

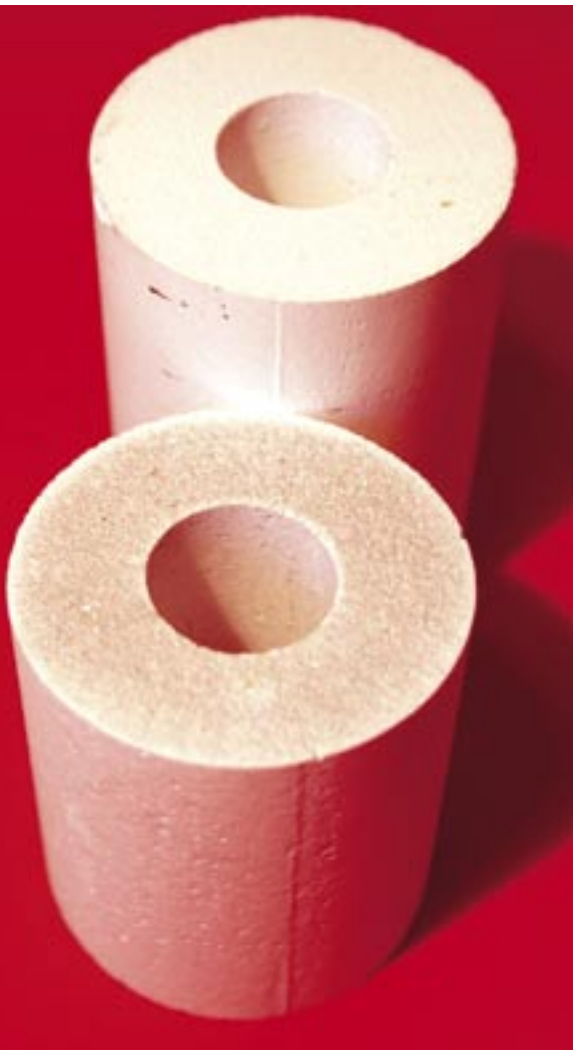
## GEFRIERGELIEREN — AUF NEUEN WEGEN ZUR HOCHLEISTUNGS-KERAMIK

**Werkstoff-Wissenschaftler der Uni Bremen entwickeln neues, umweltfreundliches Herstellungsverfahren**

Keramik im Haushalt ist alltäglich – von der Kaffeetasse bis zum Handwaschbecken. Auch in der Industrie spielt Keramik eine bedeutende Rolle. In vielen Bereichen sind Produktionsprozesse ohne diesen Werkstoff nicht möglich. Wenn beispielsweise Metall in Formen gegossen wird, bestehen diese oft aus Keramik – denn dieses Material ist hochtemperaturbeständig. Bislang hatte die Herstellung dieser Formen jedoch auch Nachteile: Ungenauigkeiten, Verzug oder der Einsatz von toxischen, umweltbelastenden Zusätzen.

Wissenschaftler des Arbeitsgebietes „Keramische Werkstoffe und Bauteile“ im Fachbereich Produktionstechnik der Universität Bremen haben jetzt ein deutlich verbessertes Verfahren der Keramik-Herstellung entwickelt: das „Gefriergelieren“. Die Vorteile sind bestechend.

Keramik nach Wunsch: Durch verschiedenartige Einfrierbedingungen und variablen Wasseranteil können Filtermodule mit unterschiedlicher Porosität hergestellt werden.  
Ceramics to order: By means of varying the freezing conditions and water properties it is possible to produce filter modules of varying porosity.



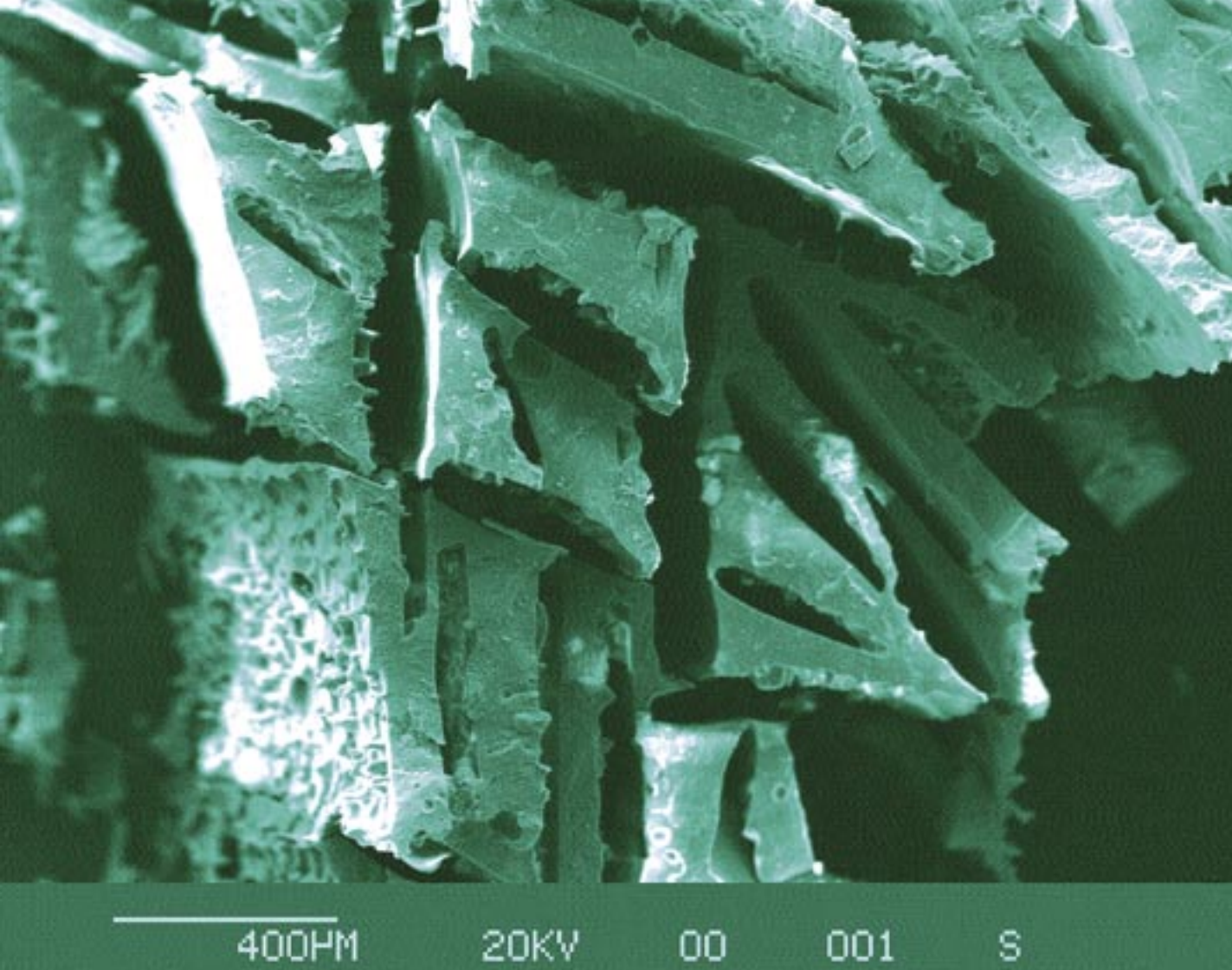
## FREEZE GELATION — A NEW APPROACH FOR HIGH-PERFORMANCE CERAMICS

**Material scientists at the University of Bremen develop new and environmentally-friendly manufacturing process**

Ceramics are commonplace in today's households – from coffee cups to washbasins. In industry, too, ceramics play an important role. In many areas, production would just not be possible without this material. For example, the moulds metal is poured into during casting processes are often made of ceramic material. This is because of its properties for withstanding high temperatures. Until now, though, production of these moulds has been problematic: Inexactness, distortion, or the need to include toxic, polluting additives. Scientists working in the field of „Ceramic Materials and Components“ in the Faculty of Production Engineering at Bremen University have recently developed a significantly improved technique for the production of ceramics: „Freeze Gelation“. The benefits are impressive.

Ceramic moulds and components can be produced in a variety of ways. Ceramic powder can be used either in a dry state, or in liquid suspensions called ceramic slurry. The difference lies in the degree of exactness. If you want to mint coins, for instance, dry pressing with ceramic powder will be of little help – expensive tools and inexact moulding make the process unfeasible. Moulding by means of casting fluid, on the other hand, obtains fine contours with a precision down to a few thousandths of a millimetre. That is why this process is superior in all cases where fine shapes and structures or perfectly smooth surfaces are desired.

When ceramic powder is mixed with water it becomes fluid and suitable for casting. In order to obtain a solid body, this ceramic slurry must be solidified and hardened once it has been poured into the master mould. In the production of household ceramics this is a simple matter. The fluid slurry is poured into a porous plaster mould; the plaster combines with water in the outer layer and solidifies. The remaining fluid is simply poured out again, resulting in a hollow mould comprising a green (as yet unfired) ceramic microstructure. „The consolidation step



Wissenschaft im Detail: Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Keramik-Gefüges nach dem Einfrieren und anschließendem Auftauen. Erkennbar sind Abdrücke der Eiskristalle.

Science in detail: Photo of the ceramic structure after freezing and subsequent thawing taken with an electronic scan microscope. Impressions left by the ice crystals are clearly visible.

Keramik-Formen und -Bauteile lassen sich auf verschiedene Art herstellen. Das verwendete Keramikpulver lässt sich sowohl trocken als auch in flüssigen Suspensionen, Keramikschlicker genannt, verarbeiten. Unterschiede bestehen in der Genauigkeit: Will man beispielsweise ein Geldstück abformen, ist ein Trockenpressen mit Keramik-Pulver wenig erfolgreich – teure Werkzeuge und ungenaue Abformung lassen das Verfahren unattraktiv erscheinen. Beim Abformen mit einer gießbaren Flüssigkeit gelingt jedoch die Darstellung feiner Konturen im Bereich weniger tausendstel Millimeter. Deshalb ist dieses Verfahren überall dort interessant, wo feine Formen und Strukturen oder möglichst glatte Flächen erwünscht sind.

Keramikpulver wird durch die Mischung mit Wasser fließfähig und damit gießbar. Um einen festen Körper zu erhalten, muss dieser Schlicker nach dem Gießen in der Gussform verfestigt werden und erstarren. Im Fall der Haushalts-Keramik ist dies einfach: Der flüssige Schlicker wird in eine poröse Gipsform gegossen; der Gips bindet das Wasser der äußeren Schicht, die dadurch fest wird. Die restliche Flüssigkeit wird einfach wieder ausgegossen, und es ist ein Hohlkörper entstanden, der aus grünem (noch ungebranntem) Keramikgefüge besteht. „Der Konsolidierungsschritt von flüssig zu fest findet also durch den Entzug von Wasser statt“, erläutert Professor Georg Grathwohl, Leiter der Abteilung „Keramische Werkstoffe und Bauteile“. Der Nachteil: Dieses Verfahren dauert lange und benötigt eine Gipsform.

Bei der Herstellung von Industrie-Keramik wird der Konsolidierungsschritt von flüssig zu fest anders realisiert – etwa durch chemische Zusätze. Die so entstandene Keramik ist noch zu weich, z.B. gelartig und muss anschließend im Ofen gesintert werden. Bei diesem Sintern werden die chemischen Rückstände herausgebrannt, die Keramikpulverteilchen verbinden sich, und

from fluid to solid state takes place as result of the extraction of water“, explains Professor Georg Grathwohl, Head of the Department „Ceramic Materials and Components“. Drawback: The process is time-consuming and necessitates a plaster mould.

In the production of industrial ceramics the consolidation step from fluid to solid state is a different one – namely, by means of chemical additives. The ceramic material obtained is too soft, though, almost gel-like, and has to be sintered, or baked, in a furnace. This sintering process burns off any chemical residue, the ceramic-powder particles combine and the solidity of the component is enhanced. However, the disadvantages lie in environmental pollution, consumption of energy, and possible distortion during the sintering stage.

„Of crucial importance in the production of ceramics is the transition from fluid to solid state – you have to master that“, says Dr. Dietmar Koch, member of the Grathwohl work group. The Bremen solution: „We simply freeze the slurry and completely dispense with additives.“ To this end the material technicians mix coarse ceramic powder with particles of just a few billionths of a metre (nanometers). When dissolved in water these nano-particles ensure an equal distribution of the solid-matter particles in the water. „These then combine both with the coarse ceramic particles as well as with each other“, Koch explains. „This combination no longer breaks up when the ice crystals melt or are otherwise extracted. The result is a high-strength ceramic material that no longer needs to be cleaned of chemical residues or furnace hardened.“ Sounds easy – but nevertheless, years of painstaking research were necessary before it was possible to determine the functioning sequence of the process steps involved.

die Festigkeit des Bauteils nimmt zu. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der Umweltbelastung, im Energieaufwand und im Verzug, der durch das Sintern entsteht.

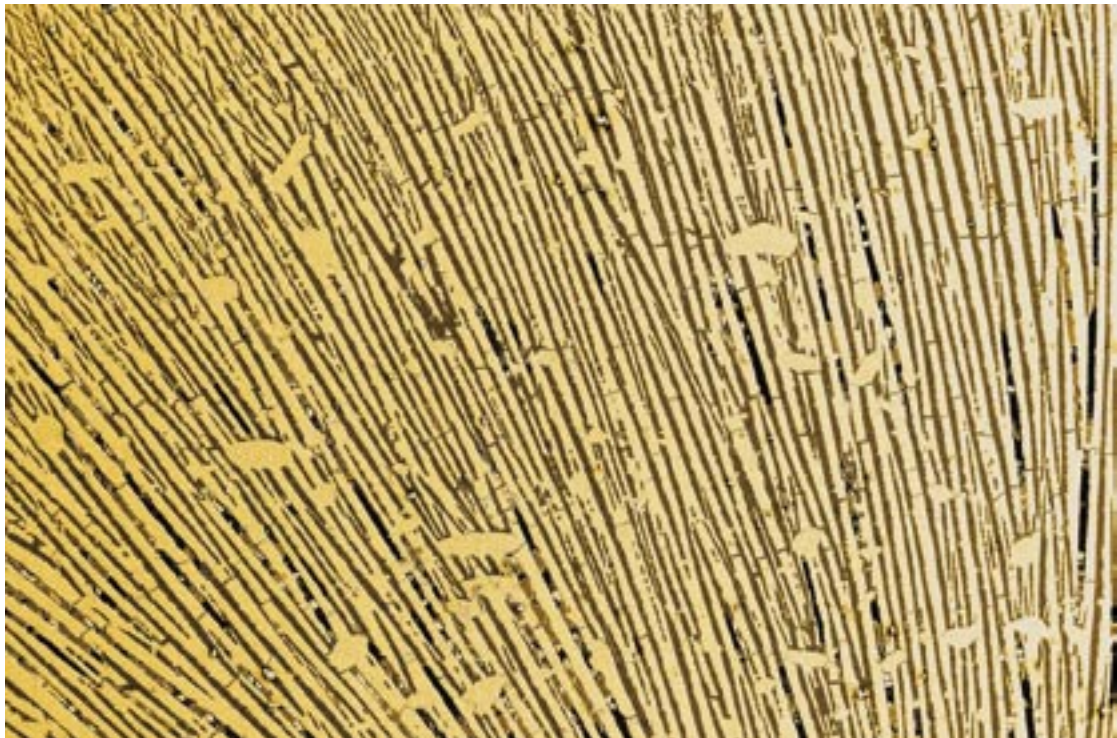
„Entscheidend für die Herstellung der Keramik ist der Übergang von flüssig zu fest – den muss man beherrschen“, sagt Dr. Dietmar Koch aus der Grathwohl-Arbeitsgruppe. Die Bremer Lösung: „Wir frieren den Schlicker einfach ein – ohne irgendwelche Zusätze.“ Die Werkstofftechniker mischen dazu größere Keramikpulver mit Teilchen, die nur wenige milliardstel Meter (Nanometer) klein sind. Beim Auflösen im Wasser sorgen diese Nano-Teilchen für eine gleichmäßige Verteilung der Feststoffteilchen im Wasser. Wird dieser Schlicker gefroren, verdrängen die Eiskristalle bei ihrem Wachstum die Nanopartikel aus dem Wasser. „Diese verbinden sich dann sowohl mit den größeren Keramik-Teilchen als auch untereinander“, erläutert Koch. „Diese Verbindung löst sich auch nicht mehr, wenn die Eiskristalle wieder aufschmelzen oder entzogen werden. Die Folge ist eine hochfeste Keramik, die nicht mehr von chemischen Rückständen gereinigt oder im Ofen gehärtet werden muss.“ Klingt einfach – doch für die funktionierende Abfolge dieser Prozessschritte war jahrelange Forschungsarbeit erforderlich.

Die Forscher aus der Hansestadt nennen dieses Verfahren Gefriergelieren. Grathwohl: „Das Gefriergelieren ist eine Technik, die auch höchste Anforderungen erfüllt – etwa, wenn man für Spezialprodukte hochpräzise Formen mit einer komplizierten Geometrie herstellen will. Diese dürfen sich nicht

The research team from the Hanseatic City call this process ‘freeze gelation process FGP’. Grathwohl: „Freeze gelation is a technique capable of meeting the most exacting requirements; for instance, in case of manufacturing special products requiring highly-precise moulding of complex geometry. There is no room for even the slightest distortion, as may occur as result of sintering.“ ‘Investment Casting’ is the professional term for this type of precision casting of components. This is where high-performance ceramics come into their own. Precision casting, for instance, is used in the manufacture of microcomponents – miniature components, frequently manufactured to meet detailed specifications, as unicats or in series. Artists, too, were quick to take advantage of the possibility to produce high-precision ceramic moulds, which they use to cast individual objects of art – more cost-efficient and considerably more stable and temperature-resistant than plaster moulds. Grathwohl: „It’s a boon to museums, too, who now have the opportunity to cast near-perfect reproductions from exact moulds.“ In the meanwhile, enterprises and whole industrial sectors have also become alerted to this development that is of equal significance for automobile and medical technology, as it is for the manufacturing of refractory products.

And that is not everything by far: The scientists can steer the freezing processes. „We decide whether the ice crystals are to be big or small, oblong or spherical“, says Georg Grathwohl. This determines the size of the pores once the ice has disappeared. And these can be adjusted at will. This makes it possible to pro-

In dieser rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme zeigen die Linien die Wachstumsrichtung der Eiskristalle. Durch das Einfrieren entstehen lange durchgehende Porenkanäle, die zum Stofftransport geeignet sind.  
This photo produced with an electron scan microscope shows the growth lines of the ice crystals. The freezing process results in long continuous pore channels that are suitable for transporting material.



mehr verändern, wie es etwa beim Sintern geschehen würde.“ „Investment-Casting“ ist der Fachbegriff für diesen Präzisionsguss von Bauteilen. Hier sind diese Hochleistungs-Keramiken eine wichtige Voraussetzung. Mit Präzisionsguss werden zum Beispiel Mikro-Komponenten hergestellt – winzige Bauteile, die oftmals mit speziellen Anforderungen als Unikate oder in Serien gefertigt werden. Auch Künstler sind dankbar für die Möglichkeit, hochpräzise Keramik-Formen herzustellen, um darin individuelle Kunstobjekte zu gießen – kostengünstig sowie wesentlich stabiler und temperaturbeständiger als eine Gipsform. Grathwohl: „Das gilt auch für Museen, die so die Chance

duce exact-fitting ceramics with excellent insulation properties. „Among other things, we use these ceramics as insulation material for furnaces in which we examine other ceramics for their tensile strength at temperatures of 1,600° C.“ As opposed to the insulation wool previously used, the new material is reusable, much easier to handle, more stable and better-fitting.

Great expectations are placed in a new application involving biological micro-organisms being settled into the pores in the ceramic. „This is not feasible using conventional materials because the additives contained in the slurry would attack the

Passgenau dank Gefriergeleiten:  
Eine unterschiedliche  
Zusammensetzung der Schlicker  
jeder Figur führt auch zu  
unterschiedlicher Schwindung  
beim Sintern. Durch eine jeweils  
angepasste Sinterendtemperatur  
können die Figuren dennoch so  
geformt werden, dass sie letztlich  
wieder exakt zusammengesteckt  
werden können.

A hundred-percent fit thanks  
to freeze casting: Varying the  
composition of the slang of each  
figure also results in varying degrees  
of contraction when sintered. By  
means of individually adapted end  
temperatures during sintering the  
figures can be shaped to fit together  
exactly.

für ideale Formen zum Gießen von  
Replikationen haben.“ Firmen und  
Industriebranchen sind mittlerweil  
ebenfalls auf die Entwicklungen  
aufmerksam geworden, die für  
Automobil- und Medizintechnik  
ebenso interessant sind wie für die  
Feuerfest-Industrie.

Damit nicht genug: Die Wis-  
senschaftler können die Vorgänge  
beim Gefrieren steuern. „Wir be-  
stimmen, ob die Eiskristalle groß,  
klein, länglich oder eher kugelig  
sind“, sagt Georg Grathwohl. Dem-  
entsprechend verbleiben nach dem  
Entfernen des Eises entsprechende  
Porositäten. Diese können fast be-  
liebig eingestellt werden. Möglich  
sind so beispielsweise passgenaue  
Keramiken mit hervorragenden  
Isolationseigenschaften. „Wir  
nutzen diese Keramiken unter  
anderem als Isolationsmaterial für  
Öfen, in denen wir andere Kera-  
miken auf ihre Zugfestigkeit bei  
1.600°C prüfen.“ Gegenüber der  
Isolationswolle, die vorher verwen-  
det wurde, ist das neue Material wiederverwendbar, wesentlich  
anwendungsfreundlicher, stabiler und passgenauer.

**Den Bioceren wird  
eine große Zukunft  
vorausgesagt.**

Große Erwartungen werden in eine ganz neue Anwendung  
gesetzt, für die biologische Mikroorganismen in den Poren der  
Keramik angesiedelt werden. „Bei den herkömmlichen Verfahren  
ist dies kaum möglich, weil die Zusätze im Schlicker das Bio-  
material angreifen würden“, sagt Grathwohl. Eine nachträgliche Besiedelung der bereits  
festen Keramik führt zu einer unbefriedi-  
genden Festsetzung der Mikroorganismen  
auf der Keramikoberfläche. „In unserem Fall  
legen sich die Bakterien, Pilze oder Hefezellen sozusagen in ein  
Bett, das sie sich selbst geschaffen haben.“ Kälte macht diesen  
Organismen nichts aus, und sie durchlaufen den gesamten  
Herstellungsprozess mit und in der entstehenden Keramik. Einen  
Anwendungsfall haben Forscher der TU Dresden geschaffen, die  
– wie auch Wissenschaftler der Universität Halle-Wittenberg  
– eng mit den Bremer Werkstofftechnikern kooperieren: Einen  
Reaktor, bei dem Abwasser durch Keramikkörper fließt, die nach  
dem Bremer Verfahren hergestellt wurden. Die in der Keramik  
immobilisierten Bakterien kommen so mit dem Abwasser beson-  
ders eng in Kontakt, ohne herausgespült zu werden. Grathwohl:  
„Die Kollegen sind von unserem Werkstoff begeistert – er hat die  
mit Abstand höchste Reinigungsleistung.“ Der Hochschullehrer  
sieht für diese Bio-Keramiken – auch Biocere genannt – eine  
große Zukunft voraus.



bio-material“, says Grathwohl. Waiting to settle micro-organisms  
into the ceramic once it has solidified is unsatisfactory, since  
they tend to accumulate on the surface of the material. „By  
way of our method, the bacteria, fungi, or yeast cells lie in a  
bed which they more or less made themselves.“ Cold temper-  
atures have no affect on these organisms and they go through  
the entire production process with and inside the ceramic that  
is created. Researchers at the Technical University in Dresden  
working closely with the Bremen material scientists, as well as  
scientists at the University Halle-Wittenburg do, have already  
found a practical application: A reactor in which the waste water  
flows through ceramic ducts manufactured with the Bremen  
technique. The immobilised bacteria within the ceramic come  
into close contact with the waste water without being washed  
out. Grathwohl: „The colleagues are very enthusiastic about our  
material because it exhibits by far the best cleansing capability.“  
The professor thinks these bio-ceramics – also known as Bioceren  
– are going to have a great future.

#### Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Georg Grathwohl  
Fachgebiet Keramische Werkstoffe und Bauteile  
Universität Bremen, Fachbereich Produktionstechnik  
IW3 / Am Biologischen Garten 2  
D-28359 Bremen  
0421 - 218- 2029, Fax (+49) 0421/218-7404  
grath@ceramics.uni-bremen.de  
<http://www.ceramics.uni-bremen.de>