



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna | Austria

## DIPLOMARBEIT

# Poröse Nichtoxidkeramiken für thermische Energiespeicheranwendungen

ausgeführt am:

Institut für Chemische Technologien und Analytik

Technische Universität Wien

Getreidemarkt 9

1060 Wien

unter der Anleitung von:

Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Konegger

durch:

**Thomas Nothnagel, BSc**

Wien, 15.11.2022

## Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Konegger für die Möglichkeit in seiner Forschungsgruppe meine Diplomarbeit absolvieren zu dürfen bedanken. Bei Fragen und Anliegen konnte ich mich jederzeit an ihn wenden, seine Tür stand für mich immer offen.

Weiterer Dank gilt Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier für seine Expertise betreffend die Themen Benetzung und Beschichtung.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Dr. rer. nat. Ulf Betke vom Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto von Guericke Universität Magdeburg für die Durchführung der Wärmeleitfähigkeitsmessungen. Dank gilt auch der Forschungsgruppe von Associate Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Weinberger mit Mitarbeiterin Frieda Maria Kapsamer für die Unterstützung bei den DSC-Messungen.

Natürlich möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Forschungsgruppe Hochleistungskeramik für die gute tägliche Zusammenarbeit und die gegenseitige Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders nennen möchte ich an dieser Stelle Dipl.-Ing. Johannes Eßmeister, der mir im Labor immer wieder mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch bei allen anderen Kollegen aus dem gesamten Forschungsbereich darf ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre und die schönen Freizeitunternehmungen bedanken.

Zuletzt gilt noch mein besonderer Dank meiner Familie, die mir mein Studium ermöglicht und mich dabei immer unterstützt hat.

## Kurzfassung

Aufgrund des steigenden globalen Energieverbrauches und damit einhergehender Probleme des Klimawandels wird zunehmend auf erneuerbare Energiequellen gesetzt. Bei diesen muss jedoch eine fluktuierende Verfügbarkeit berücksichtigt werden, wodurch das Thema Energiespeicherung immer mehr Beachtung findet. Im Bereich von thermischen Energiespeichern kommen Phasenwechselmaterialien als Latentwärmespeicher zum Einsatz. Nachteil vieler dieser Phasenwechselmaterialien ist deren geringe Wärmeleitfähigkeit, was eine langsame Wärmespeicherung und -freisetzung bedingt. Bei Einsatz dieser Speicher bei hohen Temperaturen muss auch auf eine ausreichend hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit für die Behältnisse der Phasenwechselmaterialien geachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, poröse Keramikkörper herzustellen und diese anschließend mit Phasenwechselmaterialien zu infiltrieren. Als keramisches Material wurde wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit sowie thermischen und chemischen Beständigkeit Aluminiumnitrid gewählt. Mittels Gefrierguss wurden Proben mit definierter Porenstruktur erzeugt. Diese wurden durch Dichtebestimmungen, Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Außerdem wurden Permeabilitätsprüfungen, Druckfestigkeitsbestimmungen und Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Das Benetzungsverhalten von Metallen (potenzielle Phasenwechselmaterialien) wurde durch Kontaktwinkelmessungen untersucht. Eine Infiltration mit Laurinsäure als Phasenwechselmaterial wurde durchgeführt und der erhaltene Latentwärmespeicher mittels dynamischer Differenzkalorimetrie charakterisiert.

Es gelang, Aluminiumnitrid-Proben mit definierter Porenstruktur in Abhängigkeit des verwendeten Suspensionsmittels herzustellen. Die ermittelte Porosität lag im Bereich von 53 – 62 %. Proben aus wässrigen Schlickern mit einer Feststoffbeladung von 30 vol% zeigten Permeabilitätskonstanten von  $k_1 = 2,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  und  $k_2 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  sowie Druckfestigkeiten von rund 49 MPa (53 % Gesamtporosität). Die Wärmeleitfähigkeit betrug bis zu 23,6 W/m·K (55 % Gesamtporosität) und war aufgrund der Porenstruktur richtungsabhängig. Die untersuchten Metalle zeigten alle ein nicht benetzendes Verhalten auf Aluminiumnitrid. Daher konnte keine spontane Infiltration einer Metallschmelze durchgeführt werden. Weiters gelang es, 100 % der zugänglichen Porosität mit Laurinsäure zu infiltrieren. Mittels DSC-Messung wurde für einen hergestellten Latentwärmespeicher mit einer massenbezogenen Beladung an Laurinsäure von 23% eine Schmelzenthalpie von 36,5 J/g bestimmt.

Poröse, durch Gefrierguss hergestellte Aluminiumnitrid-Keramiken stellen eine passende Gerüstsubstanz mit hoher Wärmeleitfähigkeit für die Verwendung als Latentwärmespeicher dar. Zur Ausnutzung aller Vorteile von Aluminiumnitrid-Keramiken ist in weiterer Folge die druckunterstützte Infiltration von Metallschmelzen für den Einsatz bei hohen Temperaturen sinnvoll.

## Abstract

Because of increasing global energy consumption and corresponding problems concerning climate change there is more and more focus on renewable energy sources. However, a fluctuating availability must be considered for these. Thus, energy storage gains increasing importance. In the field of thermal energy storage, phase change materials are used as latent heat storage devices. However, low thermal conductivity of these phase change materials is a disadvantage and leads to slow storage respectively release of the energy. When these storage devices are used at elevated temperatures, high thermal and corrosion resistance of the containers is required.

The aim of this thesis is the manufacturing of porous ceramics and the following infiltration with phase change materials. Because of its high thermal conductivity and also thermal and chemical stability, aluminium nitride was chosen as ceramic material. Via freeze-casting, porous samples with defined pore structure were produced. These were characterised by measuring density, light- and electron microscopy and x-ray diffraction. Furthermore, permeability, compression strength and thermal conductivity were measured. The wetting behaviour of metals (as potential phase change materials) was analysed through contact angle measurements. An infiltration with lauric acid was performed and the so made latent heat storage device was characterized by differential scanning calorimetry.

Aluminium nitride samples with defined pore structure depending on the used solvent could be manufactured successfully. The determined porosity was between 53 % and 62 %. Samples produced from aqueous slurries with a solid content of 30 vol% showed permeability constants of  $k_1 = 2.93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  und  $k_2 = 1.05 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  and compressive strength values of 49 MPa (53 % total porosity). The measured thermal conductivity was up to 23.6 W/m·K (55 % total porosity) and showed a dependence on direction because of the pore structure. The analyzed metals showed all non-wetting behavior with aluminium nitride. Therefore, a spontaneous infiltration with metal melts was not possible. However, 100 % of the open porosity of the samples could be infiltrated successfully with lauric acid. Via DSC-measurements, a latent heat of fusion of 36.5 J/g was obtained for a produced latent heat storage material with a gravimetric loading of lauric acid of 23 %.

Freeze-casting derived porous aluminium nitride ceramics are suitable scaffolds with high thermal conductivity for the use as latent heat storage devices. For the exploitation of all advantages of aluminium nitride ceramics, a pressure infiltration of metal melts for the application at elevated temperatures is required.

# Inhalt

1	Einleitung.....	7
2	Theoretischer Hintergrund.....	8
2.1	Thermische Energiespeicher .....	8
2.2	Aluminiumnitrid.....	11
2.3	Gefrierguss.....	14
2.4	Benetzung von Oberflächen .....	17
3	Zielsetzung.....	22
4	Experimentelle Durchführung.....	23
4.1	Herstellung poröser AlN-Keramiken.....	23
4.1.1	Pulverherstellung .....	23
4.1.2	Schlickerherstellung .....	23
4.1.3	Gefrierguss .....	25
4.1.4	Entbindern.....	26
4.1.5	Sintern .....	26
4.2	Charakterisierung der porösen AlN-Keramiken .....	26
4.2.1	Hydrolysestabilität .....	26
4.2.2	Schlickerstabilität und Parameter Gefrierguss.....	26
4.2.3	Lineare Schwindung und Masseverlust.....	27
4.2.4	Dichte und Porosität.....	27
4.2.5	Mikrostruktur .....	29
4.2.6	Phasenanalyse -XRD .....	29
4.2.7	Permeabilität .....	29
4.2.8	Druckfestigkeit .....	33
4.2.9	Wärmeleitfähigkeit.....	33
4.3	Untersuchung des Benetzungs- und Infiltrationsverhaltens.....	34
4.3.1	Kontaktwinkelmessungen .....	34

4.3.2	Ni-Beschichtung der AlN-Substrate.....	40
4.3.3	Infiltration der porösen AlN-Körper mit Laurinsäure.....	40
5	Ergebnisse .....	43
5.1	Herstellung poröser AlN-Keramiken.....	43
5.1.1	Hydrolysestabilität .....	43
5.1.2	Schlickerstabilität und Parameter Gefrierguss.....	43
5.1.3	Lineare Schwindung und Masseverlust.....	45
5.1.4	Dichte und Porosität.....	46
5.1.5	Mikrostruktur .....	50
5.1.6	Phasenanalyse – XRD .....	57
5.1.7	Permeabilität .....	59
5.1.8	Druckfestigkeit .....	60
5.1.9	Wärmeleitfähigkeit.....	63
5.2	Benetzungs- und Infiltrationsverhalten.....	63
5.2.1	Kontaktwinkelmessungen .....	63
5.2.2	Infiltration der porösen AlN-Körper mit Laurinsäure.....	65
6	Diskussion.....	69
6.1	Herstellung poröser AlN-Keramiken.....	69
6.1.1	Chemische Stabilität des AlN-Pulvers .....	69
6.1.2	Sinterverhalten, Verdichtung und Gefüge .....	70
6.1.3	Strukturelle, mechanische und thermische Eigenschaften.....	73
6.2	Benetzungs- und Infiltrationsverhalten von AlN-Keramiken .....	75
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	82
	Literaturverzeichnis.....	84

# 1 Einleitung

Aufgrund eines weltweit kontinuierlich steigenden Energiebedarfs kommt es zu einer Verschärfung der Problematiken den Klimawandel betreffend. Aus diesem Grund wird in vielen Bereichen der Fokus auf erneuerbare Energiequellen, wie Wind-, Wasser-, Sonnenenergie und Geothermie gesetzt. Bei Nutzung dieser Energieformen taucht jedoch ein Problem auf. Es gibt eine Diskrepanz zwischen kontinuierlichem Energiebedarf und schwankendem Angebot der erneuerbaren Energieformen. Um diese Diskrepanz zu überwinden, kommt es zum Einsatz von Energiespeichern. Angesichts der Tatsache, dass ein Großteil des globalen Energieverbrauchs thermischer Energie entspricht, rücken thermische Energiespeicher auch immer mehr in den Mittelpunkt. Bei diesen kann durch Ausnutzen der latenten Wärme beim Schmelzen oder Erstarren von Phasenwechselmaterialien Wärme gespeichert beziehungsweise freigesetzt werden. [1]

Diese Latentwärmespeicher können bei verschiedensten Temperaturbereichen eingesetzt werden. Hochtemperaturwärmespeicher kommen beispielsweise im Temperaturbereich von etwa 300 °C bis 600 °C bei solarthermischen Kraftwerken oder in der Glas- und Stahlindustrie zum Einsatz. [2] Bei diesen Temperaturen sind eine ausreichende Temperatur- sowie Korrosionsbeständigkeit für die Behältnisse der Phasenwechselmaterialien jedenfalls erforderlich. Diese Eigenschaften werden von Keramiken ausgezeichnet erfüllt. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz von Keramiken im Bereich der thermischen Energiespeicherung untersucht werden. Im Zuge der Arbeit sollen durch Infiltration eines porösen Keramikgerüsts mit Phasenwechselmaterialien derartige Latentwärmespeicher hergestellt werden.

Konkrete Ziele der Arbeit sind das Herstellen poröser Keramikkörper mit definierter Porenstruktur sowie die Infiltration dieser Körper mit Metallschmelzen. Dazu soll auch das Benetzungsverhalten zwischen den eingesetzten Metallschmelzen und den Keramiksubstraten analysiert werden. Außerdem gilt es, die hergestellten porösen Keramikkörper bezüglich struktureller, mechanischer und thermischer Eigenschaften zu charakterisieren.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Thermische Energiespeicher

Neben mechanischer und elektrischer Energiespeicherung stellt die thermische Energiespeicherung einen wesentlichen Teil im Sektor der Energiespeicherung dar. [3] In den letzten Jahren rückte aufgrund der Problematiken, die mit dem Klimawandel einhergehen, das Thema der erneuerbaren Energien immer mehr in den Fokus. Bei diesen kommt es jedoch zu einer Diskrepanz zwischen fluktuierender Verfügbarkeit des Energieangebots und kontinuierlichem Energiebedarf. Hier können thermische Energiespeicher eine Lösung darstellen. Auch im Bereich der Sicherheit der Energieversorgung in heiklen Umgebungen, wie beispielsweise Spitälern oder Rechenzentren, bietet thermische Energiespeicherung eine Lösung an. Die bereits größte Anwendung finden thermische Energiespeicher im Gebiet der Wärmespeicherung und Isolierung beispielsweise von Gebäuden. [4]

Anwendungen für thermische Energiespeicher können anhand des jeweiligen Temperaturbereiches angeführt werden. Dieser ergibt sich aus der Temperatur, bei der das Laden beziehungsweise Entladen des Speichers stattfindet. Von Hochtemperaturanwendungen spricht man im Bereich von größer 300 °C bis etwa 600 °C. Hier finden sich Anwendungen in solarthermischen Kraftwerken, um eine kontinuierliche Stromerzeugung gewährleisten zu können. Bei fehlender Sonneneinstrahlung in der Nacht, werden am Tag geladene Speicher entladen. Hochtemperaturanwendungen finden sich außerdem in der Druckluftspeicherung sowie in der Glas- und Stahlindustrie für die Abwärmenutzung. Bei Anwendungen im Bereich von 100 °C bis 250 °C spricht man von Prozesswärme. Es wird Dampf für verschiedene industrielle Prozesse erzeugt. Im Temperaturbereich von 25 °C bis 90 °C werden thermische Energiespeicher für das Heizen von zum Beispiel Gebäuden oder auch von Wasser eingesetzt. Klimatisierung und Kühlung findet im Temperaturbereich von 5 °C bis 18 °C statt. [2]

Innerhalb der thermischen Energiespeicherung kann zwischen der sensiblen, latenten sowie thermochemischen Energiespeicherung unterschieden werden, wie in Abbildung 1 dargestellt ist.

#### Thermochemische Wärmespeicherung

Die Thermochemische Wärmespeicherung beruht auf reversiblen chemischen Reaktionen. Wärmeenergie wird durch Brechen beziehungsweise Knüpfen von chemischen Bindungen gespeichert beziehungsweise freigesetzt. Die gespeicherte Wärmeenergie  $Q$  wird nach Formel (1) aus der Masse des Speichermediums  $m$ , dem Anteil, der an der Reaktion beteiligt ist,  $a_r$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta h_r$  berechnet. [3]



$$Q = a_r m \Delta h_r \quad (1)$$

Auch Adsorptions- und Absorptionsspeicher, die die physikalischen Prozesse der Adsorption und Absorption ausnutzen, werden zu den thermochemischen Energiespeichern gezählt. [2]

### Sensible Wärmespeicherung

Thermische Energie wird durch Temperaturerhöhung von festen oder flüssigen Stoffen gespeichert. Beim Laden wird die Temperatur erhöht, beim Entladen nimmt die Temperatur ab. Die Menge der gespeicherten Wärmeenergie  $Q$  ist abhängig von der Masse des Speichermaterials  $m$ , der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  des Speichermaterials sowie der Temperaturdifferenz zwischen Endtemperatur  $T_E$  und Anfangstemperatur  $T_A$ .

$$Q = \int_{T_A}^{T_E} m C_p dT = m C_{p_{\overline{AE}}} (T_E - T_A) \quad (2)$$

Aufgrund der sehr hohen spezifischen Wärmekapazität und der günstigen Verfügbarkeit ist Wasser ein hervorragender sensibler Wärmespeicher. Oberhalb von 100 °C kommen Öle, geschmolzene Salze sowie flüssige Metalle zum Einsatz. Auch Gesteine werden im Rahmen der Lufterhitzung als sensible Wärmespeicher verwendet. [3]

### Latente Wärmespeicherung

Bei der latenten Wärmespeicherung wird Wärme aufgenommen beziehungsweise abgegeben während das Speichermaterial einen Phasenwechsel, beispielsweise eine Aggregatzustandsänderung von fest nach flüssig beziehungsweise umgekehrt, vollzieht. Das Speichermaterial wird daher Phase Change Material (PCM) genannt. Die Menge der gespeicherten Wärmeenergie  $Q$  ergibt sich bei Betrachtung eines PCM-Speichers mit dem Übergang fest-flüssig aus den sensiblen Anteilen zwischen der Anfangstemperatur  $T_A$  und Schmelztemperatur  $T_m$  beziehungsweise der Schmelztemperatur  $T_m$  und Endtemperatur  $T_E$  analog zu Formel (2) sowie der beim Phasenübergang aufgebrauchten Wärmemenge. Diese berechnet sich aus der Masse des Speichermaterials  $m$ , dem geschmolzenen Anteil  $a_m$  und der spezifischen Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$ .

$$Q = \int_{T_A}^{T_m} m C_p dT + m a_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_E} m C_p dT \quad (3)$$

$$Q = m [C_{p_{\overline{Am}}} (T_m - T_A) + a_m \Delta h_m + C_{p_{\overline{mE}}} (T_E - T_m)]$$

Im Vergleich zu sensiblen Wärmespeichern kommt somit zur gespeicherten Wärme durch Temperaturerhöhung des Speichermaterials noch die im Rahmen des Phasenwechsels gespeicherte Wärme hinzu. PCM-Speicher haben daher eine etwa 5-14-mal höhere volumenbezogene Speicherkapazität als sensible Wärmespeicher. Ein weiterer Unterschied zu sensiblen Speichern ist das beim Speichern und Freisetzen nahezu konstante

Temperaturniveau aufgrund der latenten Wärme beim Phasenwechsel. [3] Abbildung 2 zeigt diesen Unterschied.

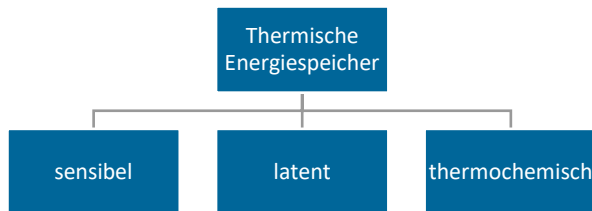


Abbildung 1: Einteilung der thermischen Energiespeicher in sensible, latente und thermochemische Wärmespeicher

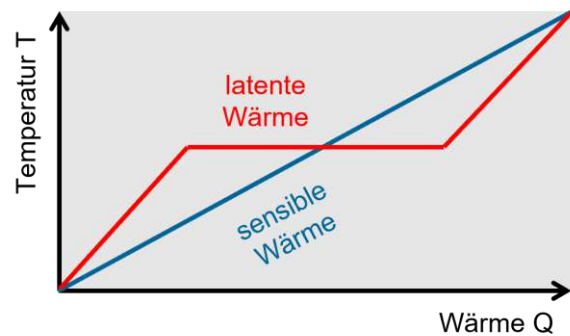


Abbildung 2: Darstellung des Temperaturverlaufes bei der Speicherung beziehungsweise Freisetzung von Wärme bei sensiblen und latenten Wärmespeichern

Grundsätzlich kommen viele Materialien als PCM-Speicher in Frage. Typischerweise wird jedoch der Phasenübergang fest-flüssig verwendet. Hierbei ist eine ausreichend hohe Phasenübergangsenthalpie vorhanden und die Volumenänderung beim Phasenübergang ist beherrschbar. Beim Übergang fest-gasförmig beziehungsweise flüssig-gasförmig ist zwar die Phasenübergangsenthalpie höher, es kommt aber aufgrund der großen Volumenänderung kaum zu einem Einsatz. [2] Außerdem können auch fest-fest-Übergänge, also Umwandlungen zwischen verschiedenen kristallinen Phasen zum Einsatz kommen. Neben dem Vorteil von nur sehr geringen Volumenänderungen steht jedoch der Nachteil von nur geringen Umwandlungsenthalpien. [3] Neben den Eigenschaften der Phasenübergangsenthalpie und der Volumenänderung spielen weitere Kriterien eine entscheidende Rolle. Die Materialien müssen eine geeignete Schmelztemperatur, eine ausreichend hohe Wärmeleitfähigkeit, chemische und physikalische Stabilität, geringe Korrosivität und hohe Zyklenstabilität aufweisen. Weiters sind ein geringer Preis, eine hohe Verfügbarkeit und eine gute Umweltverträglichkeit gefordert. [2]

Als Materialien für Latentwärmespeicher, die sich dem Phasenwechsel fest-flüssig unterziehen, können sowohl organische als auch anorganische Stoffe eingesetzt werden. Als organische Materialien kommen Paraffine, aber auch nicht-paraffinische Verbindungen wie Fettsäuren oder Alkohole zum Einsatz. Bei den anorganischen Stoffen werden Salze, Salzhydrate sowie Metalle verwendet. Weiters werden auch eutektische Mischungen der genannten Materialklassen eingesetzt. [3, 4]

Für den Einsatz von Phasenwechselmaterialien in Hochtemperaturanwendungen kommen ausschließlich anorganische Stoffe in Frage. Aktuell kommen hauptsächlich Salze und eutektische Salzmischungen zum Einsatz. [5] Diese haben aber nachteilig eine geringe Wärmeleitfähigkeit, hohe Korrosivität, relativ hohe Volumenänderung beim Schmelzen und

teilweise hohe Kosten. [6] In den Fokus der Forschung gelangen jedoch auch zunehmend metallische Materialien für dieses Anwendungsgebiet. Diese zeichnen sich durch hohe volumenbezogene Schmelzenthalpien sowie durch deutlich höhere Wärmeleitfähigkeiten aus. [5]

Bei nicht-metallischen Phasenwechselmaterialien wie Paraffinen, Fettsäuren, Alkoholen oder anorganischen Salzen ist, wie bereits beschrieben, die geringe Wärmeleitfähigkeit als wesentlicher Nachteil in der Verwendung anzuführen. Um diesen Nachteil zu überwinden, werden zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit Zusatzstoffe wie beispielsweise Aluminium- [7] oder Kupferpulver [8], Kohlefasern [9] oder Graphit [10, 11] zugegeben. Eine weitere Möglichkeit ist das Infiltrieren der Phasenwechselmaterialien in poröse Strukturen aus Metall [12] oder Graphit [13]. Hier tauchen jedoch bei Metallen die Korrosionsanfälligkeit und bei Graphit die Reaktion mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen als Schwierigkeiten auf. Als Alternative bieten sich daher Keramiken an, die sich durch hohe chemische Stabilität und Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnen. [1] Als keramisches Gerüstmaterial mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit zeichnet sich Aluminiumnitrid aus. [1, 14, 15]

## 2.2 Aluminiumnitrid

Aluminiumnitrid ist eine kristalline Verbindung, die in der hexagonalen Kristallstruktur des Wurtzit-Typs kristallisiert. Die Aluminiumatome bilden eine hexagonal dichteste Packung und die Stickstoffatome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken. [16] Die theoretische Dichte wird mit  $3,26 \text{ g/cm}^3$  angegeben und für die Zersetzungstemperatur finden sich Temperaturen im Bereich von  $2300 \text{ °C}$  bis  $2800 \text{ °C}$ . [16] Die Wärmeleitfähigkeit von polykristallinem, gesintertem Aluminiumnitrid liegt typischerweise im Bereich von  $80$  bis  $200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Aufgrund dieser vergleichsweise hohen Wärmeleitfähigkeit, der Eigenschaft der elektrischen Isolation und der Tatsache, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient mit  $4,4 \cdot 10^{-6}/\text{°C}$  sehr ähnlich jenem von Silizium mit  $3,2 \cdot 10^{-6}/\text{°C}$  ist, werden Aluminiumnitridkeramiken als Substratmaterial in integrierten Schaltkreisen eingesetzt. [16] Tabelle 1 gibt Werte für die Wärmeleitfähigkeit von anderen keramischen Materialien zum Vergleich an.

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit in  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  einiger keramischer Materialien [17]

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	LPSiC <sup>a</sup>	SSiC <sup>b</sup>	BN	AlN
Wärmeleitfähigkeit ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	19-30	7-11	100	40-120	<1	180-220

<sup>a</sup> flüssigphasengesintertes Siliciumcarbid

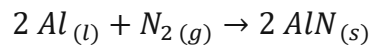
<sup>b</sup> drucklos gesintertes Siliciumcarbid

Im Folgenden werden für Aluminiumnitrid typische Prozesse, die Pulversynthese, die Verarbeitung und das Sintern betreffend, beschrieben.

## Pulversynthese

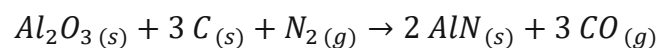
Im kommerziellen Umfeld gibt es zwei Möglichkeiten der Herstellung von Aluminiumnitrid:

Bei der **direkten Nitridierung** von Aluminium mit Stickstoff bei Temperaturen über 1200 °C wird Aluminiumnitrid erhalten.



Da Aluminium bei dieser Temperatur schmelzflüssig vorliegt, kommt es zu Bildung von Agglomeraten, wodurch nachfolgende Mahlprozesse notwendig sind, um geringe Partikelgrößen und vollständige Reaktionen zu erhalten. Zur Entfernung von nicht reagiertem Aluminium werden saure Waschprozesse eingesetzt. Aufgrund von Oberflächenoxidation während der Mahlvorgänge ist der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Pulvers mit 2 bis 5 wt% relativ hoch. [16]

Eine weitere Route zur Herstellung von Aluminiumnitrid ist die **carbothermische Reduktion** von Aluminiumoxid unter Stickstoffatmosphäre. Aluminiumoxid wird durch Kohlenstoff bei 1400 °C bis 1700 °C reduziert und reagiert anschließend mit Stickstoff unter hohem Druck zu Aluminiumnitrid.



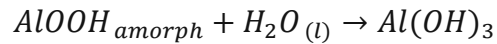
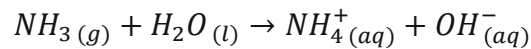
Für vollständige Reaktionen werden typischerweise überstöchiometrische Mengen an Kohlenstoff benötigt. Der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Pulvers wird mit 1,6 bis 3,1 wt% angegeben. [16]

## Verarbeitung

Die typische Formgebungsvariante für die Herstellung von Substraten aus Aluminiumnitrid in der Elektronikindustrie ist das Foliengießen mit organischen Suspensionsmitteln. Weiters werden bei Aluminiumnitrid häufig das Trockenpressen oder der Schlickerguss angewendet. [16] Eine Methode zur Herstellung von porösen Aluminiumnitridkeramiken ist der Gefrierguss. Dieser wird im nachfolgenden Kapitel (2.3 Gefrierguss) ausführlich erläutert.

Generell ist bei der Verarbeitung von Aluminiumnitridpulver die Neigung zur Hydrolyse zu beachten. Es kommt dabei durch Reaktion von Aluminiumnitrid mit Wasser zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften und zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes an der Oberfläche, was sich negativ auf die Wärmeleitfähigkeit nach dem Sintern auswirkt. Wässrige Formgebungsprozesse sind somit nicht trivial. [16]

Die Hydrolysereaktion von Aluminiumnitrid mit Wasser kann formelmäßig wie folgt ausgedrückt werden. Die Reaktion ist am Ansteigen des pH-Wertes zu erkennen. [18]



Um wässrige Formgebungsprozesse, die wegen der Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile mit sich bringen, durchführen zu können, muss daher das Aluminiumnitridpulver gegen Hydrolyse stabilisiert werden. Kommerziell erhältlich sind wasserresistente Pulver, die mit Carbonsäuren beschichtet sind. Dadurch ist die Pulveroberfläche jedoch hydrophob, was eine Dispergierung in Wasser schwierig macht. Es sind zusätzliche Dispergiermittel notwendig, die wiederum eine intensive Schaumbildung begünstigen. Daher sind auch Antischaummittel zur Verarbeitung einzusetzen. Der Prozess stellt sich somit relativ komplex dar. [18] Eine andere Möglichkeit für den Hydrolyseschutz ist die Zugabe von Anionen, die hydrophile, wasserresistente Komplexe an der Pulveroberfläche bilden. Durch die hydrophile Oberflächenstruktur wird die wässrige Verarbeitung ermöglicht. Durch Verwendung von Phosphorsäure kann Aluminiumnitrid bei Raumtemperatur vor Hydrolyse geschützt werden. Orthokieselsäure und Aluminiumdihydrogenphosphat schützen vor der Reaktion auch bei 70 °C. Durch Behandlung mit Aluminiumdihydrogenphosphat kann auch die Hydrolysereaktion nach Trocknung und erneuter Dispersion verhindert werden. Entscheidend ist jedenfalls eine ausreichende Konzentration an Reagenzien, um zumindest eine Monolage an Komplex an der Oberfläche der Aluminiumnitridpartikel zu erzeugen. Ein mögliches Reaktionsschema bei Verwendung von Aluminiumdihydrogenphosphat ist in Abbildung 3 dargestellt. [19] Die Methode des Hydrolyseschutzes mit Aluminiumdihydrogenphosphat wird in dieser Arbeit angewendet.

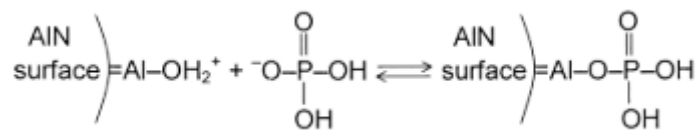


Abbildung 3: Reaktionsschema für die Chemisorption von Phosphatanionen an die Aluminiumnitridoberfläche [19]

### Sintern

Beim Sintern von Aluminiumnitridkeramiken geht es neben der ausreichenden Verdichtung vor allem darum, eine für die Anwendungen so wichtige hohe Wärmeleitfähigkeit zu erzielen. Aufgrund des hohen kovalenten Bindungscharakters von Aluminiumnitrid ist das Diffusionsvermögen und damit auch die Sinteraktivität relativ gering. Daher werden beim Sintern Additive zugegeben, welche die Sinteraktivität und dadurch auch die Wärmeleitfähigkeit der Keramik erhöhen. Diese Sinterhilfsmittel bilden bei den entsprechenden Temperaturen mit Aluminiumoxid an der Oberfläche der Aluminium-

nitridpartikel eine flüssige Phase. Somit kann durch Flüssigphasensinterung eine ausreichende Verdichtung erzielt werden. Außerdem wirken sie als Sauerstofffänger. Sie binden Sauerstoff und entfernen dadurch Sauerstoff aus dem Aluminiumnitrid-Kristallgitter. [16] Dies ist entscheidend zur Erzielung einer hohen Wärmeleitfähigkeit. Bei isolierenden Materialien wie Aluminiumnitrid läuft der Mechanismus der thermischen Leitfähigkeit über Phononen, also Gitterschwingungen. Durch von Sauerstoff im Aluminiumnitrid-Kristallgitter verursachte Defekte wirken dabei als Streuzentren für die Gitterschwingungen. Sauerstoffverunreinigungen verringern aus diesem Grund die Wärmeleitfähigkeit. [20]

Ein häufig verwendetes Sinterhilfsmittel ist Yttriumoxid. Yttriumoxid bildet bei etwa 1700 °C in Anwesenheit von Aluminiumoxid eine flüssige Phase. Es kommt zur Verdichtung und zu einer deutlichen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Bei Verwendung von Yttriumoxid wird die sogenannte Sekundärphase gebildet. Dabei handelt es sich um verschiedene Yttriumaluminat, wie  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  oder  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ . [16] Weitere eingesetzte Sinterhilfsmittel sind Calciumoxid zur Herabsetzung der Sintertemperatur [16] oder Calciumfluorid [20, 21].

Auch die Sinteratmosphäre hat einen entscheidenden Einfluss auf die erreichte Wärmeleitfähigkeit. Durch Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre kann die Wärmeleitfähigkeit weiter gesteigert werden. [16] Durch freien Kohlenstoff in der Probenumgebung kommt es zur Reduktion der Sekundärphase und diese wandert Richtung Probenoberfläche aufgrund der Bildung von Yttriumnitrid an der Oberfläche. Daher verarmt die Probe im Inneren an Sekundärphase, wodurch sich der Sauerstoffgehalt reduziert. Dadurch kommt es zu einer weiteren Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. [22]

## 2.3 Gefrierguss

Der Gefrierguss (englisch: freeze-casting) ist eine Möglichkeit poröse Keramiken herzustellen. Dabei wird eine Suspension gefroren, die erstarrte Phase im Anschluss sublimiert und der dabei entstehende Grünkörper nachfolgend gesintert. Bei einem unidirektionalen Gefrierprozess werden poröse Strukturen mit Porenkanälen mit definierter Struktur erhalten. Die Poren stellen dabei ein direktes Abbild der Suspensionsmittel-Kristalle dar. Da die Methode bereits bei zahlreichen Materialien angewendet wurde, scheinen die zugrunde liegenden Prinzipien nicht stark materialabhängig zu sein. Die auftretenden Wechselwirkungen sind eher physikalischer als chemischer Natur. [23] Nachfolgend werden die vier wesentlichen Prozessschritte bei der Formgebungsvariante Gefrierguss erläutert. Eine graphische Darstellung erfolgt in Abbildung 4.

### Schlickerherstellung

Im Wesentlichen läuft die Schlickerherstellung ähnlich zu herkömmlichen Formgebungsprozessen wie beispielsweise dem Schlickerguss ab. Ein keramisches Pulver wird

in einem flüssigen Medium, dem Suspensionsmittel, dispergiert. Die Temperatur in diesem Prozessschritt muss in einem Bereich liegen, wo das Suspensionsmittel in flüssiger Form vorliegt. Um einen stabilen Schlicker zu erhalten, das heißt Segregationsphänomene im nachfolgenden Gefrierschritt zu vermeiden, wird typischerweise ein Dispergiermittel zugegeben. Eine Segregation während des Gefrierens würde zu unerwünschten Dichtebeziehungsweise Porositätsgradienten im fertigen keramischen Bauteil führen. Weiters muss ein Binder zugefügt werden, um nach erfolgter Sublimation eine ausreichende Grünfestigkeit zu erhalten. Abhängig von der gewünschten Porosität werden Feststoffbeladungen im Bereich von 10 bis 40 vol% im Schlicker eingesetzt. [23]

### Gefrierprozess

Der Gefrierprozess bestimmt die Struktur der im fertigen keramischen Bauteil erhaltenen Porosität. Durch anisotropes Kühlen kann eine gerichtete Erstarrung des Schlickers und dadurch eine gerichtete Porositätsstruktur erzielt werden. Durch Kühlung unter den Schmelzpunkt des Suspensionsmittels beginnt dieses zu erstarren. Die im Schlicker vorhandenen keramischen Partikel werden vor der entstehenden Gefrierfront weggeschoben und zwischen den entstehenden Suspensionsmittel-Kristallen verdichtet. Bei der praktischen Umsetzung muss auf eine durch den Phasenwechsel auftretende Volumenänderung geachtet werden. [23] Da die entstehende Porenstruktur ein direktes Abbild der Suspensionsmittel-Kristalle darstellt, kann durch die Wahl des Suspensionsmittels die Porenstruktur direkt beeinflusst werden. Beispielsweise entstehen bei der Verwendung von Wasser lamellare Poren [23], bei der Verwendung von Camphen dendritische Poren [23] und bei der Verwendung von tert-Butanol hexagonale Poren. [24] Durch Verwendung von Mischungen aus Wasser und tert-Butanol kann zum Beispiel die Porenstruktur von lamellar über schneeflockenartig, dendritisch, nadelig bis zu hexagonal variiert werden. Durch Beeinflussung der Porenstruktur kommt es auch zu einer Änderung von Eigenschaften, wie beispielsweise der Druckfestigkeit. [24]

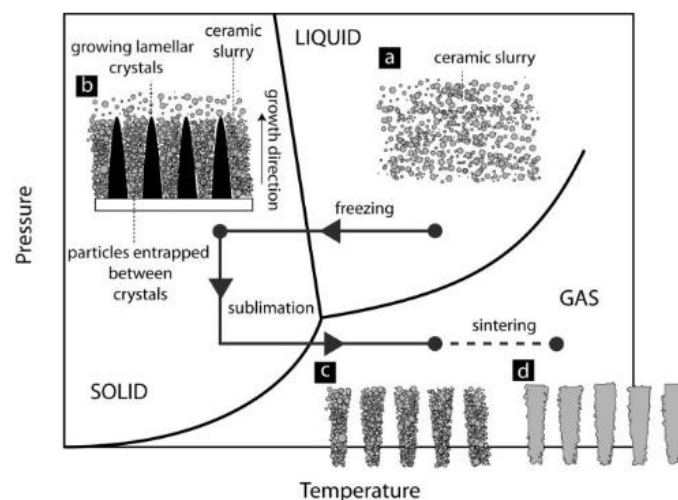


Abbildung 4: Darstellung der Schritte Schlickerherstellung, Gefrierprozess, Sublimation und Sintern bei der Formgebungsmethode Gefrierguss anhand eines Phasendiagramms [23]

## Sublimation

Anschließend an den Gefrierprozess erfolgt die Sublimation. Die entstandenen Sublimationsmittel-Kristalle gehen unter den entsprechenden Bedingungen – verminderte Temperatur und Druck – direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über. Dabei bleiben Poren als direktes Abbild der Suspensionsmittel-Kristalle zurück. Durch den im Schlicker vorhandenen Binder wird die Struktur des dabei entstehenden Grünkörpers stabilisiert. Die konkreten Bedingungen für Druck und Temperatur für die Sublimation ergeben sich direkt aus den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Suspensionsmittels. [23] Für die in dieser Arbeit verwendeten Suspensionsmittel Wasser und tert-Butanol ist das jeweilige Phasendiagramm in Abbildung 5 dargestellt.

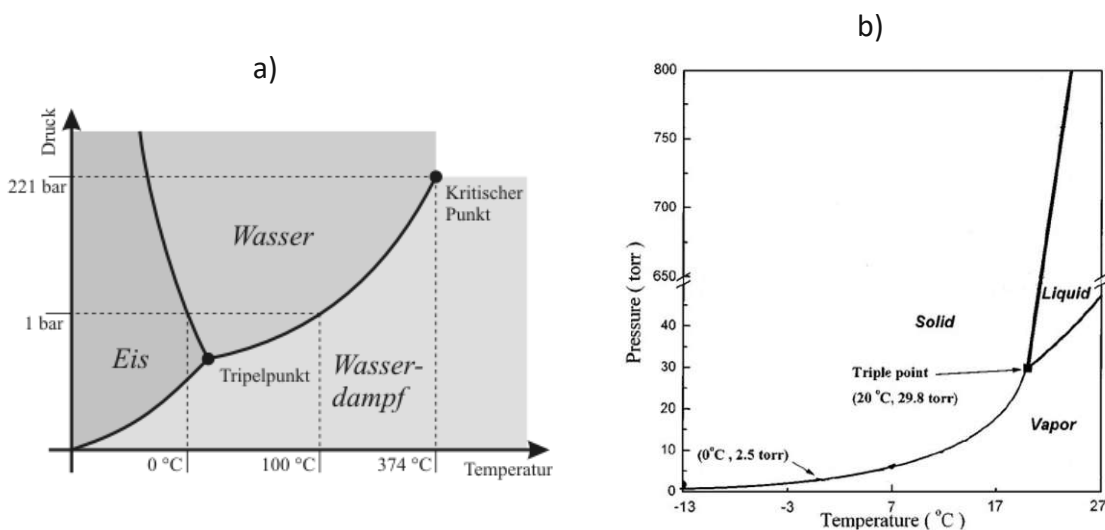


Abbildung 5: Phasendiagramm (p-T-Diagramm) von a) Wasser [25] und b) tert-Butanol [26]

## Sintern

Zuletzt erfolgt ein konventioneller Sinterprozess. Dabei wird die interpartikuläre Porosität durch Verdichtung des Materials in den keramischen Wänden entfernt, die Makroporosität als direktes Abbild der Suspensionsmittel-Kristalle bleibt jedoch erhalten. [23]

Potenzielle Anwendungen von mittels Gefrierguss hergestellten Materialien sind im Bereich von Biomaterialien sowie im Gebiet der chemischen Prozesse zu finden. Beispielsweise ähnelt die durch Gefrierguss erhaltene Struktur jener von natürlichen Biomaterialien wie Knochen oder Perlmutter. Ein mögliches Einsatzgebiet liegt daher im Bereich Tissue Engineering. Hohe Oberflächen, dichte keramische Wände, hohe Verbundenheit der Porenkanäle und gute mechanische Eigenschaften machen einen Einsatz solcher Materialien im Bereich von Elektroden, Katalysatoren, Sensoren oder Filter möglich. [23]

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein mittels Gefrierguss hergestelltes Keramikgerüst mit Phasenwechselmaterialien infiltriert werden, um einen thermischen Energiespeicher zu



erhalten. Für eine solche Infiltration ist das Benetzungsverhalten zwischen dem Phasenwechselmaterial und der Keramik ausschlaggebend.

## 2.4 Benetzung von Oberflächen

Das Benetzungsverhalten von einer Flüssigkeit auf einer Feststoffoberfläche kann durch den Kontaktwinkel  $\theta$  charakterisiert werden. Dieser wird über ein Gleichgewicht aus drei verschiedenen Grenzflächenspannungen charakterisiert: der Grenzflächenspannung fest-gasförmig  $\gamma_{sg}$ , flüssig-gasförmig  $\gamma_{lg}$  sowie fest-flüssig  $\gamma_{sl}$ . Dieser Zusammenhang wird durch die von Thomas Young 1805 aufgestellte Youngsche Gleichung definiert: [27]

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (4)$$

Bei einem Kontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$  benetzt die Flüssigkeit die Feststoffoberfläche, bei Winkeln größer als  $90^\circ$  findet keine Benetzung statt. [27]

Eine schematische Darstellung der Definition des Kontaktwinkels  $\theta$  im System eines Flüssigkeitstropfens auf einer Feststoffoberfläche ist in Abbildung 6 zu sehen.

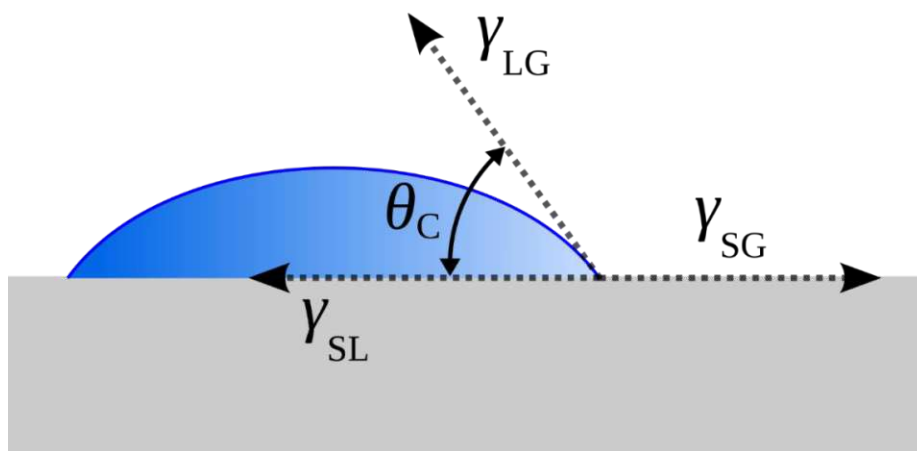


Abbildung 6: Definition des Kontaktwinkels  $\theta$ : Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche an der Grenzfläche fest-flüssig [28]

Bei der Infiltration einer porösen Keramik mit einer Flüssigkeit, beispielsweise einer Metallschmelze, muss der Kapillardruck  $P_c$  der Poren überwunden werden. Dieser ist mit  $r_{eff}$ , als effektivem Porenradius, folgendermaßen definiert:

$$P_c = - \left( \frac{2\gamma_{lg}}{r_{eff}} \right) \cos\theta \quad (5)$$

Unter normalen Umgebungsbedingungen bezüglich Atmosphäre, Druck und Temperatur benetzen flüssige Metalle typischerweise Keramiken wie Aluminiumoxid oder Siliciumcarbid nicht. Daher wird für eine Infiltration häufig ein hoher Druck  $P_0$  angelegt, um diesen

Kapillardruck  $P_c$  zu überwinden. Ein Zusammenhang von Washburn beschreibt, dass die Infiltrationstiefe  $h$  parabolisch mit der Zeit  $t$  sowie dem Überdruck  $\Delta P = P_0 - P_c$  zunimmt.  $\eta$  beschreibt die Viskosität der infiltrierten Flüssigkeit:

$$h^2 = r_{eff}^2 \frac{\Delta P}{4\eta} t \quad (6)$$

Durch Einsetzen von  $P_c$  (Formel (5)) in  $\Delta P$  mit  $P_0 = 0$  erhält man folgende Gleichung:

$$h^2 = r_{eff}^2 \frac{\gamma_{lg} \cos\theta}{2\eta} t \quad (7)$$

Nach Gleichung (7) erkennt man, dass bei druckloser Infiltration, also  $P_0 = 0$ , eine Infiltration bei Kontaktwinkeln kleiner  $90^\circ$  möglich ist. Benetzende Flüssigkeiten können somit eine poröse Struktur ohne Druckunterstützung infiltrieren. Dies gilt jedoch nur unter der Einschränkung von parallelen Porenwänden sowie bei glatten Oberflächen. Praktische Untersuchungen zeigen, dass Kontaktwinkel kleiner als  $60^\circ$  für eine spontane Infiltration notwendig sind. Umgekehrt formuliert bedeutet dies, dass für eine Infiltration von nicht benetzenden Flüssigkeiten ein Zusatzdruck  $P_0 > 0$  notwendig ist. [29]

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer durchgeführten systematischen Literaturrecherche bezüglich der Benetzbarkeit von ausgewählten Keramiken mit Metallschmelzen zusammengefasst. In die Recherche wurden Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid (Oberfläche von Aluminiumnitrid), Yttriumoxid (Sinterhilfsmittel), Calciumoxid (Sinterhilfsmittel) und Siliciumcarbid (weitere Keramik mit hoher Wärmeleitfähigkeit) einbezogen.

Taranets et al. [30] untersuchten mittels „sessile drop“-Methode die Benetzung von vierzehn verschiedenen Metallschmelzen auf **Aluminiumnitrid**. Diese Untersuchungen zeigten ausschließlich bei Aluminium und Silizium eine Benetzung, wobei eine starke Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt wurde. Sämtliche andere Metallschmelzen (Gallium, Indium, Zinn, Blei, Germanium, Silber, Gold, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und Palladium) zeigten keine Benetzung. In einer anderen Studie zeigten Taranets et al. [31] benetzendes Verhalten von Zinn-Aluminium-Legierungen. Bei einer Zusammensetzung von etwa 50 at% Zinn sowie 50 at% Aluminium wurde ein Kontaktwinkel von  $20^\circ$  gemessen. Außerdem konnten sie zeigen, dass die Benetzbarkeit von porösem Aluminiumnitrid schlechter als von dichtem ist. Es wurden hier um etwa  $10^\circ$  bis  $20^\circ$  höhere Kontaktwinkel gemessen. Dies wurde aufgrund einer höheren Oberflächenrauigkeit erklärt. Rhee [32] zeigte ebenfalls die starke Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Messtemperatur, konkret ein lineares Abnehmen des Kontaktwinkels bei steigender Temperatur. Bei  $887^\circ\text{C}$  wurde für Aluminium ein Kontaktwinkel von  $84^\circ$  auf Aluminiumnitrid gemessen. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse der systematischen Literaturrecherche bezüglich der Benetzbarkeit von Aluminiumnitrid mit Metallschmelzen zusammen.

Tabelle 2: Kontaktwinkel von verschiedenen Metallschmelzen auf Aluminiumnitrid. Wenn nicht anders angegeben mittels „sessile drop“-Methode bestimmt.

Substrat	Metall	Kontaktwinkel (°)	Temperatur (°C)	Atmosphäre; Druck (Pa)	Referenz
AlN	Si	48	1410	HV <sup>a</sup> ; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Sn	122	1100	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[31]
AlN	Sn-Al (1:1 at%)	20	1100	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[31]
AlN	Al	39	1100	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[31]
AlN	Al	84	887	HV; 3·10 <sup>-5</sup>	[32]
		132 <sup>b</sup>	660	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Al	70 <sup>b</sup>	800 - 850	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
		5 <sup>b</sup>	1150 - 1250	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
		123 <sup>c</sup>	800	Ar; hoher Druck	[33]
AlN	Al	113 <sup>c</sup>	1100	Ar; hoher Druck	[33]
AlN	Cu	135 <sup>c</sup>	1150	Ar; hoher Druck	[33]
AlN	Pb	131 <sup>c</sup>	750	Ar; hoher Druck	[33]
AlN	Pb	137	750	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Au	134	1250	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Ni	114	1455	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Ag	134	1000	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Ge	114	1200	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	Ga	110	1000	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]
AlN	In	125	700	HV; 2·10 <sup>-3</sup>	[30]

<sup>a</sup> „HV“ = Hochvakuum.

<sup>b</sup> „Kapillarreinigung“ durchgeführt, um Oxidhaut zu entfernen.

<sup>c</sup> Kontaktwinkel über Messung von „drainage curves“ bei Gasdruckinfiltration bestimmt.

Betreffend der Benetzbarkeit von **Aluminiumoxid** mit flüssigem Aluminium konnten Bao et al. [34] bei Temperaturen von 1000 °C bis 1300 °C benetzendes Verhalten feststellen. Außerdem konnten sie zeigen, dass der Kontaktwinkel stark von der Atmosphäre abhängig ist. Im Hochvakuum bei 10<sup>-8</sup> bar war der Kontaktwinkel um etwa 40° bis 60° kleiner als bei 1 bar Argon. Unter Ar-Atmosphäre konnte erst bei 1600 °C eine Benetzung beobachtet werden. Diese und weitere Ergebnisse von Kontaktwinkelbestimmungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3: Kontaktwinkel von verschiedenen Metallschmelzen auf Aluminiumoxid. Wenn nicht anders angegeben mittels „sessile drop“-Methode bestimmt.

Substrat	Metall	Kontaktwinkel (°)	Temperatur (°C)	Atmosphäre; Druck (Pa)	Referenz
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	67-70	1000	HV <sup>a</sup> ; 10 <sup>-3</sup>	[34]
		60-63	1100	HV; 10 <sup>-3</sup>	[34]
		47-57	1200	HV; 10 <sup>-3</sup>	[34]
		50-55	1300	HV; 10 <sup>-3</sup>	[34]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	85	1110	HV; 10 <sup>-3</sup>	[35]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-12,6Si	91,5	1110	HV; 10 <sup>-3</sup>	[35]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	86	1420	Argon	[36]

<sup>a</sup> „HV“ = Hochvakuum.

Bei der Literatursuche wurden auch die beim Sintern von Aluminiumnitrid häufig eingesetzten Sinterhilfsmittel **Yttriumoxid** und **Calciumoxid** berücksichtigt. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4: Kontaktwinkel von verschiedenen Metallschmelzen auf Yttriumoxid sowie Calciumoxid. Wenn nicht anders angegeben mittels „sessile drop“-Methode bestimmt.

Substrat	Metall	Kontaktwinkel (°)	Temperatur (°C)	Atmosphäre; Druck (Pa)	Referenz
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	118	1550	Argon	[37]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	121	1550	Argon	[37]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	128	1550	Argon	[37]
CaO	Al	100	900	HV <sup>a</sup> ; 0,13	[38]

<sup>a</sup> „HV“ = Hochvakuum.

Aufgrund der bei **Siliziumcarbid** ebenfalls relativ hohen Wärmeleitfähigkeit [17] und damit potenziellen Anwendung als Gerüstmaterial für eine Infiltration mit Phasenwechselmaterialien zur Herstellung eines Latentwärmespeichers, wurde Siliziumcarbid ebenfalls in die Literaturrecherche einbezogen. Laurent et al. [39] konnten zeigen, dass geschmolzenes Aluminium bereits knapp oberhalb des Schmelzpunktes (677 °C) Siliziumcarbid mit einem Kontaktwinkel von 75° benetzt. Außerdem wurde eine deutliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Haltezeit bei der jeweiligen Messtemperatur festgestellt. Beispielsweise sank der Kontaktwinkel von etwa 150° auf etwa 80° bei 700 °C innerhalb von 90 min. Anschließend war keine weitere Änderung des Winkels mehr zu beobachten. Cong et al. [40] untersuchten das Benetzungsverhalten zwischen Siliziumcarbid und Aluminium beziehungsweise Aluminium-Silizium-Legierungen. Es wurde festgestellt, dass durch Zugabe von Silizium die Benetzung gesteigert werden konnte. Diese und weitere Kontaktwinkelmessungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Kontaktwinkel von verschiedenen Metallschmelzen auf Siliziumcarbid. Wenn nicht anders angegeben mittels „sessile drop“-Methode bestimmt.

Substrat	Metall	Kontaktwinkel (°)	Temperatur (°C)	Atmosphäre; Druck (Pa)	Referenz
SiC	Al	75-100 <sup>a</sup>	730	HV <sup>b</sup> ; 10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	[39]
SiC	Al	53-70 <sup>a</sup>	770	HV; 10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	[39]
SiC	Al	78	1000	HV; 3·10 <sup>-4</sup>	[40]
SiC	Al-12Si	45	850	HV; 3·10 <sup>-4</sup>	[40]
		32	1000	HV; 3·10 <sup>-4</sup>	[40]
SiC	Si	8	1420	Argon	[36]
SiC	Ag-Si	38	1200	Helium	[41]
SiC	Cu-Si	32	1150	HV	[41]
SiC	Ni-Si	21	1360	HV	[41]
SiC	Co-Si	17	1500	HV	[41]
SiC	Fe-Si	35	1360	HV	[41]

<sup>a</sup> abhängig von der Haltezeit.

<sup>b</sup> „HV“ = Hochvakuum.

### 3 Zielsetzung

Im Zuge dieser Arbeit sollen poröse Keramikkörper mit definierter Porenstruktur hergestellt und diese mit Metallschmelzen infiltriert werden. Dadurch soll ein Verbundwerkstoff zur Anwendung als thermischer Energiespeicher erzeugt werden.

Konkrete Zielsetzungen der Arbeit sind:

- Herstellung eines hydrolysestabilen Aluminiumnitridpulvers
- Herstellung poröser Aluminiumnitridkeramiken mittels Gefrierguss
- Einstellung der Porenstruktur durch Variation des verwendeten Suspensionsmittels beim Gefrierguss
- Charakterisierung der hergestellten Keramikkörper bezüglich struktureller, mechanischer und thermischer Eigenschaften
- Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Metallen auf Keramiksubstraten (AlN, SiC)
- Infiltration der porösen Keramikkörper mit einem Phasenwechselmaterial
- Charakterisierung der hergestellten Latentwärmespeicher

## 4 Experimentelle Durchführung

### 4.1 Herstellung poröser AlN-Keramiken

#### 4.1.1 Pulverherstellung

Für die Herstellung von Schlickern mit Wasser als Suspensionsmittel musste das verwendete Aluminiumnitridpulver (Aluminium nitride AlN GRADE C, Höganäs) vor Hydrolyse geschützt werden. Dies wurde in Anlehnung an Olhero et al. [18] durchgeführt. Es wurden 200 mL einer 2%igen wässrigen Aluminiumdihydrogenphosphatlösung (Aluminium dihydrogen phosphate, 50% w/w aq. soln. Liquid Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Alfa Aesar) unter magnetischer Rührung auf 60 °C erhitzt. Nach Zugabe von 100 g Aluminiumnitridpulver wurde 15 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension in Zentrifugenröhrchen überführt und bei 3000 rpm für 3 min zentrifugiert. Der Überstand wurde abgegossen und das Pulver bei 70 °C getrocknet. Zum Aufbrechen von Agglomeraten wurde das getrocknete Pulver in einer HDPE-Flasche mit Zirconiumoxid-Mahlkugeln am 3D-Schüttelmischer (TURBULA, WAB) 15 min gemischt. Abschließend folgte eine weitere Trocknung mittels Rotationsverdampfer.

#### 4.1.2 Schlickerherstellung

Im Zuge dieser Arbeit wurden für die Schlickerherstellung Wasser (H<sub>2</sub>O) sowie tert-Butanol (TBA) als Suspensionsmittel verwendet.

Bei der Herstellung von wässrigen Schlickern wurde Wasser vorgelegt. Dazu wurden als Binder Polyvinylalkohol (PVAL, Mowiol 4-88, M<sub>w</sub> 31000, Kremer Pigmente) als wässrige Lösung (Mowiol 5%) sowie als Dispergiermittel Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG) hinzugegeben. Es wurden 1 wt% Polyvinylalkohol sowie 0,85 wt% Dolapix CE 64, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an Schlicker, eingesetzt. Weiters wurde zur Verhinderung von Schaumbildung 1 Tropfen Contraspum K1012 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG) hinzugefügt. Nun wurde das Aluminiumnitridpulver samt Sinterhilfsmittel auf drei Etappen hinzugegeben und jeweils mittels Planetenzentrifugalmischer (THINKY ARE-250, Thinky Corporation) bei 2000 rpm für 4 min gemischt. Es wurden 96 wt% Aluminiumnitrid (hydrolysegeschützt nach 4.1.1 Pulverherstellung), 3 wt% Yttriumoxid (Yttriumoxide Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grade C, H. C. Starck) und 1 wt% Calciumoxid (als Calciumfluorid zugegeben) eingesetzt. Der so hergestellte Schlicker wurde nun für 10 min (0,5 Zyklus, 35 % Amplitude) zum Aufbrechen von Agglomeraten mittels Ultraschallsonotrode (UP400S, Hielscher) behandelt und zur weiteren Homogenisierung mit Zirconiumoxid-Mahlkugeln am Walzenstuhl bei etwa 40 km/h für 45 min gemischt. Die Schlickerherstellung für wässrige Schlicker wurde an Betke et al. [42] angelehnt durchgeführt.

Für die Schlicker mit tert-Butanol als Suspensionsmittel wurden in Anlehnung an Tang et al. [24] Citronensäure als Dispergiermittel und Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Binder in tert-Butanol unter geringer Erwärmung gelöst. Es wurden 2 wt% Citronensäure sowie 1 wt% Polyvinylpyrrolidon, jeweils auf die Gesamtmasse an Pulver bezogen, verwendet. Ebenso wurde 1 Tropfen Contraspum K1012 zugefügt. Wie bei den wässrigen Schlickern beschrieben wurden nun Aluminiumnitridpulver und Sinterhilfsmittel zugegeben und mittels Planetenzentrifugalmischer gemischt. Es wurden 96 wt% Aluminiumnitrid, 3 wt% Yttriumoxid und 1 wt% Calciumoxid (als Calciumcarbonat zugegeben) eingesetzt. Anschließend erfolgte analog die Behandlung mittels Ultraschallsonotrode und das Mischen am Walzenstuhl.

Von den wässrigen Schlickern wurden Schlicker mit einem Feststoffgehalt von 20 vol% sowie 30 vol% hergestellt, von den Schlickern mit tert-Butanol als Suspensionsmittel 10 vol%, 15 vol% und 20 vol%. Weiters wurde ein Schlicker mit einer Mischung aus tert-Butanol mit Wasser im Massenverhältnis von 70:30 hergestellt. Dieser Schlicker wurde analog zu den Schlickern, die ausschließlich tert-Butanol als Suspensionsmittel enthielten, hergestellt. Bei diesem Schlicker musste zur Erzielung eines homogenen, fließfähigen Schlickers durch Zugabe von Ammoniaklösung der pH-Wert in den neutralen Bereich (pH 7-8) gebracht werden.

Tabelle 6: Zusammensetzung der hergestellten Schlicker bei Verwendung von etwa 18 mL Flüssigkeitsvolumen; Einheit: g

Schlicker	H <sub>2</sub> O- 20 vol% <sup>a</sup> (g)	H <sub>2</sub> O- 30 vol% <sup>a</sup> (g)	TBA- 10 vol% <sup>a</sup> (g)	TBA- 15 vol% <sup>a</sup> (g)	TBA- 20 vol% <sup>a</sup> (g)	TBA70/H <sub>2</sub> O30- 20 vol% <sup>a</sup> (g)
H <sub>2</sub> O	11,42	9,29	-	-	-	4,52
tert-Butanol	-	-	14,06	14,06	14,06	10,55
PVAL-Lösung 5 wt%	6,58	8,71	-	-	-	-
PVP	-	-	0,07	0,11	0,15	0,15
Dolapix	0,28 <sup>b</sup>	0,37 <sup>c</sup>	-	-	-	-
Citronensäure	-	-	0,13	0,21	0,30	0,30
Contraspum	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.	1 Tr.
AlN	14,32	24,54	6,36	10,11	14,32	14,32
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	0,77	0,20	0,32	0,45	0,45
CaF <sub>2</sub>	0,21	0,36	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub>	-	-	0,12	0,19	0,27	0,27

<sup>a</sup> Aufgrund einer fehlerhaft berechneten mittleren Dichte der verwendeten Pulvermischung wurden tatsächlich Schlicker mit folgenden Feststoffgehalten hergestellt: H<sub>2</sub>O: 20,1 vol% (statt 20 vol%), 30,1 vol% (statt 30 vol%); TBA: 10,1 vol% (statt 10 vol%), 15,1 vol% (statt 15 vol%), 20,1 vol% (statt 20 vol%).

<sup>b</sup> entspricht 1,88 wt% auf die Masse an Pulver bezogen

<sup>c</sup> entspricht 1,45 wt% auf die Masse an Pulver bezogen



### 4.1.3 Gefrierguss

Mit den wie oben beschrieben hergestellten Schlickern wurden nun mittels Gefrierguss poröse Körper hergestellt. Dazu wurde zu Beginn der Schlicker mit dem Planetenzentrifugalmischer (THINKY ARE-250, Thinky Corporation) bei 800 rpm für 10 min entgast. Das entsprechende Setup für den Gefrierguss ist in Abbildung 7 zu sehen. Der entgaste Schlicker wurde in eine zylindrische Plexiglasform (1; Abbildung 7) ( $d = 2 \text{ cm}$ ,  $h = 3 \text{ cm}$ ) gefüllt. Diese wurde zuvor innen und an der unteren Kante mit Schliff fett geschmiert, um das spätere Entfernen der Probe zu vereinfachen sowie die Form nach unten abzudichten. Die Plexiglasform stand auf dem Kühlplateau (2; Abbildung 7). Diese wurde abhängig von der an der Steuereinheit (6; Abbildung 7) eingestellten Kühlrate (5 K/min) durch automatisches Heben und Senken des höhenverstellbaren Plateaus (5; Abbildung 7) und damit unterschiedlich tiefes Eintauchen des Kühlfingers (3; Abbildung 7) in flüssigen Stickstoff (4; Abbildung 7) gekühlt. Dadurch ergab sich ein Temperaturgradient im Schlicker von unten nach oben, wodurch es zu einer gerichteten Erstarrung des Schlickers von unten nach oben kam. Nach vollständigem Gefrieren des Schlickers wurde die Probe aus der Plexiglasform herausgedrückt und sofort im Tiefkühlfach ( $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bis zur folgenden Gefriertrocknung zwischengelagert. Der gesamte Gefrierprozess wurde durch Aufnehmen von Fotos im Intervall von 30 s dokumentiert.

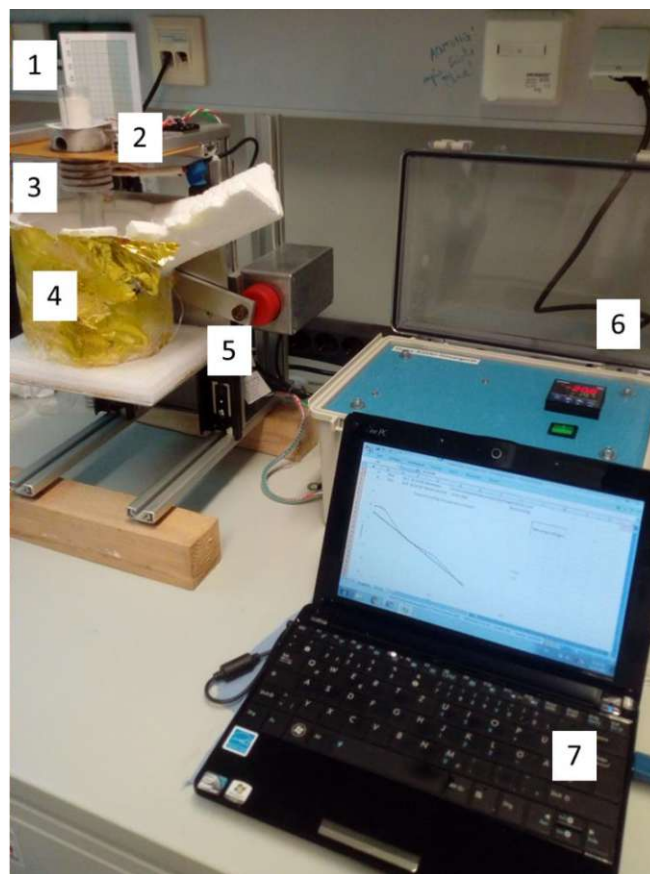


Abbildung 7: Freeze-Casting Setup: 1: Mit Schlicker befüllte Plexiglasform; 2: Kühlplateau; 3: Kühlfinger; 4: Styroporbox mit flüssigem Stickstoff; 5: automatisch höhenverstellbares Plateau; 6: Steuereinheit mit Eurotherm-Controller; 7: Laptop zur Überwachung der Kühlrate und Datenauswertung

Im Anschluss an den Gefrierguss erfolgte die Gefriertrocknung zur Sublimation der Suspensionsmittel-Kristalle. Die tiefgefrorenen Proben wurden rasch in den vorgekühlten Gefriertrockner (Alpha 1-7 LDplus, CHRIST) gegeben und bei Bedingungen entsprechend der jeweiligen Phasendiagramme [25, 26] in Anlehnung an [43] gefriergetrocknet. Bei den wässrigen Schlickern wurde 21 h bei 1 mbar und 3 h bei 0,04 mbar gewählt, bei den Schlickern mit tert-Butanol als Suspensionsmittel 21 h bei 0,1 mbar und 3 h bei 0,09 mbar.

#### **4.1.4 Entbindern**

Die Entfernung des organischen Binders wurde im Nabertherm Muffelofen durchgeführt. Die gefriergetrockneten Proben wurden auf eine auf einer Korund-Platte platzierten Graphitfolie gestellt und mit einer Heizrate von 1 K/min auf 500 °C erhitzt. Anschließend wurde 1 h bei 500 °C gehalten.

#### **4.1.5 Sintern**

Die Sinterung der entbinderten Proben erfolgte in einer Heißpresse (FCT HP W 150/200-2200-100-LA). Die Proben wurden in einer Pulverschüttung, bestehend aus 47,5 wt% Aluminiumnitrid-Pulver, 47,5 wt% Bornitrid-Pulver und 5 wt% Graphit-Pulver, in einem Graphittiegel in der Heißpresse platziert. Nach mehrmaligem Evakuieren und Spülen mit Stickstoff wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in rund 40 min auf 650 °C erhitzt. Anschließend erfolgte ein Aufheizen auf 1700 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Nach einer Haltephase von 2 h wurde mit einer Rate von 10 K/min auf 650 °C abgekühlt. Die weitere Abkühlung erfolgte ohne definierte Kühlrate.

Die gesinterten Proben wurden mit Aceton im Ultraschallbad von Resten der Pulverschüttung gereinigt und anschließend bei 110 °C getrocknet.

## **4.2 Charakterisierung der porösen AlN-Keramiken**

### **4.2.1 Hydrolysestabilität**

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität des vor Hydrolyse geschtzten Pulvers wurden je 1 g unbehandeltes Aluminiumnitrid-Pulver sowie mit Aluminiumdihydrogenphosphat behandeltes Pulver in 50 mL Wasser suspendiert. Unter magnetischer Rührung wurde in bestimmten Zeitabständen der pH-Wert mittels pH-Meter bestimmt.

### **4.2.2 Schlickerstabilität und Parameter Gefrierguss**

Zur Untersuchung der Schlickerstabilität wurden Absetzversuche durchgeführt. Dazu wurde direkt nach Fertigstellung des Schlickers ein Aliquot davon in eine Glaseprouvette bis zur Höhe  $h_0$  gefllt und die Öffnung zur Verhinderung von Verdampfung von Suspensionsmittel

abgedichtet. In regelmäßigen Abständen wurde die Füllhöhe  $h_i$  des Schlickers notiert und daraus nach Formel (8) die Absetzung in Prozent berechnet.

$$\text{Absetzung} = \frac{h_i - h_0}{h_0} \cdot 100 \quad (8)$$

Aus den während des Gefriergusses alle 30 s aufgenommenen Fotos und der über den Laptop aufgezeichneten Kühlrate konnte die Gefrierfrontgeschwindigkeit in mm/min bestimmt werden.

### 4.2.3 Lineare Schwindung und Masseverlust

Die lineare Schwindung wurde sowohl auf die Höhe als auch den Durchmesser der zylindrischen Proben bezogen bestimmt. Dazu wurden mittels Schiebelehre die geometrischen Abmessungen nach der Gefriertrocknung ( $x_0$ ) sowie nach der Sinterung ( $x_1$ ) ermittelt. Die lineare Schwindung in Prozent ergibt sich nach Formel (9).

$$\text{Lineare Schwindung} = \frac{x_0 - x_1}{x_0} \cdot 100 \quad (9)$$

Der Masseverlust in Prozent wird nach Formel (10) berechnet. Dazu wurde die Masse nach Gefriertrocknung ( $m_0$ ) sowie die Masse nach der Sinterung ( $m_1$ ) mittels Analysenwaage bestimmt.

$$\text{Masseverlust} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (10)$$

### 4.2.4 Dichte und Porosität

Die Bestimmung von Dichte und Porosität der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Keramiken erfolgte einerseits über das Immersionsverfahren andererseits über Quecksilberporosimetrie.

#### 4.2.4.1 Immersionsverfahren

Das Immersionsverfahren wurde in Anlehnung an die DIN EN 623-2 [44] durchgeführt. Zur Bestimmung von Dichte und Porosität mit diesem Verfahren wurde zunächst die Masse der trockenen Probe  $m_1$  mittels Analysenwaage bestimmt. Dazu wurde die Probe im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Exsikkator gewogen. Im Anschluss wurde die Probe in einen speziellen Exsikkator mit Absperrventil zur Vakuumpumpe sowie Absperrventil zur Zugabe von Immersionsflüssigkeit gegeben und auf einen Druck kleiner 25 mbar evakuiert. Dieser Druck wurde für 15 min aufrechterhalten. Nun wurde die Verbindung zur Vakuumpumpe unterbrochen und deionisiertes Wasser als Immersionsflüssigkeit innerhalb von 3 min

zugegeben, sodass der Wasserspiegel etwa 2 cm oberhalb der Probe war. Die Verbindung zur Vakuumpumpe wurde wieder geöffnet und für 30 min der verminderte Druck etabliert. Die Pumpe wurde dann ausgeschaltet, der Exsikkator belüftet und die Probe für weitere 30 min im Wasser untergetaucht belassen. Die scheinbare Masse der untergetauchten Probe  $m_2$  wurde nun mittels Waagenaufbau zur Dichtebestimmung nach Archimedes unter Wasser gemessen, wobei auf an der Probe haftende Luftblasen geachtet wurde und diese entfernt wurden. Die scheinbare Masse der untergetauchten Probe  $m_2$  wurde drei Mal bestimmt und für die nachfolgende Berechnung der Mittelwert verwendet. Zuletzt wurde die Masse der flüssigkeitsgesättigten Probe  $m_3$  bestimmt. Dazu wurde die Probe aus dem Wasser entfernt, mit einem feuchten Tuch an der Oberfläche haftendes Wasser entfernt und an Luft gewogen. Außerdem wurde mittels Thermometer die Temperatur des bei der Immersion und Dichtemessung verwendeten Wassers ermittelt. Aus der Temperatur des Wassers wurde aus [45] die Dichte des Wassers  $\rho_L$  entnommen.

Aus den bestimmten Massen  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  können die Rohdichte  $\rho_b$ , die scheinbare Feststoffdichte  $\rho_s$  und die scheinbare Porosität  $\Pi_a$  berechnet werden. Die Rohdichte beschreibt das Verhältnis von Trockenmasse zu Rohvolumen. Das Rohvolumen ist die Summe der Volumina von Feststoff, offenen und geschlossenen Poren. Die scheinbare Feststoffdichte ergibt sich aus dem Verhältnis von Trockenmasse zu scheinbarem Feststoffvolumen. Das scheinbare Feststoffvolumen ist die Summe der Volumina von geschlossenen Poren und Feststoffvolumen. Die scheinbare Porosität gibt das Verhältnis des Volumens der offenen Porosität zu Rohvolumen an. [44]

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_L \quad (11)$$

$$\rho_s = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_L \quad (12)$$

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (13)$$

Weiters kann die Gesamtporosität  $\Phi$  aus der Rohdichte  $\rho_b$  und der theoretischen Dichte  $\rho_{th}$  berechnet werden. Die theoretische Dichte ergibt sich unter Berücksichtigung der Zusammensetzung von 96 wt% Aluminiumnitrid ( $\rho_{th} = 3,26 \text{ g/cm}^3$ ), 3 wt% Yttriumoxid ( $\rho_{th} = 5,01 \text{ g/cm}^3$ ) und 1 wt% Calciumoxid ( $\rho_{th} = 3,37 \text{ g/cm}^3$ ) zu  $3,2956 \text{ g/cm}^3$ .

$$\phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \quad (14)$$

#### 4.2.4.2 Quecksilberporosimetrie

Von ausgewählten Proben wurden Bestimmungen mittels Quecksilberporosimetrie durchgeführt. Dazu wurden von den Proben AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_5,

AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1, AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1 und AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 Stücke mit einem Gesamtporenvolumen von etwa 200 mm<sup>3</sup> bis 300 mm<sup>3</sup> abgeschnitten. Die Messungen erfolgten am Quecksilberporosimeter Thermo Scientific Pascal 140/440.

#### 4.2.5 Mikrostruktur

Die Mikrostrukturanalyse erfolgte sowohl durch Licht- als auch durch Elektronenmikroskopie.

Die porösen Aluminiumnitrid-Keramiken wurden mittels Trenngerät (Minitom, Struers) und Diamanttrennscheibe in vertikaler und horizontaler Richtung geschnitten. Nach Trocknung der Schnittflächen bei 110 °C im Trockenschrank wurden Strukturanalysen der Schnittflächen am optischen 3D-Digitalmikroskop (VHX-6000, Keyence) sowie am Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 200) durchgeführt. Von ausgewählten Proben wurden neben der Charakterisierung der Porenmorphologie mittels Sekundärelektronen EDX-Analysen durchgeführt.

Von ausgewählten Proben wurden die Schnittflächen eingebettet und anschließend keramographische Schriffe hergestellt. Dazu wurden die Proben in Epoxid-Harz (EpoFix Kit, Struers) durch Vakuumimprägnierung eingebettet. Mittels automatischem Schleif- und Poliergerät (Tegramin-30, Struers) wurden nun keramographische Schriffe hergestellt. Es erfolgten folgende Schleif- beziehungsweise Polierschritte: MD-Piano, Wasser, 2 min; MD-Largo, 9 µm Diamantpartikelsuspension, 12 min; MD-Largo, 3 µm Diamantpartikelsuspension, 15 min und MD-Largo, OP-S NonDry + 50 vol% Wasser, 30 min. Zwischen den einzelnen Schritten wurde sorgfältig mit Isopropanol im Ultraschall gereinigt. Die so hergestellten Schriffe wurden am Lichtmikroskop (Olympus GX 51), optischen 3D-Digitalmikroskop (VHX-6000, Keyence) sowie am Rasterelektronenmikroskop (FEI Quanta 200) analysiert. Die eingebetteten Proben wurden für die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop mit Gold beschichtet (Agar Sputter Coater). Von ausgewählten Proben wurden neben der Charakterisierung der Porenmorphologie mittels Sekundärelektronen EDX-Analysen durchgeführt.

#### 4.2.6 Phasenanalyse -XRD

Von jeweils einer gesinterten Probe mit Wasser beziehungsweise tert-Butanol als verwendetes Suspensionsmittel beim Gefrierguss wurde eine Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Es wurden Schnittflächen der Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_13 sowie AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 analysiert (Philips X'Pert MPD Pro).

#### 4.2.7 Permeabilität

Zur Bestimmung der Gaspermeabilität der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Keramiken wurden die Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_16 und AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_19 herangezogen. Es wurde diese

Probenserie zur weiteren Charakterisierung verwendet, da sie die höchste Reproduzierbarkeit die Herstellung betreffend (Schlickerstabilität, Rissbildung) aufwies und sie somit am vielversprechendsten für die Herstellung poröser Gerüstkörper für eine spätere Infiltration ist. Dazu wurden die gesinterten Proben zuerst oben und unten mittels Trenn-Schleifmaschine (Uniprec WOCO-50) und Diamant-Topfscheibe planparallel geschliffen. Nach Trocknung der Proben wurden mittels Schiebelehre die Höhe und der Durchmesser der zylindrischen Proben bestimmt. Auf die beiden Grundflächen der zylindrischen Probe wurde jeweils ein Kunststoffring (Durchmesser = 15,5 mm, Höhe = 4 mm, Breite = 3 mm) gelegt, um die Kanten vor Beschädigung während des Prüfablaufes zu schützen. Über die Probe wurde ein Stück eines Schrumpfschlauches (Schrumpfrate 2:1, 19 mm / 9,5 mm) gesteckt und durch Erhitzen mit dem Heißluftfön auf die Probe aufgeschrumpft. Auf beiden Seiten wurde eine Schlauchtülle, die zur Verbindung zum Festo-Schlauchsystem diente, gesteckt. Wieder wurde mittels Heißluftfön der Schrumpfschlauch auf die Schlauchtülle aufgeschrumpft. Diese Fixierung wurde durch zusätzliche Schlauchschellen unterstützt. Den Einbau der Probe im Permeabilitätsprüfstand mittels Schrumpfschlauch zeigt Abbildung 8. Der gesamte Aufbau des Permeabilitätsprüfstandes ist in Abbildung 9 zu sehen. Vor und nach der Probe wurden Drucksensoren (DP-102A-E-P, Panasonic) eingebaut, um den Überdruck vor sowie nach der Probe bestimmen zu können. Weiters war nach der Probe ein Sensor zur Bestimmung des Gasdurchflusses (PFM750-C6-E 5C1-16K, SMC) eingebaut. Vor Start der Prüfung wurde mittels Lecksuchflüssigkeit die Dichtheit des Systems überprüft und gegebenenfalls etwaige Leckagen behoben. Nun wurde ein Überdruck vor der Probe von 0,2 bar bis etwa 2 bar, abhängig von der verwendeten Probe, in Schritten von 100 mbar aufgebracht. Der Überdruck nach der Probe sowie der Durchfluss in L/min wurden für jeden Schritt notiert.

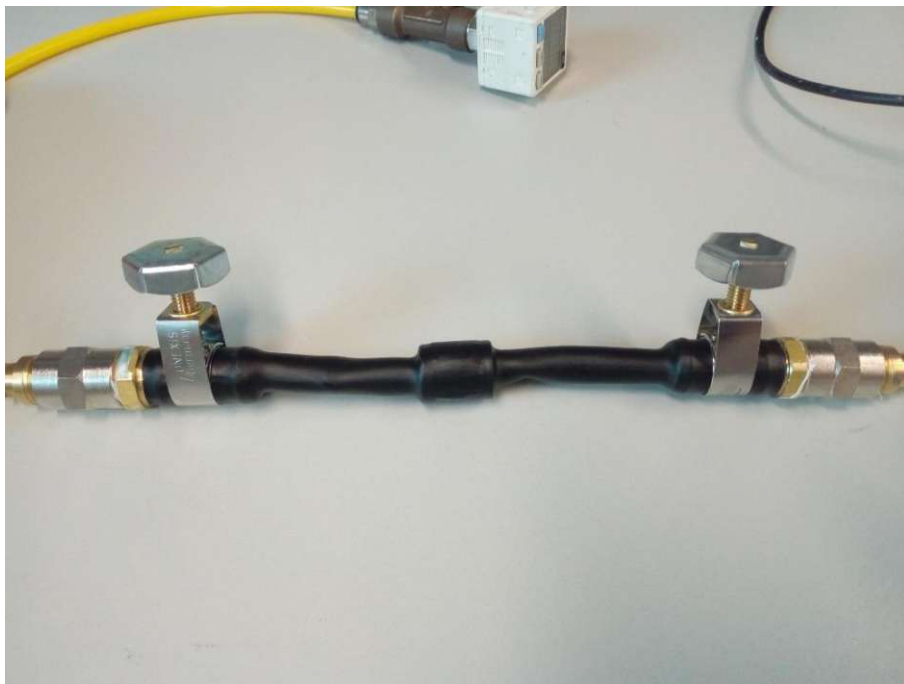
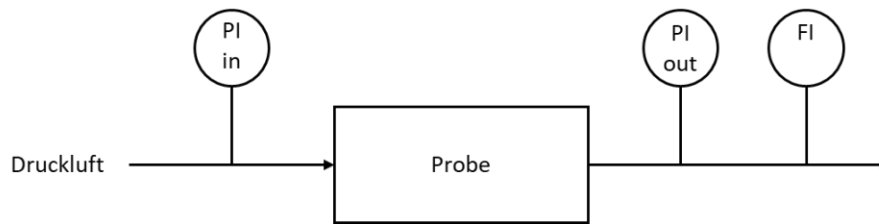


Abbildung 8: Platzierung der Probe im Permeabilitätsprüfstand mittels Schrumpfschlauch

a)



b)

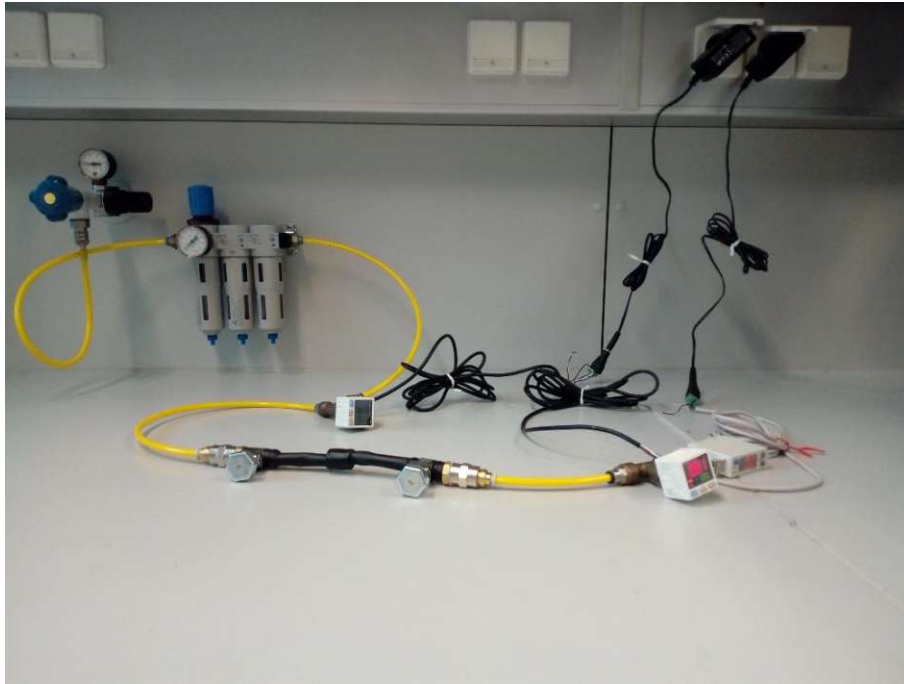


Abbildung 9: Permeabilitätsmessstand; a) Fließbild mit den beiden Drucksensoren und dem Durchflusssensor; b) Foto des gesamten Setups inklusive Druckluftarmatur, Druck- und Durchflusssensoren und Schrumpfschlauch

Permeabilität beschreibt die Eigenschaft wie durchlässig ein poröser Körper für ein Fluid ist. Dies kann durch Parameter, die sich aus dem Darcy-Gesetz (Formel (15)) und der Forchheimer-Gleichung (Formel (16)) ergeben, ausgedrückt werden. Dabei stehen  $-dP/dx$  für den Druckgradienten entlang der Flussrichtung,  $\eta$  für die Viskosität und  $\rho$  für die Dichte des Fluids und  $v_s$  für die Fluidgeschwindigkeit.  $k_1$  bezeichnet nun die Darcy-Permeabilität und  $k_2$  die Nicht-Darcy-Permeabilität. Es handelt sich jeweils um Konstanten, welche die Struktur des porösen Körpers beschreiben und unabhängig vom Fluid beziehungsweise den Strömungsverhältnissen sind. Die Einheit von  $k_1$  ist  $m^2$ ,  $k_2$  hat die Einheit  $m$ . [46]

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\eta}{k_1} \cdot v_s \quad (15)$$

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\eta}{k_1} \cdot v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (16)$$

Das Darcy-Gesetz berücksichtigt nur den viskosen Fluss durch das poröse Medium und zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Druckgradienten und der Fluidgeschwindigkeit. Die Forchheimer-Gleichung zeigt im Gegensatz dazu eine quadratische Abhängigkeit und berücksichtigt zusätzliche Effekte durch turbulente Strömung. Durch Integration von Gleichung (16) unter Berücksichtigung der Kompressibilität von Gasen sowie des Zusammenhanges  $v_s = Q/A$  mit der volumetrischen Flussrate  $Q$  und der Querschnittsfläche der Probe  $A$  erhält man Formel (17). [46]

$$\frac{p_i^2 - p_0^2}{2 \cdot p_0 \cdot l} = \frac{\eta}{k_1} \cdot \frac{Q}{A} + \frac{\rho}{k_2} \cdot \left(\frac{Q}{A}\right)^2 \quad (17)$$

Durch experimentelle Bestimmung des Absolutdruckes  $p_i$  vor der Probe, des Absolutdruckes  $p_0$  nach der Probe sowie der Flussrate  $Q$ , wie oben beschrieben, können so die beiden Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  ermittelt werden. Aufgrund der Kompressibilität von Luft wird die Flussrate  $Q$  noch wie folgt korrigiert.

$$Q_{korr} = \frac{Q}{p_i - \frac{p_i - p_0}{2}} \quad (18)$$

Die Probenlänge  $l$  und die Querschnittsfläche  $A$  der Probe sind bekannt, die Dichte  $\rho$  und die Viskosität  $\eta$  können unter Verwendung der Umgebungstemperatur und des Umgebungsdruckes berechnet werden. Die Umgebungstemperatur  $T$  wurde im Labor gemessen, der Umgebungsdruck  $P$  wurde auf der Website der ZAMG [47] recherchiert. Die Dichte der Luft  $\rho$  unter den Versuchsbedingungen kann aus dem idealen Gasgesetz (Formel (19)) berechnet werden.  $M$  steht für das Molekulargewicht der Luft (0,029 kg/mol),  $R$  für die ideale Gaskonstante (8,314 J/mol·K). [46]

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot (T + 273)} \quad (19)$$

Die Viskosität der Luft  $\eta$  unter den Versuchsbedingungen wird über Formel (20) erhalten (Sutherland-Gleichung).  $\eta_0$  beträgt für Luft  $1,73 \cdot 10^{-5}$  Pa·s, die Sutherland-Konstante  $C_n$  125. [46]

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(\frac{T + 273}{273}\right)^{1,5} \cdot \left(\frac{273 + C_n}{T + 273 + C_n}\right) \quad (20)$$

Nun wird eine quadratische Regression nach dem Model  $y = ax + bx^2$  mit  $y = (p_i^2 - p_0^2)/(2 \cdot p_0 \cdot l)$  und  $x = Q/A$  durchgeführt. Daraus werden die Konstanten  $a$  und  $b$  erhalten, womit schlussendlich die Permeabilitätskonstanten  $k_1 = \eta/a$  und  $k_2 = \rho/b$  erhalten werden. [46]



## 4.2.8 Druckfestigkeit

Von den Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_16, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_18 und AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_19 wurde die Druckfestigkeit bestimmt. Dazu mussten die zylindrischen Proben eine Planparallelität der oberen und unteren Grundfläche aufweisen. Diese wurde durch Präparation mittels Trenn-Schleifmaschine (Uniprec WOCO-50) und Diamant-Topfscheibe hergestellt, wie bereits in 4.2.7 Permeabilität beschrieben. Zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurden die Proben nach erfolgter Permeabilitätsprüfung herangezogen. Letzte Abweichungen der Planparallelität wurden durch händisches Schleifen mit SiC-Schleifpapier korrigiert. Nach Trocknung der Proben wurden mittels Schiebelehre die Höhe und der Durchmesser der zylindrischen Proben bestimmt. Nun konnte die Messung mit der Universalprüfmaschine Zwick 1474 durchgeführt werden. Ober- und unterhalb der Proben wurde ein glasfaserverstärktes Teflonband gegeben, um letzte Unebenheiten auszugleichen. Anschließend wurde eine Vorkraft von 5 bis 10 N aufgebracht und dann die Prüfung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min gestartet. Die Datenaufzeichnung wurde jedenfalls bis zu einer Stauchung von 10 % der ursprünglichen Probenhöhe durchgeführt.

Die Druckfestigkeit  $\sigma$ , also die maximal erreichte Spannung, ergibt sich aus der maximal erreichten Kraft  $F_m$  auf die Querschnittsfläche  $A$  der Probe bezogen. Die Querschnittsfläche kann über den Durchmesser  $d$  der Probe berechnet werden.

$$\sigma = \frac{F_m}{\frac{d^2}{4} \cdot \pi} \quad (21)$$

## 4.2.9 Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der porösen Aluminiumnitrid-Körper mussten aufgrund messtechnischer Erfordernisse größere Proben hergestellt werden. Es wurden dazu größere Plexiglasformen ( $d = 4$  cm,  $h = 3$  cm) für den Gefrierguss verwendet. Um die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Richtung, das heißt parallel beziehungsweise normal zur Gefrierrichtung und damit zu den lamellaren Strukturen, bestimmen zu können, wurden aus den hergestellten zylindrischen Proben nach dem Sintern Würfel präpariert. Dies geschah mit der Trenn-Schleifmaschine (Uniprec WOCO-50). Die eigentliche Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde extern am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg durchgeführt. Es wurde die „Transient Plane Source“-Methode (Hotdisk 2500S, Hot Disk SE) verwendet. Dabei wurde ein Sensor (Sensor 5465,  $r = 3,189$  mm), welcher sowohl die Wärmequelle als auch den Temperaturfühler darstellte, zwischen zwei identen Probenstücken platziert. Die Messzeit pro Messung betrug 1 s und die Heizleistung 300 mW. Es wurden jeweils 5 Messungen bei den 4 möglichen Kombinationen der beiden Seiten der Probe durchgeführt. Bei der Auswertung (Software Hotdisk Thermal

Analyser 7.5, Hot Disk SE) werden durch ein Fitverfahren die Wärmeleitfähigkeit, die Temperaturleitfähigkeit und die volumetrische Wärmekapazität ermittelt, wobei die volumetrische Wärmekapazität mit  $1 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$  fixiert wurde.

## 4.3 Untersuchung des Benetzungs- und Infiltrationsverhaltens

### 4.3.1 Kontaktwinkelmessungen

Es wurden Kontaktwinkelmessungen von diversen Metalllegierungen auf Substraten aus Aluminiumnitrid sowie Siliciumcarbid durchgeführt. Es wurden Aluminium-, Zinn-, Indium- und Bismutlegierungen (siehe Tabelle 16 - Tabelle 18) untersucht. Die eingesetzten Keramiksubstrate aus Aluminiumnitrid und Siliciumcarbid wurden einerseits durch kaltisostatisches Pressen im Haus im Rahmen von anderen wissenschaftlichen Arbeiten hergestellt („CIP“), andererseits wurde kommerziell erhältliches Aluminiumnitrid als Substrat verwendet („komm“). Zusätzlich wurden Aluminiumnitrid-Substrate nach vorangegangener stromloser Vernickelung untersucht (siehe 4.3.2 Ni-Beschichtung der AlN-Substrate). Die keramischen Substrate wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (FEI Quanta 200) charakterisiert.

Erste Messungen wurden mit dem in Abbildung 10 und Abbildung 11 dargestellten horizontalen Kontaktwinkelmessstand mit der „sessile drop“-Methode durchgeführt. Der Messstand bestand aus einem 50 cm langen Quarzglasrohr mit einem Außendurchmesser von 23 mm. Darin verankert war ein Quarzglasprobenrohr mit einer Länge von 30 cm und einem Außendurchmesser von 10 mm, in dem ein Typ-K-Thermoelement integriert war. Die Spitze des Probenrohres sowie des Thermoelementes kam in einem widerstandsbeheizten Ofenrohr zu liegen. Ein Gaseinlass und Gasauslass waren zur Einstellung einer gewünschten Atmosphäre vorhanden. Zur Auswertung und Dokumentation der Experimente war eine Digitalkamera sowie zur Erhöhung des Bildkontrastes ein LED-Ringlicht vorhanden.

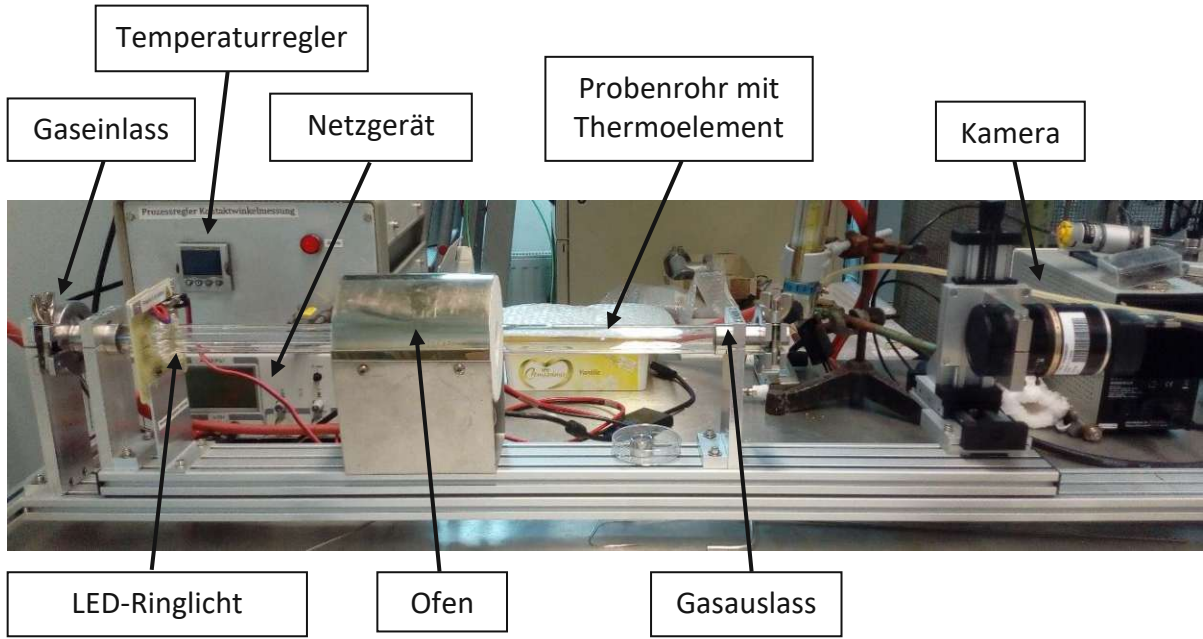


Abbildung 10: horizontaler Kontaktwinkelmessstand – „sessile drop“-Methode

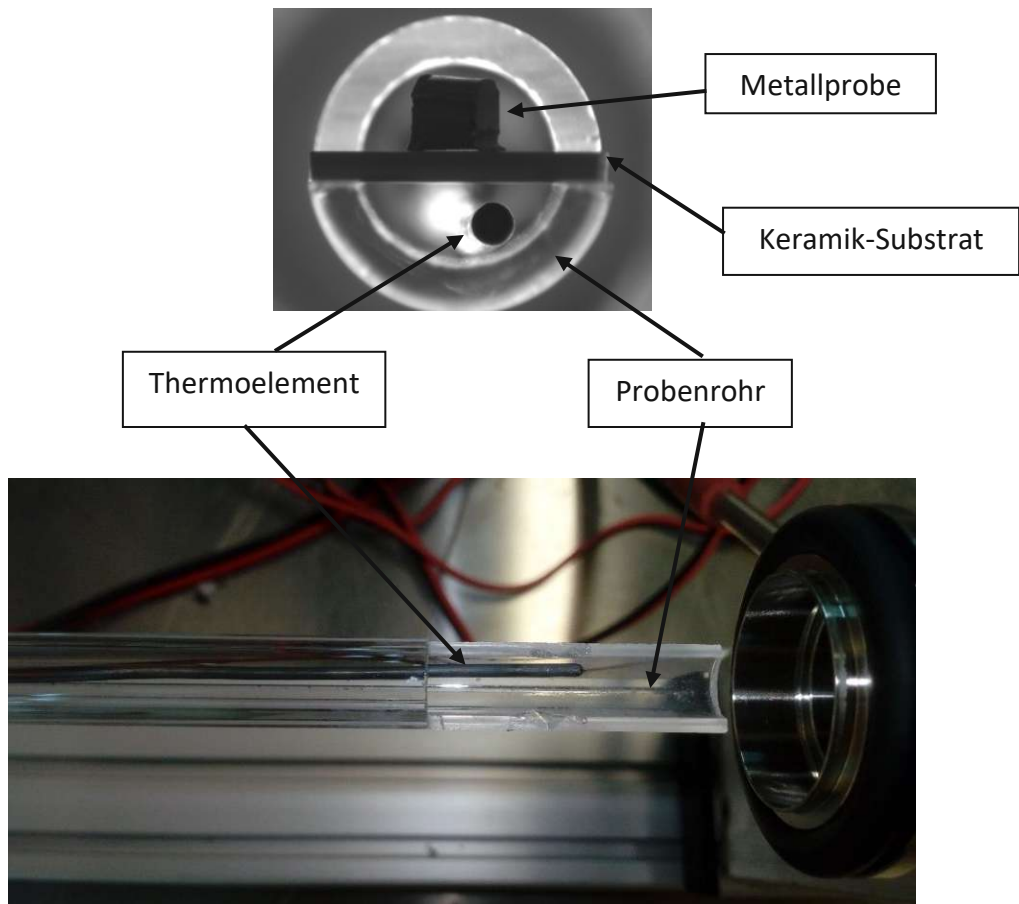


Abbildung 11: horizontaler Kontaktwinkelmessstand – „sessile drop“-Methode; Vergrößerung Ausschnitt Probenrohr und Thermoelement

Im Rahmen einer Messung wurde ein etwa 10 - 20 mm<sup>3</sup> großes, würfelförmiges Metallstück auf das etwa 1 cm<sup>2</sup> große Keramiksubstrat gelegt. Dieses wurde über der Spitze des Thermoelements im Probenrohr platziert. Zuvor wurden sowohl die Metallprobe als auch das Substrat mit Isopropanol gereinigt. Anschließend wurde unter einem Argon-Gasstrom von 30 L/h mit einer Rate von 25 K/min aufgeheizt. Bei der Schmelztemperatur der untersuchten Legierung und bei bestimmten höheren Temperaturen, in Abhängigkeit von der untersuchten Legierung, wurde eine Haltephase im Temperaturprofil eingelegt und mit der Kamera ein Foto aufgenommen.

Für eine reproduzierbare Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die Auswertung der gemachten Kameraaufnahmen mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ durchgeführt. Die Auswertung erfolgte analog zu [48] mit dem Plug-In „Contact Angle“ [49]. Ein beispielhaftes Foto eines Metallschmelze-Tropfens auf dem Keramiksubstrat samt Linien zur Auswertung zeigt Abbildung 12.

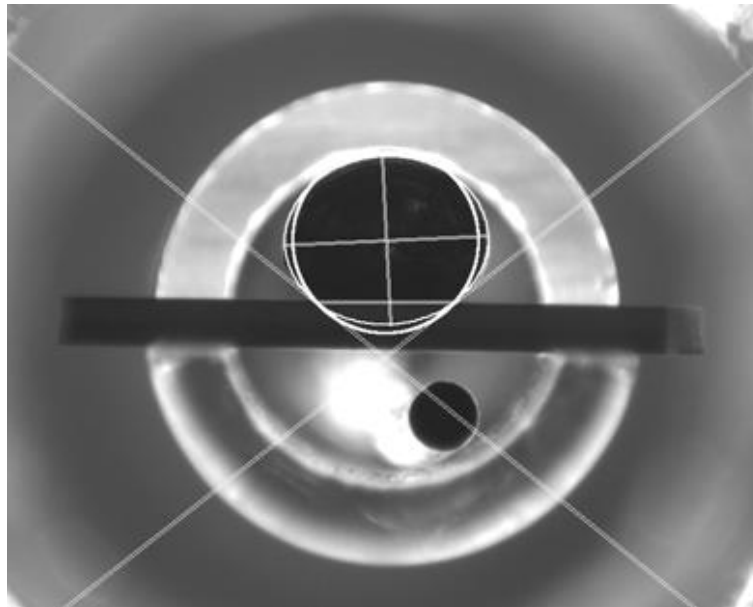


Abbildung 12: Bestimmung des Kontaktwinkels mit dem Plug-In „Contact Angle“ in ImageJ

Bei der Messung einiger Metalllegierungen zeigte sich jedoch das Problem, dass es trotz deutlicher Überschreitung der Schmelztemperatur der Legierung zu keiner Bildung eines Schmelzetropfens kam. Eine stabile Oxidschicht an der Oberfläche der Metallstücke verhinderte die Bildung eines perfekten Tropfens. Dies ist in Abbildung 13 b) und c) zu erkennen. Dadurch kann nicht der Kontaktwinkel zwischen der Metalllegierung und dem keramischen Substrat gemessen werden beziehungsweise kann keine reproduzierbare Auswertung durchgeführt werden.

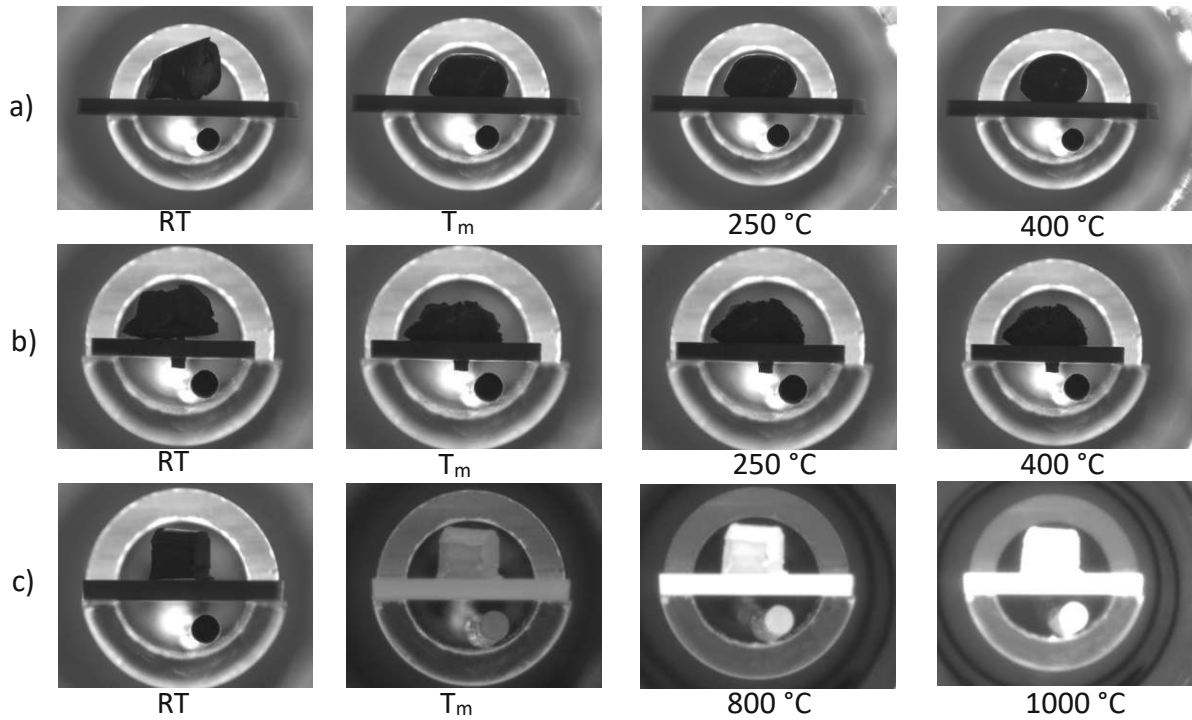


Abbildung 13: Problem der Ausbildung einer stabilen Oxidschicht. a) 96,5Sn0,5Cu3Ag; b) 70Sn30In; c) Al

Aus diesem Grund wurde für jene Metalllegierungen, die zur Oxidschichtbildung neigten, die „dispensed drop“-Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels angewendet. In einem vertikalen Aufbau befand sich eine 15 cm lange Quarzglaskapillare mit einem Außendurchmesser von 6 mm, einem Innendurchmesser von 4 mm und einem runden Loch an der Spitze der Kapillare mit einem Durchmesser von 1 mm in einem Ofen. In einer Bohrung im Ofen steckte ein Typ-K-Thermoelement zur Temperaturregelung. An die Glaskapillare war ein Festo-Schlauchsystem zur Einbringung von Gaspulsen angebracht. Eine schematische Darstellung des vertikalen Kontaktwinkelmessstandes zeigt Abbildung 14. Zur Messung wurden mehrere kleine Metallstücke mit einem Gesamtvolumen von etwa 10 – 20 mm<sup>3</sup> in die Glaskapillare gegeben. Der Ofen wurde auf eine Temperatur von 400 °C aufgeheizt. Anschließend wurde über ein Magnetventil ein 5 s Argon-Gaspuls aufgebracht. Durch das enge Loch an der Spitze der Kapillare wurde eine allfällig vorhandene Oxidschicht abgeschert und ein Metallschmelzetropfen ist auf das 11 mm unterhalb der Kapillare auf einer Heizplatte platziertes Keramik-Substrat gefallen. Die Substrattemperatur betrug etwa 280 °C. Aus Fotoaufnahmen wurde wie oben beschrieben mittels Plug-In in ImageJ der Kontaktwinkel nach einer Haltezeit von 15 min bestimmt.

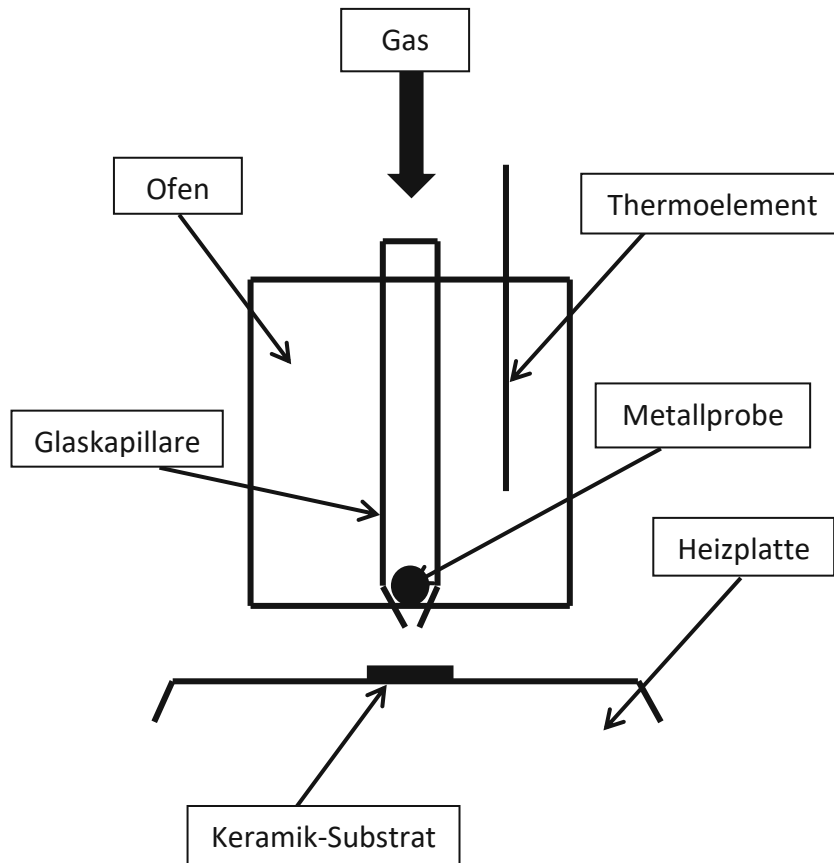


Abbildung 14: vertikaler Kontaktwinkelmessstand – „dispensed drop“-Methode

Für die Aluminiumlegierungen musste wegen des deutlich höheren Schmelzpunktes ein anderer Aufbau gewählt werden, um das Problem der stabilen Oxidschicht zu umgehen. Hier wurde der bereits beschriebene horizontale Aufbau etwas abgeändert. Auch bei diesem Aufbau ist das Prinzip das Abscheren der Oxidschicht beim Durchtritt der Metallschmelze durch die enge Öffnung der Quarzglas Kapillare. Die Quarzglas Kapillare hatte eine Länge von etwa 40 cm, einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 4 mm und das Loch an der Spitze einen Durchmesser von 1 mm. In der Glaskapillare befand sich nun eine Gewindestange mit einem T-Stück am Ende. Dieses T-Stück hatte an einem Anschluss ein Teflengewinde eingearbeitet, um die Gewindestange gasdicht vordrehen zu können. Am zweiten Anschluss wurde mittels Teflonhülse die Glaskapillare dicht angebracht. Am dritten Anschluss wurde dasselbe Festo-Schlauchsystem wie im vertikalen Aufbau angeschlossen, um zusätzliche Gas-Pulse aufbringen zu können. Die Gewindestange samt T-Stück ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Spitze der Glaskapillare befand sich in der Mitte des widerstandsbeheizten Ofenrohres. Das Keramik-Substrat wurde etwa 1 cm unterhalb der Öffnung der Kapillare im Probenrohr platziert. Ein Typ-K-Thermoelement wurde nun durch eine Bohrung im Ofen direkt an das Probenrohr außen geführt. Die dadurch bestimmte Temperatur ist etwa 20 °C niedriger als die Temperatur der Probe im Inneren des Probenrohres. Ein Gaseinlass und Gasauslass

sorgten wieder für eine entsprechende Atmosphäre. Ein Schema dieses Aufbaus ist in Abbildung 15 zu sehen.

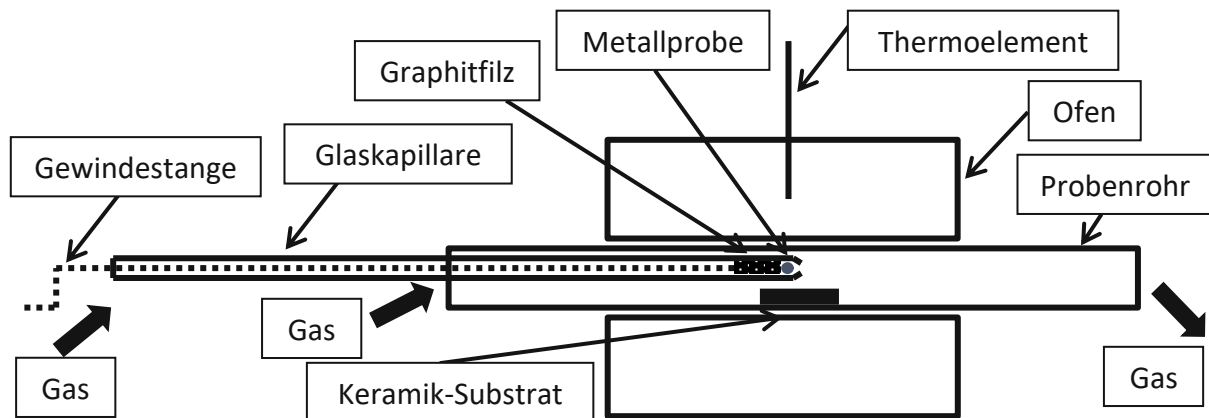


Abbildung 15: horizontaler Kontaktwinkelmessstand – „dispensed drop“-Methode



Abbildung 16: Gewindestange mit T-Stück

Zur Messung wurden in die Kapillare mehrere Metallstücke mit einem Gesamtvolumen von 10 -20 mm<sup>3</sup> gegeben. Zwischen Gewindestange und Metalllegierung wurde ein Graphitfilz platziert, um eine gleichmäßige Kraftaufbringung zu ermöglichen sowie den direkten Kontakt zwischen Metalllegierung und Gewindestange zu unterbinden. Unter einem Argon-Gasstrom von 30 L/h wurde mit einer Rate von 25 K/min aufgeheizt. Bei Erreichen der entsprechenden Temperatur wurde durch Drehen der Gewindestange ein Schmelzetropfen aus der Quarzglaskapillare herausextrudiert. Dies ist beispielhaft in Abbildung 17 erkennbar. Nach Herabfallen des Tropfens auf das Substrat konnte in gewohnter Weise der Kontaktwinkel bestimmt werden. Falls sich der Tropfen nach Extrusion nicht von der Kapillare löste, wurde durch einen zusätzlichen Argon-Gaspuls über das T-Stück oder durch sanftes Klopfen an die Glaskapillare der Tropfen zu Fall gebracht.

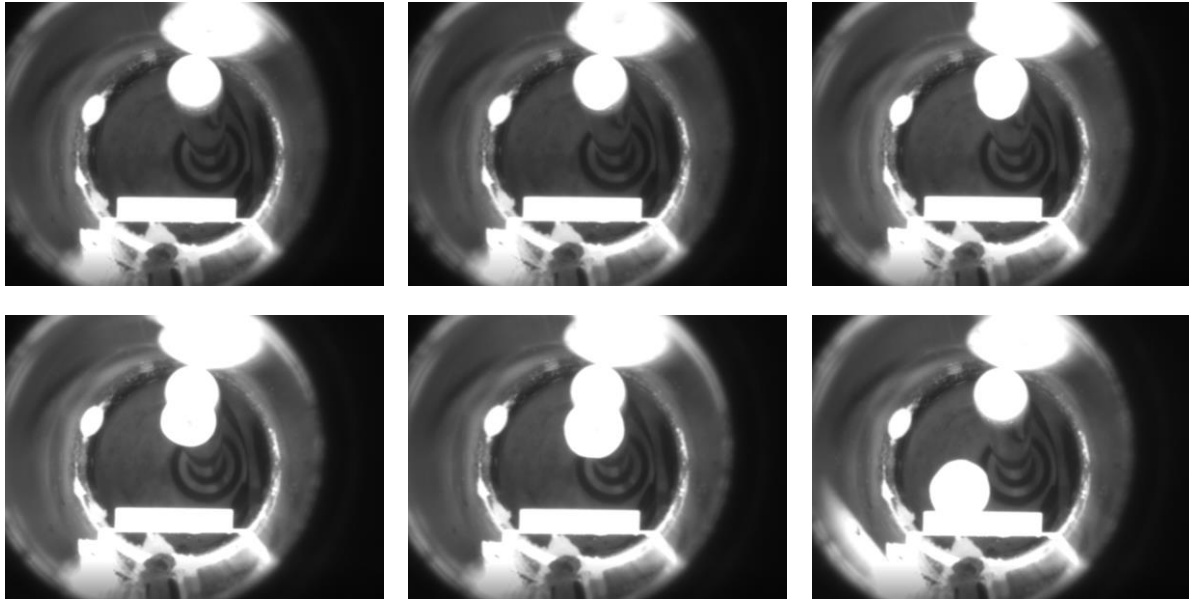


Abbildung 17: horizontaler Kontaktwinkelmessstand – „dispensed drop“-Methode: Abscheren einer stabilen Oxidschicht durch Herausextrudieren mittels Gewindestange durch eine enge Öffnung einer Quarzglaskapillare (Al<sub>12</sub>,6Si auf AlN-komm)

### 4.3.2 Ni-Beschichtung der AlN-Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine allfällige Veränderung des Benetzungsverhaltens der Aluminiumnitrid-Substrate nach vorangegangener Beschichtung untersucht. Es wurde eine stromlose Vernickelung durchgeführt. Dazu wurden die keramischen Substrate zuerst jeweils 10 min in Cyclohexan sowie in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und getrocknet. Anschließend erfolgte eine Aktivierung mit Palladium durch 10 min Tauchen in eine Palladiumaktivatorlösung (Palladiumaktivator, Tifoo). Nach Abspülen des Substrates mit Wasser wurde dieses in das zuvor hergestellte und auf 88 °C aufgeheizte Nickelbad gegeben. Dieses bestand aus 22,5 mL deionisiertem Wasser, 4,5 mL Ansatzlösung (NICKLESS mid phos Ansatzlösung, IWG) und 3 mL Nickellösung (NICKLESS mid phos Nickellösung 61 g/L, IWG). Unter magnetischer Rührung wurde bei 88 °C so lange erhitzt, bis eine optisch homogene, glänzende Schicht vorhanden war.

### 4.3.3 Infiltration der porösen AlN-Körper mit Laurinsäure

#### 4.3.3.1 Durchführung der Infiltration

Gesinterte, poröse Aluminiumnitrid-Körper wurden mit dem Phasenwechselmaterial Laurinsäure infiltriert. Dazu wurde mittels Trenngerät (Minitom, Struers) und Diamanttrennscheibe die oberste Schicht (etwa 1-2 mm) von der zylindrischen gesinterten Probe abgeschnitten. Die getrocknete Probe wurde auf der Heizplatte auf etwa 80 °C aufgeheizt. Anschließend wurde schmelzflüssige Laurinsäure (99 %, z.S., Merck) mit einer



Pipette so lange auf die Probe getropft, bis keine weitere Flüssigkeit mehr von der porösen Probe aufgesaugt werden konnte.

Zur Erhöhung der Infiltrationsmenge wurde die Infiltration mittels Druckgradient unterstützt. Die poröse Aluminiumnitrid-Probe wurde mit festen Laurinsäure-Nadeln überschichtet und in einem Vakuumtrockenschrank platziert. Der Druck wurde auf etwa 100 mbar verringert, wodurch Luft aus den Poren gesaugt wurde. Es wurde über den Schmelzpunkt (44 °C) der Laurinsäure erwärmt, bis die flüssige Laurinsäure über der porösen Keramik stand. Anschließend wurde durch Belüftung des Vakuumtrockenschrankes ein Druckgradient aufgebaut, wodurch die flüssige Laurinsäure in die Poren hineingedrückt wurde, was an einem Absinken des Flüssigkeitsstandes beobachtbar war. Nach Abkühlung wurde an der Oberfläche der Probe haftende, feste Laurinsäure entfernt.

#### 4.3.3.2 Bestimmung des Füllgehaltes und der Langzeitstabilität

Es wurde vor Durchführung der Infiltration die Masse des porösen Aluminiumnitrid-Körpers  $m_{AIN}$  sowie nach Infiltration die Masse des Verbundes  $m_{AIN+PCM}$  mittels Analysenwaage bestimmt. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Masse des infiltrierten Phasenwechselmaterials  $m_{PCM}$ . Daraus kann die massenbezogene Beladung  $X_m$  berechnet werden.

$$X_m = \frac{m_{PCM}}{m_{PCM} + m_{AIN}} \cdot 100 \quad (22)$$

Aus der bestimmten Rohdichte  $\rho_b$  wird das Rohvolumen  $V_b$  berechnet und aus der Masse des infiltrierten Phasenwechselmaterials  $m_{PCM}$  sowie der Dichte von Laurinsäure (0,88 g/cm<sup>3</sup> [50]) das Volumen der Laurinsäure  $V_{PCM}$ . Daraus kann die volumenbezogene Beladung  $X_V$  berechnet werden.

$$X_V = \frac{V_{PCM}}{V_{PCM} + V_b} \cdot 100 \quad (23)$$

Weiters kann das Volumen der offenen Porosität  $V_o$  der verwendeten Aluminiumnitrid-Körper aus der scheinbaren Porosität  $\Pi_a$  ermittelt werden.

$$V_o = \frac{m_{AIN}}{\rho_b} \cdot \frac{\Pi_a}{100} \quad (24)$$

Nun wird der bei der Infiltration gefüllte Anteil der offenen Porosität bestimmt.

$$v_o = \frac{V_{PCM}}{V_o} \cdot 100 \quad (25)$$

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurde eine mittels Druckgradient infiltrierte Probe (AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_7) mehrmals über den Schmelzpunkt der Laurinsäure erwärmt und

wieder unterhalb diesen abgekühlt. Es wurde innerhalb von 10 min von 35 °C auf 60 °C erwärmt und 10 min bei 60 °C gehalten. Anschließend wurde wieder auf 35 °C abgekühlt, bis ein neuer solcher Zyklus gestartet wurde. In regelmäßigen Abständen wurde während dieses Zyklusversuches die Masse der Probe bestimmt sowie eine äußere Veränderung durch Aufnahmen von Fotos dokumentiert.

#### 4.3.3.3 Charakterisierung des Phasenwechsels – DSC

Die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie der mit Laurinsäure infiltrierten Körper wurden mit der Methode der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Dazu wurden mittels Trenngerät (Minitom, Struers) und Diamanttrennscheibe kleinste Stücke einer mit Laurinsäure infiltrierten Probe (AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_5) heruntergeschnitten. Dabei wurde bei der Präparation auf die Wasserkühlung verzichtet, um ein Ausschwemmen des infiltrierten Phasenwechselmaterials zu verhindern. Diese Probenstücke wurden für die Messungen mit der Bezeichnung „Feststoff“ verwendet. Weiters wurden solche Stücke mit Reibschale und Pistill zu einem Pulver verarbeitet und für eine Messung mit der Bezeichnung „Pulver“ verwendet. Die eigentliche Messung (High Pressure STA HP/1, Linseis) wurde am Institut für Angewandte Synthesechemie durchgeführt. Nach Kalibration wurde die entsprechende Menge (Tabelle 21) der Probe in Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und mit einer Rate von 2 K/min von 25 °C beziehungsweise 30 °C auf 70 °C aufgeheizt. Die Messung erfolgte unter einem Stickstoff-Fluss von 200 mL/min.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Herstellung poröser AlN-Keramiken

#### 5.1.1 Hydrolysestabilität

Die Ergebnisse der Untersuchung der Hydrolysestabilität sind in Abbildung 18 graphisch dargestellt. Bei dem mit Aluminiumdihydrogenphosphat behandelten Aluminiumnitrid-Pulver ist innerhalb der ersten zehn Stunden keine Veränderung des pH-Werts zu erkennen. Dieser blieb konstant bei pH 6. Im weiteren Verlauf ist ein Anstieg um etwa 1,5 Einheiten auf pH 7,4 bis zur Stunde 80 nach Versuchsbeginn zu erkennen. Im Gegensatz dazu stieg der pH-Wert bei Suspension in Wasser beim ungeschützten Aluminiumnitrid-Pulver bereits innerhalb der ersten Stunde um fast drei Einheiten von pH 6 auf pH 8,8. In weiterer Folge stieg der pH-Wert im Beobachtungszeitraum des Versuches bis auf pH 10,1.

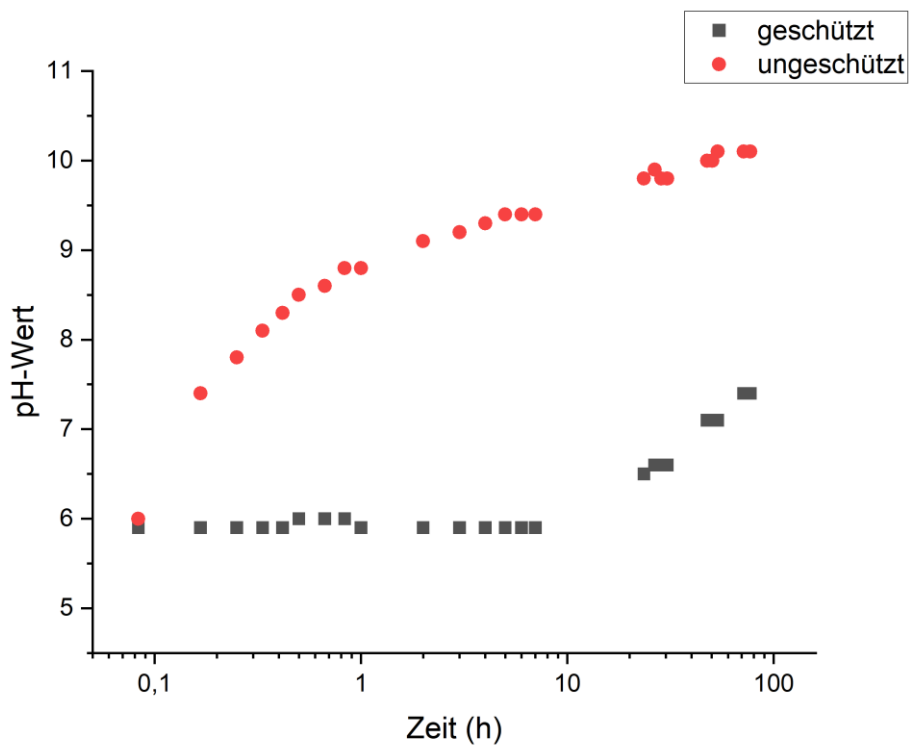


Abbildung 18: zeitlicher Verlauf des pH-Wertes einer Suspension von Aluminiumnitrid-Pulver in Wasser; rot: mit Aluminiumdihydrogenphosphat behandeltes Pulver; schwarz: unbehandeltes Pulver

#### 5.1.2 Schlickerstabilität und Parameter Gefrierguss

Die Ergebnisse der Absetzversuche und damit die Schlickerstabilität sind in Abbildung 19 als zeitlicher Verlauf der Absetzung dargestellt. Tabelle 7 listet die Werte für die Absetzung nach 10 min sowie 20 min auf. Diese Zeiten sind entscheidend, da die Herstellung der etwa 20 mm hohen Proben mittels Gefrierguss etwa diese Zeiten dauerte.

Tabelle 7: Absetzung der hergestellten Schlicker nach den für den Gefrierguss relevanten Zeiten

Schlicker	Absetzung nach 10 min (%)	Absetzung nach 20 min (%)
H2O_20v%	4,8	6,0
H2O_30v%	2,4	3,4
TBA_10v%	0,7	0,8
TBA_15v%	0,6	0,9
TBA_20v%	0,6	0,6 <sup>a</sup>
TBA70/H2O30_20v%	2,1	2,1

<sup>a</sup> Absetzung nach 30 min

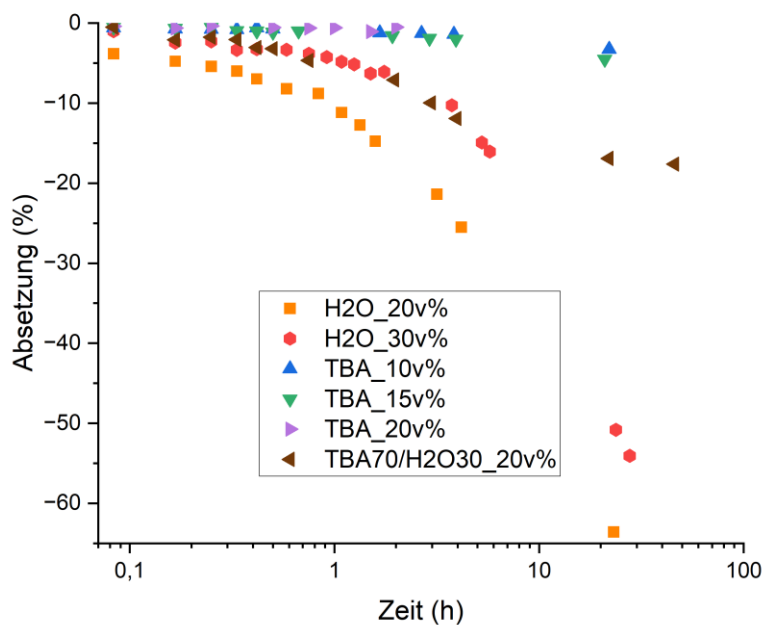


Abbildung 19: Ergebnisse der Absetzversuche der für den Gefrierguss verwendeten Schlicker

Die aus den während des Gefriergusses regelmäßig erstellten Fotos ermittelte Gefrierfrontgeschwindigkeit zeigt Abbildung 20. Es ist die Gefrierfrontgeschwindigkeit für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben dargestellt, wobei die farbliche Darstellung das verwendete Suspensionsmittel kennzeichnet. Jene Proben, welche als Suspensionsmittel das Gemisch aus 70 wt% tert-Butanol und 30 wt% Wasser enthielten, wiesen mit etwa 1 mm/min die geringste Gefrierfrontgeschwindigkeit auf. Die Proben mit tert-Butanol (etwa 1,5 mm/min) als Suspensionsmittel hatten weiters eine geringere Gefrierfrontgeschwindigkeit als jene mit Wasser (etwa 2,0 mm/min) als Suspensionsmittel. Die in Abbildung 20 dargestellte Kühlrate wurde nach dem Gefrierprozess aus der aufgezeichneten Temperatur über die Zeit errechnet. Es wurde die zeitliche Änderung der Temperatur vom Beginn der Erstarrung bis zum Ende des Gefrierprozesses zur Berechnung herangezogen. Man erkennt, dass die tatsächlich erreichte Kühlrate von der für das Experiment gewählten (5 K/min) abwich.

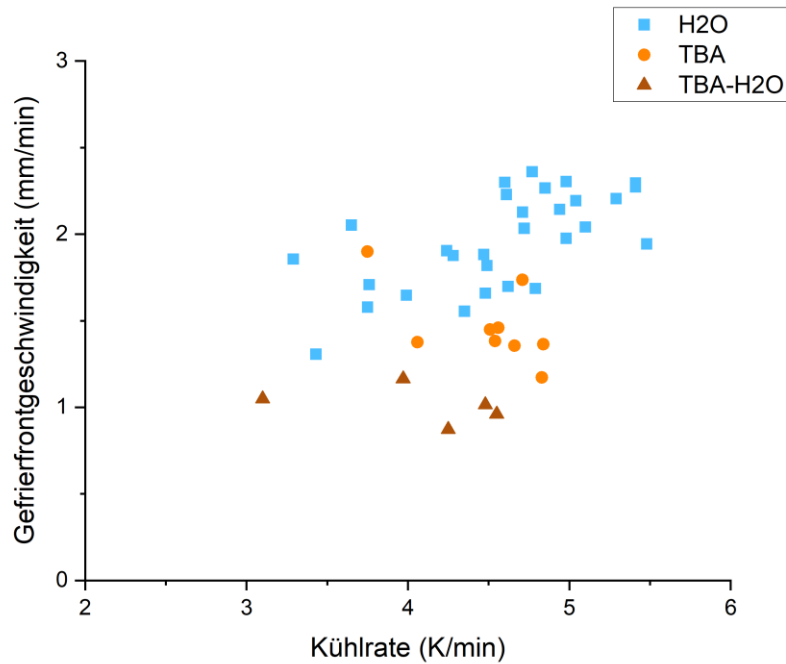


Abbildung 20: Gefrierfrontgeschwindigkeit während des Gefriergusses in Abhängigkeit der tatsächlichen Kühlrate sowie des verwendeten Suspensionsmittels

### 5.1.3 Lineare Schwindung und Masseverlust

Die Ergebnisse der Bestimmung von linearer Schwindung (Formel (9)) und Masseverlust (Formel (10)) sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die ermittelten Werte beziehen sich auf die Schwindung und den Masseverlust während der Prozesse Entbindern und Sintern.

Tabelle 8: Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) und relative Standardabweichungen (RSD) von linearer Schwindung und Masseverlust der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Keramiken

Probe	Anzahl der Proben	lineare Schwindung Höhe (%)			lineare Schwindung Durchmesser (%)			Masseverlust (%)		
		M	SD	RSD (%)	M	SD	RSD (%)	M	SD	RSD (%)
AIN_g_H2O_20v%_5K	8	12,4	3,5	28,0	9,5	3,2	34,2	6,5	2,0	30,3
AIN_g_H2O_30v%_5K	19	11,2	1,8	16,2	11,9	3,1	26,0	5,4	0,5	9,4
AIN_g_H2O_30v%_5K_gr	2	11,3	1,0	9,2	11,4	1,1	9,2	6,3	0,7	11,5
AIN_u_TBA_15v%_5K	2	12,4	1,4	11,3	12,2	0,1	1,2	4,6	0,4	8,3
AIN_u_TBA_20v%_5K	6	16,1	1,6	10,0	15,2	2,2	14,4	5,3	0,5	10,3
AIN_g_TBA70-H2O30_20v%_5K	2	22,4	0,9	3,9	27,5	1,6	5,9	7,4	0,2	3,0

## 5.1.4 Dichte und Porosität

### 5.1.4.1 Immersionsverfahren

In der Tabelle 9 sind die mittels Immersionsverfahren bestimmten Dichte- und Porositätskennwerten der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Keramiken angeführt. Es sind jeweils Mittelwert, Standardabweichung und relative Standardabweichung von der Rohdichte (Formel (11)), scheinbaren Feststoffdichte (Formel (12)), scheinbaren Porosität (Formel (13)) und Gesamtporosität (Formel (14)) angegeben.

*Tabelle 9: Mittelwerte (M), Standardabweichungen (SD) und relative Standardabweichungen (RSD) von den mittels Immersionsverfahren ermittelten Werte für Rohdichte, scheinbare Feststoffdichte, scheinbare Porosität und Gesamtporosität der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Keramiken*

Probe	Anzahl der Proben	Rohdichte $\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )			Scheinbare Feststoffdichte $\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )			Scheinbare Porosität $\Pi_a$ (%)			Gesamtporosität $\Phi$ (-)		
		M	SD	RSD (%)	M	SD	RSD (%)	M	SD	RSD (%)	M	SD	RSD (%)
AIN_g_H2O_20v%_5K	8	1,180	0,309	26,2	3,183	0,099	3,1	63,0	9,1	14,5	0,64	0,094	14,6
AIN_g_H2O_30v%_5K	19	1,545	0,151	9,8	3,227	0,033	1,0	52,2	4,4	8,4	0,53	0,046	8,6
AIN_g_H2O_30v%_5K_gr	2	1,467	0,183	12,5	3,275	0,003	0,1	55,2	5,6	10,1	0,55	0,056	10,0
AIN_u_TBA_15v%_5K	2	1,255	0,091	7,3	3,259	0,013	0,4	61,5	3,0	4,8	0,62	0,028	4,5
AIN_u_TBA_20v%_5K	6	1,525	0,093	6,1	3,232	0,009	0,3	52,8	2,8	5,3	0,54	0,028	5,2
AIN_g_TBA70-H2O30_20v%_5K	2	2,206	0,050	2,2	3,289	0,002	0,1	32,9	1,5	4,5	0,33	0,015	4,5

### 5.1.4.2 Quecksilberporosimetrie

Von den Proben AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_5, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1, AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1 und AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 wurden Quecksilberporosimetriemessungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der Messungen mittels Quecksilberporosimetrie

Probe	AIN_g_H2O_20v%_5K_5	AIN_g_H2O_30v%_5K_1	AIN_u_TBA_15v%_5K_1	AIN_u_TBA_20v%_5K_4
Rohdichte $\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,274	1,402	0,985	1,485
Scheinbare Feststoffdichte $\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,916	3,450	3,312	3,282
Porosität über theoretische Dichte <sup>a</sup> (%)	60,9	57,0	69,8	54,4
Porosität über Hg-Intrusion (%)	56,3	59,4	70,3	54,8
Porendurchmesser – Mittelwert ( $\mu\text{m}$ )	0,5	2,8	2,6	2,8
Porendurchmesser – Median ( $\mu\text{m}$ )	8,5	15,4	26,8	17,0
Porendurchmesser – Modus ( $\mu\text{m}$ )	9,6	16,8	22,8 33,8 2,9	23,8 3,6

<sup>b</sup> als theoretische Dichte wurde für Aluminiumnitrid 3,26 g/cm<sup>3</sup> angenommen

Die gemessenen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 21 bis Abbildung 24 dargestellt.

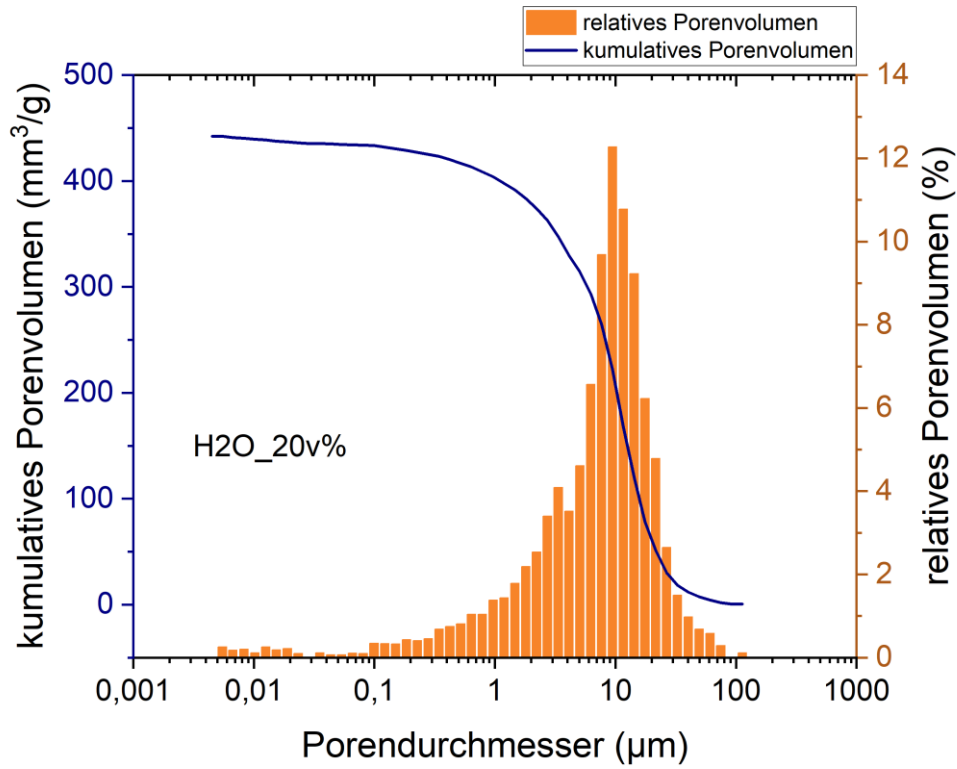


Abbildung 21: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung der Probe AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_5

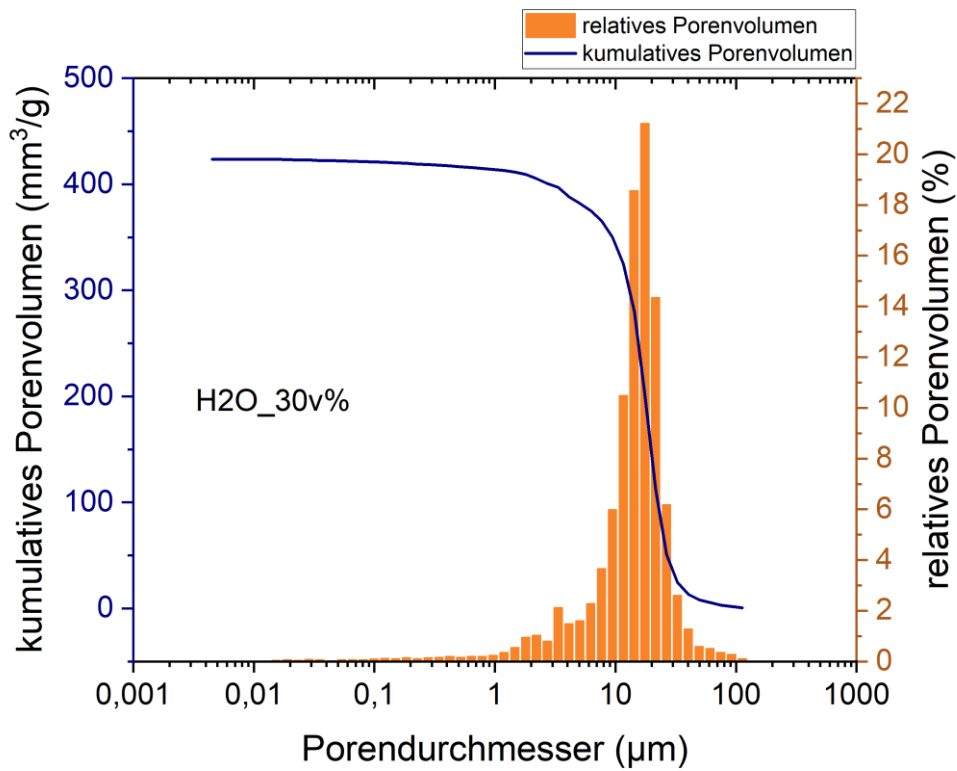


Abbildung 22: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1



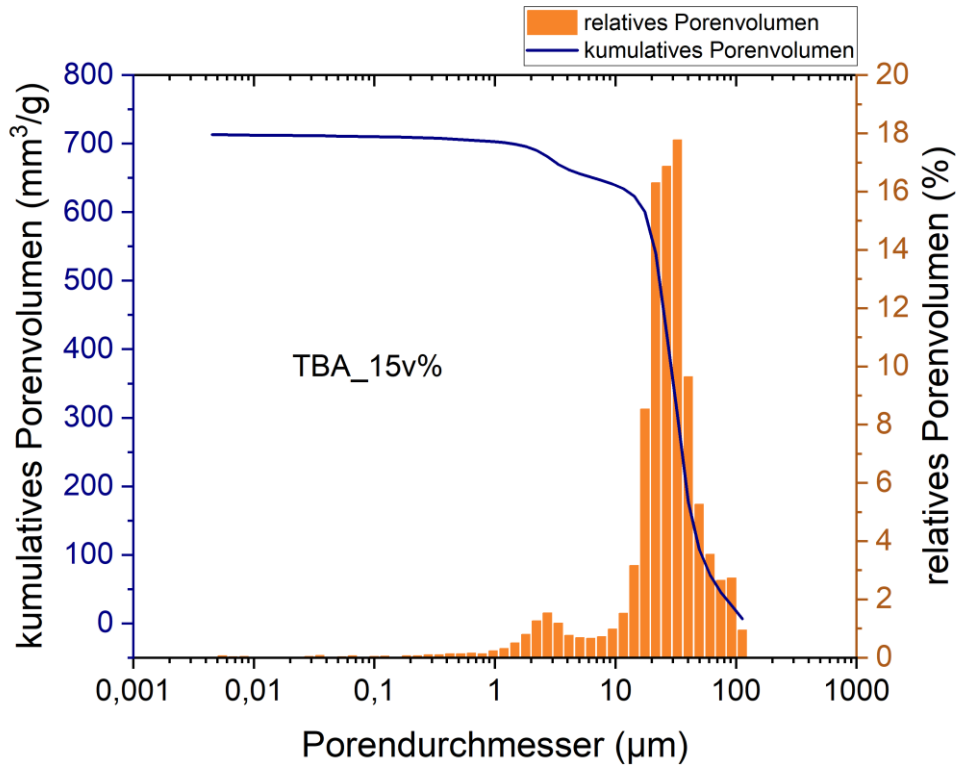


Abbildung 23: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung der Probe AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1

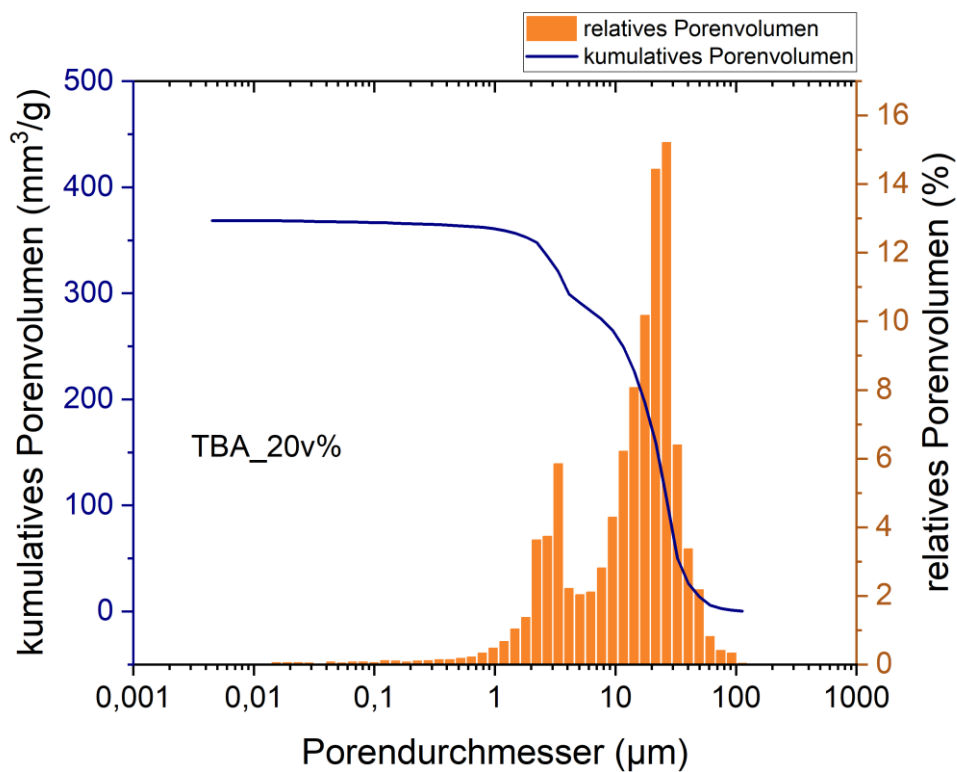


Abbildung 24: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung der Probe AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4

### 5.1.5 Mikrostruktur

In den nachfolgenden Abbildungen sind sowohl lichtmikroskopische als auch elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schnittflächen der hergestellten porösen Aluminiumnitridkeramiken zu sehen. Es sind jeweils Aufnahmen entlang der Gefrierriechung (xz-Ebene) und normal zur Gefrierriechung (xy-Ebene) dargestellt. Bei der Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel beim Gefrierguss wurden lamellare Poren (Abbildung 30 und Abbildung 31) erhalten, bei Verwendung von tert-Butanol rundliche, säulenartige Poren (Abbildung 32 und Abbildung 33). Bei den Proben, bei denen tert-Butanol als Suspensionsmittel verwendet wurde, sind große, durch den gesamten keramischen Teil verlaufende Risse in den Panoramaaufnahmen zu erkennen (Abbildung 27 und Abbildung 28). Bei Verwendung eines Gemisches aus tert-Butanol (70 wt%) und Wasser (30 wt%) ist in der lichtmikroskopischen Panoramaaufnahme (Abbildung 29) eine auffallende zirkuläre Musterung zu erkennen. Die Struktur der nach dem Sintern erhaltenen Poren (Abbildung 34) kann nicht definiert werden.

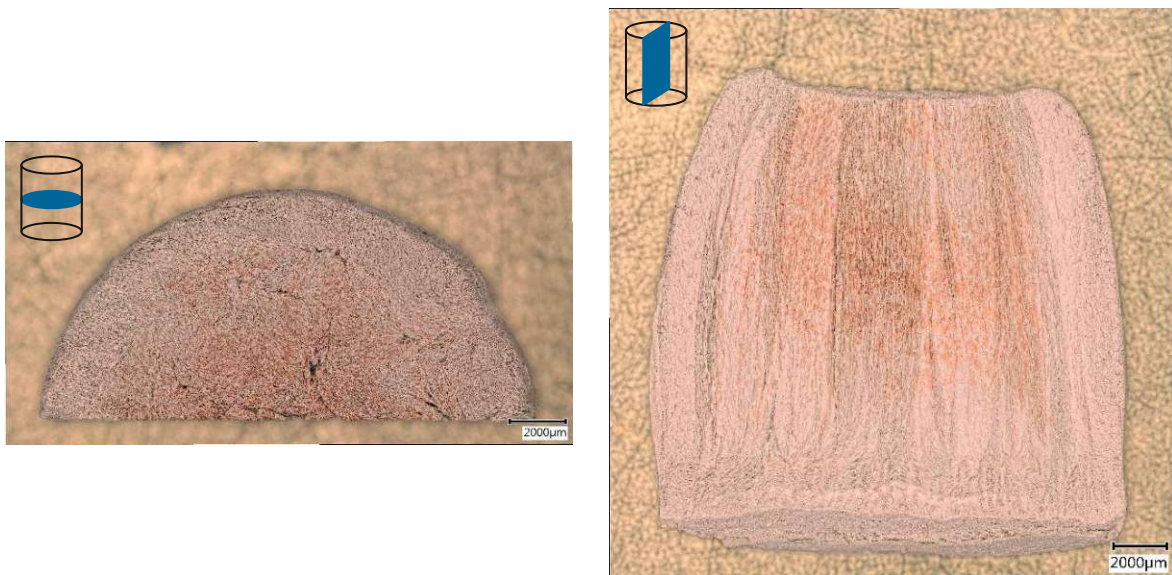


Abbildung 25: Lichtmikroskopische Panoramaaufnahmen von unpolierten Schnittflächen der Probe *AlN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_1*. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

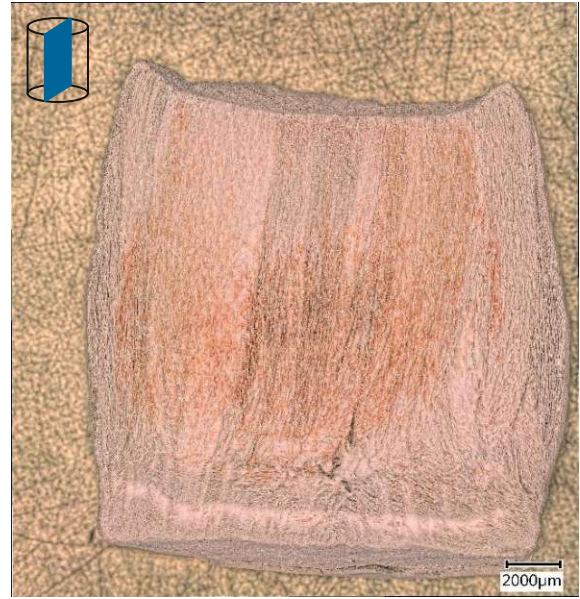
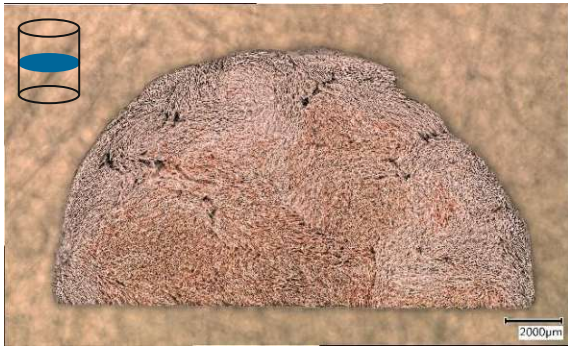


Abbildung 26: Lichtmikroskopische Panoramaaufnahmen von unpolierten Schnittflächen der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

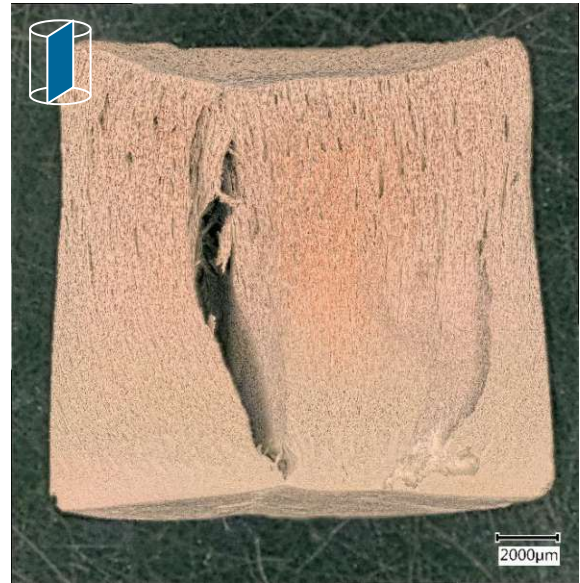


Abbildung 27: Lichtmikroskopische Panoramaaufnahmen von unpolierten Schnittflächen der Probe AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.



Abbildung 28: Lichtmikroskopische Panoramaaufnahmen von unpolierten Schnittflächen der Probe AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.



Abbildung 29: Lichtmikroskopische Panoramaaufnahmen von unpolierten Schnittflächen der Probe AIN\_g\_TBA70-H2O30\_20v%\_5K\_4. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

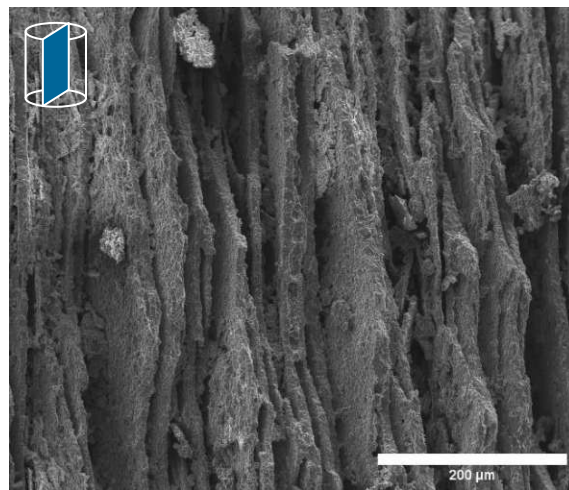
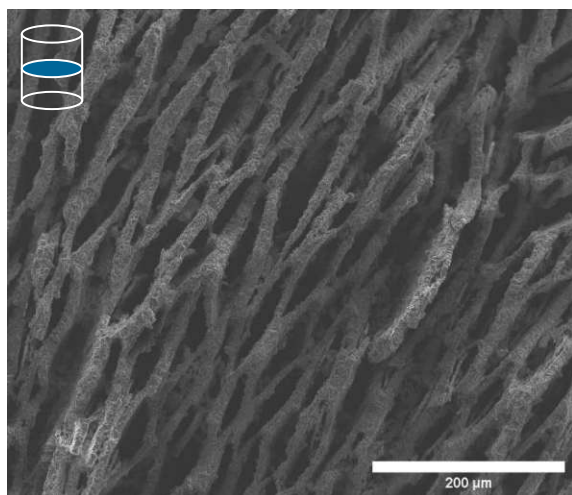


Abbildung 30: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen im Zentralbereich der Probe AlN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_1. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

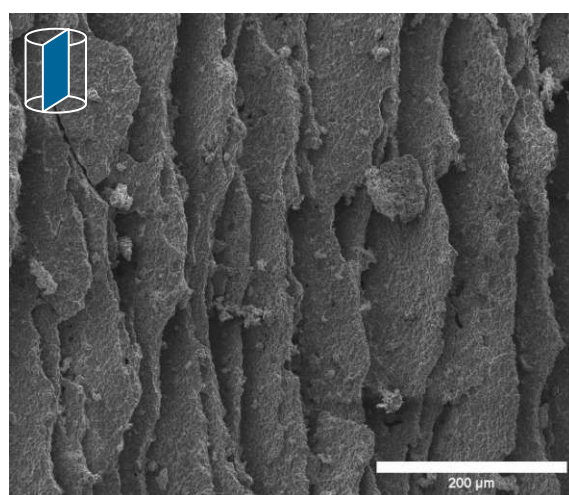
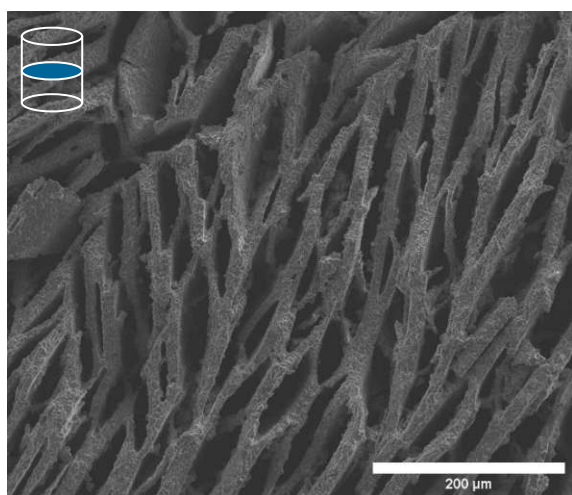


Abbildung 31: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen im Zentralbereich der Probe AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

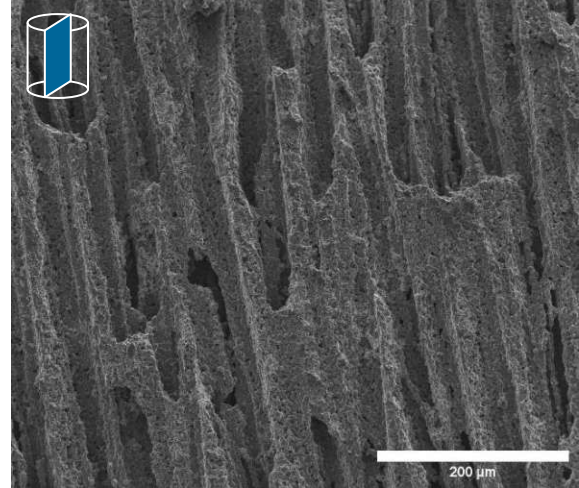
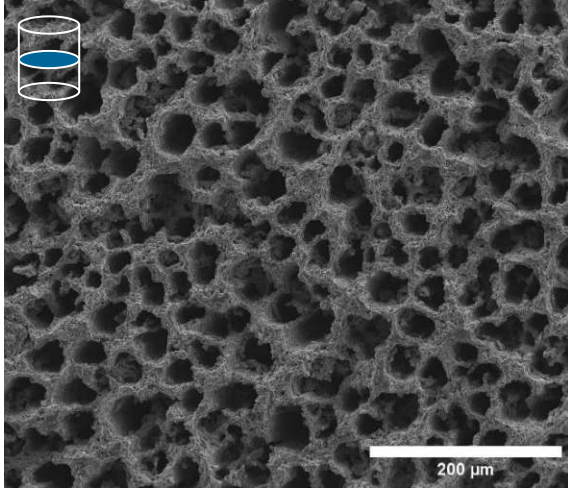


Abbildung 32: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen im Zentralbereich der Probe AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

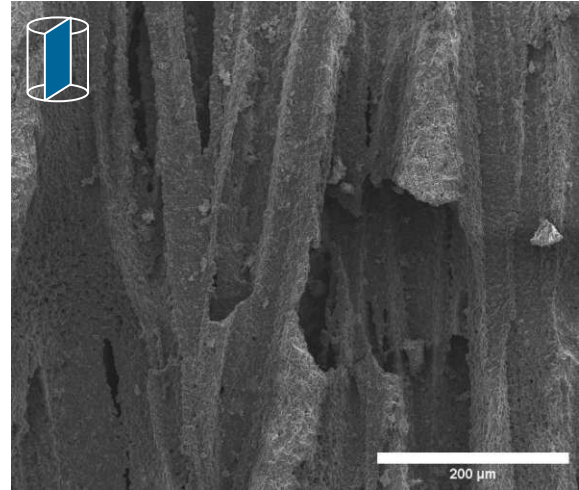
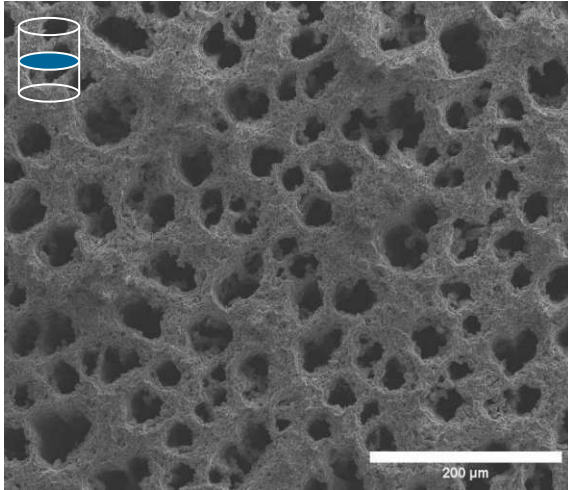


Abbildung 33: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen im Zentralbereich der Probe AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

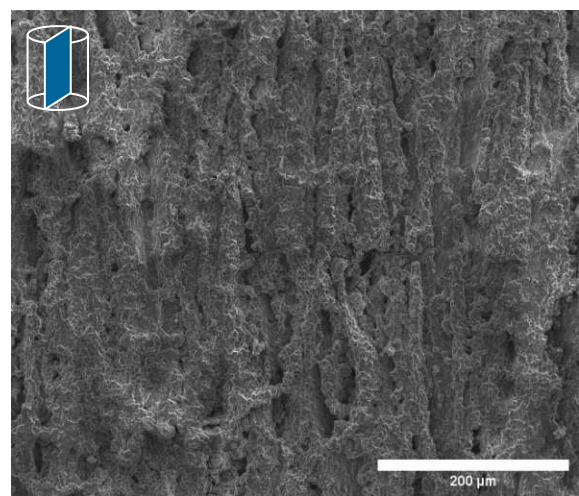
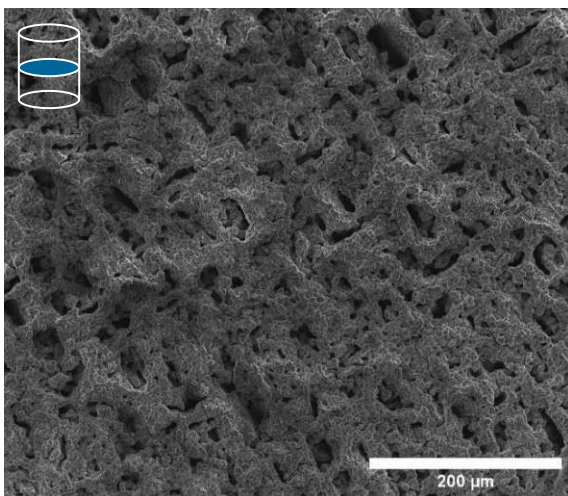


Abbildung 34: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen im Zentralbereich der Probe AIN\_g\_TBA70-H2O30\_20v%\_5K\_4. Links: xy-Ebene. Rechts: xz-Ebene.

Nachfolgend sind in Abbildung 35 rasterelektronische Aufnahmen von Schnittflächen quer zur Gefrierriechung (xy-Ebene) in höherer Vergrößerung dargestellt.

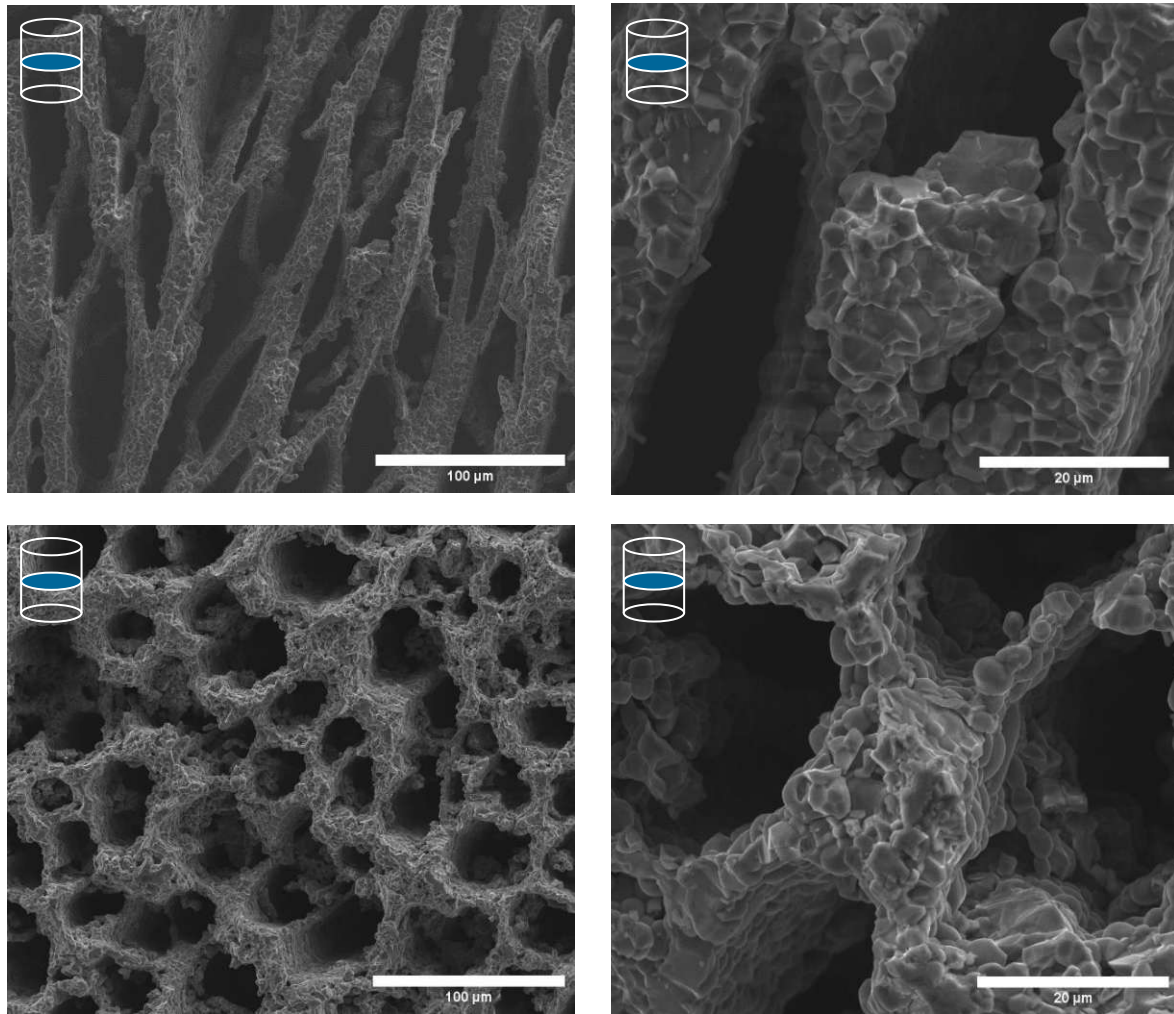


Abbildung 35: Rasterelektronische Aufnahmen (SE) von unpolierten Schnittflächen in höherer Vergrößerung (1000x - 5000x) im Zentralbereich der Probe. Oben: Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_1. Unten: Probe AIN\_u\_TBA\_15v%\_5K\_1. Jeweils xy-Ebene.

Von der in Epoxidharz mittels Vakuumeinbettung eingebetteten Probe AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_1 wurde ein keramographischer Schliff angefertigt. Auf lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 36; oben) erkennt man ebenfalls die lamellare Porenstruktur. Im unteren Bereich der Proben, bei denen Wasser als Suspensionsmittel verwendet wurde, ist jedoch eine Abweichung von der lamellaren Struktur zu erkennen. Im äußerst unteren Randbereich ist fast keine Porosität vorhanden, darüber ist die Porenstruktur ähnlich einer dendritischen Anordnung. Erst darüber geht die Struktur in eine lamellare über (Abbildung 36; links unten). Außerdem gibt es im Bereich der lamellaren Porenstruktur einzelne Gebiete mit wechselnder Orientierung (Abbildung 36; rechts unten).

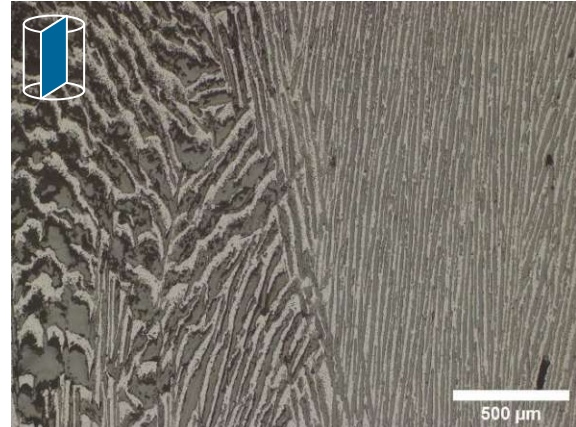
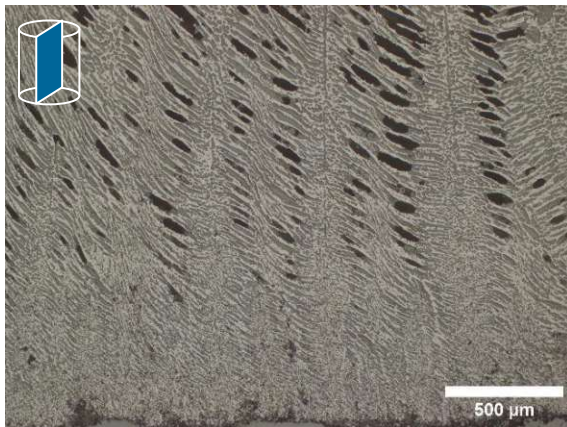
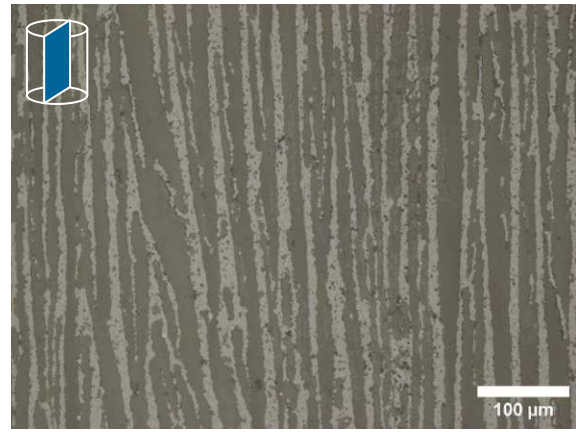
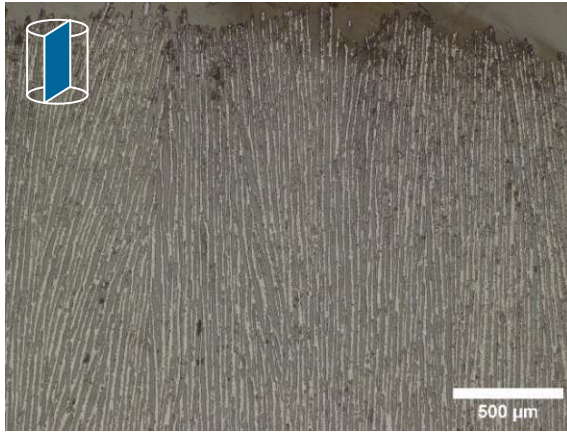


Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahmen von polierten Schnittflächen der Probe AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_1. Links oben: xz-Ebene; Rand oben. Rechts oben: xz-Ebene; lamellare Struktur. Links unten: xz-Ebene; Rand unten. Rechts unten: Wechsel der Orientierung

Von einer nach Einbettung polierten Schnittfläche der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_17 konnten nach Besputterung mit Gold elektronenmikroskopische Aufnahmen mittels Rückstreuielektronen angefertigt werden. In Abbildung 37 ist die Anreicherung von schweren Elementen an der Oberfläche zu erkennen. EDX-Analysen identifizierten Yttrium als schwere Spezies der Anreicherung an der Oberfläche. An der Oberfläche wurden 7 wt% Yttrium detektiert, im Inneren weniger als 1 wt%. Bei Calcium, dem zweiten eingesetzten Sinterhilfsmittel, konnte keine solche Anreicherung festgestellt werden. Weiters wurden die Elemente Aluminium, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Silicium detektiert.



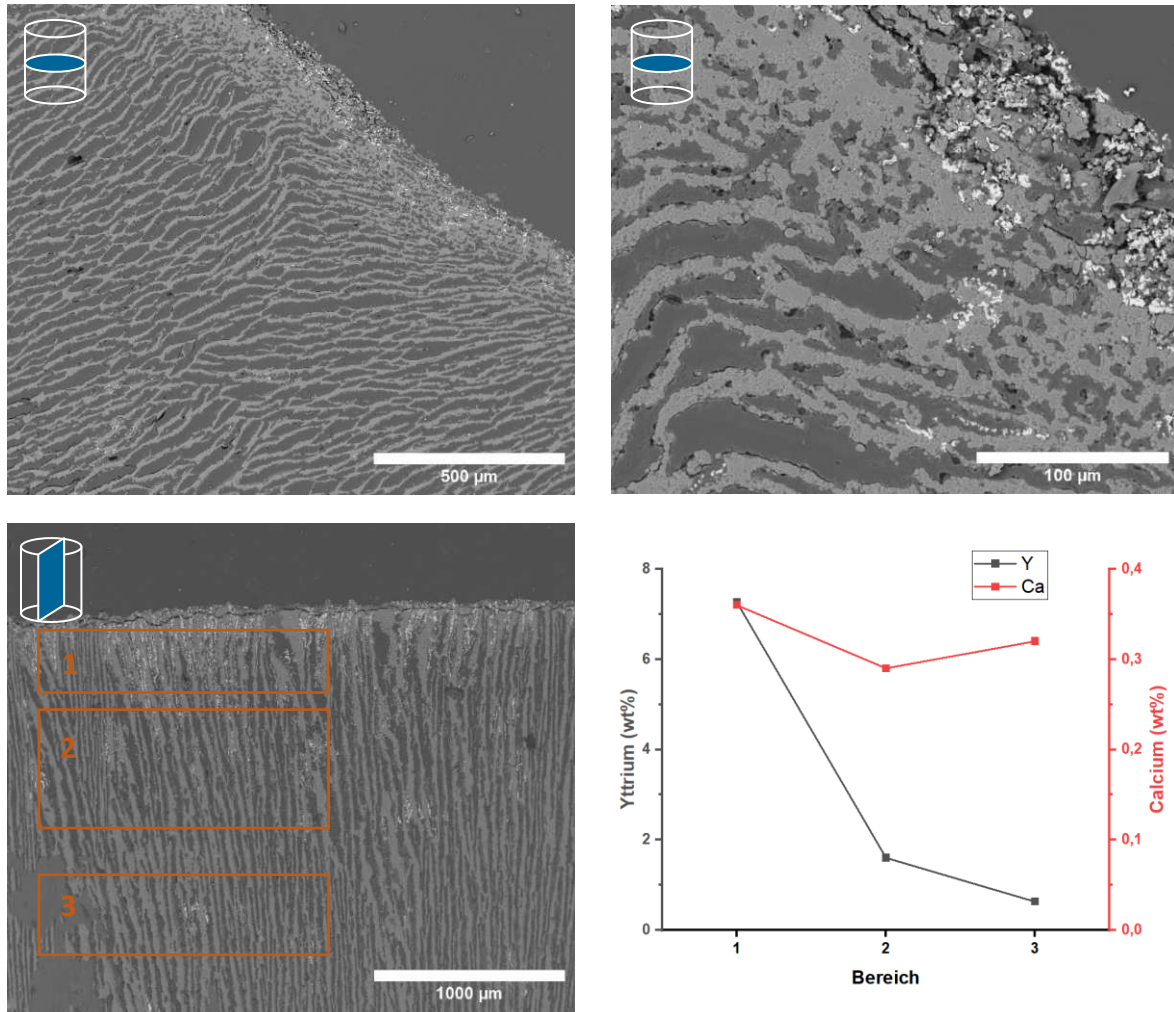


Abbildung 37: Rasterelektronische Aufnahmen (RE) von polierten Schnittflächen der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_17. Oben: xy-Ebene. Links unten: xz-Ebene. Rechts unten: Ergebnis der EDX-Bestimmung für die Elemente Yttrium und Calcium (Sinterhilfsmittel) in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche

### 5.1.6 Phasenanalyse – XRD

Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme der Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_13 und AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 sind in Abbildung 38 sowie Abbildung 39 dargestellt. Es konnte im Datenbankvergleich jeweils Aluminiumnitrid (AlN) und Yttriumnitrid (YN) zugeordnet werden. Bei der Probe mit Wasser als verwendetem Suspensionsmittel konnten einzelne Reflexe als Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) identifiziert werden. Bei dieser Probe konnten zwei Reflexe bei 30,0° und 40,7° keiner Phase zugeordnet werden.

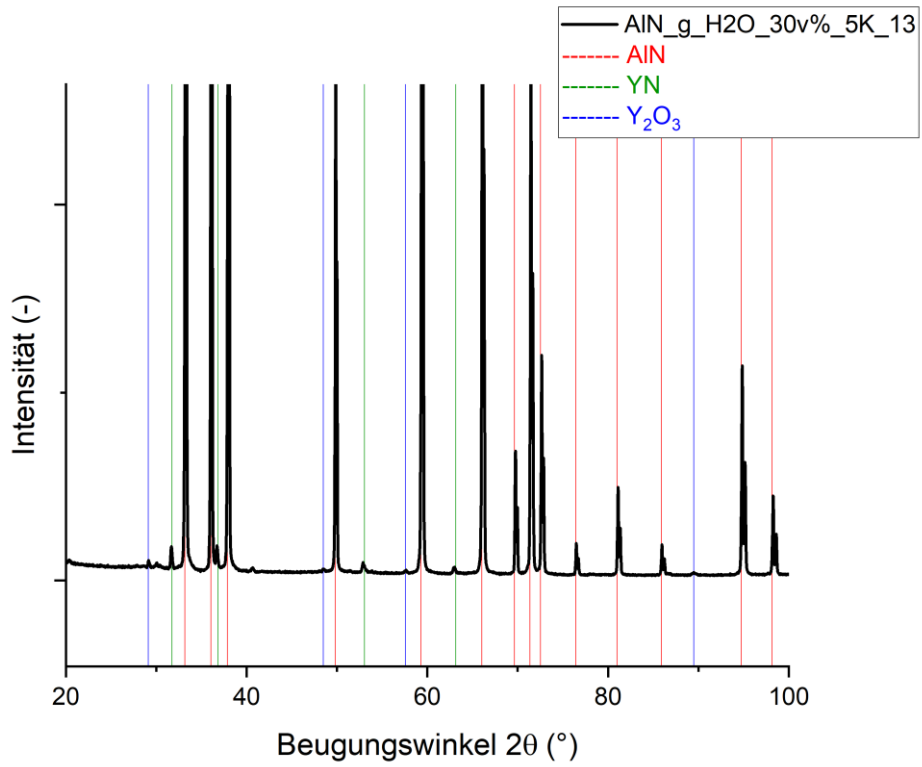


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm einer Schnittfläche der gesinterten Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_13

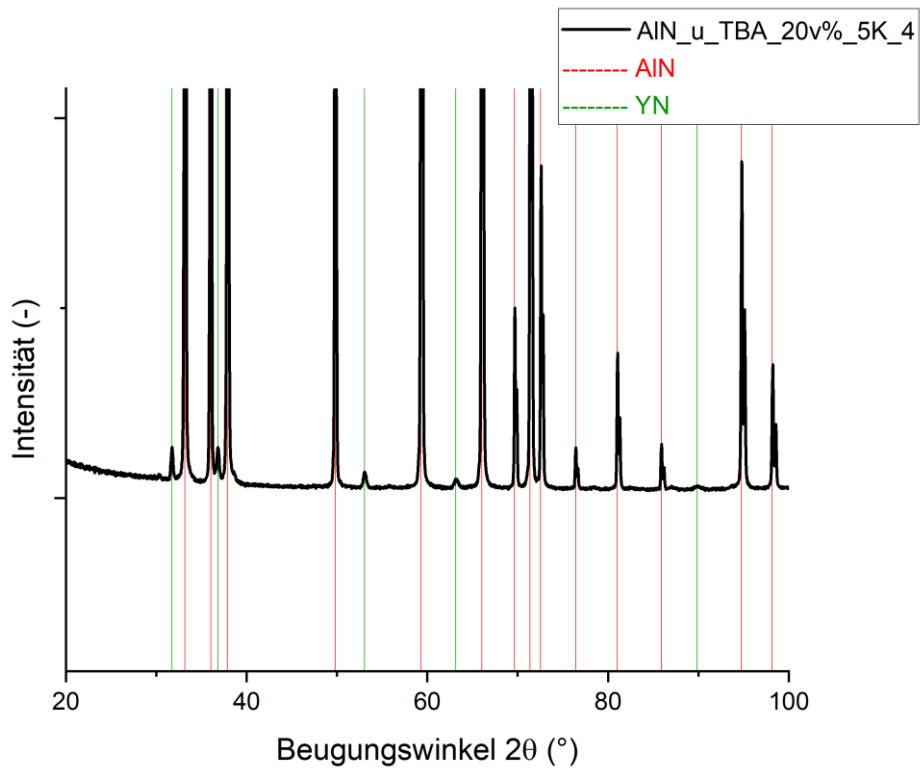


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer Schnittfläche der gesinterten Probe AIN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4

### 5.1.7 Permeabilität

Die Auswertung der Gaspermeabilitätsprüfungen wurde wie in 4.2.7 Permeabilität beschrieben durchgeführt. Eine graphische Darstellung der quadratischen Regression nach dem Model  $y = ax + bx^2$  mit  $y = (p_i^2 - p_0^2)/(2 \cdot p_0 \cdot l)$  und  $x = Q/A$  zum Erhalt von a und b ist in Abbildung 40 zu sehen. Aus den Parametern a und b konnten die Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  bestimmt werden. Die Ergebnisse für die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  für die Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_16 und AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_19 sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

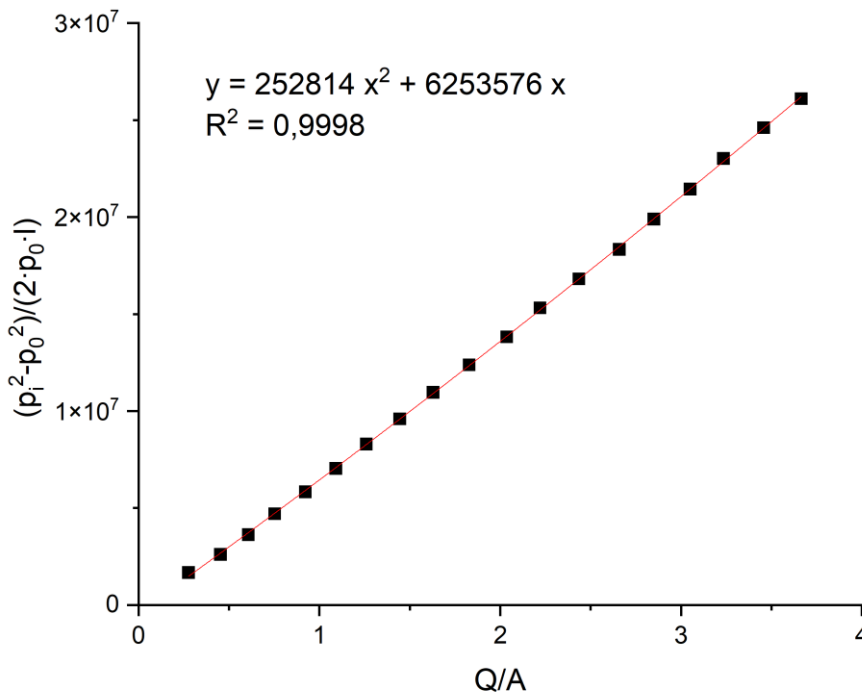


Abbildung 40: Exemplarische Darstellung der quadratischen Regression nach  $y = ax + bx^2$  zur Bestimmung der Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  am Beispiel der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14

Tabelle 11: Ergebnisse der Gaspermeabilitätsprüfung: Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$

Probe	$k_1$ (m <sup>2</sup> )	$k_2$ (m)
AIN_g_H2O_30v%_5K_14	2,96E-12	4,71E-06
AIN_g_H2O_30v%_5K_15	3,23E-12	8,15E-06
AIN_g_H2O_30v%_5K_16	2,32E-12	1,68E-05
AIN_g_H2O_30v%_5K_19	3,20E-12	1,22E-05
Mittelwert	2,93E-12	1,05E-05
Standardabweichung	4,23E-13	5,24E-06
Relative Standardabweichung (%)	14	50

## 5.1.8 Druckfestigkeit

Die über die Formel (21) berechneten Ergebnisse der Druckfestigkeitsbestimmungen sind in Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 13 fasst die Ergebnisse in Form eines Mittelwertes, Standardabweichung und relativer Standardabweichung zusammen. In Abbildung 42 sind Spannungs-Stauchungs-Diagramme der einzelnen Bestimmungen dargestellt. In diesen Kurven ist die Druckfestigkeit jeweils als maximale Spannung zu erkennen.

Tabelle 12: Ergebnisse der Druckfestigkeitsbestimmungen der Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_16, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_18 und AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_19

Probe	Durchmesser d (mm)	Maximalkraft $F_m$ (N)	Druckfestigkeit $\sigma$ (MPa)
AIN_g_H2O_30v%_5K_14	16,62	8922,9	41,1
AIN_g_H2O_30v%_5K_15	16,34	7976,2	38,0
AIN_g_H2O_30v%_5K_16	15,81	11078,1	56,5
AIN_g_H2O_30v%_5K_18	16,57	13750,7	63,7
AIN_g_H2O_30v%_5K_19	16,33	9857,7	47,1

Tabelle 13: Mittelwert (M), Standardabweichung (SD) und relative Standardabweichung (RSD) der Druckfestigkeitsbestimmung aus Tabelle 12

Probe	Druckfestigkeit $\sigma$ (MPa)		
	M	SD	RSD (%)
AIN_g_H2O_30v%_5K	49,3	10,7	21,7

Während der Messung, also beim Versagen der Probe, konnte ein Abplatzen von einzelnen lamellaren Stegen beobachtet werden. Die makroskopische Veränderung der Probe im zeitlichen Verlauf der Bestimmung ist in Abbildung 41 zu sehen.

Tabelle 14 führt die Stauchungs- und Spannungswerte im Verlauf dieser Druckfestigkeitsbestimmung bei der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15 an.

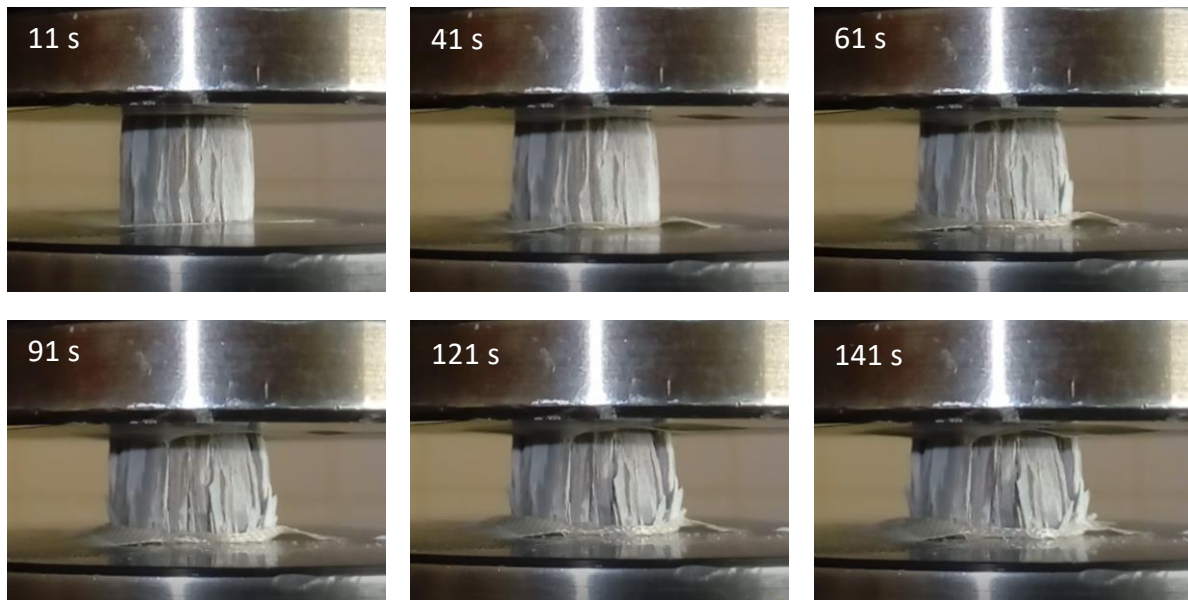


Abbildung 41: Druckfestigkeitsbestimmung der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15 im Lauf der Zeit

Tabelle 14: Gemessene Stauchung (%) und Spannung (MPa) in Abhängigkeit von der Zeit (korrelierend mit Abbildung 41) während der Druckfestigkeitsbestimmung der Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15

Abbildung	Zeit (s)	Stauchung (%)	Spannung (MPa)
Abbildung 41-1	11	1,1	14,4
Abbildung 41-2	41	3,1	32,8
Abbildung 41-3	61	4,5	28,3
Abbildung 41-4	91	6,5	23,2
Abbildung 41-5	121	8,5	22,9
Abbildung 41-6	141	9,8	22,0

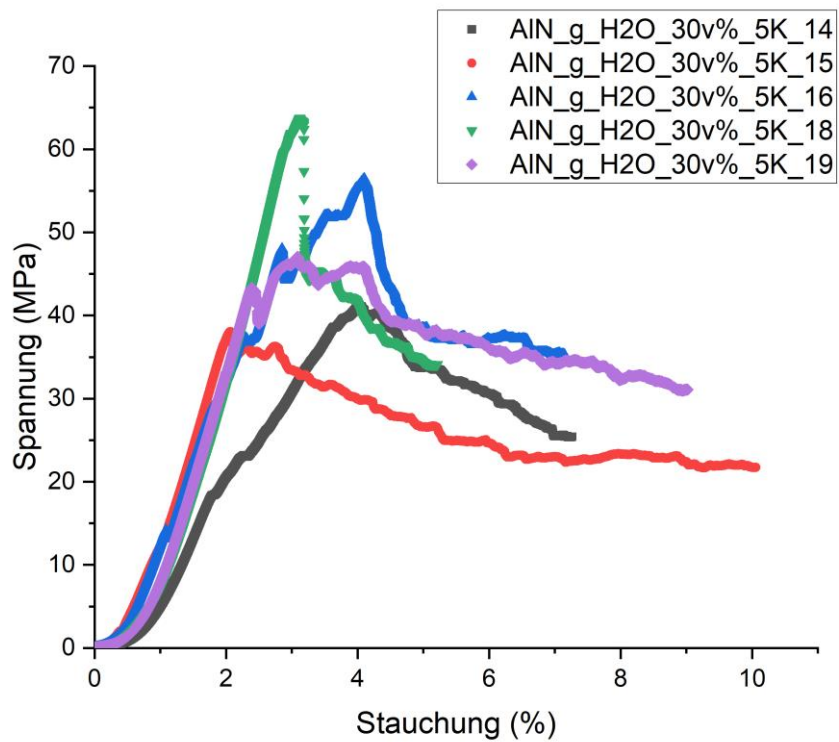


Abbildung 42: Spannungs-Stauchungs-Diagramme der Proben AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_14, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_15, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_16, AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_18 und AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_19

## 5.1.9 Wärmeleitfähigkeit

Nach der würfelförmigen Präparation der hergestellten Proben, siehe Abbildung 43, konnte die Wärmeleitfähigkeit richtungsabhängig bestimmt werden. Es erfolgte die Bestimmung entlang (xz-Richtung) und quer (xy-Richtung) zur Gefrierichtung und damit entlang und quer zu den lamellaren Strukturen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

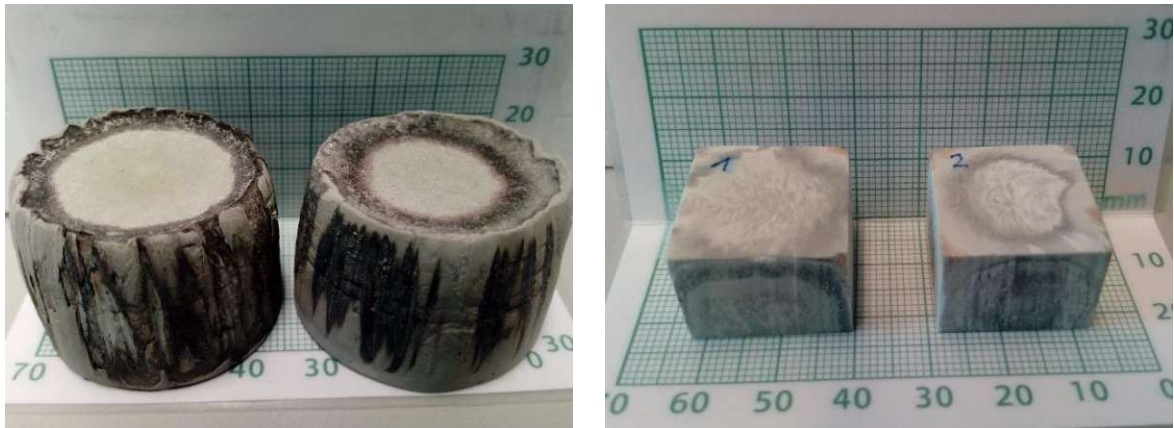


Abbildung 43: Proben zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Links: Zustand nach Sintern. Rechts: Präparation würfelförmiger Proben

Tabelle 15: Mittelwert (M), Standardabweichung (SD) und relative Standardabweichung (RSD) der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung längs und quer zur Gefrierichtung beziehungsweise zu den Lamellen

Probe	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ (W/m·K)		
	M	SD	RSD (%)
AIN_g_H2O_30v%_5K_gr – längs (xz)	23,6	1,3	5,5
AIN_g_H2O_30v%_5K_gr – quer (xy)	12,8	0,7	5,5

## 5.2 Benetzungs- und Infiltrationsverhalten

### 5.2.1 Kontaktwinkelmessungen

Die im Rahmen der durchgeführten Benetzungsversuche mit der „sessile drop“-Methode ermittelten Kontaktwinkel sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Bei einigen untersuchten Metalllegierungen konnte aufgrund einer stabilen Oxidschicht an der Oberfläche des zu untersuchenden Metallstückes und dadurch der Verhinderung der Bildung eines reproduzierbaren Flüssigkeitstropfens kein Kontaktwinkel bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde die „dispensed drop“-Methode angewendet. Die dadurch erhaltenen Kontaktwinkel sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 16: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit dem horizontalen Kontaktwinkelmessstand – „sessile drop“-Methode. Der angegebene Winkel wurde nach einer Haltezeit von 5 min gemessen.

Metalllegierung	Kontaktwinkel (°) auf			Messtemperatur (°C)
	AlN-CIP	AlN-komm	AlN-komm-Ni	
52In48Sn	124,5	102	-	400
52,2In47Sn0,8Ag	136	-	-	400
58Bi42Sn	143	112	-	400
56Bi42Sn2In	kein Tropfen	-	-	400
58Sn42In	143	135	-	400
70Sn30In	kein Tropfen	-	-	400
77,2Sn20In2,8Ag	115	-	-	400
80Sn10In10Bi	161	128	-	400
80Sn10In9,5Bi0,5Ag	132	-	-	400
91Sn4,5Bi3,5Ag1Cu	140	130	-	400
96,5Sn0,5Cu3Ag	149	141	-	400
Al	-	kein Tropfen	-	1000
Al	-	-	kein Tropfen	1000
Al12,6Si	-	kein Tropfen	-	1000
Al12,6Si	-	-	kein Tropfen	1000

Tabelle 17: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit dem vertikalen Kontaktwinkelmessstand – „dispensed drop“-Methode. Der angegebene Winkel wurde nach einer Haltezeit von 15 min gemessen.

Metalllegierung	Kontaktwinkel (°) auf AlN-komm	Messtemperatur (°C)
52In48Sn	115	400
70Sn30In	106	400
96,5Sn0,5Cu3Ag	125	400

Tabelle 18: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit dem horizontalen Kontaktwinkelmessstand – „dispensed drop“-Methode. Der angegebene Winkel wurde nach einer Haltezeit von 60 min gemessen.

Metalllegierung	Kontaktwinkel (°) auf				Messtemperatur (°C)
	AlN-CIP	AlN-komm	AlN-komm-Ni	SiC-CIP	
Al	133	128	135	138	1000
Al12,6Si	124	140	139	142	1000



## 5.2.2 Infiltration der porösen AlN-Körper mit Laurinsäure

### 5.2.2.1 Fülleigenschaften und Langzeitstabilität

Die Ergebnisse der Bestimmung der massenbezogenen Beladung (Formel (22)), der volumenbezogenen Beladung (Formel (23)) und des mit Laurinsäure gefüllten Anteils an offener Porosität (Formel (25)) sind in Tabelle 19 angeführt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Bestimmung der massenbezogenen Beladung  $X_m$ , der volumenbezogenen Beladung  $X_v$  und des Volumenanteils an der offenen Porosität  $v_o$

Probe	AIN_g_H2O _20v%_5K_ 2 <sup>a, c</sup>	AIN_g_H2O _20v%_5K_ 2 <sup>a, c</sup>	AIN_g_H2O _30v%_5K_ 2 <sup>a</sup>	AIN_g_H2O _30v%_5K_ 3 <sup>a</sup>	AIN_g_H2O _20v%_5K_ 7 <sup>b</sup>	AIN_g_H2O _30v%_5K_ 5 <sup>b</sup>
Masse AlN $m_{AlN}$ (g)	1,857	2,391	6,787	6,095	5,432	5,402
Masse infiltrierte Probe $m_{AlN+PCM}$ (g)	2,312	2,899	7,800	7,414	7,338	7,013
Masse PCM $m_{PCM}$ (g)	0,455	0,508	1,013	1,319	1,906	1,611
Beladung massenbezogen $X_m$ (%)	19,7	17,5	13,0	17,8	26,0	23,0
Rohdichte $\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,415	1,415	1,483	1,344	1,436	1,583
Rohvolumen $V_b$ (cm <sup>3</sup> )	1,31	1,69	4,58	4,53	3,78	3,41
Volumen PCM $V_{PCM}$ (cm <sup>3</sup> )	0,517	0,577	1,151	1,499	2,166	1,831
Beladung volumenbezogen $X_v$ (%)	28,3	25,5	20,1	24,8	36,4	34,9
scheinbare Porosität $\Pi_a$ (%)	56,0	56,0	54,0	58,4	55,7	51,4
Volumen offene Porosität $V_o$ (cm <sup>3</sup> )	0,735	0,947	2,473	2,650	2,108	1,754
Volumenanteil an offener Porosität $v_o$ (%)	70,3	61,0	46,5	56,5	102,8	104,4

<sup>a</sup> Infiltration durch Auftropfen der schmelzflüssigen Laurinsäure

<sup>b</sup> Infiltration durch Druckgradienten im Vakuumtrockenschrank

<sup>c</sup> Verwendung eines heruntergeschnittenen Stückes der Probe

Der durch die Infiltration gefüllte Anteil der offenen Porosität der porösen Aluminiumnitrid-Körper ist auch graphisch in Abbildung 44 dargestellt. Die grauen Säulen stellen die Ergebnisse

der Infiltration durch einfaches Auftropfen der schmelzflüssigen Laurinsäure dar, die orangen Säulen jene durch Druckgradienten im Vakuumtrockenschrank.

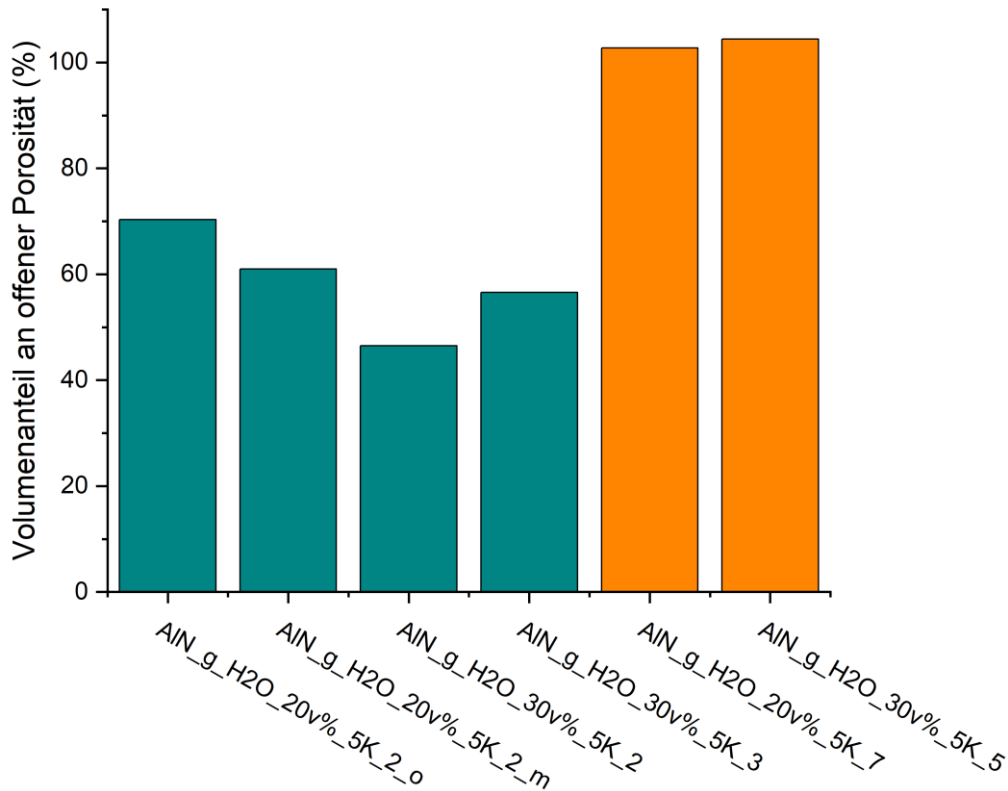


Abbildung 44: Darstellung des mit Laurinsäure gefüllten Anteils der offenen Porosität der Aluminiumnitrid-Körper. Grau: Infiltration durch Auftropfen der schmelzflüssigen Laurinsäure. Orange: Infiltration durch Druckgradienten im Vakuumtrockenschrank

Die Ergebnisse des Zyklusversuches sind in Tabelle 20 angeführt. Es sind sowohl die absoluten Gewichtsverluste als auch die relativen Verluste bezogen auf die Masse an Laurinsäure aufgelistet.

Tabelle 20: Massenabnahme während des Zyklusversuches zur Untersuchung der Langzeitstabilität

Zyklus	Masse (g)	Verlust (mg)	Verlust <sup>a</sup> (%)	Verlust pro Zyklus (mg)	Verlust pro Zyklus <sup>a</sup> (%)
0	7,3132				
1	7,2747	-38,5	-2,0	-38,5	-2,0
2	7,2486	-26,1	-1,4	-26,1	-1,4
3	7,2226	-26,0	-1,4	-26,0	-1,4
10	7,1996	-23,0	-1,2	-3,3	-0,2
15	7,1831	-16,5	-0,9	-3,3	-0,2
25	7,1537	-29,4	-1,5	-2,9	-0,2

<sup>a</sup> bezogen auf die Masse an Phasenwechselmaterial Laurinsäure (1,906 g)

Fotos der mit Laurinsäure infiltrierten Probe nach 1, 2, 10 und 25 Zyklen bei der Untersuchung der Langzeitstabilität zeigt Abbildung 45. Man erkennt nach 1 und 2 Zyklen nach Abkühlung eine ausgelaufene und bei Raumtemperatur wieder erstarrte Laurinsäure. Nach 10 und 25 Zyklen ist optisch kein Verlust mehr festzustellen.

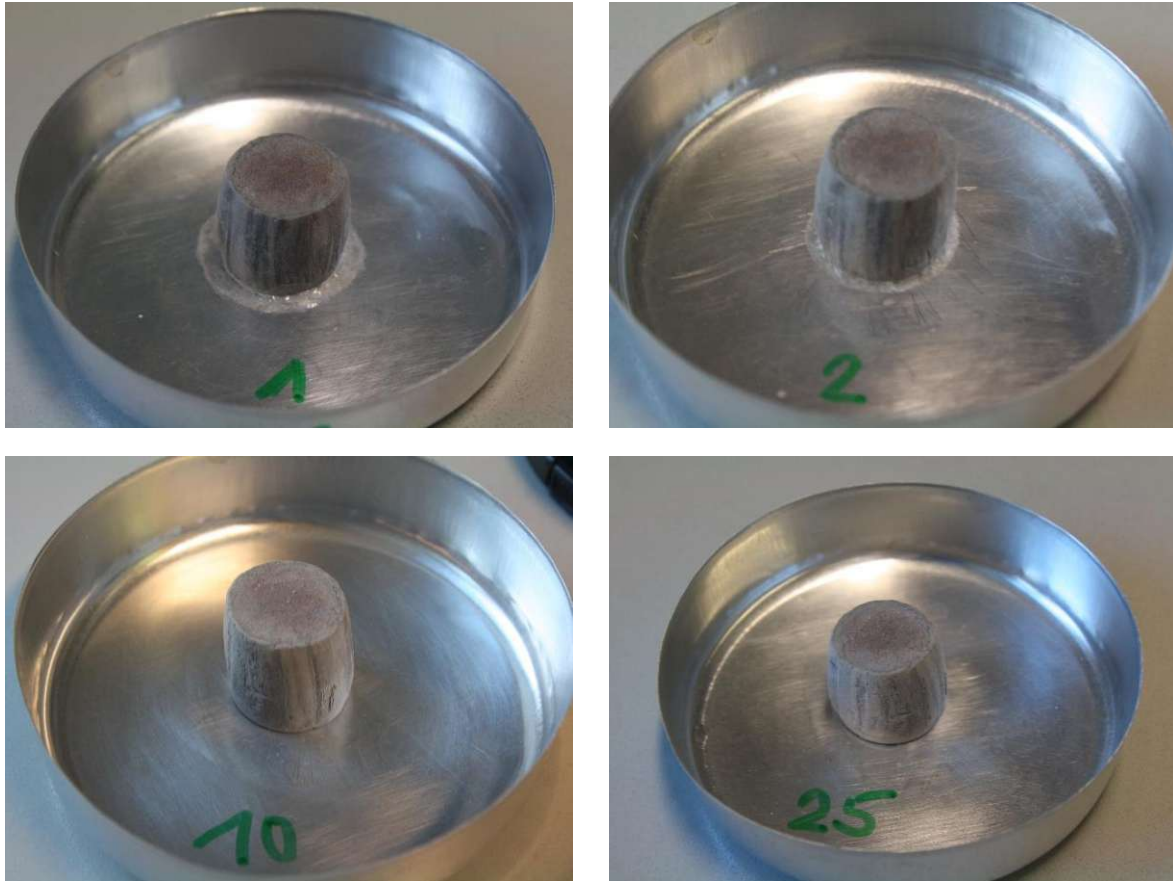


Abbildung 45: Fotos der mit Laurinsäure infiltrierten Probe AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_7 nach 1, 2, 10 sowie 25 Zyklen bei der Untersuchung der Langzeitstabilität

### 5.2.2.2 Phasenwechsel – DSC

Die Ergebnisse der DSC-Bestimmungen sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Neben den verwendeten Einwaagen sind die charakteristischen Temperaturen des Schmelzvorganges als Onset-, Peakmaximum- und Offset-Temperatur angegeben. Außerdem ist die Schmelzenthalpie, die sich aus der Fläche unter der Kurve des Schmelzpeaks ergibt, angeführt. Im Mittel über alle Messungen beträgt die Schmelzenthalpie 36,54 J/g, bei einer relativen Standardabweichung von etwa 12 %.

Tabelle 21: Ergebnisse der DSC-Messungen der mit Laurinsäure infiltrierten Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_5

Messung	Einwaage (mg)	Onset-Temperatur (°C)	Peak-Maximum-Temperatur (°C)	Offset-Temperatur (°C)	Schmelzenthalpie (J/g)
1. Messung Feststoff 25-70 °C	16,0	46,4	48,0	49,3	31,32
2. Messung Feststoff 25-70 °C	16,0	45,6	47,7	49,1	33,52
3. Messung Feststoff 25-70 °C	16,0	45,4	47,7	49,2	36,38
4. Messung Feststoff 25-70 °C	16,0	45,3	47,7	49,2	37,06
Pulver 25-70 °C	45,3	45,1	48,3	52,4	44,32
Feststoff 30-70 °C	51,1	46,3	49,3	51,4	36,61

Eine für alle durchgeführten Messungen repräsentative DSC-Kurve zeigt Abbildung 46. Man erkennt den ausgeprägten endothermen Schmelzpeak bei 48 °C. Aus der Peakfläche wird die Umwandlungsenthalpie bestimmt. Zu erkennen ist auch ein ausgeprägtes Rauschen bei allen Messungen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes.

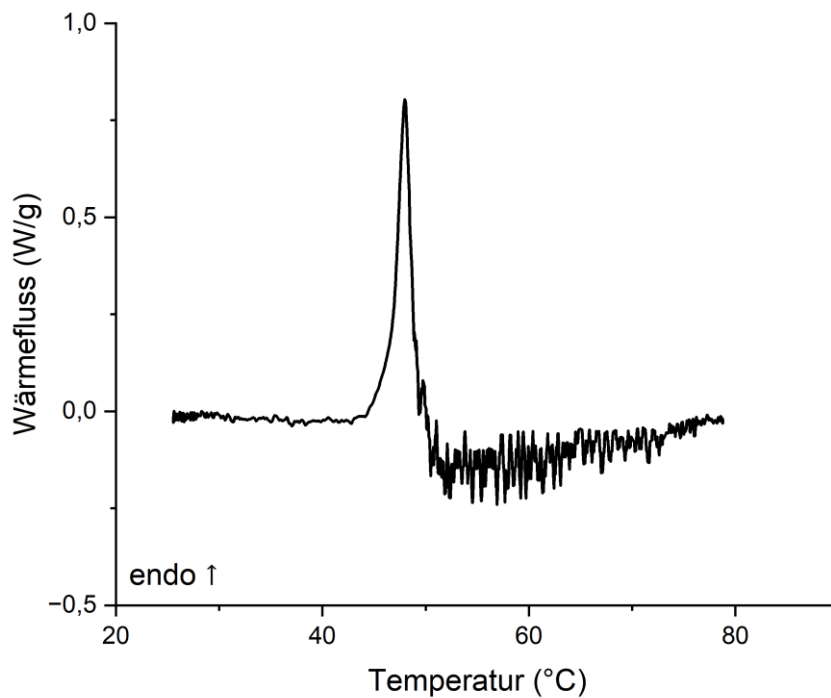


Abbildung 46: DSC-Kurve der Messung „1. Messung Feststoff 25-70“ der mit Laurinsäure infiltrierten Probe AIN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_5

## 6 Diskussion

### 6.1 Herstellung poröser AlN-Keramiken

#### 6.1.1 Chemische Stabilität des AlN-Pulvers

Aufgrund von ökologischen und ökonomischen Überlegungen ist die Verarbeitung und Formgebung von wässrigen Schlickern jedenfalls vorteilhaft. Bei der Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel bei der Schlickerherstellung von Aluminiumnitrid ist jedoch die in Kapitel 2.2 Aluminiumnitrid beschriebene Hydrolyseempfindlichkeit von Aluminiumnitrid zu beachten. Daher musste das Aluminiumnitrid-Pulver vor der Schlickerherstellung vor Hydrolyse geschützt werden. Dies gelang durch Behandlung des Pulvers mit Aluminiumdihydrogenphosphat. Eine Anlagerung von Phosphatanionen an die Oberfläche der Pulverpartikel soll die Reaktion mit Wasser verhindern. [19] Wie in Abbildung 18 zu sehen, war dieser Schutz vor Hydrolyse auch erfolgreich. Bei der Dispersion des ungeschützten Pulvers in Wasser war ein unmittelbarer Anstieg des pH-Werts in Folge der Hydrolysereaktion zu erkennen. Im Gegensatz dazu blieb der pH-Wert beim geschützten Pulver innerhalb der ersten zehn Stunden konstant bei pH 6. Diese Zeitspanne ist um Größenordnungen größer als die für die Formgebung und Verarbeitung benötigten Zeiten. Erst im weiteren zeitlichen Verlauf kam es auch beim geschützten Pulver zu einem, jedoch deutlich geringeren, Anstieg des pH-Wertes. Möglicherweise wurde durch Einwirken mechanischer Kräfte während des Versuches durch die Rührung die schützende Schicht aus Phosphationen abgeschert.

Auch die von den Proben AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_13 und AlN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 gemessenen Röntgendiffraktogramme (Abbildung 38 und Abbildung 39) belegen den erfolgreichen Hydrolyseschutz. Es konnte kein Aluminiumoxid, als Produkt der Reaktion von Aluminiumnitrid mit Wasser, den gemessenen Reflexen zugeordnet werden. Generell wurden Aluminiumnitrid sowie Yttriumnitrid gefunden. Yttriumnitrid wird während der Sinterung an der Oberfläche durch carbothermische Reduktion sowie Nitrierung aus der Sekundärphase gebildet [22]. Bei der Probe AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_13 wurde außerdem Yttriumoxid gefunden. Aufgrund der sehr geringen Intensität dieser Reflexe, ist zu erwarten, dass auch bei der Probe AlN\_u\_TBA\_20v%\_5K\_4 Yttriumoxid vorhanden ist, obwohl kein entsprechender Reflex zugeordnet werden konnte. Es findet sich jedenfalls kein plausibler Grund, warum das veränderte Suspensionsmittel einen entsprechenden Einfluss darauf haben sollte. Verbindungen der Sekundärphase, wie  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  oder  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  [16], konnten in den gemessenen Diffraktogrammen nicht zugeordnet werden. Möglicherweise sind die, während der Flüssigphasensinterung entstandenen, Verbindungen nicht ausreichend kristallin und verschwinden somit im amorphen Untergrund des Diffraktogramms.

Neben der chemischen Stabilität des Aluminiumnitrids soll im Folgenden kurz die physikalische Stabilität der eingesetzten Schlicker diskutiert werden. Entscheidend ist im

Rahmen dieser Arbeit die Schlickerstabilität in jenem Zeitraum, in dem der Gefrierguss passiert. In diesen zehn bis zwanzig Minuten sollte die Suspension der Pulverpartikel im verwendeten Suspensionsmittel ausreichend stabil sein, um ein Absetzen der Partikel zu verhindern. Dies würde zu einem späteren Dichte- und damit Eigenschaftsgradienten oder gar zum Verzug der hergestellten Proben während dem Sintern führen. Die Schlicker mit der Verwendung von tert-Butanol als Suspensionsmittel wiesen eine Absetzung von kleiner einem Prozent innerhalb der ersten zwanzig Minuten auf (Tabelle 7). Diese Schlicker sind jedenfalls ausreichend stabil. Es konnte hier auch während des Gefrierprozesses kein Absetzen des Schlickers beobachtet werden. Auch der Schlicker H<sub>2</sub>O\_30v% kann diesbezüglich mit einer Absetzung von etwa 2,5 % innerhalb der ersten zehn Minuten als ausreichend stabil eingestuft werden. Der wässrige Schlicker H<sub>2</sub>O\_20v% mit dem geringeren Volumengehalt an Pulver wies eine Absetzung von 4,8 % innerhalb der ersten zwanzig Minuten auf. Dies entspricht bei den 20 mm hohen Proben bereits 1 mm und das Absetzen der Pulverpartikel konnte auch während des Gefrierens beobachtet werden. Bei diesen Proben muss somit mit einem gewissen Dichte- und Eigenschaftsgradienten gerechnet werden.

### 6.1.2 Sinterverhalten, Verdichtung und Gefüge

Das Ziel der Verwendung der Formgebungsvariante des Gefriergusses war das Erstellen von porösen, keramischen Körpern mit definierten Porenstrukturen. In Abbildung 30 bis Abbildung 33 ist anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine solch definierte Struktur auch klar zu erkennen. Bei der Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel wurden lamellare Poren erhalten. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Porenstruktur nicht absolut homogen über den gesamten Probenkörper verteilt ist. Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, ist der untere Rand der Proben mit einem deutlich geringeren Anteil an Porosität ausgestattet. Außerdem gibt es Wechsel der Orientierung der einzelnen Lamellen innerhalb der Probe. Es gibt Bereiche mit paralleler Anordnung der einzelnen Lamellen, in Nachbarbereichen sind diese um einen bestimmten Winkel verschoben. Dies ist auch gut in den Bildern der horizontalen Schnittflächen (Abbildung 30 und Abbildung 31) zu erkennen.

Bei der Verwendung von tert-Butanol als Suspensionsmittel wurden rundliche, säulenartige Poren erhalten. Bei diesen Proben sind jedoch große durch die Probe verlaufende Risse vorhanden (Abbildung 27 und Abbildung 28). Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Risse könnte in der Entgasung der Schlicker vor dem Gefrierguss gefunden werden. Am Ende des Gefrierprozesses war bei herkömmlicher Entgasung (10 min, 800 rpm, Thinky Are-250) eine Entwicklung von Gasblasen an der Oberfläche des Schlickers zu erkennen. Es verbleiben Luftblasen im Inneren der Probe, welche beim Sintern als Defekte fungiert und zur Rissbildung geführt haben. Es wurde zur Unterbindung dessen auch versucht, den Schlicker unter magnetischer Rührung im Vakuum im Exsikkator zu entgasen. Doch auch diese Proben zeigten die beschriebene Rissbildung. Außerdem konnte hier beobachtet werden, dass die Viskosität

des Schlickers durch die Vakuumbehandlung, aufgrund der Flüchtigkeit von tert-Butanol, zugenommen hat. Dadurch kommt es jedoch auch zu einer Veränderung der Zusammensetzung und somit des Feststoffgehaltes des Schlickers. Es wurde aus diesem Grund von dieser Vorgehensweise abgesehen.

Neben der Verwendung von reinem Wasser und reinem tert-Butanol wurde auch ein Suspensionsmittelgemisch aus 70 wt% tert-Butanol und 30 wt% Wasser ausprobiert. Tang et al. [24] konnten mit diesem Gemisch mittels Gefrierguss poröses Aluminiumoxid mit einer dendritischen Porenstruktur herstellen. Die Überlegung ist, die dendritische Struktur für eine gute Ableitung der beim Erstarren des infiltrierten Phasenwechselmaterials freiwerdenden Wärme zu nutzen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, eine derartige dendritische Struktur zu erhalten. Wie in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 34) ersichtlich, wiesen diese Proben keine definierte Porenstruktur auf. Außerdem hatten diese Proben eine etwa doppelt so große lineare Schwindung als die Proben mit den reinen Suspensionsmitteln Wasser beziehungsweise tert-Butanol. Damit einhergehend ist die bestimmte Porosität dieser Proben auch deutlich geringer. Aufgefallen ist bei den TBA70-H2O30-Proben auch die kreisförmige Musterung in der Schnittfläche (Abbildung 29) der Proben. Möglicherweise wies die durch den Gefrierguss erhaltene Porenstruktur jene Größe und Struktur auf, die dazu führte, dass die Sekundärphase beim Sintern durch eine entstehende Kapillarwirkung besonders stark wirksam war und nach außen gewandert ist, wodurch es zu dieser hohen Verdichtung gekommen ist. Es wurde daher versucht, durch Verringerung der Kühlrate beim Gefrierguss auf 1 K/min statt 5 K/min, die Größe der entstehenden Porenkanäle zu erhöhen. Aufgrund der sich dadurch ergebenden fünffach längeren Zeitdauer und damit stärkeren Absetzung der Schlickers musste dieser Ansatz jedoch verworfen werden.

Bei der Analyse, der durch das Immersionsverfahren und Archimedesmethode erhaltenen Dichte- und Porositätswerte, kann der erwartbare Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt des Schlickers und Gesamtporosität festgestellt werden. Mit abnehmendem Feststoffgehalt kommt es zu einer Zunahme der Porosität. Mit Ausnahme der TBA70-H2O30-Proben wiesen die Proben Gesamtporositätswerte zwischen 53 % und 62 % auf. In Hinblick auf die Verwendung der porösen Körper zur Infiltration von Phasenwechselmaterial ist eine möglichst hohe Porosität und damit ein hoher Gehalt an Phasenwechselmaterial wünschenswert. Daher wurde beispielsweise bei den Proben mit tert-Butanol ein Feststoffgehalt von 10 vol% avisiert. Diese Proben waren jedoch nach dem Entbindern so instabil, dass ein Transfer der Probe in den Tiegel zum Sintern nicht mehr möglich war. Es wurden daher bei tert-Butanol 15 vol% und bei Wasser 20 vol% als minimal möglicher Feststoffgehalt festgestellt.

Gemessene scheinbare Feststoffdichten im Bereich von  $3,18 \text{ g/cm}^3$  bis  $3,29 \text{ g/cm}^3$  deuten bei einer theoretischen Dichte der eingesetzten Pulvermischung ( $\text{AlN} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ ) von  $3,30 \text{ g/cm}^3$  auf einen nur geringen Anteil von geschlossener Porosität hin. Da geschlossene

Porosität bei einer Infiltration von Phasenwechselmaterial nicht gefüllt werden kann, ist dieser nur sehr geringe Anteil für entsprechende Anwendungen wünschenswert.

Der in Tabelle 22 gezogene Vergleich zwischen den Ergebnissen der Dichte- und Porositätsbestimmung mittels Immersionsverfahren beziehungsweise Quecksilberporosimetrie zeigt doch teilweise größere Abweichungen. Dies kann auf die bereits beschriebene Inhomogenität innerhalb der gefriergegossenen Proben zurückgeführt werden. Bei der Bestimmung mittels Quecksilberporosimetrie wurden nur kleine Stücke einer Probe zur Analyse herangezogen, während beim Immersionsverfahren jeweils die gesamte Probe zur Bestimmung verwendet wurde. Daher sind die Ergebnisse aus dem Immersionsverfahren wahrscheinlich zuverlässiger.

Tabelle 22: relative Abweichung (%) zwischen den mittels Immersionsverfahren beziehungsweise Quecksilberporosimetrie ermittelten Dichte- und Porositätswerten

Probe	relative Abweichung (%)		
	Rohdichte $\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	scheinbare Feststoffdichte $\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosität $\Pi_a$ (%)
AIN_g_H2O_20v%_5K_5	27,8	-8,0	-11,2
AIN_g_H2O_30v%_5K_1	-0,6	6,8	1,1
AIN_u_TBA_15v%_5K_1	-17,2	1,3	9,8
AIN_u_TBA_20v%_5K_4	-9,5	1,4	10,3

Wertvolle Informationen aus der Quecksilberporosimetrie (Tabelle 10, Abbildung 21 bis Abbildung 24) können jedoch bezüglich der Porengrößenverteilung erhalten werden. Die Porendurchmesser liegen jeweils im Bereich von etwa 1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , mit Ausnahme der Probe AIN\_g\_H2O\_20v%\_5K\_5 wo auch noch kleinere Porendurchmesser bestimmt wurden. Daher ist das arithmetische Mittel des Porendurchmessers bei dieser Probe mit 0,5  $\mu\text{m}$  auch deutlich geringer als 2,6  $\mu\text{m}$  bis 2,8  $\mu\text{m}$  bei den anderen gemessenen Proben. Bei den Proben mit Wasser als Suspensionsmittel ist auch der Modalwert des Porendurchmessers bei der Feststoffbeladung von 20v% (9,6  $\mu\text{m}$ ) geringer als bei 30v% (16,8  $\mu\text{m}$ ). Dieser Zusammenhang kann bei den Proben mit tert-Butanol nicht festgestellt werden. An dieser Stelle muss jedoch, aufgrund der Durchführung einer Messung von jeweils nur einer Probe, auf die geringe statistische Sicherheit dieser Aussagen hingewiesen werden. Jedenfalls ist der Modalwert des Porendurchmessers bei den Proben mit dem Suspensionsmittel tert-Butanol größer als bei den Proben mit Wasser als Suspensionsmittel. Weiters kann bei tert-Butanol eine bimodale Porengrößenverteilung im Gegensatz zur unimodalen Verteilung bei Wasser beobachtet werden.

Im Zuge der Gefügeanalyse wurde ebenso die Elementverteilung mittels Rückstreuelektronen und EDX-Analysen untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass es an der Oberfläche der



Probe zu einer Anreicherung von Elementen mit größerer Ordnungszahl kommt. Diese angereicherte Spezies am Rand der Probe konnte als Yttrium identifiziert werden. Es kommt also während dem Sintern zu einer Wanderung der Sekundärphase nach außen. Dieses von Rauchenecker et al. [22] beobachtete Phänomen konnte somit auch in dieser Arbeit festgestellt werden. Durch eine reduzierende Sinterumgebung kommt es durch die an der Oberfläche stattfindende Bildung von Yttriumnitrid zu einer Verarmung an Sekundärphase im Inneren der Probe und dadurch auch zu einer Verringerung des Sauerstoffgehaltes im Probeninneren. Da Sauerstoffdefekte im Aluminiumnitrid-Kristallgitter die über Phononen stattfindende Wärmeleitung behindern, steigert dieser Effekt die Wärmeleitfähigkeit. [20] Unter Berücksichtigung der Anwendung der porösen Aluminiumnitrid-Körper als Gerüst mit möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit für die Infiltration mit Phasenwechselmaterialien, ist diese Migration von Sekundärphase durchaus erwünscht.

### 6.1.3 Strukturelle, mechanische und thermische Eigenschaften

Die durch den Gefrierguss erhaltene Porenstruktur wurde durch Permeabilitätsprüfungen weiter charakterisiert. Die Permeabilität beschreibt die Durchlässigkeit eines porösen Körpers für ein Fluid, wobei die durch die Bestimmung erhaltenen Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  die Struktur des porösen Körpers, unabhängig vom Fluid und den Strömungsverhältnissen, beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für  $k_1$  im Mittel ein Wert von  $2,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  und für  $k_2$   $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  für die untersuchten Proben AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K erhalten. Auffällig ist die hohe relative Standardabweichung von 14% bei der Konstante  $k_1$  und vor allem 50 % bei der Konstante  $k_2$ . Dies kann wahrscheinlich auf die Probenvorbereitung und die Inhomogenität der Porenstruktur innerhalb der Proben zurückgeführt werden. Bei der Probenpräparation wurde die zylindrische Probe oben und unten plangeschliffen. Da der untere Bereich eine nur sehr geringe Porosität im Vergleich zum Rest der Probe aufweist, wie bereits beschrieben, kann es bei geringen Abweichungen in der Dicke des abgeschliffenen Bereiches, bereits zu größeren Schwankungen in der Gasdurchlässigkeit der Proben kommen.

Zur Einordnung der gemessenen Werte kann ein Vergleich mit einer Studie von Wei et al. [51] gezogen werden. Gefriergegossene Aluminiumnitrid-Körper mit wabenartiger Porenstruktur unter Verwendung von tert-Butanol als Suspensionsmittel wurden in dieser Arbeit untersucht. Es wurden bei einer offenen Porosität von 56,6 % bis 87,6 % für die Permeabilitätskonstante  $k_1$  Werte von  $0,06 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  bis  $5,48 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  und für  $k_2$  Werte von  $0,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  bis  $3,99 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  erhalten.  $k_1$  ist somit absolut vergleichbar,  $k_2$  ist in dieser Arbeit etwa drei Größenordnungen größer als in der Studie von Wei et al. [51] In dieser Arbeit wird auch angeführt, dass Materialien mit Permeabilitätskonstanten in diesem Größenbereich passende Eigenschaften für den Einsatz als Filter aufweisen. Die in dieser Arbeit hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Körper könnten daher auch als Filtermaterialien eingesetzt werden.

Ähnliche Werte wurden auch für gefriergegossene, poröse Aluminiumoxid-Körper von Souza et al. [52] erhalten. Bei einer offenen Porosität von 58 % bis 70 % wurden für  $k_1$  Werte im Bereich von  $10^{-13} \text{ m}^2$  bis  $10^{-11} \text{ m}^2$  und für  $k_2$   $10^{-6} \text{ m}$  bis  $10^{-5} \text{ m}$  gemessen.

Die mechanische Stabilität der hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Körper wurde durch Bestimmung der Druckfestigkeit charakterisiert. Bei einer mittleren Gesamtporosität der untersuchten Proben AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K von 53 % wurde im Mittel eine Druckfestigkeit von 49,3 MPa ermittelt. In den Spannungs-Stauchungs-Diagrammen in Abbildung 42 erkennt man grundsätzlich einen stetigen Anstieg der Spannung bei zunehmender Stauchung, bei gegebenenfalls bereits erstem Brechen von einzelnen Stegen in der Probe, was an geringen Knicken in der Kurve zu erkennen ist. Nach dem Versagen der Probe beim maximalen Spannungswert kommt es jeweils zu einem abrupten Abfall der wirkenden Spannung. Der lamellare Aufbau der hergestellten Körper ist während der Druckfestigkeitsbestimmung am Abplatzen einzelner lamellarer Stege zu erkennen (Abbildung 41).

Zur Einordnung der ermittelten Druckfestigkeit kann ein Vergleich mit Messungen aus der Literatur gezogen werden. Tang et al. [24] erhielten für gefriergegossene Proben aus Aluminiumoxid mit Wasser als Suspensionsmittel und damit lamellaren Poren bei einer Porosität von 57 % eine Druckfestigkeit von 24,06 MPa. Bei Proben mit tert-Butanol und einer hexagonalen Porenstruktur wurde bei einer Porosität von 48 % eine Druckfestigkeit von 59,28 MPa bestimmt. Tang et al. [24] konnten somit zeigen, dass durch Modifizierung der Porenstruktur die Druckfestigkeit gezielt beeinflusst und gesteigert werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch aufgrund der beschriebenen Problematik der Rissbildung bei den tert-Butanol-Proben auf die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei diesen Proben verzichtet. Die ermittelte Druckfestigkeit ist jedenfalls in einem vergleichbaren Bereich.

Gefriergegossene Aluminiumoxid-Körper unter der Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel und dadurch lamellarer Porenstruktur von Sun et al. [53] wiesen bei 65 % Porosität eine Druckfestigkeit von 50 MPa auf.

Wei et al. [51] dokumentierten für gefriergegossene, poröse Körper aus Aluminiumnitrid (56,6 % - 87,6 % offene Porosität) mit dem Suspensionsmittel tert-Butanol Druckfestigkeitswerte im Bereich von 0,1 MPa bis 3,6 MPa. Diese deutlich geringeren Werte können mit der niedrigen Sintertemperatur von 1250 °C erklärt werden.

Zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften der produzierten Keramiken wurde die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Diese ist in Hinblick auf die Anwendung der porösen Keramik als Gerüstsubstanz für die Infiltration mit einem Phasenwechselmaterial hoch relevant. Die beim Erstarren des Phasenwechselmaterials freigesetzte Energie beziehungsweise für das Schmelzen zugeführte Energie soll möglichst schnell durch den gesamten Körper transportiert und abgeleitet werden. Aus diesem Grund ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit entscheidend. Daher wurde in dieser Arbeit als keramisches Material auch Aluminiumnitrid gewählt. Dichte

Aluminiumnitrid-Keramiken weisen typischerweise Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von 180 – 220 W/m·K auf. [17] Bei durch kaltisostatisches Pressen hergestellten porenfreien Aluminiumnitrid-Keramiken wurden bei mit dieser Arbeit vergleichbaren Sinterbedingungen (1700 °C, 6 h) 175 W/m·K von Rauchenecker et al. [22] gemessen. Im Vergleich dazu beträgt die in dieser Arbeit gemessene Wärmeleitfähigkeit bis zu 25,2 W/m·K bei einer Porosität von 55 %. Weiters konnte in dieser Arbeit der Einfluss der Struktur auf die gemessene Wärmeleitfähigkeit gezeigt werden. Dazu wurden würfelförmige Proben präpariert, um sowohl in als auch quer zur Gefrierichtung beim Gefrierguss messen zu können. In Richtung der lamellaren Struktur wurde eine etwa doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit als quer dazu gemessen (Tabelle 15). Parallel zu den lamellaren Strukturen wurden im Mittel 23,6 W/m·K, quer dazu 12,8 W/m·K bei einer relativen Standardabweichung von jeweils 5,5 % erhalten. Liu et al. [1] haben bei porösen Aluminiumnitrid-Keramiken mit einer Porosität zwischen 60 % und 74 % Wärmeleitfähigkeiten von 52 – 30 W/m·K gemessen. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte sind also durchaus von der Größenordnung vergleichbar, wenn auch, unter Berücksichtigung der etwas geringeren Porosität, etwas niedriger. Es muss jedoch auf die mit 1950 °C höhere Sintertemperatur in der Arbeit von Liu et al. hingewiesen werden.

## 6.2 Benetzungs- und Infiltrationsverhalten von AlN-Keramiken

Das Ziel dieser Arbeit, die hergestellten porösen Aluminiumnitrid-Körper mit einem Phasenwechselmaterial zu infiltrieren, um einen Latentwärmespeicher zu erhalten, sollte aus gerätetechnischer Limitation ohne Druckunterstützung erfolgen. Wie bereits in Kapitel 2.4 mit Formel (7) beschrieben, ist dafür benetzendes Verhalten, also ein Kontaktwinkel kleiner 90°, zwischen der zu infiltrierenden Flüssigkeit und der Keramik nötig. In der Praxis werden für spontane Infiltrationen sogar Kontaktwinkel kleiner 60° gefordert. [29] Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Um die Vorteile der hohen Temperaturbeständigkeit und hohen chemischen Beständigkeit von Keramiken als Gerüstsubstanz ausnutzen zu können, wurde als Phasenwechselmaterial der Einsatz von Metallen forciert. Es wurden aufgrund der am Institut vorhandenen Erfahrungen bezüglich des Benetzungsverhaltens von Indium-, Bismut- und Zinn-Legierungen zunächst ein Fokus auf diese Legierungen gesetzt sowie in weiterer Folge Aluminium und Aluminiumlegierungen eingesetzt. Aluminium und Aluminiumlegierungen sind neben Silicium laut Literatur die einzigen Metalle, die unter bestimmten Bedingungen Aluminiumnitrid benetzen. Dies wurde bereits in Kapitel 2.4 ausführlich diskutiert. Außerdem werden diese bereits als Energiespeicher eingesetzt beziehungsweise deren Einsatz aufgrund eines passenden Eigenschaftsprofils angedacht [54]. Reines Silicium wurde aufgrund des hohen Schmelzpunkts im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Kontaktwinkelmessungen mit der „sessile drop“-Methode zeigten bei den untersuchten Legierungen nicht-benetzendes Verhalten (Tabelle 16). Jedenfalls konnte jedoch der geringere

Kontaktwinkel auf dem kommerziell erhältlichen Aluminiumnitrid-Substrat, gegenüber dem im Haus durch kaltisostatisches Pressen hergestellten Substrat (CIP) beobachtet werden. Dies kann durch die etwas größere Rauigkeit der CIP-Substrate erklärt werden. Dieser Zusammenhang wurde auch von Taranets et al. [31] gezeigt. Bezüglich der Gefügestruktur und der chemischen Zusammensetzung konnten durch rasterelektronische Untersuchungen (Abbildung 47) und EDX-Analysen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Substraten gefunden werden. Einzige Differenz war, dass bei den kommerziellen Substraten kein Calcium gefunden werden konnte. Es wurden Aluminium, Stickstoff, Yttrium und Sauerstoff detektiert, bei den CIP-Substraten zusätzlich Calcium.

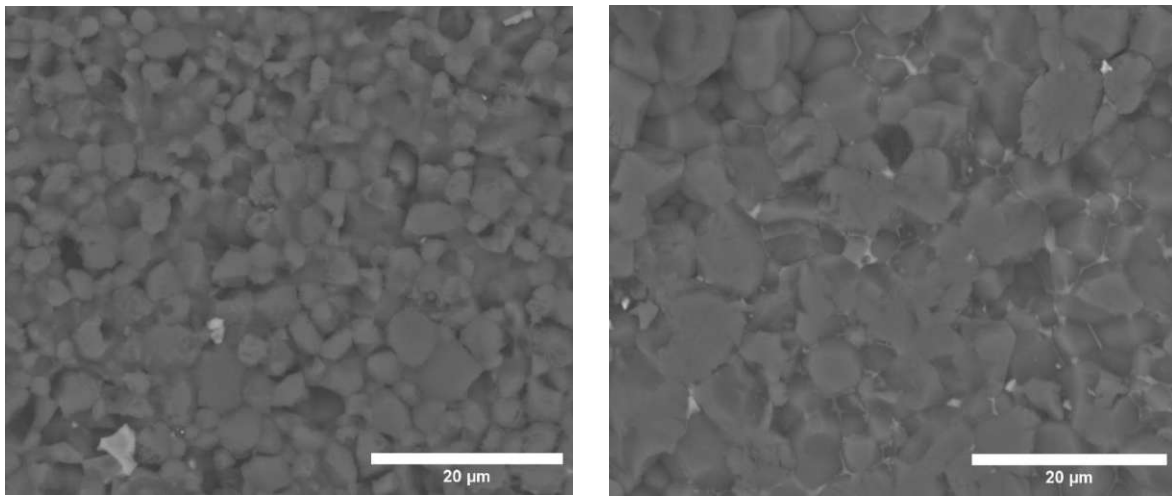


Abbildung 47: Rasterelektronische Aufnahmen (RE) von Oberflächen von den für die Kontaktwinkelmessungen eingesetzten Aluminiumnitrid-Substraten. Links: AlN-komm. Rechts: AlN-CIP

Wie bereits in 4.3.1 Kontaktwinkelmessungen beschrieben, zeigte sich bei einigen untersuchten Legierungen das Problem, dass es zur Ausbildung von stabilen Oxidschichten an der Oberfläche der eingesetzten Metallstücke gekommen ist. Es kam zwar zu einer Formänderung der eingesetzten Metallstücke, die Oxidschicht verhinderte jedoch ein komplettes Aufschmelzen und damit den Kontakt zwischen Metallschmelze und Keramik-Substrat. Dadurch war keine zuverlässige Auswertung der Messungen möglich. Dies ist bildhaft in Abbildung 13 dargestellt. In weiterer Folge wurde daher auf die „dispensed drop“-Methode zur Kontaktwinkelmessung zurückgegriffen. Dabei wurde durch Einwirken mechanischer Kräfte die beschriebene stabile Oxidschicht abgeschert. Im vertikalen Versuchsaufbau ist das durch Herausdrücken der Metallschmelze durch eine enge Öffnung der Glaskapillare mittels kurzem Gasimpuls gelungen. Im horizontalen Ofenaufbau, welcher aufgrund des nach oben hin bezüglich der Temperatur beschränkten vertikalen Aufbaus notwendig war, wurde die Metallschmelze durch Drehen einer Gewindestange aus der Öffnung der Kapillare gedrückt. In beiden Fällen ist es gelungen die Oxidschicht abzuscheren und es wurden jeweils perfekt runde beziehungsweise ellipsenförmige Schmelzetropfen zur Kontaktwinkelmessung erhalten. Abbildung 48 zeigt am Beispiel der Legierung 70Sn30In den

Unterschied betreffend der äußeren, stabilen Oxidschicht zwischen der „sessile drop“- und der „dispensed drop“-Methode.

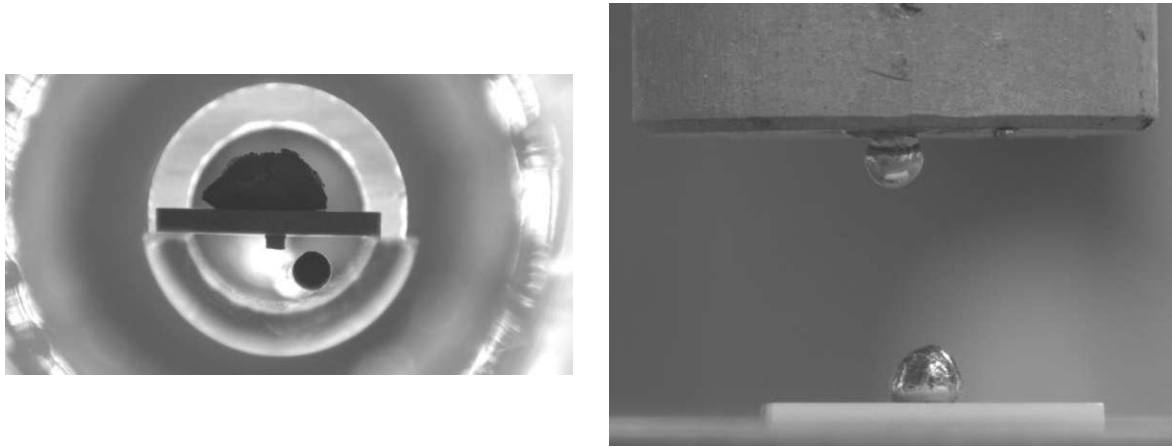


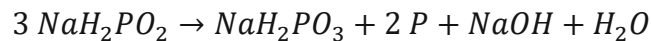
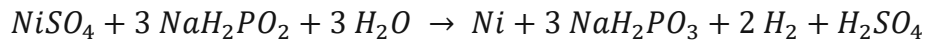
Abbildung 48: Kontaktwinkelmessung 70Sn30In auf AlN. Links: „sessile drop“-Methode, raue Oxidschicht sichtbar. Rechts: „dispensed drop“-Methode, ellipsenförmiger Tropfen

Der horizontale „dispensed drop“-Aufbau mit Gewindestange brachte das Problem in der experimentellen Durchführung mit, dass zwar stets ein Tropfen aus der Kapillare extrudiert werden konnte, dieser jedoch häufig nicht der Schwerkraft folgend auf das darunterliegende Substrat gefallen ist. Daher musste durch einen zusätzlichen Argon-Gasimpuls oder durch sanftes Klopfen auf die Kapillare der Tropfen zu Fall gebracht werden. Dabei fiel der Tropfen jedoch häufig neben das Substrat beziehungsweise rollte der Tropfen bei nicht exakt eben platziertem Substrat von diesem. Schlussendlich ist es gelungen, die Kontaktwinkel zwischen Aluminium beziehungsweise der eutektischen Aluminium-Silizium-Legierung Al<sub>12,6</sub>Si und den eingesetzten Keramik-Substraten zu bestimmen.

Bei einer Messtemperatur von 1000 °C, also deutlich über dem jeweiligen Schmelzpunkt des Metalls, waren die gemessenen Kontaktwinkel jedoch alle größer als 90° (Tabelle 18). Es konnte als kein benetzendes Verhalten zwischen Aluminium und Aluminiumnitrid gezeigt werden, wie es in bestimmten Literaturstellen bei entsprechend niedrigem Sauerstoffpartialdruck im Hochvakuum publiziert wurde. [30-32] Die in dieser Arbeit erhaltenen Kontaktwinkel entsprechen eher jenen von Kida et al. [33] während einer Gasdruckinfiltration unter einer Argon-Atmosphäre gemessenen.

Um das Benetzungsverhalten zu beeinflussen, wurden Aluminiumnitrid-Substrate, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, mittels stromloser Vernickelung beschichtet. Dabei wird zuerst durch Tauchen in die Palladiumaktivatorlösung eine Palladiumschicht an der Oberfläche abgeschieden. Palladiumpartikel dienen als katalytisch aktive Startzentren für die nachfolgenden Reaktionen. Anschließend wird der zu beschichtende Gegenstand in das Nickelbad getaucht. Dieses enthält ein Nickelsalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, Stabilisatoren und pH-Regulatoren.

Ein vereinfachtes Reaktionsschema ist im Folgenden angegeben:



An der Reaktionsgleichung ist erkennbar, dass der Prozess durch das Abscheiden von Nickel sowie der Entwicklung von Wasserstoff verfolgt werden kann. Außerdem kommt es durch Disproportionierung von Hypophosphit zu einer zusätzlichen Abscheidung von Phosphor. [55]

Leon et al. [56] berichtete die deutliche Verringerung des Kontaktwinkels von Aluminium auf mit Nickel beschichteten keramischen Substraten. Bei Aluminiumoxid wurde der Kontaktwinkel von etwa  $120^\circ$  auf etwa  $15^\circ$  herabgesetzt, bei Siliciumcarbid von etwa  $90^\circ$  auf etwa  $15^\circ$  nach einer Haltezeit von jeweils 60 min. In der praktischen Umsetzung der Vernickelung konnte das Problem einer inhomogenen und nicht reproduzierbaren Beschichtung beobachtet werden. Erste Versuche führten zu inhomogenen Beschichtungen wie in Abbildung 49 links unten zu sehen ist.

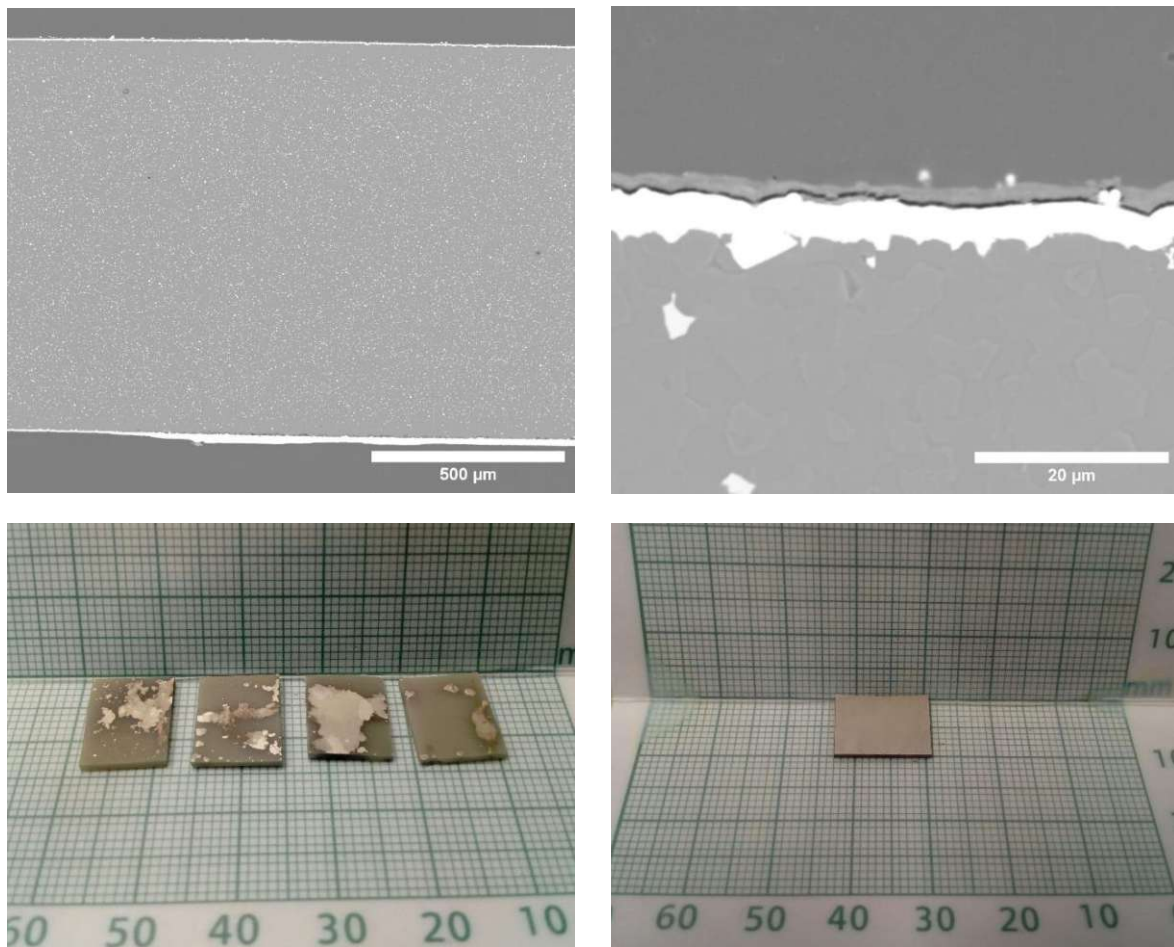


Abbildung 49: Nickelbeschichtung der Aluminiumnitrid-Substrate. Oben: rasterelektronische Aufnahmen (RE) einer Schnittfläche. Links unten: inhomogene Vernickelung. Rechts unten: Homogene Vernickelung

Es wurde anschließend die Reinigung angepasst, indem zusätzlich zu einem Waschschrift mit Aceton ein Waschschrift mit Cyclohexan eingeführt wurde. Außerdem wurde die Zeit des Eintauchens in die Palladiumaktivatorlösung von 5 min auf 10 min erhöht. Trotzdem war teilweise nach 30 min – laut Hersteller der Lösungen ist eine Abscheiderate von 20  $\mu\text{m}/\text{h}$  zu erwarten – noch keine sichtbare Schicht vorhanden. Nach weiterer Zeit im Nickelbad begann plötzlich eine inhomogene Beschichtung, bis diese homogen über das gesamte Substrat verteilt war (Abbildung 49 rechts unten). Daher wurde die Vernickelung in Folge unter optischer Kontrolle durchgeführt, um für die Kontaktwinkelmessungen einsetzbare Substrate zu erhalten. Ebenfalls zeigt Abbildung 49 rasterelektronische Aufnahmen einer Schnittfläche durch ein mit Nickel beschichtetes Substrat. Es ist eine gut haftende, wenige  $\mu\text{m}$  dicke Schicht an der gesamten Oberfläche zu erkennen. Jedoch ist auch hier erkennbar, dass die Schichtdicke nicht an allen Stellen gleich groß ist. EDX-Analysen bestätigten die Zusammensetzung der Schicht aus Nickel und Phosphor.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte im Zuge der Messungen mittels „dispensed drop“-Methode keine Verringerung des Kontaktwinkels im System Al beziehungsweise Al<sub>12</sub>,6Si und mit Nickel beschichtetem Aluminiumnitrid beobachtet werden.

Außerdem wurde neben Aluminiumnitrid auch die Benetzbarkeit von durch kaltisostatisches Pressen hergestelltes Siliciumcarbid mit Aluminium und Al<sub>12</sub>,6Si bestimmt. Auch hier wurden Winkel deutlich größer als 90° gemessen. Im Gegensatz dazu ist auch in diesem System bei entsprechenden Umgebungsbedingungen der Literatur zu Folge benetzendes Verhalten zu erwarten. [39, 40] Bei all den mit dem horizontalen Aufbau mit der „dispensed drop“-Methode durchgeführten Versuchen wurde nach Bildung des Tropfens eine Stunde bei 1000 °C gehalten und regelmäßig der Kontaktwinkel bestimmt. Es konnte jedoch bei keinem Experiment eine Veränderung innerhalb dieser Zeitspanne festgestellt werden.

Zusammenfassend kann die Vermutung aufgestellt werden, dass mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur zu Messung der Kontaktwinkel nicht die in der Literatur vorherrschenden Bedingungen den Sauerstoffpartialdruck betreffend vorherrschen. Es muss davon ausgegangen werden, dass es zwar zu einem Abscheren der primär vorhandenen Oxidschicht kommt und sich dadurch ein perfekt runder beziehungsweise ellipsenförmiger Tropfen bildet, aber nach Bildung des Tropfens dieser trotz Argonatmosphäre sofort wieder an der Oberfläche oxidiert. Dadurch wird nicht der Kontaktwinkel zwischen Aluminium beziehungsweise Al<sub>12</sub>,6Si und dem Keramik-Substrat gemessen. Das Substrat steht hingegen in Kontakt mit Aluminiumoxid. Für weiterführende Untersuchungen müsste die Apparatur dahingehend geändert werden, dass ein ausreichend niedriger Sauerstoffpartialdruck erzielt werden kann, beispielsweise mittels leistungsstarker Vakuumpumpe und zusätzlichem Titanschwamm, um Restsauerstoff zu binden.

Aus diesen Gründen konnte im Zuge dieser Arbeit keine Infiltration der porösen Aluminiumnitrid-Körper mit Metallschmelzen durchgeführt werden. In zukünftigen Versuchen

könnte bei gerätetechnischer Verfügbarkeit eine druckunterstützte Infiltration durchgeführt werden. Einerseits muss dazu wie in Kapitel 2.4 beschrieben die Metallschmelze die poröse Keramik nicht zwingend benetzen, andererseits wird die primär vorhandene Oxidschicht beim Eintritt in die Poren durch die engen Porenöffnungen in Kombination mit der Druckunterstützung abgeschert werden.

Um trotzdem das Prinzip eines Latentwärmespeichers durch Infiltration eines Phasenwechselmaterials in die poröse Aluminiumnitrid-Gerüstsubstanz zu zeigen, wurde eine Infiltration mit dem organischen Phasenwechselmaterial Laurinsäure durchgeführt. Diese konnte ohne Druckunterstützung durchgeführt werden, da schmelzflüssige Laurinsäure Aluminiumnitrid benetzt, wie in Abbildung 50 zu erkennen ist.

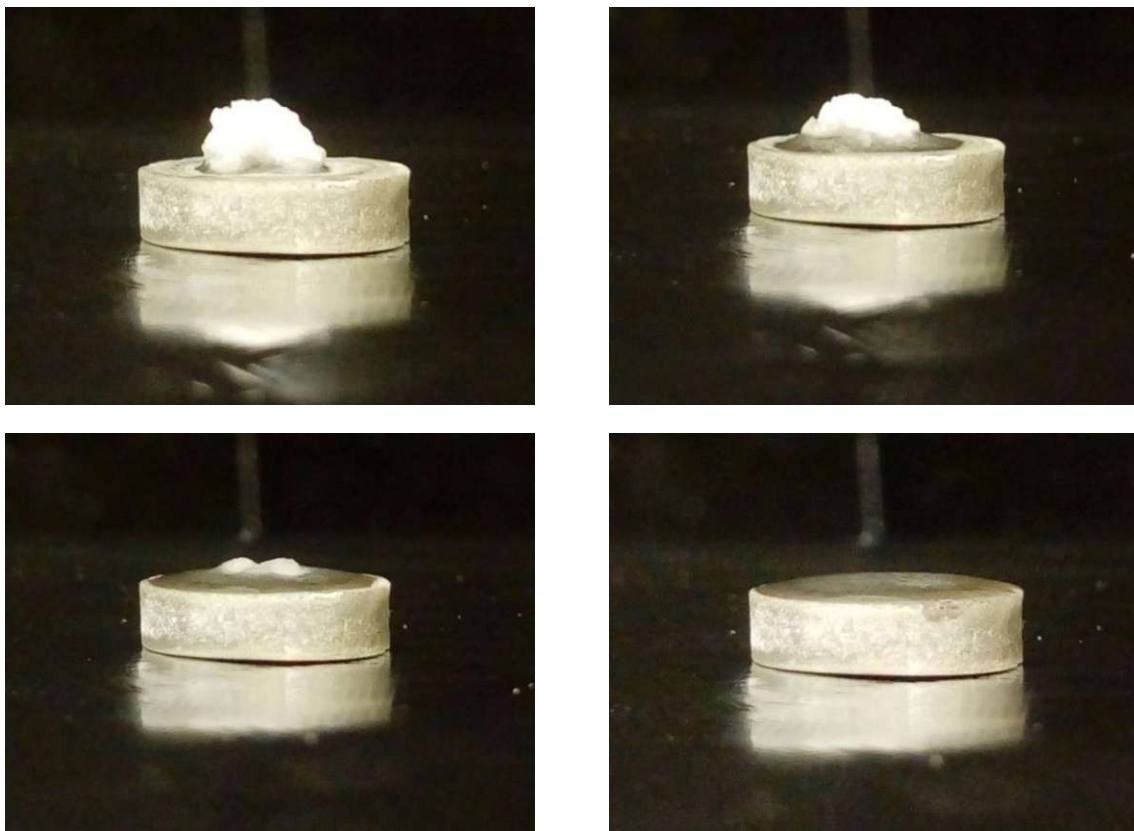


Abbildung 50: benetzendes Verhalten von schmelzflüssiger Laurinsäure auf Aluminiumnitrid

Zur Infiltration wurde schmelzflüssige Laurinsäure einfach mittels Pipette auf den porösen Aluminiumnitrid-Körper getropft. Es konnte ein schwammartiges Aufsaugen der Schmelze beobachtet werden. Ab einer gewissen Menge wurde keine weitere Schmelze aufgenommen. Mit dieser Methode konnten 47 % bis 70 % des Volumens der offenen Porosität mit Laurinsäure gefüllt werden (Abbildung 44). In weiterer Folge war es das Ziel, diesen Wert zu steigern, um mehr Phasenwechselmaterial im Verbund zu haben und somit eine größere Wärmeenergie speichern zu können. Dazu wurde die Infiltration mittels Druckgradient, wie in 4.3.3.1 Durchführung der Infiltration beschrieben, unterstützt. Dadurch ist es gelungen den mit Laurinsäure gefüllten Anteil der offenen Porosität auf 100 % zu steigern. Die mit 102,8 %



und 104,4 % (Tabelle 19) erhaltenen Werte von über 100 % sind durch an der Außenseite der Aluminiumnitrid-Körper haftende Reste von Laurinsäure zu erklären.

Der zur Untersuchung der Langzeitstabilität durchgeführte Zyklusversuch (Tabelle 20 und Abbildung 45) zeigte, dass während der ersten drei Zyklen ein doch deutlicher Verlust an Laurinsäure zu verzeichnen war. Dies wird jedoch auf an der Oberfläche der Aluminiumnitrid-Körper haftende Laurinsäure zurückgeführt. In den folgenden Zyklen war der Verlust an Laurinsäure im Zehntelprozent-Bereich je Zyklus. Unter der Annahme gleichbleibender Verluste bei höheren Zyklenzahlen, sind somit mit den hergestellten Verbundmaterialien zumindest mehrere hundert Zyklen möglich.

Mittels DSC-Messungen sollten die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie der hergestellten Latentwärmespeicher ermittelt werden. Mit Peak-Maximum-Temperaturen von etwa 48 °C wurde eine etwas höhere Schmelztemperatur, als mit 44 °C in der Literatur für Laurinsäure angegeben, gemessen. [50] Durch Bestimmung der Fläche unter dem endothermen Schmelzpeak wurde die Schmelzenthalpie erhalten. Hier zeigt sich zwar zwischen den einzelnen Messungen von Probenstücken derselben Probe eine gewisse Streuung, diese hält sich jedoch bei einer relativen Standardabweichung von rund 12 % in Grenzen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass es aus gerätetechnischen Limitationen nicht möglich war, eine DSC-Messung einer ganzen infiltrierten Probe durchzuführen. Somit konnten nur kleinste Teile der Probe gemessen werden, wodurch es aufgrund von Inhomogenitäten innerhalb der Probe zu der angesprochenen Streuung kommen kann. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse und dem Vergleich der Messkurven zwischen ganzen Feststoffstücken und Pulver kann davon ausgegangen werden, dass es bezüglich des Wärmeflusses beim Schmelzprozess keinen Unterschied zwischen ganzen Stücken und Pulver gibt.

Unter Berücksichtigung der massenbezogenen Beladung von 23 % (Tabelle 19) bei der untersuchten Probe AlN\_g\_H2O\_30v%\_5K\_5 kann aus der bestimmten Schmelzenthalpie von 36,54 J/g auf den Wert von reiner Laurinsäure hochgerechnet werden. Dafür ergibt sich somit eine Schmelzenthalpie von 159 J/g. Ein Vergleich mit dem Literaturwert von 178 J/g ergibt eine Abweichung von 11%. [2] Dies ist aufgrund der bereits erwähnten Inhomogenitäten eine nur geringe Abweichung, wodurch die Bestimmung als zuverlässig angesehen werden kann.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten mit der Formgebungsvariante Gefrierguss poröse Aluminiumnitrid-Körper mit dem Ziel der Verwendung als Gerüstsubstanz für die Infiltration mit einem Phasenwechselmaterial zur Herstellung von Latentwärmespeichern hergestellt werden.

Durch die Behandlung des Aluminiumnitrid-Pulvers mit Aluminiumdihydrogenphosphat bei höheren Temperaturen ist es gelungen, das Aluminiumnitrid-Pulver vor Hydrolyse zu schützen. Dies konnte durch pH-Wert-Messungen sowie durch Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt werden. Somit war das Aluminiumnitrid-Pulver für wässrige Verarbeitungsmethoden zugänglich.

Mittels Gefrierguss und anschließender thermischer Behandlung wurden poröse Keramiken mit definierter Porenstruktur erhalten. Bei Verwendung von Wasser als Suspensionsmittel konnte eine lamellare, bei tert-Butanol eine rundliche, säulenartige Porenstruktur erzielt werden. Die über das Immersionsverfahren und Archimedesmethode bestimmte Gesamtporosität der Proben lag bei 53 % bis 62 %. Es konnte ein klarer Einfluss der Feststoffbeladung des verwendeten Schlickers gezeigt werden. Je höher der Feststoffgehalt, desto geringer die Porosität der gesinterten Keramiken. Weiters enthielten die hergestellten Körper nur einen sehr geringen Anteil an geschlossener Porosität, was in Bezug auf nachfolgende Infiltrationen wünschenswert ist. Durch weitere Porositätsbestimmungen mittels Quecksilberporosimetrie konnte auch die Porengrößenverteilung bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass bei wässrigen Schlickern eine unimodale Porengrößenverteilung vorlag, bei Verwendung von tert-Butanol eine bimodale.

Zur Charakterisierung der strukturellen und mechanischen Eigenschaften der hergestellten Körper wurden Permeabilitäts- und Druckfestigkeitsbestimmungen durchgeführt. Für Proben unter Verwendung eines wässrigen Schlickers mit 30 vol% Feststoffgehalt wurden die Permeabilitätskonstanten  $k_1 = 2,93 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  (SD =  $4,23 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ ) und  $k_2 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  (SD =  $5,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) erhalten. Die mittlere Druckfestigkeit betrug bei einer Gesamtporosität von 53 % 49,3 MPa (SD = 10,7 MPa). Ein Vergleich mit der Literatur ist aufgrund von abweichenden Materialien und Porositätswerten schwierig, die erhaltenen Eigenschaften liegen aber in vergleichbaren Bereichen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen zeigten eine Wanderung von Sekundärphase an die Oberfläche während der Sinterung. Dies führt durch Verringerung des Sauerstoffgehaltes im Inneren der Probe zu einer für die Anwendung gewünschten höheren Wärmeleitfähigkeit. [20, 22] Diese wurde richtungsabhängig bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass entlang der Lamellen mit 23,6 W/m·K (SD = 1,3 W/m·K) eine etwa doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit vorherrschte als quer zu den Lamellen mit 12,8 W/m·K (SD = 0,7 W/m·K).

Als Voruntersuchungen für nachfolgende Infiltrationen wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich das Problem des ungenügenden Aufschmelzens der zu untersuchenden Metallproben aufgrund von stabilen Oxidschichten an der Oberfläche. Dieses Problem konnte durch Veränderung des Kontaktwinkelmessstandes von einer „sessile drop“-Methode zu einer „dispensed drop“-Methode gelöst werden. Die untersuchten Metalllegierungen zeigten jedoch allesamt, teilweise konträr zu Erwartungen aus Literaturdaten, ein nicht benetzendes Verhalten auf den untersuchten Aluminiumnitrid- und Siliciumcarbid-Substraten. Eine durchgeführte stromlose Vernickelung der Substrate konnte hier keine Veränderung des Benetzungsverhaltens herbeiführen. Es wurde die Vermutung angestellt, dass in den verwendeten Kontaktwinkelmessständen ein zu hoher Sauerstoffpartialdruck vorherrschte, wodurch es zu einer Oxidation der Metalllegierung gekommen ist. Für weiterführende Untersuchungen kann an dieser Stelle eine Anpassung dieser Messstände hinsichtlich der Atmosphäre und der Verringerung des Sauerstoffpartialdruckes vorgeschlagen werden.

Aufgrund des nicht benetzenden Charakters konnte keine spontane Infiltration der hergestellten, porösen Aluminiumnitrid-Körper mit einer Metallschmelze durchgeführt werden. Jedoch ist es gelungen eine Infiltration mit dem organischen Phasenwechselmaterial Laurinsäure durchzuführen. Es konnte eine vollständige Füllung der offenen Porosität der Proben erreicht werden. Ein durchgeführter Zyklusversuch zur Untersuchung der Langzeitstabilität zeigte aufgrund von nur sehr geringen Materialverlusten je Zyklus eine hohe Lebensdauer der produzierten Latentwärmespeicher. Durchgeführte DSC-Messungen lieferten mit der Literatur absolut vergleichbare Schmelztemperaturen (48 °C) und Schmelzenthalpien (159 J/g). Die Schmelzenthalpie des hergestellten Latentwärmespeichers betrug bei einer massenbezogenen Beladung von 23% 36,5 J/g (SD = 4,4 J/g).

Zur vollen Ausnutzung der Vorteile der thermischen und chemischen Beständigkeit von Keramiken im Rahmen als Gerüstsubstanz von Latentwärmespeichern gilt es in weiterführenden Untersuchungen den Einsatz von Metallschmelzen als Phasenwechselmaterialien zu forcieren. Diese haben ihren Einsatzbereich bei deutlich höheren Temperaturen, wodurch die angesprochenen Vorteile des keramischen Materials erst zur Geltung kommen. Eine Infiltration von Metallschmelzen kann durch Druckunterstützung auch bei nicht benetzendem Verhalten gelingen. [29]

## Literaturverzeichnis

1. Liu, X., Wang, H., Xu, Q., Luo, Q., Song, Y., Tian, Y., Chen, M., Xuan, Y., Jin, Y., Jia, Y., Li, Y., und Ding, Y., *High thermal conductivity and high energy density compatible latent heat thermal energy storage enabled by porous AlN ceramics composites*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021. 175: S. 121405.
2. Sterner, M.S., Ingo, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 1. Auflage. 2014: Springer Vieweg Berlin, Heidelberg. XXII, 748.
3. Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., und Buddhi, D., *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(2): S. 318-345.
4. Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., und Mehling, H., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. 23(3): S. 251-283.
5. Fernández, A.I., Barreneche, C., Belusko, M., Segarra, M., Bruno, F., und Cabeza, L.F., *Considerations for the use of metal alloys as phase change materials for high temperature applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. 171: S. 275-281.
6. Kenisarin, M.M., *High-temperature phase change materials for thermal energy storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(3): S. 955-970.
7. Zhou, W., Zuo, J., und Ren, W., *Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. 43(4): S. 658-664.
8. Mamunya, Y.P., Davydenko, V.V., Pissis, P., und Lebedev, E.V., *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*. European Polymer Journal, 2002. 38(9): S. 1887-1897.
9. Wang, M., Kang, Q., und Pan, N., *Thermal conductivity enhancement of carbon fiber composites*. Applied Thermal Engineering, 2009. 29(2): S. 418-421.
10. Bahraseman, H.G., Languri, E.M., und East, J., *Fast charging of thermal energy storage systems enabled by phase change materials mixed with expanded graphite*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017. 109: S. 1052-1058.
11. Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M.E., Bekyarova, E., und Haddon, R.C., *Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(21): S. 7565-7569.
12. Chen, Z., Gu, M., und Peng, D., *Heat transfer performance analysis of a solar flat-plate collector with an integrated metal foam porous structure filled with paraffin*. Applied Thermal Engineering, 2010. 30(14): S. 1967-1973.
13. Moeini Sedeh, M., Khodadadi, J.M., *Thermal conductivity improvement of phase change materials/graphite foam composites*. Carbon, 2013. 60: S. 117-128.

14. Qiu, L., Yan, K., Feng, Y., Liu, X., und Zhang, X., *Bionic hierarchical porous aluminum nitride ceramic composite phase change material with excellent heat transfer and storage performance*. Composites Communications, 2021. 27: S. 100892.
15. Wang, L., Kong, X., Ren, J., Fan, M., und Li, H., *Novel hybrid composite phase change materials with high thermal performance based on aluminium nitride and nanocapsules*. Energy, 2022. 238: S. 121775.
16. Baik, Y., Drew, R.A.L., *Aluminum Nitride: Processing and Applications*. Key Engineering Materials, 1996. 122-124: S. 553-570.
17. Verband der Keramischen Industrie e.V., *Brevier Technische Keramik*. 2003, Lauf: Fahner Verlag. 283.
18. Olhero, S.M., Novak, S., Oliveira, M., Krnel, K., Kosmac, T., und Ferreira, J.M.F., *A Thermo-Chemical Surface Treatment of AlN Powder for the Aqueous Processing of AlN Ceramics*. Journal of Materials Research, 2011. 19(3): S. 746-751.
19. Krnel, K., Kosmač, T., *Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. 21(10): S. 2075-2079.
20. Liu, Y., Zhou, H., Qiao, L., und Wu, Y., *Low-Temperature Sintering of Aluminum Nitride with YF<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> Binary Additive*. Journal of Materials Science Letters, 1999. 18(9): S. 703-704.
21. Qiao, L., Zhou, H., und Fu, R., *Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF<sub>2</sub> and YF<sub>3</sub>*. Ceramics International, 2003. 29(8): S. 893-896.
22. Rauchenecker, J., Schwarz, S., Artner, W., und Konegger, T., *Atmosphere control and secondary phase migration during moderate-temperature sintering of aluminum nitride*. Ceramics International, 2022. 48(11): S. 16425-16431.
23. Deville, S., *Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*. Advanced Engineering Materials, 2008. 10(3): S. 155-169.
24. Tang, Y., Qiu, S., Wu, C., Miao, Q., und Zhao, K., *Freeze cast fabrication of porous ceramics using tert-butyl alcohol-water crystals as template*. Journal of the European Ceramic Society, 2016. 36(6): S. 1513-1518.
25. *Phasendiagramm Wasser*. 2005 [abgerufen am 24.08.2022]; URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phasendiagramme.svg>.
26. Hyun, S., Kim, T., Kim, G., und Park, H.-H., *Synthesis of low-k porous silica films via freeze drying*. Journal of Materials Science Letters, 2000. 19: S. 1863-1866.
27. Kwok, D.Y., Neumann, A.W., *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. Advances in Colloid and Interface Science, 1999. 81(3): S. 167-249.
28. *Kontaktwinkel  $\vartheta_C$  an der Phasengrenze*. 2006 [abgerufen am 25.08.2022]; URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel#/media/Datei:Contact\\_angle.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel#/media/Datei:Contact_angle.svg).
29. Eustathopoulos, N., *Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group*. Metals, 2015. 5: S. 350-370.

30. Taranets, N.Y., Naidich, Y.V., *Wettability of aluminum nitride by molten metals*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1996. 35(5): S. 282-285.
31. Yu, V.N., *Wettability of aluminum nitride by tin-aluminum melts*. Journal of materials science, 1998. 33(5): ISSN: 0022-2461, 1573-4803): S. 3997.
32. Rhee, S.K., *Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. 53(7): S. 386-389.
33. Kida, M., Bahraini, M., Molina, J.M., Weber, L., und Mortensen, A., *High-temperature wettability of aluminum nitride during liquid metal infiltration*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 495(1): S. 197-202.
34. Bao, S., Tang, K., Kvithyld, A., Tangstad, M., und Engh, T.A., *Wettability of Aluminum on Alumina*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011. 42(6): S. 1358-1366.
35. Takahashi, M., Giuranno, D., Ricci, E., Arato, E., und Novakovic, R.M., *Surface Properties of Liquid Al-Si Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019. 50(2): S. 1050-1060.
36. Yuan, Z., Huang, W.L., und Mukai, K., *Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates*. Applied Physics A, 2004. 78(4): S. 617-622.
37. Sveshkov, Y.V., Mogilenskii, V.I., Polonskii, Y.A., und Val'dman, O.A., *Wettability of yttrium oxide by metallic melts*. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1976. 49(12): S. 2629.
38. Ip, S.W., Kucharski, M., und Toguri, J.M., *Wetting behaviour of aluminium and aluminium alloys on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO*. Journal of Materials Science Letters, 1993. 12(21): S. 1699-1702.
39. Laurent, V., Chatain, D., und Eustathopoulos, N., *Wettability of SiC by aluminium and Al-Si alloys*. Journal of Materials Science, 1987. 22(1): S. 244-250.
40. Cong, X.S., Shen, P., Wang, Y., und Jiang, Q., *Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al-Si alloys*. Applied Surface Science, 2014. 317: S. 140-146.
41. Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., und Drevet, B., *Wettability at High Temperatures*. 1999.
42. Betke, U., Lieb, A., Scheffler, F., und Scheffler, M., *Manufacturing of Reticulated Open-Cellular Aluminum Nitride Ceramic Foams from Aqueous AlN Suspensions* Advanced Engineering Materials, 2017. 19(3).
43. Hartinger, V., *Generation of secondary porosity in freeze-cast ceramics*, in *Institut für Chemische Technologien und Analytik*. 2018, Wien: TU Wien.
44. Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN 623-2 : 1993; Monolithische Keramik; Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität*. 1993, Berlin: Beuth Verlag GmbH.
45. Haynes, W.M., Lide, D.R., und Bruno, T.J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 93. Auflage. 2012, Boca Raton: CRC Press.

46. Scheffler, M., Colombo, P., *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. 2005, Hoboken: Hoboken: John Wiley & Sons, Incorporated.
47. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, *Analyse für Wien*. [abgerufen am 30.08.2022]; URL: <https://www.zamg.ac.at/cms/de/wetter/wetterwerte-analysen/wien>.
48. Buahom, P., *Measuring the Contact Angle using ImageJ with Contact Angle plug-in*. 2018 [abgerufen am 09.09.2022]; URL: [https://www.researchgate.net/publication/328733959\\_Measuring\\_the\\_Contact\\_Angle\\_using\\_ImageJ\\_with\\_Contact\\_Angle\\_plugin](https://www.researchgate.net/publication/328733959_Measuring_the_Contact_Angle_using_ImageJ_with_Contact_Angle_plugin).
49. Brugnara, M., *Contact Angle*. 2006 [abgerufen am 09.09.2022]; URL: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/contact-angle.html>.
50. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *Laurinsäure*. [abgerufen am 13.09.2022]; URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=027100>.
51. Wei, Z., Xie, W., Zhang, X., Zhang, Z., Li, Y., Xia, H., Wang, B., und Shi, Z., *Preparation of AlN micro-honeycombs with high permeability via freeze-casting*. Journal of the European Ceramic Society, 2020. 40(13): S. 4462-4468.
52. Souza, D.F., Nunes, E.H.M., Queiroga, J.A., und Vasconcelos, W.L., *Microstructural characterization and gas permeation performance of freeze-cast alumina supports*. Journal of the European Ceramic Society, 2018. 38(11): S. 4020-4025.
53. Sun, M.-Q., Shen, P., und Jiang, Q.-C., *Fabrication and characterization of robust freeze-cast alumina scaffolds with dense ceramic walls and controllable pore sizes*. Journal of Materials Science, 2019. 54(7): S. 5224-5235.
54. Wang, Z., Wang, H., Li, X., Wang, D., Zhang, Q., Chen, G., und Ren, Z., *Aluminum and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage*. Applied Thermal Engineering, 2015. 89: S. 204-208.
55. Kanani, N.Q.K.N.X., *Galvanotechnik : Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*. 3., aktualisierte Auflage. Auflage. 2020, München: München : Hanser. 1 Online-Ressource (847 Seiten).
56. Leon, C.A., Drew, R.A.L., *The influence of nickel coating on the wettability of aluminum on ceramics*. Composites, Part A, 2002. 33A(10): S. 1429-1432.