeiten der Porosität und Korngröße von der Pulverkorngröße kann ebenfalls durch die höhere Sinteraktivität und Anzahl an Kontaktstellen erklärt werden. Wie die Dilatometerkurve des Pulvers mit einem d_{50} -Wert von $\sim 3 \mu\text{m}$ (18.000 min^{-1}) zeigt, geht der abfallende Verlauf der Schwindung knapp unterhalb von 1100°C bereits in einen annähernd horizontalen Verlauf über. Dies zeigt, dass der schwindungsdominierte Bereich des Zwischenstadiums der Sinterung abgeschlossen

ist und das Endstadium begonnen hat. Im Vergleich dazu zeigt die Dilatometerkurve der Probe mit einem d_{50} -Wert von $\sim 6,1 \mu\text{m}$ Pulverkorngröße keine Abflachung der Sinterkurve unterhalb 1100°C . Das Abflachen der Kurve ist durch die Reduzierung der Sinter-temperatur und damit die Reduzierung der Triebkräfte erklärt. Daher befindet sich diese Probe noch im Zwischenstadium. Betrachtet man nun die in den jeweiligen Stadien vornehmlichen Prozesse, so stellt man fest, dass im Zwischenstadium überwiegend Schwindung und somit Porositätsreduzierung vorliegt und im Endstadium auf Grund bereits nur noch gering vorliegender Porosität Kornwachstum dominiert. Dies erklärt, weshalb die Proben mit abnehmender Pulverkorngröße und somit zunehmender Schwindung eine geringere Porosität bei gleichzeitig größerer Korngröße im gesinterten Zustand aufweisen. Die getroffene Annahme im Bezug auf Zwischenstadium und Endstadium des Sinterns in Abhängigkeit der Pulverkorngröße wird durch die Betrachtung der jeweiligen Gefüge der Proben mit Pulverkorngröße $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ (Abb. 4.28) und $d_{50} \sim 6,1 \mu\text{m}$ (Abb. 4.29) bestätigt. Zur Kenntlichmachung der Einzelkörner wurden die Proben bei 1050°C für 10 Minuten thermisch geätzt. Während in Abbildung 4.28 ausschließlich geschlossene Poren erkennbar sind, finden sich in Abbildung 4.29 eine Vielzahl an kanalartigen Poren, was einen eindeutigen Hinweis auf das Zwischenstadium beziehungsweise den Übergang vom Zwischenstadium zum Endstadium der Festphasensinterung darstellt [Sal07].

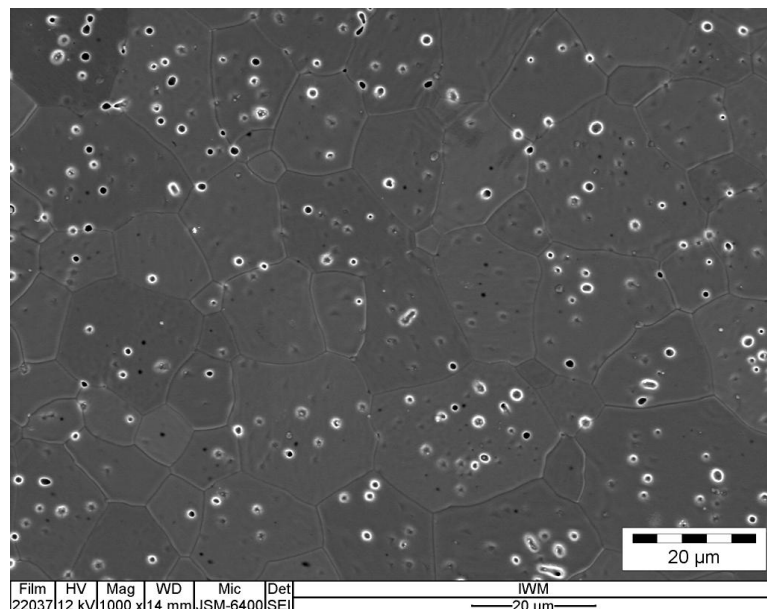


Abb. 4.28: Thermisch geätztes Gefüge der mit $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ Pulverkorngröße bei 1100°C gesinterten Probe, thermisch geätzt 10 Minuten bei 1050°C .

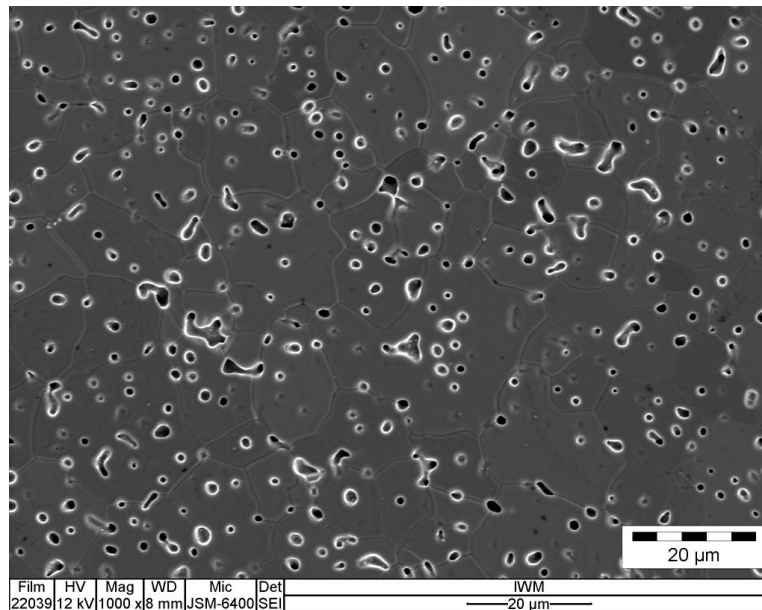


Abb. 4.29: Thermisch geätztes Gefüge der mit $d_{50} \sim 6,1 \mu\text{m}$ Ausgangspulverkorngroße bei 1100°C gesinterten Probe, thermisch geätzt 10 Minuten bei 1050°C .

Zudem wurde festgestellt, dass bei allen Proben eine hohe Anzahl an intrakristallinen Poren vorliegt. Die Bildung intrakristalliner Poren wird auf eine im Vergleich zur Porenmobilität deutlich höheren Korngrenzmobilität zurückgeführt. Dies führt dazu, dass Poren nicht an der Korngrenze gehalten werden und im Zuge des Kornwachstums mit ihr wandern, sondern dass die Poren von den Korngrenzen im inneren des Korns eingeschlossen werden [Bro69].

Im Bezug auf den Einfluss der Ausgangspulverkorngroße auf die Sinterung wurde festgestellt, dass die Größenverteilung einen signifikanten Einfluss auf die Sinteraktivität und somit Gefügeausbildung hat. Die Pulverkorngößenverteilung stellt somit ein bedeutendes Qualitätsmerkmal für die Reproduzierbarkeit und Produktqualität von Sintererzeugnissen aus BSCF-Material dar. Der Einfluss der Pulverkorngroße kann durch gezielte Anpassung des Sinterprozesses ausgeglichen werden.

4.5 Einfluss der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung

Die Gefügeausbildung des gesinterten Körpers wird neben den Randbedingungen, welche durch die verwendeten Rohstoffqualitäten und Prozessparameter der Formgebung gegeben sind, durch die Sintertemperatur beeinflusst. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird die Sinterung von Diffusionsprozessen gesteuert. In Abhängigkeit der Temperatur liegen verschiedene Transportmechanismen vor, deren Beitrag zur Verdichtung und zum Kornwachstum stark variiert. Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung wird im Folgenden dargelegt.

4.5.1 Untersuchungsmethodik

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung wurde an Pulver der Charge EA 60/07 untersucht. Hierfür wurden bei 200 MPa zylinderförmige Proben isostatisch gepresst und in einem anschließenden Grünbearbeitungsprozess zu Scheiben mit einem Durchmesser von ~10 mm und einer Dicke von 2-3 mm getrennt. Die Proben wurden anschließend bei unterschiedlichen Sintertemperaturen (Abb. 4.30) im Sinterofen gesintert.

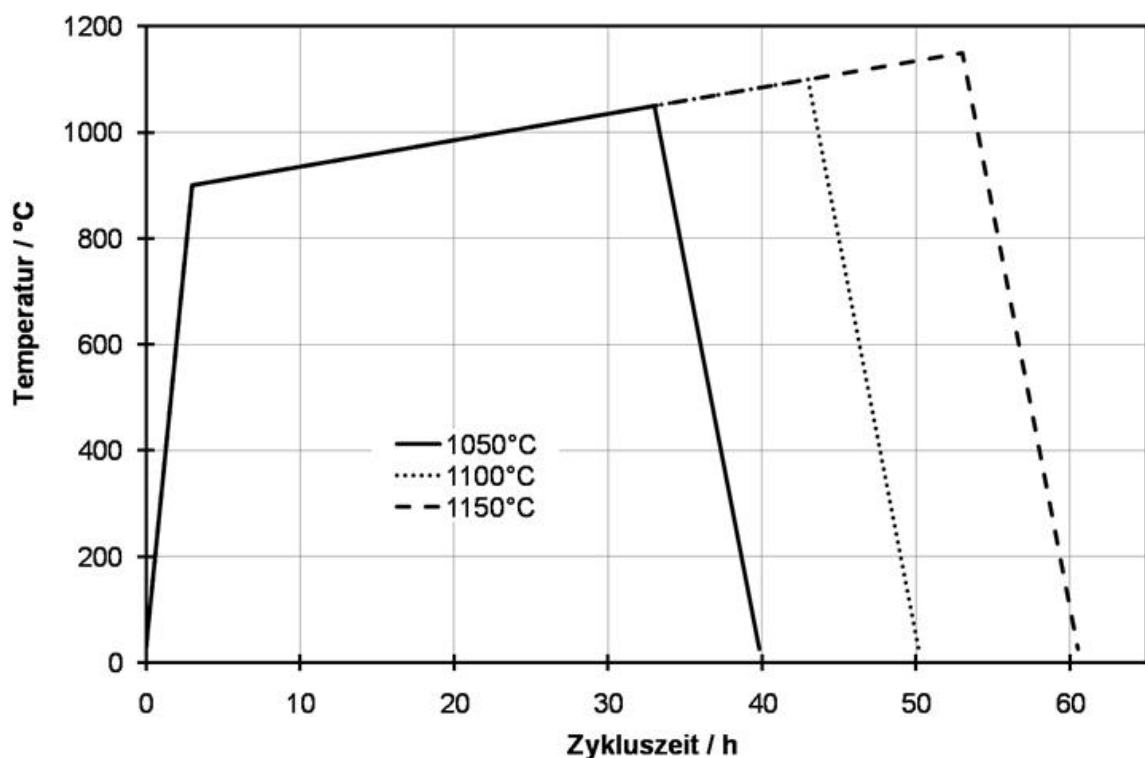


Abb. 4.30: Sinterkurven zur Bestimmung der sintertemperaturabhängigen Gefügeausbildung.

Als Temperaturprofil wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 300 K/h bis 900 °C gewählt. Bei 900°C, wo in der Sinterstufenanalyse der Beginn des Zwischenstadiums charakterisiert wurde, wurde die Aufheizgeschwindigkeit auf 5 K/h bis zur maximalen Sintertertemperatur reduziert. Dies wurde mit dem Ziel eingeführt, die Bildung der intrakristallinen Poren zu verringern. Die Sintertemperaturen T_s wurden von 1050°C auf 1100°C und 1150°C erhöht. Anschließend wurden die Proben für die REM-Untersuchungen präpariert und im Bezug auf Porenanteil, Porengröße und -anzahl untersucht. Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden die Proben 30 Minuten bei 30 K unterhalb der Sintertertemperatur thermisch geätzt. Die geätzten Gefüge wurden dann im Auflichtmikroskop untersucht und mittels Bildanalyse ausgewertet.

4.5.2 Ergebnisse

Die Korngröße der gesinterten Proben nimmt mit steigender Sintertertemperatur zu. Bereits bei 1050°C hat sich die Korngröße im Bezug zur Pulverkorngröße von $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ um den Faktor ~ 7 auf $\sim 20 \mu\text{m}$ vergrößert. Während die Korngröße zwischen 1050°C und 1100°C nur verhältnismäßig gering zunimmt, ist zwischen 1100°C und 1150°C ein deutlicher Anstieg sowie eine Verbreiterung der Korngröße festzustellen (Abb. 4.31).

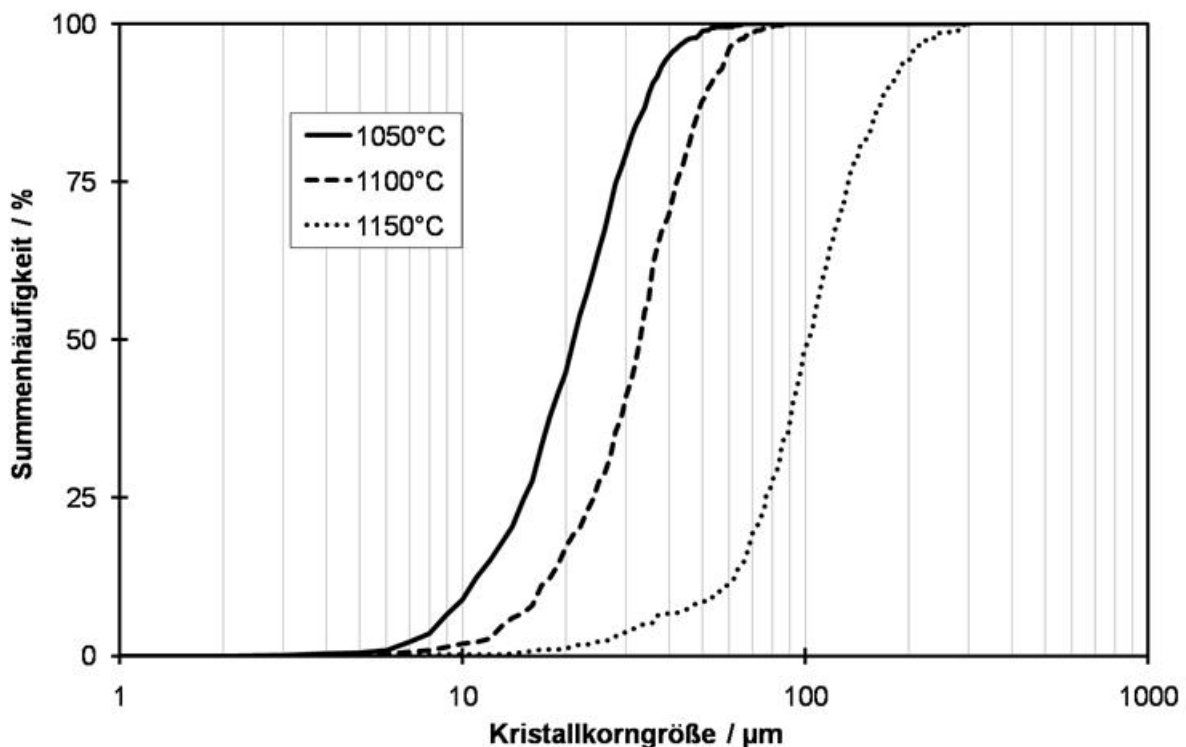


Abb. 4.31: Korngröße der bei 1050°C, 1100°C und 1150°C gesinterten BSCF Proben.

Die bildanalytische Untersuchung der Porosität ergab, dass die Porosität zwischen 1050°C und 1100°C von ~1,3 % auf ~1,1 % abnimmt. Die Porosität der bei 1150°C gesinterten Probe steigt hingegen auf ~2,4 % an (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Porositätswerte in Abhängigkeit von T_s .

Sintertemperatur [°C]	Porosität [%]
1050	~1,3
1100	~1,1
1150	~2,4

Zur Verdeutlichung der Porositätswerte wurden zusätzlich die Anzahl der Poren bezogen auf identische Bezugsflächen und der jeweilige mittlere Porendurchmesser gemessen. Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit steigender Sintertemperatur zu, während sich die Porenanzahl reduziert (Abb. 4.32). Dies ist durch die bereits für das Kornwachstum beschriebene Ostwaldreifung, welche gleichermaßen auch beim Porenwachstum vorliegt, zu erklären.

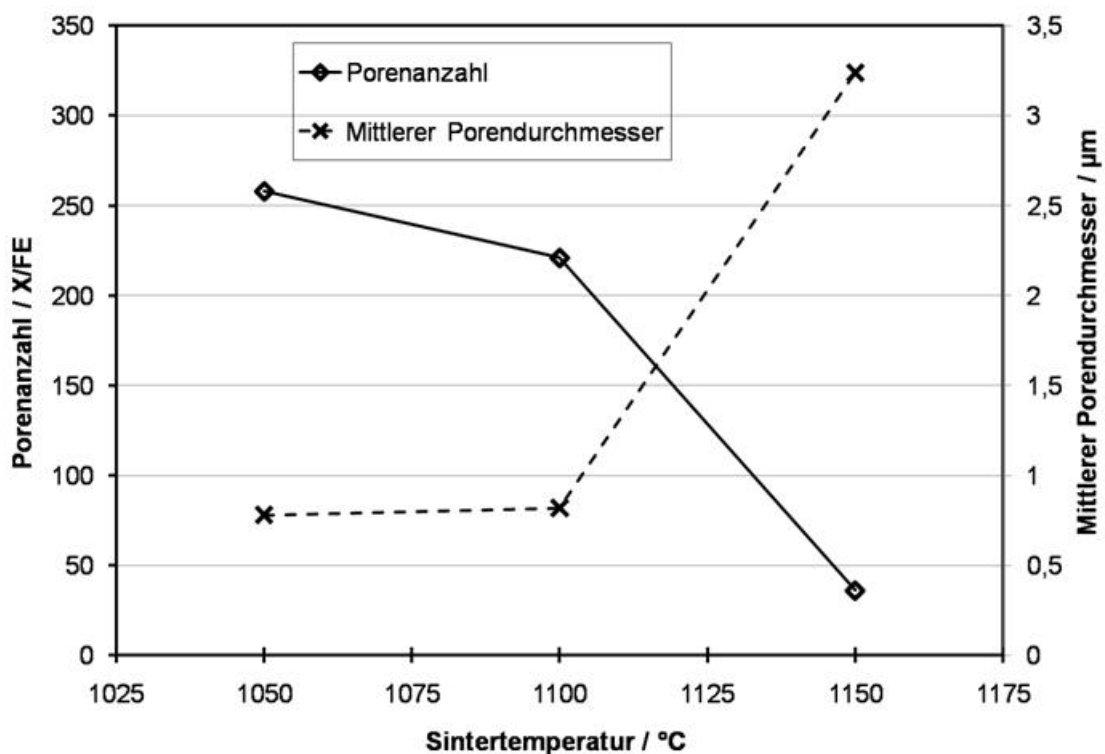


Abb. 4.32: Entwicklung des mittleren Porendurchmessers und der Porenanzahl in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Die Betrachtung der Porositätswerte erlaubt keine Aussage zur Lage der Poren und somit dem tatsächlichen Verdichtungsstand in Abhängigkeit der Sintertemperatur. In Abbildung 4.33 ist das thermisch geätzte Gefüge der bei 1050°C gesinterten Probe dargestellt.

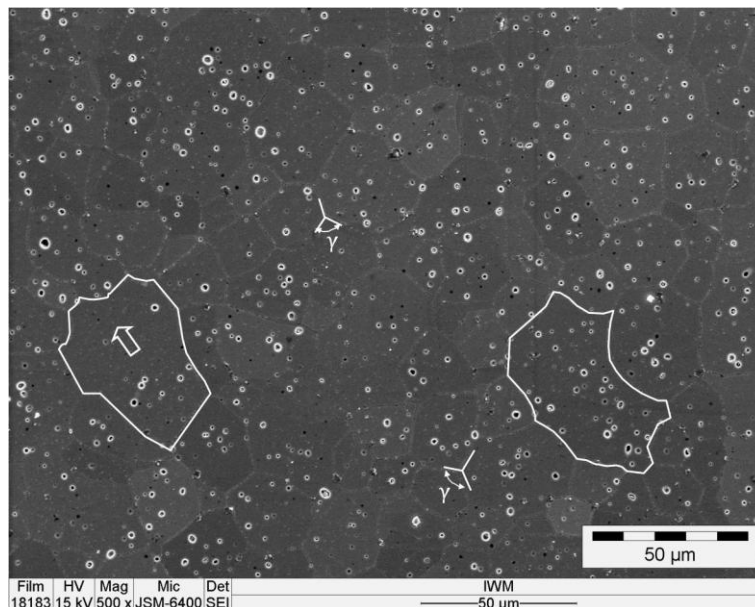


Abb. 4.33: Gefügebild von BSCF bei einer Sintertemperatur von 1050°C, 5 K/h Aufheizgeschwindigkeit, thermisch geätzt bei 1050°C ohne Haltezeit.

Dieses zeigt, dass die überwiegende Porosität intrakristallin vorlag. Nur vereinzelt lagen Poren an den Korngrenzen vor. Die Anzahl der intrakristallinen Poren variierte bis zu >20 Stück pro Korn. Das Gefüge zeigte mit Ausnahme der markierten Körner keine Tendenz zum anormalen Kornwachstum in Form von Riesenkörnern. Die Dihedralwinkel γ , die Winkel zwischen den in den Kornwickeln zusammentreffenden Korngrenzen, lagen bei ungefähr 120°. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Korngranzkrümmung mit Ausnahme der gekennzeichneten Körner bereits sehr gering war. Mit Ausnahme der erhöhten Korngröße zeigten die Gefüge der bei 1100°C gesinterten Proben keine gegenteiligen Tendenzen. Aus diesem Grund wurde auf eine zusätzliche Darstellung verzichtet. Im Gegensatz zu den bei 1100°C gesinterten Proben zeigt das thermisch geätzte Gefüge der bei 1150°C gesinterten Probe (Abb. 4.34) eine starke Abweichung von dem in Abbildung 4.33 gezeigten Gefüge. Hierbei ist zu beachten, dass Abbildung 4.33 bei 500-facher Vergrößerung und Abbildung 4.34 bei 200-facher Vergrößerung erstellt wurde. Gleiche Vergrößerungen waren auf Grund der Größenunterschiede der Gefügemerkmale nicht möglich.

Die überwiegende Anzahl der Poren liegt an der Korngrenze vor. Der Durchmesser der an den Korngrenzen liegenden Poren ist wesentlich größer, als der Durchmesser der intrakristallinen Poren.

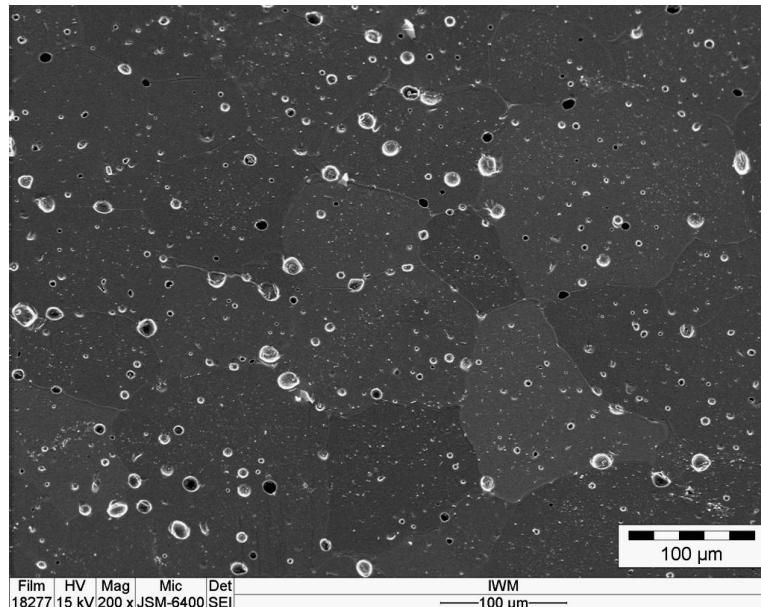


Abb. 4.34: Gefügebild von BSCF bei maximaler Sinteremperatur von 1150°C, 5 K/h Aufheizgeschwindigkeit, thermisch geätzt bei 1130°C ohne Haltezeit.

Dies deutet darauf hin, dass im Zuge des Kornwachstums die intrakristallinen Poren von der Korngrenze „eingefangen“ wurden und sich zu großen Poren kumuliert haben. Zusätzlich hat die Krümmung der Korngrenzen deutlich zugenommen, was auf Riesenkornwachstum hindeutet.

Bei Betrachtung des Rückstreuелеktronenbildes des Anschliffes der bei 1150°C gesinterten Probe wurden weitere Phänomene festgestellt (Abb. 4.35). Zum einen finden sich innerhalb interkristalliner Poren an den Korngrenzen wulstartige Ausscheidungen, die auf die Existenz einer Flüssigphase hindeuten (Markierung 1). Des Weiteren sind Unterschiede in den Graustufen erkennbar, die eine Zweitphase kennzeichnen (Markierung 2). Diese Phänomene konnten bei den 1050°C und 1100°C gesinterten Proben nicht nachgewiesen werden.

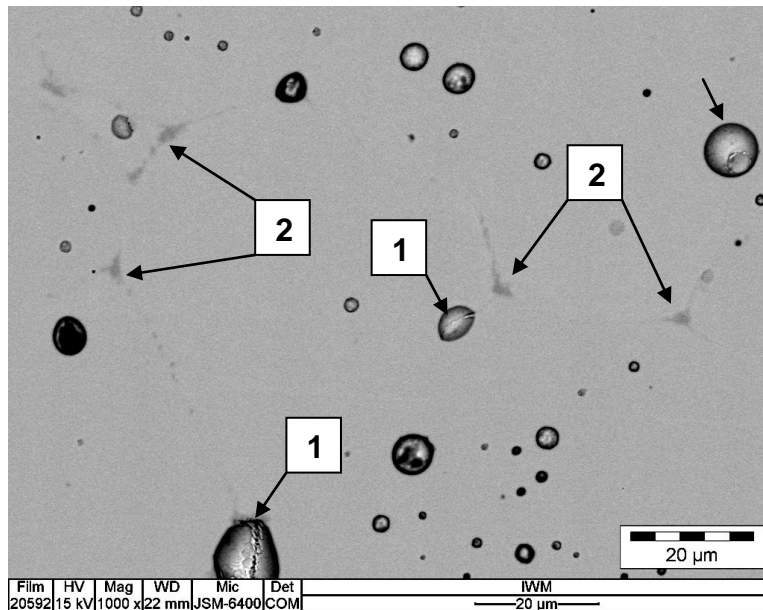


Abb. 4.35: Rückstreuelektronenbild der bei 1150°C gesinterten Probe mit 1) wulstartigen Ausscheidungen an der Korngrenze innerhalb geschlossener Poren, 2) Zweitphasen an der Korngrenze bzw. innerhalb von Kornwickeln.

Um die Vermutung der vorliegenden Zweitphase bei 1150°C zu bestätigen, wurden Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC 404, Netzsch GmbH, Selb, Deutschland)) durchgeführt (Abb. 4.36). Die DSC ermittelt die durch Zersetzungs- und/oder Bildungsreaktionen hervorgerufene Enthalpiedifferenz im Vergleich zu einer Referenzprobe über den zu untersuchenden Temperaturbereich. Die DSC-Messung zeigt neben den durch Sauerstoffausbau gekennzeichneten endothermen Peaks im Temperaturbereich zwischen 700°C und 900°C einen endothermen Peak bei ~1120°C. Im Abkühlprozess ist ein deutlich exothermer Peak bei 1110°C - 1120°C zu erkennen. Dies deutet auf eine Schmelzphase hin.

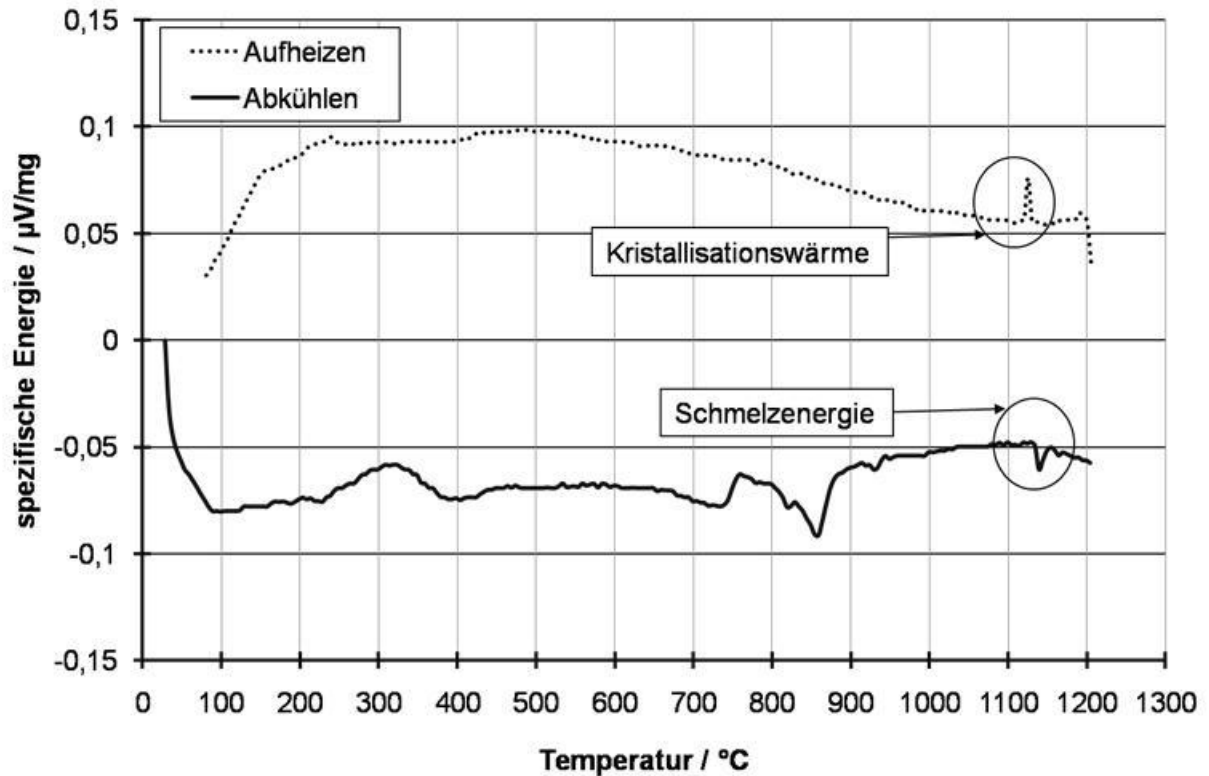


Abb. 4.36: DSC-Kurve von BSCF mit Schmelz- und Kristallisationsreaktion bei 1120°C.

4.5.3 Diskussion

Die Sinter Temperatur zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Gefügeausbildung. Die Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der Sinter Temperatur wird auf die bereits erwähnte Ostwaldreifung zurückgeführt, bei der durch Volumen- beziehungsweise Korngrenzendiffusion die Grenzflächenenergie mittels Kornwachstum abgebaut wird. Mit steigender Temperatur wird die Ionenbeweglichkeit und somit die Diffusionsgeschwindigkeiten erhöht, wodurch das Kornwachstum verstärkt wird. Der Anstieg der Porosität zwischen 1100°C und 1150°C wird auf Bläheeffekte zurückgeführt, die auf Grund des mit steigender Temperatur zunehmenden Gasdrucks in den Poren hervorgerufen werden. Es kommt zu plastischen Deformationseffekten durch Kriechverformung im Bereich der Poren. Dies wurde bereits für andere Werkstoffsysteme beschrieben [Pic92]. Eine weitere Erklärung könnten eventuell vorhandene Mikroporositäten sein, welche sich auf Grund von Kumulationseffekten zu optisch erkennbaren Poren vereinigt [Tel09]. Das thermisch geätzte Gefüge der bei 1050°C gesinterten Probe (Abb. 4.33) zeigt, dass die überwiegende Porosität intrakristallin vorliegt. Wie in den Grundlagen beschrieben, kann intrakristalline Porosität nur über Volumendiffusion beseitigt werden.

Durch die Sinterung in Luftatmosphäre beinhalten die Poren überwiegend Stickstoffmoleküle, welche auf Grund der größeren Ionenradien nicht über die vorhandenen Sauerstoffleerstellen diffundieren können, weshalb eine Eliminierung intrakristalliner Poren erschwert wird. Die Reduzierung der Porosität zwischen den bei 1050°C und 1100°C gesinterten Proben wird auf das Kornwachstum zurückgeführt. Durch Kornwachstum werden Poren, welche sich im Inneren benachbarter Körner befinden, von der wandernden Korngrenze umschlossen und können dann über die im Verhältnis zur Volumendiffusion einfacheren Korngrenzendiffusion aus dem Bauteil entfernt werden. Die vom Mittelpunkt des Kornes betrachteten konkav gekrümmten Oberflächen des in Abbildung 4.33 gekennzeichneten Kornes verdeutlichen die Wachstumsrichtung (Pfeil) und die reduzierte Porosität in selbigem. Der von Brook [Bro69] gekennzeichnete Bereich der Porensparation (Abb. 2.12) wird mit steigender Korngröße zu höheren Porengrößen hin verschoben. Die intrakristalline Porosität wird jedoch auf Grund der Position im Korn nicht in ihrer Größe reduziert. Somit wird durch das Kornwachstum in erster Näherung der Bereich der Porensparation verlassen, die Poren an der Korngrenze gehalten und über Korngrenzendiffusion eliminiert. Diese Aussage kann bei Betrachtung des thermisch geätzten Gefüges der bei 1150°C gesinterten Probe (Abb. 4.34) nicht bestätigt werden. Die Poren haben sich wie bereits beschrieben zu großen Poren vereinigt und finden sich hauptsächlich an den Korngrenzen wieder. Die Krümmung der Korngrenzen hat stark zugenommen, was auf Riesenkorwachstum hindeutet. Die Dihedralwinkel sind im Vergleich zu den bei 1050°C gesinterten Proben $>120^\circ$, was die Vermutung des Riesenkorwachstums bestätigt. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass bei 1150°C kein Festphasensintern, sondern Flüssigphasensintern vorliegt. Die Existenz einer Zweitphase in Form einer Flüssigphase konnte durch eine DSC-Messung (Abb. 4.36) nachgewiesen werden. Laut Baumann et al. [Bau10] besteht die Zweitphase überwiegend aus Kobaltoxid. Es konnte nachgewiesen werden, dass erst oberhalb von 1120°C Kobaltoxid reiche Ausscheidungen erkennbar sind und des Weiteren die Zunahme im Kornwachstum ebenfalls auf die Zweitphase zurückgeführt wird. Während reines Kobaltoxid (CoO) eine Schmelztemperatur von 1830°C aufweist [CRC09], wurde von Cherepanov et al. [Che99] eine Reduzierung der Schmelztemperatur im Zweistoffsystem BaO - CoO bis auf 1100°C nachgewiesen. Die Flüssigphasensinterung hat ebenfalls zur Folge, dass die Porenmobilität zunimmt und Poren nicht wie bei der Festphasensinterung überwiegend von den Korngrenzen überfahren werden, sondern von selbiger mitgeschleppt und zu großen Poren vereinigt werden. Das bei der Sintertempe-

ratur von 1050°C vorliegende Gefüge (Abb. 4.33) zeigt, dass die Korngrenzmobilität und somit die Kornwachstumsgeschwindigkeit im Aufheizprozess bereits höher als die Porenmobilität ist. Um die Porosität vor dem Hintergrund minimaler Korngröße zu reduzieren, muss die Korngrenzmobilität reduziert werden und somit die Verweildauer der Poren an der Korngrenze erhöht werden. Die im Zuge der Sinterstufenanalyse gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass Kornwachstum erst ab einem bestimmten Grad an Verdichtung und einer bestimmten Temperatur zum Tragen kommt. Des Weiteren hat die Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/h ab 900°C gezeigt, dass bereits bei 1050°C das Endstadium der Festphasensinterung weit fortgeschritten ist und nur noch Kornwachstumsmechanismen vorliegen. Dies führt zu dem Schluss, dass zur weiteren Reduzierung der Porosität bei möglichst gehemmtem Kornwachstum entweder die maximale Sintertemperatur oder die Aufheizgeschwindigkeit verringert werden muss. Die Aufheizgeschwindigkeit wird hierbei als stärkerer Einflussfaktor angesehen. Betrachtet man die Korngrenzmobilität M_{KG} als Funktion der Korngröße d und Temperatur T , wobei

$$M_{KG} \sim \frac{T}{d} \quad (4.5)$$

ist, so wird deutlich, dass bei isothermen Bedingungen und zunehmendem Korndurchmesser die Korngrenzmobilität abnimmt. Ein stationärer Betrieb über eine endliche Zeit würde zur Folge haben, dass sich eine Endkorngröße und Endporosität einstellt, bei der ein energetisches Gleichgewicht der jeweiligen Energien vorliegen würde. Um die Verdichtung, welche in den meisten Fällen gegen Ende der Sinterung mit einem Kornwachstum einhergeht, weiter fortzuführen, wird eine gewisse Korngrenzmobilität benötigt. Um diese bei stetigem Anstieg der Korngröße konstant zu halten, muss die Sintertemperatur gleichermaßen erhöht werden. Eine im Verhältnis zum Kornwachstum zu rasche Erhöhung der Temperatur führt zu einer Erhöhung der Korngrenzmobilität, wodurch die Porenseparation verstärkt wird. Die Aufheizgeschwindigkeit wird hierbei als Regelparameter zur Begrenzung der Korngrenzmobilität angesehen.

4.6 Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung

Um den angenommenen Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Korngrenzmobilität und somit die Bildung intrakristalliner Poren zu bestätigen, wurden Proben mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten gesintert. Die Untersuchungen wurden mit Pulver der Charge EA60/07 durchgeführt.

4.6.1 Untersuchungsmethodik

Ausgehend von den Untersuchungen zum Einfluss der Sintertemperatur wurde eine maximale Sintertemperatur von 1000°C gewählt. Das Gefügebild der bei 1050°C gesinterten Probe (Abb.4.33) zeigt, dass die Porosität fast ausschließlich intrakristalline vorliegt und somit eine Reduzierung der Sintertemperatur als sinnvoll erachtet wurde.

Um den Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden drei Proben ab 900°C mit jeweils 1, 2 und 5 K/h auf 1000°C aufgeheizt und anschließend 10 h bei 1000°C gehalten (Abb. 4.37). Dies sollte dem Zweck dienen, dass an der Korngrenze oder in unmittelbarer Umgebung zur Korngrenze im Korn eingeschlossene Poren durch Korngrenz- beziehungsweise Volumendiffusion beseitigt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit bis 900°C und die Abkühlgeschwindigkeit wurde wie bei den vorherigen Untersuchungen mit 300 K/h beziehungsweise 150 K/h gewählt.

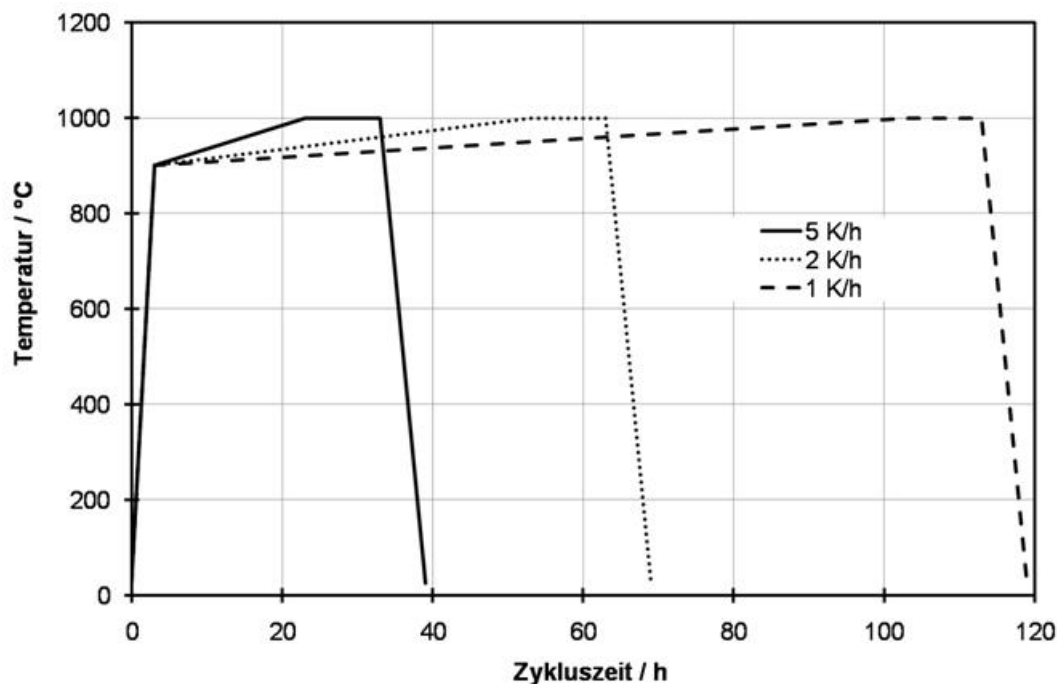


Abb. 4.37: Sinterkurven zur Bestimmung des Einflusses der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung.

Die Einzelproben wurden im Bezug auf Porosität, Porengröße und Anzahl, sowie die Korngrößenverteilung untersucht.

4.6.2 Ergebnisse

Die Korngröße der bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten gesinterten Proben weicht kaum voneinander ab (Abb. 4.38). Die mit 1 K/h gesinterte Probe weist ein leicht größeres Gefüge auf. Der Korndurchmesser hat sich mit einem d_{50} -Wert von $\sim 20 \mu\text{m}$ um den Faktor 7-8 zur Pulverkorngröße vergrößert. Die maximale Korngröße liegt bei allen Proben bei ungefähr $50 \mu\text{m}$.

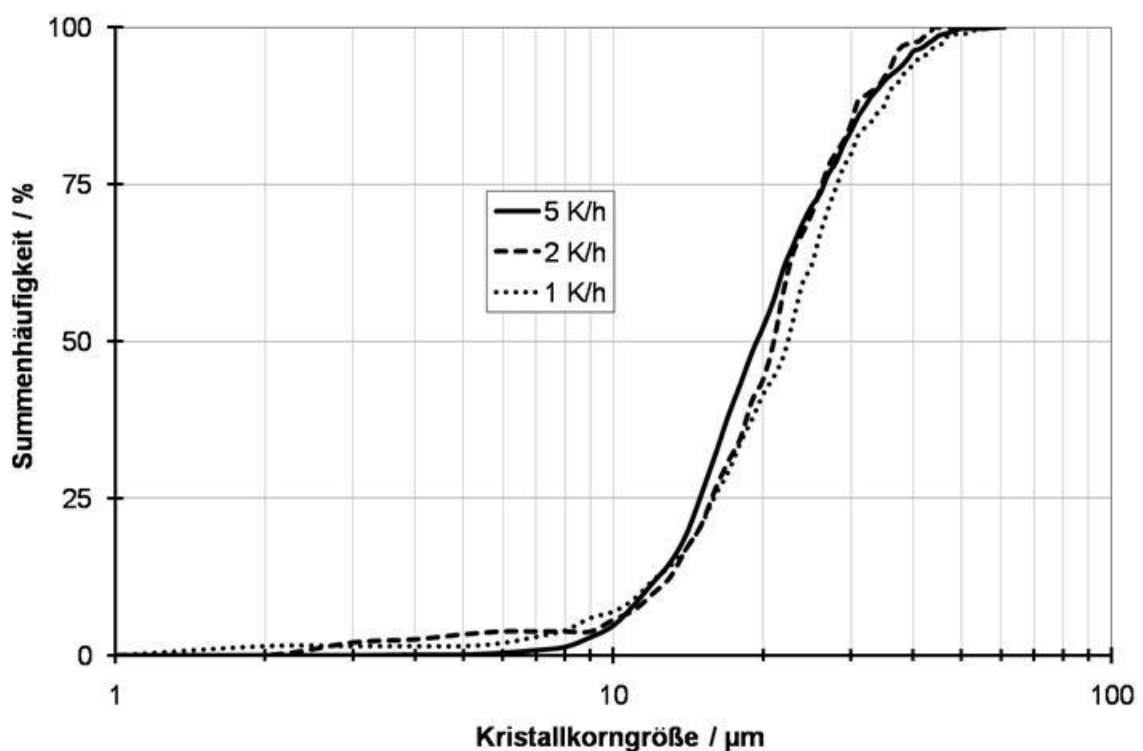


Abb. 4.38: Korngrößenverteilung der mit 1, 2 und 5 K/h bei 1000°C gesinterten Proben.

Die mit Hilfe der Bildanalyse durchgeführten Untersuchungen zur Porosität ergaben, dass die Porosität mit sinkender Aufheizgeschwindigkeit abnimmt (Tabelle 4.4). Der Flächenanteil der Poren wurde von $\sim 1,0\%$ bei 5 K/h auf $\sim 0,6\%$ bei 1 K/h reduziert. Die Abnahme der Porosität wird durch Abbildung 4.39 näher verdeutlicht. Die Porengröße der unterschiedlich gesinterten Proben wird durch die Aufheizgeschwindigkeit nicht verändert. Lediglich die Anzahl der Poren wird reduziert. Die Porenanzahl der mit 5 K/h

gesinterten Probe wird im Vergleich zu der mit 1 K/h gesinterten Probe halbiert, was durch die gemessene Gesamtporosität bestätigt wird (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Porositätswerte in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit, Sintertemperatur 1000°C.

Aufheizgeschwindigkeit [K/h]	Porosität [%]
5	~1,03
2	~0,89
1	~0,57

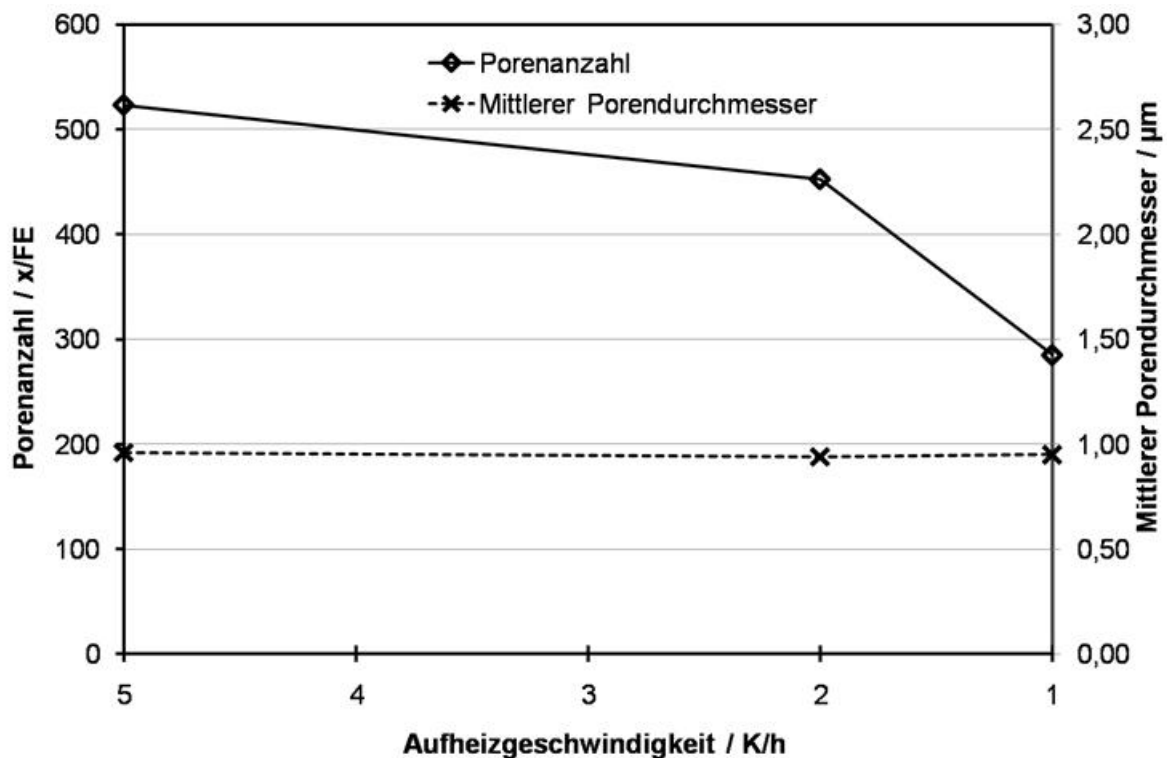


Abb. 4.39: Entwicklung der Porengröße und Porenanzahl in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit.

Auskunft über das vorliegende Verdichtungsstadium der mit 1 K/h gesinterten Probe gibt das thermisch geätzte Gefüge in Abbildung 4.40. Die Porosität stellt sich fast ausschließlich intrakristallin dar. Die Korngrenzen sind überwiegend gerade. Die Korngröße ist homogen verteilt und Anzeichen von Riesenkornwachstum sind nicht festzustellen. Die Poren innerhalb der Körner sind nicht gleichmäßig verteilt, was darauf hindeutet,

dass in Abhängigkeit der Wachstumsrichtung der Körner porenfreie Bereiche entstanden sind. Mit Ausnahme steigender Porenanzahl unterscheiden sich die Gefüge der mit 2 K/h und 5 K/h gesinterten Proben nicht von Abbildung 4.40, weshalb auf eine separate Darstellung verzichtet wird.

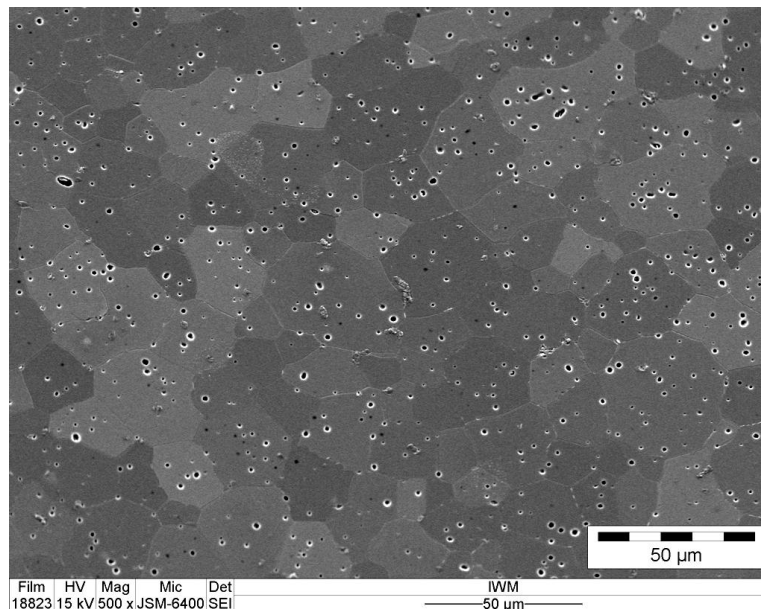


Abb. 4.40: Thermisch geätztes Gefüge einer bei 1000°C mit 1 K/h Aufheizgeschwindigkeit gesinterten BSCF-Probe.

4.6.3 Diskussion

Die anhand der Analyse des Einflusses der Sinter Temperatur auf die Gefügeausbildung getroffene Annahme zur Regelbarkeit der Korngrenzmobilität durch gezielte Einstellung der Aufheizgeschwindigkeit wurde bestätigt. Durch die Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit konnte die Verweildauer der Poren an der Korngrenze erhöht und somit eine Eliminierung der Porosität durch Korngrenzendiffusion sichergestellt werden. Das thermisch geätzte Gefüge der mit 1 K/h gesinterten Probe (Abb. 4.40) zeigt jedoch, dass die Korngrenzmobilität weiterhin größer als die Porenmobilität ist und somit die Bildung intrakristalliner Poren nicht vollständig verhindert wurde. Ebenfalls ersichtlich sind porenfreie Bereiche innerhalb einzelner Körner. Diese entstehen dadurch, dass im Zuge des Kornwachstums intrakristalline Poren benachbarter Körner wieder in Kontakt der wandernden Korngrenze kommen. Dadurch, dass die Korngrenze durch ihre Verlängerung im Zuge des Kornwachstums an Mobilität verloren hat, werden die Poren nicht von der Korngrenze überfahren und im wachsenden Korn eingeschlossen, son-

dern sie verweilen an der Korngrenze und werden durch Korngrenzendiffusion eliminiert. Dies deutet daraufhin, dass die überwiegende Anzahl der intrakristallinen Poren bereits im frühen Stadium der Verdichtung und des Kornwachstums eingeschlossen werden. Des Weiteren wird durch das Gefügebild (Abb. 4.40) verdeutlicht, dass die Verdichtung bereits weit unterhalb von 1000°C abgeschlossen ist. Der Kornwachstumsfaktor von ~7-8 im Bezug auf die Pulverkorngröße zeigt, dass der Bereich der Verdichtung bereits abgeschlossen ist und lediglich durch Kornwachstumsprozesse und die damit verbundenen bereits beschriebenen Mechanismen der „Porenfreilegung“ eine weitere Verdichtung ermöglicht wird.

4.7 Optimierung der Sinterung

Um das Ziel geringster Porosität bei minimalster Korngröße zu erzielen, wurden ausgehend von den im Rahmen der vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen weitere Optimierungsschritte abgeleitet. Im ersten Schritt wurde durch die Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit auf 0,5 K/h versucht, die Korngrenzmobilität weiter zu reduzieren und somit den positiven Trend der in Kapitel 4.6 gezeigten Ergebnisse fortzuführen. Des Weiteren wurde die maximale Sintertemperatur auf 950°C herabgesetzt. Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verdichtung bereits unterhalb von 1000°C abgeschlossen ist und lediglich Kornwachstum vorliegt. Eine Haltezeit von 10 h dient dem Zweck, dass korngrenznahe Poren durch Volumendiffusion beseitigt werden können.

Die in Tabelle 4.6 aufgeführten Kennwerte zeigen, dass im Vergleich zur mit 1 K/h bei 1000°C gesinterten Probe die bei 950°C mit 0,5 K/h gesinterte Probe eine höhere Porosität bei nahezu identischer Korngröße aufweist. Die höhere Porosität wird sowohl durch die Anzahl an Poren, als auch deren mittlere Porengröße bestimmt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die verlängerte Sinterzeit zu Beginn des Zwischenstadiums die negative Wirkung der nicht zur Verdichtung beitragenden Diffusionsmechanismen der Oberflächendiffusion und die von der Oberfläche ausgehenden Volumendiffusion wirksam sind. Diese führen zu einer Abrundung der Partikeloberflächen und somit zu einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche, was mit einer Reduzierung der Sinteraktivität gleichzusetzen ist. Die zu Beginn des Zwischenstadiums verlorene Sinteraktivität verhindert im Endstadium eine weitere Verdichtung sowie eine Reduzierung der Porengröße. Dies wurde ebenfalls durch die Einführung einer Haltezeit bei 900°C bestätigt. Hierbei wurde die Probe einer Haltezeit von 2 h bei 900°C ausgesetzt und

anschließend mit 1 K/h auf 950°C aufgeheizt und für 10 h bei konstanter Temperatur gehalten. Die erzielten Porositäts- und Korngrößenwerte verhalten sich in ähnlicher Weise wie die der mit 0,5 K/h aufgeheizten Probe ohne Haltezeit.

Das im Verlauf der Sinterung einsetzende Kornwachstum führt zur Bildung intrakristalliner Poren. Diese sind auf Grund der beschriebenen Prozesse größer als die der mit 1 K/h gesinterten Probe und führen somit zu einer vergleichsweise höheren Porosität. Das thermisch geätzte Gefüge der mit 0,5 K/h bei 950°C gesinterten Probe (Abb. 4.41) zeigt, dass neben der intrakristallinen Porosität zahlreiche Poren an den Korngrenzen liegen. Dies deutet darauf hin, dass die Sinterung nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Porenform ist im Vergleich zu der mit 1 K/h gesinterten Probe zum Teil schlauchartig. Wie im gekennzeichneten Bereich (Pfeil) zu erkennen ist, werden die Poren länger an der Korngrenze gehalten, eine Eliminierung der Porosität durch Korngrenzendiffusion findet jedoch nicht statt. Die nahezu identische Korngröße der Proben wird auf die Sinterdauer zurückgeführt. Sowohl die Sinterung mit 1 K/h als auch die Sinterung mit 0,5 K/h haben eine Gesamtsinterdauer von 110 h inklusive Haltezeit oberhalb von 900°C. Die reduzierte Sinterdauer von 62 h der mit 2 h Haltezeit bei 900°C mit anschließender Aufheizrate von 1 K/h bis auf 950°C gesinterten Probe führt zu einer geringeren Endkorngröße (Tab. 4.6).

Tab. 4.6: Gefügekenwerte in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur.

Sinterparameter	Porosität [%]	Porenanzahl [x/FE]	Porengröße d_{50} [μm]	Korngröße $d_{10} / d_{50} / d_{90}$ [μm]
1 K/h, 1000°C	~0,57	285	0,95	11 / 23 / 36
0,5 K/h, 950°C	~1,62	441	1,32	11 / 22 / 36
2h, 1 K/h, 950°C	~1,37	451	1,24	10 / 18 / 30

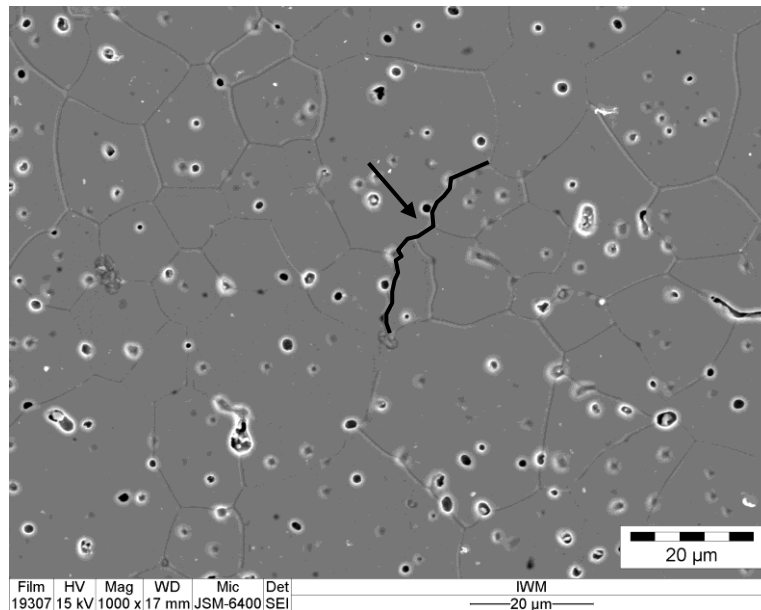


Abb. 4.41: Thermisch geätztes Gefüge einer mit 0,5 K/h bei 950°C gesinterten Probe.

Basierend auf den zuvor durchgeführten Variationen der Sinterung und den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurde folgende Sinterkurve abgeleitet: Die erste Aufheizrate von 300 K/h bis 900°C wurde beibehalten. Die maximale Sintertemperatur wurde auf 950°C festgelegt und die Haltezeit von 10 h zur Eliminierung der Poren an der Korngrenze beziehungsweise in unmittelbarer Umgebung zur Korngrenze ebenfalls beibehalten. Als Aufheizgeschwindigkeit zwischen 900°C und 950°C wurde 1 K/h gewählt (Abb. 4.42).

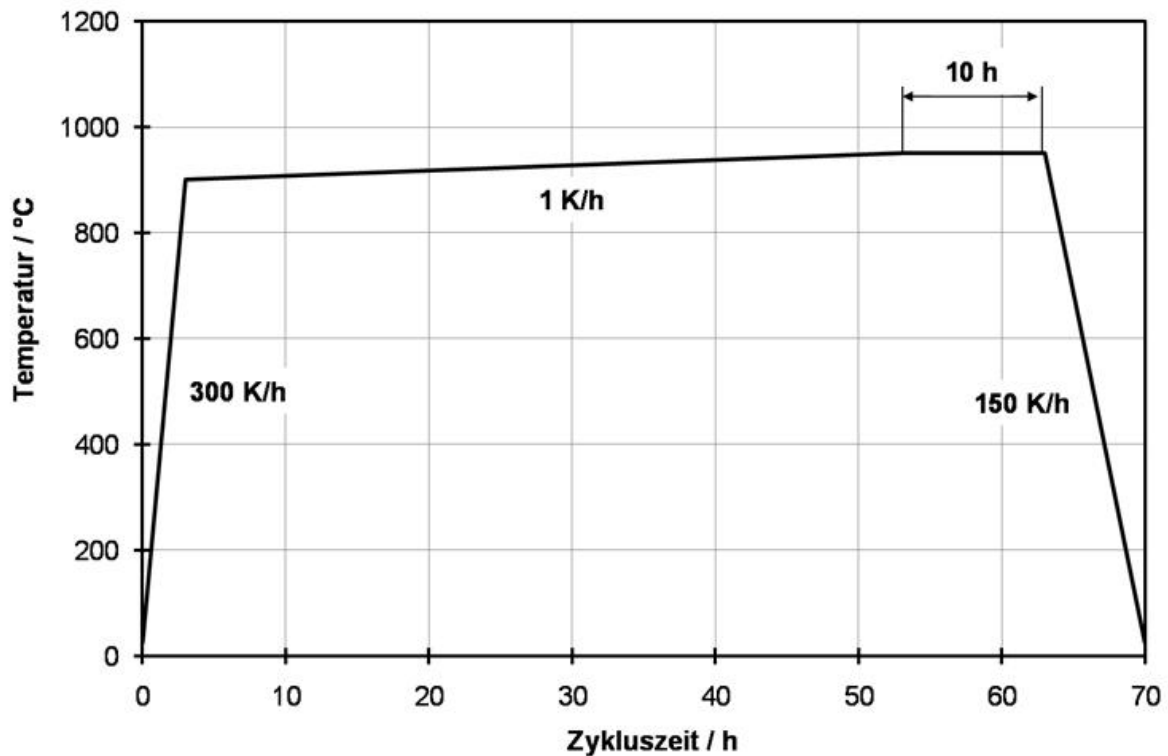


Abb. 4.42: Sinterkurve der mit 1 K/h bei 950°C gesinterten Probe.

Die analytische Auswertung der REM-Bilder (Tab. 4.7) ergab für das gewählte Sinterprofil eine Porosität von ~0,9 %. Im Vergleich zu der bei 1000°C mit 1 K/h gesinterten Probe ist der Porendurchmesser sowie die Porenanzahl höher. Die Korngröße ist mit einem d_{50} -Wert von ~12 μm jedoch um einen Faktor ~2 geringer als die der bei 1000°C gesinterte Probe.

Tab. 4.7: Gefügekenwerte der mit einer Aufheizrate von 1 K/h mit einer Haltezeit von 10h bei 950°C gesinterten Probe.

Sinterparameter	Porosität [%]	Porenanzahl [x/FE]	Porengröße d_{50} [μm]	Korngröße $d_{10} / d_{50} / d_{90}$ [μm]
1 K/h, 950°C	~0,9	560	0,9	8 / 12 / 19

Das geätzte Gefüge der bei 950°C gesinterten Probe (Abb. 4.43) weist eine homogene Korngrößenverteilung auf. Ungefähr die Hälfte aller Poren liegt intrakristallin vor. Vereinzelt sind noch schlauchförmige Poren zu erkennen, diese liegen vorzugsweise zwischen zwei nahe zueinander liegenden Kornzwickeln (Markierung) und können durch eine geringe Temperaturerhöhung und damit verbundenes Fortschreiten der Sinterung

eliminiert werden. Die Korngrenzen zeigen nur geringe Krümmungsradien und Riesenkorngrowth ist nicht festzustellen. Im Bezug auf die genannte Zielsetzung minimaler Porosität bei minimalstem Kornwachstum führt die in Abbildung 4.42 aufgeführte Sinterkurve zu den besten Ergebnissen.

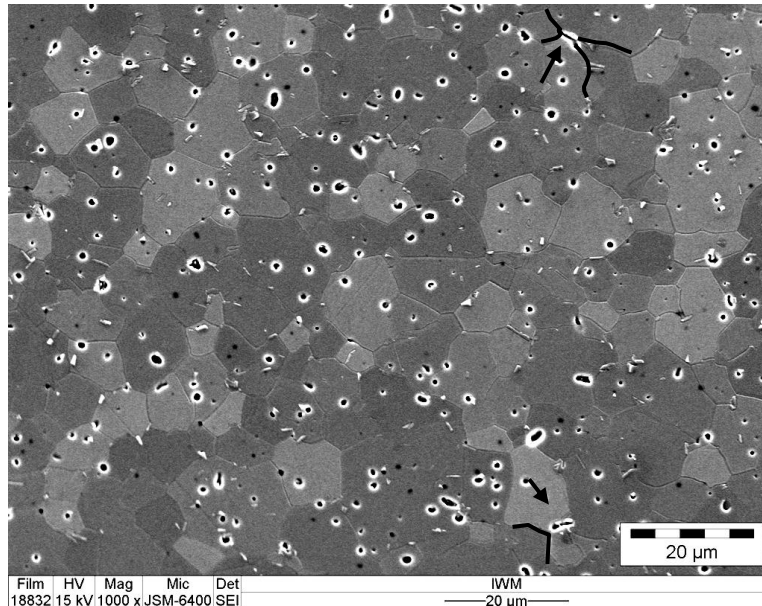


Abb. 4.43: Thermisch geätztes Gefüge der bei 950°C, 10 h mit 1 K/h gesinterte BSCF Probe.

4.8 Zusammenfassung und Diskussion des Sinterverhaltens

Mit dem Ziel, ein feinkörniges Gefüge mit geringer Porosität zu erzielen, wurde das Sinterverhalten von BSCF untersucht. Auf Grund seines hohen ionischen Bindungsanteils (Tab. 4.8), berechnet nach Gleichung 4.6 [Mai02], wobei Δe die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Anion und Kation beschreibt, beginnt BSCF bereits ab Temperaturen von 800°C zu sintern. Die großen Kationenradien, insbesondere die der A-Kationen, führen zu vergleichsweise großen Gitterabständen. Die Kombination der Gitterabstände, welche breite Diffusionspfade darstellen und der hohe Anteil an ionischer Bindung begünstigen die Kationendiffusion. Dies erleichtert einerseits die Sinterung, andererseits werden unangenehme Nebeneffekte, wie die durch die im Vergleich zur Porenmobilität hohe Korngrenzmobilität verursachte Bildung intrakristalliner Poren, begünstigt.

$$\text{Ionischer Bindungsanteil} = \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{4} \cdot \Delta e^2\right) \right] \cdot 100\% \quad (4.6)$$

Tab. 4.8: Bindungscharakter von BSCF.

Verbindung	Δe	Ionischer Bindungsanteil [%]	Kationenradius [pm]
Ba-O	2,53	79	135 (Ba ²⁺)
Sr-O	2,51	79	113 (Sr ²⁺)
Co-O	1,86	58	64 (Co ²⁺)
Fe-O	1,80	55	78 (Fe ²⁺)

Durch die Sinterstufenanalyse konnte gezeigt werden, dass BSCF im Temperaturbereich zwischen 800°C und 1150°C zu sintern ist. Während bis zu einer Sintertemperatur von 1000°C überwiegend Verdichtung ohne Kornwachstum festzustellen war, nahm das Kornwachstum ab etwa 1050°C exponentiell zu. Um die optimalen Prozessparameter in Bezug auf Gründichte und Pulverkorngröße zu untersuchen, wurden sowohl Proben mit unterschiedlichen Gründichten als auch mit unterschiedlichen Pulvergrößenverteilungen hergestellt. Im untersuchten Variationsbereich zeigte die Gründichte keinen signifikanten Einfluss auf die Gefügeausbildung. Dies wird auf die hohe Sinteraktivität des BSCF-Materials zurückgeführt. In Bezug auf unterschiedliche Pulverkorngrößen wurde hingegen ein eindeutiger Zusammenhang festgestellt. Die mit der Reduzierung der Pulverkorngröße einhergehende Erhöhung der spezifischen Oberfläche führt zu einer Erhöhung der Sinteraktivität. Dies schlägt sich zum einen im Sinterbeginn und zum anderen in der Schwindungsrate nieder. Pulver mit höherer spezifischer Oberfläche können somit bei niedrigeren Temperaturen dicht gesintert werden. Inwiefern höhere Enddichten und reduziertes Kornwachstum erzielt werden können, ist in weiteren Untersuchungen festzustellen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Festlegung von Qualitätstoleranzen für Serienproduktionen von hoher Bedeutung.

Zur gezielten Steuerung der Korngröße und Porosität wurde im ersten Schritt der Einfluss der Sintertemperatur auf die Gefügeausbildung untersucht. Bereits bei einer Sintertemperatur von 1050°C wurde eine vollständig geschlossene Porosität erzielt. Durch die überwiegend intrakristalline Porosität konnte davon ausgegangen werden, dass die Verdichtung vollständig abgeschlossen ist und lediglich Kornwachstum vorherrscht. Dies wurde durch die Sinterung bei 1100°C bestätigt. Während die Porosität nur minimal reduziert wurde, musste ein Kornwachstum um den Faktor ~2 festgestellt werden.

Eine Temperaturerhöhung oberhalb von 1100°C führte auf Grund einer Schmelzphasenbildung zum Riesenkornwachstum ($d_{50} > 100 \mu\text{m}$) und durch Bläheeffekte der Poren zum Anstieg der Porosität. Eine Reduzierung der Porosität wurde durch Anpassung der Aufheizgeschwindigkeit erzielt. Aus Gleichung 4.4 wurde abgeleitet, dass die Aufheizgeschwindigkeit als Regelparameter zur Steuerung der Korngrenzmobilität dient und eine Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit die Korngrenzmobilität und somit die Kornwachstumsgeschwindigkeit absenkt. Dies führte dazu, dass die Verweildauer der Poren an der Korngrenze verlängert wurde und die Poren durch Korngrenzendiffusion eliminiert werden konnten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit auf 1 K/h die mittlere Porengröße und Porenanzahl reduziert und somit die Gesamtporosität verringert. Das Kornwachstum wurde durch die veränderte Aufheizgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Eine weitere Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Absenkung der Sinter Temperatur auf 950°C führte zu höheren Porositäten. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die zu Beginn des Zwischenstadiums vorherrschenden Diffusionsmechanismen (Oberflächendiffusion und von der Oberfläche ausgehenden Volumendiffusion) zu Abrundungseffekten der Partikeloberfläche führten und die Sinteraktivität, welche zur weiteren Verdichtung benötigt wird, reduziert wurde. Eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit auf 1 K/h bei einer maximalen Sinter Temperatur von 950°C führte zu den in Bezug auf die Zielsetzung, besten Ergebnissen. In Abbildung 4.44 ist die Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der einzelnen Entwicklungsstufen der Sinterversuche aufgetragen. Die Korngröße wurde im Vergleich zu der bei 1150°C gesinterten Probe um den Faktor > 10 reduziert. Die Porosität konnte bei den mit 1 K/h bzw. 2 K/h gesinterten Proben unter 1 % eingestellt werden. Die bei 950°C mit 1 K/h gesinterte Probe wies hierbei mit 0,85 % den höchsten Porositätswert auf. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass durch das mit steigender Temperatur einhergehende Kornwachstum intrakristalline Poren wieder in Kontakt zur Korngrenze kommen und über Korngrenzendiffusion eliminiert werden. Somit ist ein gewisses Maß an Kornwachstum notwendig um die Porosität zu reduzieren.

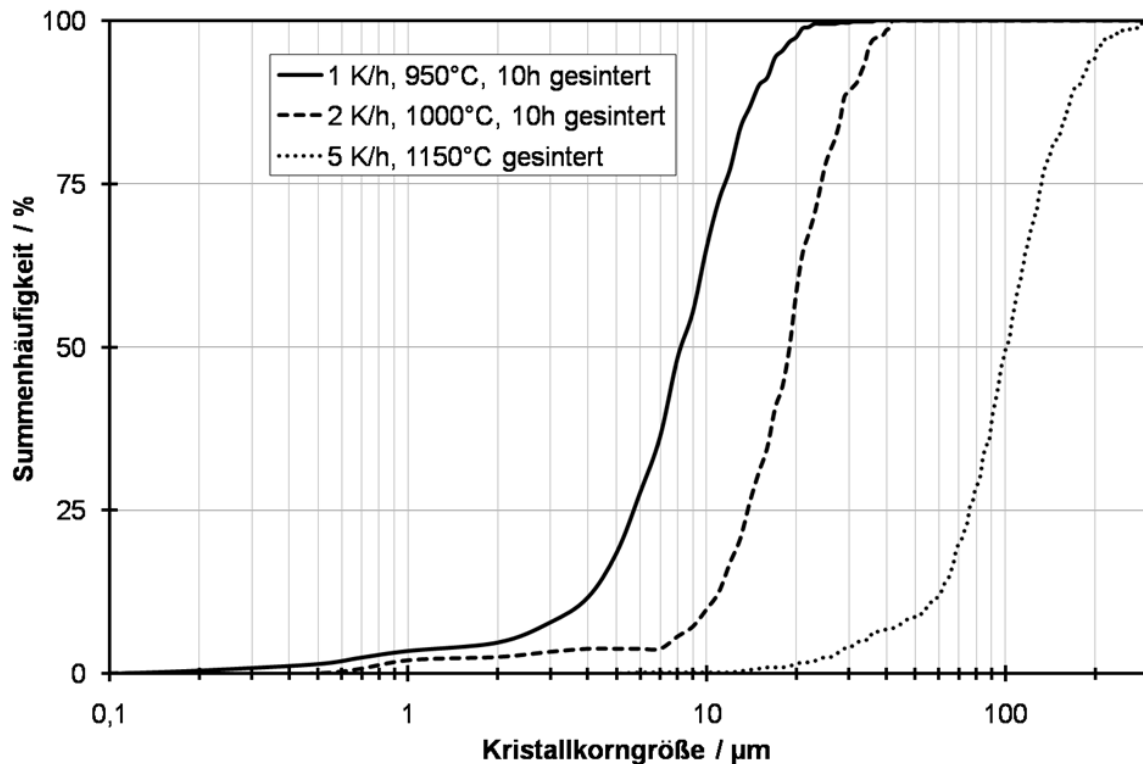


Abb. 4.44: Entwicklung der Korngrößenverteilung in Abhängigkeit der Versuchsstadien.

Es konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Einstellung der Sinterparameter Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur ein optimales Gefüge im Hinblick auf Korngrößenverteilung und Porosität erzeugt werden kann. Die Sinterereigenschaften, insbesondere die Bildung intrakristalliner Poren, werden auf die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten der Kationen zurückgeführt, welche durch den hohen Anteil an ionischer Bindung und die vergleichsweise großen Gitterabstände begünstigt werden. Die für die Bildung der intrakristallinen Porosität verantwortliche Korngrenzmobilität kann durch eine Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit und somit einem begrenzten Energieeintrag ins Sintergleichgewicht verringert werden. Die Bildung der intrakristallinen Porosität konnte nicht vollends unterdrückt werden.

5. Bestimmung der strukturabhängigen Eigenschaften

5.1 Versuchsplan

Im Zuge der Untersuchung der strukturabhängigen Eigenschaften wurde der Einfluss des Gefüges auf die Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung analysiert. Als charakteristische Merkmale des Gefüges wurden sowohl Porosität als auch Korngröße variiert. Der Versuchsplan beinhaltet die in Abbildung 5.1 gekennzeichneten Messpunkte innerhalb der zweiachsigen Matrix der Porosität und Korngröße. Die gewählten Messpunkte umschlossen ein zuvor definiertes Messfeld, anhand dessen eine Aussage zum optimalen Gefüge unter Berücksichtigung der mechanischen und Sauerstoffpermeationsrate abgeleitet werden konnte.

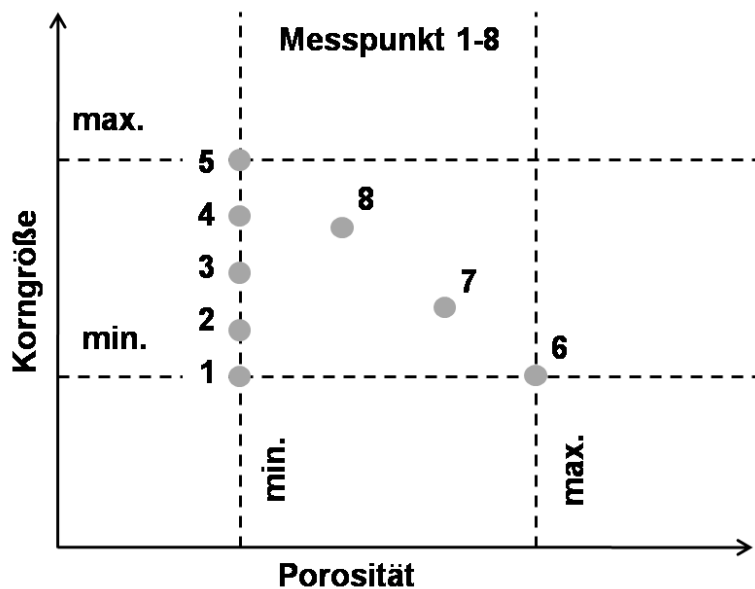


Abb. 5.1: Versuchsmatrix zur Bestimmung der strukturabhängigen Eigenschaften.

Die Bestimmung der Biegebruchspannung beinhaltet die Untersuchung der Weibullparameter in Abhängigkeit des Gefüges im Ball-on-Ring Test. Auf eine umfangreiche Untersuchung anderer Effekte, wie beispielsweise Hochtemperaturkriechen, Risszähigkeit und unterkritisches Risswachstum, wurde verzichtet. Diese müssen in weiterführenden Untersuchungen charakterisiert werden. Des Weiteren wurde auf die Bestimmung der thermischen Eigenschaften ebenfalls verzichtet.

5.2 Probenherstellung

Die Proben wurden ausschließlich mit Pulver der Charge HEC_15/A (siehe Tab. 3.1) hergestellt und identisch zu den Versuchen zur Bestimmung der Sintereigenschaften kaltisostatisch gepresst. Der Pressdruck wurde auf 200 MPa festgelegt. Sowohl die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate, als auch der Biegebruchspannung wurden an scheibenförmigen Proben durchgeführt. Die Scheibenherstellung erfolgte, indem Zylinder mit einem Außendurchmesser von ~30 mm und einer Länge von ~100 mm gepresst wurden. Diese wurden anschließend im Grünbearbeitungsprozess auf einen Durchmesser von 25 mm abgedreht und in Scheiben der Dicke 2,6-2,8 mm getrennt. Basierend auf den in Kapitel 4 vorgestellten Erkenntnissen zum Sinterverhalten von BSCF wurden spezielle Sinterprofile ausgewählt, um die in Abbildung 5.1 aufgezeigte Versuchsmatrix einzustellen. Ausgehend von dem in Kapitel 4 entwickelten optimalen Sinterprofil im Bezug auf minimale Porosität bei minimalem Kornwachstum wurde diese Sinterkurve als Basiskurve definiert (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Basissinterkurve (BSK) zur gezielten Einstellung des Gefüges, Sinterkurve für Messpunkt 1.

Messpunkt 1	Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4
Starttemperatur [°C]	20	900	950	950
Zieltemperatur [°C]	900	950	950	20
Aufheizrate [K/h]	300	1	-	-150
Haltezeit [h]	-	-	10	-

Zur Variation der Korngröße bei nahezu identischer Porosität (Messpunkt 1-5, Abb. 5.1) wurde die Basiskurve (BSK) als erster Sinterschritt eingefügt. Zur gezielten Einstellung des Kornwachstums wurde im Anschluss an Segment 3 die Sintertemperatur stufenweise erhöht. Messpunkte 6-8 wurden aus Sinterkurven der Untersuchungen in Kapitel 4 abgeleitet. Die vollständigen Sinterkurven sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Je Messpunkt wurden 30 Proben hergestellt. 20 Proben wurden zur Bestimmung der Biegebruchspannung herangezogen und drei Proben für die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate. Die restlichen Proben dienen als Rückstellmuster.

Tab. 5.2: Sinterkurven der Messpunkte 2-8 (BSK = Basissinterkurve Tab. 5.1).

Messpunkt 2	Segment 1-3	Segment 4	Segment 5	Segment 6
Starttemperatur [°C]	BSK	950	1000	1000
Zieltemperatur [°C]		1000	1000	20
Aufheizrate [K/h]		150	-	-150
Haltezeit [h]		-	5	-
Messpunkt 3	Segment 1-3	Segment 4	Segment 5	Segment 6
Starttemperatur [°C]	BSK	950	1050	1050
Zieltemperatur [°C]		1050	1050	20
Aufheizrate [K/h]		150	-	-150
Haltezeit [h]		-	5	-
Messpunkt 4	Segment 1-3	Segment 4	Segment 5	Segment 6
Starttemperatur [°C]	BSK	950	1100	1100
Zieltemperatur [°C]		1100	1100	20
Aufheizrate [K/h]		150	-	-150
Haltezeit [h]		-	5	-
Messpunkt 5	Segment 1-3	Segment 4	Segment 5	Segment 6
Starttemperatur [°C]	BSK	950	1150	1150
Zieltemperatur [°C]		1150	1150	20
Aufheizrate [K/h]		150	-	-150
Haltezeit [h]		-	5	-
Messpunkt 6	Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4
Starttemperatur [°C]	20	1050		
Zieltemperatur [°C]	1050	20		
Aufheizrate [K/h]	600	-150		
Haltezeit [h]	-	-		

Messpunkt 7	Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4
Starttemperatur [°C]	20	1050		
Zieltemperatur [°C]	1050	20		
Aufheizrate [K/h]	150	-150		
Haltezeit [h]	-	-		
Messpunkt 8	Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4
Starttemperatur [°C]	20	900	1100	1000
Zieltemperatur [°C]	900	1100	1000	20
Aufheizrate [K/h]	300	50	-2	-150
Haltezeit [h]	-	-	-	-

Unter Berücksichtigung der Sinterschwindung von ~14-15 % weisen die Scheiben nach der Sinterung eine Dicke von 2,3-2,4 mm und einen Durchmesser von ~21 mm auf. Zur Einstellung identischer und insbesondere homogener Probendicken von 2,00 +/- 0,01 mm und Oberflächenrauigkeit von $r_a \sim 1 \mu\text{m}$ wurden die Proben durch die BeaTec GmbH (Eschweiler, Deutschland) in einem Läppprozess nachbearbeitet. Das Läppen erfolgte auf einer JOKE Läppmaschine mit einer F800 ($d_{50} = 6,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$) Borcarbid-Körnung. Das Einbaumaß der Proben für die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate ist mit 19 mm begrenzt. Jeweils drei Proben wurden für den Einbau im Permeationsprüfstand in einem weiteren Bearbeitungsschritt auf einen Durchmesser von 19,00 +/- 0,01 mm geschliffen.

Die Bestimmung der durch die variierten Sinterzyklen erzielten Gefüge wurde unter Berücksichtigung von Porosität, Porengröße und Korngröße durchgeführt. Zusätzlich wurde die Oberflächengüte nach DIN EN ISO 4288:1997 (Form Taylorsurf-120, Taylor Hobson Ltd.) bestimmt. Hierbei wurde eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Oberflächenrauigkeiten festgestellt, weshalb eine Fehlinterpretation der Versuchsergebnisse auf Grund unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten ausgeschlossen wird. Im Bezug auf die Untersuchung der Sauerstoffpermeationsrate wurde zudem die Probendicke von 2 mm gewählt, um die Diffusion durch die Membran als geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus sicherzustellen. Die vollständigen Probencharakteristiken sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tab. 5.3: Probencharakteristiken der Messpunkte 1-10. Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die Proben für die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate.

MP	Dicke [mm]	Ø [mm]	r_a / r_z [µm]	Korngröße $d_{10}/d_{50}/d_{90}$ [µm]	Porosität [%]	Poren- größe d_{50} [µm]	Proben Anzahl
1	2,00	21 (19)	1,5 / 11	8,5/ 18/ 30,5	4,1	0,81	20+1 (3)
2	2,00	21 (19)	0,9 / 7,3	9,5/ 18,5/ 34	3,6	0,80	20+7 (3)
3	2,00	21 (19)	1,0 / 8,3	12,5/ 26/ 42	3,6	0,79	20+7 (3)
4	2,00	21 (19)	0,9 / 6,8	23/ 42/ 72	2,7	0,76	20+7 (3)
5	2,00	21 (19)	1,0 / 8,3	44/ 77,5/ 124	4,1	1,54	20+7 (3)
6	2,00	21 (19)	0,9 / 7,0	5/ 10/ 18	9,8	0,83	20+7 (3)
7	2,00	21 (19)	0,8 / 7,5	5,5/ 10,5/ 19	7,8	0,89	20+7 (3)
8	2,00	21 (19)	0,8 / 6,5	19/ 32,5/ 54	4,0	0,73	20+7 (3)

Die Position der Messpunkte im Bezug auf die in Abbildung 5.1 aufgeführte Versuchsmatrix ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Auf Grund der Verwendung einer im Vergleich zu der Bestimmung der Sintereigenschaften (EA 60/07) abweichenden Pulvercharge (HEC_15/A) und den damit verbundenen Veränderungen der Sintereigenschaften, konnte das in Kapitel 4.7 gezeigte optimale Gefüge im Bezug auf minimale Porosität und Korngröße nicht eingestellt werden. Neben den gemessenen Unterschieden in der Pulverkorngrößenverteilung der BET können bereits leichte Abweichungen in der Stöchiometrie und den Verunreinigungen ausschlaggebend sein [Ge07, Ge08]. Detaillierte Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Die Ausgangsporosität der Basissinterkurve von ~4,1 % wurde im Zuge der Temperaturerhöhung und des damit verbundenen Fortschreitens der Sinterung und des Kornwachstums weiter reduziert. Der Anstieg der Porosität im Messpunkt 5 kann wiederum durch den innerhalb der Poren auftretenden Gasdruck und damit verbundenen Bläheffekte sowie kumulierenden Mikroporositäten erklärt werden. Die erzielten hohen Porositätswerte der Messpunkte 6 und 7 stellen ausschließlich geschlossene Poren dar. Dies wird durch die Betrachtung des thermisch geätzten Gefüges der Probe des Messpunktes 6 deutlich (Abb. 5.3). Die überwiegende Anzahl der Poren liegt als runde und somit geschlossene Porosität vor. Vereinzelt fin-

den sich kanalartige Poren an den Kornzwickeln, die jedoch bei 2 mm Dicke keine durchgehende Verbindung zur Probenoberfläche erwarten lassen. Die für die Analyse notwendige Gasdichtigkeit wurde durch N₂-Leckage-Messungen bestätigt. Für technisch angezielte Dicken von <<1 mm muss die Gasdichtigkeit überprüft werden.

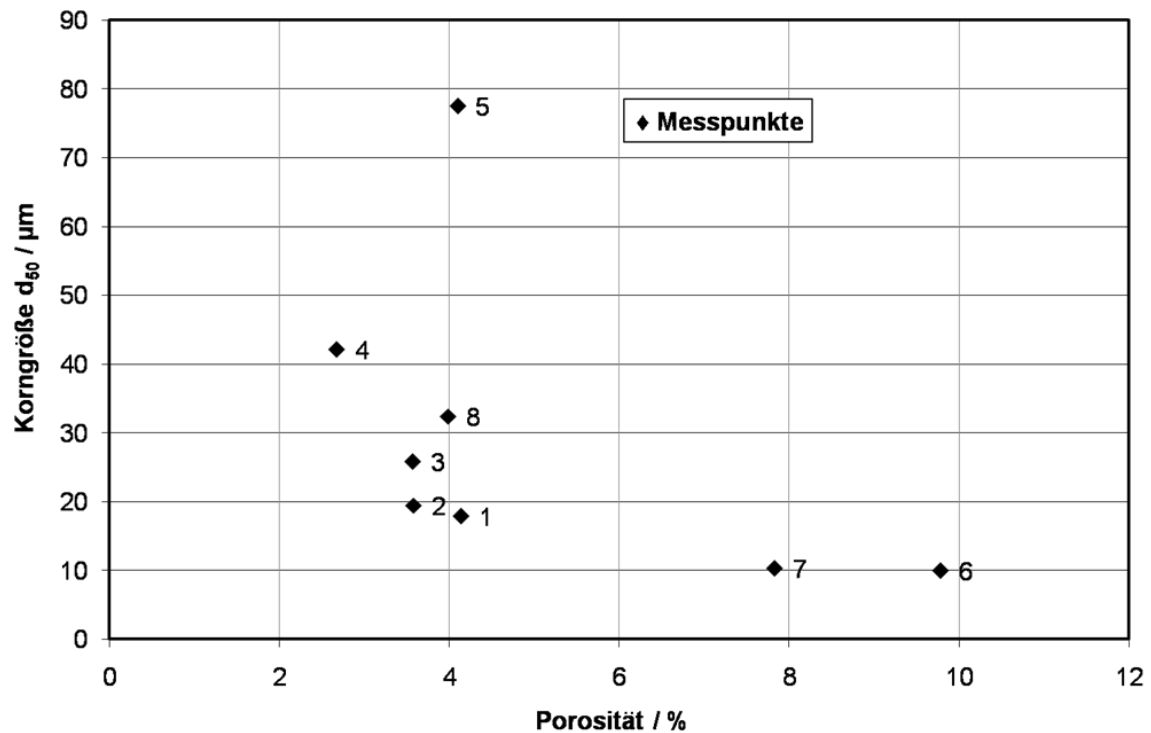


Abb. 5.2: Porosität und mittlere Korngröße d_{50} der Messpunkte 1-8 in Analogie zur in Abbildung 5.1 aufgeführten Versuchsmatrix.

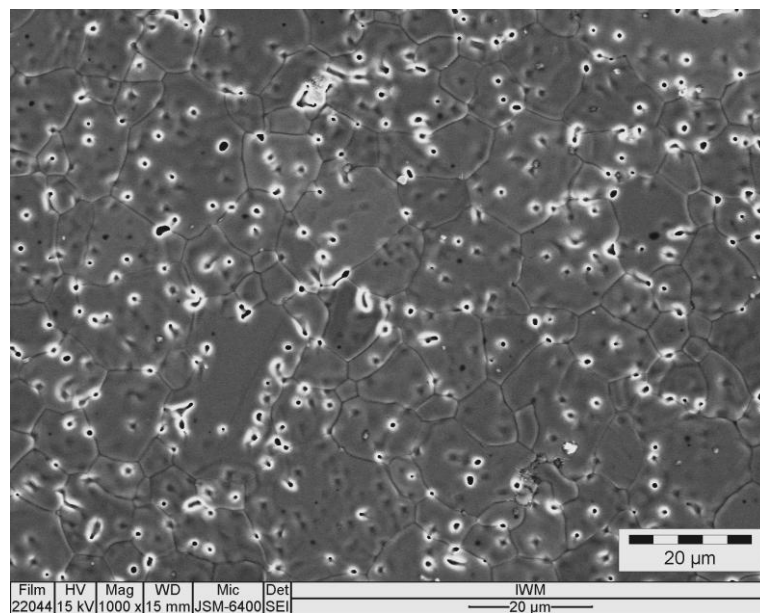


Abb. 5.3: Thermisch geätztes Gefüge der Probe des Messpunktes 6.

5.3 Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate

Die Untersuchung der Sauerstoffpermeationsrate dient dazu, herauszufinden, ob die Sauerstoffdiffusion überwiegend über Korngrenzendiffusion oder Volumendiffusion (durchs Korn) abläuft. Bei Dominanz der Korngrenzendiffusion würde durch Reduzierung der Korngröße die Anzahl und Querschnittsfläche der Korngrenze und somit die Sauerstoffpermeation erhöht. Bei Dominanz der Volumendiffusion stellen Korngrenzen eine Diffusionsbarriere dar, weshalb eine Vergrößerung des Gefüges durch Reduzierung der Korngrenzanzahl und des Korngrenzvolumens zur Erhöhung der Sauerstoffpermeation führt (Brick-Layer Modell) [Bau10]. Durch die Variation der Korngröße und Porosität der Messpunkte 1-8 soll der Einfluss des Gefüges auf die Permeation und somit der dominierende Diffusionspfad der Sauerstoffionen im BSCF-Gefüge ausfindig gemacht werden. Die Bestimmung der jeweiligen Sauerstoffpermeationsraten wurde an Einzelproben durchgeführt.

5.3.1 Grundlagen der Prüfmethode

Die Prüfmethode umfasst ausschließlich die Messung der Sauerstoffpermeationsrate J_{O_2} (Gl. 5.1) in ml/cm^2min . Die Messungen wurden bei der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) durchgeführt. Der Messstand (Abb. 5.4) ist wie folgt aufgebaut: Das Feedgas (N_2/O_2 -Gemisch) wird über separat regelbare N_2 und O_2 Gasversorgungen (MFC = Massendurchflusszähler), dessen Zusammensetzung im Gaschromatographen (GC) bestimmt wird, aufgebracht. Dieses strömt auf die zwischen zwei Al_2O_3 -Rohren mittels Golddichtung abgedichtete Probe und wird als O_2 abgereichertes Retentat in einem zentral positionierten Al_2O_3 -Rohr abgeführt. Die chemische Zusammensetzung des Retentats wird ebenfalls im GC analysiert und zur Berechnung des Sauerstoffpartialdruckes auf der Feedseite herangezogen. Als Sweepgas wird Helium 5.0 eingesetzt. Mit Hilfe eines MFC wird der Volumenstrom an Helium eingestellt und über ein Al_2O_3 -Rohr mittig auf die Probenoberfläche geleitet. Das Helium reichert sich mit Sauerstoff an und wird als Permeat zwischen Zuführrohr und Abdichtungsrohr abgeführt und im GC analysiert. Zur genauen Bestimmung der Probentemperatur ist sowohl auf der Feed-Seite als auch auf der Sweep-Seite ein Thermoelement an der Probeoberfläche angebracht. Die jeweilige Druckregelung des Feed- und Sweep-Gas erfolgt über elektronisch gesteuerte Druckregler hinter der Membran.

Folgende Prozessbedingungen wurden für alle Messungen gleichgehalten:

Feedgas: 80 % N₂, 20 % O₂ (Synthetische Luft KW-frei)

1 bar, 100 ml/min

Sweepgas: Helium 5.0

1 bar, 50 ml/min

Dichtung: Reinstgold-Ring Ø_i 14 mm, Schnurstärke Ø 0,6 mm

Abdichtungstemperatur 960°C, Haltezeit 20 min

Messung: 900°C, 0,5h Homogenisierung, 1h Messzeit

850°C, 0,5h Homogenisierung, 1h Messzeit

800°C, 0,5h Homogenisierung, 1h Messzeit

Analyse von Retentat und Permeat über kompletten Ofenzyklus

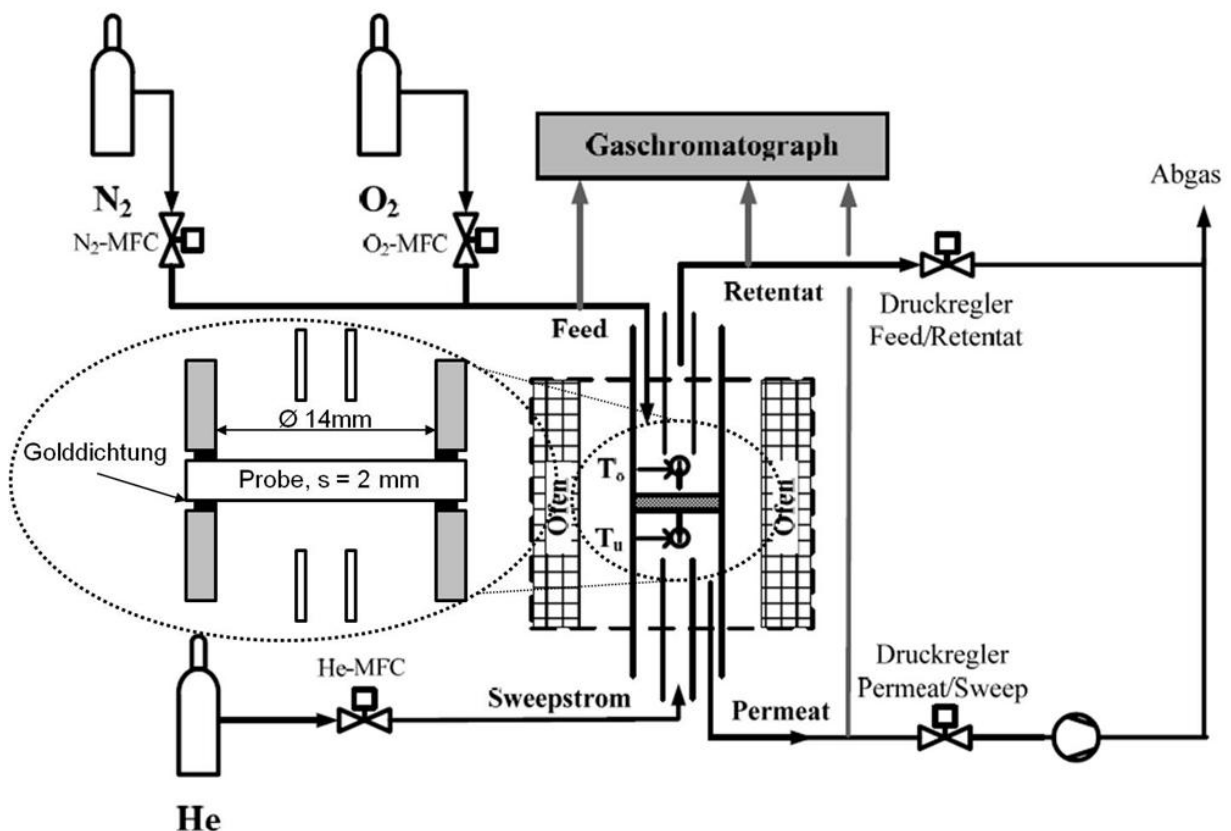


Abb. 5.4: Messaufbau zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation der AVT [Eng09] mit Positionierung der Temperaturüberwachung, Gasanalysestellen, Strömungsführung sowie Volumen- und Druckregleinheiten.

Zur Bestimmung der Permeationsrate J_{O_2} wird der Sauerstoffvolumenstrom \dot{V}_{O_2} auf die Membranoberfläche A bezogen.

$$J_{O_2} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{A} \quad (5.1)$$

Der Sauerstoffvolumenstrom \dot{V}_{O_2} berechnet sich seinerseits über

$$\dot{V}_{O_2} = x_{O_2} \cdot \dot{V}_{Permeat} - 0,2 \cdot \dot{V}_{Leckage}, \quad (5.2)$$

wobei x_{O_2} der gemessene Anteil an Sauerstoff im Permeat darstellt, $\dot{V}_{Permeat}$ den Gesamtvolumenstrom des Permeat (Gl. 5.3) und $\dot{V}_{Leckage}$ den Leckagestrom (Gl. 5.4).

$$\dot{V}_{Permeat} = \frac{\dot{V}_{Helium}}{1 - x_{O_2} - x_{N_2}} \quad (5.3)$$

$$\dot{V}_{Leckage} = \frac{5}{4} \cdot \dot{V}_{Permeat} \cdot x_{N_2} \quad (5.4)$$

\dot{V}_{Helium} kennzeichnet den eingestellten Volumenstrom an Helium und x_{N_2} den gemessenen Anteil an Stickstoff im Permeat.

5.3.2 Messergebnisse

Zur Bestimmung der Schwankungsbreite der Analyseverfahren wurden in einem ersten Schritt Reproduzierungsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 2 Proben der Messpunkte 1, 3 und 5 nach gleichem Verfahren vermessen (Tab. 5.4).

Tab. 5.4: Reproduzierbarkeitsmessungen an Messpunkt 1, 3 und 5.

MP	Probe	J_{O_2} (800°C)	J_{O_2} (850°C)	J_{O_2} (900°C)	Max. Abweichung
		[ml/cm ² min]	[ml/cm ² min]	[ml/cm ² min]	
1	1	1,06	1,25	1,44	0,03
	2	1,09	1,27	1,45	
3	1	1,03	1,21	1,38	0,02
	2	1,04	1,23	1,40	
5	1	1,06	1,25	1,43	0,01
	2	1,05	1,24	1,42	

Die maximale Abweichung zwischen 3x3 Wertepaaren liegt bei 3 %. Es sei darauf hingewiesen, dass im Anschluss an die Reproduzierbarkeitsstudie eine Neukalibrierung des GC durchgeführt wurde. Aus diesem Grund liegen die in den folgenden Abbildungen gezeigten Messwerte um 5-8 % unterhalb der in Tabelle 5.4 aufgeführten Messwerte der Messpunkte 1, 3 und 5. Alle Messwerte in Abb. 5.5 und 5.6 wurden in der gleichen Kalibrierung gemessen.

Die Sauerstoffpermeationsrate J_{O_2} der Messpunkte 1-8 bezogen auf die Korngröße d_{50} ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Permeationsrate zeigt keine eindeutige Abhängigkeit. Zwischen 10 μm und 40 μm ist bei 900°C ein leichter Anstieg von $\sim 1,25 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ auf $\sim 1,38 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ erkennbar. Die Permeationsrate des Gefüges mit einem d_{50} von $\sim 80 \mu\text{m}$ fällt jedoch wieder auf $\sim 2 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ ab. Die Auftragung der Permeationsrate über der Porosität zeigt einen im Vergleich zur Korngrößenabhängigkeit eindeutigeren Einfluss (Abb. 5.6). Mit zunehmender Porosität nimmt die Permeationsrate ab. Sowohl für die Korngrößenabhängigkeit als auch für die Porositätsabhängigkeit ist kein von der Theorie der Wagner-Gleichung (2.2) abweichender Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoffpermeationsrate feststellbar. Die jeweiligen Trendlinien zeigen einen parallelen Verlauf.

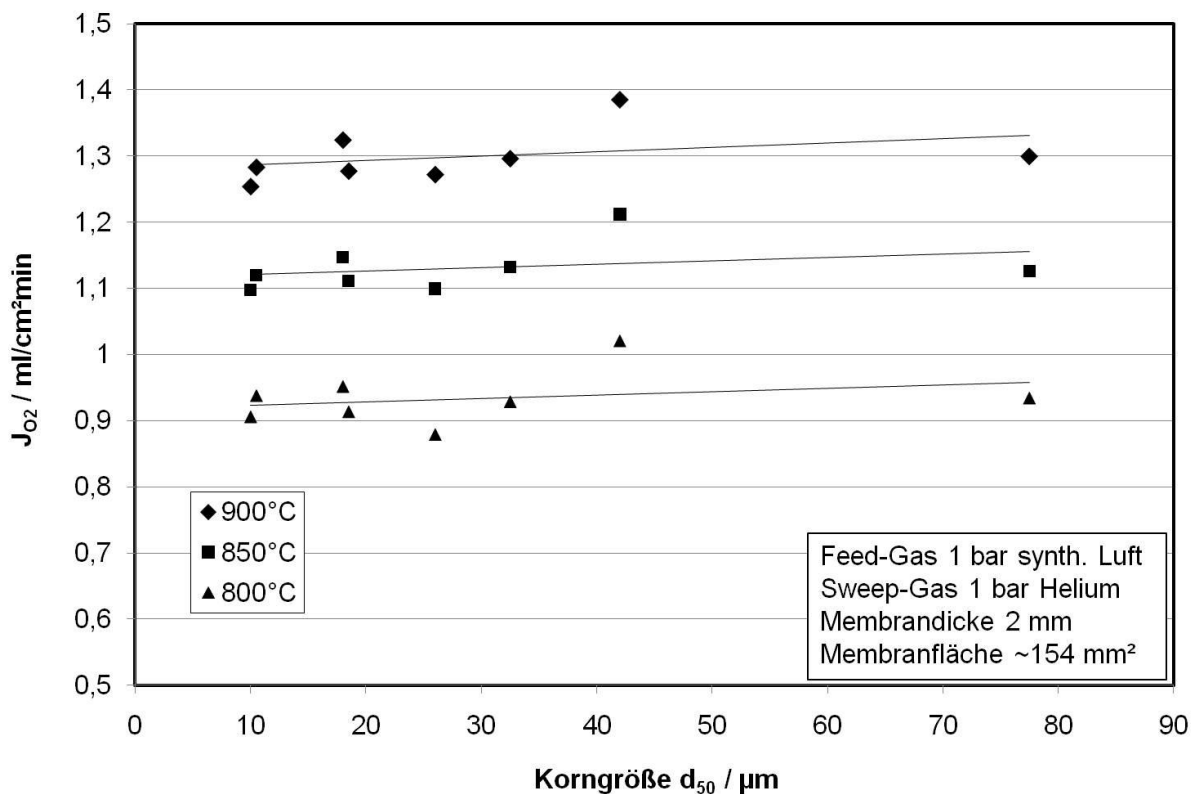


Abb. 5.5: Sauerstoffpermeationsrate in Abhängigkeit von der Korngröße.

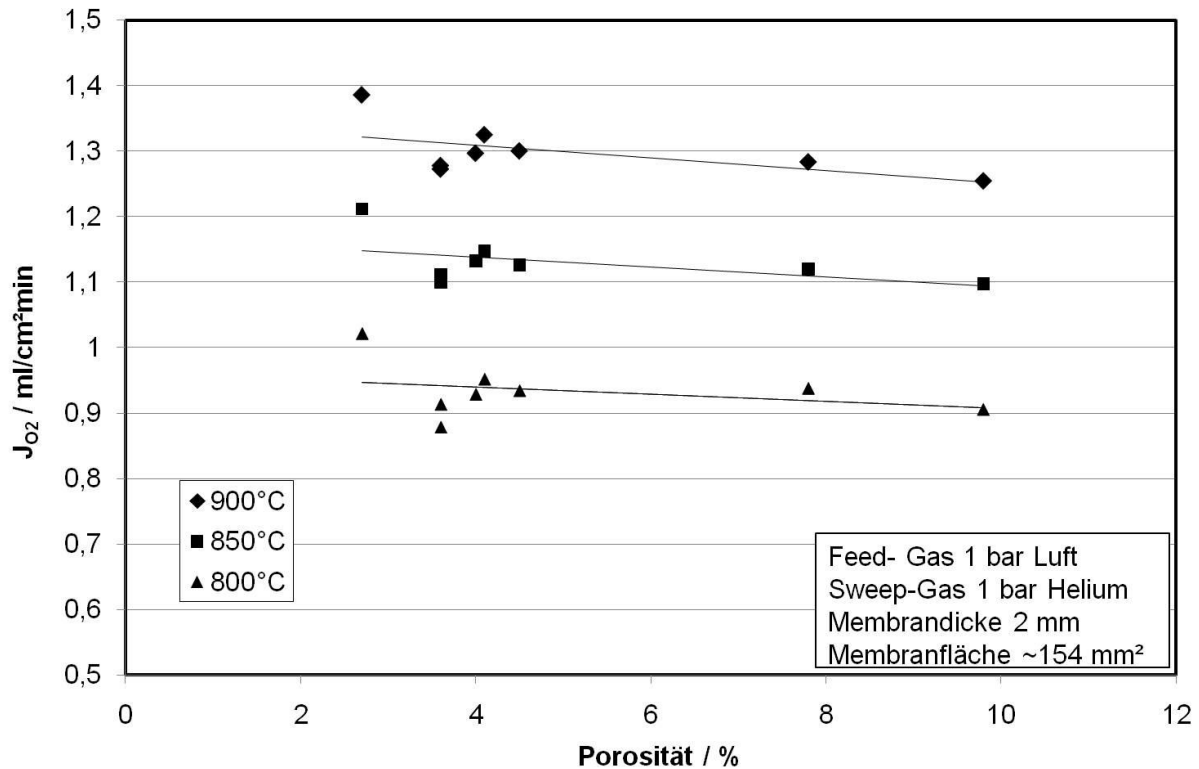


Abb. 5.6: Sauerstoffpermeationsrate in Abhängigkeit von der Porosität.

Die in Abhängigkeit der Porosität in Abbildung 5.6 dargestellten Permeationsraten zeigen im Vergleich zur Korngrößenabhängigkeit einen stärkeren und insbesondere eindeutigeren Zusammenhang. Dies führt zu dem Schluss, dass die Porosität einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Permeationrate hat und somit bei der Diskussion der Korngrößenabhängigkeit zu berücksichtigen ist. Unter der Annahme, dass die Diffusion der Sauerstoffionen nur über Feststoffdiffusion und nicht über Gasdiffusion abläuft, stellt die Porosität eine Reduzierung des Diffusionsquerschnittes dar. Hieraus folgt, dass die in Gl. (5.1) angegebene Membranoberfläche, welche gleichermaßen den Diffusionsquerschnitt darstellt, um den Betrag der Porosität reduziert werden muss. Erweitert man Gl. (5.1) um den flächenreduzierenden Anteil der Porosität p ,

$$J_{O_2}' = \frac{\dot{V}_{O_2}}{A \cdot (1-p)}, \quad (5.5)$$

so erhält man die auf ein porenfreies Gefüge normierte Permeationsrate J_{O_2}' . Die über der Korngröße aufgetragene normierte Permeationsrate zeigt keine Abhängigkeiten (Abb. 5.7). Die ermittelten Permeationsraten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit bei 900°C zwischen 1,32 ml/cm²min und 1,42 ml/cm²min.

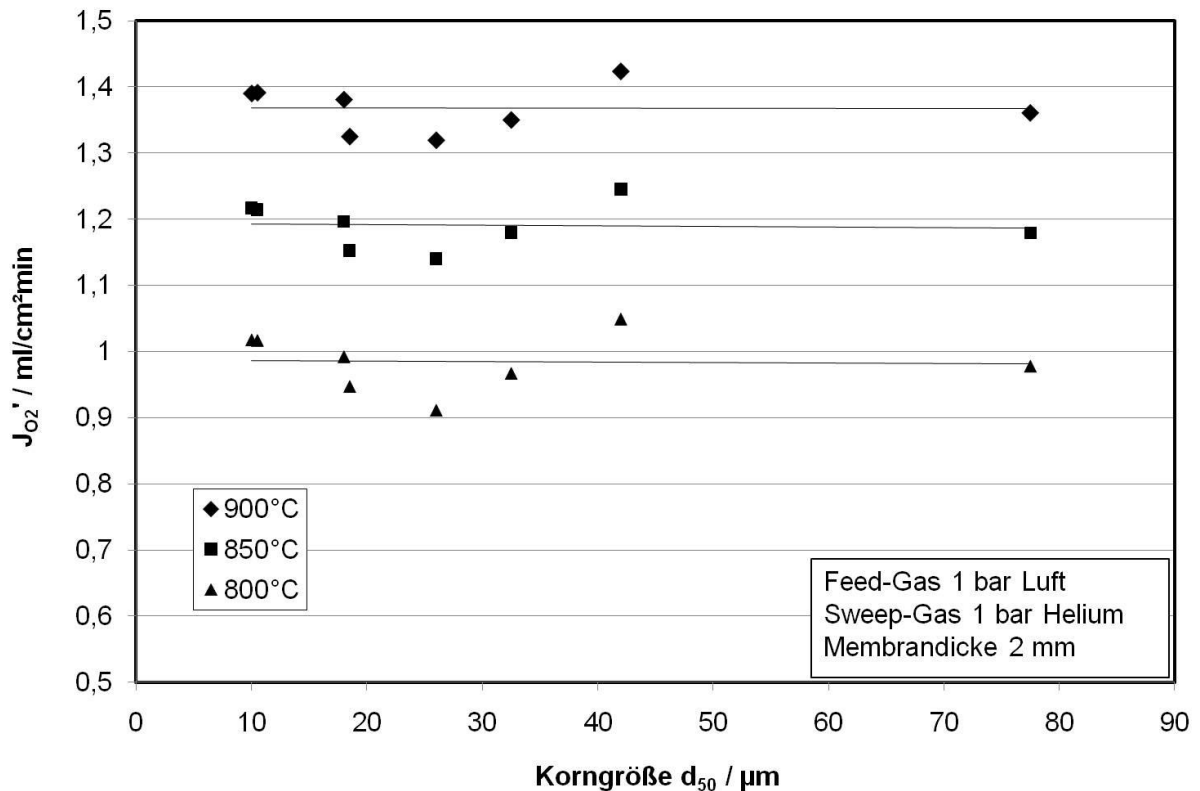


Abb. 5.7: Sauerstoffpermeationrate der auf Porenfreiheit normierten Gefüge in Abhängigkeit von der Korngröße.

5.3.3 Diskussion

Die gemessenen Sauerstoffpermeationsraten zeigen im Bezug auf Korngröße und Porosität der Proben Messpunkt 1-8 keine eindeutige Abhängigkeit. Die Sauerstoffpermeationsrate nimmt mit zunehmender Porosität ab. Dies führt zur Annahme, dass die Porosität den Diffusionsquerschnitt reduziert und somit nicht durch Gasdiffusion zur Permeation beiträgt. Eine Normierung der Sauerstoffpermeationsrate durch Anpassung des Diffusionsquerschnittes unter Berücksichtigung der jeweiligen Porosität (Gl. 5.5) führt zu dem Ergebnis, dass die Sauerstoffpermeation unabhängig von der jeweiligen Korngröße der Membran ist. Dies führt zu der Annahme, dass sowohl Korngrenzendiffusion als auch Volumendiffusion in identischer Größenordnung vorliegen. Dies wird Anhand der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) von Arnold et al. [Arn08] bestätigt. Sie untersuchten die Korngrenzen im Bezug auf Inhomogenitäten und Fehlstellen in der Kristallstruktur. Es wurden keine Inhomogenitäten festgestellt. Sie fanden jedoch ebenfalls heraus, dass mit zunehmender Korngröße die Permeation zunimmt. In ihren Untersuchungen wurde durch die Variation der Dotierungsmenge an Bornitrid als Sinterhilfsmittel das Kornwachstum einge-

stellt. Mit steigendem Bornitridgehalt wurde die Korngröße reduziert. Arnold et al. stellen eine mittlere Kornfläche von $155 \mu\text{m}^2$ bis $265 \mu\text{m}^2$ ein. Dies entspricht unter Annahme ideal runder Körner einem mittleren Durchmesser von $\sim 14 \mu\text{m}$ bis $\sim 18,5 \mu\text{m}$. Die Sauerstoffpermeationsrate wurde zwischen 800°C und 925°C an Plättchen mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von $1,15 \text{ mm}$ bestimmt. Als Feed-Gas wurde synthetische Luft mit 150 ml/min und als Sweep-Gas Helium mit 30 ml/min bei atmosphärischem Druck verwendet. Bei 900°C wurde eine Erhöhung der Permeationsrate von $\sim 1,5 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ bei $\sim 14 \mu\text{m}$ auf $\sim 2,35 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ bei $18,5 \mu\text{m}$ festgestellt. Sie leiten hieraus ab, dass vornehmlich Volumendiffusion stattfindet und die Korngrenze als Diffusionsbarriere dient. Betrachtet man nun die Variationsbreite der Korngröße und stellt diese ins Verhältnis zu der Variationsbreite der Korngröße in der vorliegenden Arbeit, stellt man fest, dass bei Zutreffen der von Arnold et al. getroffenen Aussage, ein mehr als eindeutiger Trend in den vorliegenden Untersuchungen erkennbar sein müsste. Auf Grund nahezu identischer Messbedingungen mit Ausnahme der Membrandicke können die Absolutwerte der gemessenen Sauerstoffpermeationsraten ins Verhältnis gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Wagnergleichung (Gl. 2.2) ist $J_{\text{O}_2} \sim 1/s$. Nimmt man aus Abbildung 5.7 bei 900°C für $s = 2 \text{ mm}$ eine mittlere Sauerstoffpermeationsrate von $\sim 1,36 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ an und rechnet diese auf eine Membrandicke $s = 1,15 \text{ mm}$ (analog zu [Arn08]) um, so erhält man ein J_{O_2} von $\sim 2,36 \text{ ml/cm}^2\text{min}$. Dies stimmt mit dem von Arnold et al. gemessenen Wert für eine Membran mit $\sim 18,5 \mu\text{m}$ mittlerer Korngröße überein. Als unzureichend diskutierter Einfluss wird seitens des Autors der vorliegenden Arbeit jedoch das verwendete Sinterhilfsmittel angesehen. Zwar wurden mittels TEM-Untersuchungen keinerlei Bor-Rückstände (Bornitrid wird in oxidierender Atmosphäre zu Boroxid unter Freisetzung von Stickstoff umgewandelt [Bar89], Boroxid ist als Netzwerkbildner in Glassystemen bekannt und führt somit zur Bildung einer Glasphase durch Einwirkung der im BSCF beinhalteten Flussmittel Fe, Ba etc.[Ras04]) an den Korngrenzen festgestellt. Jedoch konnte auch im Kristallgitter der Körner keinerlei Borverbindungen nachgewiesen werden. Betrachtet man die chemisch geätzten Gefüge der unterschiedlichen Proben, so stellt man fest, dass bei identischen Ätzparametern die Korngrenzen der mit hohem Bornitrid-Gehalt gesinterten Gefüge wesentlich stärker angegriffen werden. Beim chemischen Ätzen werden bevorzugt instabile Strukturen wie Glasphasen und Kristallgitter hoher Fehlordnung angegriffen, somit wird eine Auswirkung des Bornitrids auf die Korngrenzstruktur nicht ausgeschlossen. Eine Ableitung der Diffusionspfade aus mittels Bornitrid-Gehalt einge-

stellten Gefügestrukturen wird als nicht durchführbar angesehen. Die von Arnold et al. [Arn08] vorgestellten Ergebnisse konnten somit nicht bestätigt werden.

Wang et al. [Wan05b] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Korngröße auf die Sauerstoffpermeationsrate. Durch Variation der Sinter Temperatur und Haltezeit erzeugten Wang et al. Korngrößenverteilungen zwischen 30-110 μm , 40-140 μm und 40-130 μm . Die Porosität lag bei 4,2 %, 4 % und 3,85 %. Die Permeationsmessungen wurden ebenfalls an Plättchen mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von 1 mm durchgeführt. Die Prozessparameter lagen wiederum mit 150 ml/min Feed-Gas (synth. Luft) und 30 ml/min Sweep-Gas (Helium) in vergleichbarem Rahmen. Die Permeationrate wurde bei 900°C von $\sim 1,02 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ (Korngröße 30-110 μm) auf $\sim 1,18 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ (Korngröße 40-140 μm) angehoben. Vergleicht man die gemessenen Werte mit den von Arnold et al. [Arn08] und mit den in den durchgeführten Untersuchungen ermittelten Werten, so zeigt sich trotz nahezu identischen Prüfbedingungen eine starke Abweichung der Absolutwerte. Zieht man in Betracht, dass Wang et al. ihre Proben bei Temperaturen von 1150°C beziehungsweise 1200°C gesintert haben und Baumann et al. [Bau10] für BSCF die Bildung einer Co-reichen Korngrenzphase oberhalb von 1120°C - 1130°C nachgewiesen haben, so kommt man zu dem Schluss, dass die Existenz einer Korngrenzphase, welche eine Diffusionsbarriere darstellt, nicht ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren wurden keine Angaben über die Beschaffenheit und Oberflächenrauigkeit der Proben gemacht. Hong et al. [Hon10] zeigten, dass durch Oberflächenstrukturierungen bei 1 mm Membrandicke bereits eine Erhöhung der Permeationsrate um den Faktor 1,5-2 möglich ist. Somit ist zur eindeutigen Klärung der gemessenen Sauerstoffpermeationsraten von Wang et al. [Wan05b] keine ausreichende Probencharakterisierung vorhanden.

Gleiches gilt für die von Tan et al. [Tan03b] durchgeführten Untersuchungen. Tan et al. untersuchten den Einfluss der Sinter Temperatur und Haltezeit auf die Dichteentwicklung und bezogen die gemessenen Sauerstoffpermeationsraten auf die ermittelten Sinterdichten. Die Hälfte der Proben zeigte eine Sinterdichte von $\leq 90 \%$ der theoretischen Dichte auf. Bei Betrachtung der Bruchflächenaufnahme zeigt sich selbst bei Proben mit 91 % der theoretischen Dichte eine deutliche Kanalstruktur der Poren, weshalb eine Gasdichtigkeit, welche eine Grundvoraussetzung für verlässliche Messergebnisse darstellt, ausgeschlossen wird. Als weiterer Kritikpunkt wurde festgestellt, dass die Dichte der bei 1100°C, 150 min gesinterten Probe mit 93 % höher liegt, als die bei gleicher Sinter Temperatur für 300 min (91 %) beziehungsweise 450 min (92 %) gesinterten Pro-

ben, deren Dichte mit zunehmender Haltezeit ansteigt. Im Bezug auf die jeweilige Kristallkorngröße werden von Tan et al. keine Aussagen getroffen. Es wird angenommen, dass mit steigender Sintertemperatur und längerer Haltezeit durch Kornwachstum eine Vergrößerung der Korngröße stattfindet. In Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen nimmt die Permeationsrate mit steigender Dichte beziehungsweise sinkender Porosität zu. Die in Bezug auf die Korngrößenabhängigkeit getroffene Aussage, dass mit zunehmender Korngröße die Sauerstoffpermeationsrate abnimmt, wird auf Grund fehlender Nachvollziehbarkeit der Probenparameter ausgeschlossen.

Übereinstimmung in Bezug auf Korngrößenabhängigkeit besteht mit Baumann et al. [Bau10]. Sie fanden für mittlere Korngrößen von 10 μm bis 45 μm im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 5\%$ keine eindeutige Abhängigkeit der Sauerstoffpermeationsrate von der Korngröße der gemessenen Proben.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Sauerstoffpermeationsrate nicht von der jeweiligen Korngröße der untersuchten Proben abhängt. Eine parallele Diffusion über die Korngrenze beziehungsweise das Volumen liegt vor und ist von nahezu identischer Diffusionsgeschwindigkeit. Die Porosität stellt eine Diffusionsbarriere dar, die den Diffusionsquerschnitt reduziert und die Sauerstoffpermeationsrate somit verkleinert. Ausgehend von Literaturdaten wurde in Frage gestellt, in welchem Maße die Existenz einer Zweitphase an der Korngrenze, entweder in Form einer extern eingebrachten Dotierung [Arn08] oder durch Entmischungserscheinungen in Abhängigkeit der Sintertemperatur [Wan05b] die Diffusion entlang der Korngrenze behindert und zu Fehlinterpretationen von Messergebnissen führt.

5.4 Bestimmung der Biegebruchspannung

Die im Rahmen der Bestimmung der Biegebruchspannung durchgeführten Versuche beinhalten die Untersuchungen der Weibullparameter in Abhängigkeit vom Gefüge von BSCF. Die Messungen wurden im sogenannten Ball-on-Ring-Test durchgeführt. Die Proben wurden nach beschriebenem Verfahren hergestellt. Die charakteristischen Merkmale der Proben sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

5.4.1 Grundlagen und Auswertung des Ball-on-Ring-Tests

Der Ball-on-Ring Test ist ebenso wie seine artverwandten Verfahren des Ball-on-3-Ball [Dan03], Ball-on-Ring-of-Balls [Fet07], Ring-on-Ring [Küb95] oder auch des Bersttests (an Plattengeometrien) [Mat80, Sim99] ein biaxialer Spannungstest. Laut Börger et al. [Bör02] weisen biaxiale Spannungstests eine Vielzahl an Vorteilen auf. Im Vergleich zu den bekannten uniaxialen Prüfmethode n wie zum Beispiel dem 3- oder 4-Punkt-Biegeversuch ist die Probenherstellung für biaxiale Prüfmethode n vergleichsweise einfach und Kanteneffekte sind vernachlässigbar, da die maximalen Spannungen nur im zentralen Bereich der Proben auftreten. Zudem wird ein verhältnismäßig großer Bereich der Probenoberfläche belastet und somit die Defektwahrscheinlichkeit erhöht. Als Nachteil nennen Börger et al. [Bör04], dass zur definierten Bestimmung der Bruchspannungen plane Proben von Nöten sind, da es sonst zu Punktbelastungen im Auflager und somit zu undefinierten Spannungsspitzen kommen kann. Um dies in den vorliegenden Untersuchungen auszuschließen, wurden die Proben planparallel geläpft.

Der Aufbau der Prüfeinrichtung ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Probe mit einem Durchmesser von 21 mm und einer Dicke von 2 mm wird über eine Positionierhilfe (nicht eingezeichnet) auf dem Auflagering (C110 W) zentriert. Der Auflageringdurchmesser beträgt 16 mm. Zur Vermeidung von Kanteneffekten auf Grund der in der Belastung auftretenden Durchbiegung der Probe ist die Auflagefläche mit einem Radius von 2,5 mm versehen. Auftretende Reibungseffekte werden durch die Abrundung ebenfalls reduziert und können auf Grund ihrer für alle Proben identische Auswirkung als vernachlässigbar angesehen werden. Die Krafteinleitung an der Oberseite der Probe erfolgt über eine Belastungskugel (100Cr6) mit einem Durchmesser von 8 mm. Die Prüfung erfolgte an einer servohydraulischen Universalprüfmaschine (Instron 1362, Instron Deutschland GmbH, Pfungstadt, Deutschland). Die Kraftmessung wurde mit einem Messaufnehmer mit maximal 1 kN Belastungsgrenze durchgeführt. Als Belastungsgeschwindigkeit wurden 5 mm/min, was beim untersuchten BSCF einem $\dot{\sigma}$ von ~60 MPa/s

entspricht, gewählt. Auf Grund der hohen Belastungsgeschwindigkeit wird Fehlinterpretation durch unterkritisches Risswachstum ebenfalls als vernachlässigbar angesehen. Die am Messtag vorhandene Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur wurde nicht gemessen.

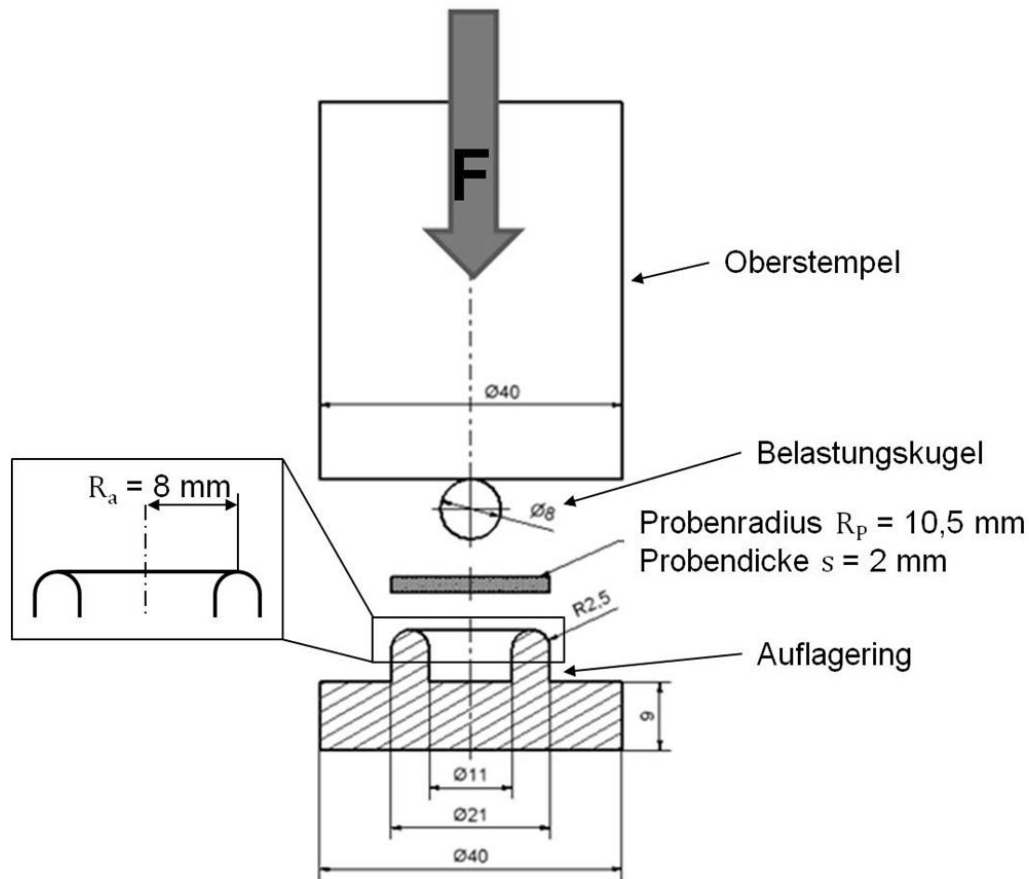


Abb. 5.8: Aufbau des Ball-on-Ring-Tests mit Angabe der Proben- und Prüfeinrichtungsabmessungen. Prüfeinsatz für Universalprüfmaschinen.

Börger et al. [Bör02] untersuchten die Spannungsverteilung sowie das Verhältnis zwischen radialer und tangentialer Spannung. Für den Ball-on-3-Ball Test wurde festgestellt, dass sowohl radiale als auch tangentiale Spannungen nahezu identische Verläufe und Spannungswerte aufweisen (Abb. 5.9). Dies wurde von de With et al. [Wit89] und Hsueh et al. [Hsu05] für den Ball-on-Ring Test und von Kruhöffner [Kru02] für den Ring-on-Ring Test bestätigt.

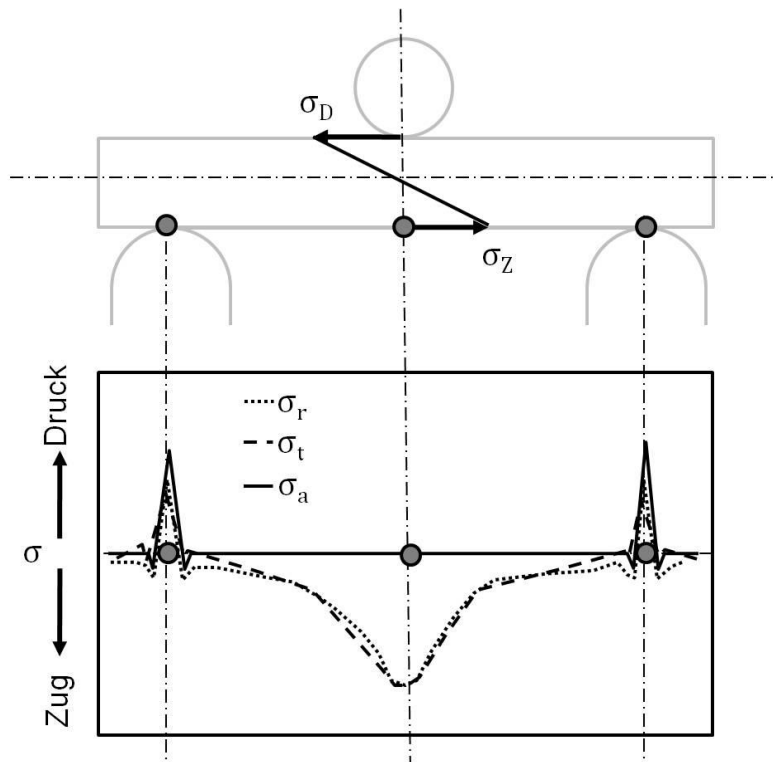


Abb. 5.9: Spannungsverlauf im Ball on Ring Test. Vergleich der Verläufe von tangentialer σ_t , radialer Spannung σ_r , und axialer Spannung σ_a an der Unterseite der Probe (entnommen aus [Bör02]).

Drei mögliche Ursachen für Fehlinterpretationen bei der Verwendung des biaxialen Spannungstest wurden von Börger et al. [Bör02] definiert.

1. Im Falle eines zu geringen Durchmessers der Belastungskugel kann die auf der Oberseite der Probe entstehende Hertz'sche Pressung bruchauslösend sein.
2. Werden Proben zu großer Dicke verwendet, wird durch die notwendige höhere Kraft die Hertz'sche Pressung bruchauslösend.
3. Dünne Proben mit niedrigem E-Modul neigen zum Beulen, dem sogenannten Buckling.

Börger et al. [Bör02] führten Simulationsrechnungen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Prüf- und Probengeometrien durch und leiteten daraus einen Geometriebereich ab, indem die genannten Effekte ausgeschlossen werden. Zum Einen soll der Quotient aus Auflageringradius R_a und Probenradius R_p zwischen 0,55 und 0,9 liegen und zum Anderen der Quotient aus Probendicke s und Probenradius R_p zwischen 0,05 und 0,6. Für die verwendete Proben und Prüfgeometrie, mit

$$\begin{aligned} R_a &= 8,0 \text{ mm,} \\ R_p &= 10,5 \text{ mm und} \\ s &= 2,0 \text{ mm} \end{aligned}$$

sind diese Werte in Tabelle 5.5 aufgeführt.

Tab. 5.5: Geometriebereich nach [Bör02] für biaxiale Spannungsmessungen an dünnen planaren Strukturen und Abgleich mit verwendeter Proben- und Prüfgeometrie.

Quotienten	Geometriebereich nach [Bör02]	Werte Testeinrichtung
R_a / R_p	0,55 – 0,9	0,76
s / R_p	0,05 – 0,6	0,19

Eine Fehlinterpretation durch fehlerhafte Prüf- beziehungsweise Probenparameter wird somit ausgeschlossen.

Die Bestimmung der maximalen Bruchspannung, welche nach Börger et al. [Bör02] in radialer und tangentialer Richtung gleich ist (siehe Abb. 5.9), wird anhand der von de With et al. [Wit89] diskutierten Gleichung

$$\sigma = \left[\frac{3L(1+\nu)}{4\pi s^2} \right] \cdot \left\{ 1 + 2 \left[\ln \frac{R_a}{b} \right] + \left[\frac{(1-\nu)R_a^2}{(1+\nu)R^2} \right] \cdot \left[1 - \frac{b^2}{2R_a^2} \right] \right\} \quad (5.6)$$

mit σ = Bruchspannung,

L = Bruchlast,

ν = Querkontraktionszahl (für BSCF 0,28 angenommen) und

b = Breite des Bereiches gleichförmiger Last, nach [Bör02] $\frac{s}{3}$

durchgeführt.

Die einzelnen Bruchspannungswerte wurden nach der 2-Parameter-Weibullanalyse ausgewertet. In ihr vereint sich die Vorstellung des „weakest link“-Modells mit der statistischen Verteilung von Fehlergrößen [Mai02].

Für die Überlebenswahrscheinlichkeit (1-F) eines Bauteils gilt die Weibull-Gleichung:

$$1 - F = \exp \left[- \frac{1}{V_0} \int_V \left(\frac{\sigma(x,y,z)}{\sigma_{0V}} \right)^m dV \right], \quad (5.7)$$

mit

F = Bruchwahrscheinlichkeit,

V_0 = effektives Normierungsvolumen = 1 mm³,

$\sigma(x,y,z)$ = Spannungsverteilung,

σ_{0V} = werkstoffspezifische Normierungsspannung bei einer Bruchwahrscheinlichkeit von 63,2 % bezogen auf V_0

und

m = Weibullmodul.

Durch eine geeignete Referenzspannung σ_P lässt sich die Spannungsverteilung mit Hilfe der Verteilungsfunktion $f(x,y,z)$ wie folgt beschreiben:

$$\sigma(x, y, z) = \sigma_P \cdot f(x, y, z). \quad (5.8)$$

Für die Berechnung des effektiv auf Zug belasteten Volumens V_{eff} gilt dann:

$$V_{eff} = \int_V f(x, y, z)^m dV. \quad (5.9)$$

Somit lässt sich Gl. (5.7) vereinfachen zu

$$1 - F = \exp \left[- \frac{V_{eff}}{V_0} \left(\frac{\sigma_P}{\sigma_{0V}} \right)^m \right]. \quad (5.10)$$

Nach zweimaligem Logarithmieren von Gl. (5.10) ergibt sich:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) = m \cdot \ln \sigma_P - m \cdot \ln \sigma_{0V} + \ln \frac{V_{eff}}{V_0}. \quad (5.11)$$

Die Auswertung der charakteristischen Bruchspannung σ_0 (Bruchspannung bei 63,2% Überlebenswahrscheinlichkeit) und des Weibullmodul m erfolgt nach ISO 20501:2003. Die jeweiligen Weibulldiagramme sind in Anhang 1-8 aufgeführt.

5.4.2 Messergebnisse

Die Ergebnisse der Ball-on-Ring Tests sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die charakteristische Bruchspannung wurde an jeweils 20 Proben ermittelt. Sie liegt zwischen 98,5 MPa und 115,9 MPa. Der Weibullmodul m variiert zwischen 3,0 und 9,1.

Tab. 5.6: Probenkenngrößen, Charakteristische Bruchspannung σ_0 und Weibullmodul der Messpunkte 1-8.

MP	Korngröße d_{50} [μm]	Porengröße $d_{10}/d_{50}/d_{99}$ [μm]	Porosität [%]	σ_0 [MPa]	m	Proben- anzahl
1	18	0,29/0,81/2,6	4,1	99,1	6,4	20
2	18,5	0,31/0,80/2,8	3,6	110,2	8,6	20
3	26	0,30/0,79/3,6	3,6	111,4	5,6	20
4	42	0,31/0,76/2,8	2,7	115,9	7,1	20
5	77,5	0,39/1,54/7,7	4,5	98,5	3,0	20
6	10	0,35/0,83/3,1	9,8	114,8	4,6	20
7	10,5	0,37/0,89/3,2	7,8	104,9	5,9	20
8	32,5	0,28/0,73/2,6	4,0	108,8	9,1	20

Die Abhängigkeit der charakteristischen Bruchspannung von der Korngröße (d_{50}) ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Es zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang. Im Bezug auf die in Abbildung 5.11 aufgeführte Abhängigkeit der charakteristischen Bruchspannung von der Porosität stellt man im unteren Porositätsbereich fest, dass mit abnehmender Porosität die charakteristische Bruchspannung zunimmt. Die Bruchspannungen der Messpunkte 6 und 7 folgen nicht dieser Tendenz. Messpunkt 6 weist trotz höchster Porosität (9,8 %) eine der höchsten Bruchspannungen (114,8 MPa) auf. Hierbei ist zu beachten, dass Messpunkt 6 und 7 mit einem d_{50} von $\sim 10 \mu\text{m}$ die minimalsten Korngrößen aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass eine getrennte Betrachtung der Bruchspannung in Abhängigkeit von Porosität und Korngröße nicht zutreffend ist.

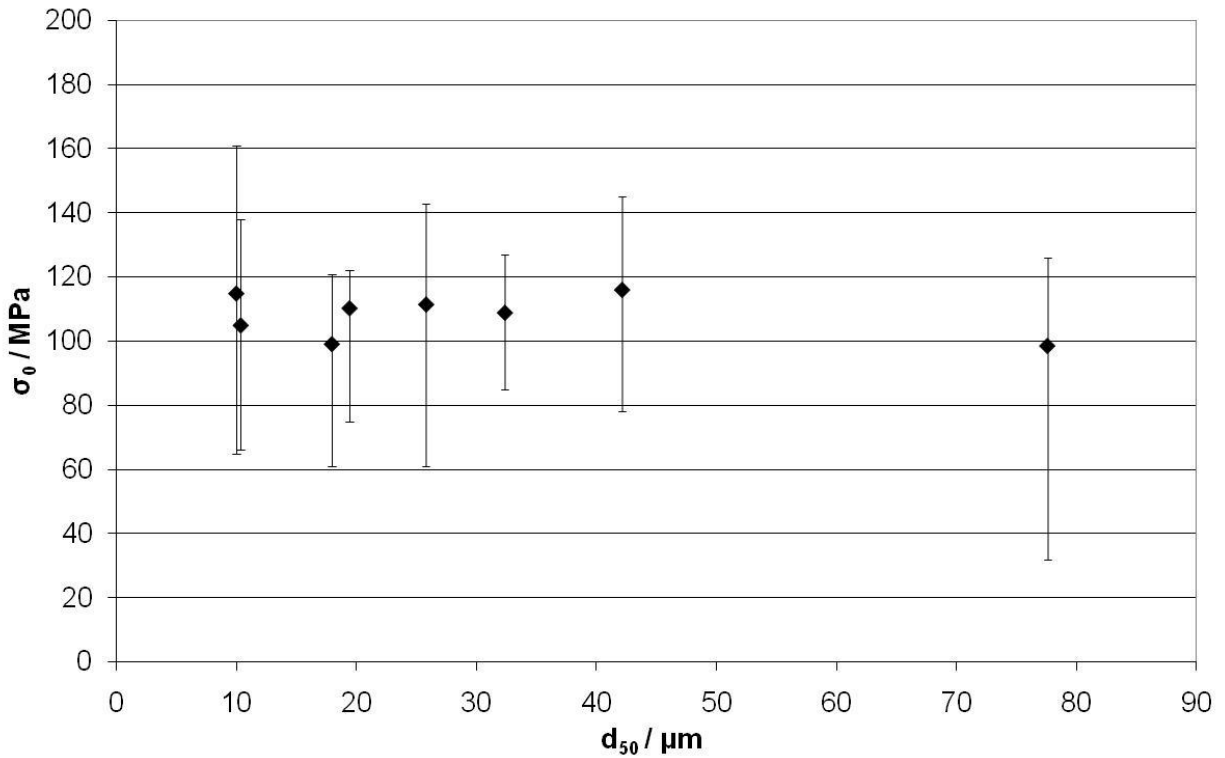


Abb. 5.10: Charakteristische Bruchspannung σ_0 in Abhängigkeit des d_{50} der Korngrößenverteilung mit Angabe der Streubreite der Bruchspannungen (siehe Anhang).

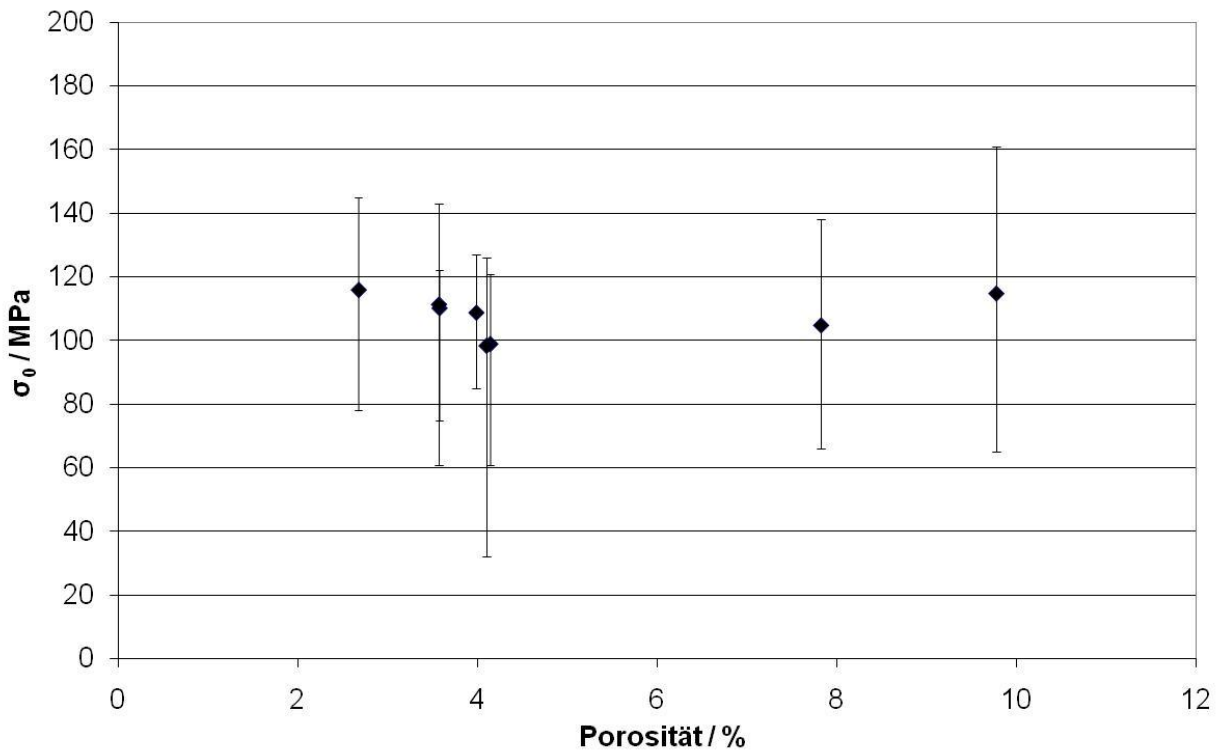


Abb. 5.11: Charakteristische Bruchspannung σ_0 in Abhängigkeit von der Porosität mit Angabe der Streubreite der Bruchspannungen (siehe Anhang).

Der zweite Weibullparameter σ_{0V} aus Gleichung (5.11) kann durch Bestimmung von V_{eff} für den Ball-on-Ring Test mit Hilfe von Finite-Element-Berechnungen ermittelt werden. Verlässlicher erscheint der Vergleich mit anderen Lastfällen, deren V_{eff} analytisch zugänglich ist. Hierzu zählen beispielsweise Rohre auf Innendruck oder 4-Punkt-Biegung von Rechteckstäben. Den Zusammenhang beschreibt die Größeneffektgleichung [Mai02]

$$\frac{\sigma_{0_BoR}}{\sigma_{0_4PB}} = \left(\frac{V_{\text{eff_4PB}}}{V_{\text{eff_BoR}}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (5.12)$$

In Ermangelung von Messwerten wird zur Veranschaulichung ein von Pfaff et al. [Pfa09b] umgerechneter Wert für $\sigma_{0_4PB} = 87$ MPa bei einem Weibullmodul von $m = 6,7$ herangezogen und mit Messpunkt 4, $\sigma_{\text{BOR}} = 115,9$ MPa und $m = 7,1$, verglichen. Dabei wird ein Mittelwert für $m = 6,9$ zugrunde gelegt. Die Abmessungen der Biegeprobe sind $3,5 \times 4,5 \times 40/20$ mm³ daraus ergibt sich nach Gleichung (5.13)

$$V_{\text{eff_4PB}} = \frac{b \cdot h \cdot l \left(\frac{l_1}{l} \cdot m + 1 \right)}{2(m+1)^2}, \quad (5.13)$$

ein V_{eff} von ~ 22 mm³. Aus Gleichung (5.12) ergibt sich daraus ein Verhältnis $V_{\text{eff_4PB}} / V_{\text{eff_BOR}}$ von 6,9, dass für den eindimensionalen Spannungszustand bei unabhängiger Überlagerung von Tangential- und Radialspannung näherungsweise zu verdoppeln ist.

Hinzu kommt, dass der Spannungsgradient über der Probenhöhe für den Ball-on-Ring-Test näherungsweise doppelt so groß ist wie beim 4PB-Test.

Im Zusammenhang mit Abbildung 5.9 kann festgehalten werden, dass für den Ball-on-Ring-Test eine extreme Spannungskonzentration an den Zentrumsoberflächen vorliegt.

5.4.3 Diskussion

In erster Näherung ist keine Abhängigkeit der Biegebruchspannung von den Gefügekennwerten Korngröße und Porosität nachweisbar. Als mögliche Erklärungen hierfür stehen Fehler in der Prüfmethode oder andere überlagernde Einflüsse zur Diskussion. Mögliche Fehler in der Prüfmethode wurden bereits von Börger et al. [Bör02] diskutiert. Betrachtet man die Bruchbilder von sechs Proben (Messpunkt 2) nach dem Ball on Ring Test (Abb. 5.12), so kann der Bruchausgang auf den Bereich der maximalen Zugspannung (siehe Abb. 5.9) zurückgeführt werden.

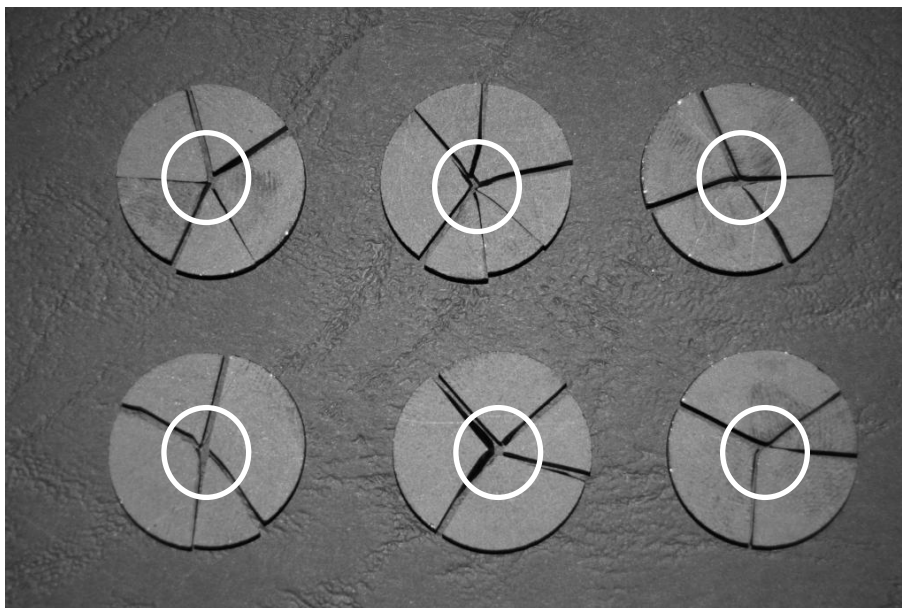


Abb. 5.12: Bruchbilder der im Ball on Ring Test untersuchten Proben Messpunkt 2 mit eingezeichnetem Bereich des Bruchausgangs.

Die gezeigten Bruchbilder liefern keine eindeutige Aussage darüber, ob der Bruch an der durch Hertz'sche Pressung beaufschlagten Oberseite der Probe oder durch die an der Unterseite entstehenden Zugspannungen verursacht wurden. Nach Metzlaß [Met98] kann es bei quasistatischer Normallasteinleitung mit sphärischen Kontaktkörpern zum Versagen durch Zug- und Schubspannungen kommen. Zur eindeutigen Identifikation der bruchauslösenden Spannung wurden insgesamt 10 Proben (gleiche Probengeometrie wie im Ball on Ring Test) verschiedener Messpunkte auf Kontaktbruch untersucht. Hierzu wurde die in Abbildung 5.8 gezeigte Prüfeinrichtung so umgebaut, dass der untere Auflagering durch eine Kugel (100Cr6) mit Durchmesser 8 mm ersetzt wurde

(Abb. 5.13). Die Probe wurde zwischen den beiden Kugeln positioniert und mit gleicher Prüfgeschwindigkeit (5mm/min) bis zum Bruch belastet.

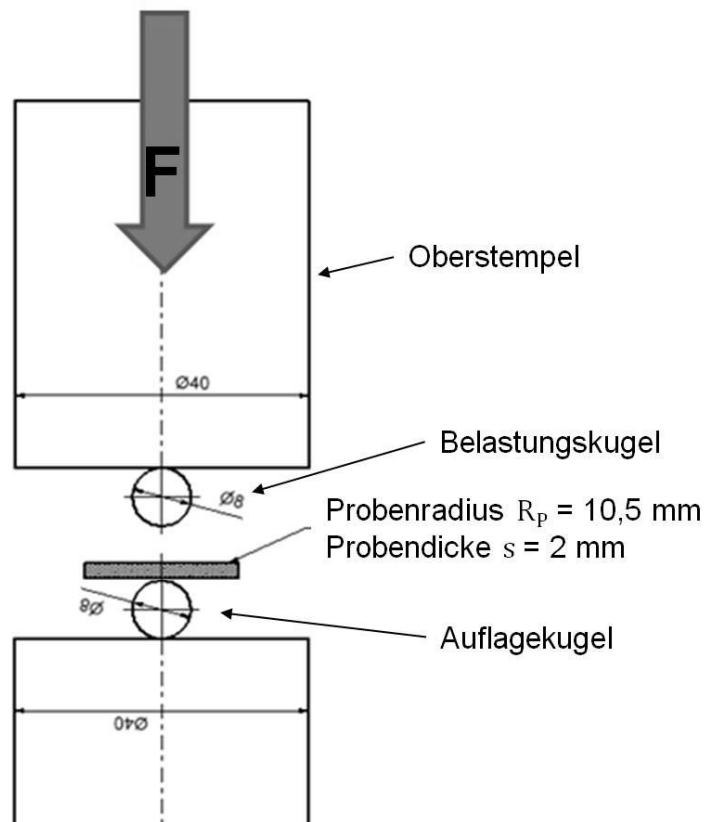


Abb. 5.13: Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Bruchlast durch Hertz'sche Pressung im Bereich der Belastungskugel.

Die Messung der Bruchlast im Kontaktbruch ergab, dass die durchschnittliche Bruchlast die zur Erzeugung eines durch Hertz'sche Pressung verursachten Bruches notwendig ist, mit $\geq 1000 \text{ N}$ (Messgrenze der Prüfeinrichtung) um den Faktor 4-5 höher ist als die durchschnittliche Bruchlast im Ball on Ring Test. Somit ist auszuschließen, dass die Brüche im Ball on Ring Test durch Hertz'sche Pressung im Bereich der Belastungskugel hervorgerufen wurden.

Tab. 5.7: Mittlere Bruchlast des Ball on Ring Test und der Kontaktbruchuntersuchung.

Prüfmethode	Mittlere Bruchlast
Ball on Ring Test (Abb. 5.8)	215 N
Kontaktbruch (Abb. 5.13)	$\geq 1000 \text{ N}$ (Messgrenze der Prüfeinrichtung)

Desweiteren können Reibungseffekte im Kontaktbereich zwischen Auflagering und Probe nicht ausgeschlossen werden, jedoch stellen diese einen systematischen Fehler dar, der für alle Proben identisch ist und somit zu einer allgemeinen Verschiebung der ermittelten Bruchspannungen führt. Eine Fehlbestimmung der Bruchspannungen durch Einflüsse der Prüfmethode kann somit ausgeschlossen werden.

Es steht zur Diskussion, durch welche Effekte oder Fehlstellen der Einfluss der Porosität und/oder Korngröße überlagert wird.

Mit Hilfe der Griffith-Gleichung [Mai02]

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{a_c \cdot Y}} \quad (5.14)$$

kann die Bruchspannung σ_c in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} und der kritischen Fehlstellengröße a_c berechnet werden. Unter Annahme eines scharfen Risses ist der Geometriefaktor $Y = \sqrt{\pi}$. An Hand der Griffith-Gleichung kann somit die Größe der bruchauslösenden Fehlstelle ermittelt werden. Im Falle von Oberflächenfehlern (z.B. Kratzer, etc.) als bruchauslösende Fehlstelle entspricht diese der in Gl. (5.14) genannten Fehlstellengröße a_c . Im Falle von Volumenfehlern (z.B. Poren, Lunkern, Körnern, etc.) entspricht diese der doppelten Fehlstellengröße $2a_c$. Volumenfehler mit gleicher bruchauslösender Wirkung wie Oberflächenfehler müssen somit doppelt so groß sein.

An Hand von Gleichung (5.14) und unter Berücksichtigung des von Huang et al. [Hua09] für BSCF ermittelten Spannungsintensitätsfaktors $K_{Ic} = 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ kann der Verlauf der Bruchspannung in Abhängigkeit der Fehlstellengröße berechnet werden.

Nach Gleichung (5.14) liegt die bruchauslösende Fehlstellengröße für die ermittelten charakteristischen Bruchspannungen (99 MPa - 116 MPa) bei Volumenfehlern im Bereich von 50-60 μm , bei Oberflächenfehlern 25-30 μm . Nach dem Weakest-Link-Modell ist stets die größte Fehlstelle bruchauslösend. Somit wurde für die Betrachtung der Korngröße als bruchauslösende Fehlstelle der d_{99} -Wert der Korngrößenverteilung ausgewählt. Der d_{99} -Wert der Messpunkte 1-8 liegt zwischen $\sim 25 \mu\text{m}$ und $\sim 200 \mu\text{m}$ (Abb. 5.14). Unter der Annahme, dass der d_{99} -Wert annähernd dem im belasteten Volumen größtem bruchauslösenden Korn entspricht, kann das Korn für die in Gleichung (5.14) eingesetzten Kennwerte nicht als bruchauslösend identifiziert werden. Die Oberflächenrauigkeit der Proben liegt mit einem r_z -Wert von $\sim 8 \mu\text{m}$ ebenfalls unterhalb der nach Gl. (5.14) bruchauslösenden Fehlstellengröße.

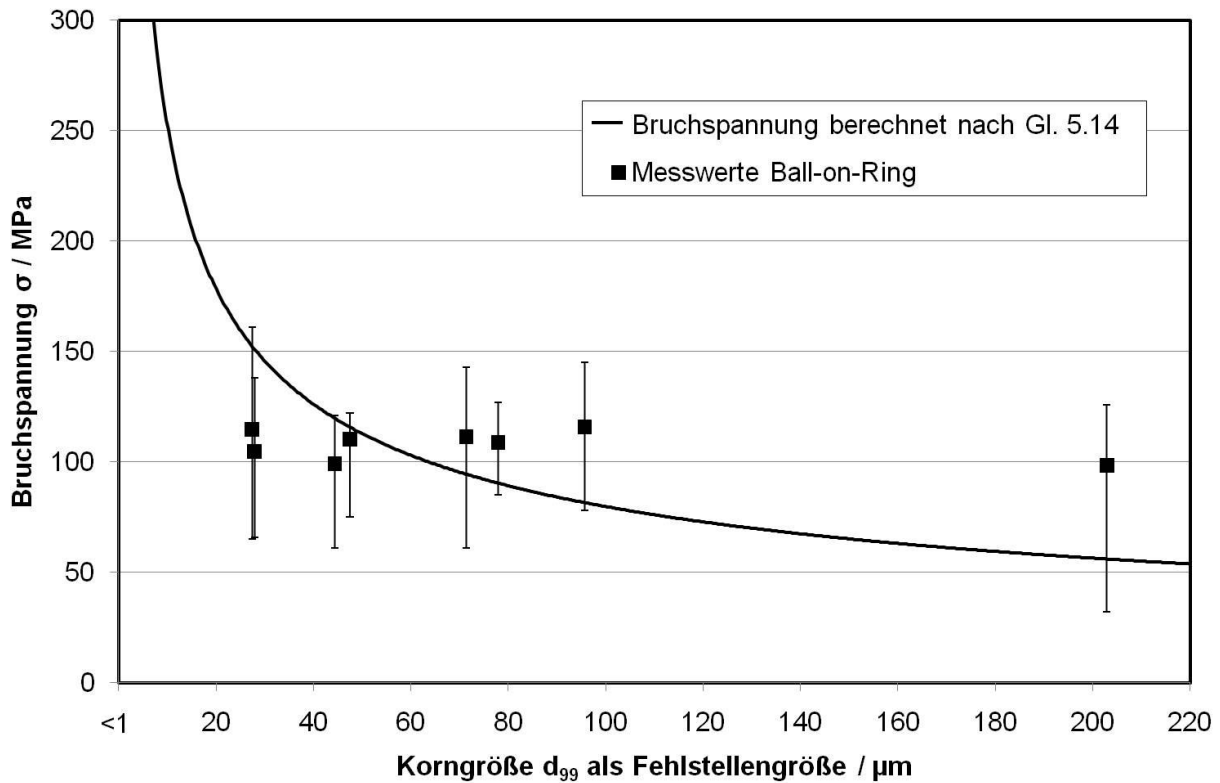


Abb. 5.14: Verlauf der Bruchspannung in Abhängigkeit der Fehlstellengröße berechnet nach Gl. (5.14) mit $K_{Ic}=1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Charakteristische Bruchspannung der Messpunkte 1-8 mit Angabe der Streubreite im Bezug zum d_{99} -Wert der Korngröße.

Die eindeutige Zuordnung der ermittelten Bruchspannungen zu einer bruchauslösenden Fehlstelle ist nicht durchführbar. Die durchgeführten Korrelationen beziehen sich auf den von Huang et al. [Hua09] ermittelten Spannungsintensitätsfaktor $K_{Ic} = 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Der Spannungsintensitätsfaktor wurde von Huang et al. über das Verfahren der Risslängenauswertung von Vickers-Härteeindrücken bestimmt. Untersuchungen von Mussler et al. [Mus82] an Al_2O_3 -Keramiken haben ergeben, dass beim Vickers Härteeindruckverfahren mit zunehmender Korngröße der Spannungsintensitätsfaktor zunimmt. Für Al_2O_3 wurde eine Zunahme von $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei einer mittleren Korngröße von $5 \mu\text{m}$ auf $5,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei $50 \mu\text{m}$ festgestellt. Führt man an Hand dieser Erkenntnisse eine Anpassung des K_{Ic} an den vorliegenden Ergebnissen durch, so stellt man fest, dass im Variationsbereich des K_{Ic} von $0,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bis $1,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mit Ausnahme des Messpunktes mit einem d_{99} -Wert von $\sim 200 \mu\text{m}$ (Messpunkt 8) alle Messpunkte eingeschlossen werden (Abb. 5.15). Messpunkt 8 wurde bei einer maximalen Sintertemperatur von 1150°C gesintert. Somit lag bei dieser Sinterung im Gegensatz zu den anderen Sinterungen Flüssigphasensintern vor, weshalb hierbei von einem anderen bruchme-

chanischen Verhalten ausgegangen werden muss, welches getrennt zu untersuchen wäre.

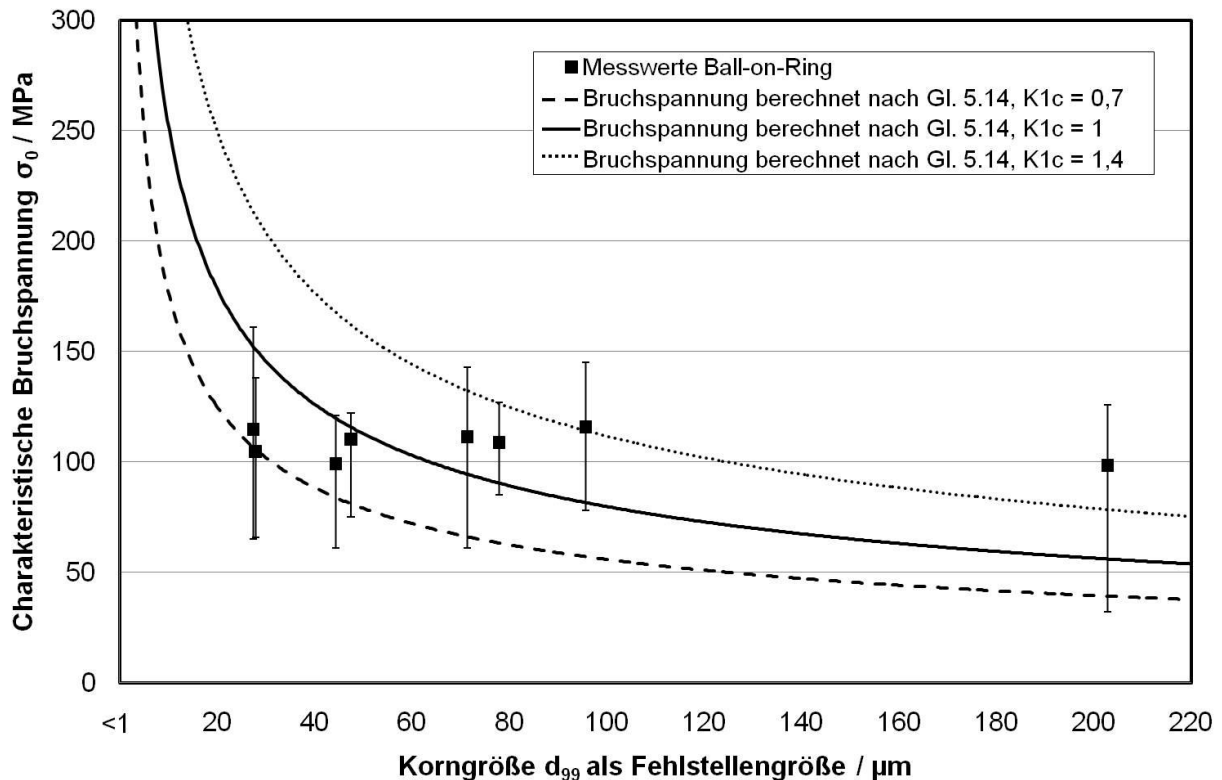


Abb. 5.15: Nach Gl. (5.14) berechneter Verlauf der Bruchspannung in Abhängigkeit von der Fehlstellengröße unter Berücksichtigung unterschiedlicher K_{Ic} -Werte.

Es ist zu beachten, dass mit zunehmendem Spannungsintensitätsfaktor bei konstanter Bruchspannung die bruchauslösende Fehlergröße ansteigt. Somit ist zu erklären, dass trotz zunehmender Korngröße, wenn diese die bruchauslösende Fehlstelle darstellt, die charakteristische Bruchspannung nicht abnimmt. Zur eindeutigen Klärung des Zusammenhangs zwischen Korngröße und Spannungsintensitätsfaktor sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Desweiteren sind zur genauen Bestimmung der bruchauslösenden Fehlstelle die einzelnen Bruchflächen auf Bruchausgang, Lage und Fehlstellengröße zu verifizieren. Eine Empfehlung zur weiteren Optimierung der bruchmechanischen Eigenschaften ist auf Grund der unzureichenden Identifikation der bruchbestimmenden Kriterien nicht möglich. Eine alleinige Betrachtung des Kurzzeitbruchverhaltens ist auf Grund des Anwendungsbereiches von BSCF als Hochtemperatursauerstoffmembran ebenfalls nicht zu empfehlen. Hierfür sollte zusätzlich das Hochtemperaturkriechverhalten in Abhängigkeit des Gefüges untersucht werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von Prozessvariationen den Einfluss der keramischen Prozesskette auf die Gefügeausbildung mit Fokussierung auf den Sinterprozess zu charakterisieren. Anhand von Variationen der Sinterparameter wurde das Sinterverhalten von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ bestimmt und die Sinterung im Bezug auf minimale Porosität und Korngröße optimiert. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung von dem durch Porosität und Korngröße gekennzeichneten Gefüge bestimmt. Hierzu wurden unterschiedliche Porositäten und Korngrößen im Sinterprozess eingestellt und deren Einfluss auf die Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung analysiert und diskutiert. Als Formgebungsvariante wurde ausschließlich das kaltisostatische Pressen eingesetzt.

Als Basisuntersuchung wurde eine Sinterstufenanalyse durchgeführt. Hieraus wurde eine Aussage über den Temperaturbereich der Sinterung und die in Abhängigkeit der Temperatur vorherrschenden Stadien der Sinterung getroffen. Hierzu wurden Proben aus $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Charge HEC_15/A bei 200 MPa Pressdruck hergestellt und die Sinterung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit von 600 K/h bis maximal 1100°C durchgeführt. Die Sinterung wurde in 25 K-Stufen zwischen 800°C und 1100°C unterbrochen. Mittels mikroskopischer Untersuchungsmethoden wurden Porosität und Korngröße in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur untersucht. Für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ wurde der Sinterbeginn bei 800°C - 850°C festgestellt. Der Übergang zum Zwischenstadium der Festphasensinterung lag bei 900°C und zum Endstadium bei 1025°C. Im Bezug auf das Kornwachstum wurde für die gewählten Sinterparameter ein signifikanter Anstieg der Korngröße ab ~1050°C detektiert. Daraus wurde abgeleitet, dass eine Sinterung ohne signifikantes Kornwachstum unterhalb von 1050°C möglich ist, jedoch zur Erzielung einer ausreichenden Dichte die Einstellung von Haltezeiten notwendig werden kann.

Zur Untersuchung des Einflusses von Prozessvariationen wurde im ersten Schritt durch Variation des Pressdruckes zwischen 100 MPa und 250 MPa die Variation der Gründichte zwischen ~61 % und ~67 % simuliert. Für die Probenherstellung wurde $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Charge HEC_15/A verwendet. Die Proben wurden anschließend im Dilatometer mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 180 K/h bis auf 1100°C aufgeheizt und ohne Haltezeit mit 180 K/h wieder abgekühlt. Anhand der Dilatometerkurven wurden der Sinterbeginn sowie die maximale Sinterschwindung ana-

lysiert. Anschließend wurden die Proben mikroskopisch im Bezug auf Porosität, Porengröße und Korngröße untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die im Grünling vorliegende Differenz der Gründichte keinen signifikanten Einfluss auf die Enddichte der gesinterten Proben aufweist. Die Probe höchster Gründichte (~67 %) zeigt mit 9,1 % Restporosität nur eine leicht geringere Porosität als die Probe mit der geringsten Gründichte (~61 %) von 10,4 %. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Gründichte der Übergang des Zwischenstadiums zum Endstadium der Sinterung zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Durch das frühere Einsetzen des Endstadiums wird einerseits die abnehmende Porosität der gesinterten Proben und zum anderen der, wenn auch nur gering vorhandene Anstieg der Korngröße erklärt. Ein signifikanter Einfluss der Gründichte auf die Sinterung wurde somit nicht festgestellt.

In einem zweiten Schritt wurde die Schwankung der Pulverkorngrößenverteilung untersucht. Hierzu wurde ein grobes $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Charge HEC_16 in einer Dichtbettstrahlmühle auf unterschiedliche Kornfeinheiten zwischen $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ und $\sim 6,1 \mu\text{m}$ zerkleinert. Die Pulver wurden bei 200 MPa zu Probekörpern gepresst und anschließend im Dilatometer mit einer Aufheizrate 180 K/h bei einer maximalen Temperatur von 1100°C ohne Haltezeit gesintert. Die ermittelten Schwindungskurven wurden daraufhin im Bezug auf Beginn der Sinterung und die jeweilige Gesamtschwindung untersucht. In mikroskopischen Analysen wurden wiederum Korngrößen und Porositätsmerkmale untersucht. Mit abnehmender Korngröße wurde bereits im Grünling eine höhere Verdichtung festgestellt. Sowohl Sinterbeginn als auch Sinterschwindung zeigten eine eindeutige Abhängigkeit von der Pulverkorngröße. Mit abnehmender Pulverkorngröße wurde der Sinterbeginn um maximal ~15 K reduziert und die Sinterschwindung von ~10,5 % ($d_{50} \sim 6,1 \mu\text{m}$) auf ~15 % ($d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$) erhöht. Dies spiegelte sich auch in den Restporositäten wieder. Während bei feinsten Pulverkorngröße eine Restporosität von ~5 % vorlag, weist die Probe der größten Pulverkorngröße eine Restporosität von ~9 % auf. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass mit abnehmender Pulverkorngröße die spezifische Oberfläche und somit die Sinteraktivität zunimmt. Die Bestätigung wurde durch die Schwindungsrate, welche durch die Steigung der Dilatometerkurve im Bereich der Sinterung gekennzeichnet ist, gefunden. Während die Probe größter Pulverkorngröße sich bei 1100°C noch im Zwischenstadium der Sinterung befand, wurde der Übergang zum Endstadium der Sinterung bei der Probe feinsten Pulverkorngröße bereits unterhalb von 1100°C festgestellt. Daraus resultiert, dass mit abnehmender Pulverkorngröße einerseits die Porengröße abnimmt und andererseits die Korngröße durch

fortschreitendes Kornwachstum im Endstadium zunimmt. Somit konnte gezeigt werden, dass bereits geringe Schwankungen ($d_{50} \pm 1,5 \mu\text{m}$) einen signifikanten Einfluss auf die Sinterung und somit die Produktqualität aufweisen.

Zur weiteren Bestimmung des Sinterverhaltens von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ wurden Untersuchungen zum Einfluss der Sintertemperatur und Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung durchgeführt. Resultierend aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Untersuchungen wurden alle Versuche an Proben durchgeführt, welche mit einem Pressdruck von 200 MPa aus $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Charge EA 60/07 (Tab. 3.1) hergestellt wurden.

Hierzu wurde im ersten Schritt die maximale Sintertemperatur von 1050°C über 1100°C auf 1150°C erhöht. Eine weitere Anpassung des Sinterprofils wurde aus den vorangegangenen Untersuchungen abgeleitet. Die Gefüge zeigten allesamt einen hohen Anteil intrakristalliner Porosität. Diese wurde auf eine im Vergleich zur Porenmobilität hohe Korngrenzmobilität zurückgeführt. Durch eine Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit ab 900°C auf 5 K/h sollte die Bildung intrakristalliner Poren reduziert werden. Die gesinterten Proben wurden im Anschluss mikroskopisch in Bezug auf Porosität und Korngröße untersucht. Mit zunehmender Sintertemperatur wurde ein Anstieg der Korngröße festgestellt. Insbesondere zwischen 1100°C und 1150°C war ein signifikanter Zuwachs erkennbar. Der Anstieg der Korngröße oberhalb von 1100°C wurde auf die Bildung einer CoO-haltigen Glasphase bei 1120°C zurückgeführt. Im Vergleich zu den vorangegangenen Untersuchungen konnte die Porosität bereits auf unter 3 % reduziert werden. Mit 1,1 % weist die bei 1100°C gesinterte Probe die geringste Porosität auf. Die Untersuchung der Gefüge hat ergeben, dass die Porosität der bei 1050°C und 1100°C gesinterten Proben fast ausschließlich intrakristallin vorliegt. Im Fall der 1150°C gesinterten Probe liegt die Porosität in Form großer Poren ($>3 \mu\text{m}$) an der Korngrenze vor. Der Anstieg der Porosität bei 1150°C Sintertemperatur wird auf durch Gasdruck in den Poren hervorgerufene Bläheeffekte und Kumulationseffekte von Mikroporositäten zurückgeführt. Die interkristalline Porosität der bei 1150°C gesinterten Probe wird durch die Glasphasenbildung und damit verbundenen Erhöhung der Porenmobilität erklärt. Die Abnahme der Porosität zwischen 1050°C und 1100°C wird auf das Kornwachstum zurückgeführt. Durch das Kornwachstum wird die intrakristalline Porosität wieder in Kontakt zur Korngrenze gebracht und eine Reduzierung selbiger über Korngrenzendiffusion ermöglicht. Die Bildung der intrakristallinen Porosität konnte durch Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit verringert werden. Daraus wurde abgeleitet,

dass die Korngrenzmobilität, welche die Ursache für die Bildung intrakristalliner Poren ist, eine Funktion von Korngröße und Temperatur ist. Durch eine Anpassung der Aufheizgeschwindigkeit können beide Parameter und somit die Korngrenzmobilität gesteuert werden.

Im zweiten Schritt wurde der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung untersucht. Ausgehend von den vorangegangenen Untersuchungen wurde die Aufheizgeschwindigkeit zwischen 900°C und der maximalen Sinter Temperatur von 5 K/h auf 2 K/h und 1 K/h reduziert. Desweiteren wurde die maximale Sinter Temperatur auf 1000°C festgelegt. Dies folgt aus der Erkenntnis, dass bereits bei der bei 1050°C gesinterten Probe das Endstadium der Sinterung weit fortgeschritten war und eine Reduzierung der Sinter Temperatur eine Reduzierung der Korngröße bewirken sollte. Zudem wurde bei 1000°C eine Haltezeit von 10 h eingefügt, um korngrenznahen Poren die Möglichkeit zu geben, durch Volumendiffusion verkleinert zu werden. Die gesinterten Proben wurden wiederum nach beschriebenen Verfahren in Bezug auf Porosität und Korngröße untersucht. Die Korngröße der gesinterten Proben zeigte keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit. Lediglich die mit 1 K/h gesinterte Probe wies eine geringfügig größere Korngröße auf, was auf die deutlich verlängerte Verweildauer der Probe oberhalb von 900°C zurückgeführt wird. Die Porositätsentwicklung in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit zeigte jedoch einen eindeutigen Zusammenhang: Durch die Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/h auf 1 K/h wurde die Porosität von ~1 % auf ~0,6 % reduziert. Die Reduzierung der Porosität spiegelt sich in der Abnahme der Porenanzahl wieder. Die Porengröße hingegen blieb konstant.

Durch Kombination der gewonnenen Erkenntnisse zum Sinterverhalten von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ wurde versucht, die in Bezug auf minimale Porosität und minimale Korngröße optimierte Sinterkurve abzuleiten. Eine weitere Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit auf 0,5 K/h, sowie die Einführung einer Haltezeit von 2 h bei 900°C führten zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Die erhöhte Verweildauer der Probe zwischen 900°C und 920°C führte zu einem Verlust der Triebkräfte der Sinterung auf Grund von Oberflächendiffusion. Dies wird durch die Existenz von kanalartigen Poren an der Korngrenze beider Gefüge bestätigt. In einem weiteren Schritt wurde die Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/h beibehalten, die Sinter Temperatur jedoch auf 950°C reduziert. Zur Reduzierung korngrenznaher Poren wurde die Haltezeit von 10 h bei 950°C beibehalten. Dies führte zu den besten Ergebnissen in Bezug auf Porosität und

Korngröße der gesinterten $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Proben. Zwar liegt die Porosität mit $\sim 0,85\%$ oberhalb der mit 1 K/h bei 1000°C gesinterten Probe, jedoch konnte die Korngröße mit einem d_{50} von $\sim 12\ \mu\text{m}$ fast um den Faktor 2 reduziert werden. Das Gefüge der Probe zeigt, dass ein Großteil der Poren intrakristallin ist und nur vereinzelt schlauchförmige Poren vorliegen. Die somit abgeleitete Sinterkurve wird als aktuelles Optimum im Bezug auf minimale Porosität und Korngröße von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ angesehen.

Die Sintereigenschaften von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$, insbesondere die vergleichsweise niedrige Sinter Temperatur und ausgeprägte Bildung intrakristalliner Poren wurden auf den hohen Anteil ionischer Bindung zurückgeführt. Dieser stellt ein Maß für die Beweglichkeit der Ionen und somit für die während der Sinterung vorliegende Ionendiffusion dar. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Sintereigenschaften in großem Maße vom Ausgangspulver abhängen. Der Einfluss der Gründichte wurde zwar einerseits als nur gering festgestellt, kann aber insbesondere im Hinblick auf die vorgestellte optimierte Sinterkurve an Bedeutung gewinnen. Der Einfluss der Pulverkorngröße des Pulvers wird einen starken Einfluss auf die optimale Sinterkurve haben, dies wird durch die unterschiedlichen Ergebnisse der Sinterung der Pulverchargen EA 60/07 und HEC_15/A bestätigt.

Als weiterer Schwerpunkt der Arbeit wurde der Einfluss des Gefüges auf die Sauerstoffpermeationsrate und Biegebruchspannung untersucht. Als Gefügeparameter wurden Porosität und Korngröße variiert. Hierbei wurden die Sauerstoffpermeationsrate J_{O_2} in $\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ und die charakteristische Bruchspannung σ_0 in MPa als Vergleichswert herangezogen. Zur Einstellung unterschiedlicher Gefüge in Bezug auf Korngröße und Porosität wurden ausgewählte Sinterkurven verwendet. Als Basissinterkurve zur Einstellung minimalster Porosität und Korngröße wurde die im Rahmen der Analyse der Sintereigenschaften abgeleitete Sinterkurve verwendet. Die Versuche wurden an bei 200 MPa aus $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ Pulver der Charge HEC_15/A gepressten Scheiben durchgeführt. Zur Sicherstellung einheitlicher Oberflächenqualitäten und Probendicken wurden die Scheiben im Anschluss an die Sinterung auf konstante Dicken 2 mm und Oberflächengüten $r_a = 1\ \mu\text{m}$ planparallel geläppt. Durch die Sinterung wurde eine Variationsbreite der Korngröße im Bereich von $d_{50} \sim 10\ \mu\text{m}$ bis $\sim 78\ \mu\text{m}$ und der Porosität von $\sim 2,7\%$ bis $\sim 10\%$ erzielt. Die Reproduzierung des anhand der „optimalen“ Sinterkurve erzeugten Gefüges mit minimaler Porosität und minimaler Korngröße war nicht möglich. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die für die Eigenschaftsbestimmung ver-

wendete Charge HEC_15/A eine gröbere Pulverkorngrößenverteilung mit einem hohen Anteil an Körnern $>10 \mu\text{m}$ aufweist, was nachgewiesenermaßen einen starken Einfluss auf die Sintereigenschaften und somit die Gefügeausbildung hat.

Die Sauerstoffpermeationsrate wurde im Scheibenprüfstand der Aachener Verfahrenstechnik durchgeführt. Als Probengeometrie wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 19 mm und einer Dicke von 2 mm eingesetzt. Die Sauerstoffpermeationsrate wurde zwischen 900°C und 800°C in 50 K Stufen gemessen. Die Messungen ergaben, dass die Permeationsrate mit abnehmender Porosität zunimmt. Dies führte zu dem Schluss, dass die Sauerstoffpermeationsrate zur eindeutigen Diskussion der Korngrößenabhängigkeit um den Wert der vorliegenden Porosität normiert werden muss. Die Normierung der Sauerstoffpermeationsrate auf einen porenfreien Diffusionsquerschnitt ergab, dass die Sauerstoffpermeationsrate nicht von der Korngröße abhängig ist. Somit konnte nachgewiesen werden, dass sowohl Korngrenzendiffusion als auch Volumendiffusion gleichermaßen für die Sauerstoffpermeation verantwortlich sind. In Bezug auf die in der Literatur aufgeführten Untersuchungen zur Korngrößenabhängigkeit konnte nachgewiesen werden, dass mit Ausnahme der von Baumann et al. [Bau10] gezeigten Ergebnisse eine nachvollziehbare und eindeutige Interpretation auf Grund nicht näher beschriebener Probenspezifikationen nicht möglich war und somit diese in Frage gestellt werden müssen.

Die Bestimmung der charakteristischen Bruchspannung in Abhängigkeit von Porosität und Korngröße erfolgte im sogenannten Ball-on-Ring Test. Als Probengeometrie wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 21 mm und einer Dicke von 2 mm eingesetzt. Die gemessenen charakteristischen Bruchspannungen lagen alle zwischen 98,5 MPa und 116 MPa. Eine eindeutige Abhängigkeit der Bruchspannung von Porosität und Korngröße konnte nicht nachgewiesen werden. An Hand der Griffith Gleichung (5.12) wurde der Bereich der bruchauslösenden Fehlstelle für die ermittelten Bruchspannungen im Falle von Volumenfehler mit 50-60 μm und im Falle von Oberflächenfehler mit 25-30 μm bestimmt. Der Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} wurde von Huang et al. [Hua09] mit $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gemessen. Der berechnete Bruchspannungsverlauf in Abhängigkeit der Fehlstellengröße wurde mit den ermittelten charakteristischen Bruchspannungen in Abhängigkeit des d_{99} -Wert der Korngrößenverteilung korreliert. Die Korngröße d_{99} der Messpunkte erstreckt sich über einen Bereich von $\sim 25 \mu\text{m}$ bis $\sim 200 \mu\text{m}$ und zeigt keine Übereinstimmung mit dem theoretischen Kurvenverlauf. Die ermittelten Porengrößen und Oberflächenrauigkeiten liegen für sich deutlich unter der Korngröße,

können aber statistisch zur Bruchwirkung beitragen. Als bis dato unberücksichtigter Einfluss wurde der Spannungsintensitätsfaktor diskutiert. Mussler et al. [Mus82] fand für Al_2O_3 heraus, dass mit steigender Korngröße der Spannungsintensitätsfaktor zunimmt. Somit wird bei gleichbleibender Bruchspannung mit zunehmendem Spannungsintensitätsfaktor die bruchauslösende Fehlergröße zunehmen. Die nicht vorhandene Abhängigkeit der Bruchspannung von der Korngröße kann der hohen Spannungskonzentration des gewählten Prüfverfahrens geschuldet sein. Die Heranziehung anderer Prüf- und Bauteilgeometrien ist deshalb vorrangig. Zur eindeutigen Klärung dieser Zusammenhänge im System $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass eine Steuerung der Gefügeentwicklung durch Anpassung der Sinterparameter möglich ist und die Bildung intrakristalliner Poren durch Reduzierung der Aufheizgeschwindigkeit mit der einhergehenden Reduzierung der Korngrenzmobilität verringert werden kann. Die Sauerstoffpermeationsrate ist unabhängig von der Korngröße und wird von der Porosität reduziert. Für die Biegebruchspannung konnte kein direkter Zusammenhang zur Korngröße und Porosität festgestellt werden. Der Einfluss der Korngröße auf den Spannungsintensitätsfaktor wurde als überlagernder Einfluss diskutiert, ist jedoch für das System $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ näher zu untersuchen.

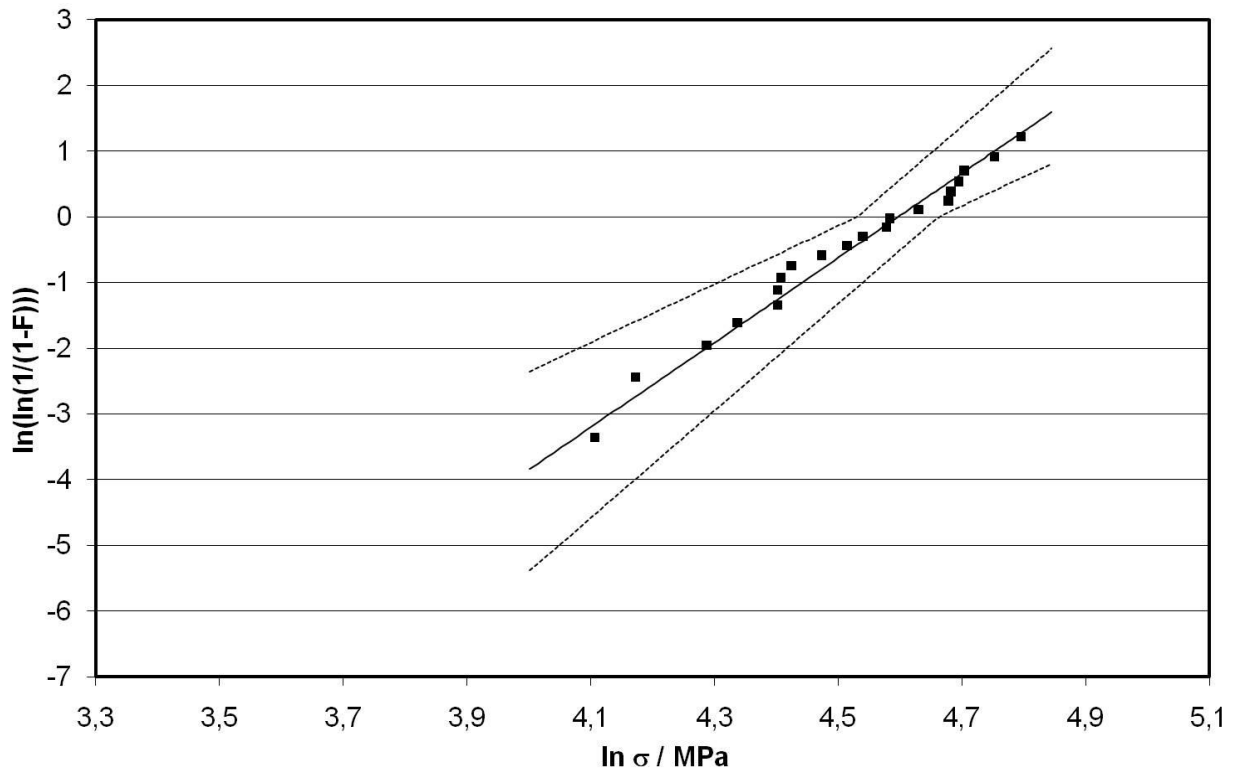
Für die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Pulverchargen und deren Charakteristiken konnte durch Anpassung der Sinterparameter ein optimales Gefüge im Bezug auf Porosität und Korngröße erzeugt werden. Zum detaillierteren Verständnis des Sinterverhaltens von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ sind Untersuchungen zur Kationendiffusion notwendig. Tiefgehende Kenntnisse über Diffusionswege der Kationen und insbesondere die Interaktion der verschiedenen Kationen miteinander sind von Bedeutung. Zur technologischen Optimierung der Gefügestruktur stehen verschiedene Varianten zur Diskussion. Eine Möglichkeit zur Reduzierung von Porosität und Korngröße wäre die Untersuchung des heißisostatischen Nachverdichtens, bei dem durch Anlegen einer zur Temperatur wirkenden äußeren Kraft eine weitere Reduzierung der Porosität bei unterdrücktem Kornwachstum stattfinden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung des Kornwachstums und somit der Bildung intrakristalliner Poren ist der Einsatz von Kornwachstumsinhibitoren. Durch die Dotierung des $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ mit einem nicht in Re-

aktion tretenden Fremdmaterial wird die Korngrenzmobilität und somit das Kornwachstum reduziert. Hierbei stellt sich die Auswahl des geeigneten Fremdmaterials als Herausforderung dar, da perowskitische Materialien und insbesondere $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ eine hohe Reaktivität zu einer Vielzahl anderer Werkstoffe zeigen. Weiteres Potential wird darin gesehen, die Pulverkorngröße weiter zu reduzieren und somit die Sinteraktivität zu erhöhen, um bei niedrigen Temperaturen und somit im verdichtungsdominierten Bereich ohne Kornwachstum zu sintern. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Temperaturbereich der Sinterung nicht den spätere Anwendungsbereich der Sauerstoffmembranen ($\sim 800^\circ\text{C}$) überschneidet. Durch „Nachsintereffekte“ würde sonst das Gefüge und somit eventuell die Langzeiteigenschaften beeinflusst.

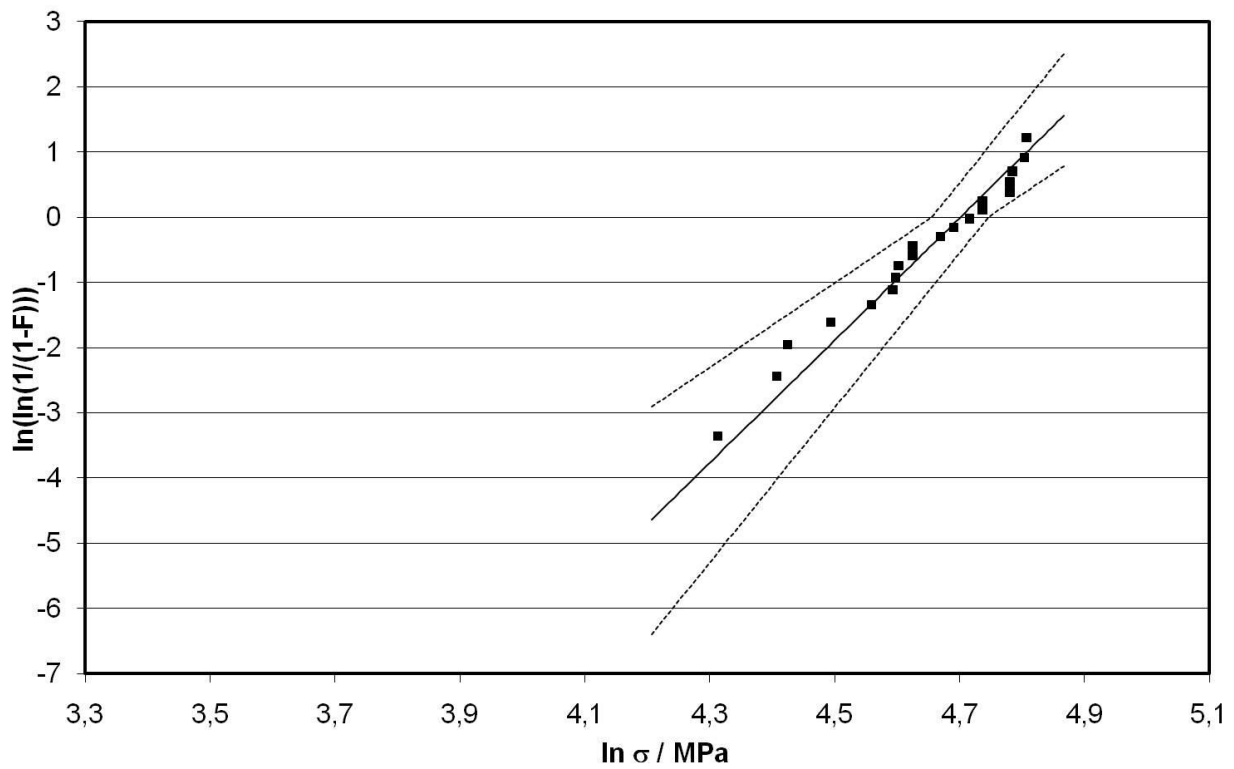
Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen zur Sauerstoffpermeationsrate und charakteristischen Bruchspannung wird der Schluss gezogen, dass auf Grund der nicht vorhandenen Abhängigkeit der Sauerstoffpermeationsrate zukünftig ausschließlich die Optimierung der charakteristischen Bruchspannung betrachtet werden sollte. Eine alleinige Betrachtung der charakteristischen Bruchspannung ist im Bezug auf das Anwendungsgebiet von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ als Hochtemperaturesauerstoffmembran nicht ausreichend. Insbesondere die Hochtemperatureigenschaften wie das Hochtemperaturkriechen sind intensiver zu betrachten. Eine Bestimmung der Hochtemperatureigenschaften in Abhängigkeit des Gefüges wird als anwendungsrelevanter angesehen. Desweiteren wird ebenfalls eine Abhängigkeit der Eigenschaften von der Funktion des $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ erwartet. Durch die Sauerstoffpermeation ändern sich die elektrochemischen Bindungskräfte im System und somit die Diffusionseigenschaften, was einen direkten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zur Folge haben wird. Hierzu sind geeignete Prüfverfahren aufzubauen und die Eigenschaften unter Berücksichtigung von mikrostrukturellen Effekten und der Sauerstoffpermeation zu bestimmen.

Aufgrund der gezeigten starken Abhängigkeit der Sintereigenschaften und somit der Gefügebildung von Rohstoff-, Formgebungs- und Sinterparametern können keine Prozessparameter zur Erzeugung einer speziellen Gefügestruktur definiert werden. Insbesondere die noch vorhandene starke Streuung der Pulvereigenschaften lässt dies nicht zu. Ein weiterer unbetrachteter Aspekt stellt die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gitter dar. Hierzu sind noch intensive Untersuchungen notwendig um das Basissystem zu definieren und reproduzierbare Qualitäten sicherzustellen. Dies wird als wesentlicher zu klärender Aspekt für zukünftige Serienproduktionen angesehen.

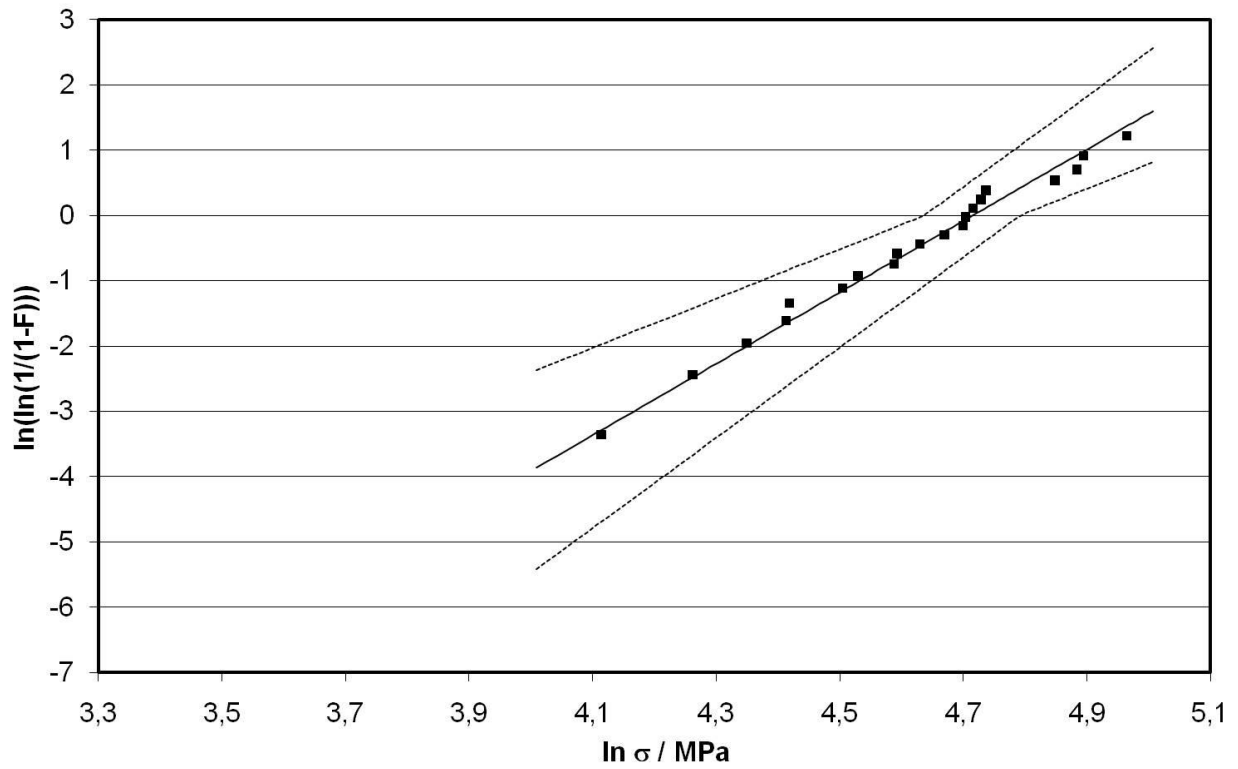
7. Anhang



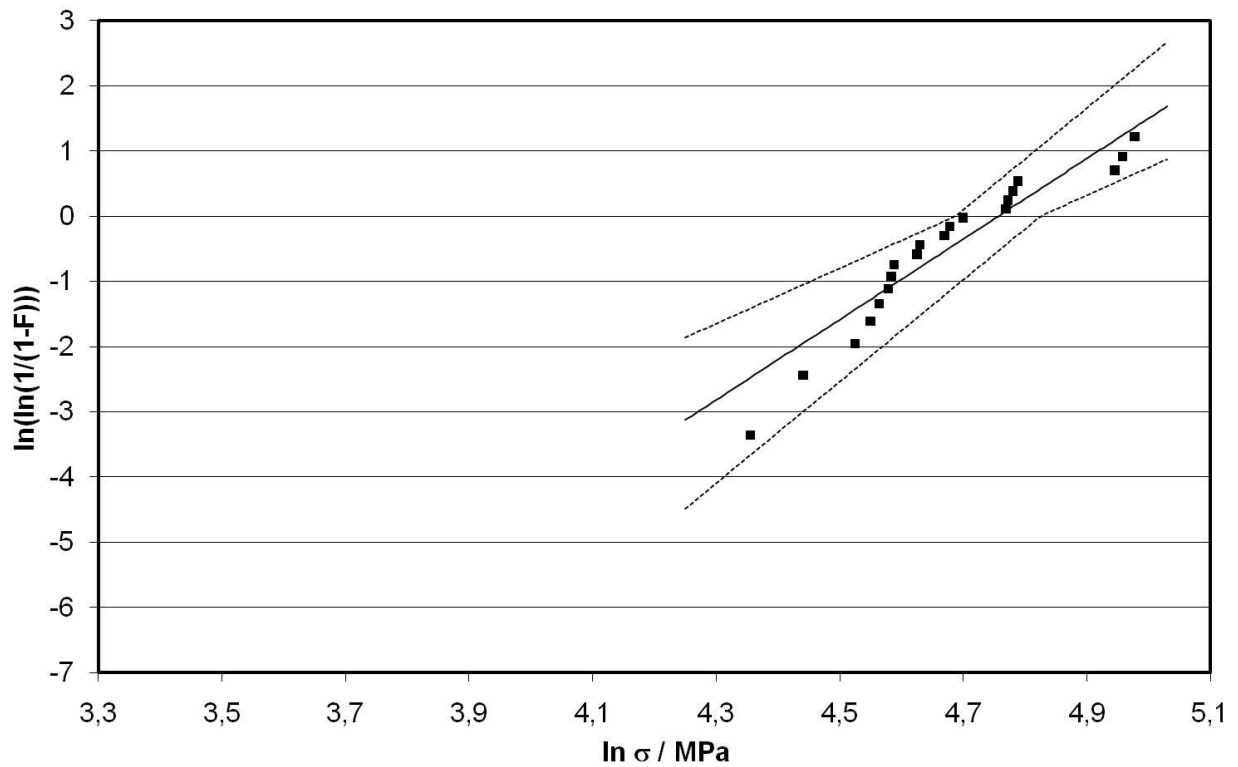
A 1: Weibull-Diagramm des Messpunkt 1



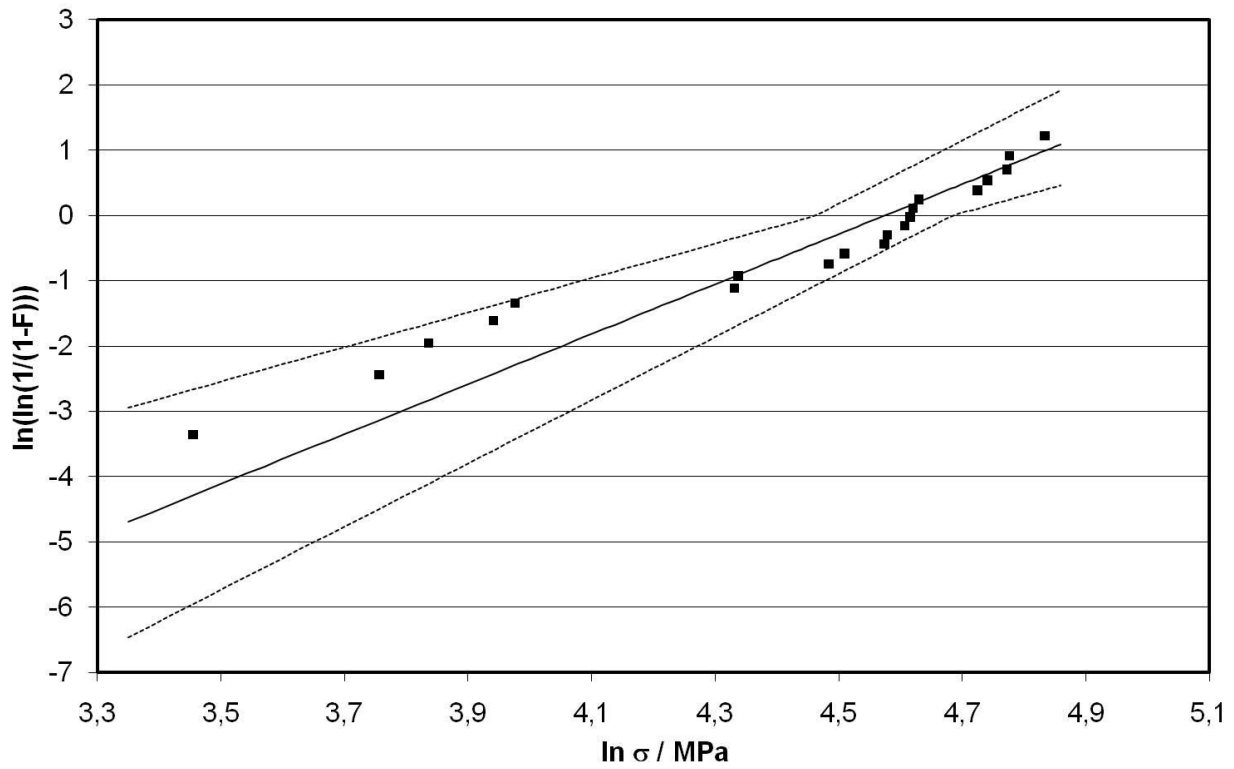
A 2: Weibull-Diagramm des Messpunkt 2



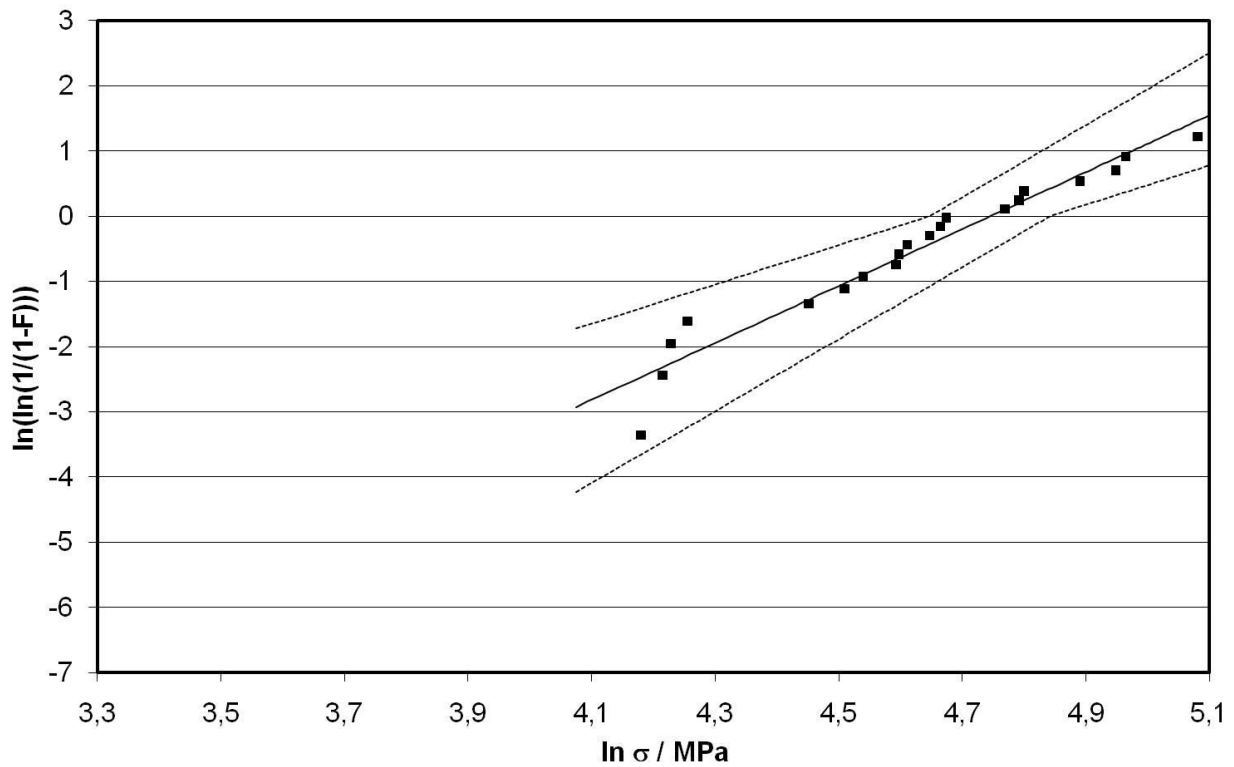
A 3: Weibull-Diagramm des Messpunkt 3



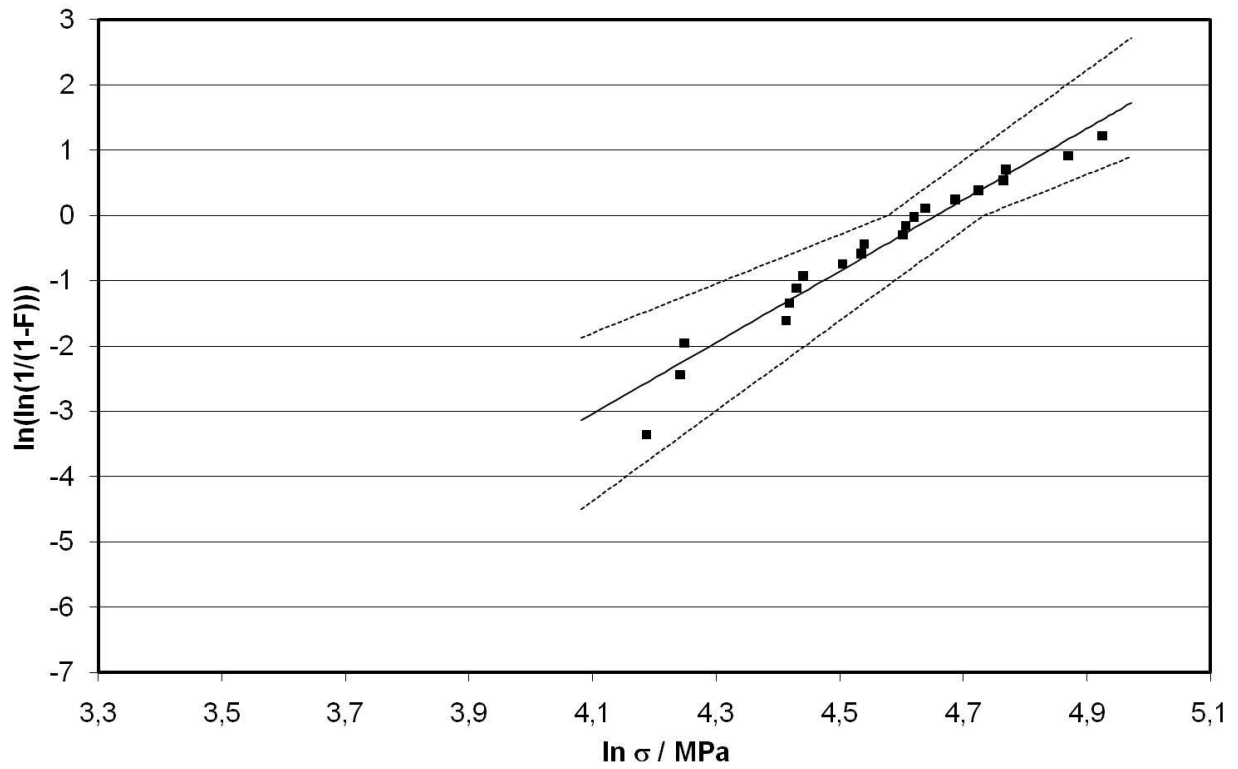
A 4: Weibull-Diagramm des Messpunkt 4



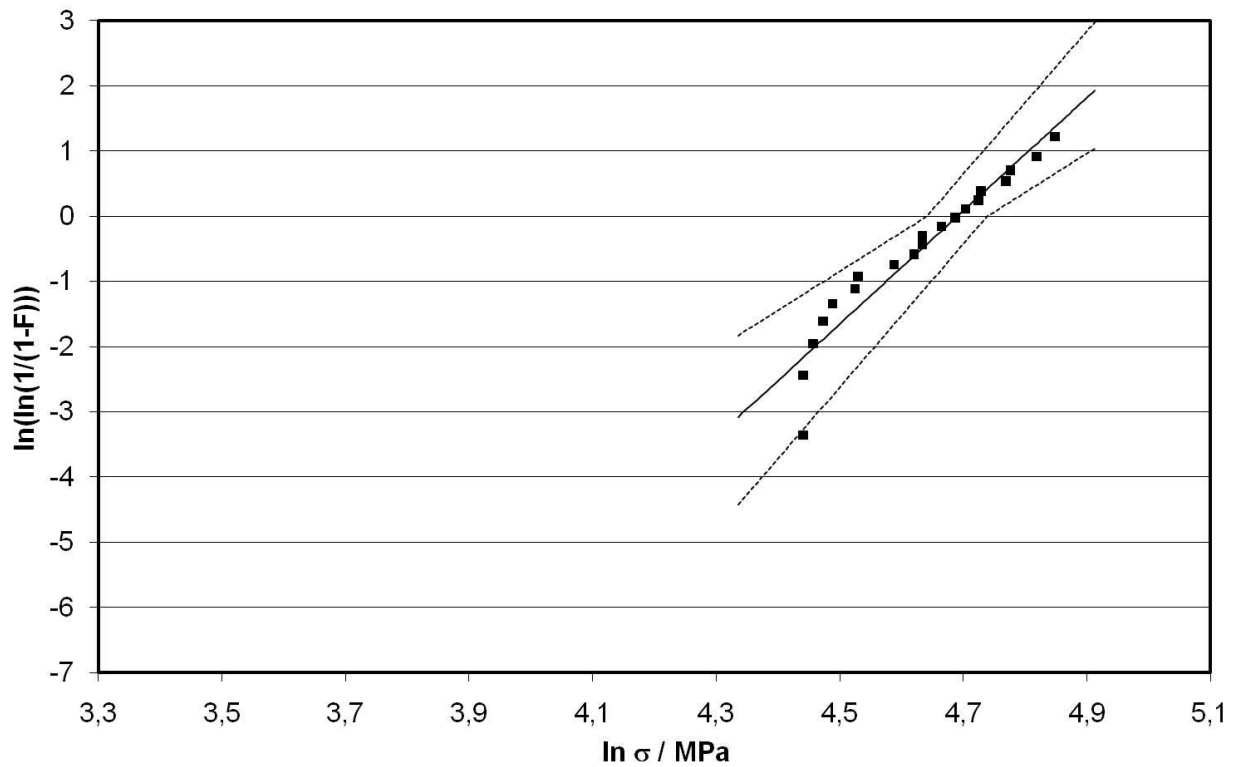
A 5: Weibull-Diagramm des Messpunkt 5



A 6: Weibull-Diagramm des Messpunkt 6



A 7: Weibull-Diagramm des Messpunkt 7



A 8: Weibull-Diagramm des Messpunkt 8

8. Literaturverzeichnis

- [Ala09a] M. A. Alaei, T. Mohammadi, Preparation and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes: Part I, Membrane Technology, February 2009
- [Ala09b] M. A. Alaei, T. Mohammadi, Preparation and characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes: Part II, Membrane Technology, March 2009
- [Arn07] M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes, Journal of Membrane Science, 293, pp. 44-52, (2007)
- [Arn08] M. Arnold, J. Martynczuk, K. Efimov, H. Wang, A. Feldhoff, Grain boundaries as barriers for oxygen transport in perovskite-type membranes, Journal of Membrane Science, 316, pp. 137-144, (2008)
- [Ash07] N.W. Ashcroft, D.N. Mermin, Festkörperphysik, München, Oldenburg Wissenschaftsverlag, ISBN: 978-3-4865-8273-4, (2007)
- [Atk00a] A. Atkinson, T.M.G.M. Ramos, Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes, Solid State Ionics, 129, pp. 259-269, (2000)
- [Atk00b] A. Atkinson, A. Selcuk, Mechanical behavior of ceramic oxygen ion-conducting membranes, Solid State Ionics, 134, pp. 59-66, (2000)
- [Ban04] M. Bantel, Messgeräte-Praxis: Funktion und Einsatz moderner Messgeräte. München, Wien: Carl Hanser Verlag, ISBN: 978-3-4462-1764-5, (2004)
- [Bau10] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E.M. Pfaff, W.A. Meulenber, 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, Journal of Membrane Science, in press, (2010)
- [Bar89] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, ISBN 3-527-27812-5, (1989)

- [Bou94] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraf, Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides, *Solid State Ionics*, 72, pp. 185, (1994)
- [Bou96] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, A.J. Burggraf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 435, (1996)
- [Bou07] H.J.M. Bouwmeester, Mixed ionic-electronic conducting membranes for oxygen separation, 9. Jülicher Werkstoffsymposium, Jülich, Germany, 15.-16.11.2007
- [Bör02] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer, The ball on three ball test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp. 1425-1436, (2002)
- [Bör04] A. Börger, P. Supancic, R. Danzer, The ball on three ball test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in strength determination, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, pp. 2917-2928, (2004)
- [Bre03] *Brevier Technische Keramik*, Verband der Keramischen Industrie, Fahner Verlag, Lauf, ISBN 3-924158-77-0, (2003)
- [Bru38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, No. 2, pp. 309-319, (1938)
- [Bro69] R.J. Brook, Pore-grain boundary interactions and grain growth, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 52, No. 1, pp. 56-57, (1969)
- [Bud70] D.W. Budworth, Theory of pore closure during sintering, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 69, pp. 29-31, (1970)
- [Buc08] E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte, P. Holtappels, Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 179, pp. 1032-1035, (2008)

- [Bun06] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Energieversorgung für Deutschland, Statusbericht für den Energiegipfel am 3. April 2006, Berlin, http://www.bundesumweltministerium.de/erneuerbare_energien/download_s/doc/36794.php, (2006)
- [Bur57] J.E. Burke, Role of grain boundaries in sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 40, No. 3, pp. 80-85, (1957)
- [Cha08] X. Chang, C. Zhang, X. Dong, W. Zhou, W. Jin, Z. Shao, N. Xu, Effects of sintering atmosphere on sintering behavior, electrical conductivity and oxygen permeability of mixed-conducting membranes, *Journal of Membrane Science*, 316, pp. 128-136, (2008)
- [Che99] V.A. Cherepanov, L.Y. Gavrilova, E.A. Filonova, M.V. Trifonova, V.I. Voronin, Phase equilibria in the La-Ba-Co-O system, *Materials Research Bulletin*, 34, 6, pp. 983-988, (1999)
- [Che00] I.-W. Chen, X.-H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, 404, pp. 168-171, (2000)
- [Chr03] G.M. Christie, T.M. Raybold, E. Luebben, K. Huang, Zero Emission Power Plants Using Oxide Fuel Cells and Oxygen Transport Membranes, Final Report, Office of Scientific & Technical Information, www.osti.gov, (2003)
- [Cob63] R.L. Coble, J.E. Burke, Sintering in ceramics, J.E. Burke, *Progress in Ceramic Science*, Oxford, London, Pergamon Press, 3, pp. 197-251, (1963)
- [CRC09] CRC Handbook of Chemistry and Physics, pp. 4-60, 90th edition, Taylor & Francis, ISBN 1420090844, (2009)
- [Dan03] R. Danzer, A. Börger, P. Supancic, M.A. Ruiz Villanueva, Ein einfacher Festigkeitsversuch für Scheiben aus spräden Werkstoffen, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, 34, pp. 490-498, (2003)
- [Die05] S. Diethelm, J. van Herle, J. Sfeir, P. Buffat, Correlation between oxygen transport properties and microstructure in $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 2191-2196, (2005)

- [Dil09] S.J. Dillon, G.S. Rohrer, Mechanism for the development of anisotropic grain boundary character distributions during normal grain growth, *Acta Materialia*, 57, pp. 1-7, (2009)
- [Düb06] O. Düber, B. Kübler, U. Krupp, H.J. Christ, C.P. Fritzen, Gefügecharakterisierung mehrphasiger Werkstoffe mittels EBSD, *Praktische Metallographie*, 43, 2, pp. 88-102, (2006)
- [Eng09] S. Engels, persönliche Mitteilung, (2009)
- [Eng10] S. Engels, F. Beggel, M. Modigell, H. Stadler, Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties, *Journal of Membrane Science*, in press, (2010)
- [Esr09] Earth System Research Laboratory, The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI), <http://www.esrt.noaa.gov/>, (2009)
- [Fet07] T. Fett, G. Rizzi, E. Ernst, R. Müller, R. Oberacker, A 3-balls-on-3-balls strength test for ceramic disks, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, pp. 1-12, (2007)
- [Fos08] E.P.T. Foster, C.M. Chen, K.F. Gerdes, ITM Syngas Technology for Lower Cost Syngas Production from Natural Gas, *Gastech 2008*, Bangkok, Thailand, www.air-products.com, (2008)
- [Ge07] L. Ge, W. Zhou, R. Ran, S. Liu, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, Properties and performance of A-site deficient $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ for oxygen permeating membrane, *Journal of Membrane Science*, 306, pp. 318-328, (2007)
- [Ge08] L. Ge, R. Ran, K. Zhang, S. Liu, Z. Shao, Oxygen selective membranes based on B-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite with improved operational stability, *Journal of Membrane Science*, 318, pp. 182-190, (2008)
- [Gir08] E. Girdauskaite, H. Ullmann, V.V. Vashook, U. Guth, G.B. Caraman, E. Bucher, W. Sitte, Oxygen transport properties of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments, *Solid State Ionics*, 179, p. 385-392, (2008)

- [Gol27] V.M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Norske Videnskap, Oslo, (1927)
- [Haw06] P.W. Hawkes, Advances in imaging and electron physics, San Diego, USA, Academic Press, ISBN: 978-0-1237-4218-6, (2006)
- [Hei03] B. Heine, Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften. München, Wien: Carl Hanser Verlag, ISBN: 978-3-4462-2284-7, (2003)
- [Hua09] B.X. Huang, J. Malzbender, R.W. Steinbrecht, L. Singheiser, Discussion of the complex thermo-mechanical behavior of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, Journal of Membrane Science, in press, (2009)
- [Hon10] W.K. Hong, G.M. Choi, Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating, Journal of Membrane Science, 346, pp. 353-360, (2010)
- [Hsu05] C.H. Hsueh, M.J. Lance, M.K. Ferber, Stress Distributions in Thin Bilayer Discs Subjected to Ball-On-Ring Tests, Journal of the American Ceramic Society, 88, pp. 1687-1690, (2005)
- [Iea09] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, Paris, <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>, (2009)
- [Ino08] Innovationsreport, Aachener Konzepte für zukünftige Kraftwerke, www.innovations-report.de, (2008)
- [Kan00] J. Kanters, U. Eisele, J. Rödel, Effect of initial grain size on sintering trajectories, Acta Materialia, 48, pp. 1239-1246, (2000)
- [Kha02] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, Mixed ionic-electronic conductors, effect of ceramic microstructure on transport properties, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, pp. 261-269, (2002)
- [Kne09] R. Kneer, D. Toporov, M. Foerster, D. Christ, C. Broeckmann, E. Pfaff, M. Zwick, S. Engels, M. Modigell, OXYCOAL-AC: Towards an integrated coal-fired power plant process with ion transport membrane-based oxygen supply, Energy Environ. Sci., 2009, DOI:10.1039/B908501G
- [Kru02] W. Kruhöffner, Versagen von Aluminiumoxid unter mehrachsiger Zug-/Druck-Kurzzeitbeanspruchung, Dissertationsschrift der RWTH Aachen, ISBN 3-931814-15-7,(2002)

- [Kus06] H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka, Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide, *Solid State Ionics*, 177, pp. 2249-2253, (2006)
- [Küb95] J. Kübler, R. Primas, B. Gut, Mechanical strength of thermally aged and cycled thin zirconia sheets, *Advances in Science and Technology, Ceramics: Charting the Future*, ed. P. Vincenzini, Techna, Florence, Italy, ISBN 88-86538-02-2, pp. 923-928, (1995)
- [Leo06] A. Leo, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, Z. Shao, Oxygen permeation through perovskite membranes and the improvement of oxygen flux by surface modification, *Science and Technology of Advanced Materials*, 7, pp. 819-825, (2006)
- [Li04] D. Li, W. Liu, H. Zhang, G. Jiang, C. Chen, Fabrication, microstructure, mechanical strength and oxygen permeation of Ba(Sr)Zr(CoFe)O₃-particles-dispersed Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} mixed-conducting composites, *Materials Letters*, 58, pp. 1561-1564, (2004)
- [Li08] S. Li, Z. Lü, X. Huang, W. Su, Thermal, electrical, and electrochemical properties of Nd-doped Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} as a cathode material for SOFC, *Solid State Ionics*, 178, pp. 1853-1858, (2008)
- [Lu96] G.Q. Lu, Evolution of the pore structure of ceramic powder compact during sintering, *Journal of Materials Processing Technology*, 59, pp. 297-302, (1996)
- [Lu06] H. Lu, Y. Cong, W.S. Yang, Oxygen permeability and stability of Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} as an oxygen-permeable membrane at high pressures, *Solid State Ionics*, 177, pp. 595-600, (2006)
- [Lu07] H. Lu, Y. Cong, W. Yang, Oxygen permeability and improved stability of a permeable Zr-substituted perovskite membrane for air separation, *Materials Science and Engineering B*, 141, pp. 55-60, (2007)
- [Mai02] H.R. Maier, *Werkstoffkunde II Keramik, Leitfaden Technische Keramik*, ISBN 3-931 814-30-0, Aachen, (2002)
- [Mat80] M.J. Matthewson, J.E. Field, An improved strength-measurement technique for brittle materials, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 13, pp. 355-359, (1980)

- [Mcl06a] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Phase stability and oxygen non-stoichiometry of $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction, *Solid State Ionics*, 177, pp. 833-842, (2006)
- [Mcl06b] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Oxygen stoichiometry and chemical expansion of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction, *Chemistry of Materials*, 18, pp. 2187-2193, (2006)
- [Mic06] N. Michaeli, Verdichtungsverhalten von Aluminiumoxid-Granulaten unter statischer und zyklischer Druckbeaufschlagung, Dissertationsschrift der RWTH Aachen, ISBN 3-931814-19-X, Aachen, (2006)
- [Mic10] Micromeritics GmbH, Produktinformation, Aachen, www.micromeritics.de (2010)
- [Met98] K. Metzloff, Zug- und Schubversagen von Aluminiumoxid und siliziumfiltriertem Siliziumkarbid bei quasistatischer Normallasteinleitung mit sphärischem Kontaktkörpern, Dissertationsschrift der RWTH Aachen, ISBN 3-931814-09-2, (1998)
- [Mos07] A. Mosadeghkhah, M.A. Alaei, T. Mohammadi, Effect of sintering temperature and dwell time and pressing pressure on $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *Materials and Design*, 28, pp. 1699-1706, (2007)
- [Mus82] B. Mussler, M.V. Swain, N. Claussen, Dependence of Fracture Toughness of Alumina on grain Size and test Technique, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65, No. 11, pp. 566-572, (1982)
- [Ner1899] W. Ernst, On the electrolytic conduction of solid bodies at high temperatures, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 6, pp. 41, (1899)
- [Net09] Homepage Netzsch Gerätebau, www.netzsch-thermal-analysis.com
- [Occ84] M.A. Occhionero, J.W. Halloran, The influence of green density on sintering, *Materials Science Research*, 16, pp. 89, (1984)

- [Ove08] J. Ovenstone, J.I. Jung, J.S. White, D.D. Edwards, S.T. Misture, Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, pp. 576-586, (2008)
- [Pfa09a] 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, pp. 495-502, (2009)
- [Pfa09b] E.M. Pfaff, M. Zwick, S. Dabbarh, C. Broeckmann, Module design for MIEC membranes in Oxycoal-AC, Proc. Fourth Inf. Conf. on Clean Coal Technologies CCT2009, Dresden, Germany 18-21.May 2009
- [Pic92] H. Pickup, The densification and microstructure of Calcium Titanate, A.C.D. Chaklader, J.A. Lund, *Sintering '91*, Trans Tech, Brookfield, pp. 251-258, (1992)
- [Rah07] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, Taylor & Francis Inc., ISBN 0849372860, (2007)
- [Ras04] H. Rasch, Vorlesungsskript Glas Glasuren und Email, Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, Höhr-Grenzhausen, (2004)
- [Rof09] O.V. Rofman, P.S. Bate, I. Brough, F.J. Humphreys, Study of dynamic grain growth by electron microscopy and EBSD, *Journal of Microscopy*, 233, pp. 432-441, (2009)
- [Roy54] R. Roy, Multiple ion substitution in the perovskite lattice, *Journal of the American Ceramic Society*, 37, pp. 581, (1954)
- [Sal07] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, *Keramik*, Springer-Verlag Berlin, ISBN-10 3-540-63273-5, (2007)
- [Sch00] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 2, ISBN: 978-0-3878-8135-5, (2000)
- [Sch10] D. Schlehner, Untersuchung zum Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für

fossil befeuerte Kraftwerksprozesse unter Betrachtung prozessrelevanter Phänomene, Dissertationsschrift, RWTH Aachen, (2010)

- [Sha00] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, 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, *Journal of Membrane Science*, 172, pp. 177-188, (2000)
- [Sha04] Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 431, pp. 170-173, (2004)
- [Sim99] A. Simpatico, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, Comparison of Hydraulic-Burst and Ball-on-Ring Tests for Measuring Biaxial Strength, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, pp. 2737-2744, (1999)
- [Sun08] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, 320, pp. 13-41, (2008)
- [Sva08] S. Svarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H.J. Bouwmeester, T. Grande, Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 178, pp. 1781-1791, (2008)
- [Tan03a] L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, N. Xu, Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *Journal of Membrane Science*, 212, pp. 157-165, (2003)
- [Tan03b] L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, C. Wang, N. Xu, Influence of sintering condition on crystal structure, microstructure, and oxygen permeability of perovskite-related type $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Separation and Purification Technology*, 32, pp. 307-312, (2003)
- [Tan04] L. Tan, L. Yang, X. Gu, W. Jin, L. Zhang, N. Xu, Influence of the size of doping ion on phase stability and oxygen permeability of $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide, *Journal of Membrane Science*, 230, pp. 21-27, (2004)
- [Tel09] Persönliche Mitteilung durch Prof. Dr. R. Telle, Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen,

- [Vas97] V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, H. Ullmann, J. Paulsen, N. Trofimenko, K. Teske, Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxid SrCoO_x , *Solid State Ionics*, 99, pp. 23-32, (1997)
- [Ven04] J.F. Vente, W.G. Haije, Z.S. Rak, Mixed conducting membranes with an oxygen flux higher than $10 \text{ ml}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, Poster presented at the ICIM 8 conference in Cincinnati, Ohio, USA, July 18-22, (2004), ECN-RX—04-107
- [Ven06a] J.F. Vente, W.G. Haije, R. Ijpelaan, F.T. Rusing, On the full-scale design of an air separation unit using mixed ionic electronic conducting membranes, *Journal of Membrane Science*, 278, pp. 66-71, (2006)
- [Ven06b] J.F. Vente, S. McIntosh, W.G. Haije, H.J.M. Bouwmeester, Properties and performance of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen transport membranes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, pp. 581-588, (2006)
- [Wai09] A. Waindich, A. Möbius, M. Müller, Corrosion of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen separation membranes under Oxycoal conditions, *Journal of Membrane Science*, 337, pp. 182-187, (2009)
- [Wan04] H. Wang, R. Wang, D.T. Liang, W. Yang, Experimental and modeling studies on $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation, *Journal of membrane Science*, 243, pp. 405-415, (2004)
- [Wan05a] H. Wang, W. Yang, C. Tablet, J. Caro, Oxygen diffusion through perovskite membranes, *Diffusion Fundamentals*, J. Kärger, P. Heitjans, F. Grinberg, G. Schütz, www.diffusion-fundamentals.org, [2005]
- [Wan05b] H. Wang, C. tablet, A. Feldhoff, J. Caro, Investigation of phase structure, sintering, and 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, *Journal of Membrane Science*, 262, pp. 20-26, (2005)
- [Wan08] H. Wang, C. Tablet, J. Caro, Oxygen production at low temperature using dense perovskite hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science*, 322, pp. 214-217, (2008)
- [Was21] E.W. Washburn, The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review*, 17, No. 3, pp. 273-283, (1921)

- [Wei05] B. Wei, Z. Lü, S. Li, Y. Liu, K. Liu, W. Su, Thermal and electrical properties of new cathode material $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, pp. A428-A431, (2005)
- [Wei06] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, W. Su, Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), *Journal of the European Ceramic Society*, 26, pp. 2827-2832, (2006)
- [Wit89] G. de With, H.H.M. Wagemans, Ball-on-Ring Test Revisited, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, pp. 1538-1541, (1989)
- [Yam81] T. Yamaguchi, H. Kosha, Sintering of acicular Fe_2O_3 powder, *Journal of the American Ceramic Society*, 64, pp. C84-C85, (1981)
- [Yeh90] T.S. Yeh, M.D. Sacks, Effect of green microstructure on sintering of alumina, *Ceramic Transactions*, 7, pp. 309, (1990)
- [Zen07] 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, *Journal of Membrane Science*, 291, pp. 148-156, (2007)
- [Zha99] K. Zhang, Y.L. Yang, D. Ponnusamy, A.J. Jacobson, K. Salama, Effect of microstructure on oxygen permeation in $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of Materials Science*, 34, pp. 1367-1372, (1999)
- [Zha08] H. Zhao, W. Shen, Z. Zhu, X. Li, Z. Wang, Preparation and properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 182, pp. 503-509, (2008)
- [Zho93] Y.C. Zhou, M.N. Rahaman, Hydrothermal synthesis and sintering of ultra-fine CeO_2 powders, *J. of Materials Research*, 8, pp. 1680-1686, (1993)
- [Zho07] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, H.X. Gu, W.Q. Jin, N.P. Xu, Significant impact of nitric acid treatment on the cathode performance of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide via combined EDTA-citric complexing process, *Journal of Power Sources*, 174, pp. 237-245, (2007)
- [Zho08] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x > 0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, 182, pp. 24-31, (2008)

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Bezeichnung	Seite
1.1	Prozessschema verschiedener Herstellungsrouten zur Herstellung keramischer Membranen für den Einsatz in Sauerstoffmembranmodulen für Kraftwerksanwendungen.	3
2.1	Darstellung der unterschiedlichen Sauerstoffmembrantypen und deren vorherrschenden Diffusionswege für Sauerstoffionen O^{2-} und Elektronen e^- , a) reiner Ionenleiter mit metallischer Kontaktierung der Oberflächen, b) (i) gemischt Ionen- und Elektronenleiter, (ii) Zweiphasensystem mit jeweils einer elektronleitenden Phase und ionenleitenden Phase.	5
2.2	Kristallstruktur des Perowskit ABO_3 , wobei kubisch raumzentriert das A-Kation sitzt. Auf den Ecken der Elementarzelle sitzen die B-Kationen welche oktaedrisch von den Sauerstoffionen umlagert sind.	6
2.3	Nulldimensionale Defekte in ionischen Kristallgittern, \bullet kennzeichnet das Anion und dessen Position, \square bzw. \square kennzeichnet einen unbesetzten Gitterplatz (Leerstelle) und \bigcirc das Kation, a) Frenkel Fehlordnung, b) Schottky Fehlordnung.	7
2.4	Darstellung der Sauerstoffleerstellenerzeugung durch Dotierung des ZrO_2 -Gitters mit Ca^{2+} -Ionen.	8
2.5	Dreistufiger Prozess des Sauerstofftransports in gasdichten keramischen Membranen mit skizzierten Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks über der Membrandicke.	9
2.6	Sauerstoffpermeation in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.	10
2.7	Abhängigkeit der Kristallphase des Perowskiten von den beinhaltenen Kationen (Kationenradien) und daraus resultierenden Toleranzfaktoren.	12
2.8	Schematischer Verdichtungsverlauf während des allgemeinen Sinterprozesses mit den gekennzeichneten Sinterstadien.	19
2.9	Schema der Leerstellenkonzentration an der konkav gekrümmten Oberfläche des Sinterhalses, Δx kennzeichnet den Schwindungsbetrag, δ die Korngrenzdicke, σ die durch die Leerstellenkonzentration auftretende Spannung mit Wachstumsrichtung der Korngrenze, ΔV das bis zum Gleichgewichtszustand zu füllende Feststoffvolumen.	20
2.10	Diffusionsmechanismen in Abhängigkeit des Diffusionsweges.	21

Abbildung	Bezeichnung	Seite
2.11	Darstellung der Teilchenumorientierung zur Minimierung der Korngrenzenergie, b) Ausgangszustand, a) Streckung, c) Annäherung.	22
2.12	Abhängigkeit der Porensparation von Korngröße und Porengröße nach Brook.	24
2.13	Darstellung des Kornwachstumsverhaltens in Abhängigkeit der benachbarten Körner nach Coble.	25
3.1	Pulverkorngrößenverteilung der Ausgangspulvers HEC_15/A und EA60-07 mittels statischer Laserbeugung am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau der RWTH Aachen gemessen.	29
3.2	Prinzipskizze des isostatischen Pressens im Nassmatrizenverfahren, abgestufte Grautöne kennzeichnen den Dichteverlauf bis hin zur homogenen Gründichte.	30
4.1	Messaufbau mechanischen Dilatometers DIL 402, Firma Netzsch.	35
4.2	Prinzipskizze des Aufbaus und der Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops.	37
4.3	Entstehung von Rückstreu-, Sekundärelektronen und elementabhängiger charakteristischer Röntgenstrahlung.	37
4.4	Messaufbau der EBSD Messung im REM.	39
4.5	Prinzip der Bragg'schen Beugung der Elektronen an den Gitterebenen der Kristalle.	40
4.6	Kikuchi-Muster von γ -Fe nach Düber.	41
4.7	Rückstreuelektronenbild für Porenanalyse einer bei 1100°C gesinterten BSCF-Probe, schwarze Bereiche kennzeichnen Poren.	42
4.8	Mittels analySIS [®] ausgewertetes Gefügebild, a) Schwellwertanalyse b) binarisiertes Bild.	43
4.9	Mittels analySIS [®] bestimmte Porendurchmesser-Klassierung einer bei 1100°C gesinterten BSCF-Probe, unterschiedliche Farben kennzeichnen Klassenzugehörigkeit der Poren.	44
4.10	Ablauf der Korngrößenauswertung mittels analySIS [®] , a) thermisch geätztes Gefüge (Lichtmikroskop), b) nachgezeichnetes Korngrenznetz des geätzten Gefüges, c) binarisiertes Korngrenznetz, d) ausgewertetes Gefüge mit klassenspezifischer Farbgebung.	45
4.11	Ofenprogramm zur Untersuchung der Sinterstufen, Variation von T_{\max} zwischen 800°C und 1000°C in 25 K-Stufen ohne Haltezeit.	46

Abbildung	Bezeichnung	Seite
4.12	Dichtezunahme in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Bereich von 800°C bis 1000°C, bei 600 K/h Aufheizgeschwindigkeit ohne Haltezeit.	47
4.13	Mittels EBSD-Messung ermitteltes Gefüge einer bei 1075°C gesinterten BSCF Probe, schwarze Punkte kennzeichnen beugungsfreie Bereiche wie Poren oder Ausbrüche, Körner gleicher Farbe besitzen identische Kristallorientierungen, a) Korngrenznetz, b) Kornbild.	48
4.14	Korngröße der gesinterten Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.	49
4.15	Breite der Korngrößenverteilung über der Sintertemperatur.	50
4.16	Überlagerter Verlauf der Dichtezunahme und des Kornwachstums über der Sintertemperatur.	51
4.17	Gründichteverlauf in Abhängigkeit des Pressdrucks beim isostatischen Pressen.	53
4.18	Dilatometerkurven der bei unterschiedlichen Pressdrücken verdichteten Proben, maximale Sintertemperatur 1100°C.	54
4.19	Porosität der bei 1100°C gesinterten Proben unterschiedlicher Gründichte.	55
4.20	Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Gründichte.	56
4.21	Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von der Gründichte.	57
4.22	Thermisch geätztes Gefüge der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Probe mit einer Gründichte von ~66 %.	57
4.23	Korngrößenverteilung der in der Dichtbettstrahlmühle bei unterschiedlichen Sichter Drehzahlen aufbereiteten Pulver.	61
4.24	Dilatometerkurve der unterschiedlich aufbereiteten Pulverfraktionen.	62
4.25	Porosität und Porenanzahl der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.	64
4.26	Porengrößenverteilung der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.	64
4.27	Korngrößenverteilung der bei 1100°C im Dilatometer gesinterten Proben unterschiedlicher Pulverkorngrößenverteilung.	65
4.28	Thermisch geätztes Gefüge der mit $d_{50} \sim 3 \mu\text{m}$ Pulverkorngröße bei 1100°C gesinterten Probe, thermisch geätzt 10 min bei 1050°C.	67

Abbildung	Bezeichnung	Seite
4.29	Thermisch geätztes Gefüge der mit $d_{50} \sim 6,1 \mu\text{m}$ Pulverkorngröße bei 1100°C gesinterten Probe, thermisch geätzt 10 min bei 1050°C .	68
4.30	Sinterkurven zur Bestimmung der Sintertemperaturabhängigen Gefügeausbildung.	69
4.31	Korngröße der bei 1050°C , 1100°C und 1150°C gesinterten BSCF Proben.	70
4.32	Entwicklung des mittleren Porendurchmessers und der Porenanzahl in Abhängigkeit der Sintertemperatur.	71
4.33	Gefügebild von BSCF bei einer Sintertemperatur von 1050°C , 5 K/h Aufheizgeschwindigkeit, thermisch geätzt bei 1050°C ohne Haltezeit.	72
4.34	Gefügebild von BSCF bei maximaler Sintertemperatur von 1150°C , 5 K/h Aufheizgeschwindigkeit, thermisch geätzt bei 1130°C ohne Haltezeit.	73
4.35	Rückstreuелеktronenbild der bei 1150°C gesinterten Probe mit 1) wulstartigen Ausscheidungen an der Korngrenze innerhalb geschlossener Poren, 2) Zweitphasen an der Korngrenze bzw. innerhalb von Kornzwickeln.	74
4.36	DSC-Kurve von BSCF mit Schmelz- und Kristallisationsreaktion bei 1120°C .	75
4.37	Sinterkurven zur Bestimmung der Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung.	78
4.38	Korngrößenverteilung der mit 1, 2, 5 K/h bei 1000°C gesinterten Proben.	79
4.39	Entwicklung der Porengröße und Porenanzahl in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit.	80
4.40	Thermisch geätztes Gefüge einer bei 1000°C , mit 1 K/h Aufheizgeschwindigkeit gesinterten BSCF-Probe.	81
4.41	Thermisch geätztes Gefüge einer mit 0,5 K/h bei 950°C gesinterten Probe.	84
4.42	Sinterkurve der mit 1 K/h bei 950°C gesinterten Probe.	85
4.43	Thermisch geätztes Gefüge der bei 950°C , 10 h mit 1 K/h gesinterte BSCF Probe.	86
4.44	Entwicklung der Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von der Versuchsstadien.	89

Abbildung	Bezeichnung	Seite
5.1	Versuchsmatrix zur Bestimmung der strukturabhängigen Eigenschaften.	90
5.2	Porosität und mittlere Korngröße d_{50} der Messpunkte 1-8 in Analogie zur in Abbildung 5.1 aufgeführten Versuchsmatrix.	95
5.3	Thermisch geätztes Gefüge der Probe Messpunkt 6.	95
5.4	Messaufbau zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation der AVT [Eng09] mit Positionierung der Temperaturüberwachung, Gasanalysestellen, Strömungsführung sowie Volumen- und Druckregleinheiten.	97
5.5	Sauerstoffpermeationsrate in Abhängigkeit von der Korngröße.	99
5.6	Sauerstoffpermeationsrate in Abhängigkeit von der Porosität.	100
5.7	Permeationsrate der auf Porenfreiheit normierten Gefüge in Abhängigkeit Korngröße bei genannten Prozessbedingungen.	101
5.8	Aufbau des Ball-on-Ring-Tests mit Angabe der Proben- und Prüfeinrichtungsabmessungen. Prüfeinsatz für Universalprüfmaschinen.	106
5.9	Spannungsverlauf im Ball on Ring Test. Vergleich der Verläufe von tangentialer σ_t , radialer Spannung σ_r , und axialer Spannung σ_a an der Unterseite der Probe (entnommen aus [Bör02]).	107
5.10	Charakteristische Bruchspannung σ_0 mit unterer und oberer Grenze nach ISO 2050, in Abhängigkeit des d_{50} der Korngrößenverteilung.	111
5.11	Charakteristische Bruchspannung σ_0 mit unterer und oberer Grenze nach ISO 20501 in Abhängigkeit der Porosität.	111
5.12	Bruchbilder der im Ball on Ring Test untersuchten Proben Messpunkt 2 mit eingezeichnetem Bereich des Bruchausgangs.	113
5.13	Prüfeinrichtung zur Bestimmung der Bruchlast durch Hertz'sche Pressung im Bereich der Belastungskugel.	114
5.14	Verlauf der Bruchspannung in Abhängigkeit der Fehlstellengröße berechnet nach Gl. (5.12) mit $K_{Ic}=1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Charakteristische Bruchspannung der Messpunkte 1-8 im Bezug zum d_{99} -Wert der Korngröße.	116
5.15	Nach Gl. (5.12) berechneter Verlauf der Bruchspannung in Abhängigkeit von der Fehlstellengröße unter Berücksichtigung unterschiedlicher K_{Ic} -Werte.	117

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle	Bezeichnung	Seite
3.1	Rohstoffdaten der eingesetzten BSCF-Pulver laut Angaben des Herstellers (Treibacher Industrie AG) und gemessen am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau der RWTH Aachen (IWM).	28
3.2	Druckzyklus des isostatischen Pressens.	31
4.1	Vergleich der gemessenen Schwindungswerte mit den über Gleichung 4.3 errechneten Schwindungswerten in Abhängigkeit von der Gründichte.	58
4.2	BET der in der Dichtbettstrahlmühle gemahlener Pulver der Charge HEC_16.	61
4.3	Kennwerte aus Dilatometerkurve der Sinterung der unterschiedlichen Pulverkorngrößen.	63
4.4	Porositätswerte in Abhängigkeit von T_s .	71
4.5	Porositätswerte in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit.	80
4.6	Gefügekennwerte in Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur.	83
4.7	Gefügekennwerte der mit 1 K/h bei 950°C gesinterten Probe.	85
4.8	Bindungscharakter von BSCF.	87
5.1	Basissinterkurve zur gezielten Einstellung des Gefüges, Sinterkurve für Messpunkt 1.	91
5.2	Sinterkurven der Messpunkte 2-8.	92
5.3	Probencharakteristiken der Messpunkte 1-10, Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die Proben für die Bestimmung der Sauerstoffpermeationsrate.	94
5.4	Permeationswerte der Reproduzierbarkeitsstudie an Messpunkt 1, 3 und 5.	98
5.5	Vertrauensintervalle nach [Bör02] für biaxiale Spannungsmessungen an dünnen planaren Strukturen und Abgleich mit verwendeter Proben- und Prüfgeometrie.	107
5.6	Probenkenngrößen, Charakteristische Bruchspannung σ_0 und Weibullmodul der Messpunkte 1-8.	110
5.7	Mittlere Bruchlast des Ball on Ring Test und der Kontaktbruchuntersuchung.	114

11. Formelverzeichnis

Gleichung	Bezeichnung	Seite
2.1	Toleranzfaktor nach Goldschmidt	6
2.2	Wagnergleichung	10
2.3	Berechnung der kritischen Membrandicke	11
2.4	Nernst-Einstein Beziehung	11
2.5	Leerstellenkonzentration an gekrümmten Oberflächen	20
2.6	Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenze	23
2.7	Wanderungsgeschwindigkeit der Pore	23
2.8	Rückhaltekraft der Pore	23
2.9	Porenmobilität	23
4.1	Washburn-Gleichung	34
4.2	Wärmeausdehnungskoeffizient	36
4.3	Bragg-Gleichung	40
4.4	Sinterschwindung	58
4.5	Korngrenzmobilität	77
4.6	Ionischer Bindungsanteil	87
5.1	Sauerstoffpermeationsrate	98
5.2	Sauerstoffvolumenstrom	98
5.3	Permeatvolumenstrom	98
5.4	Leckagevolumenstrom	98
5.5	Normierte Sauerstoffpermeationsrate	100
5.6	Bruchspannung im Ball-on-Ring Test	107
5.7	Weibull-Gleichung	108
5.8	Dreiachsige Spannungsverteilung	108
5.9	Effektives Volumen	108
5.10	Vereinfachte Weibullgleichung	108
5.11	Doppelt logarithmierte Weibull-Gleichung	108
5.12	Größeneffektgleichung	112
5.13	Berechnung V_{eff} 4-Punkt-Biegung	112
5.14	Bruchmechanische Gleichung	115

12. Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Einheit	Beschreibung
[Vo“]		Sauerstoffleerstellenkonzentration
A	mm ²	Membranoberfläche
a _c	mm	Bruchauslösende Fehlergröße
A ₂ B ₂ O ₅		Brownmilleritstruktur
ABO ₃		Perowskitstruktur
b	mm	Radius des Bereiches gleichförmiger Last
BSCF		Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-x}
d	μm	Korngröße
d ₁₀	μm	Charakteristische Größe bei der 10 % der Merkmale kleiner sind
d ₅₀	μm	Charakteristische Größe bei der 50 % der Merkmale kleiner sind
d ₉₀	μm	Charakteristische Größe bei der 90 % der Merkmale kleiner sind
D _{eff}		Effektive Diffusionsgeschwindigkeit
D _i		Leerstellendiffusionskoeffizient
d _{klm}	nm	Netzebenenabstand
DSC		Differential Scanning Calorimetry
D _V		Leerstellendiffusionsgeschwindigkeit
EBSD		Electron Backscattering Diffraction
F	C/mol	Faraday-Konstante
f		Normalisierter Austauschkoefizient
F		Bruchwahrscheinlichkeit
FE		Flächeneinheit
F _P		Rückhaltekraft der Pore
GC		Gaschromatograph
J _{O₂}	ml/cm ² min	Sauerstoffpermeationsrate
J _{O₂} [‘]	ml/cm ² min	Normierte Sauerstoffpermeationsrate
k		Boltzmann-Konstante
K _{lc}	(N/mm ²) ^{1/2} m	Spannungsintensitätsfaktor

Zeichen	Einheit	Beschreibung
L	N	Bruchlast
l_0	mm	Ausgangslänge
MFC		Massendurchflusszähler
M_{KG}		Mobilität der Korngrenze
M_P		Porenmobilität
MP		Messpunkt
m		Weibullmodul
P	N/mm ²	Druck
p	%	Porosität
$p^1_{O_2}$	bar	Sauerstoffpartialdruck im Feed-Gas
$p^2_{O_2}$	bar	Sauerstoffpartialdruck im Sweep-Gas
R	J/(mol*K)	Allgemeine Gaskonstante
R_A	Å	Kationenradius des A-Kations
r_a	µm	Mittlere Oberflächenrauigkeit
R_a	mm	Auflageradius
R_B	Å	Kationenradius des B-Kations
REM		Rasterelektronenmikroskop
R_O	Å	Anionenradius des Sauerstoffions
R_P	mm	Probenradius
r_P	µm	Porenradius
r_z	µm	Maximale Rauhtiefe
s	mm	Membrandicke
s_c	mm	Kritische Membrandicke
t		Toleranzfaktor nach Goldschmidt
T	K	Temperatur
T_0	K	Referenztemperatur
T_1	K	Isttemperatur
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
v		Querkontraktionszahl
V_{Helium}	ml/min	Heliumvolumenstrom
$V_{Leckage}$	ml/min	Leckagevolumenstrom

Zeichen	Einheit	Beschreibung
V_{O_2}	ml/min	Sauerstoffvolumenstrom
$V_{Permeat}$	ml/min	Permeatvolumenstrom
V_{eff}	mm ²	Effektiv auf Zug beanspruchtes Volumen
v_{KG}		Wanderungsgeschwindigkeit der Korngrenze
v_m	cm ³ /ml	Molares Volumen
V_O	mm ³	Normierungsvolumen
v_P		Wanderungsgeschwindigkeit der Pore
x_{N_2}	%	Sickstoffgehalt im Permeat
x_{O_2}	%	Sauerstoffgehalt im Permeat
γ		Geometriefaktor
α	K ⁻¹	Wärmeausdehnungskoeffizient
γ		Oberflächenspannung
γ_O		Grenzflächenenergie der Pore
γ_{sv}		Grenzflächenenergie zwischen Materie und Atmosphäre
$\bar{\delta}$	μm	Dicke der Korngrenze
Δc		Leerstellenkonzentration
Δe		Elektronegativitätsdifferenz
$\bar{\delta}_{Grün}$	% ρ_{th} .	Gründichte
Δl	%	Dehnung
θ		Benetzungswinkel
θ_B		Bragg-Winkel
λ	nm	Wellenlänge
ρ	g/cm ³	Dichte
σ_c	N/mm ²	Bruchspannung
σ_1	N/mm ²	Ausgangsfestigkeit
σ_i		Mittlere Ionendiffusionsgeschwindigkeit
σ_L		Linienspannung
σ_{OV}	N/mm ²	Normierungsspannung
σ_P	N/mm ²	Referenzspannung
Ω		Leerstellenvolumen
ω	μm	Kontakthalsradius

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Markus Zwick
Geburtsdatum/-ort: 28.06.1981, Neuwied
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1987 – 1991 Grundsule in Rheinbrohl
1991 – 1997 Staatl. Realschule in Linz am Rhein
2000 – 2001 Fachoberschule in Neuwied, Fachhochschulreife

Gewerbliche Ausbildung:

1997 – 2000 Ausbildung zum Industriemechaniker
Winkler & Dünnebier AG, Neuwied

Studium:

10/2001 – 08/2005 Fachrichtung Werkstofftechnik Glas und Keramik
FH Koblenz, Zweigstelle Höhr-Grenzhausen

Berufstätigkeit:

07/2000 – 08/2000 Industriemechaniker, Winkler & Dünnebier AG
09/2005 – 08/2006 Wissenschaftlicher Angestellter
Institut für Keramische Komponenten im Maschinebau
der RWTH Aachen
08/2006 – 04/2010 Wissenschaftlicher Angestellter
Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau
der RWTH Aachen
Seit 04/2010 Technischer Leiter
Projektleiter Technische Keramik
Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe
-Glas/Keramik- GmbH, Höhr-Grenzhausen