

Sharon Krenkel

**Anisotrope, hierarchische Strukturierung von
nanoporösen Gläsern**

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Band 17

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Anisotrope, hierarchische Strukturierung von nanoporösen Gläsern

Sharon Krenkel



Universitätsverlag Ilmenau
2018

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 01. November 2016
1. Gutachterin: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
(Technische Universität Ilmenau)
2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Enke
(Universität Leipzig)
3. Gutachter: Prof. Dr. Hans Roggendorf
(Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Tag der Verteidigung: 15. März 2017

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

readbox unipress

in der readbox publishing GmbH

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

<http://unipress.readbox.net/>

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-178-2 (Druckausgabe)

URN [urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000676](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000676)

URN [urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000716](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000716) (Anhang)

*„Der aus Büchern erworbene Reichtum
fremder Erfahrungen heißt Gelehrsamkeit.
Eigene Erfahrung ist Weisheit.“*

G. E. Lessing

Für Sylvia und Dietmar Krenkel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all denen zu bedanken, die mit ihrer Unterstützung zum erfolgreichen Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Edda Rädlein für die Möglichkeit in ihrem Fachgebiet zu promovieren und für die Betreuung dieser Arbeit. Auch danke ich ihr für die zahlreichen Gespräche, aus denen eine Vielzahl von Ideen entstanden sind, welche diese Arbeit auf fachlicher Ebene bereichert haben.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt drei weiteren Personen, ohne die diese Arbeit die diese Doktorarbeit in der vorliegenden Form nicht realisierbar gewesen wäre: Zum einen bedanke ich mich bei Daniel Poßner, der mich im Rahmen des Projektes ANIMON entscheidend unterstützt und die „Anlage zum Laufen gebracht“ hat sowie bei Frank Oßmann, welcher die notwendigen Bauteile für die Umrüstung der Ziehanlage mitentworfen und gefertigt hat. Zum anderen gilt mein Dank Björn Herrenberger für die praktische Einführung in die Glasbläserei, die zahlreichen Ideen zur Glasverarbeitung und die Unterstützung bei der Fertigung der Vorformhalterung und Feuerpolitur.

Ein ebenso großes Dankeschön geht an Rolf Hoffmann für die gemeinsame Erarbeitung des Bildanalyseverfahrens und die geleistete Programmierarbeit. Ganz besonders möchte ich mich bei Airami Sengottuvelan und Prof. Dr. Aldo Boccaccini für die Durchführung der Vorversuche zur Biokompatibilitätsbedanken. Ein besonders großes Dankeschön geht auch an Christian Funkt und Lars Dähne, welche mir die Daten zur Layer-by-Layer Beschichtung und die konfokalen Laserscanning-Mikroskopaufnahmen zur Verfügung gestellt haben. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Joachim Deubner und Hansjörg Bornhöft bedanken, die mir für einige Zeit ihre Ausstattung zur Verfügung gestellt und mich bei den Versuchen zur anisotropen Orientierung unterstützt haben. Ebenso bedanke ich mich ganz herzlich bei dem gesamten Institut für „Nichtmetallische Werkstoffe Glas und Glastechnologie“ für die freundschaftliche Aufnahme und das angenehme Arbeitsklima. Des Weiteren danke ich Stephan Sander für die Unterstützung bei der finalen Herstellung der Hybridmonolithe.

Vielen Dank an Thomas Rainer und Robert Bischoff für die Bereitstellung der Laseranlagen, die fachlichen Diskussionen und konstruktive Kritik. Außerdem danke ich Hans-Jürgen Stolz für die zur Verfügung gestellten Polymerschwämme und Peter Hofbauer für die Leihgabe des SiCC-Rohrs. Danken möchte ich weiterhin allen beteiligten Kooperationspartner des Projektes ANIMON. Insbesondere danke ich Günter Carl, Ferdinand Somorowsky und Martin Kilo für die Herstellung der Vorformen sowie Hans Uhlig für die Herstellung und Charakterisierung ausgewählter poröser Proben.

Auf diesem Wege danke ich auch den Studierenden, die ich während ihrer Projekt- und Masterarbeiten betreuen durfte. Insbesondere danke ich Anne Ziegler für ihre Arbeit auf dem Gebiet des Schablonendruck, Robin Preußler für seine Arbeiten zur Herstellung poröser Gelege und Fabian Reith, Julian Heres sowie Oliver Schiele für die Konstruktion und den Bau des Faserabzugs.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt selbstverständlich all denen, die mich mit ihrer konstruktiven Kritik, zahlreichen Diskussionen und Einführung in neue Techniken unterstützt haben. Insbesondere möchte ich mich bei Kerstin Pfeiffer für die REM-Aufnahmen und die Einweisung in die REM und Dilatometrie bedanken. Matthias Linß danke ich für die Unterstützung bei allen Schlif- und Polierprozessen sowie für die durchgeführten RFA- und XRD-Analysen. Danken möchte ich auch Alexander Groß für die Hilfe bei den Druckverlustmessungen, der Au-Beschichtung und den katalytischen Aktivitätstests. Bei Bernd Halbedel und Robert Müller bedanke ich mich für ihren Beitrag bei der Durchführung und Analyse der Versuche im Magnetfeld. Uwe Schadewald danke ich für die Hilfe im Bereich der DTA-Analyse. Danke an Ulrike Brokmann für die Hilfestellung im Bereich der UV-Vis-Spektroskopie. Danken möchte ich Henry Romanus und Elvira Remdt für die TEM-Analysen. Schließlich danke ich meiner Zimmerkameradin Dagmar Raab nicht nur für ihre Unterstützung bei der Tauchbeschichtung sowie DTA sondern auch für Vermittlung wichtiger Kontakte und ihre Hilfe bürokratische Hürden zu meistern.

Für das wunderbare Arbeitsklima, die herzliche Aufnahme im Fachgebiet „Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe“ und einträgligen beruflichen, aber auch privaten Gespräche möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des

Fachgebiets Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe bedanken. Vielen Dank für eine wunderschöne Zeit, leckere Kuchenrunden, erlebnisreiche Wandertage und tolle Feste.

Danken möchte ich auch allen meinen Freunden die mich ebenfalls unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt: Christian Koppka, Alexander Jeremies, Maria Konieczny, Frank Richter, Monique Teich und Saskia Czihal.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinem zukünftigen Ehemann für ihre fürsorgliche Unterstützung in jeder Schaffensphase bedanken. Danke für die Liebe, Geduld und das Verständnis sowie die Erinnerung, dass ein wichtiger Teil des Lebens außerhalb des Labors liegt.

Abstract und Kurzzusammenfassung

Abstract

The present work is based on the research project „ANIMON” and deals with the production and description of glass-based, hierarchically porous monoliths with an anisotropic pore-system on a micro- and nanometer scale.

The molding procedure by reshaping tube bundles in a down draw process was combined with a procedure for producing nanoporous alkaliborosilicate glasses with controlled pore size. With this double-stage procedure, hierarchical porous honeycomb shaped bodies were created. The size of the anisotropic air- and channel-pores ranged from $5 \cdot 10^{-6}$ to 2 mm, the size of the nanometer pores within the walls ranged from 2 - 300 nm. Basic research on the behavior of selected sodium borosilicate glasses regarding phase separation and viscosity and the active control of the process parameters turned out to be important requirements for adjusting pore sizes. A precise adaption of process parameters to each glass composition helped to separate the size adjustment of nanometer pores from the redrawing process. With regard to future application, mechanical as well as optical properties were characterized, first trials concerning biocompatibility were executed and the surface was modified.

Another part of the study is dedicated to an approach for orientation of nanometer pores inside a glass wall. Here, the orientation of the primary phase under tensile stress turned out to be most effective. For the quantification of pore orientation an image analyzing method was developed.

In addition to the originally planned redrawing, generative production techniques for hierarchically porous monoliths were examined. CO₂-laser sintering enables the additive production of mechanically stable, hierarchically porous monoliths, whose pore sizes can be controlled independently from the shaping procedure. Furthermore, an anisotropic orientation of air and channel capillaries was realized using the sponge-replica-technique.

In summary, redrawing and generative production processes for phase separation glasses have been successfully optimized for the first time to

provide porous glass bodies with nanometer pores in the walls and channels up to the mm range and a large variety of possible geometries. Surface functionalization of these carriers allows implementation in sensor technology, micro reactor technology and catalysis.

Kurzzusammenfassung

Die im Rahmen des Projektes „ANIMON“ entstandene Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von glasbasierten, hierarchisch porösen Monolithen mit anisotropem Porensystem im Mikro- bzw. Nanometerbereich.

Die Formgebung durch Verziehen von Rohrbündeln unter Anwendung des Draw-Down-Prozesses wurde mit dem Herstellungsprozess für nanoporöse Gläser ausgehend von Alkaliborosilicatgläsern kombiniert. Mit diesem zweistufigen Verfahren wurden hierarchisch poröse Multikapillaren erzeugt. Die Größe der anisotrop orientierten Luft- bzw. Kanalporen liegt zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und 2 mm, die der Nanometerporen zwischen 2 und 300 nm. Die Grundlagenuntersuchungen zum Entmischungsverhalten und zur Viskosität ausgewählter Natriumborosilicatgläser und die Kontrolle der Prozesstechnik waren Voraussetzungen für die Steuerung der Porengrößen. Durch eine gezielte Auswahl der Prozessparameter, angepasst an die Glaszusammensetzung, ließ sich die Größeneinstellung der Nanometerporen vom Formgebungsprozess trennen. In Hinblick auf zukünftige Anwendungen wurden die mechanischen sowie optischen Eigenschaften bestimmt, erste Versuche zur Biokompatibilität durchgeführt und die Oberfläche modifiziert.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, auch die Nanometerporen in der Glaswand zu orientieren. Hierfür war die Ausrichtung der Primärphasen unter Zugbelastung zielführend. Die Quantifizierung der Porenorientierung erfolgte mittels eines eigens entwickelten Bildanalyseverfahrens.

Über die im Projekt vorgesehene Umformmethode hinaus wurden generative Fertigungsverfahren zur Herstellung hierarchisch poröser Monolithe mit anisotropen Poren im Mikrometerbereich untersucht. Im Falle des selektiven Lasersinterns mit dem CO₂-Laser wurden mechanisch stabile Monolithe erhalten, deren Porengröße von der Formgebung unabhängig kontrollierbar ist. Des Weiteren wurde eine anisotrope Orientierung der Luft- und Kanalporen über die Schwamm-Replika-Technik realisiert.

Verziehen und generative Fertigung wurden erfolgreich für entmischbare Gläser optimiert, so dass Glasformkörper mit Nanometerporen in den

Wänden, Kanälen mit Durchmessern bis zu Millimetern und einer großen Bandbreite an geometrischen Formen erzeugt werden können. Nach passender Oberflächenfunktionalisierung erlauben sie Anwendungen in der Sensortechnologie, als Mikroreaktoren und für die Katalyse.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iv
Abstract und Kurzzusammenfassung	viii
Inhaltsverzeichnis	xi
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Stand des Wissens und der Technik	3
2.1 Einordnung	3
2.2 Poröse Gläser	6
2.2.1 Entmischung von Alkaliborosilicatgläsern	7
2.2.2 Extraktion der natriumboratreichen Phase und des feindispersen Silica	15
2.2.3 Eigenschaften poröser Gläser	19
2.3 Herstellung von anisotropen Glas-Nanostrukturen	23
2.3.1 Zug- und Druckbelastungen	23
2.3.2 Magnetische und elektrische Felder zur Beeinflussung von anisotropen porösen Gläsern.	26
2.4 Herstellung anisotroper, zellulärer Glasmonolithe	30
2.4.1 Herstellung von zellulären Glaswabenstrukturen	30
2.4.2 Schwammgläser	33
2.4.3 Lasersintern	39
3. Experimentelles	46
3.1 Ausgangsgläser	46
3.1.1 Vorformherstellung	46
3.1.2 Herstellung von Gläsern zur Bestimmung des oberen Kühlpunkts (T_g) der separierten Primärphasen	47
3.1.3 Herstellung poröser Vorform-Gläser	48
3.1.4 Herstellung eisenoxidhaltiger Gläser	49
3.1.5 Glascharakterisierung	49
3.2 Anisotrope Strukturierung von Meso- und Makroporen	58
3.2.1 Herstellung anisotrop orientierter Meso- und Makroporen	58
3.2.2 Charakterisierung anisotrop orientierter Meso- und Makroporen	61
3.3 Anisotrope Strukturierung von Kapillar- und Luftporen	64
3.3.1 Wabenstrukturen	64
3.3.2 Weitere Möglichkeiten zur anisotropen Strukturierung von Luft- und Kapillarporen	90

4. Ergebnisse und Diskussion	96
4.1 Charakterisierung der Ausgangsgläser	96
4.1.1 Charakteristische Temperaturfixpunkte und Materialeigenschaften	96
4.1.2 Kristallisationsverhalten der Ausgangsgläser	103
4.1.3 Entmischung der Vorformen	121
4.2 Herstellung anisotroper Meso- und Makroporen	124
4.2.1 Proben unter Zugbelastung	124
4.2.2 Proben unter Druckbelastung und im elektrischen Feld.	142
4.3 Herstellung und Charakterisierung von Multikapillaren	143
4.3.1 Einflusses des Ziehprozesses auf die Bündelgeometrie sowie Entmischung	144
4.3.2 Entmischung von Multikapillaren	151
4.3.3 Oberflächenbehandlungen zur Herstellung mechanisch stabiler, offenporiger Durchflussreaktoren mit hierarchisch porösen Porenstrukturen.	166
4.3.4 Mechanische, optische, biochemische Eigenschaften der Kapillarbündel	175
4.3.5 Oberflächenfunktionalisierungen	195
4.4 Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von anisotropen Kanal- und Luftporen	205
4.4.1 Selektives Lasersintern von porösen Glaspulvern	205
4.4.2 Herstellung von strukturierten, porösen Substraten mittels Schablonendruck für das sLS-Verfahren.	221
4.4.3 Herstellung von Schwammreplikaten mit anisotropen μm -Poren	227
4.4.4 Herstellung von Glasgelegen	235
5. Zusammenfassung und Ausblick	240
5.1 Zusammenfassung	240
5.2 Ausblick	246
6. Literaturverzeichnis	248
7. Anhang	268
7.1 Verzeichnis der Formeln und Abkürzungen	268
7.2 Kenndaten zu den Gläsern Boro 3.3 und I860	273
7.3 Übersicht der verwendete Chemikalien und Materialien	275
7.4 Eigene Veröffentlichungen	276

Die Anhänge A - G zu dieser Arbeit sind online unter folgendem Link verfügbar:

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000716>

Im Anhang A – G findet sich der folgende Inhalt:

Anhang A - G	- 1 -
A Versuche zur anisotropen Strukturierung der boratreichen Primärphase mittels Druckbelastung.	- 1 -
B Versuche zur anisotropen Orientierung der boratreichen Primärphase unter Einsatz eines elektrischen Feldes.	- 4 -
C Untersuchungen zur Herstellung orientierter Kristallphasen im Magnetfeld zur Ausbildung von anisotropen Nanometerporen im Glas.	- 9 -
D Untersuchung des Einflusses einer TEOS-Beschichtung auf die Oberflächenschicht poröser Gläser.	- 37 -
E Erste katalytische Aktivitätsstudien der Au-beschichteten Multikapillaren	- 42 -
F Entwicklung von 3D-Glasformkörpern mit hierarchischen Porensystem unter Verwendung eines YAG-Lasers.	- 55 -
G Bestimmung der Prozessparameter zur Herstellung von nanoporösen Schwämmen.	- 69 -

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Klassische Anwendungsfelder¹ poröser silicatreicher Gläser liegen im Bereich der Katalyse als Trägermaterial², der Chromatographie^{3,4}, Mikroreaktortechnik⁵⁻¹⁰ und Sensorik¹¹⁻¹⁴. Sie zeichnen sich durch ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit, die gezielt einstellbaren Porengrößen im Bereich von 1 – 500 nm und spezifische Oberflächen bis zu 500 m²/g aus. Das offene, isotrope Porensystem kann Volumina bis zu 2 cm³/g umfassen. Die porösen Monolithe besitzen jedoch wesentliche Nachteile. So werden nur geringe Strömungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig hohen Druckverlusten erreicht. Dadurch sind geringe Membrandicken (Verringerung der mechanischen Stabilität) und/oder lange Prozesszeiten erforderlich. Durch die Entwicklung eines innovativen Glasmonolithen mit einer hierarchischen Porenstruktur soll das Strömungsverhältnis verbessert werden. Hierzu werden zusätzliche, anisotrop orientierte Kanal- bzw. Luftporen integriert, von denen Nanometerporen abzweigen. Der Aufbau ist vergleichbar mit der Topologie einer Lunge oder eines Baumes. Im Vergleich zu aktuell eingesetzten hierarchischen Systemen (z. B. Keramikkörper mit Washcoats, Sol-Gel-Materialien) sollen die Porengrößen sowohl unabhängig voneinander einstellbar sein als auch eine Orientierung aufweisen. Der kompakte, aus einem einzigen Material bestehende neuartige Monolith soll beständiger sein gegenüber Temperaturschwankungen und mechanischem Abrieb sowie eine größere mechanische Stabilität im Vergleich zu Sol-Gel-Materialien zeigen. Bis zum jetzigen Stand der Recherchen wurden keine Untersuchungen zur Herstellung von anisotropen Mikrometerporen in porösen Gläsern durchgeführt.

Zur Herstellung eines hierarchischen Glasmonolithen mit anisotropen Poren sollen ausgewählte Glas-Formgebungsverfahren mit dem „klassischen“ CPG^A-Verfahren vereinigt werden. Die kostengünstige Draw-Down-Methode^B ermöglicht die „endlose“ Herstellung geometrisch vielfältiger Bauteile aus Mikrokapillaren. Durch die erstmalige Kombination der

^A CPG: „controlled porous glasses“. Verfahren zur Herstellung silicatreicher, nanoporöser Gläser basierend auf der Entmischung von Alkaliborosilicatgläsern in eine säurelösliche boratreiche und säureunlösliche Silica-Phase.

^B Herstellungsverfahren zur Erzeugung von Multikapillaren aus Bündelvorformen, bestehend aus Rohren und / oder Stäben, welche während des Verziehens verschmelzen und deren Durchmesser verkleinert werden.

Glasverziehverfahren mit der Phasenseparation und Extraktion von Natriumborosilicat-Glasrohren und -stäben sollen gerichtete Kapillar- bzw. Luftporen mit einem Durchmesser von < 1 mm realisiert werden, während die Porengrößen des Glaswandporensystems im Nanometerbereich kontrolliert und optional unabhängig voneinander eingestellt werden sollen. Dies erfordert die Steuerung des Ziehprozesses sowie eine genaue Kenntnis der Glaseigenschaften bei den entsprechenden Bearbeitungstemperaturen. Die nanoporösen Multikapillaren sollen anschließend hinsichtlich ihrer für das Projekt „ANIMON“ (AiF / ZIM, VP 2184719CK1) relevanten mechanischen sowie optischen Eigenschaften analysiert, erste Vorversuche zu biokompatiblen Eigenschaften durchgeführt und die Oberfläche optional nachbehandelt bzw. modifiziert werden. Im Fokus steht hierbei die Entwicklung von nanoporösen Multikapillaren für sensorische Anwendungen in flüssigen Medien. Im Projekt ANIMON kooperierten die Universität Leipzig mit Erfahrungen zu entmischenden Gläsern mit der Technischen Universität Ilmenau mit Erfahrungen zur Mikrostrukturierung mit Firmen und Fraunhofer Instituten, die als Glas-Zulieferer und -Weiterverarbeiter fungierten.

Während die Draw-Down-Verfahren für größere Stückzahlen geeignet sind, soll die Eignung von additiven Formgebungsverfahren zur Herstellung individueller Monolithe mit anisotropen Poren getestet werden. Angewendet werden die aktuell forschungsrelevante selektive Lasersinterung-Methode sowie die Schwamm-Replika-Technik. Im Zentrum der Untersuchung steht die Herstellung mechanisch stabiler Monolithe mit anisotropen Kanal- bzw. Luftporen, welche optional unabhängig von den Nanometerporen einstellbar sind.

Parallel dazu soll der Ansatz verfolgt werden die Vorzugsorientierung der Nanometerporen in der Glaswand durch Ausrichtung der boratreichen Phase zu realisieren. Erste Untersuchungen von Barascu et al.¹⁵ zeigen, dass eine Ausrichtung der Nanometerporen unter Zugbelastung möglich ist. Die Proben weisen einen starken Anisotropie-Gradienten auf. Weitere Untersuchungen zur Ausrichtung der Nanometerporen in porösen Gläsern wurden nach dem jetzigen Stand der Recherche nicht durchgeführt. Ziel der Arbeit ist die Untersuchung von Methoden zur Herstellung von homogenen anisotropen, porösen Gläsern. Hierzu sollen mechanische, elektrische sowie magnetische Einflüsse getestet werden.

2. Stand des Wissens und der Technik

2.1 Einordnung

Hierarchische Systeme sind in unserer biologischen Umwelt überall vertreten. Sie existieren sowohl in einzelligen Organismen als auch im komplexen menschlichen Körper.

Je nach Aufbau wird in drei Kategorien unterteilt:

- eindimensionale (Fasern),
- zweidimensionale (Schichten) und
- dreidimensionale (Poren) Strukturen.

Dreidimensionale hierarchisch strukturierte poröse Materialien sind aus verbundenen Poren mit unterschiedlichen Längen aufgebaut. Es wird unterschieden zwischen:

Nanometerporen¹⁶

- Mikro (< 2 nm),
- Meso (2 – 5 nm),
- Makro (> 50 nm)

und Mikrometerporen¹⁷

- Kapillarporen (1 – 100 µm)
- Luftporen (> 100 µm).

Die formselektiven Eigenschaften und Größe des Trägermaterials (Absorbens) bzgl. des Absorbats und der Absorbat / Absorptiv-Wechselwirkung werden durch die **Mikro- und Mesoporen** bestimmen. Die **Makroporen** bestimmen die Diffusionseigenschaften und die Zugänglichkeit der „Gastmoleküle“ (Absorptiv) zu den aktiven Zentren des Absorbens. Besonders bei der Diffusion von Makromolekülen bzw. Molekülen in viskosen Systemen haben Makroporen einen großen Einfluss auf die Effizienz und Ausbeute der Reaktion¹⁸.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung von dreidimensionalen hierarchischen Strukturen auf Basis von VYCOR®-Gläsern. Dies ermöglicht die Herstellung von porösen Materialien im Bereich der Meso-Makro-Poren. Durch **Glas-Phasenseparation, gekoppelt mit einem selektiven**

Auslaugungsprozess, werden die Poren erhalten¹⁹. Poröse Gläser bieten die Möglichkeit sowohl Pulver, Granulat als auch monolithische Formkörper zu generieren. Unter einem Monolith wird in dieser Arbeit ein kompakter Glasformkörper verstanden. Diese Bezeichnung geht auf eine Vielzahl von Veröffentlichungen zurück, welche sich mit der Herstellung von nanoporösen VYCOR®-Gläsern beschäftigen^{15,20–24}. **Hierarchisch poröse Monolithe** bestehen aus einem kompakten Trägermaterial welches aus mindestens zwei Porentypen aufgebaut ist. Im Vergleich zu partikulären Trägern^c weisen die Monolithe einen um den Faktor 2-3 geringeren Gegendruck auf^{19,25}. Dies ermöglicht eine potenziell schnellere Trennung der Moleküle bei kleineren Drücken. Hinsichtlich ihres Packungszustandes zeigen sie jedoch eine größere Beständigkeit gegenüber partikulären Trägern. Die höhere Permeabilität der Monolithe senkt das Risiko der Obstruktion^d. Aus hierarchischen Makro- und Mesoporen bestehende Monolithe sind jedoch fragile Materialien. Sie neigen stärker zur strukturellen Heterogenität (Matrix-Rand-Effekte) und Formdeformationen.

Aktuell werden poröse VYCOR®-Gläser mit hierarchischem, isotropen Aufbau (Makro / Mesoporen + Kapillarporen) unter Verwendung von anorganischen Salzen hergestellt. Die Mikrometer großen Salzpartikel (Füllstoffe) definieren letztlich die Kapillarporen²⁶. Alternativ lassen sich poröse Gläser mit einer hierarchisch Nanometer- / Mikrometer-Textur über die Schwammreplika-Technik herstellen²⁷. Auf diese Methode wird später genauer eingegangen (Kapitel 2.4.2).

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung anisotroper Strukturen im Nanometer- und / oder Mikrometerbereich. Eine Herstellungsmöglichkeit von anisotropen μm -Poren in porösen Gläsern bieten die Sol-Gel-Imprint-Verfahren. Hierbei werden gezielt Kapillarporen an der Oberfläche von nanoporösen Gläsern gebildet²³. Die Erzeugung von Mikrometerporen (Luft- bzw. Kanalporen) kann ebenfalls unter Anwendung von keramischen Prozessen erfolgen, welche speziell zur Herstellung von zellulären Strukturen mit Porengrößen im Mikrometer- bis Millimeterbereich entwickelt wurden. Die Eigenschaften zellulärer Feststoffe sind von den

C Gepresste Partikel mit Durchmessern < 8 – 10 μm

D Verstopfung

reinen Materialeigenschaften, der Topologie^E sowie deren Werkstoffdichte^F abhängig.

Scheffler et al. ²⁸ klassifizierten zelluläre Materialien nach ihren Herstellungsverfahren in:

- Keramische Schwämme
- **Honigwaben**
- **periodische dreidimensionale Strukturen**
- Verbundene Fasern (Faserfließe und –Matten)
- Mikrozelluläre Keramiken aus Holz
- Kohlenstoffschwämme
- **Glasschwämme**
- Hohlkugeln
- Zelluläre Betone

In dieser Arbeit werden drei Formgebungsansätze für zelluläre Werkstoffe (Honigwaben, periodische dreidimensionale Strukturen, Glasschwämme) verfolgt, welche die Möglichkeit geben Glasmonolithe mit einer hierarchischen porösen Struktur zu generieren und darüber hinaus eine anisotrope Porenorientierung zu ermöglichen.

Nachfolgend werden die Grundlagen der Herstellung von porösen Gläsern auf Basis der VYCOR®-Gläser sowie die Erzeugung von Glasschwämmen, dreidimensionalen periodischen Strukturen und von Honigwabenstrukturen dargestellt.

^E Räumliche Anordnung, hier die Verknüpfung zwischen den „Zellen“

^F Masse bezogen auf das Gesamtvolumen des Formkörpers

2.2 Poröse Gläser

Poröse Gläser auf Silica-Basis bestehen zu 96–98 % aus einem schwammartigen nanoporösen SiO_2 -Skelett (Netzwerk) welches zudem Cristobalitphasen an der Porenoberfläche und / oder feindisperses SiO_2 in den Poren enthalten kann²⁹.

Poröse Gläser zeichnen sich durch eine enge Porenverteilung, spezifische Oberflächen im Bereich von 20 bis 500 m^2/g , ein Porenvolumen bis zu 2 cm^3/g und eine Porosität von unter 50 % aus²². Sie sind beständig gegenüber organischen Lösungsmitteln, Mineralsäuren und pH-Werten < 9 . Im Vergleich zu anderen Adsorbentien (Kieselgele, Zeolithe) weisen sie eine höhere mechanische Beständigkeit auf. Je nach Porengröße können diese Materialien optisch transparent sein. Sie weisen eine hohe Oberflächenspezifität auf, wodurch sie für eine Vielzahl von Beschichtungen geeignet sind^{22,29}. Sie können als Formkörper mit beliebiger Gestalt und Textur hergestellt werden. Beispielsweise ist poröses Glas als Granulat bzw. Pulver für chromatographische Anwendungen^{30,31}, in Form von Hohlkugeln für die zielgenaue und zeitgesteuerte Abgabe von Medikamenten³¹, Membranen und Zylinder als Filter und Sensorträgermaterial³² in unterschiedlichsten Dimensionen erhältlich.

Poröse Gläser werden unter anderem aus Alkaliborosilicatgläsern mit einer Zusammensetzung im Bereich der Borsäureanomalie (vgl. Abb. 1) hergestellt. Diese Gläser neigen zur spinodalen Entmischung. Während einer Wärmebehandlung separiert das Glas in eine natriumboratreiche und eine silicatreiche Phase. Die separierten Phasen weisen eine Durchdringungsstruktur auf. Über eine saure Extraktion wird die natriumboratreiche Phase herausgelöst. Damit steht die finale Schwammstruktur im direkten Zusammenhang mit der Entmischung und ist über diese steuerbar. Die Zusammensetzung des ternären Alkaliborosilicatglases bestimmt überwiegend das Porenvolumen. Die Wärmebehandlung und Extraktion haben maßgeblich Einfluss auf die Porenform, -anzahl und -größe. Diese Abhängigkeiten in Korrelation mit den Eigenschaften der porösen Gläser werden im folgenden Kapitel genauer besprochen.

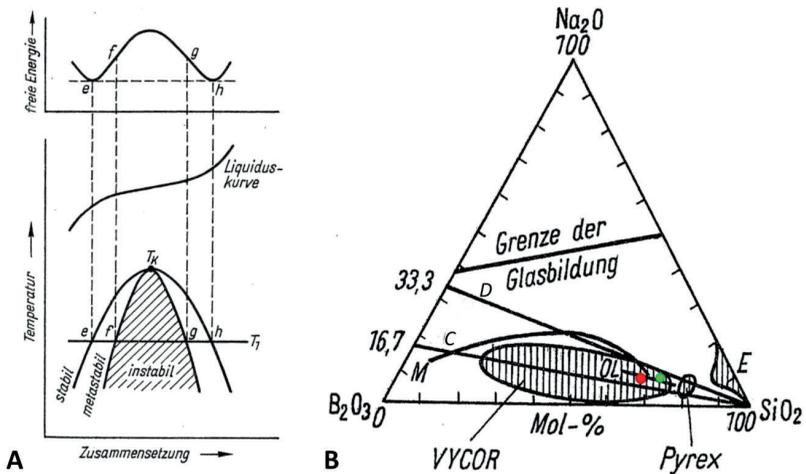


Abb. 1: Schematische Darstellung der Mischungslücke (A) eines VYCOR®-Glases und der freien Energie bei T_1 ; ternäres Phasensystem des Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 Systems mit schraffierten Entmischungsbereichen nach Heyer (B) mit Angaben zur Lage der Anomaliegeraden (C), optimalen Linie nach Nordberg und Hood (OL), Subliquidusentmischung nach Hager, Hähnert und Hinz (E), Boraxlinie (D) und der Entmischungslinie nach Molcanova (M)²⁹ sowie der in dieser Arbeit verwendeter Gläser (Glas 60 in rot, Glas 70 in gelb).

2.2.1 Entmischung von Alkaliborosilicatgläsern

Liegt die Zusammensetzung der Glasschmelze zwischen zwei stabilen Verbindungen, so neigen Gläser zur Entmischung. Es können alle Übergangsstadien zwischen homogener Mischung bis hin zur vollständigen Phasentrennung auftreten.^{29,33} Wichtige **Kriterien für die Entmischung** sind die ionische Feldstärkendifferenz in der Schmelze, die Stabilität und Löslichkeit von Mikrophasen sowie die Volumenbeanspruchung der unterschiedlichen Strukturelemente. Die Mikrophasen binärer Systeme streben definierte stabile chemische Verbindungen an. Der Grad der Unterkühlung und die Stabilität der einzelnen Strukturelemente bestimmen die Zusammensetzung der Mikrophasen.

Alkaliborosilicatgläser sind aus SiO_2 , $\text{Me}_x\text{O}^{\text{G}}$ und B_2O_3 aufgebaut. Besonders gut ist das $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System untersucht, wobei auch natriumfreie Gläser entmischen. Sie besitzen eine verdeckte Mischungslücke^H. Die kritische Temperatur (T_k , Abb. 1 A) liegt unterhalb der Liquiduskurve. Im metastabilen Bereich der Mischungslücke erfolgt die Phasentrennung (Subliquidusentmischung) unter Abgabe von Energie Gl. (1). Für die Stabilität einer binären Mischungslücke bei konstanter Temperatur (T) und konstantem Druck (p) gelten folgende Zusammenhänge^{34,35}:

mit:

G : Gibbs'sche Energie (freie Energie) x : Zusammensetzung

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0 \quad (1)$$

Grenze Stabilität /Metastabilität:

Spinodal:
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} = 0 \quad (2)$$

Instabilität:
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} < 0 \quad (3)$$

Die Abb. 1 A stellt die Abhängigkeit der freien Energie (G) von der Zusammensetzung dar. Das Gebiet der metastabilen Entmischung liegt im Bereich der Zusammensetzung von e - f und g - h. Hier führen bereits kleine Änderungen zur Erhöhung der freien Energie. Die Phasentrennung setzt ein, wenn die kritische Keimbildungsenergie erreicht ist. Der Prozess der Phasentrennung erfolgt nach dem Prinzip der nichtstationären, homogenen Keimbildung (binodale Phasenseparation)^{29,36,37}.

Im Bereich des spinodalen bzw. des instabilen Entmischungsbereichs (zwischen f und g, den Wendepunkten im G-x-Diagramm) bewirkt eine Änderung der Zusammensetzung eine Verringerung der freien Energie. Dadurch kommt es zu einer spontanen Entmischung nach dem Spinodalmehanismus³⁸⁻⁴². Dieser wurde mathematisch mittels Differentialgleichungen von Tomozawa et al. und Takamori et al. für

G Oxide der ersten (Me_2O , Alkali-elemente) und zweiten (MeO , Erdalkali-elemente) Hauptgruppen-elemente.

H Mischungslücke welche unterhalb der Liquiduskurve liegt.

Natriumborosilicatgläser berechnet^{43,44}. Die Berechnungen basieren auf dem Prinzip der Borsäureanomalie. Hierbei wird eine Änderung der Borkoordination von dreifach koordinierten BO_3 -Gruppen ($^{[3]}\text{B}$) zu vierfach koordinierten BO_4 -Tetraedern ($^{[4]}\text{B}$)^{45,46} angenommen (Abb. 2).

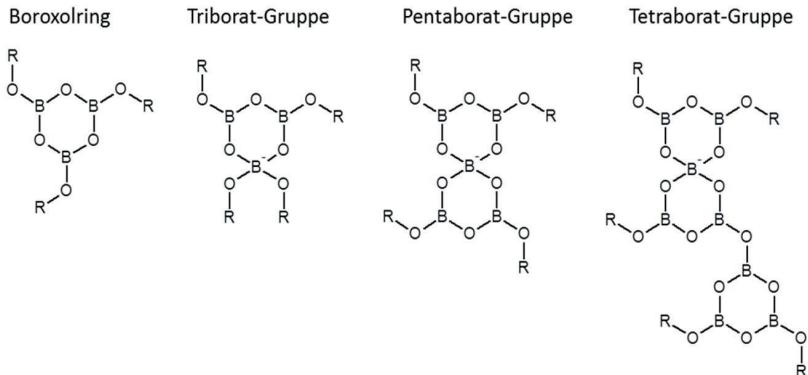


Abb. 2: Strukturelemente von Boratgläsern (Boroxolring: Strukturelement der Boratgläser, Triborat: Strukturelement der $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Gläser).

Durch die Umwandlung der Natriumborat-Gruppen wird der Anteil an nichtbrückenbindenden Sauerstoff-Atomen (NBO) verringert. Der Unterschied in der Raumbeanspruchung führt zu einer Phasentrennung.

Mittels NMR-Studien zeigten Du und Stebbins^{47,48}, dass während des Entmischungsprozesses von Natriumborosilicatgläsern der Anteil $^{[4]}\text{B}$ zu $^{[3]}\text{B}$ nahezu konstant bleibt. Sie konnten ausschließlich eine Umwandlung von Boroxolringen $^{[3]}\text{B}$ (ring) in singuläre BO_3 -Gruppen $^{[3]}\text{B}$ (non-ring) beobachten.

Die $^{[3]}\text{B}$ (non-ring) Gruppen tendieren zur Mischung mit den Silicatgruppen, während $^{[3]}\text{B}$ (ring)-Gruppen ausschließlich untereinander agglomerieren. Durch die Umwandlung wird die Heterogenität im Glas gefördert, was sich in einer Verringerung der Si-O-B-Einheiten widerspiegelt. Die Studien deuten darauf hin, dass die Ausgangsgläser heterogen sind.

Weiterhin konnten sie zeigen, dass der Anteil der BO_3 -Boroxolring-Gruppen im Ausgangsglas relativ unabhängig von $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ Verhältnis ist, während der der nicht- BO_3 -Ring-Gruppen mit steigendem Na_2O Anteil abnimmt und in BO_4 -Gruppen umgewandelt wird. Auch andere Autoren⁴⁹⁻⁵³ wiesen nach,

dass mit steigendem Natrium-Gehalt die Anzahl an BO_4 -Tetraedern und die Ausprägung der Phasentrennung bis 16 mol-% Na_2O zunimmt. Ab 16 mol-% Na_2O werden aus den Boroxolringen zunehmend Tetraborat-, Penta-, Triborat- Baugruppen gebildet (Abb. 2). Dies führt zu einer geringeren Entmischung. Die Phasenseparation ist bei einem Na_2O zu B_2O_3 Verhältnis von 16 : 84 (Lage der Anomaliegeraden) am größten.^{29,54,55}

Für das System Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 wird die optimale Zusammensetzung zur Herstellung poröser Gläser wie folgt angegeben⁵⁶:

SiO_2 : 55 – 70 Gew.-%
 Na_2O : 10 - 0,1 Gew.-%
 B_2O_3 Differenz zu 100 Gew.-%.

Liegt die Zusammensetzung außerhalb des oben angegebenen Verhältnisses entstehen tropfenförmige Entmischungsbereiche. Um säurestabile Gläser zu erhalten muss der Anteil an SiO_2 über 50 % liegen. Erst ab dieser Konzentration übernimmt das SiO_2 die Matrixfunktion (Abb. 3).

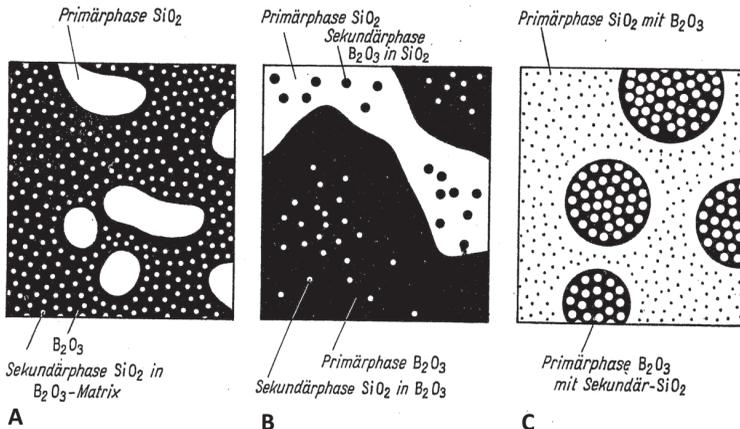


Abb. 3: Schematische Darstellung der Entmischung von Alkaliborosilicatgläsern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (SiO_2 -Gehalt nimmt von A < B < C zu) nach Heyer und nach Vogel^{29,33}.

Die theoretische Betrachtung beschreibt einen Konzentrationsausgleich längs der Konode. Dieser Strukturbildungsprozess ist zudem von kinetischen

Faktoren beeinflusst. Zunächst erfolgt die Primärentmischung in eine boratreiche und eine silicatreiche Phase. Beide Phasen besitzen eine unterschiedliche Löslichkeit ineinander und unterschiedliche Viskosität. Anders als in Abb. 1 A ist die tatsächliche Mischungslücke asymmetrisch⁵⁷. Dies bedingt eine geringere Löslichkeit der $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Phase in SiO_2 (steile rechte Flanke) als SiO_2 in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

Während der Abkühlung entmischen die beiden Primärphasen erneut. Es erfolgt eine Übersättigung der Primärphasen, die zur Ausscheidung der Sekundärphase führt. Aufgrund der höheren Löslichkeit ist der Anteil an SiO_2 -Sekundärausscheidungen in der natriumboratreichen Phase größer als $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Sekundärausscheidungen in der SiO_2 -reichen Phase (Abb. 3)^{42,58}.

Zusatzkomponenten wie beispielsweise NiO , CuO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , und NaF , reichern sich fast vollständig in Mikrophasen mit der jeweils besten Koordinationsmöglichkeit an. Kationen werden abhängig von Feldstärke und Koordination in Phasen mit höherem Anionengehalt angereichert. Um der Entmischung bei der Wärmebehandlung entgegenzuwirken wird den Gläsern bis zu 4 Gew.-% Al_2O_3 hinzugefügt. Al_2O_3 und CaO hemmen die Phasenseparation⁵⁹, während TiO_2 und P_2O_5 diese fördern⁶⁰. Durch die Verwendung von PbO und Al_2O_3 werden poröse Gläser mit einer hohen spezifischen Oberfläche, sehr großen Porenvolumina und großem Mesoporenanteil gebildet. P_2O_5 und NaF führen hingegen zu geringer Porosität und großen Mikroporenvolumina⁶¹⁻⁶⁴. Alternativ kann man statt Natrium auch andere Alkali- oder Erdalkalikationen nutzen. Hierbei steigt die Heterogenität der Ausgangsgläser von $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$. Dieser Trend korreliert mit der größer werdenden Mischungslücke. Auch sind Mischalkalikombinationen möglich.⁶⁵

Einfluss der Wärmebehandlung auf die Porenbildung:

Der Einfluss der Wärmebehandlung soll an Hand der Gläser der Zusammensetzung

Glas 60: 60 Gew.-% SiO_2 , 30 Gew.-% B_2O_3 , 10 Gew.-% Na_2O

Glas 70: 70 Gew.-% SiO_2 , 23 Gew.-% B_2O_3 , 7 Gew.-% Na_2O

dargestellt werden. Auch durch eine schnelle Abschreckung des Glases 70 aus der Schmelze lässt sich eine geringfügige Phasenseparation nicht vermeiden. Dies wird für die Erzeugung von Mikroporen $< 1 \text{ nm}$ ausgenutzt. Durch eine nachträgliche Wärmebehandlung wird die Porengröße erhöht.

Es gilt: Je höher die Wärmebehandlungstemperatur und -zeit, desto größer ist die finale Pore. Hierbei ist der Einfluss der Temperatur signifikant größer als der Einfluss der Zeit (s. Abb. 4 und Abb. 5).

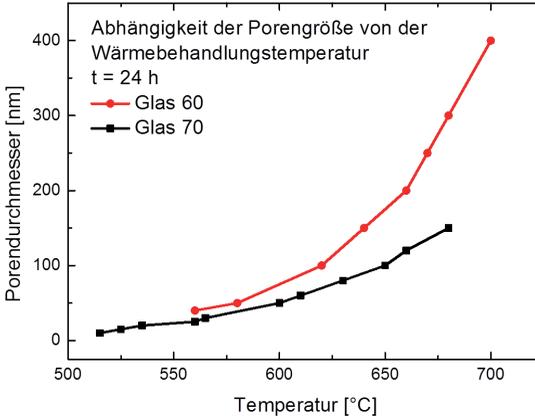


Abb. 4: Abhängigkeit der Porengröße von der Temperatur^{66,67} für Glas 60 (rot) und 70 (schwarz). Extraktionsbedingungen: 3 M HCl, T = 90°C, t = 2 h; 0,5 M NaOH, T = RT, t = 2 h.

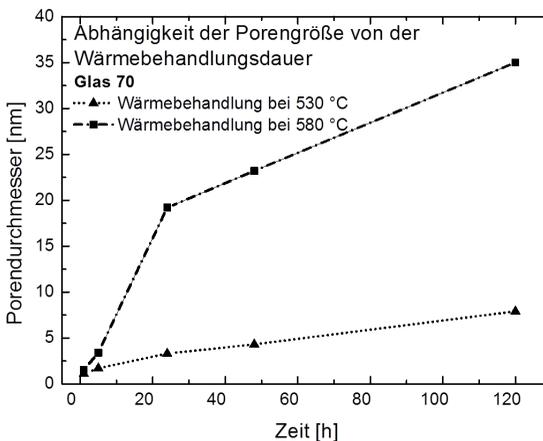


Abb. 5: Abhängigkeit der Porengröße von der Zeit^{29,67} für Glas 70. Extraktionsbedingungen: 3 M HCl, T = 90°C, t = 2 h; 0,5 M NaOH, T = RT, t = 2 h.

Die treibende Kraft des Vergrößerungsprozesses bei der Wärmebehandlung ist die Minimierung der Oberflächenspannung. Der Prozess ist durch die Diffusion begrenzt. Charakteristisch ist, dass die Struktur statistisch ähnlich bleibt, die Morphologie sich jedoch in Abhängigkeit vom Wachstumsprozess verändert. Der finale Primärphasenradius R_p ist von der dritten Wurzel der Wärmebehandlungsdauer abhängig^{41,42,68}. Es gilt:

$$R_p \approx \left(\frac{\gamma D V_m}{kT} t \right)^{1/3} \quad (4)$$

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{j}{c} \quad (5)$$

$$j = Mc \nabla \mu \quad (6)$$

$$\nabla \mu \cong \frac{\gamma}{R_p^2 \Delta c} \quad (7)$$

$$M = \frac{D}{kT} \quad (8)$$

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{j}{c} = \frac{\gamma D}{R_p^2 \Delta c k T} \quad (9)$$

mit:

R_p : Radius der charakteristischen Domänengröße einer Phase

γ : Grenzflächenspannung j : Teilchenstrom

D : Interdiffusionskoeffizient c : Volumenkonzentration

V_m : Molares Volumen μ : Chemisches Potential

t : Wärmebehandlungsdauer M : Partikelmobilität

k : Boltzmannkonstante μ : Chemisches Potential

T : Temperatur $\mu \Delta c$: Osmotischer Druck

Δc : Volumenkonzentrationsänderung
an der Grenzfläche

Zudem ist der Vergrößerungsprozess von der thermischen Vorgeschichte und der chemischen Zusammensetzung des Glases abhängig⁴¹. Mit zunehmender Vergrößerung (größerer Porendurchmesser) nimmt die spezifische Oberfläche ab. Das Porenvolumen nimmt geringfügig zu (siehe Abb. 6).⁶⁹⁻⁷¹

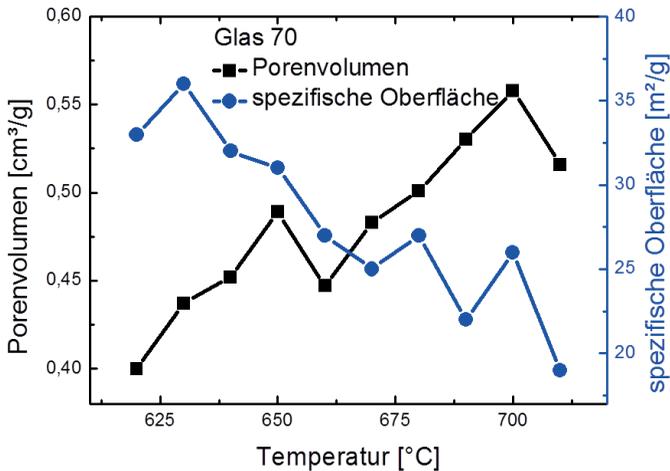


Abb. 6: Änderung des Porenvolumens (schwarz) und der spezifischen Oberfläche (blau) mit zunehmender Temperatur am Beispiel von Glas 70 ⁶⁷.

Ein größerer Boranteil im Glas führt zu größeren Poren und Gesamtporenvolumen. Deshalb ist das Glas 60 nicht zur Herstellung von Mikroporen geeignet.

Temperaturen im oberen Entmischungsbereich (Abb. 1 A ($T > T_1$)) führen zu veränderten Porenstrukturen aufgrund der höheren Phasenlöslichkeit. Der Anteil an Sekundärausscheidungen in den Primärphasen nach dem Abkühlen nimmt zu. Die Viskosität der natriumboratreichen Phase nimmt stärker zu als der SiO_2 -reichen Phase ab. Ab Temperaturen oberhalb von 585°C wird im Glas 70 signifikant mehr SiO_2 in die Boratphase eingelagert ^[65-67]. Durch Zunahme von feindisperser Silica in den Poren steigt die spezifische Oberfläche an und die Porosität wird gesenkt. Damit maskiert die feindisperse Silica die tatsächliche Porengröße ⁷². Bis 740°C ist das Glas formstabil. Die kritische Temperatur (T_k) des Glases 70 liegt bei 760°C ⁶⁹.

Eine Wärmebehandlung im Bereich der Entmischungsgrenze begünstigt die Kristallisation von Cristobalitsphäroliten (Aktivierungsenergie, $E_a = 110 \text{ kJ/mol}$) ⁷³. Sie wachsen lamellenförmig und radial um das Kristallisationszentrum. Des Weiteren kann es zur Bildung von α -Quarz,

β -Quarz, NaBSiO_4 sowie hexagonalem, ortho-rhombischem und monoklinem Tridymit in porösen Gläsern kommen⁷⁴⁻⁷⁶.

2.2.2 Extraktion der natriumboratreichen Phase und des feindispersen Silica

Zur Herstellung poröser Gläser muss die $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Primärphase aus dem spinodal entmischten Glas herausgelöst werden. Die Extraktion der natriumboratreichen Phase kann über Wasser, Alkohol, anorganischen bzw. organischen Säuren und in Kombinationen mit Salzlösungen erfolgen.

Im Anschluss ist es möglich das feindisperse Silica (SiO_2 -Sekundär-entmischungsphase in der $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Phase) mit Wasser oder Säure unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven oder mittels alkalischer Lösung aus dem Netzwerk zu entfernen. Alternativ können dazu auch ammoniakalische oder aminhaltige Lösungen bzw. Flusssäure verwendet werden. Hierbei ist zu beachten, dass bei diesem Prozess das Netzwerk ebenfalls angegriffen wird und es damit zur Porenaufweitung kommt.

Während der Extraktion findet Diffusion statt. Dieser Prozess ist von der Glasoberfläche, deren Zugänglichkeit, dem Lösungsmittel (Art & Konzentration) sowie den Extraktionsbedingungen (Zeit, Temperatur) abhängig. Die Löslichkeit der extrahierbaren Phase sowie das Verhältnis Extraktionsmittel zu Ausgangsglas beeinflussen zudem den Prozess. Die Extraktionsgeschwindigkeit wird auch von den Zusatzkomponenten im Alkaliborosilicatglas beeinflusst^{29,77,78}. Während der Extraktion erfolgt zunächst die Ausbildung einer porösen Oberflächenschicht, welche sich für Glasgranulat nach der Extraktionskinetik des 2. Fick'schen Gesetzes beschreiben lässt. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigendem pH-Wert (pH: 1 - 8) ab. Anschließend erfolgt aufgrund der steigenden Zerstörung des Glasnetzwerkes eine Zunahme des Gesamtporenvolumens. Bei pH-Werten < 12 erfolgt im Falle von Alkalisilicatgläsern eine Gelschichtbildung, welche der Zunahme des Diffusionskoeffizienten entgegenwirkt. PH-Werte über 12 führen zur vollständigen Zerstörung des Netzwerkes, wodurch der effektive Diffusionskoeffizient steigt.

Ziel der Extraktion ist es, poröse und spannungsfeie Gläser zu erhalten. Während der Extraktion zeigen poröse Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, ihrer thermischen „Vorgeschichte“ und den Temperaturbedingungen ein Quell- oder Schrumpfverhalten. Im Falle eines

Schrumpfen entstehen Spannungen in der Natrium-Borat-Phase, die zu Rissen parallel zur Phasengrenze führen. Quellerscheinungen sind in der silicatreichen Phase lokalisiert. Sie führen zu Rissen senkrecht zur Phasengrenze. Demnach tragen Quellerscheinungen verstärkt zur Verringerung der mechanischen Stabilität der porösen Gläser bei²⁹. Für jede Entmischungstemperatur gibt es eine Zeit, bei der keine Quellung oder Schrumpfung eintritt (Abb. 7). Aufgrund der Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte müssen diese jedoch für jedes hergestellte Glas neu bestimmt werden.

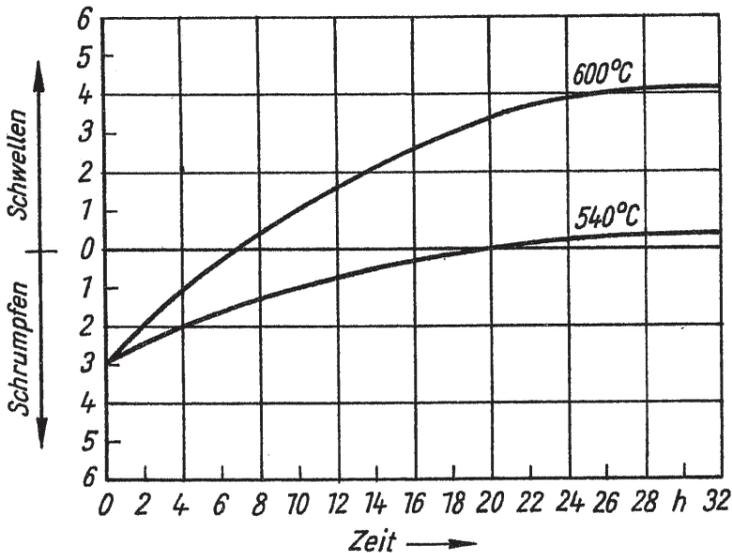


Abb. 7: Einfluss der Wärmebehandlung auf Schrumpf- und Quellverhalten während der sauren Extraktion²⁹.

Durch den Einbau von bis zu 4 Gew.-% Al_2O_3 wird das Schrumpf- und Quellverhalten der Gläser minimiert. Al_2O_3 verringert zudem die Extraktionsgeschwindigkeit^{29,79-81}. Der Einsatz von Salzen (z. B.: NaCl , KCl , NH_4Cl oder B_2O_3) in der Extraktionslösung hat einen vergleichbaren Einfluss auf das Quell- und Schrumpfverhalten^{29,40,72,77,82-84}.

Bei der Extraktion der Na_2O - B_2O_3 -Phase mit Wasser muss darauf geachtet werden, dass sich kein basischer pH-Wert in der Lösung einstellt, da sonst

das SiO_2 -Gerüst angegriffen wird. Durch Verwendung von Säuren als Extraktionsmittel lässt sich die Problematik umgehen. Als Säuren werden häufig Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit Konzentrationen von bis zu 6 mol/l zur Extraktion eingesetzt²⁹.

Während der sauren oder neutralen Extraktion wird das Natriumborat herausgelöst. Das feindisperse Silica verbleibt in den Poren und führt zu einer Erhöhung der Oberfläche des porösen Glases. Nach der Auslaugung wird die Porengröße und Porosität durch die Größe und Geometrie der feindispersen Silicapartikel, sowie deren Abstand zueinander und zur Porenwand bestimmt. Das feindisperse Silica „blockiert“ die Poren und maskiert die tatsächliche Porengröße⁵⁸.

Toquer et. al.⁸⁵ zeigten, dass bei geringen Säurekonzentrationen (0,1 M HCl) die Auslaugung durch die Diffusionsgrenzschicht zwischen der SiO_2 -reichen und natriumboratreichen Phase begrenzt ist. Die Löslichkeit des feindispersen SiO_2 ist bei dieser Säurekonzentration am größten. Dadurch werden Mesoporen mit einer geringen Oberfläche erhalten. Ein Anstieg der Salzsäurekonzentration zwischen 0,3 - 0,7 M führt zu einer vollständigen Lösung der natriumboratreichen Phase. Die Löslichkeit des SiO_2 nimmt mit steigender Konzentration ab. Es folgt die Bildung von feinverteiltem Silica in den Poren. Diese beiden Effekte führen zum Erhalt größerer Oberfläche, Porendurchmesser und Porosität. Eine längere Extraktionszeit verringert die Oberfläche, da mehr SiO_2 gelöst und aus den Poren herausgespült wird.

Ab einer Konzentration von 1 M setzt die Hydrolyse und Kondensation des feindispersen Silica ein. Dadurch werden größere Silicapartikel mit kleinerer Oberfläche gebildet. Der Mesoporendurchmesser wird erhöht.

Die Konzentration der Säure bestimmt sowohl die Textur des feindispersen Silica als auch die Extraktionsgeschwindigkeit. So wurde die Bildung von linearen Ketten sphärischer Partikel ($c < 1$ M HCl) und zylindrischen Formen ($c = 1 - 3$ M HCl) nachgewiesen^{63,86-88}. Zusätze wie KCl verringern die Polymerisation des sekundären Silica in den Poren. Dadurch erhöht sich die spezifische Oberfläche des porösen Glases⁸⁹. Eine Erhöhung der Säurekonzentration von 1 M zu 3 M führt zu folgenden Effekten⁹⁰:

- a) Verringerung der spezifischen Porenoberfläche (Verringerung des feindispersen Silicaanteils)
- b) Verringerung des Meso- und Mikroporenanteils (Erhöhung der Koordinationszahl des feindispersen Silica, Globuli mit größeren Radien)
- c) Erhöhung des Radius der Mesoporen
- d) Bildung von Mikroporen (0,4 - 0,5 nm).

Eine Konzentrationserhöhung auf 3 M führt zudem zu einer Verringerung der Oberfläche aufgrund der stärkeren Zusammenlagerung des feindispersen SiO_2 . Hierbei kann es auch zur Verstopfung der Poren kommen⁸⁵. Für die $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ -Phase wird mit 3 M Salzsäure ($T = 90 - 98^\circ\text{C}$) eine ideale Extraktionsgeschwindigkeit erreicht^{29,56,79-81,91-94}. Im Falle eines plattenförmigen Glases 70 wird die Extraktionsgeschwindigkeit mit der Größenordnung 1 mm/Tag angegeben (nicht linear)²⁹, wobei kein lineare Zeitabhängigkeit besteht. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht, erfolgt die Auslaugung nach dem Diffusionsprinzip und wird somit kinetisch kontrolliert^{95,96}.

Glas 70, das direkt aus der Schmelze abgekühlt und im Anschluss in 3 M Salzsäure bei 60°C extrahiert wurde, besitzt Porengrößen von 3 – 4 nm. Der effektive Diffusionskoeffizient^l der Extraktion wurde mit $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt²⁹.

Für einige Anwendungen ist es von Bedeutung, das feindisperse Silica aus den Poren zu entfernen. Eine **Auflösung** des feindispersen Silica aus den Poren erzeugt ein meso- bis makroporöses Glas mit einer monomodalen Porenverteilung. Dies führt zu einer signifikanten Erhöhung des Mesoporenvolumens unter Verringerung des Mikroporenvolumens. Dieses korreliert mit der Verringerung der spezifischen Oberfläche der Mesoporen⁶³. Die Auflösung von feindispersen Silica beginnt bei milderer Bedingungen als die Auflösung des Glasnetzwerkes. So werden in Wasser bei 0 bis 100°C bereits geringe Mengen an feindispersen SiO_2 aufgelöst (bis zu 0,05 Gew.-%). Durch die Erhöhung der Temperatur auf 350°C kann die Auflösung auf 0,22 Gew.-% erhöht werden²⁹.

^l Dieser ist stark von den Diffusionsströmen der Protonen in den Poren und damit von der Porengröße und der Entmischung abhängig. Dobycin et al. bestimmten einen Diffusionskoeffizienten von $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Poren um die 1,6 nm mit $T \leq 98^\circ\text{C}$ ²⁹.

Für die Extraktion von feindispersen SiO_2 mit NaOH/KOH wird eine Konzentration von 0,5 M bei 20–25 °C für 6 h empfohlen. Im Falle von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 3 mm verringert sich die Zeit auf 2 h (25 °C)^{63,97}. Alternativ können auch NH_3 , CH_3NH_2 oder Harnstoff zur Lösung des feindispersen Silica genutzt werden. Des Weiteren wird auch Flusssäure angewandt. Hierbei wird jedoch die Oberflächenchemie durch die Entfernung der OH-Gruppen und den Ersatz mit Fluoridionen verändert. Des Weiteren kommt es zu Texturveränderung aufgrund einer Porenaufweitung durch Angriff bzw. Auflösung des Glasnetzwerkes⁹⁸.

Durch eine längere Extraktionsdauer und/oder aggressiveren Bedingungen (erhöhte Temperatur, erhöhte Konzentration und aggressivere Lösungsmittel) nimmt der Angriff auf das Glasnetzwerk zu. Dadurch können größere Porendurchmesser und Porenvolumina erzeugt werden. Dies führt zu einer Verringerung der mechanischen Stabilität aufgrund reduzierter Wandstärke und zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche.

Durch gezielte Kombinationen der Glaszusammensetzung, Wärmebehandlung und Extraktionsbedingungen ist es möglich, eine Vielfalt von porösen Texturgrößen herzustellen.

2.2.3 Eigenschaften poröser Gläser

Poröse Gläser besitzen eine komplexe, hoch vernetzte dreidimensional ungeordnete Mikrostruktur. Ein großer Anteil an Poren ist verbunden. Es existieren aber auch so genannte Sackporen die nicht zum nutzbaren Porenvolumen beitragen.⁵⁸

Textureigenschaften poröser Gläser

Die Textureigenschaften sind sowohl von der Zusammensetzung als auch der Wärmebehandlung sowie den Extraktionsbedingungen abhängig. Sie können mittels diverser Methoden wie beispielsweise über N_2 -Adsorption^{99,100}, Hg-Intrusionsmessung, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)^{86,101–103}, elektronenmikroskopische Aufnahmen, optische Rauheitsmessung¹⁰⁴ und Transmissions-/Reflexionsmessungen^{105,106} ermittelt werden. Die **Porenstruktur** meso- und makroporöser Gläser ähnelt zylindrischen Poren mit kugelförmigen Erweiterungen^{29,63,107}. Solche Poren werden als flaschenförmig bezeichnet^{29,108}. Mikroporöse Gläser zeigen zylindrische Poren. Das **Porenvolumen** entspricht dem herausgelösten

Anteil an Boratphase und feindisperser Silica. Die **Porosität** von mikroporösen Gläsern liegt bei ca. 30 %, während meso- bis makroporöse Gläser eine Porosität von bis zu 70 % erreichen¹⁰⁹. Poröse Gläser besitzen eine **enge Porenverteilung** mit einstellbaren Porengrößen und einer isotrop verteilten Hohlraumstruktur. Für ein Glas bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Porenvolumen können unterschiedliche Porengrößen, Porenanzahl und innere Oberflächen generiert werden. Für poröse Gläser schwankt die Porengrößenverteilung $\pm 10\%$ (monodisperse Porengrößenverteilung).^{29,110,111}

Im Falle des Glases 70 kann eine monodisperse Porenverteilung durch Wärmebehandlung bei $T \leq 600\text{ °C}$ hergestellt werden. Höhere Temperaturen führen zu einer Verringerung des monodispersen Anteils (Porenvergrößerung und Zunahme des feindispersen Silica²⁹).

Die **Molekularsiebeigenschaft** poröser Gläser ist von dem Verhältnis Porengröße zu Molekülgröße abhängig. Hierbei handelt es sich um einen rein geometrischen Effekt. Poröse Gläser mit einer Porengröße zwischen $0,27 - 1\text{ nm}$ sind vergleichbar mit Zeolith-Molekularsieben ($0,3\text{ nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 1\text{ nm}$). Darüber hinaus eignen sie sich zur Trennung größerer Moleküle ($1 \leq d \leq 1000\text{ nm}$) z. B. Viren aus Eiweißlösungen ($d \approx 200\text{ nm}$).

Temperaturen zwischen $600 - 800\text{ °C}$ bewirken eine Änderung der Struktur und der Formgeometrie (Abb. 8). Hierbei erfolgt eine Verkleinerung der Oberfläche unter Minimierung der Oberflächenenergie. Ab Temperaturen über 600 °C erweicht das feindisperse Silica in den Porenräumen. Hierbei verhält es sich wie ein korpuskular aufgebautes Kieselgel. Es sintert eher als das poröse Glasgerüst. Die Regruppierung des feindispersen Silica unter Erhöhung der Packungsdichte resultiert in der Erhöhung des Mesoporenanteils unter Verringerung des Mikroporenvolumens. Temperaturen $> 700\text{ °C}$ führen zu einer Erweichung des Glasnetzwerkes, welches in einer Abnahme des spezifischen Porenvolumens und der Bildung weiterer Poren mit breiter Größenverteilung resultiert. Zudem setzt die Bildung von Cristobalit ein. Des Weiteren steigt die Beweglichkeit der Borat- und Natriumionen an. Es folgt ein Ionenaustausch zwischen Oberfläche und Volumen. Der Anteil an Natrium an der Oberfläche steigt an, wodurch die Neigung zur Kristallisation erhöht wird (Na^+ wirkt als Keimbildungszentrum für Cristobalit). Über 750 °C erfolgt der Porenverschluss aufgrund des

viskosen Fließens und der Erweichung des Silicatnetzwerkes^{20,112–117}. Des Weiteren gilt, je kleiner die Porengröße, desto größer ist die Schrumpfung der Gläser bei geringeren Temperaturen¹¹².

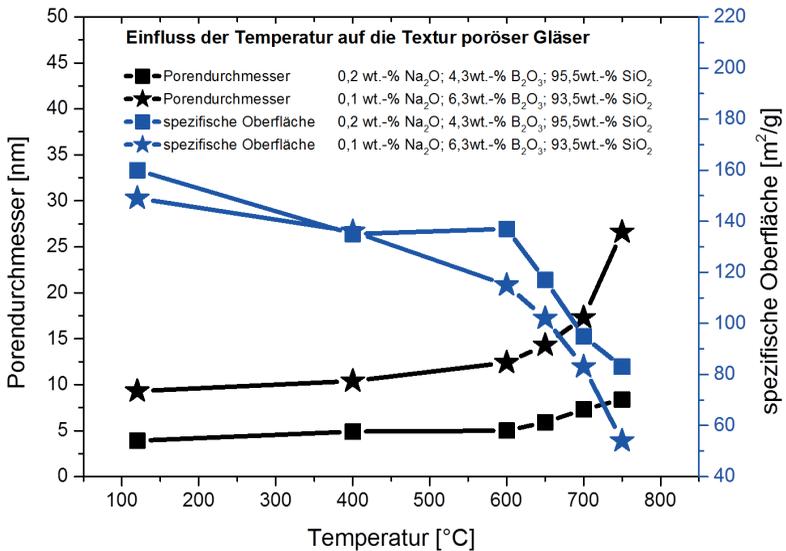


Abb. 8: Einfluss der Temperatur auf die Textur poröser Gläser¹¹⁵.

Oberflächeneigenschaft poröser Gläser

Verglichen mit anderen Adsorbentmaterialien wie Aktivkohle, Kieselsäure oder Zeolith weisen poröse Gläser eine geringere spezifische und polare Oberfläche auf¹⁰⁹. Sie eignen sich trotzdem zur selektiven Adsorption von Molekülen mit differenzierten Polaritäten^{29,97}. Poröse Gläser besitzen eine wesentlich größere Säurestabilität und Wasserfestigkeit. Die Oberflächen poröser Gläser sind gering negativ geladen⁹⁷. Dadurch adsorbieren basische Farbstoffe irreversibel. Die Oberflächenladung poröser Gläser beträgt um die $7 \cdot 10^6$ V/m, mit Ag^+ beträgt sie $60 - 55 \cdot 10^5$ V/cm¹¹⁸. Die chemischen Eigenschaften poröser Gläser sind von der Oberflächendichte der **Silanolgruppen** (4,2 - 5,7 OH-Gruppen pro nm²) abhängig²⁹. Die Dichte an OH-Gruppen wird von dem Ordnungsgrad des SiO₂ bestimmt. Es wird zwischen isolierten (Typ A, keine Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen) und vicinalen OH-Gruppen (Typ B, Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen) unterschieden. Bei einem Silanol-

abstand $\approx 0,31$ nm treten anormale Adsorptionszentren (vicinale OH-Gruppen an unterschiedlichen Siliciumatomen, welche nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken führen) auf. Bei kleineren Abständen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Für die Adsorption sind OH-Gruppen, welche keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden signifikant. Die größte Dichte an reaktiven OH-Gruppen wird bei einem Silanolabstand von 0,31 nm erreicht.^{29,119,120}

Bei Temperaturerhöhung auf 200 °C dehydratisiert das physisorbierte Wasser. Zwischen 180 °C und 600 °C setzt die Kondensation von Silanolgruppen ein. Oberhalb von 600 °C erfolgt eine Zunahme der Packungsdichte des SiO₂-Gerüsts. Es ist möglich die OH-Gruppen an der Oberfläche über Chlorierung, Fluorierung und Methylierung zu modifizieren.

Neben den Si-OH-Gruppen (pK_a : 7) treten auch OH-Gruppen an **Borzentren** (B-OH, pK_a : 5,1) an der Oberfläche auf. Nach Chapman und Hair^{29,121–123} beträgt das Verhältnis B : Si an der Oberfläche 1 : 3. Bor wirkt als Lewiszentrum und erhöht die Lewis-Acidität an der Oberfläche und fungiert als Adsorptionszentrum für Lewis-Basen (z. B. NH₃). Der Anteil von Bor an der Oberfläche ist größer als der im Volumen. Die Ursache hierfür liegt in der unscharfen Trennung der entmischten Primärphasen. So entsteht eine Übergangszone zwischen SiO₂-reicher und Na₂O-B₂O₃ reicher Phase²⁹.

Während bei Raumtemperatur Si-O-Si Gruppen nur teilweise hydrolysieren, erfolgt hier bereits eine vollständige Hydrolyse der B-O-Si-Gruppen. Sie sind Ionenaustauschzentren. Die elektrostatische Eigenschaft der porösen Oberfläche wird bis zu 200 °C von den Si-OH-Gruppen bestimmt, oberhalb von 500 °C dominieren die B-OH-Gruppen²⁹. Neben Si-OH und B-OH-Gruppen treten **Natriumionen** an der Oberfläche auf. Der Anteil an Na⁺ bestimmt die Thermostabilität des porösen Glases. Natriumionen an der Oberfläche wirken als Chemisorptionszentren z. B. für Ethen^{29,124}. Al₂O₃ wirkt sich positiv auf die Thermostabilität aus. An der Oberfläche wirkt es als starke Brönstedtsäure⁵⁷, Lewis-Zentrum und katalytisches Zentrum für z. B. Polymerisationen (HCN, Olefine)¹²⁵.

Mechanische und optische Eigenschaften

Poröse Gläser zeichnen sich durch eine geringe Rissbildungsneigung aus. Sie besitzen eine Härte von 0,5 GPa und ein ε -Modul von 5 GPa. Sie zeigen quasi-duktilen Eigenschaften. Die Poren agieren als Stress-Konzentrator und Regionen für Spannungs-„Plätze“. Im irreversiblen Bereich können poröse Gläser externe Spannung besser abbauen als kompaktes Glas⁷⁴. Je kleiner die Porengrößen (d_{pore}) im Glas sind, desto größer ist maximale Bruchkraft (Druckbelastung) bezogen auf eine Membran mit einer Kantenlänge von 25x25 mm und einer Dicke von 10 mm. Gläser mit Poren < 1 nm wiesen ein maximal Kraft von ca. 3,3 N auf, Gläser mit 18 nm Poren brachen bei 1,5 N und Gläser mit Poren um die 47 nm zeigten Rissbildungen ab 0,9 N.¹²⁶

Poröse Gläser können im IR-Bereich weitgehend transparent (Transmissionsgrad ca. 90 %) sein. Die von Li-Ping et al.¹²⁷ untersuchten Gläser besitzen eine gute Lichtleitung im Bereich von 560 – 760 nm. Unterhalb $\lambda \approx 560$ nm dominiert die Rayleighstreuung (Rayleigh-Maximum: 360 – 370 nm). Die Lichtleiteigenschaften können durch Dotierungen und Einstellung der Porengröße angepasst werden (z. B.: Cobaltdotierung führt zur Rotverschiebung)¹²⁷. Diese Autoren geben keine Werte zu den Porengrößen an. Poröse Gläser mit einer Porengröße ≤ 2 nm erscheinen transparent. Poren ≥ 40 nm führen zu signifikanten Transmissionsverlusten¹²⁶ im sichtbaren Bereich. Die Gläser erscheinen opak.

2.3 Herstellung von anisotropen Glas-Nanostrukturen

Anisotrope binodal oder spinodal entmischte nm-Strukturen lassen sich mittels mechanischer Belastungen sowie durch Einfluss eines elektrischen oder magnetischen Feldes erzielen.

2.3.1 Zug- und Druckbelastungen

Die Herstellung von anisotropen Nanometerstrukturen erfolgt überwiegend über Druck- bzw. Zugbelastungen im viskosen Zustand. Um diesen Zustand final zu erhalten muss die Struktur eingefroren bzw. plastisch verformt werden. Nach der thermischen Behandlung unter Zugbelastungen zeigen binodal entmischte Glasfasern eine Doppelbrechung im Glas^{128–130}.

Der Wert der Doppelbrechung wird über Kompensatoren bestimmt (z. B. Babinet-Kompensatoren)¹³¹. Die Doppelbrechung ist abhängig von den Brechzahlen der beiden Primärphasen. Je größer der Brechzahlunterschied, desto größer ist die Doppelbrechung¹³². Allgemein gilt, dass eine geringere Viskosität eine bessere Orientierung der Strukturen ermöglicht. Bei hohen Temperaturen ist die Doppelbrechung linear vom Massefluss bei der Verformung abhängig¹³³. Eine Viskosität $>10^{13}$ dPas führt zu elastischer Deformation des Glasnetzwerkes sowie zur Polarisierung von Ionen. Je mehr NBO im Glas enthalten sind und je größer die Kationenanzahl, desto stärker ist das Glas polarisierbar¹³⁴. Unter 10^{13} dPas erfolgt die viskoelastische Deformation. Hierbei können z. B. in Phosphatgläsern Kettenfragmente des Glases neu angeordnet werden. Im Bereich von 10^6 - 10^{10} dPas erfolgt die Orientierung von Strukturen durch viskose Deformation. Unter 10^3 dPas werden sehr große Netzfragmente bewegt, wodurch der Wert der Doppelbrechung sinkt¹³⁵. Mit steigender Wärmebehandlungsdauer, bei gleicher Zugbelastung und Temperatur, nimmt der Wert der Doppelbrechung stets zu¹³⁶.

Der Wert der Doppelbrechung setzt sich im Fall mehrphasiger Materialien aus einem positiven und einem negativen Wert zusammen. Die positive Doppelbrechung resultiert aus der Bildung von ellipsenförmigen Sekundärentmischungen. Diese Doppelbrechung wird als Formdoppelbrechung bezeichnet (Abb. 9).

Hierbei handelt es sich um eine elastische Deformation. Der Abbau der Formdoppelbrechung erfolgt durch eine schnelle Relaxation der lokalen elliptischen Bereiche. Dieser Vorgang ist stark von dem viskosen Fließen und damit von der lokalen strukturellen Anordnung und dem Alkaligehalt der Gläser abhängig. Durch Wärmebehandlung der orientierten Strukturen erfolgt die Bildung sphärischer Partikel aus den Ellipsen.

Der Schwerpunkt der Partikel bleibt jedoch gleich. Dadurch zeigen die sphärischen Partikel/Atome eine anisotrope Verteilung. Diese Art der Doppelbrechung auch als Verteilungsdoppelbrechung (negative Doppelbrechung) bezeichnet^{137,138}.

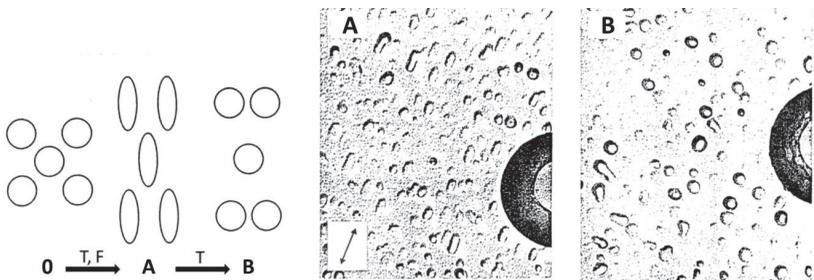


Abb. 9: Schematische Darstellung der Entstehung der Formdoppelbrechung¹³⁷ und Verteilungsdoppelbrechung¹³⁸ (links), REM-Aufnahmen geätzter Glasproben nach der Zugbelastung (Formdoppelbrechung (A)) und nach 10 h bei $T = 564\text{ °C}$ (Verteilungsdoppelbrechung (B))¹³⁷.

Der Abbau der Verteilungsdoppelbrechung ist von der Relaxation der Silicatmelze abhängig und benötigt wesentlich größere Energien (Abb. 9)¹³⁹. Allgemein gilt, dass die Verteilungsdoppelbrechung steigt, je größer die Partikeldichte der Sekundärentmischung und je geringer die Partikel-elliptizität ist. Die Formdoppelbrechung steigt mit der Elliptizität¹⁴⁰. Bei gleichen Bedingungen zeigen kleine, einheitliche Sekundärpartikel eine minimale Formdoppelbrechung¹²⁹.

Fasern, die über den Draw-Down-Prozess hergestellt und schnell abgekühlt (Abkühlrate $> 10^6\text{ K/min}$) wurden, zeigen optische Doppelbrechung. Diese ist auf die Streckung des Netzwerkes parallel zur Zugrichtung zurückzuführen. Während der thermische Stress eine zweidimensionale Anisotropie im Glas generiert, erzeugt die mechanische Belastung eine eindimensionale Anisotropie. Es gilt je größer die Ziehgeschwindigkeit, desto größer ist die Doppelbrechung. Der Einfluss der mechanischen Anisotropie ist größer als die der thermischen Anisotropie. Durch die Streckung sind die Si-O-Si-Bindungswinkel im Tetraeder in axialer Richtung kleiner als senkrecht zur Faserrichtung. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung relaxieren die Fasern. Hierbei zeigt sich, dass die gestreckte Struktur weniger stabil ist als die thermische Anisotropie. Die Ursache hierfür liegt in der geringeren kinetischen Energie, die zur Relaxation der gestreckten Struktur benötigt wird (Formdoppelbrechung). Zur Relaxation der thermischen Anisotropie muss eine Neuordnung der Atome erfolgen, welche wesentlich höhere Energien benötigt (Verteilungsdoppelbrechung)¹⁴¹. Bisherige Versuche wurden ausschließlich

an binodal entmischten Gläsern durchgeführt. Lediglich zwei Arbeiten wurden zum Thema Doppelbrechung bzw. Orientierung von spinodal entmischten Gläsern gefunden.

1962 wiesen Ananich et al. erstmalig negative Doppelbrechung in gestreckten Glasfasern des Glases 70 nach¹⁴². Barascu et al. führten 2012 Versuche zur Orientierung von spinodal entmischem Glas 60 durch. Dazu erfolgte eine Streckung der Glasplatten während der Wärmebehandlung zur Entmischung des Glases 60 mit 1,5 kg bei 923 - 953 K. Die Gläser zeigten nach der Extraktion eine Orientierung der Nanometerporen in Streckrichtung.¹⁵

2.3.2 Magnetische und elektrische Felder zur Beeinflussung von anisotropen porösen Gläsern.

Entmischbare Gläser, denen Fe_2O_3 beigemischt wird, neigen zur Bildung von Magnetit ($T_{\text{Curie}} = 590 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴³) und Hämatit. Die Bildung erfolgt während der Phasenseparation unter Ausprägung von großen Agglomeraten aus Eisenoxid- bzw. Ferritnanopartikeln¹⁴⁴⁻¹⁵⁰. Diese Gläser besitzen eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und zeigen bei $67 \text{ }^\circ\text{C}$ eine spontane **Magnetisierung** des Materials von $1,1 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ ¹⁵¹. Die Größe der Metalloxdcluster ist hierbei von der Ausgangskonzentration des Fe_2O_3 in der Schmelze abhängig. Untersuchungen zeigten, dass die Menge an Eisen keinen Einfluss auf das BO_3 zu BO_4 Verhältnis hat. Einen wesentlicheren Einfluss haben die Schmelzbedingungen auf das $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ Verhältnis im Glas. Hohe Temperaturen und schnelle Abkühlungsraten erhöhen den Fe^{2+} -Anteil¹⁵². Fe^{2+} wirkt als Netzwerkwandler während Fe^{3+} auch als Netzbildner fungiert. Fe^{3+} kann FeO_4 Tetraeder bilden, die mit dem Borosilicatnetzwerk verbunden sind. In Kombination mit Na^+ zeigt sich, dass Na^+ bevorzugt mit FeO_4 -Tetraedern anstatt mit BO_4 -Tetraeder koordiniert. Es werden Danburit ähnliche Ringe ausgebildet¹⁵³. Bei einem Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1:5$ und $\text{Na}_2\text{O} \geq \text{Fe}_2\text{O}_3$ liegt Fe^{3+} in sechsfacher Koordination vor. Es wird bevorzugt α - Fe_2O_3 gebildet. Der Anteil an Ausscheidung nimmt mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt zu. Bei einem Verhältnis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq \text{Na}_2\text{O}$ (bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ Verhältnis) scheidet sich bevorzugt Magnetit mit inverser Spinellstruktur aus. Mit $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 1:5$ und $\text{Na}_2\text{O} \geq \text{Fe}_2\text{O}_3$ nimmt die Löslichkeit des Fe_2O_3 in der alkaliboratreichen Phase mit steigendem Na_2O -Gehalts zu. Mit steigendem Na_2O -Gehalt nimmt die Basizität der

Schmelze zu. Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis wird zu Fe^{3+} verschoben.¹⁵² $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser mit einem Fe_2O_3 -Gehalt bis 25 mol-% zeigen Tröpfchenentmischung, in der Magnetit mit einer Kristallitgröße von 25 - 40 nm auskristallisiert.¹⁵⁴ Unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes zeigen die Proben eine schmale magnetische Hysteresse-Schleife sowie eine geringe remanente Magnetisierung. Jeder Tropfen zeigt eine magnetische Dipolorientierung parallel zur externen Feldachse¹⁵⁵. Unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes ist es möglich, die Magnetit-Tröpfchen-Entmischung zu Ellipsen zu orientieren¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Aktuelle Untersuchungen zur Orientierung von Magnetit-Partikeln in spinodal entmischbaren Gläsern im magnetischen Feld sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt.

Die **elektrische Leitfähigkeit** (κ) von Borosilicatgläsern wird überwiegend von der Aktivierungsenergie der Na^+ -Diffusion bestimmt. Sie ist abhängig von dem Diffusionskoeffizienten (D), der Ladung des Ions (z), der Elementarladung (e), der Anzahl wanderungsfähiger Ionen (N) sowie der Temperatur (T). Die Leitfähigkeit korreliert direkt mit der Größe und dem Bindungszustands des Ions (Gl. (10), mit k dem Boltzmannkoeffizient):

$$\kappa = D \frac{z^2 e^2 N}{kT} \quad (10)$$

Sie wird von der Borkoordinationszahl beeinflusst. Na^+ kann zum einen mit NBO assoziiert sein oder BO_4 -Tetraeder kompensieren. Durch die spinodale Entmischung erfolgt aufgrund der strukturellen Neuordnung eine erhöhte Natriumdifusion¹⁵⁹. Die Konzentrationsänderung des Na^+ ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten (D), dem Konzentrationsgradient ($\frac{\delta c}{\delta x}$) und dem zurückzulegenden Weg (x).

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -D \frac{\delta^2 c}{\delta^2 x} \quad (11)$$

$$D = \frac{\mu kT}{q} \quad (12)$$

mit:

μ :	Chemisches Potential	T :	Temperatur
k :	Boltzmannkonstante	q :	Ladungszahl

BO_4 -Einheiten sind nicht mobil und von der Kationendiffusion (Alkali-Erdalkali) entkoppelt¹⁶⁰⁻¹⁶². Aufgrund der Konfigurationsunterschiede und der damit einhergehenden unterschiedlichen Coloumbwechselwirkungen

wurden für Na^+ zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien (E_a) bestimmt: $E_a(\text{B}^{\text{IV}}) = 0,8 \text{ eV}$, $E_a(\text{NBO}) = 0,55 \text{ eV}$ ¹⁶³.

Nakane et al. zeigten, dass eine Orientierung von Mikrokristallen (CdS) in Gläsern durch Anlegen eines externen Feldes möglich ist ¹⁶⁴. Bisherige Untersuchungen zum Einfluss des elektrischen Feldes auf die spinodale Entmischung von anorganischen Gläsern sind nicht bekannt.

Untersuchungen an binären Polymeren im elektrischen Feld zeigen, dass eine Orientierung von Durchdringungsstrukturen parallel zur Feldrichtung möglich ist ¹⁶⁵. Voraussetzung ist ein Leitfähigkeitsunterschied von ca. $\pm 10^{-2} - 10^{-3} \text{ S/cm}$ zwischen den beiden Primärphasen. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit (Dielektrizitätskonstante) werden Additive (leitfähige Substanzen), die eine große Löslichkeit in einer der beiden Primärphasen besitzen, eingesetzt (z. B. LiClO_4 zur Erhöhung der Leitfähigkeit von Poly(vinylmethylether)) (Abb. 10). ¹⁶⁶ Bei der Orientierung von phasenseparierten Polymeren im elektrischen Feld ist zu beachten, dass die Grenzflächenenergie (Bildung isotroper Strukturen) der elektrischen Kraft (Streckung der Formen) entgegenwirkt. Die Anisotropie beeinflusst nicht den Vergrößerungsprozess ¹⁶⁶.

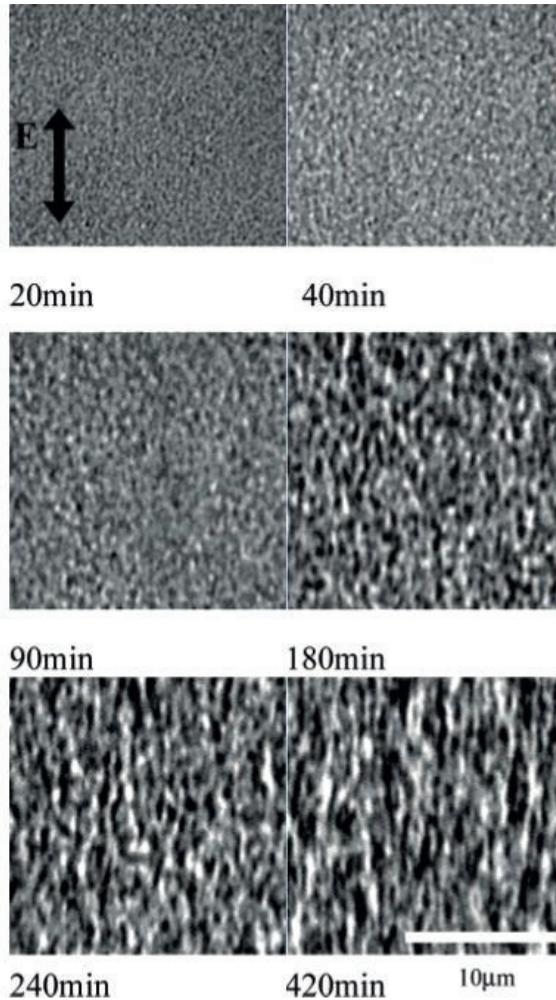


Abb. 10: REM-Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses der Zeit auf die Entmischung des Poly(2-chlorstyren) und Poly(vinylmethylether) Gemisch angereichert mit 5 Gew.-% LiClO_4 im elektrischen Feld ($11,2 \text{ kV/cm}$, $f = 10 \text{ Hz}$) bei $118 \text{ }^\circ\text{C}$ nach unterschiedlichen Wärmebehandlungsdauern. Signifikante Orientierung der Phasen nach $t \geq 240 \text{ min}$ ¹⁶⁶.

2.4 Herstellung anisotroper, zellulärer Glasmonolithe

2.4.1 Herstellung von zellulären Glaswabenstrukturen

Wabenstrukturen werden für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen genutzt. Sie werden z. B. als Katalysatorträger, photonische Kristalle oder in Solarkollektoren verwendet^{167–170}.

Unter einer **Wabenstruktur** versteht man eine regelmäßige Anordnung (Bündel) einer großen Anzahl von Rohren in einem einheitlichen Ganzen. Innerhalb der Wabenstruktur unterscheidet man zwischen zwei Porensystemen: den **geometrischen** (Kanälen) und den **mikrostrukturellen Hohlräumen** (Poren, Mikrorisse). Die Kanäle können hierbei in einer Vielzahl von Formen auftreten (dreieckige, quadratische, hexagonale, runde, etc.) und bilden eine lineare Zellengeometrie. Die Querschnittsgeometrie eines Wabenkörpers zeigt eine **Mosaikstruktur**.

Die eingesetzten Materialien für Wabenkörper sind vielfältig. Unter anderem werden Aluminium, Kohlenstoff, Cordierit, Kieselglas (fused silica), Mullit®, Kalium-Borosilicatglas oder Siliciumkarbid verwendet. Die Herstellungsverfahren von Wabenkörpern werden nach Wight in Scheffler et al.²⁸ in zwei Hauptmethoden unterteilt:

- a) Extrusionsverfahren¹⁷¹
- b) Nicht-Extrusionsverfahren¹⁷².

Bei den „**Nicht-Extrusionsverfahren**“ erfolgt die Herstellung ausgehend von niederdimensionalen Teilen. Das Verfahren bietet die Möglichkeit ohne größeren finanziellen und zeitlichen Aufwand das Kapillardesign auf verschiedene Anwendungsfelder anzupassen. Ist die ideale Kapillargeometrie gefunden, ist das Extrusionsverfahren sowohl in finanzieller als auch zeitlicher Hinsicht zu bevorzugen. Das Verfahren eignet sich für kleine Stückzahlen und ermöglicht eine schnelle Variation des Kapillardesigns. Des Weiteren erlaubt es jedes Element gezielt auszuwählen um mögliche Defekte in der Multikapillare zu minimieren. Dies ermöglicht eine leichtere Herstellung von Multikapillaren. Die Herausforderung dieser Methoden liegt in der Herstellung der Vorformelemente, die eine enge Größen- und Formverteilung sowie Defektdichte besitzen müssen. Außerdem ist die Vermeidung neuer Gleitebenen- und Packungsfehler

während der Multikapillarherstellung erforderlich. Die Sinterung der Zwischenräume ist ebenfalls zu kontrollieren.

Bei den „Nicht-Extrusionsverfahren“ wird zwischen Punkt-, Linien- und Ebenen-Methode unterschieden. Die **Linien-Methode** erfolgt durch die Bündelung von Rohren und deren Versinterung. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Methode genutzt um anisotrop axial orientierte „Kapillar-Poren“ („Kanäle“) mit einer radialen Mosaikstruktur in einem Glasmonolithen zu erzeugen. Die Versinterung und die Reduzierung der Strukturen erfolgt über das Heißziehverfahren nach dem Draw-Down-Prinzip. Bei der Herstellung von Gläsern über den Draw-Down-Prozess (Heißziehverfahren) oder aus der Schmelze ist darauf zu achten, dass während der Abkühlung zunächst die Glasoberfläche erstarrt. Im Laufe des Abkühlens unter T_g „zieht sich“ der Kern zusammen. Dadurch entstehen im Glasinneren Zugspannungen, die Randbereiche weisen Druckvorspannungen auf. Letztere müssen überwunden werden, bevor es zum Glasbruch kommt. Die innere Zugspannung addiert sich zur äußeren Belastung.

Das Draw-Down-Prinzip ist zur Herstellung von Glasfasern/kapillaren^{173–175}, -stäben sowie Bündeln von Glasfasern¹⁷⁶ und -stäben im cm bis nm Bereich geeignet^{177–179}.

Die Herstellung von Glasfaserbündeln über den **Draw-Down-Prozess** (Abb. 11) umfasst das Zusammenfügen von Glasstäben und Rohren zu einem Bündel sowie die partielle Erwärmung und Verziehen des Bündels.^{172,180}

Während der radialen Wärmeübertragung sinkt die Viskosität des Glases, es beginnt im Bereich der heißesten Zone zu fließen. Ist die Abzugsgeschwindigkeit größer als die Zufuhrgeschwindigkeit erfolgt eine Durchmesserverkleinerung innerhalb der heißesten Zone. Es kommt zur Ausbildung der sogenannten Ziehwiebel¹⁸¹. Die Länge der Zwiebel ist wie auch der Enddurchmesser der Faser von den Ziehgeschwindigkeiten abhängig^{181,182}. Die Form der Zwiebel hängt vom Verhältnis der Zufuhr- und Abzugsgeschwindigkeiten, der Viskosität und der Oberflächenspannung ab. Es gilt, je größer die Änderung des Radienverhältnisses, desto länger ist die Ziehwiebel¹⁸³. Während dieses Vorgangs erfolgt das Zusammenschmelzen der Rohre und Stäbe wodurch ein monolithischer Körper entsteht. Unterhalb der Ziehwiebel erfolgt die Wärmeübertragung überwiegend durch Konvektion^{184,185}.

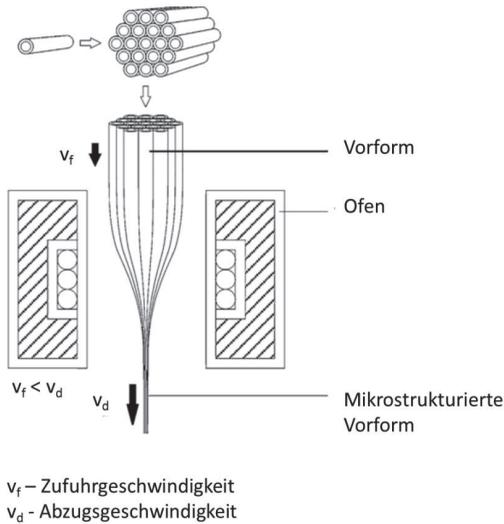


Abb. 11: Schematische Darstellung des Draw-Down-Prozesses (Linien-Methode) nach Hesse et al.¹⁷².

Die Geometrie des monolithischen Körpers ist zum einen von der Bündelgeometrie und zum anderen von den Zufuhr- (v_{zu}) und Abzugsgeschwindigkeiten (v_{ab}) abhängig. Fitt et al.¹⁸⁶ zeigten, dass ab einem Ziehverhältnis ($\frac{v_{zu}}{v_{ab}}$) von > 20 stabile Prozessbedingungen erreicht werden.

$$\frac{v_{zu}}{v_{ab}} = \left(\frac{r_{Monolith}}{r_{Bündel}} \right)^2 \quad (13)$$

mit: $r_{Monolith}$: Radius des Monoliths;
 $r_{Bündel}$: Radius des Bündels vor dem Verziehen

Des Weiteren ist der Durchmesser von dem Viskositätskoeffizienten und damit von der Temperatur abhängig. Zwischen Außen- und Innenwand eines Rohrs entsteht beim Verziehen ein Gradient in der Viskosität. Dies führt zu einer Änderung der Wandstärke¹⁸⁷. Bei $T \gg T_s$ (Erweichungstemperatur bei $\eta = 10^{7,6}$ dPas) spielt zudem die Oberflächenspannung eine wichtige Rolle^{186,188}. Diese bewirkt eine Kontraktion der Glaswände sowie eine Abrundung von Ecken und Kanten. Bei $T \approx T_s$ kann dieser Effekt minimiert werden. Die Prozesstemperatur ist abhängig von der Viskosität und damit von der Zusammensetzung des Glases. Durch Anlegen eines

Überdrucks erfolgt die Expansion der Struktur, während Unterdruck ein Kollabieren hervorruft. Im Falle von Unterdruck werden flache Glasfasern erhalten¹⁸⁹. Während des Verziehens entstehen in den Fasern Differentialspannungen, die die Zugfestigkeit der Faser erhöhen. Darüber hinaus führt die radiale Temperaturverteilung zu einem thermischen Gradienten, der zu Druckspannungen im Glas führt. Fehlstellen wie Mikroblassen, Schlieren und Cluster im Netzwerk werden durch den Ziehprozess parallel zur Zugrichtung orientiert¹⁹⁰. Xue et al.¹⁹¹ zeigten, dass die Lochdeformation (Blasendeformation) innerhalb der Ziehziebel erfolgt. Die Deformation ist umso größer, je größer die Ziehverhältnisse sind. Im Falle von zwei Löchern unterschiedlicher Größe erfolgt die Krümmung des kleineren Loches parallel zur Oberfläche des großen Loches. Maximale Deformation wurde bei minimaler Viskosität erreicht. Durch erneutes Bündeln und Verziehen sind Strukturen im μm -Bereich realisierbar^{141,172,180,186}.

Poröse Gläser sind zum jetzigen Zeitpunkt lediglich als Kapillare aus der Schmelze¹⁹²⁻¹⁹⁴ herstellbar. Alternativ können entmischbare Gläser in Rohrform auch durch Sintern mit Polymeren und entmischbarem Glaspulver hergestellt werden. Nach der Thermobehandlung und Extraktion zeigen diese zusätzlich zu den Mesoporen auch Mikrometer große Inhomogenitäten (Hohlräume), welche zu Problemen bei der Herstellung von Multikapillaren führen¹⁹⁵. Die Herstellung poröser Gläser in Form von μm -Stäben oder -Kapillaren nach dem Draw-Down-Verfahren ist nach jetzigem Kenntnisstand noch nicht erfolgt. Darüber hinaus ist die Herstellung eines kompakten, porösen Bündels bestehend aus Multikapillaren (poröser Monolith) neuartig.

2.4.2 Schwammgläser

Glasschwämme zeichnen sich durch ein geringes Gewicht sowie ihre Wärmedämmung und Frostresistenz aus. Sie sind chemisch inert, nicht toxisch, bakterienresistent, wasser- und dampfunempfindlich. Charakteristische Werte von Glasschwämmen sind in Tab. 1 nach John Binner²⁸ zusammengefasst.

Tab. 1: Typische Eigenschaften von Glasschwämmen ²⁸.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
Dichte	0,1 - 0,3 g/cm ³	Thermische Ausdehnung	8,9*10 ⁻⁶ 1/K
Porosität	85 - 95 %	Thermische Leitfähigkeit	0,04 - 0,08 W/mK
Druckfestigkeit	0,4 - 6,0 MPa	Spezifische Wärme	0,84 kJ/kgK
Biegefestigkeit	0,3 - 1 MPa	Thermische Diffusivität	3,9 - 4,9*10 ⁻⁷ m ² /s
Elastizitätsmodul	0,6 - 1,5 GPa	Schallübertragungsverlust bei normaler Frequenz	0,228 dB/mm

Sie sind gut mit anderen Materialien (z. B. Beton) kombinierbar. Die finale Formgebung kann durch Schneiden und Bohren modifiziert bzw. angepasst werden. Glasschwämme werden unter anderem als lockeres Schaumglas (Schüttgut), Schaumglasblöcke und -formen sowie als sphärische Pellets hergestellt.

Glasschwämme können mittels:

- Schaumbildner
- Glas und verdampfenden Metallen
- Silicagel
- Mikrowellenerwärmung von Glas
- aus phasenseparierenden Gläsern hergestellt werden.

Auf die Herstellung **silicatreicher Glasschwämme aus phasenseparierenden Gläsern**²⁹ soll an dieser Stelle genauer eingegangen werden. Zunächst erfolgt die Herstellung der porösen Glaspartikel nach dem VYCOR®-Prozess. Die porösen und anschließend zerkleinerten Glaspartikel werden mit wässriger Borsäure imprägniert. Anschließend folgt der Sinterprozess unter Ausbildung von Gasblasen (Wasser, Boratverdampfung, Luft in den Poren). Der finale Schwamm besteht aus einem dichten silicatreichen Glasgerüst. Alternativ kann das Borosilicat-Grundglas zerkleinert und mit Schaumbildnern (z. B. Alkalikarbonate oder Alkalisulfate) versetzt werden. Nach der Homogenisierung erfolgt die Wärmebehandlung. Die Schaumbildung und spinodale Entmischung wird in einem Prozessschritt realisiert und im Anschluss erfolgt die Extraktion des Produktes. Zur **Erzeugung von glaskeramischen Schwammstrukturen** wird im Wesentlichen die **Replika-Technik** (Abb. 12) verwendet.

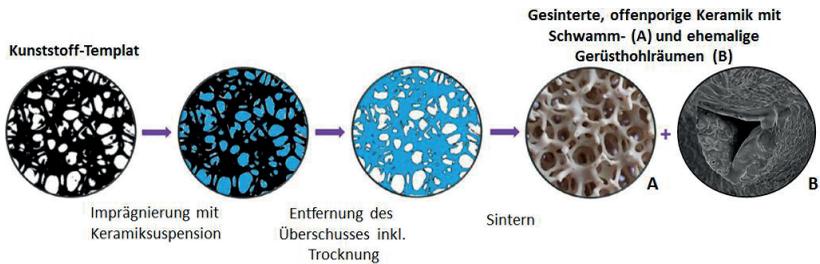


Abb. 12: Schematische Darstellung der Replika-Technik nach Kovářik et al. ¹⁹⁶.

Nach Reinhardt et al. ²⁷ lässt sich die Herstellung keramischer Schwämme auch auf poröse Gläser übertragen und soll daher genauer beschrieben werden. Für ausgewählte Glasschwämme werden die wichtigsten Ausgangsstoffe sowie Prozess- und Produktmerkmale zusammengefasst dargestellt (Tab. 2, siehe nachfolgende Seite).

Als Edukt werden Kunststoffschwämme aus Polyurethan, Polyvinylalkohol, Zellulose und Polystyrol eingesetzt. Die **Kunststoffschwämme** müssen folgende Anforderungen erfüllen. Zum einen müssen sie elastisch verformbar sein und zum anderen gleichmäßige Zellstrukturen besitzen. Des Weiteren sollte der Kunststoffschwamm vollständig und rückstandslos ausbrennbar sein ohne die Keramik zu beschädigen. Die Polymer-schwammstruktur und dessen Porengrößen bestimmen die Eigenschaften des porösen Keramikschwammes (Dichte, Durchlässigkeit).

Zur Beschichtung des Schwammes wird eine **Suspension** mit einem Feststoffgehalt von 50 - 70 Gew.-% verwendet. Höhere Feststoffgehalte führen zu hoher Viskosität und behindern die Infiltration. Die Suspension besitzt üblicherweise thixotrope Eigenschaften. Demnach nimmt die Viskosität bei gleichbleibender Schergeschwindigkeit mit der Zeit ab. Wird die Belastung entfernt, steigt die Viskosität an. Des Weiteren können **Zusatzstoffe** in der Suspension verwendet werden, um die Anhaftung der Suspension an das Kunststoffpolymer zu verbessern und eine gleichmäßigere Beschichtung zu erzeugen.

Tab. 2: Ausgangsstoffe für Glas und Glaskeramik-Schwämme und Informationen zu Porosität und Stabilität.

Glas	Schwamm	Bindemittel	Zusatzstoffe	Bemerkungen	Quelle
SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅ -Na ₂ O < 32 µm (30 %)	Polyurethan	Polyvinylalkohol (6 %)	Wasser (64 %)	100 - 600 mm und 75 µm Poren Stabilität: 2,5 MPa	¹⁹⁷
CaO-CaF ₂ -P ₂ O ₅ -MgO-ZnO <40 µm (40 %)	Polyurethan	Polyvinylalkohol (8 %)	Wasser (42 %) Dimethylformamid (10 %)	500 - 800 µm T _{sintern} : 850 °C	¹⁹⁸
SiO ₂ -CaO-Na ₂ O-Al ₂ O ₃ <32 µm (30 %)	Polyurethan (20 kg/m ³)	Polyvinylalkohol (6 %)	Wasser (64 %)	56 % Porosität 100 - 500 mm Poren Stabilität: 18 MPa	¹⁹⁹
SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅ -Na ₂ O <30 µm (40 %)	Polyurethan	Polyvinylalkohol (6%)	Wasser (64 %)	70 % Porosität 100 - 500 µm Poren	²⁰⁰
SiO ₂ -CaF ₂ -CaO-P ₂ O ₅	Polyurethan	Polyvinylbutyral	Ethanol, Triethylphosphat	90% Porosität 200 µm Poren	²⁰¹
SiO ₂ -CaO-CaF ₂ -P ₂ O ₅ -Na ₂ O-MgO	Polyurethan	Polyvinylalkohol	Wasser	75% Porosität 100 µm Poren Stabilität: 2 MPa	²⁰²
SiO ₂ -CaO-K ₂ O-P ₂ O ₅ -Na ₂ O-MgO < 30 µm (30 %)	Polyurethan	Polyvinylalkohol (6 %)	Wasser (64 %)	Lösung bei 60°C, 1 h in Wasser	²⁰³
SiO ₂ (50 %)	Polyester (20 ppi)	pH = 11	Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid/ Essigsäure	1000 - 300 µm Poren Transparenter Monolith	²⁰⁴

Zur Beschichtung wird der Schwamm in die Suspension eingetaucht und zusammengedrückt um das Gas aus dem Schwamm zu entfernen. Anschließend dehnt sich der Schwamm in der Suspension aus. Dabei wird die Suspension in die offenen Zellen des Schwammes gesaugt. Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt bis die gewünschte Beschichtungsdichte erhalten wird. Die folgende Wärmebehandlung verfestigt die Keramik. Anschließend werden das Polymer und die organischen Additive aus dem

Schwamm bei Temperaturen zwischen 300 - 400 °C ausgebrannt. Dieser Prozess kann unter Luft oder anderen Atmosphären durchgeführt werden. Auch hier ist auf eine langsame Aufheizrate zu achten um Eigenspannungen und Risse in der Keramik durch verdampfende Organik zu vermeiden. Anschließend folgt der Sinterprozess. Die über die Replika-Technik hergestellten Glas-Keramik-Schwämme zeigen eine offenvernetzte Struktur, eine große Permeabilität und geringe Dichten.

Alternativ können auch poröse Glasschwämme unter Verwendung von Polymerschwämmen und der Sol-Gel-Methode hergestellt werden²⁰⁵⁻²⁰⁷. Jo et al.²⁰⁸ zeigten, dass es möglich ist, anisotrope Mikrometerporen über die Schwammreplika-Technik herzustellen (Abb. 13).

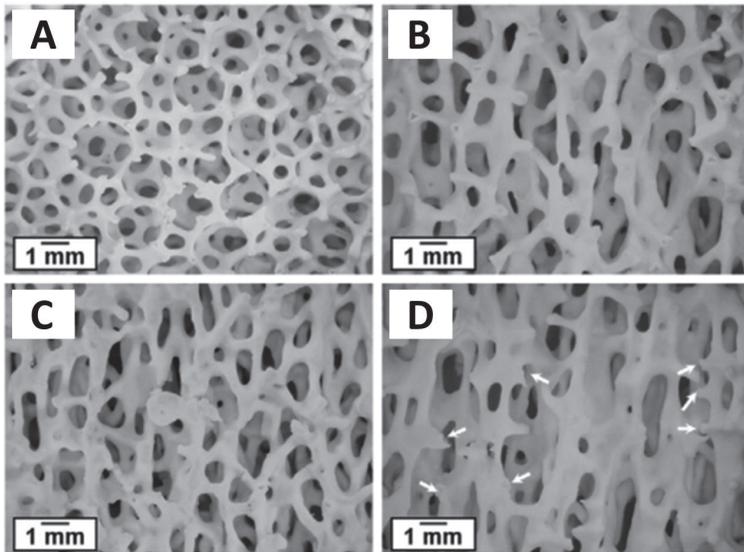


Abb. 13: Polymerschwamm mit orientierten Poren (Streckung bezogen auf die Ausgangslänge $\Delta l = 0\%$ (A), $\Delta l = 33\%$ (B), $\Delta l = 50\%$ (C), $\Delta l = 60\%$ (D))²⁰⁸.

Dazu wird ein Polyurethanschwamm uniaxial gestreckt (50 % Streckung) und bei 200 °C für 2 h getempert. Nach der plastischen Deformation des Schwammes erfolgt die Beschichtung mit einer Hydroxylapatit-Paste. Nach dem Ausbrennen und Sintern wird ein Hydroxylapatit-Schwamm mit einer Porosität von 76 % und Porengrößen im Bereich von 70 – 980 μm bzw. 750 – 1000 μm erhalten, welcher eine Anisotropie parallel zur Ziehrichtung

aufweist. Nach Reinhardt et al.²⁷ lassen sich hierarchische, poröse Gläser mit isotropen $\mu\text{-}$ und nm- Poren ebenfalls wie Keramiken über die Schwammreplika-Technik herstellen (Abb. 14).

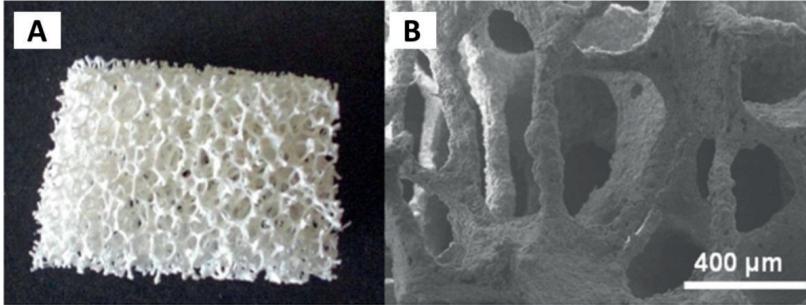


Abb. 14: Poröse Glasschwämme aus Glas 60 (Fotographie (A), REM-Aufnahme (B))²⁷.

Zu diesem Zweck wurde das entmischbare Glas 60 mit einer Partikelgröße $< 32 \mu\text{m}$ mit iso-Propanol, Wasser und Polyvinylalkohol gemischt, bis eine Suspension mit einer Scherrate von 220 1/s bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurde. Als Replika wurde ein Polyurethanschaum verwendet. Nach der Imprägnierung erfolgte die Trocknung ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) und anschließende Kalzinierung ($500 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h). Die Kalzinierung und Wärmebehandlung des porösen Glases erfolgte in einem Schritt. Nach der Extraktion wurde ein Monolith mit Makroporen zwischen $50 - 20 \mu\text{m}$ und nm- Poren von $20 - 60 \text{ nm}$ erhalten. Die spezifische Oberfläche betrug $95 \text{ m}^2/\text{g}$ ²⁷.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ansatz nach Reinhardt et al.²⁷ (Herstellung poröser Glasschwämme auf Basis von VYCOR®-Glas) mit dem Ansatz nach Jo et al.²⁰⁸ kombiniert um anisotrop orientierte Glasschwämme mit hierarchischem Porensystem zu erhalten.

2.4.3 Lasersintern

Selektives Lasersintern (sLS) ist eine Weiterentwicklung des selektiven Laserschmelzens^{209,210}. Es wird vor allem im Bereich der 3D-Metall-^{211–215} und 3D-Polymerherstellung^{216,217} eingesetzt. Der sLS-Prozess zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität bzgl. der Formgeometrie und Materialien aus²¹⁸. Er gehört zu den „Rapid Prototyping“-Verfahren. Bei diesem Verfahren werden keine vorgefertigten Formen benötigt. Dadurch entfallen die Herstellungs- und Lagerkosten für Vorformen²¹⁹.

Der **sLS-Prozess** gliedert sich in drei Abschnitte^{217,220,221} (s. Abb. 15).

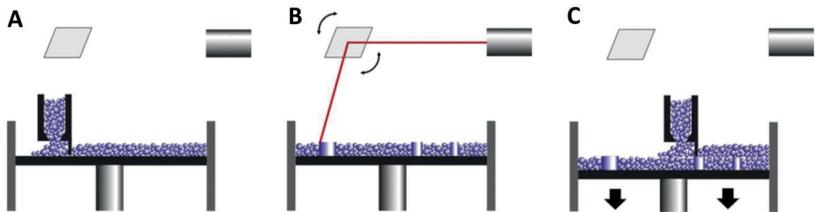


Abb. 15: Schematische Darstellung des sLS-Prozesses²¹¹; Pulverauftrag (A), selektives Lasersintern (B), Absenkung des Tisches und erneuter Pulverauftrag (C).

Zunächst wird eine dünne Pulverschicht (*Pastenschicht*) über eine Rolle oder ein Rakel aus einem Pulverreservoir auf ein Substrat (Plattform) aufgetragen. Diese Plattform ist in x-y-z-Richtung beweglich. Alternativ kann die Bewegung über den Laser oder durch eine Kombination von beiden realisiert werden²¹⁷.

Anschließend wird die Pulverschicht selektiv gesintert. Die Bewegung des Lasers relativ zum Substrat erfolgt Computer-gesteuert und wird mittels eines Scanners überprüft. Die Schritte Pulverauftragung und Sinterung werden so lange wiederholt bis die gewünschte Objekthöhe erreicht ist. Darauffolgend wird das nicht versinterte Pulver entfernt und kann für nachfolgende Prozesse wiederverwendet werden^{217,222}. Nach Kolan et al.²⁰⁹ kann die Reinigung sowohl in destillieren Wasser als auch in Ethanol unter Ultraschalleinsatz erfolgen. Die Trocknung der Proben erfolgt unterhalb der Erweichungstemperatur.

Für lasergesinterte Glasobjekte werden überwiegend CO₂-Laser (10,6 μm) verwendet, die direkt ins Glas einkoppeln^{223,224}. Kieselgläser zeigen in Transmissionsspektren ausschließlich im Ultravioletten und im IR-Bereich Absorptionsbanden (Si-O-Si: antisymmetrische und symmetrische Streck-schwingungen; sowie Si-O-Biegeschwingungen). Durch metallische Verunreinigungen und OH-Banden kann die Adsorption auch in den nahen infrarot und sichtbaren Spektralbereich verschoben werden. nichtbrückenbindende Trennstellensauerstoffe (NBO) führen zu Absorptionsbanden bei 10,5 μm (941 cm⁻¹) und Oberschwingungen bei 5 μm. Geringe Wassergehalte im Kieselglas führen zu Absorptionsbanden bei 2,2 μm und 2,73 μm sowie OH-Oberschwingungen bei 1,38 μm. Der CO₂-Laser mit einer monochromatischen Strahlung von 10,6 μm ermöglicht einen signifikanten Energieeintrag ins Glas²²⁵. Alternativ werden Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (YAG) (1,06 μm) zur additiven Herstellung von dreidimensionalen Glas-Keramikobjekten eingesetzt. Hierzu werden zusätzliche Absorptionszentren (z. B. Organik, Metallionen) benötigt, da der Laser nicht ins SiO₂ einkoppelt²¹⁷. Femtosekundenlaser, welche durch Multiphotonenabsorption ebenfalls ins Glas einkoppeln, werden für subtraktive dreidimensionale Verfahren verwendet und sollen hier nicht weiter berücksichtigt werden²²⁶⁻²²⁹. In Tab. 3 sind Beispiele für additive sLS-Verfahren mittels YAG- oder CO₂-Laser im Bereich der Gläser und Keramiken aufgelistet.

Ergebniss dieser Literaturrecherche ist, dass noch keine Natriumborosilicat-Gläser über das sLS-Verfahren hergestellt wurden. Es werden Glaspartikelgrößen zwischen 5 - 125 μm, Laserleistungen zwischen 3 - 30 W sowie Lasergeschwindigkeiten zwischen 40 - 18000 mm/s verwendet. Eine Überlappung der sLS-Bahnen von 50 – 75% ist zu bevorzugen. Optional werden dem Pulverbett auch organische Bindemittel beigemischt. Allgemein gilt, dass die Laserabsorption in Pulvern größer ist als in massiven Materialien der gleichen Zusammensetzung²³⁰.

Tab. 3: sLS-Parameter zur Herstellung von Bauteilen aus Glas und Keramik.

Material	Laserleistung	Scanabstand Geschwindigkeit	Binder	Partikelgröße [µm]	Quelle
Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -CaO-CaF ₂	CO ₂ < 10 W	k. A. 1 - 7 mm/s	k. A.	0 - 45	231
		Scan- Überlappung: 50 % / 75 %		45 - 90 90 - 125	
CaO-P ₂ O ₅ Glas	CO ₂ 4 W	k. A. < 40 mm/s	k. A.	< 20 (Glas) 20 - 50 (HA)	224
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	CO ₂ 30 W	0,2 mm 150 mm/s	k. A.	< 10	223
Na ₂ O-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅ 45S5 Glas	CO ₂ 15 W	k. A. 100 mm/s	k. A.	< 100	232
SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO-MgO- Na ₂ O-K ₂ O 13-93 Glas	CO ₂ A _Z = 1 cal/m ²	230 µm	k. A.	10 - 16 16 - 44	209
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ ZnO-B ₂ O ₃	CO ₂ 15 W	0,56 m/s 125 µm	HBO ₂ (80°C)	< 10	218
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	CO ₂ 21 W	0,1 mm 18000 mm/s	Epoxid E12	5 - 25	219
MgO-CaO-P ₂ O ₅ -CaF ₂ - SiO ₂	CO ₂ 5 W	0,9 - 1,65 mm 125 mm/s	Acrylbinder (0 - 45 µm)	45 - 90	220
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -CaO- CaF ₂	CO ₂ 12 W	50 % 150 mm/s	Acryl- Polymer (5 %)	45 - 90	221
SiO ₂ -CaO-MgO-Al ₂ O ₃	CO ₂ 4,5 W	k. A. 1,26 m/s	Nylon- 12/11 (125 µm)	53 (Glas) 125 (Nylon)	230 233
SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅ Bioglass 58S	CO ₂ 5,4 W	k. A. k. A.	Poly (D,L)- lactid	12 (Glas) 100 - 300 (Binder)	234
SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO-MgO- Na ₂ O-K ₂ O 13-93 Glas	CO ₂ A _Z = 1 cal/m ² 3 W	0,23 mm 305 mm/s	Octa- decan- säure	42 (Glas)	222
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	YAG 28 - 30 W	k. A. 60 - 80 mm/s	Polyethyl- en-glycol	1 - 10	217

Mittels sLS hergestellte 3D-Objekte sind schichtweise aufgebaut. Jede Schicht muss gleichmäßig und homogen verbunden sein. Des Weiteren ist

eine gute Versinterung zwischen den einzelnen Schichten erforderlich. Folgende Parameter beeinflussen das Sinterbild:

- Energiedichte (Laserleistung/Laserenergie, Lasergeschwindigkeit, Scanabstand)
- Partikelgröße
- Pulverbett (Dichte, Temperatur).

Die **Energiedichte** bestimmt, wie gut das Material untereinander versintert. Je nach Energiedichte können verschiedene Defekte beobachtet werden.

Ein zu geringer Energieeintrag bewirkt eine **unvollständige Versinterung der Schicht**. Als Folge sind die Schichten sehr fragil und zerbrechen auseinander. Die Energiedichte beeinflusst ebenfalls die Schichtdicke. Geringe Energiedichten führen zu geringen Schichtdicken und damit einhergehenden geringen Überlagerungszonen zwischen zwei Schichten. Dadurch wird eine unvollständig versinterte bzw. stark poröse Zwischenschicht erhalten. Dies führt zu einer **Delaminierung** des Objektes²³³.

Das Lasersintern bei hohen Energiedichten führt zu einer Koagulation der geschmolzenen Regionen. Ein weiterer Anstieg der Energiedichte verursacht eine weitere Verringerung der Viskosität, die zu Sphärenbildung führt. Die Ursache der Sphärenbildung liegt in der Minimierung der Oberflächenenergie. Der Effekt der **Koagulation und der Sphärenbildung** führt zu Ausbildung von Rissen und erhöhter Oberflächenrauheit²¹⁹. Weiterhin kann eine Flüssigphasensinterung auftreten. Hierbei wird ein Teil des Pulvers aufgeschmolzen und dringt mittels Kapillarkräften in das Pulverbett ein. Dies führt zu einer Verdichtung des Materials. Die Flüssigkeit migriert zum Zentrum der Laserlinie. Dadurch können Hohlräume am Rand der Linie entstehen. Während des Abkühlens schrumpft das Material, was zu einer Verkleinerung des Überlagerungsbereichs führt. Die Schrumpfung kann in einer Schichtverzerrung und einer Aufrollung der Schicht (**Aufroll-Phänomen**) resultieren²²⁴. Zu hohe Energiedichten führen zu starken Temperaturgradienten. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung von thermischen Spannungen und **Rissbildung**²¹⁷.

Werden Polymere als Binder oder Anregungszentren verwendet, kann in Abhängigkeit von der Energiedichte die Bildung von **Makroblasen** innerhalb

einer Schicht beobachtet werden. Diese resultieren aus dem Ausbrennen des Polymers²¹⁹.

Die Bestimmung einer optimalen Energiedichte hinsichtlich der Minimierung der Oberflächenrauheit führt zur Bildung von homogenen, mechanisch stabilen Schichten²¹⁷. Die Energiedichte ist von der Laserleistung, der Scangeschwindigkeit und dem Scanabstand abhängig. Nach Ho et. al²³⁵ wird die Energiedichte wie folgt berechnet:

$$A_z = \frac{P}{d_{Linie} * v} \quad (14)$$

mit:

A_z :	Andrew-Zahl	d_{Linie} :	Scanabstand / Linienabstand
P :	Laserleistung	v :	Scan- / Lasergeschwindigkeit

Die Energiedichte ist linear proportional zur **Laserleistung** (P). Der Einfluss der Laserenergie ist größer als der Effekt der Scangeschwindigkeit²³³.

$$P = \pi * r_L^2 * I_{max} \quad (15)$$

Fokussierter Strahldurchmesser (r_{Laser}):

$$r_{Laser} = \frac{1}{4 * \pi} * \frac{f * \lambda}{r_L} \quad (16)$$

mit:

r_L :	Laserstrahlradius beim Austritt	f :	Brennweite der Optik
I_{max} :	maximale Intensität		
r_{Laser} :	Laserstrahlradius im Fokuspunkt (Minimaler Laserspotradius)	λ :	Wellenlänge

Es gilt, je langsamer die **Scangeschwindigkeit**, desto größer ist die Energiedichte und desto größer ist die Wärmeübertragung in die unteren Schichten. Geringe Geschwindigkeiten führen zu hohen Temperaturen an der Pulveroberfläche und der umgebenden Fläche. Dies beeinflusst sowohl die Schichtbildungsgeschwindigkeit als auch die Präzision der geschriebenen Struktur (Reduzierung der Formeffizienz)^{219,221}.

Der **Scanabstand** beeinflusst den Überlappungsbereich der Laserlinien. Werden kleinere Scanabstände als der auf die Pulveroberfläche fokussierte Laserstrahldurchmesser gewählt, führt dies zu Überlagerungen der gesinterten Linien. Die Überlagerungsbereiche zeigen einen erhöhten

Schmelzanteil und eine erhöhte Dichte. Zu kleine Scanabstände resultieren in erhöhten Sinterzeiten, die zu Schichtkrümmungen und -verzerrungen führen. Große Linienabstände ergeben zu kleine bis keine Überlagerungszonen, wodurch ein instabiles Material erhalten wird²¹⁹. Nach Kolan et al.²⁰⁹ wird der Scanabstand (d_{Linie}) wie folgt berechnet:

$$d_{Linie} = r_{Laser} * a \quad (17)$$

mit:

a : Überlagerungsanteil

Goodridge et al.²²¹ wiesen nach, dass bei 50 % Überlagerung die besten Lasersinterergebnisse erzielt werden. Größere Überlagerungen führten zu Delaminierungen, während bei Scanabständen von 25 % fragile Schichten entstehen.

Die ideale Energiedichte zur Herstellung von 3D-Materialien ist weiterhin von der **Wärmeabsorptionskapazität** des Pulvers, dessen **Schüttdichte**, der **Schmelztemperatur** und der **Viskosität** abhängig²¹⁹. Die **Schreibrichtung des Lasers** hat ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht. Parallel zur Schreibrichtung werden größere Spannungen erzeugt als senkrecht zur Schreibrichtung. Das Material ist parallel zur Schreibrichtung härter und spröder²³³.

Pulverpartikelgrößen beeinflussen Schichtdicke, Schichtporosität und Oberflächenrauheit der sLS-Schicht²¹⁹. Es gilt, je kleiner die Partikelgröße, desto kleiner die Oberflächenrauheit. Durch die Verwendung von Partikeln < 10 µm kann die Bildung von Sphären vermindert werden. Aufgrund der großen Kapillarkräfte bei kleinen Partikeln erfolgt eine gleichmäßigere Verteilung der aufgeschmolzenen Partikel im Pulverbett²²³.

Partikelgrößen unter 45 µm führen zu geringen Schichtdicken und fragilen Schichten, welche nicht erneut mit Pulver beschichtet werden können^{221,236}. Bei einer Partikelgröße zwischen 45 µm und 63 µm kann das Pulver wiederholt mit einem Rollmechanismus aufgetragen werden. Partikelgrößen von 80 – 100 µm ermöglichen den Einsatz eines Rakels zur Pulverbeschichtung des Substrates. Alternativ ist es auch möglich, den Partikelaufrag über einen Sprüh-Trocknungs-Mechanismus zu realisieren. Die Auftragung mittels einer Rolle liefert die regelmäßigste Oberfläche mit geringer Oberflächenrauheit²³⁶. Nach Spath et al.²³⁶ wurde mit einer Partikelgröße von 63 – 80 µm eine homogene Schicht erhalten. Goodridge et

al.²²¹ erhielt die beste Stabilität und Oberfläche mit einer Partikelfraktion von 90 – 125 µm.

Des Weiteren gilt, je dichter das **Pulverbett**, desto geringer ist die Porosität des Bauteils und desto größer ist die mechanische Stabilität. Daher ist eine Partikelgrößenverteilung zu bevorzugen, in der sich die Partikel nach dem Prinzip der dichtesten Packung anordnen. Durch isostatisches Pressen kann die Pulverdichte erhöht werden²¹⁸. Es wurde beobachtet, dass mit zunehmender Pulverbettichte das Prozessfenster schmaler wird²²¹. Durch eine Vorerwärmung des Pulverbetts auf Temperaturen kurz unterhalb der Erweichungstemperatur des Pulvers wird das Arbeiten bei geringerer Energiedichte ermöglicht^{219,222}.

Die Laserenergie und die Pulverbetttemperatur beeinflussen die ideale **Schmelztiefe** der Schicht. Wird eine Schmelztiefe eingestellt, bei der es zur Wiederaufschmelzung der Oberfläche der vorletzten Schicht kommt, wird eine gute Verbindung zwischen den Schichten erhalten. Dadurch wird die Porosität zwischen beiden Schichten minimiert²³³.

Über die sLS-Methode können Objekte mit beliebiger Porenstruktur im µm-Bereich erzeugt werden. Sowohl offene als auch geschlossene Porenstrukturen sind realisierbar. Tolochko et al.²³⁷ stellten mittels sLS aus Quarzsand, Borosilicatglas und Gips poröse wasserabsorbierende Materialien her. Die finale Porenstruktur wurde aus den Partikelzwischenräumen generiert. Nach aktuellem Stand der Technik wurden poröse Gläser zur Herstellung von Mikrokanälen und zur Erzeugung von Nanogitterstrukturen mittels Femtosekundenlaser genutzt (subtraktive Methode)^{238–240}. Weiterhin wurde das Sinterverhalten poröser Gläser durch CO₂-Laserbestrahlung untersucht^{241,242}. Weitere Versuche zur Strukturierung von porösen Natriumborosilicatgläsern mittels der sLS-Methode oder unter Verwendung von YAG- und CO₂-Lasern sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt.

3. Experimentelles

3.1 Ausgangsgläser

3.1.1 Vorformherstellung

Es wurden zwei Alkaliborosilicatgläser (Glas 60 und 70) von JSJ Jodeit GmbH hergestellt. Die Gläser wurden in Blöcke gegossen, aus denen Stäbe ($\varnothing = 21$ mm sowie $\varnothing = 11$ mm) und Rohre mit einem Außendurchmesser (\varnothing_A) von 34,5 mm und Innendurchmesser (\varnothing_I) von 15,5 mm ausgebohrt wurden. Die Länge (l) der Stäbe und Rohre betrug ca. 250 mm (Abb. 16).

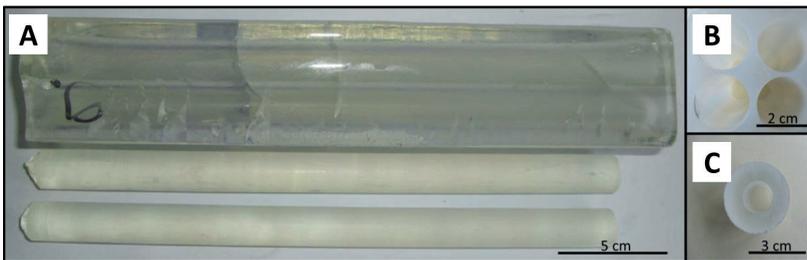


Abb. 16: Ausgebohrte Vorformen (Glasblock mit ausgebohrten Stäben (A), ausgebohrter Block (B), ausgebohrtes Rohr (C)) [Bilder aus Vortrag JSJ Jodeit Projekttreffen Juni 2015 und September 2015].

Zusätzlich wurden Glasfritten (Korngröße < 1 cm) des Glases 60 und 70 erzeugt (JSJ Jodeit GmbH), welche an das Fraunhofer ISC Würzburg geliefert wurden. Dort erfolgte das Aufschmelzen der Gläser für 2 h bei 1530 °C, 1,5 h bei 1550 °C und 0,5 h bei 1400 °C unter Einleitung von Luftblasen (Bubbeln). Die Herstellung von dünnen Rohren ($\varnothing_A = 2,4$ bis 3,1 mm, $\varnothing_I = 1,6$ bis 2,2 mm, $d_{\text{Wand}} = 0,5$ bis 2 mm, $l = 1200$ mm) erfolgte nach dem Guss-Verfahren (Abb. 17).

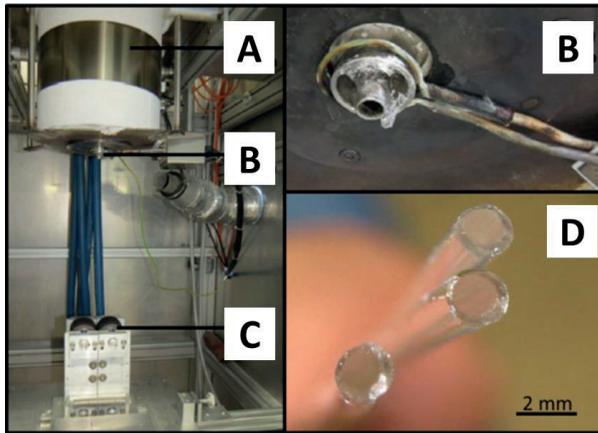


Abb. 17: Fotos vom Schmelzofen des ISC (A), inkl. Auslauf (B) und Abzugsvorrichtung (C) zur Herstellung von Glasrohren (D), [Bilder stammen vom Fraunhofer ISC].

3.1.2 Herstellung von Gläsern zur Bestimmung des oberen Kühlpunkts (T_g) der separierten Primärphasen

Zunächst erfolgte die Bestimmung der theoretischen Zusammensetzung der entmischten Primärphasen anhand des Dreiphasendiagramms (B_2O_3 , Na_2O , SiO_2) (s. Abb. 1 B) für die Gläser 60 und 70. Die Schnittpunkte der Konode ($SiO_2 \rightarrow$ Glas 60 bzw. 70) mit den Rändern der Mischungslücke entsprechen den theoretischen Zusammensetzungen der Primärphasen.

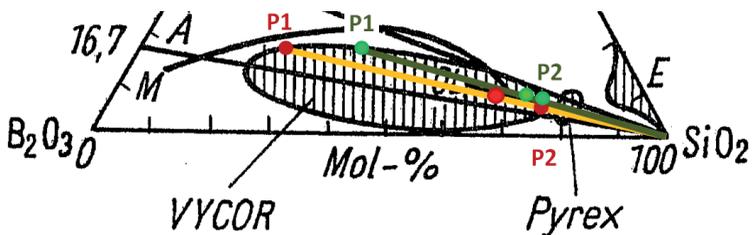


Abb. 18: Vergrößerung des Dreiphasendiagramms (s. Abb. 1 B) inklusiv eingezeichnete Konoden (grün, orange) und Zusammensetzungen der Primärphasen eins (P1) und zwei (P2) für die Gläser 60 (rot) und 70 (grün).

Basierend auf den Ergebnissen wurden vier Gläser (Primärphase eins und zwei für Glas 60 und 70) geschmolzen. Dazu wurden an der TU Ilmenau Dehybor®, Millisil® und Borsäure nach den in Tab. 4 angegebenen Verhältnissen abgewogen, vermengt und homogenisiert.

Tab. 4: Glaszusammensetzung inklusiv Einwaagen der Ausgangsmaterialien.

	Glaszusammensetzung [Gew.-%]			Einwaage des Ausgangsmaterials [g]		
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Dehybor ^{®J}	H ₃ BO ₃	Millisil [®]
Glas 60 "vgl. Kap. 3.1.5.1"	7,2	30,4	62,4	-	-	-
Primärphase 1 (Glas 60) "soll"	15,3	61,7	22,3	24	29	10,25
Primärphase 1 (Glas 60) "gemessen"	16	63	21	-	-	-
Primärphase 2 (Glas 60) "soll"	5,3	20,1	74,7	10	8	36
Glas 70 "vgl. Kap. 3.1.5.1"	7	23	70	-	-	-
Primärphase 1 (Glas 70) "soll"	16,7	48	35,7	26,4	14	16,6
Primärphase 2 (Glas 70) "soll"	6,0	19,9	73,7	8,9	9,5	36,3

Das Gemenge wurde in einem Pt-Tiegel für 4 h bei 1300 °C geschmolzen und in eine 5 x 1 x 1 cm³ Stahlform gegossen. Die Glasstücke wurden in einem Kühlofen (T = 450 °C) entspannt.

3.1.3 Herstellung poröser Vorform-Gläser

Zur Herstellung poröser Gläser wurden die Vorformen aus Kap. 3.1.1 auf eine Länge von 50 mm gekürzt, entsprechend der gewünschten Porengröße getempert (s. Abb. 1) und in 3 M HCl bei 98 °C für 8 h behandelt ($\frac{V_{\text{Lösung}}}{V_{\text{Probe}}} > 40$). Anschließend folgte die basische Extraktion in 0,5 M NaOH für 2 h ($\frac{V_{\text{Lösung}}}{V_{\text{Probe}}} > 40$).

^J Calciniertes Natriumtetraborat, nichtspezifizierte Altbestände aus dem Labor. Auf Analyse wurde verzichtet, da die Glaszusammensetzung keine signifikante Abweichung von der Sollzusammensetzung aufweist.

3.1.4 Herstellung eisenoxidhaltiger Gläser

Zur Herstellung der eisenoxidhaltigen Gläser siehe Anhang C.

3.1.5 Glascharakterisierung

3.1.5.1 Quantitative Analyse der Ausgangsgläser

Für die Primärphase 1 des Glases 70 wurde die chemische Zusammensetzung im Zentrum für Glas und Umweltanalytik GmbH bestimmt. Der obere Kühlpunkt (T_g) wurde für alle Glaszusammensetzungen mittels des Programms Sciglass (ITC Software Development) und im Falle der Primärphasen 1 mittels Dilatometrie (s. Kap. 3.1.5.3) ermittelt.

Die **quantitative Analyse** (Tab. 5) der Glasvorformen wurde am Fraunhofer ISC durchgeführt. Hierbei erfolgte der Aufschluss mit Flusssäure-Perchlorsäure (DIN 52340 Teil 3) und die Bestimmung des B_2O_3 Gehaltes mittels Natriumkarbonat-Schmelzaufschluss (DIN EN ISO 21078, Teil 1). Die Analyse des SiO_2 -Gehalts wurde gravimetrisch (DIN 52340 Teil 2) durchgeführt. Alle weiteren Elementgehalte wurden mittels ICP-AES-Spektroskopie analysiert (DIN 51086, Teil 2).

Tab. 5: Quantitative Analyse der Vorformgläser (Analyse Fraunhofer ISC). Die Rohgläser wurden vom Projektpartner JSJ Jodeit GmbH hergestellt. Wegen kommerzieller Herstellung weist Glas 60 einen höheren Gehalt an zusätzlichen Komponenten auf.

	SiO_2 [Gew.-%]	Na_2O [Gew.-%]	B_2O_3 [Gew.-%]	Al_2O_3 [Gew.-%]	zusätzliche Komponenten [Gew.-%]
Glas 70	70	7	22	< 1	< 1
Glas 60	60	7	29	1	3

3.1.5.2 Rohdichte der Ausgangsgläser

Die **Rohdichte** der Gläser wurde am AccuPyc II 1330 (Micromeritics) bestimmt. Das Messprinzip beruht auf dem Boyle-Marriotte-Gesetz (s. Gl. (18)):

$$p_1 * V_1 = p_2 * V_2, \quad \text{bei } T = \text{konst.} \quad (18)$$

mit:

$p_{1,2}$:	Druck	$V_{1,2}$:	Volumen
p_M :	Messdruck	V_M :	Messvolumen
m_{Probe} :	Probenmasse		

Dazu wurde zwischen 1,5 bis 4,5 g Glas in die Probenkammer des Gasverdrängungs-Pyknometers gegeben. Nach Zugabe von Helium und Erreichen der Messbedingungen ($p_M, V_M = \text{konst.}$) wird der Zugang zur Mess- und Expansionskammer geöffnet. Nach Erreichen der neuen Gleichgewichtsbedingungen wird der Enddruck (p_E) bestimmt und mit dem bekannten Volumen der Expansionskammer (V_{Ex}) zur Berechnung des Probenvolumens (V_{Probe}) genutzt (s. Gl. (19)):

$$V_{Probe} = V_M - \frac{p_E}{p_M - p_E} * V_{Ex} \quad (19)$$

Daraus folgt:

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe}}{V_{Probe}} \quad (20)$$

Pro Glas wurden drei Messungen durchgeführt. Je Messung wurden mindestens 10 Werte aufgenommen. Nach der Gl. (20) wird das bestimmte Volumen in die Probendichte (ρ_{Probe}) umgerechnet. Aus den erhaltenen Werten wurde der Mittelwert inkl. Standardabweichung bestimmt.

3.1.5.3 Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient und oberer Kühlpunkt der Ausgangsgläser

Die Ermittlung des **linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten** ($\alpha_{T_1-T_2}$) und des oberen Kühlpunkts (T_g bei $\eta = 10^{13}$ dPas) erfolgte mittels Dilatometrie am L70 der Fa. Linseis mit Auflösungen bis zu 200 nm pro K. Hierzu wurden pro Glas drei Quader mit Kantenlängen von $a = 4$ mm, $b = 4$ mm und $l_0 = 10$ mm aus den Vorformstäben (JSJ Jodeit) gesägt (Precision diamond wire saw, Well). Die Quader werden in das Kieselglasrohr des horizontalen Dilatometers eingelegt und zwischen einem losen und einem festen Auflagepunkt gehalten. Der Kieselglasstempel ist mit einem induktiven Wegaufnehmer gekoppelt. Die Aufheizung der Probe erfolgte mit 5 K/min beginnend von Raumtemperatur ($RT = T_1$) bis zum dilatometrischen Erweichungspunkt ($T_{Eb} = T_2$ bei $\eta = 10^{11,3}$ dPas, ca. 550 °C). Die temperatur-

abhängige Längenänderung (Δl in mm) der Probe wird analog aufgezeichnet. Aus dem linearen Bereich der Kurve wird der lineare Ausdehnungskoeffizient berechnet (Gl. (21)).

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{1}{l_0} * \frac{\Delta l}{T_2-T_1} * \frac{1}{1000} + \alpha_k \quad (21)$$

mit $\alpha_k = 0,57 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ (thermischer Ausdehnungskoeffizient des Kieselglasstabes im Bereich zwischen RT und $500 \text{ }^\circ\text{C}$) und dem gerätebedingten Längenumrechnungsfaktor ($\frac{1}{1000}$).

Zur Ermittlung des oberen Kühlpunkts ($\eta = 10^{13} \text{ dPas}$) werden Tangenten (eine im linearen Bereich des festen (eingefroren und unterkühlten) Zustands und eine im linearen Bereich der unterkühlten Schmelze) an den Graphen angelegt. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass der obere Kühlpunkt nahe am Glasübergang liegt. Der Schnittpunkt der Tangenten entspricht T_g . Aus den Messwerten wurden der Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet.

3.1.5.4 Viskositätsverlauf der Ausgangsgläser

Der **Viskositätsverlauf** der Gläser 60, 70 und Boro 3.3® (Schott AG, Datenblatt s. Kapitel 7.2) wurde unter Verwendung des Rotationsviskosimeters VIS 403 der Fa. Bähr (heute: TA Instruments) gemessen. Dazu wird ein Glasvolumen von $13,8 \text{ cm}^3$ im Pt-Tiegel bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ eingeschmolzen. Anschließend wird der Tiegel in das Viskosimeter eingesetzt und der Ofen auf $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach einer Haltezeit von 360 s fährt der Pt-Rotor mit einer Drehzahl von 10 1/min ein. Anschließend wird die Temperatur sukzessiv verringert, bis die vorgegebene Viskosität inkl. Drehzahl (Variante A, Tab. 6) bzw. Temperatur inkl. Drehmoment (Variante B, Tab. 7) erreicht ist.

Tab. 6: Prozessdaten zur Ermittlung des Viskositätsverlaufs nach Variante A für Glas 60, 70 und Boro 3.3®, ($\eta = \text{Basis} * 10^{\text{Exponent}} \text{ dPas}$).

Variante A	Basis	1	3,165	1	3,165	1
	Exponent	2	2	3	3	4
	Viskosität [dPas]	10^2	$10^{2,5}$	10^3	$10^{3,5}$	10^4
	Drehzahl [1/min]	300	250	100	30	10

Im Falle von Variante A wird das Drehmoment (M_D) bestimmt, im Falle von Variante B die Drehzahl (n_{Dreh}). In der nachfolgenden Tab. 7 sind die Prozessparameter der Variante B angegeben.

Tab. 7: Prozessdaten für Variante B zur Bestimmung des Viskositätsverlaufs.

Variante B		Messpunkte							
Glas 60	Temperatur [°C]	1480	1420	1414	1377	1375	1322	1320	1280
	Drehmoment [mNm]	5	9	3,2	4,2	14	6,7	20	20
	Temperatur [°C]	1270	1252	1232	1230	1192	1164	1125	1075
	Drehmoment [mNm]	10	13	16	26	25	34	30	20
Glas 70	Temperatur [°C]	1480	1420	1375	1320	1280	1282	1230	1171
	Drehmoment [mNm]	5	9	14	20	20	10	26	20
	Temperatur [°C]	1125	1082	1075	1009	947	895	810	740
	Drehmoment [mNm]	30	30	20	30	35	35	40	40
Glas Boro	Temperatur [°C]	1500	1400	1350	1300	1250	1200	1150	
	Drehmoment [mNm]	20	20	30	40	47	47	49	

$$\eta = \frac{\tau_i}{D_i} \quad (22)$$

$$D_i = \frac{2 \cdot n_{Dreh} \cdot r_{aZ}^2}{r_{aZ}^2 - r_{iZ}^2} \quad (23)$$

$$\tau_i = \frac{M_D}{2\pi h_Z \cdot r_{iZ}^2} \quad (24)$$

$$M_D = \frac{P}{2\pi n_{Dreh}} \quad (25)$$

mit:

η : Viskosität

M_D : Drehmoment

τ_i : Schubspannung im Zylinder

h_Z : Zylinderhöhe

D_i : Geschwindigkeitsgefälle im Zylinder

im P : Leistung

n_{Dreh} : Drehzahl

r_{aZ} : Außenradius Zylinder

r_{iZ} : Innenradius Zylinder

Aus den Drehmoment und der Drehzahl wird die Viskosität bei der entsprechenden Temperatur (T) nach Gl. (22) bis (25) berechnet²⁴³. Die Daten werden mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) (Gl. (26)) angepasst und die charakteristischen Viskositätsfixpunkte (Erweichungstemperatur (T_S) bei $\eta = 10^{7,6}$ dPas, Verarbeitungstemperatur (T_P) bei $\eta = 10^4$ dPas, Gießtemperatur (T_M) bei $\eta = 10^2$ dPas) berechnet.

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T-T_0)} \quad (26)$$

mit: (A , B , T_0 : Anpassungsparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung)

Des Weiteren wurde für das Glas 70 die Viskosität im Bereich zwischen 670 °C und 720 °C unter Verwendung eines Parallelplattenviskosimeters 801L (Bähr-Thermoanalyse GmbH) bestimmt. Die Messungen wurden an der TU Clausthal durchgeführt. Dazu wurden die Proben (Zylinder mit $d = 10$ mm, $l = 10$ mm) mit einer Masse von 500 g sowie der Halterungsmasse (m_{Ha}) von 2,8 g beschwert und mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf die Prozesstemperatur erwärmt. Die Verweilzeit betrug 8 h. Gemessen wurde die Änderung der Probenlänge in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

3.1.5.5 DSC-Untersuchungen der Ausgangsgläsern

Zur Bestimmung des oberen Kühlpunkts (T_g) und des Kristallisationsverhaltens wurde die dynamische Differenzkalorimetrie STA 409 (Netzsch) genutzt. Vor jeder Messung erfolgte die Aufnahme einer Basislinie unter Verwendung eines leeren Pt-Tiegels inkl. Deckel und eines Referenz-Pt-Tiegels inkl. Deckel mit 96 mg Al_2O_3 (vorgeglüht bei 1100 °C für 8 h). Aus den Gläsern 60 und 70 wurden zwei Pulverfraktionen (Korngröße < 125 μm und < 63 μm) hergestellt. Im Falle des Glases 70 wurde außerdem ein Vollstab ($\varnothing = 4$ mm, $l = 3$ mm) zur Analyse genutzt. Des Weiteren wurden Millisil® (SiO_2 ; Weferlingen) und Al_2O_3 Pulver (Carl Roth GmbH) verwendet. Von dem Pulver wurden ca. 90 – 100 mg in den leeren Tiegel gefüllt. Die Messung wurde im Temperaturbereich zwischen 20 °C bis 1000 °C in Luft-Atmosphäre durchgeführt. Hierbei wurden die Aufheizraten zwischen 5 K/min und 20 K/min variiert. Während der Messung wurde die Temperaturdifferenz zwischen Inertsubstanz (Al_2O_3) und Probenmaterial sowie die Masseänderung dokumentiert. Die Bestimmung charakteristischer Peaktemperaturen und -flächen wurde mit der TA4 Netzsch-Software realisiert. Für die kinetischen Untersuchungen wurde statt eines Pt-Tiegels ein Al_2O_3 -Tiegel und Deckel genutzt.

Für die Bestimmung der Kinetik wurde das Programm Proteus Analysis der Fa. Netzsch verwendet. Um eine größere Glasmasse zu vermessen wurde zur Messung ein Korundtiegel inkl. Deckel verwendet. Die gemessene

Basislinie (Al_2O_3 Pulver gefüllter Korundtiegel inkl. Deckel, $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{Glas } 70)$) wurde von der Messkurve abgezogen. Die Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung wurden nach Kissinger²⁴⁴ bestimmt. Zunächst erfolgte die Integration des Peaks zur Bestimmung der Bildungsenthalpie (ΔH). Anschließend wurde $\Delta H * 0,1$ und $\Delta H * 0,9$ bestimmt und der Bereich dazwischen in 11 gleich große Segmente (ΔH_{Tx}) zerlegt. Für jedes Segment wurde der Umsatz (u) berechnet. Anschließend wurde der Eduktanteil ($1 - u$) und die Änderung der Umsatzes mit der Zeit ($\frac{du}{dt}$) berechnet (Gl. (27 bis (28)).

$$(1 - u) = \frac{\Delta H - \Delta H_{Tx}}{\Delta H} \quad (27)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H} \quad (28)$$

Anschließend wird der Logarithmus des Eduktanteils $\ln(1 - u)$ und der Umsatzänderung in Abhängigkeit von der Zeit $\ln(du/dt)$ berechnet (Gl. (29) und gegeneinander aufgetragen. Über die lineare Regression wird der Anstieg bestimmt, welcher der Reaktionsordnung (n_R) entspricht

$$\ln \left[\frac{du}{dt} \right] = n_R * \ln[1 - u] - \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie (E_a) wird der Logarithmus der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante ($\ln[K(T)]$) berechnet (s. Gl. (30)) und gegen $1/T$ dargestellt.

$$\ln[K(T)] = \ln \left[\frac{du}{dt} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

3.1.5.6 Röntgenographische Untersuchungen (XRD) der Ausgangsgläser

Basierend auf den DSC-Daten wurden einfach verzogene Stäbe der Gläser 60 und 70 ($\emptyset = 3 \text{ mm}$, $l = 20 \text{ mm}$) zwischen $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $760 \text{ }^\circ\text{C}$ für sieben Tage (Gradientenofen ZZ 40-360 / 13, Gero) getempert. Anschließend wurden die Proben mit einem Mörser auf $< 125 \mu\text{m}$ zerkleinert. Zur Probenmenge wurden 5 Gew.-% CaF_2 (interner Standard) hinzugegeben. Die Phasenanalyse wurden am XRD D 5000 der Fa. Bruker durchgeführt. Gearbeitet wurde in Bragg-Brentano-Geometrie zwischen 10° und 90° in $0,02^\circ$ Messschritten. Im Falle des Glases 70 wurde eine Co-Quelle (40 kV , 35 mA , $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,78897 \text{ \AA}$) und eine Zählrate von $1 / 7 \text{ s}$ verwendet.

Alle weiteren Gläser wurden mit einer Cu-Röhre (40 kV, 40 mA, λ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) = 1,5406 Å) bei einer Zählrate von 1 / 10 s vermessen. Die qualitative Analyse wurde mit der Software EVA®, die quantitative Analyse mit TOPAS® durchgeführt.

3.1.5.7 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Als Mikroskop stand das Stereomikroskop Stemi 200-C (Carl Zeiss) und das Lichtmikroskop Axiotech vario (Carl Zeiss) zur Verfügung. Die Proben wurden vor der Dokumentation mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt. Im Falle von Querschnittaufnahmen wurde die Probe senkrecht zur Längsachse gebrochen. Einige Proben wurden in Harz (Epoxidharz HT2, R&G Faserverbundwerkstoff, Epoxidharz: Härter = 100 : 48) eingebettet, für 24 h ausgehärtet und geschliffen. Es wurden Bilder im Durchlicht und/oder Auflicht aufgenommen. Mit dem Stereomikroskop wurden die Bilder mit halb- bis fünffacher Vergrößerung, beim Lichtmikroskop zwischen fünf- und zwanzigfacher Vergrößerung aufgenommen.

3.1.5.8 Rasterelektronische Untersuchungen der porösen Gläser

Die Probenpräparation umfasste die Erzeugung „frischer“ Bruchkanten, das Aufkleben der Proben auf den Probenhalter (12 mm) mittels „LEIT-C Plano Carbon“ (Plano GmbH) sowie die Bedampfung der Proben mit ca. 2 nm Platin. Die Rasterelektronenbilder wurden am S 4800 (Hitachi) aufgenommen. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV, einem Kathodenstrom von 10 mA (kalte Feldemissions-Kathode), einem Probenkammerdruck von 10^{-6} mbar und dem Sekundärelektronen- (SE) sowie Rückstreuelektronendetektor (BSE) gearbeitet. Zur Elementanalyse wurde der energiedispersive Röntgendetektor (EDX) der Fa. ThermoFisher Scientific (Typ: NSS2.3) genutzt.

3.1.5.9 Porenanalyse mittels N_2 -Adsorption und Hg-Intrusion

Die Porenanalyse wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig durchgeführt.

Zur Aufnahme der **Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen**¹⁶ wurde das Gerät ASAP 200 (Micrometrics) verwendet. Dazu wurden die Proben bei 180 °C und 10 – 5 hPa getrocknet und entgast. Die Isothermen wurden im Relativdruck-Bereich (p/p_0) zwischen 0 und 1 bei $T = -196$ °C

aufgenommen. Die spezifische Oberfläche (O_S) wurde aus dem linearen Teil ($p/p_0 = 0,3 - 0,5$) der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Gleichung (Gl. (31)) bestimmt.

$$O_S = \frac{A_m \cdot N_A \cdot V_{Mono}}{m_{Ad} \cdot V_0} \quad (31)$$

mit:

O_S :	Spezifische Oberfläche	N_A :	Avogadrokonstante
A_m :	Fläche adsorbiertes Molekül, hier 16,2 Å/mol	m_{Ad} :	Masse des Adsorbens
V_{Mono} :	Adsorptivvolumen zur Bildung einer Monoschicht	V_0 :	Molvolumen des Adsorptivs Normalbedingungen hier 34,7 cm ³ /mol

Dazu wurde der Platzbedarf von einem N₂-Molekül auf 0,162 nm² definiert. Das Gesamtporenvolumen wird bei $p/p_0 = 0,99$ bestimmt. Hierbei wurde die Annahme getroffen, dass die Poren vollständig mit dem kondensierten Adsorptiv gefüllt sind.

$$V_{ads} = \frac{V_{Mono} \cdot C \cdot p}{p_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad (32)$$

mit:

V_{ads} :	Volumen der Gasmenge im Gleichgewicht bei p	C :	Temperaturabhängige stoffspezifische Konstante
p :	Gleichgewichtsdruck	p_0 :	Sättigungsdruck des Adsorptivs bei p 77 K

Zur Texturbestimmung mittels **Quecksilberintrusions-Messung**²⁴⁵ wurde der „Poremaster“ (Quantachrome) genutzt. Dazu wurden die Proben bei 120 °C für 24 h getrocknet. Die Messung fand zwischen 1 und 400 bar statt. Zur Bestimmung des Porenradius werden ein Kontaktwinkel (Hg-Glas) von 141,3° sowie eine parallele Anordnung der Zylinderporen angenommen. Des Weiteren gilt, dass bei einem bestimmten Gleichgewichtsdruck (p_j) alle Poren des Radius r_j mit Hg gefüllt sind. Die Berechnung erfolgt nach Washburn (Gl.(33)):

$$r_p = \frac{2\sigma}{p} * \cos(\theta) \quad (33)$$

mit:

r_p : Porenradius

θ : Kontaktwinkel

σ : Oberflächenspannung

p : Gleichgewichtsdruck

Aus dem kumulativen Porenvolumen wird durch dV/dr die Porenklasse und –verteilung bestimmt.

3.2 Anisotrope Strukturierung von Meso- und Makroporen

3.2.1 Herstellung anisotrop orientierter Meso- und Makroporen

3.2.1.1 Zugbelastung der Proben (Recken)

Für die Versuche zum Strecken der Proben wurde ein schwenkbarer Rohrofen (Abb. 19, links, HTPM (Eigenbau Fachgebiet ANW der TU Ilmenau, Carbolite Gero) genutzt.

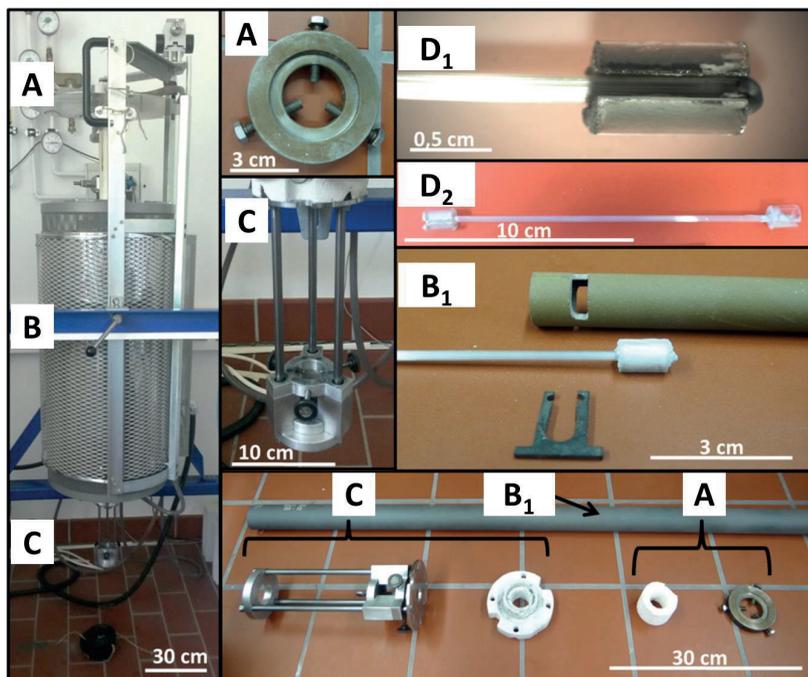


Abb. 19: Apparatur und Bestandteile zur Durchführung der Streckung der Gläser (obere Halterung (A), Klemmung (B), Klemme inkl. eines Keramikhalter und Bündeladapter (B₁), SiCC-Rohr (B₂), Abzug inkl. Halterung, Führung und Gewichtshalterung (C), Bündeladapter (D₁), Rohrbündel mit Adapter (D₂)).

Zur Verbreiterung der heißesten Zone wurde der Ofen um ein SiCC-Innenrohr ergänzt. Der Hohlraum zwischen dem SiCC-Rohr (Leihgabe

Fraunhofer ISC Würzburg) und dem Keramikrohr wurde mit SiC-Pulver aufgefüllt.

Nach der Bestimmung des Ofen-Temperaturprofils (Abb. 20) wurde eine Halterung bestehend aus einer oberen Rohrfixierung (Abb. 19 A), zwei Keramikrohren mit seitlichen Schlitzen inkl. Klemmen (Abb. 19 B₁), einer unteren Rohrfixierung sowie Führung und Halterung für Gewichte gebaut (Abb. 19 C).

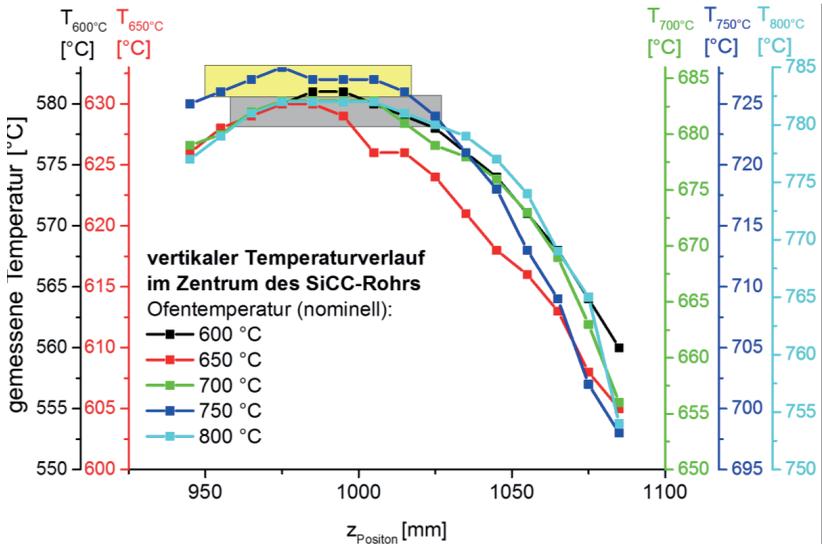


Abb. 20: Temperaturprofil des Ofens (HTPM) nach der Umrüstung mit dem SiCC-Rohr (homogene Temperaturzone $\pm 1,25$ °C): gelbes Rechteck bei $T_{(\text{nominell})} = 750$ °C, graues Rechteck bei $T_{(\text{nominell})} = 800$ °C). Obere Zeile: nominell eingestellte Temperatur; Farbige y-Achsen: an der Position z gemessene Temperatur ($z = 0$ entspricht oberer Ofenrohrkante direkt unterhalb von A (s. Abb. 19)).

Zur Probenpräparation wurden die Vorformstäbe (Glas 60 und 70 mit $\varnothing = 21$ mm) auf einen Durchmesser von 2 mm und eine Länge von 1 m verzogen (für Prozessparameter s. Tab. 8, Kap. 3.3.1.2). Die Vorformstäbe wurden auf 13 cm gekürzt und die Enden thermisch verformt bzw. in ein „Boro 3.3®“ Rohr eingeklebt (mit Autostic 1100, Roth). Anschließend wurden die Halbzeuge in die Keramikhalterung eingespannt und im Ofen

fixiert. Der Ofen wurde mit 10 K/min auf die Zieltemperatur erwärmt. War die Prozesstemperatur erreicht, wurde ein zusätzliches Gewicht an die Halterung angehängt. Temperatur ($630\text{ °C} \leq T_{(Glas\ 60)} \leq 660\text{ °C}$, $680\text{ °C} \leq T_{(Glas\ 70)} \leq 695\text{ °C}$) und Flächenkraft ($2,2\text{ N/mm} \leq F_{A(Glas\ 60)} \leq 5,5\text{ N/mm}^2$, $2,2\text{ N/mm}^2 \leq F_{A(Glas\ 70)} \leq 7,4\text{ N/mm}^2$) wurden in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung variiert. Die Berechnung der Flächenlast erfolgte bei t_0 nach Gl. (34):

$$F_A = \frac{g \cdot (m_{Probe} + m_{Ha} + m_{Gew})}{\pi \cdot \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2} \quad (34)$$

mit:

F_A :	Flächenkraft	m_{Ha} :	Masse der Halterung
g :	Fallbeschleunigung	m_{Gew} :	Masse des Zusatzgewichts
m_{Probe} :	Probenmasse	\varnothing :	Durchmesser der Probe vor dem Verziehen

Die Wärmebehandlung wurde nach 8 h beendet. Die Probe wurde aus der heißesten Zone herausgezogen und auf RT abgekühlt. Der finale Durchmesser im Bereich der homogenen Temperaturzone und die Gesamtlänge der Probe wurden bestimmt. Die aufbaubedingte maximale Längenänderung beträgt + 17 cm und ist bei der Versuchsdurchführung und Auswertung zu berücksichtigen (s. Kap. 4.2.1).

3.2.1.2 Extraktion anisotrop orientierter nanoporöser Proben (milde Bedingungen)

Es wurden Scheiben (10 x 6 x 1 mm) senkrecht und parallel zur Feld-, Streck- bzw. Stauchrichtung gesägt (Precision diamond wire saw, Well). Die Proben wurden nachfolgend in dest. Wasser mit 1 Gew.-% Ethanol gelegt ($\frac{V_{Lösung}}{V_{Probe}} > 40$) und passiv gerührt. Die Temperatur wurde auf 90 °C erhöht. Anschließend wurde tropfenweise 37 %-ige HCl zugegeben bis eine Konzentration von $c(HCl) = 1\text{ M}$ erreicht wurde. Nach 24 h wurde die Extraktionslösung langsam auf RT heruntergekühlt. Die Proben wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und zur basischen Extraktion für 2 h in 0,5 M NaOH Lösung passiv gerührt. Nachfolgend wurden die Proben in dest. Wasser mit 1 Gew.-% Ethanol neutral gewaschen. Nach jedem Waschgang wird der Ethanolgehalt im Wasser erhöht. Final wurde die Probe in reinem Ethanol gewaschen und anschließend an Luft getrocknet.

3.2.2 Charakterisierung anisotrop orientierter Meso- und Makroporen

3.2.2.1 Bildanalyse der extrahierten porösen Proben

Nach der Probenbehandlung im elektrischen und magnetischen Feld sowie unter Zug- und Druckbelastung wurden Membranen ($d = 1 \text{ mm}$) senkrecht und parallel zur Feld- bzw. Krafrichtung hergestellt. Zusätzlich wurden Membranen aus den Gläsern 60 und 70 erzeugt. Die Wärmebehandlung wurde basierend auf den Versuchen im elektrischen und magnetischen Feld sowie unter Zug- und Druckbelastung durchgeführt. Es folgte die Extraktion der Proben (s. 3.2.1.2) die REM-Präparation und die Erstellung der REM-Aufnahmen (s. 3.1.5.8).

Für die Bildanalyse wurde gemeinsam mit Herrn Rolf Hoffmann (Fachgebiet Qualitätssicherung und industrielle Bildverarbeitung, TU Ilmenau) ein Programm entwickelt. Hierbei wurde die Annahme getroffen, dass die Poren einer wärmebehandelten und extrahierten Probe ursprünglich isotrop verteilt sind. Durch eine zusätzliche äußere Krafteinwirkung erfolgt eine Orientierung.

Zunächst wurde das REM-Bild inkl. der Vergrößerung eingelesen (Abb. 21 A). Anschließend wurde der Randbalken manuell abgeschnitten und das Bild in ein Graustufenbild umgewandelt. Nach der Binarisierung (Abb. 21 B) erfolgte die Rauschunterdrückung durch morphologische Operation und eine Farbinversion (Abb. 21 C). Der Schwellwert wurde zwischen 0,19 und 0,3 manuell eingestellt. Es folgte die Kontursuche (Abb. 21 D).

Hierbei wurden sehr kurze Konturen, Konturen am Rand und sehr kleine eingeschlossene Konturflächen ausgeschlossen. In jede Kontur wurde entweder eine Ellipse oder ein Rechteck eingepasst. Dazu wurde die freie Bildverarbeitungsbibliothek „OpenCV“ und der dort implementierte Fitting-Algorithmus für Ellipsen und Quadrate²⁴⁶ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (Abb. 21 E). Ellipsen bzw. Rechtecke, die sehr kurze Haupt- oder Nebenachsen ($< 1\%$ zugehöriger Haupt / Nebenachse) besitzen bzw. deren Achsen stark von dem Konturenmaß ($> +10\%$ Konturmaß) abweichen, wurden ausgeschlossen. Anschließend wurde das Konturenmaß mit der Ellipsen- und Rechteckkontur abgeglichen. Die Form mit der geringsten Abweichung wurde ausgewählt (Abb. 21 F).

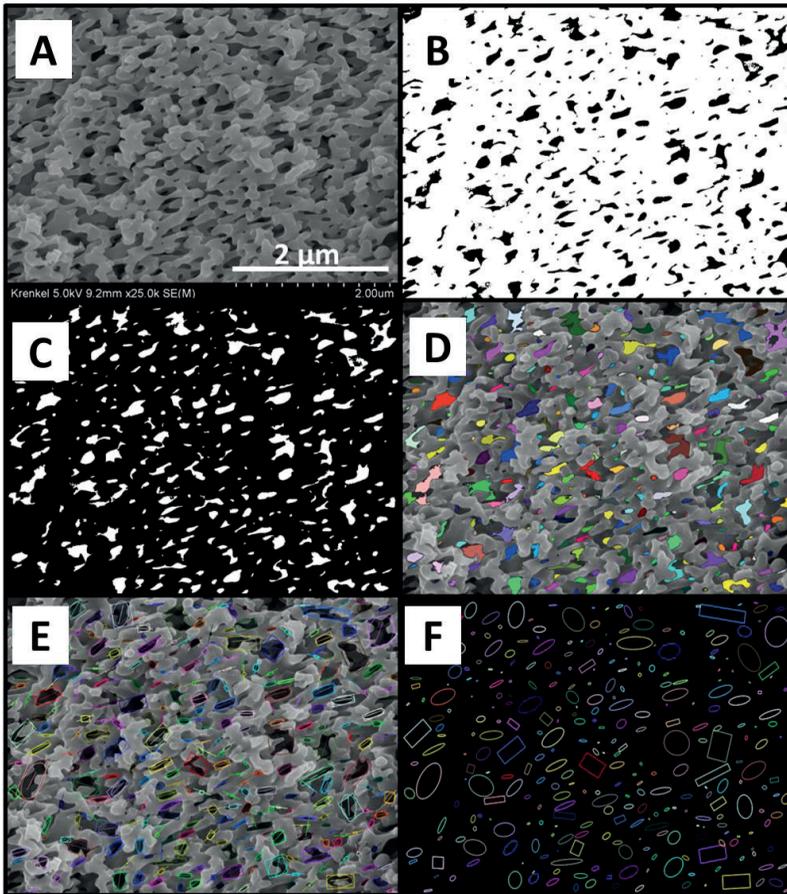


Abb. 21: Bildanalyse der REM-Aufnahmen zur Qualifizierung der Porenorientierung am Beispiel einer extrahierten Probe (am Beispiel von Glas 60, $T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{ h}$, $F = 2\text{ N/mm}^2$). Originalbild (A), Bild nach Zuschnitt und Graubildumwandlung, Binarisierung und Rauschunterdrückung (B), Farbinversion und Ausschluss von Randporen (C), Markierung der Porenhohlräume inkl. -kontur (D), Anpassung der Porenkontur mit einem Kreis oder einer Ellipse sowie Bestimmung der Längsachse inkl. Orientierung im Bild (E), Darstellung der Ellipsen und Kreise ohne Originalbild (F).

Die Lage der Ellipsen- bzw. Rechteckhauptachse ergab die Orientierung der Pore. Insgesamt wurden 36 Orientierungssegmente in 10° Schritten definiert. Aus dem Verhältnis zwischen Nebenachse zu Hauptachse sowie der Konturfläche wurde die Porenform bestimmt. Die Häufigkeit der Hauptachsenorientierung der Poren wurde zur Bestimmung der Orientierungsrichtung genutzt. Die Zuordnung der Poren in die Orientierungssegmente erfolgt in 10° -Schritten (z. B. 0° - 10° , 10° - 20° , etc.).

3.2.2.2 Bestimmung der Doppelbrechung

Zur Bestimmung der Doppelbrechung wurden Stäbe der Gläser 60 und 70 aus dem Bereich der homogenen Temperaturzone aus dem Versuch Zugbelastung der Probe (Kapitel 3.2.1.1) verwendet. Der Probendurchmesser (\emptyset) wurde mit einem Messschieber bestimmt. Die Stäbe ($l = 10$ mm) wurden in eine mit Ethylcinnamat^K gefüllte Petrischale gelegt. Anschließend wurden die Proben unter dem Lichtmikroskop BX60 (Olympus) am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe (TU Clausthal) untersucht. Zur Bestimmung der Doppelbrechung wurde der U-CBE Berek-Kompensator (Olympus) genutzt. Die Probe wird in Hellfeldstellung fixiert. Unter Verwendung des Kompensators und des Interferenzfilters (IF 546) wird der Gangunterschied ermittelt^L. Aus dem Gangunterschied wird der Verzögerungswert aus einer für den Kompensator spezifischen Messwerttabelle abgelesen. Pro Glasstab wurde der Gangunterschied an 10 verschiedenen Stellen bestimmt.

Die Doppelbrechung ist der Quotient des Gangunterschieds (Δ) durch die Wellenlänge (λ). Der Einfallswinkel α im experimentellen Aufbau beträgt nahezu 0° . Demnach vereinfacht sich die Gl. (35) zu (36).

$$\Delta = 2d * \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} - \frac{\lambda}{2} \quad (35)$$

K Ethylcinnamat: Zimtsäureester (C11H12O2) mit einem Brechungsindex von 1,558

L Nach der Scharfstellung des Objektes wird dieses in Auslöschstellung (gekreuzte Polarisatoren) gebracht. Der Tisch wird um $+45^\circ$ gedreht und fixiert (Hellstellung). Der Kompensator wird ins Mikroskop eingesetzt und das Kompensatorrad gedreht bis der schwarze Saum die Mitte des Sehfelds kreuzt. Tritt dies nicht ein, wird der Tisch um weitere 90° gedreht. Der Interferenzfilter (IF 546) wird eingesetzt. Der Kompensator wird gedreht, bis der schwarze Saum das Fadenkreuz erreicht (Wert θ_1). Anschließend wird der Kompensator in die entgegengesetzte Richtung gedreht bis ein weiterer schwarzer Saum eintritt (Wert θ_2). Es folgt die Berechnung des Gangunterschieds (Δ):

$$\Delta = \frac{|\Delta_1 - \Delta_2|}{2}$$

$$\Delta = 2d * n - \frac{\lambda}{2} \quad (36)$$

mit:

d : Dicke der Probe

n : Natürliche Zahl, die die
Beugungsordnung angibt

Die Doppelbrechung setzt sich aus der Form- und Verteilungsdoppelbrechung zusammen. Um den Anteil der Formdoppelbrechungen zu bestimmen, muss die Doppelbrechung der Probe nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung erneut vermessen werden. Die Wärmebehandlung des Glases 60 wurde bei 480 °C und die des Glases 70 bei 510 °C für je 4 h durchgeführt. Dies gewährt eine Relaxation der Glasphasen. Die Verteilungsdoppelbrechung bleibt erhalten.

3.3 Anisotrope Strukturierung von Kapillar- und Luftporen

3.3.1 Wabenstrukturen

3.3.1.1 Draw-Down: Apparatur und Prozessbeschreibung

Für die Versuche wurde eine Ziehapparatur¹⁸⁰ (Abb. 22, Bau Tetra GmbH) mit einem vertikalen Rohrofen mit einer ca. 2 cm langen heißen Zone (Abb. 22 D) umgebaut.

Dazu wurde eine bewegliche Ofenführung integriert sowie die Abzugsvorrichtung (Abb. 22 E) erneuert und die Steuerung modernisiert (HeLiRo GmbH). Des Weiteren wurde die Apparatur mit einer Kraftmessdose, Druckminderer und optional mit einem Durchmessermeßgerät der Fa. VMA GmbH (Leihgabe) ausgestattet. Im Rahmen einer studentischen Arbeit²⁴⁷ wurde Faseraufwicklung (Abb. 22 G) sowie Schlichteauftrag (Abb. 22 F) konstruiert und installiert.

Zur Charakterisierung der Lage und Länge der heißesten Zone wurde das Temperaturprofil des Ofens bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C aufgenommen. Dazu wurde ein Bündel bestehend aus 19 Kieselglasrohren (Schott AG) mit einem Klebeband fixiert. Dieses wurde in die Halterung A eingespannt. Die Rohre definieren die Messpunkte innerhalb einer Ebene. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt100-Thermoelement. Das

Thermoelement wurde in die Zufuhrachse eingespannt und in eines der 19 Kieselglasrohre eingeführt. Die Temperatur wurde nach ca. 1 Minute aufgenommen und das Thermoelement um 10 mm herunter gefahren.

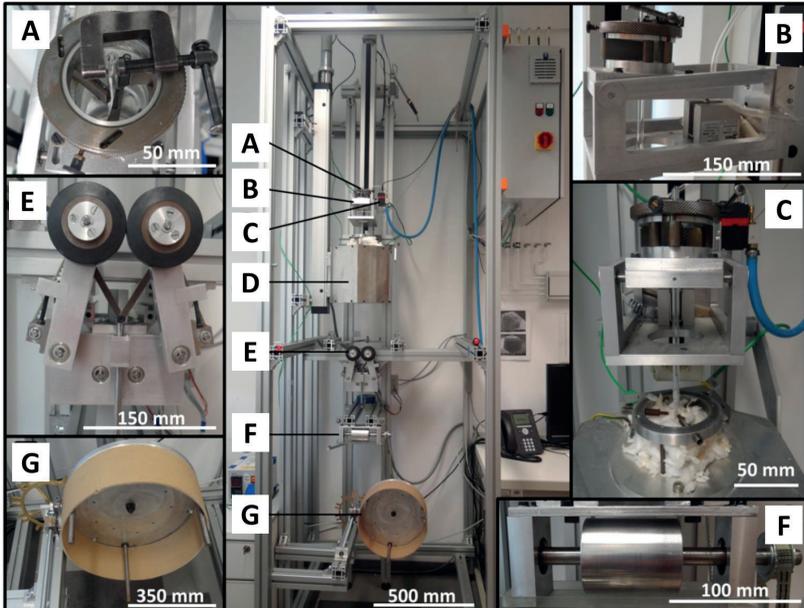


Abb. 22: Aufbau der Ziehanlage (Halterung (A), Kraftmessdose (B), Druckluftminderer (C), Rohrfen (D), Abzugsrollen (E), Schlichteauftrag (F), Faseraufwicklung (G)).

Dieser Vorgang wurde für die gesamte Ofenlänge und alle 19 Rohre durchgeführt. Aus der Messung wird die Lage, Länge und Breite der heißen Zone bestimmt (Abb. 23).

Zur Herstellung von Multikapillaren und Halbzeugnissen wird das untere Ende der Vorform im Bereich der heißen Zone positioniert. Dazu wird die Probe in die Halterung eingespannt (Abb. 22 A) und der Adapter zwischen die beiden Rollen der Abzugsvorrichtung (Abb. 22 E) geklemmt. Der Ofen wird auf die Prozesstemperatur erwärmt und für ca. 15 min bei der Temperatur gehalten. Anschließend werden der Abzug und die Zufuhr gestartet. Während der Einstellung der Zwiebelform dürfen die Zugkräfte 7 N nicht überschreiten. Es wird die Temperatur in der heißesten Zone, die

Kraft, der Durchmesser der Probe und optional der Innendruck dokumentiert. Die für das Verfahren relevanten Parameter werden erst nach Erreichen der Prozessstabilität bestimmt. Proben mit einem Durchmesser > 1 mm sind auf eine verzogene Länge von 1 m begrenzt. Bei Durchmessern < 1 mm ist eine Aufwicklung der Einzelfasern bzw. Bündel möglich. Dazu wird das verzogene Produkt durch die Faserführung gefädelt und auf die Papprolle mittels Klebestreifen fixiert. Anschließend werden die Abzugsrollen geöffnet, so dass der Abzug über die Faseraufwicklung realisiert wird.

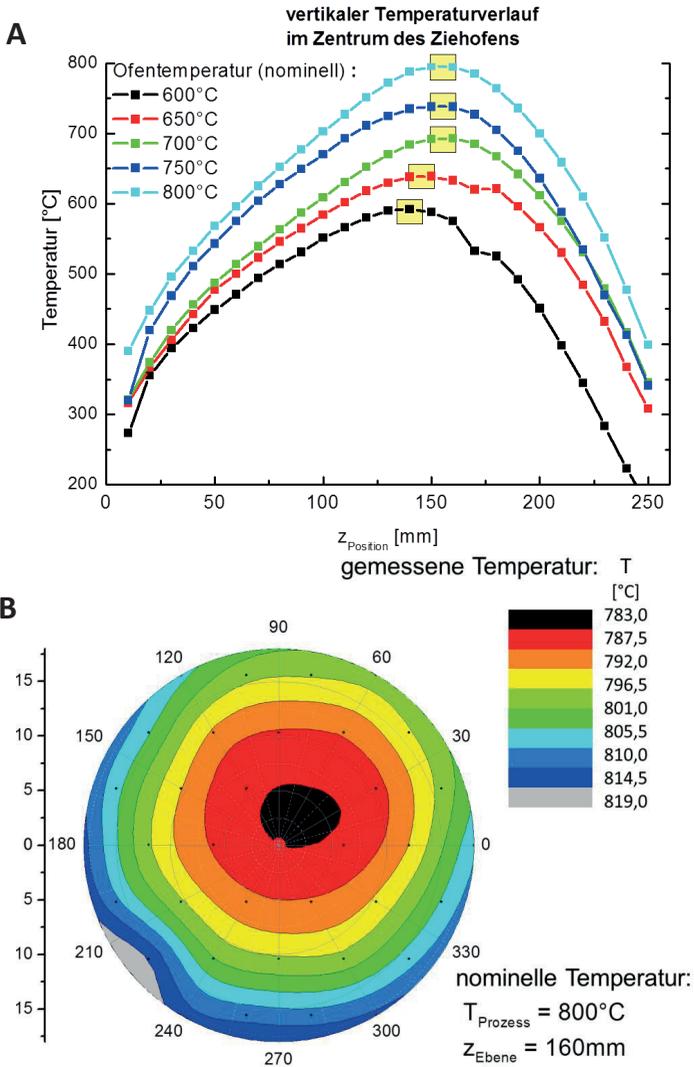


Abb. 23: Temperaturprofil des Ziehofens ($z = 0$ entspricht Ofenoberkante) mit einem 19er Rohrbündel (vertikaler Temperaturverlauf (A) [heiße Zone: gelbes Rechteck], radialer Temperaturverlauf (B) bei $T_p = 800^\circ\text{C}$ in der heißesten Zone).

3.3.1.2 Versuchsbeschreibungen

Herstellung von Halbzeugen

Aufgrund der nicht ausreichenden Vorformlängen (Mindestlänge ca. 80 cm [Einspannung oberhalb des Ofens: 30 cm, Einspannung unterhalb des Ofens: 25 cm, Ofenlänge: 35 cm]) werden Adapter (Abb. 24) aus Boro 3.3[®] hergestellt und diese an die Vorformen geklebt.

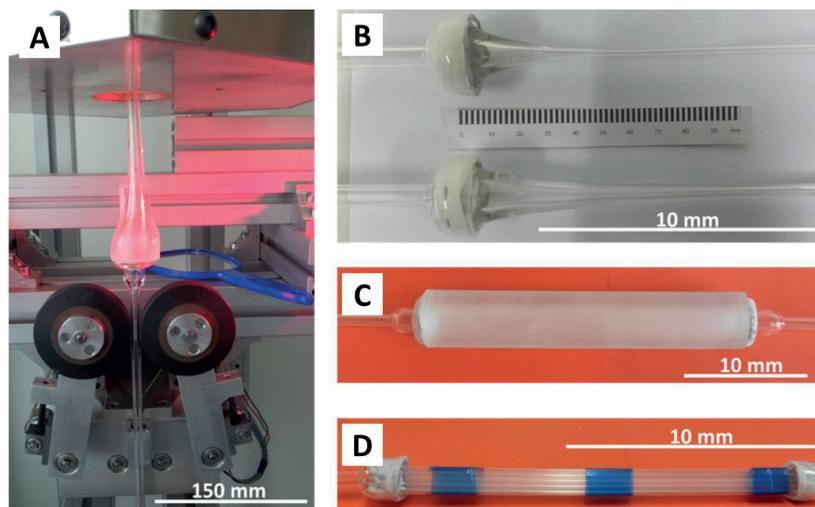


Abb. 24: Fotografien vom unteren Adapter (A) mit Klebeverbindung in der Ziehvorrichtung; oberen Adapter (B) und verzogene Vorformstäbe, Adapter für Vorform-Hohlstäbe (C), Adapter für Rohrbündel (D).

Die Aushärtung des Klebers (Autostic 1100, Carl Roth) bedarf 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend werden die Adapter in die Apparatur eingespannt. Es folgt eine zusätzliche Aufheizphase zur Ausgasung aller flüchtigen Bestandteile des Klebers bei 200 °C – 300 °C für 30 min. Der Ziehprozess ist identisch zu 4.3.1.1. Die Prozessparameter sind in Tab. 8 zusammengefasst. Es wurden Rohr- und Stabhalbzeuge mit einem Außendurchmesser von ca. 1,9 mm und einer Gesamtlänge von 1 m hergestellt.

Tab. 8: Prozessparameter zur Herstellung der Halbzeuge.

Glas	Geometrie	\varnothing_I [mm]	\varnothing_A [mm]	T (soll) [°C]	v_{zu} [mm/min]	v_{ab} [mm/min]	\varnothing_{final} [mm]
70	Rohr	15,5	34,5	760	0,5	300	1,9
	Stab	0	21	760	3	350	1,9
	Stab	0	21	760	5	250	3
60	Rohr	15,5	34,5	740	0,5	300	1,9
	Stab	0	21	740	3	350	1,9
	Stab	0	21	740	5	250	3

Bestimmung der Prozessparameter

Die Bestimmung der erforderlichen Prozessparameter erfolgte an den im ISC hergestellten Vorformrohren des Glases 70. Der Prozess entspricht dem in 4.3.1.1 beschriebenen Verfahren. Folgende Parameter wurden variiert (Tab. 9):

Tab. 9: Parametervariation zur Bestimmung der idealen Prozessbedingungen von Glas 70.

Variable	Variationsbereich	Konstanten
T [°C]	700 – 780	$v_{zu} = 5 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$, $v_{ab} = 50 \text{ mm} * \text{s}^{-1}$, $p = 0 \text{ mbar}$
v_{zu} der Halterung [mm/min]	1 – 5	$v_{ab} = 50 \text{ mm} * \text{s}^{-1}$, $T = 740 \text{ °C}$, $p = 0 \text{ mbar}$
v_{zu} des Ofen [mm/min]	1 – 5	$v_{ab} = 50 \text{ mm} * \text{s}^{-1}$, $T = 740 \text{ °C}$, $p = 0 \text{ mbar}$
v_{ab} [mm/min]	10 – 50	$v_{zu} = 5 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$, $T = 740 \text{ °C}$, $p = 0 \text{ mbar}$
p [mbar]	0 – 20	$v_{zu} = 5 \text{ mm} * \text{min}^{-1}$, $v_{ab} = 50 \text{ mm} * \text{s}^{-1}$, $T = 740 \text{ °C}$

Die Prozessparameter sind in Krenkel et al.²⁴ veröffentlicht und werden in Tab. 10 zusammengefasst. Die Herstellung von Rohrbündeln erfordert eine höhere nominelle Temperatur (ca. + 20 K). Zum einen ist eine größere Glasmasse zu erwärmen und zum anderen verringern die mit Luft gefüllten Rohrvolumen (Luftporen) und die „geringe“ Kontaktfläche zwischen den Rohren den Energieeintrag von den äußeren Rohren hin zu den innenliegenden. Neben der isolierenden Wirkung der Luft tritt ein „Kamineffekt“ auf, der zu einer längeren heißen Zone und zur Absenkung der Maximal-

temperatur führt. Im Idealfall sollte die Viskosität der Innen- und Außenrohre gleich sein. Aufgrund des Energieeintrages von außen weisen die äußeren Rohre jedoch eine geringere Viskosität auf als die Inneren. Für stabile Prozessbedingungen muss die Viskosität der Innenrohre im Bereich des Erweichungspunktes liegen und der radiale Temperatur- / Viskositätsgradient innerhalb der heißesten Zone so klein wie möglich ausfallen. Die maximale, radiale Temperaturabweichung wurde bei einer Prozesstemperatur von 800°C mit ± 20 K bestimmt (Abb. 23). Für die Bündel des Typs I_b und I_g ist in Tab. 10 die experimentell bestimmte Prozesstemperatur angegeben.

Tab. 10: Zusammenfassung der Prozessparameter "Draw-Down" in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung. Die angegebenen Temperaturen wurden innerhalb der heißen Zone zwischen Ofenrohr und Glasprobe gemessen.

Prozessbedingungen		Glas 60	Glas 70
Temperatur (Rohr)	[°C]	680	740
Temperatur (Rohrbündel I_b und I_g)	[°C]	700	760
Temperatur (Druckluft, Rohr)	[°C]	700	750
Zuführgeschwindigkeit (v_{zu})	[mm/min]	≥ 5	≥ 5
Abzugsgeschwindigkeit (v_{ab})	[mm/min]	≥ 50	≥ 50
Innendruck	[mbar]	8	8
Zugkraft (Bündel)	[N]	1,5 - 2,5	1,5 - 2,5

Die radiale Viskositätsverteilung führt bei den äußeren Rohren im Bündel zu einer verstärkten Ellipsenbildung. Um diesen Effekt zu minimieren, kann mit Druckluft gearbeitet werden. Da dabei kalte Luft in die Kapillaren gepresst wird, werden höhere Prozesstemperaturen benötigt. Diese sind für druckbeaufschlagte Einzelrohre der Gläser 60 und 70 mit denen der Rohrbündelherstellung vergleichbar. Ab einem Innendruck ≥ 8 mbar erfolgt während des Prozesses eine Aufweitung der Proben. Bei Einzelrohren wird dabei eine Verringerung der Wandstärke beobachtet. Im Falle von Rohrbündeln werden insbesondere Fehlstellen (größere Zwickelhohlräume) aufgeweitet. Des Weiteren führen zu langsame Abzugsgeschwindigkeiten zu größerer Durchmesserinhomogenität sowie zu einer Zunahme an Fehlstellen. Die größere Aufenthaltsdauer der Proben im Ofen führt zum einen zu einer Entmischung der Proben, zum anderen zu einer Abnahme der Zugkraft bei gleicher Temperatur / Viskosität. Die Bündel neigen bei

geringen Zugkräften „auseinander zu gehen“. Hierbei separiert das Bündel in einzelne Rohrbündelbereiche. Die Ursache hierfür liegt in der Schwankung der Rohrdurchmesser. Dadurch wird keine dichteste Packung erreicht, wodurch unterhalb der Bündelfixierung eine auseinandertreibende Kraft senkrecht zur Zugkraft entsteht. Ein weiterer Effekt ist, dass größere Durchmesser erhalten werden als über das Abzugs-Massefluss-Gesetz berechnet. Außerdem kann es zur „Wellenbildung“ kommen. Beides resultiert daraus, dass mehr Glasmasse fließt als abgezogen wird. Ab Zuführgeschwindigkeiten ≥ 5 mm/min und Abzugsgeschwindigkeiten von ≥ 50 mm/min werden bei oben genannten Prozesstemperaturen Abzugskräfte $\geq 1,5$ N und stabile Prozessbedingungen erreicht. Die Änderung des Außen- und Innendurchmessers der Rohre ist gleichmäßiger. Zugkräfte über $2,5$ N/mm² führen ebenfalls zu größeren Bündeldurchmessern. Hierbei ist die Viskosität des Glases zu groß, als dass eine vollständige Kraftübertragung erfolgen kann. Die Bündel „rutschen“ durch die Rollen. Außerdem neigt die Halterung bei höheren Kräften zu Versagen. Die Zugkraft ist insbesondere auch für die Prozessbewertung und -beobachtung signifikant. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass schon eine geringe Viskositätsverringering in einer signifikanten Erhöhung der Zugkraft resultiert.

In Abb. 25 sind die dokumentierten Parameter eines typischen Ziehprozesses dargestellt. Zunächst erfolgt die Erwärmung des Bündels. Hierbei überheizt der Ofen um ca. 20 K auf (770 °C). Aufgrund des Eigengewichts erfolgt zwischen 700 und 750 °C das Abschnüren des Bündels. Hierbei passiert der untere Adapter vollständig das Durchmesser messgerät (Steigung des Durchmessers auf ca. 45 mm). Durch die Veränderung der Bündelgeometrie im Ofen sowie durch den mit dem Massefluss verbundenen Wärmefluss sinkt die Temperatur ab. Anschließend wird die Zuführung und der Abzug gestartet ($v_{zu} = 5$ mm/min, $v_{ab} = 150$ mm/min). Das Bündel zeigt die Tendenz auseinander zu gehen, weshalb der Abzug kurzzeitig ausgeschaltet und das Bündel erneut um 360° verdreht wurde. Dadurch entstand ein erneutes Durchmesser maximum. Anschließend wurde der Abzug erneut gestartet. Die Temperatur und die Ziehziebel stellen sich erneut ein (dritter Anstieg des Durchmessers). Nachdem die Ziehziebel gebildet wurde, ändert sich die Temperatur nur geringfügig und kontinuierlich. Ab diesem Zeitpunkt korreliert die Änderung des Durchmessers mit der Änderung der Zugkraft. Die Zugkraft wird jeweils um die Gewichtskraft reduziert dargestellt. Da die

Änderung des Massenflusses erst ab der Bildung der Ziehzwiebel einheitlich ist, kann die Zugkraft erst ab diesem Zeitpunkt genutzt werden. Davor ist der Anteil der Gewichtskraft zu groß und die Zugkraft zu gering. Es gilt, dass mit abnehmender Zugkraft der Durchmesser ansteigt. Die Änderung der Zugkraft nach $t = 16 \text{ min } 42 \text{ s}$ resultiert aus der Änderung der Temperatur sowie geräte- (z. B. Motorruckeln) und materialbedingte Schwankungen (Blasen, Steine, etc.).

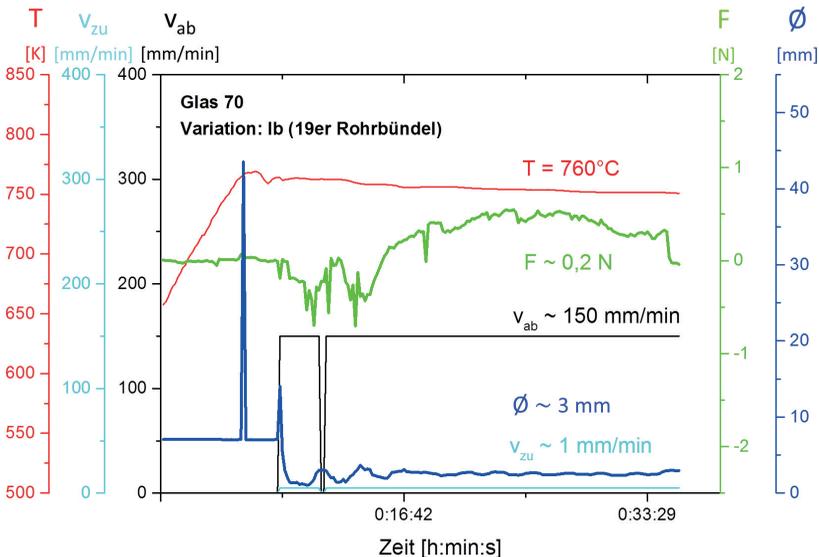


Abb. 25: Verfolgung der Prozessparameter T [°C] (rot), v_{zu} [mm/min] (hellblau), v_{ab} [mm/min] (schwarz), F [N] (grün) und \varnothing [mm] (dunkelblau).

Die Messdaten zeigen zeitnah Änderungen im Fließverhalten an. Der Vergleich der Zugkraft- mit der Temperaturkurve macht deutlich, dass das Fließverhalten überwiegend von der Prozesstemperatur abhängig ist. Die Dokumentation der Messwerte zeigt, dass nahezu stabile Prozessbedingungen erst nach 17 Minuten erreicht werden. Weiterhin ist sichtbar, dass die Prozesstemperatur mit fortschreitender Zeit von 760 °C auf ca. 750 °C absinkt. Hierbei ändert sich der Durchmesser nur geringfügig. Zur Bildung der Ziehzwiebel müssen höhere Temperaturen im Ofen erreicht werden, da eine größere Glasmasse erwärmt werden muss. Anschließend kann die Temperatur geringfügig abnehmen, da zum einen weniger Masse

auf die Ziehtemperatur erwärmt werden muss und zum anderen das Vollmaterial mit fortschreitender Zeit gleichmäßiger erwärmt ist. Der Prozess-Temperaturbereich (Temperatur im Bereich der Ziehweibelbildung) ist abhängig von der Glaszusammensetzung. Bei den verwendeten „langen“ Gläsern kann die Temperaturdifferenz, bezogen auf die „ideale“ Prozesstemperatur, bis zu 25 K betragen. Die Änderung des Querschnitts ($\Delta\emptyset$) ist nach Gl (37) definiert.

$$\frac{\Delta\emptyset}{\emptyset_0} = \frac{\emptyset_0 - \emptyset_{final}}{\emptyset_0} \quad (37)$$

mit:

$\Delta\emptyset$: Querschnittsdifferenz \emptyset_{final} : Querschnitt nach dem Verziehen
 \emptyset_0 : Ausgangsquerschnitt Verziehen

Aus den mittels Lichtmikroskopie (AxioTech Vario, Carl Zeiss) bestimmten Durchmessern wurde der Mittelwert gebildet.

Entmischung während des Draw-Down-Prozesses

Zur Untersuchung des Entmischungsverhaltens nicht vorentmischter Gläser während des Draw-Down-Prozesses wurden Halbzeuge des Glases 70 mit $\emptyset = 2,9$ mm und $l = 1$ m genutzt (Verziehprozess s.: 4.3.1.1). Variiert wurden die Temperatur, die absoluten Zufuhrgeschwindigkeiten (v_{zu}) bei gleichem Ziehverhältnis und die Abzugsgeschwindigkeit (v_{ab}) (s. Tab. 11).

Tab. 11: Untersuchungsbedingungen zur Entmischung des Glases 70 während des Verziehs

Variable	Variationsbereich	Konstanten
T [°C]	590 – 795	$v_{zu} = 5$ mm/min , $v_{ab} = 50$ mm/min , $p = 0$ mbar,
v_{zu} (Halterung) [mm/min]	0,5 – 30	$\frac{v_{zu}}{v_{ab}} = 10$, T = 740 °C, p = 0 mbar,
v_{ab} [mm/min]	2 – 10	$v_{zu} = 1$ mm/min , T = 740 °C, p = 0 mbar,

Anschließend wurden die Proben an der Universität Leipzig extrahiert (3.2.1.2) und mittels N₂-Sorption (3.1.5.9) analysiert.

Herstellung Bündelvariationen

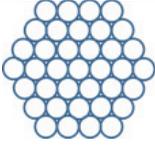
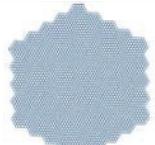
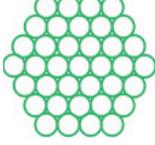
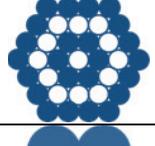
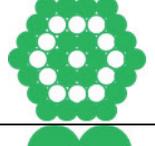
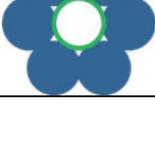
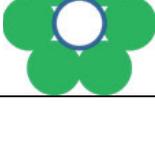
Zur Herstellung von Bündeln aus 7, 15, 19 und 37 Rohren aus Glas 70 und 60 wurden die vom Fraunhofer ISC hergestellten Rohrvorformen genutzt. Aufgrund der geringen geometrischen Präzision wurden diese in 25 cm

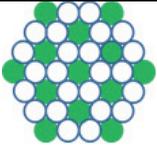
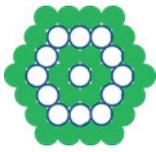
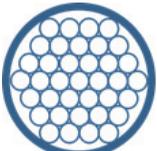
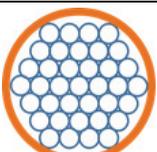
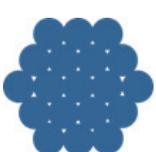
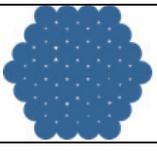
lange Segmente zerteilt und Rohrabschnitte mit möglichst geringen Schwankungen in Krümmung, Durchmesser, Dicken und ohne Steine und Blasen ausgewählt. Die Herstellung von Stabbündeln sowie Rohr- und Stabkombinationen wurden aus den Halbzeugen mit einem Durchmesser von 1,9 mm vorgenommen.

Die Fixierung des Bündels erfolgte zunächst mit einem Tape. Die Enden wurden mit Cu-Draht fixiert. Das Tape wurde entfernt und das Bündel zur Verringerung der Boratabdampfung mit gesättigter Borax-Lösung beschichtet. Nach einer Trocknungsdauer von 24 h erfolgte das Einkleben des Bündels in den Boro 3.3[®] Adapter (Abb. 24 D). Der Adapter ist parallel zur Zugrichtung offen, so dass flüchtige Bestandteile und die erwärmte Luft entweichen können. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wurde eine Haltezeit von 15 min eingehalten. Anschließend wurden die Abzugsrollen geöffnet und das untere Ende des Bündels gegen das obere Ende um 360° gedreht. Dies erhöhte den Kontakt zwischen Rohren in der Ziehzwiebel.

Die einfach verzogenen Kapillarbündel des Glases 70 mit einem Außendurchmesser von 2 - 3 mm dienten sowohl als Halbzeug für die Herstellung von mehrfach verzogenen Kapillarbündeln (19 x 19, 19 x 37 und 37x37) als auch zur Realisierung von Bündel-Hüllrohr-Kombinationen. Die Herstellung der mehrfach verzogenen Kapillarbündel erfolgte identisch zur Herstellung einfach verzogener Kapillarbündel. Das Verziehen des 37er Bündels im Hüllrohr erfolgte nach 4.3.1. Die Herstellungsparameter und Bündelvariationsbezeichnungen sind in Tab. 12 zusammengefasst. Die Gläser 60 und 70 wurden sowohl einzeln als auch kombiniert verzogen. Als Hüllrohr kam auch das Thermometerglas I860 (TGI, Ilmenau) zum Einsatz. Anschließend wurden die verzogenen Proben getempert und extrahiert (3.2.1.2) sowie mittels N₂-Sorption und Hg-Intrusionsmessung analysiert. Des Weiteren wurden REM-Bilder der extrahierten Proben aufgenommen (3.1.5.8).

Tab. 12: Bündelvariation (blau: Glas 70, grün: Glas 60, orange: 1860), $v_{zu} > 5 \text{ mm/min}$, $v_{ab} > 50 \text{ mm/min}$.

	Schema	Geo- metrie	T [°C]		Schema	Geo- metrie	T [°C]
I _a		7 x Rohr Glas 70	740	I _b		19 x Rohr Glas 70	760
I _c		37 x Rohr Glas 70	760	I _d		37x 37er Kapillar- bündel Glas 70	760
I _e		15 x Rohr Glas 70	740	I _f		7 x Rohr Glas 60	680
I _g		19 x Rohr Glas 60	700	I _h		37 x Rohr Glas 60	700
II _a		13 x Rohr 24 x Stab Glas 70	760	II _b		13 x Rohr 24 x Stab Glas 60	700
III _a		24 x Stab 13 x Rohr Glas 70	760	III _b		24 x Stab 13 x Rohr Glas 60	700
IV _a		6 x Stab Glas 70 1 x Rohr Glas 60	740	IV _b		6 x Stab Glas 60 1 x Rohr Glas 70	740

	Schema	Geo- metrie	T [°C]		Schema	Geo- metrie	T [°C]
IV _c		6 x Rohr Glas 60 1 x Stab Glas 70	740	IV _d		6 x Rohr Glas 70 1 x Stab Glas 60	740
V _a		24 x Rohr Glas 70 13 x Stab Glas 60	760	V _b		24 x Stab Glas 60 13 x Rohr Glas 70	760
VI _a		1 x 37er Kapillar- bündel 1 x Rohr Glas 70	740	VI _b		1 x 37er Kapillar- bündel Glas 70 1x Rohr Glas 60	740
VI _c		1 x 37er Kapillar- bündel Glas 70 1x Rohr Glas 1860	760	VII _a		19 x Stab Glas 70	760
VII _b		37 x Stab Glas 70	760				

3.3.1.3 Oberflächenbehandlung und -funktionalisierung der porösen Wabenstrukturen

Tab. 13 fasst die Oberflächenbehandlungen (Feuerpolitur, HF-Ätzen, Beschichtung mit SiO₂) und -funktionalisierungen (Beschichtung mit TiO₂, Au, sensitivem Farbstoff) für die wabenförmigen Glasproben zusammen. Sie

wurden vor oder nach der Extraktion beschichtet, mit Feuerpolitur oberflächlich verschlossen und mit HF geätzt.

Tab. 13: Methoden der Oberflächenfunktionalisierung für Wabenstrukturen

Methode		Zweck	Durchführung
Feuerpolitur		Oberflächenversiegelung	TU Ilmenau
HF-Ätzung		Erhöhung der Porenzugänglichkeit	
Beschichtung mit:	SiO ₂	Sol-Gel-Prozess	Oberflächenversiegelung
	TiO ₂		Photokatalytische Aktivität
	Au	Reduktion	Katalytische Aktivität
	sensitiver Farbstoff	Layer by Layer	Sensorische Anwendung

Feuerpolitur

Ein Glas 70 Stab (Halbzeugnis, $\varnothing = 3$ mm, $l = 10$ cm) wurde für 24 h bei 650 °C getempert und anschließend extrahiert (s. Kap. 3.2.1.2). Der Stab besitzt nach der Extraktion Poren mit $d_{\text{pore}} \sim 100$ nm. Um die Oberfläche vollständig zu versiegeln wurde eine Feuerpolitur durchgeführt. Dazu wurde Erdgas mit wenig Sauerstoff genutzt und der poröse Stab kurz und gleichmäßig in der Flamme gedreht. Die Brennerflamme erreicht zwischen 800 °C und 1000 °C. Die Staboberfläche und die Querschnittsfläche wurden nachfolgend im REM (3.1.5.8) analysiert.

HF-Ätzung

Ätzversuche wurden an Halbzeugen des Glases 70 ($\varnothing = 3$ mm) durchgeführt, welche bei 650 °C für 24 h getempert wurden. Die Ätzung wurde entweder vor oder nach der Extraktion (3.2.1.2) realisiert. Als Ätzmittel diente Flusssäure bei Raumtemperatur, wobei die Ätzzeit und die Konzentration variiert wurde (s. Tab. 14). Die Stabmasse wurde jeweils vor und nach dem Ätzschritt dokumentiert. Nach der Extraktion wurde die Stabquerschnittfläche sowie -oberfläche mittels REM untersucht (s. Kap. 3.1.5.8).

Tab. 14: Ätzparameter

Ätzschritt	c [mol/l]	t [s]	Ätzschritt	c [mol/l]	t [s]	
Vor der Extraktion	22,8 (40 % HF)	1	Vor der Extraktion	0,57 (1 % HF)	30	
		30			60	
		60			300	
		300			600	
		600			60	
		600			300	
	5,7 (10 % HF)	Nach der Extraktion	60	5,7 (10 % HF)	600	60
			300			300
			600			60
			600			300
			600			60
			600			300

SiO₂-Beschichtung (s. Anhang D)

TiO₂ Beschichtung

Die Herstellung des TiO₂-Precursor-Pulvers erfolgte nach Löbmann²⁴⁸. Zu 1 mol Tetraethylorthotitanat wird schrittweise 1 mol Acetylaceton zugegeben. Die Lösung wird kontinuierlich bei 80 °C gerührt. Nach 1 h wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur erkalteten Lösung werden 3 mol dest. Wasser hinzugefügt. Darauf folgend werden alle flüchtigen Komponenten unter Einsatz eines Rotationsverdampfers bei max. Badtemperatur 80 °C und $p_{min} = 60$ mbar (Rotavapor® R-200 Advanced, Büchi) entfernt. Zur Herstellung des Beschichtungssols werden 5 Gew.-% TiO₂-Precursor-Pulver unter ständigem Rühren in 100 mL iso-Propanol gelöst.

Die Beschichtung der Halbzeugstäbe der Gläser 60 und 70 ($\varnothing = 3$ mm) erfolgte vor dem Verziehen, vor der Temperung und nach der Extraktion. Im

Fälle der Beschichtungen nach der Extraktion wurde der poröse Glasstab zunächst in iso-Propanol getränkt. Die Parameter des Ziehprozesses, Wärmebehandlung und Extraktion wurden identisch zur TEOS-Beschichtung (s. Anhang D) gewählt. Nachfolgend sind die Versuchsparameter zur TiO₂-Beschichtung von Glas 70 Stäben in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15: Tauchbeschichtungsparameter zur Beschichtung von Stäben der Gläser 60 und 70 mit TiO₂ Herstellung einer geschlossenen TiO₂-Schicht vor dem Verziehen und nach der Extraktion.

Beschichtungsschritt	Anzahl der Beschichtungen	Geschwindigkeit [mm/s]	Haltezeit im Sol [min]
Vor dem Ziehprozess	5	10	1
Nach der Extraktion	1	10	1
	2	10	1
	3	10	1
	5	10	1
	1	4	1
	1	10	1
	5	10	1
	5	10	1
	1	10	3
	1	10	5
	1	10	15
	1	10	30
	1	10	60
	1	10	120
1	10	240	

Au-Beschichtung

Für die Beschichtung wurde ein Kapillarbündel ($\varnothing = 20$ mm) des Typs I_c (s. Tab. 12) mit einem Durchmesser von ca. 1,5 mm hergestellt ($\varnothing = 760$ °C, $v_{zu} = 5$ mm/min, $v_{ab} = 700$ mm/min). Anschließend wurden die Kapillaren auf eine Länge von 5 cm gekürzt, bei 650 °C für 24 h getempert, extrahiert und an Luft getrocknet. Die Kapillare wurde in ein einseitig verschlossenes Rohr gelegt. Zur Herstellung der Stammlösung wurden 45,9 mg der Tetrachloridgoldsäure (HAuCl₄) in 10 mL Ethanol gelöst. Anschließend erfolgte die Beschichtung²⁴⁹ mit 2 Gew.-% Au (Gl. (38))

$$V_{\text{Stammlösung}} = \frac{34 * m_{\text{Kapillar}}}{c_{\text{Stammlösung}}} \quad (38)$$

$$c_{\text{Stammlösung}} = \frac{m_{\text{HAuCl}_4} * \frac{1}{M_{\text{HAuCl}_4}}}{V_{\text{Ethanol}}} \quad (39)$$

mit:

V : Volumen [l]

c : Konzentration [mol/l]

m : Masse [g]

M : Molare Masse [g/mol]

$$M_{\text{HAuCl}_4} = 335,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; \quad M_{\text{Au}} = 193 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; \quad M_{\text{HAuCl}_4} = 1,7 * M_{\text{Au}};$$

Dazu wurde der Stammlösung 5 – 10 mL Ethanol zugesetzt und das Gemisch in das Rohr mit der Kapillare gefüllt. Anschließend wurde das Rohr an einen Rotationsverdampfer angeschlossen und bei 40 °C, 100 mbar, mit 150 1/min gedreht. Nachdem ein Großteil des Ethanols verdampft ist, wurde erneut Ethanol hinzugefügt um die Abscheidung des HAuCl₄ an der Rohrrinnenwand zu verringern und eine gleichmäßigere Beschichtung innerhalb der Kapillare zu erhalten. Dieser Vorgang wurde bis zu zehn Mal wiederholt. Darauffolgend wurde die Probe für 2 h im Rotationsverdampfer getrocknet. Die beschichtete Probe wurde 24 h in ammoniakalischer Atmosphäre gelagert. Danach wurde die Kapillare dreimal mit 80 °C heißem, destilliertem Wasser gewaschen. Die Probe wurde zunächst an Luft und anschließend am Rotationsverdampfer getrocknet. Es folgte die Ausheizung der Probe im Vakuumofen bei 200 °C für 3 h. Die beschichteten Kapillaren wurden mittels REM (3.1.5.8) und konfokal Laserscanning Mikroskop (LSM) (TCR4000, Leica) analysiert. Zur Untersuchung am LSM (Frau Simon und Herr Funke, Surflay GmbH) wurden mit und ohne Gold beschichtete Membranen nach dem Layer by Layer Verfahren mit Rhodamin beschichtet, für 1 h inkubiert und final fünfmal mit MilliQ® (Reinstwasser) gewaschen. Im Anschluss wurde die Fluoreszenzintensität am LSM bestimmt. Zum Erhalt gleicher Messintensitäten wurde die maximale Helligkeit aller Bilder durch die elektrische Spannung angepasst. Bei gleicher Helligkeit gilt, dass je geringer die Spannung ist, desto größer ist der Anteil an Rhodamin B. Die mit Rho und Au beschichteten porösen Gläser wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 700 V, die ausschließlich mit Rho beschichteten Proben mit 800 V (Referenz) aufgenommen. Die Fluoreszenzintensität steigt mit der Rhodamin-Menge auf der Oberfläche. Bei gleicher Helligkeit gilt, dass je geringer die Spannung ist, desto größer ist der Anteil an Rhodamin B.

Sensitive Farbstoffe

Während des Projektes ANIMON wurden vom Kooperationspartner Surflay GmbH zahlreiche Beschichtung über das Layer-by-Layer-Verfahren (LBL) an Kapillaren Typ I_b und I_c des Glases 70 mit einer Porengröße von 100 und 50 nm realisiert. Die Abb. 26 zeigt schematisch den Layer-by-Layer-Prozess, bei dem abwechselnd monomolekulare Lagen von Polykationen und -anionen abgeschieden werden. Die verwendeten Polyelektrolyt-Farbstoffe sind entweder gegenüber O_2 , pH, T, oder Cl^- sensitiv.

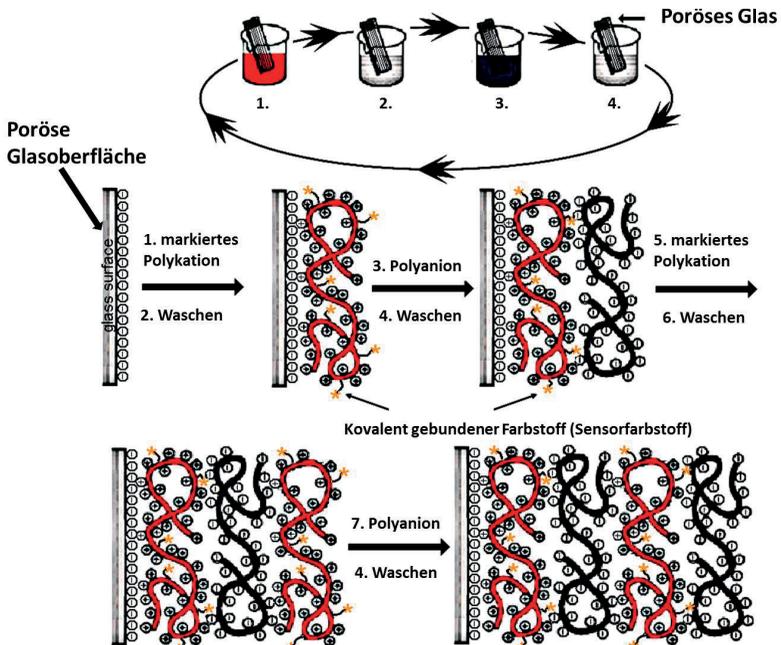


Abb. 26: Schematische Darstellung der Layer-by-Layer-Beschichtung (Christian Funk, Surflay GmbH)

Genauere Informationen sind dem Abschlussbericht ANIMON zu entnehmen bzw. können bei der Fa. Surflay GmbH eingeholt werden. Insgesamt wurden folgende sensitive Farbstoffe an die poröse Glasoberfläche fixiert (s.Tab. 16).

Tab. 16: Von der Fa. Surflay realisierte farbsensitive Beschichtungen auf den 37er Kapillarbündeln. Farbstoffe zum Nachweis von Sauerstoff- (blau), pH-Wert (weiß), Temperatur (gelb) und Chlorgehalt (lila) in wässrigen Medien.^M

Nr.	Polyelektrolyt-Fluorophor-Kombination	Sensitivität gegenüber	Absorption (MAX) in nm	Emission (MAX) in nm	Anwendungsbereich
1	(PEI-Pt(II)-Porph. / PSS) ₂	O ₂	398	650	-
2	(PVBtMA / Ru(BPY) ₃) ₂ / PVBtMA / PSS		453	610	-
3	(PVBtMA / Ru(DPP[SO ₃ Na] ₂) ₂) ₂ / PVBtMA / PSS		491	630	-
4	PEI-HPTS / PSS	pH	455 (im basischen)	511	pH: 5 - 7
			404 (im sauren)		
5	PEI-HCC / PSS		396 (im basischen)	451	pH: 5 - 6,5
			350 (im sauren)		
6	(PAH-CNFL / PMAA) ₂		605 (im basischen)	690	pH: 6 - 8
			540 (im sauren)		
7	PEI-FITC / PSS		492 (im basischen)	521	pH: 6 - 7
		455 (im sauren)			
8	PEI-RhoB / PSS / PAH / PSS / PAH-Rho110 / PSS /	T	566 (RhoB) / 498 (Rho110)	601 (RhoB) / 526	T = 10 - 95 °C

^M Verwendete Abkürzungen: PMAA: Poly(Methacrylsäure), BPY: 2,2'-Bipyridin, CNFL: Carbonsynaphtho-Fluorescein, DPP: 4,7-Diphenyl-1,10-phenantrolin, FITC: Fluoresceinisothiocyanat, Fluo: Fluorescein, HCC: Hydroxycoumarincarboxylsäure, HPTS: Hydroxypyrentrisulfonat, PAH: Poly(allylamin hydrochlorid), PEI: Polyethylenimin, Porph.: Porphyrin, PSS: Poly(Natrium styren sulfonat), PVBtMA: Poly(p-vinylbenzyltrimethylammonium), Rho: Rhodamin, Ru(BPY)₃: Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)

Nr.	Polyelektrolyt-Fluorophor-Kombination	Sensitivität gegenüber	Absorption (MAX) in nm	Emission (MAX) in nm	Anwendungsbereich
	PAH / PSS			(Rho110)	
9	PEI-Fluo / PSS / PAH / PSS / PAH-Rho110 / PSS / PAH / PSS		500 (Fluo) / 498 (Rho110)	555 (Fluo) / 526 (Rho110)	T = 0 - 60 °C
10	PEI-Rho6G / PSS / PAH / PSS / PAH-Rho110 / PSS / PAH / PSS		515 (Rho6G) / 498 (Rho110)	570 (Rho6G) / 526 (Rho110)	T = 15 - 35 °C
11	PVBTMA / (PSS / Lucigenin) ₂ / PSS	Cl ⁻	368	505	-

Exemplarisch sollen die Ergebnisse der Polyethylenimin – Hydroxypyren-trisulfonat Beschichtung (PEI-HPTS) gezeigt werden. Dazu wurde im Mehrschichtverfahren ein Polyanion und ein Polykation (im vorliegenden Beispiel PSS und PEI) abwechselnd an die Glasoberfläche gebunden^{250,251}. Der sensitive Farbstoff HPTS wird an das Polykation angekoppelt (Abb. 27).

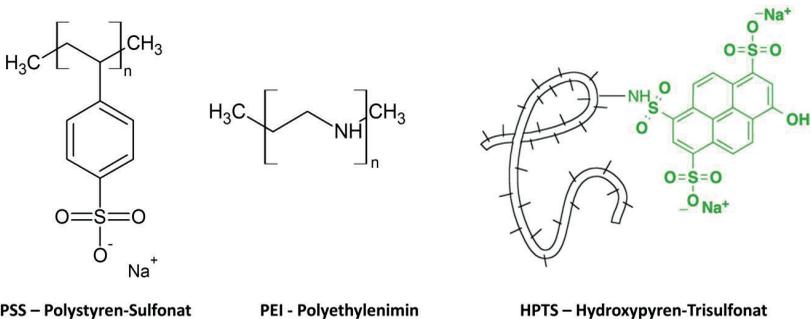


Abb. 27: Darstellung der verwendeten Substanzen zur LBL-Beschichtung. PSS dient als Polyanion, deprotoniertes PEI als Polykation und HTS als fluoreszenz-sensitiver Farbstoff.

Die in 4.3.5 dargestellten Abbildungen und Graphen wurden vom Kooperationspartner angefertigt und ausgewertet. Weitere Informationen können dem Abschlussbericht des Projekts ANIMON entnommen werden.

3.3.1.4 Eigenschaftsbestimmung der porösen Wabenstrukturen

Zugspannung und Biegeradius

Die Untersuchungen zur Zugspannung und dem Biegeradius von Fasern der Gläser 60, 70 und Boro 3.3[®] fanden im Rahmen der Masterarbeit von R. Preußler²⁵² und der Projektarbeit von F. Reith et al.²⁴⁷ statt. Hierbei wurden aus Vorformstäben ($\varnothing = 21$ mm) und -röhren ($\varnothing_I = 1,8$ mm, $\varnothing_A = 2,6$ mm) über den Draw-Down-Prozess (3.3.1.1) Produkte mit Enddurchmessern von 0,1, 0,2, 0,3 mm hergestellt. Untersucht wurden die Eigenschaftsänderungen:

- nach dem Verziehen
- nach der Wärmebehandlung (650 °C, 24 h)
- nach der sauren & basischen Extraktion (s. 3.2.1.2).

Die **Zugversuche** wurden an der Zwick/Roell Z010 realisiert und mit der Software testXpert ausgewertet. Zur Vermeidung des Faserbruches an der Einklemmung wurden die Proben in ein Glasrohr (Glas I860, $\varnothing_I = 1$ mm, $\varnothing_A = 3$ mm) eingeklebt (Epoxidharz HT2, R&G Faserverbundwerkstoff, Epoxidharz: Härter = 100 : 48). Pro Faser wurden 10 Messwerte aufgenommen. Daraus wurde sowohl die Standardabweichung als auch der Mittelwert der Zugspannung (σ_Z) bestimmt (s. Gl. (40)).

$$\sigma_Z = \frac{F_Z}{A} \quad (40)$$

mit:

$$A_{Rohr} = 2\pi * \left(\frac{\varnothing_A}{2}\right)^2 - 2\pi * \left(\frac{\varnothing_I}{2}\right)^2 \quad A_{Stab} = 2\pi * \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2$$

F_Z : Zugkraft

A : Fläche

A_{Rohr} : Rohreuerschnittsfläche

\varnothing_A : Äußere Durchmesser

\varnothing_I : Innerer Durchmesser

A_{Stab} : Stabquerschnittsfläche

\varnothing : Durchmesser

Zur Bestimmung des Biegeradius wurde ein Hilfsmittel gebaut (Abb. 28).

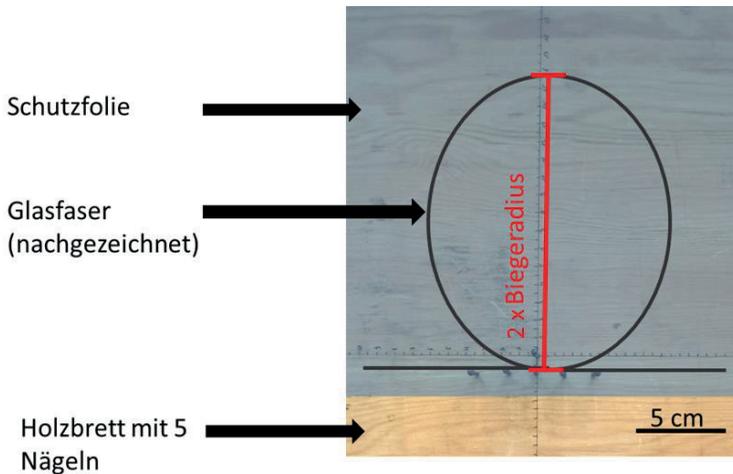


Abb. 28: Hilfsmittel zur Bestimmung des Biegeradius mit einer nachgezeichneten Faser (grau) und Darstellung der Abmessung des Biegeradius der Faser (rot).²⁴⁷

Die Faser wird auf eine Holzplatte mit Zentimeterskala und Schutzfolie in Schlaufenform ausgelegt und gleichmäßig an den Faserenden gezogen. Der Schlaufendurchmesser verringert sich kontinuierlich bis der Faserbruch eintritt. Der Schlaufendurchmesser in y -Richtung wird vor dem Bruch dokumentiert (Abb. 28).

Pro Versuch wurden zehn Messwerte aufgenommen sowie der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Druckverlustmessung

Die Druckverlustmessungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet „Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik“ der TU Ilmenau durchgeführt. Die porösen Glaskapillaren (Glas 70 Typ I_c, $\varnothing_{\text{Bündel}} = 1,5 \text{ mm}$, $d_{\text{pore}} = 100 \text{ nm}$) bzw. porösen Rohre (Glas 70, $\varnothing_A = 1,5 \text{ mm}$, $\varnothing_I = 1,0 \text{ mm}$, $d_{\text{pore}} = 100 \text{ nm}$) werden in je einen Polyethylen (PE) Schlauch eingeführt. Dieser wird mit einer Heizpistole unter konstantem Drehen und Ziehen erwärmt, bis er direkt an der Glaskapillare anliegt. Anschließend werden Schlauchventile an die Enden des PE-Schlauchs geklemmt. Die im Schlauch eingebettete Kapillare wird in die Apparatur zur Druckverlustmessung eingesetzt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 29 beschrieben.

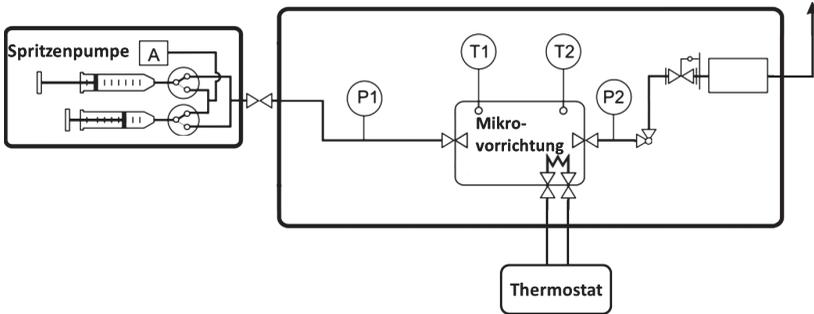


Abb. 29: Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung des Druckverlustes²⁵³ mit $T_{1,2}$: Ort der Temperaturmessung, $P_{1,2}$: Ort der Druckmessung und A: Dosiervorrichtung.

Zunächst erfolgte die Überprüfung der Dichtigkeit. Anschließend wurden die Spritzen mit Glycerin-Wassergemisch (20 Gew.-% Glycerin, $\rho_{20\% \text{ Glycerin}} = 1,046 \text{ g/cm}^3$) gefüllt und die Druckverlustmessung gestartet. Nach einer Einlaufphase wird der Druckverlust (Δp), der Volumenstrom (\dot{V}) sowie die Temperatur gemessen. Aus den Werten wird der Widerstandsbeiwert (c_W) und die Reynoldszahl (R_e) berechnet. Es gilt²⁵³:

$$c_W = \frac{2 * \Delta p}{\rho_{20\% \text{ Glycerin}} * \left(\frac{\dot{V}}{A} \right)^2} \quad (41)$$

$$R_e = \frac{\dot{V}}{A} * \frac{\varnothing_h}{\eta_{Kin}} \quad (42)$$

$$\varnothing_h = 4 * \frac{A}{U_{Quer}} \quad (43)$$

$$\eta_{Kin} = \frac{\eta_{dyn}}{\rho_{20\% \text{ Glycerin}}} \quad (44)$$

mit: $\Delta p = |p_1 - p_2|$

c_W :	Widerstandsbeiwert	R_e :	Reynoldszahl
Δp :	Druckverlust	\emptyset_h :	Hydraulischer Durchmesser
ρ :	Dichte	η_{Kin} :	Kinetische Viskosität
\dot{V} :	Volumenstrom	U_{Quer} :	Umfang des Querschnitts
A :	Querschnittsfläche der Glaskapillare	η_{dyn} :	Dynamische Viskosität

Transmissionsmessung

Zur Analyse des Absorptions- und Transmissionsverhaltens von porösen Kapillarbündeln (Typ I_c, $\emptyset_{Bündel} = 1,5 \text{ mm}$) wurden Spektren im Bereich von 200 bis 1600 nm am UV-3101 (Shimadzu) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der gleichnamigen Software.

Die Transmission (I_{trans}/I_0) gibt an, wieviel Licht nach dem Passieren der Probe von der Ursprungsintensität (I_0) erhalten ist und lässt sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz beschreiben^N.

$$I_{trans} = I_0 (1 - R_{Ref})^2 * e^{-kd} \quad (45)$$

$$R_{Ref} = \left(\frac{n_G - n_M}{n_G + n_M} \right)^2 \quad (46)$$

mit:

I_{trans} :	Transmittierte Intensität	d :	Probendicke
I_0 :	Ausgangsintensität	n_G :	Brechzahl des Glases
R_{Ref} :	Reflexion	n_M :	Brechzahl Medium
k :	Absorptionskoeffizient		

Zur Messung wurden die Referenz-Quarzglasküvette und die Proben-Quarzküvette mit dem Lösungsmittel gefüllt (Abb. 30).

^N Formel basiert auf Abschätzung bei Einfachreflexion an einer planparallelen Platte.

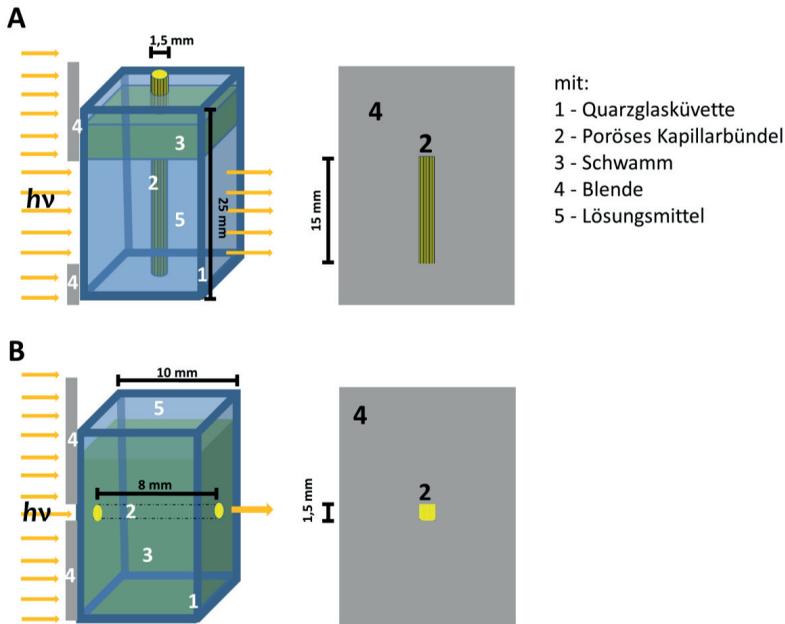


Abb. 30: Schematische Darstellung der Transmissionsmessungen poröser Glasbündel (senkrecht zur Längsachse des Bündels (A), parallel zur Längsachse des Bündels (B)).

Luftblasen im Bündel sind zu vermeiden. Die Blendengröße wurde an die Probengeometrie angepasst. Die Messung der Kapillaren erfolgte sowohl senkrecht als auch parallel zur Längsachse. Zur senkrechten Probenfixierung (Abb. 30 A) wurde die Länge der Kapillare auf 25 mm begrenzt und das obere Ende mit einem Schwamm fixiert. Die Kapillare wurde senkrecht zum Strahlengang ausgerichtet. Für die Positionierung parallel zur Längsachse wurde die Kapillarbündellänge auf 8 mm reduziert (Abb. 30 B). Das Kapillarbündel wurde in einen Schwamm (Geometrie = Innenraum Küvette) inkl. Loch (parallel und mittig zum Strahlengang) eingesetzt.

Für die Untersuchungen wurde das Medium (Luft, dest. Wasser, Toluol), die Probenausrichtung (senkrecht, parallel zur Längsachse) und die Makroporengröße ($d_{1, \text{Pore}} = 20 \text{ nm}$; $d_{2, \text{Pore}} = 80 \text{ nm}$; $d_{1, \text{Pore}} = 120 \text{ nm}$) variiert.

Nachfolgend sind die Brechzahlen (n) für Kieselglas, Wasser, Luft und Toluol angegeben:

$$n_{SiO_2} = 1,4585; \quad n_{Luft} = 1,0003;$$

$$n_{H_2O} = 1,33; \quad n_{Toluol} = 1,4969.$$

Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz gilt:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \varphi} = n = \frac{c_{L1}}{c_{L2}} \quad (47)$$

mit:

n :	Brechzahl	c_{L1} :	Lichtgeschwindigkeit Medium 1
α :	Winkel einfallender Strahl in Medium 1	c_{L2} :	Lichtgeschwindigkeit Medium 2
φ :	Winkel gebrochener Strahl in Medium 2		

Zur Charakterisierung wurde die Absorptionskante im sichtbaren Bereich bestimmt. Aufgrund der hohen Transmissionsverluste durch Streuung, Absorption etc. wurde hierzu eine weniger übliche Methode zur Quantifizierung genutzt. Die Ermittlung der Wellenlänge erfolgt durch Anlegung einer Tangente an den ersten Anstieg und Ermittlung des Schnittpunktes mit $y = 0$.

Vorversuche zur Bioaktivität - Lagerung in SBF

Am Institut für Biomaterialien der Universität Erlangen-Nürnberg wurden Voruntersuchung zur Bioaktivität der porösen 19er Kapillarbündel (l_c , $d_{pore} = 100$ nm, Herstellung siehe: Verziehprozess (3.3.1.2), Wärmebehandlung: $T = 650$ °C $t = 24$ h, Extraktion (3.2.1.2)) durchgeführt. Dazu wurde ein Liter synthetische Körperflüssigkeit (SBF) nach der Kokubo-Methode hergestellt²⁵⁴. Die SBF-Lösung wurde unter kontinuierlichem Rühren bei 37 °C und einem pH-Wert von 7,4 für zwei Tage gelagert. Die Kapillarbündel wurden manuell zerkleinert ($d_{Partikel} < 125$ µm) und in 50 mL der SBF-Lösung gegeben. Die SBF-Lösung wurde alle zwei Tage ausgetauscht. Nach 7, 14 und 21 Tagen wurde jeweils ein Teil der Kapillaren entnommen und vom Institut für Biomaterialien mittels REM, EDX und Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) analysiert. Des Weiteren wurden XRD-Analysen (s. 3.1.5.6) durchgeführt.

3.3.2 Weitere Möglichkeiten zur anisotropen Strukturierung von Luft- und Kapillarporen

Über das Projekt ANIMON hinaus wurden weitere Strukturierungsmethoden untersucht: selektives Lasersintern und Replika-Technik

3.3.2.1 CO₂ Laser gesinterte Formkörper: Herstellung und Charakterisierung (sLS-Verfahren)

Eine weitere Möglichkeit anisotrope Kanal- und Luftporen zu erzeugen, bietet die selektive Lasersinter-Methode. Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit der Boraident GmbH realisiert. Dazu wurden ein offener Aufbau mit einem CO₂-Laser (Synrad CO₂-Laser (10 W), Software: Laspaint; Tesauer-Petsch) genutzt, welcher in x-y-z-Richtung beweglich ist. Zur Steuerung wurde eine Software Laserdesk der Fa. Scanlab GmbH angewendet. Des Weiteren wurde eine an der TU Ilmenau konstruierte und gebaute, absenkbare Auflage genutzt. Zur Lasersinterung wurden Pulver der Gläser 60 und 70 hergestellt, welche in Ethanol suspendiert wurden.

Für die Lasersinterversuche mit dem **CO₂-Laser** ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) wurden Ethanol-Suspensionen der Gläser 60 bzw. 70 genutzt. Auf eine beheizbare Platte wurden Anschläge zur Positionierung eines Objektträgerglases angebracht. Der Fokus des Lasers wurde auf die Höhe des Objektträgers angepasst (Abb. 31 A).

Anschließend wurde ein Objektträgerglas eingesetzt und die Suspension mit einem Schwammpinsel aufgetragen (Abb. 31 B). Die Heizplatte wurde auf 60 °C erwärmt. Sobald das Ethanol verdunstet war, erfolgte das Lasersintern (x-y-Richtung) mit einer Frequenz von 30 kHz (Abb. 31 D). Der Energieeintrag erfolgt z. B. über die Si-O-Bindungen des Glases. Anschließend wurde die Fokusebene des Lasers angehoben (z-Richtung, Abb. 31 E), neues Material aufgetragen und erneut gesintert. Nach 10 Schichten wird der Materialauftrag mittels Dekantieren und Abgießen realisiert (Abb. 31 C). Dies verhindert ein Aufreißen der Randbereiche sowie inhomogene Schichthöhen. Der Prozess wurde solange wiederholt, bis die gewünschte Schichthöhe erreicht war (Abb. 31 F). Anschließend wurde die Schichtqualität beurteilt. Betrachtet wurden die Homogenität der Schicht und die Schichtdicke (Lichtmikroskopische Aufnahmen, s. Kap 3.1.5.7). Die Entfernung der Pulverrückstände erfolgte mittels Druckluft. Die Monolithen

wurden anschließend bei 550 °C für 24 h getempert und extrahiert (s. Kap. 3.2.1.2). Die extrahierten Proben wurden mittel REM (s. Kap 3.1.5.8) sowie N₂-Adsoption und Hg-Intrusion analysiert (s. Kap 3.1.5.9). Nach der Bestimmung der optimalen Prozessparameter wurden Monolithe mit Kanalporen hergestellt.

Folgende **Parameter** wurden variiert:

- Laserleistung: 40 – 100 %
- Vorschubgeschwindigkeit: 50 – 300 mm/min
- Linienabstand: 25 – 300 µm
- Partikelfraktion: < 32 µm, < 63 µm, 32 – 63 µm
- Punktsteuerung/Liniensteuerung

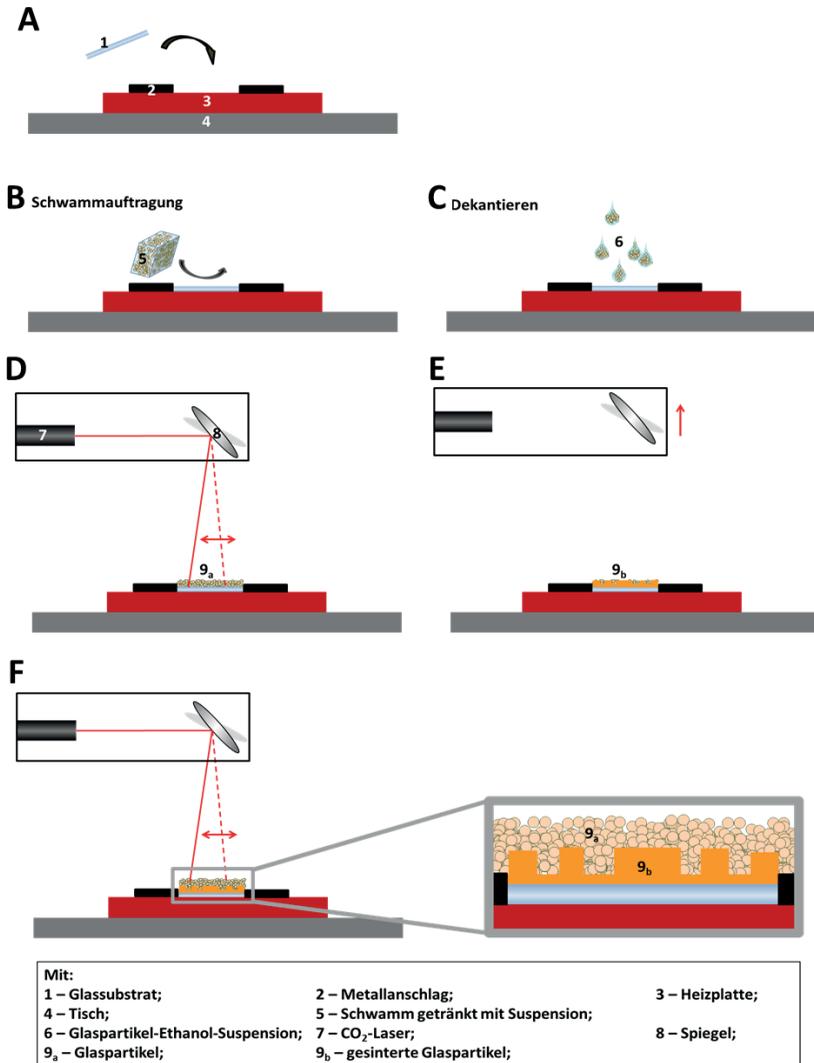


Abb. 31: Schematische Darstellung des selektiven Lasersinterns mit dem CO₂-Laser.

Zur Beurteilung der Partikelgrößenverteilung werden die d_{90} , d_{50} und d_{10} Werte aus den Graphen abgelesen und die jeweilige Spanne nach Gl. (48) berechnet.

$$\text{Spanne} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (48)$$

mit:

d_{90} : Partikelgröße bei der 90% kleiner sind als der angegebene Wert

d_{10} : Partikelgröße bei der 10% kleiner sind als der angegebene Wert

d_{50} : Partikelgröße bei der 50% kleiner sind als der angegebene Wert

Die Laserleistung an der Probenoberfläche (Fokusebene) wurde in Abhängigkeit von der relativen Laserleistung des 30 kHz CO_2 -Lasers zwischen 10–100 % gemessen (Power Wizard™ Power Meter, Synrad) (Abb. 32).

Die Anpassung der Messdaten erfolgte mittels linearer Regression.

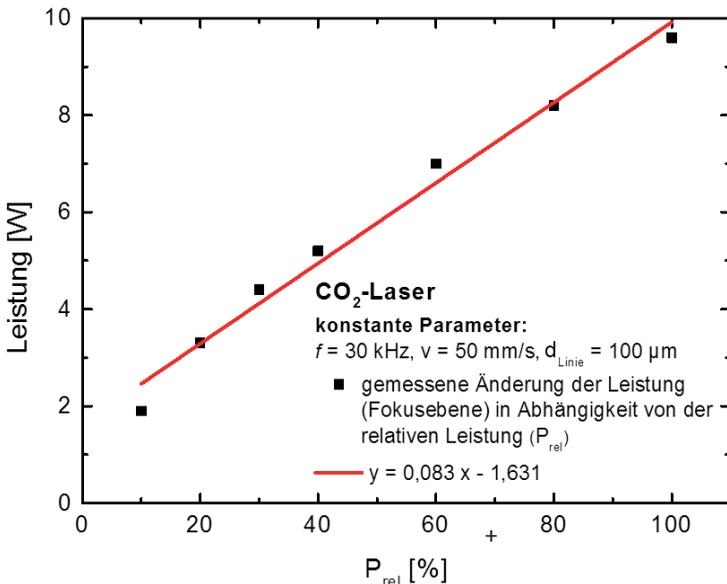


Abb. 32: Änderung der gemessenen CO_2 -Laserleistung an der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der relativen Laserleistung.

3.3.2.2 Replika-Technik

Zur Herstellung der Glasschwammreplikate wurden Schwämme (Tab. 17) der Fa. Reisgies Schaumstoff GmbH (Foampartner) verwendet.

Aus der Porezahl (n_{pore} [ppi]) und der durchschnittlichen Wandstärke (d_{wand} [μm]) wurde, unter Annahme einer idealen Kugelgeometrie und einer einheitlichen Porengröße, die theoretische Porengröße (d_{pore} [μm]) der Schwämme bestimmt (vgl. Gl. (49)).

$$d_{pore} = \frac{10000 - \left[\left(\frac{n_{pore}}{2,538} + 1 \right) * d_{wand} \right]}{\left(\frac{n_{pore}}{2,538} \right)} \quad (49)$$

Tab. 17: Bezeichnung und Eigenschaften der Schwämme von Reisgies Schaumstoff GmbH.

Bezeichnung	Nettodichte [kg/m^3]	Dehnung (trocken) [%]	Porezahl [pore pro inch (ppi)]
Hypore 25 PPI 90, weiß	28	220	70
Regicell 80, schwarz	27	250	80
Regicell 60, schwarz	30	280	55
Regicell 40, schwarz	29	150	45
Polinacell ppi 60, blau	30	240	60

Es wurde eine Lösung aus Polyvinylalkohol (PVA), dest. Wasser und Glaspulver (Glas 60 und 70; Partikelfraktion s.: 3.3.2.1) hergestellt. Dazu wurden 50 mL dest. Wasser auf 80 °C erwärmt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden 3 g PVA hinzugegeben. Eine Suspension aus 33 g Glaspulver und 30 mL dest. Wasser wurde hergestellt. Nach Homogenisierung des PVA/H₂O-Gemischs wurde die Suspension der Lösung unter kontinuierlichem Rühren hinzugefügt. Anschließend wurden weitere 10 mL dest. Wasser zugegeben und die Suspension auf RT abgekühlt.

Zur Beschichtung wurden die Schwämme in Form eines Kreises ($\varnothing = 6$ cm, $h = 2,5$ cm) ausgeschnitten und in ein Trichternetz eingesetzt. Dieses wurde auf eine Saugflasche aufgelegt. Die Suspension wurde portionsweise auf den Schwamm gegeben. Durch Unterdruck wurde die Suspension in den Schwamm gezogen. Nach Abschaltung der Saugpumpe entspannte sich der

Schwamm unter zusätzlicher Suspensionsaufnahme. Dieser Vorgang wurde bis zu fünfmal wiederholt.

Variante S_A: Der mit der Suspension gefüllte Schwamm wurde bei 90 °C für 24 h bei 90 °C getrocknet und in 1,5 x 1,5 x 1,5 cm³ Würfel gesägt. Die Kantenlänge und das Gewicht der Würfel wurden bestimmt. Es folgte die Wärmebehandlung sowie eine erneute Vermessung der Geometrie sowie des Gewichts. Formstabile Schwämme werden darauffolgend extrahiert (s. Kapitel 3.2.1.2) und lichtmikroskopisch untersucht. Folgende Parameter wurden variiert:

Suspension:

Glaszusammensetzung : 70, 60

Partikelgrößen: < 63, < 32, 32 – 63 µm

Schwämme: siehe Tab. 17

Wärmebehandlungsparameter:

Temperatur: 500 – 800 °C (Glas 60), 500 – 780 °C (Glas 70)

Aufheizrate: 5 – 20 K/min

Verweilzeit: 4 – 48 h

Variante S_B: Nach der Bestimmung der optimalen Prozessparameter wurden die Schwämme erneut beschichtet und vor der Trocknung in 1 x 1,5 x 2 cm³ Stücke geschnitten. Durch Fixierung der Enden ließen sich die gefüllten Schwämme in einer selbstgebauten Halterung strecken (max. + 1 cm Länge), um eine Orientierung der Luftporen hervorzurufen. Nach der Trocknung (90 °C, 24 h) und Versteifung (200 °C, 1 h) wurden die Proben gesintert und extrahiert. Es wurden lichtmikroskopische Aufnahmen senkrecht und parallel zur Zugrichtung angefertigt. Die Bilder wurden anschließend mittels Bildanalyse (s. Kap. 3.2.2.1) ausgewertet. Ausgewählte Glasschwämme der Variante S_A und S_B wurden anschließend mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), N₂-Sorptions- und Hg-Intrusionsmessung analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Ausgangsgläser

Voraussetzung für alle Formgebungsprozesse ist die Kenntnis des Fließverhaltens der Gläser. Das Fließverhalten wird überwiegend von der Zusammensetzung des Glases bestimmt. Die lokale Zusammensetzung von Glas 60 und 70 ist von der Entmischung, Kristallisation und von Abdampfprozessen abhängig. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass lokale Zusammensetzungsänderungen die Viskosität und damit den Formgebungsprozess beeinflussen. Zur Bestimmung der Eigenschaften der Gläser 60 und 70 zwischen T_g und T_s wurden Studien zum Fließ- und Kristallisationsverhalten durchgeführt.

4.1.1 Charakteristische Temperaturfixpunkte und Materialeigenschaften

Zur Bestimmung des charakteristischen Fließverhaltens wird die Viskositäts-Temperatur-Kurve aufgenommen (Abb. 33).

Zum Vergleich des Fließverhaltens mit Standardgläsern wurde das Glas Boro 3.3[®] als Referenz verwendet. Diese Daten sind für die Verarbeitung des Glases (Draw-Down-Prozess, T_s) sowie zur Bestimmung des formstabilen Temperaturbereichs von Bedeutung. Im Viskositätsbereich unter 10^8 dPas erfolgt die Bestimmung mittels Rotationsviskosimetrie. Der Viskositätsbereich zwischen 10^5 – 10^8 dPas liegt oberhalb des idealen Arbeitsbereichs des Rotationsviskosimeters. Aufgrund des bei 720 °C vom gleichmäßigen Verlauf abweichenden Fließverhaltens wurden für das Glas 70 zusätzlich Versuche am Plattenviskosimeter von 670 bis 720 °C durchgeführt.

Allgemein gilt: Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität und mit steigendem SiO₂-Anteil der Gläser (Glas 60: 60 Gew.-% SiO₂, Glas 70: 70 Gew.-% SiO₂, Boro 3.3[®]: 74 Gew.-% SiO₂) nimmt die Viskosität zu. Glas 70 zeigt ein anomales Viskositätsverhalten im Bereich von 700 bis 740 °C. Hierbei sinkt trotz geringer Temperatur die Viskosität ab. Das anomale Fließverhalten soll im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet werden. Zur Berechnung der Temperaturfixpunkte werden die Messpunkte des Glases 70 bei 710 °C (gelbe Markierung) nicht berücksichtigt. Die Anpassung der Messpunkte erfolgt über die Vogel-Fulcher-Tamann (VFT)-Gleichung. In

der Tab. 18 sind die aus der VFT-Kurve bestimmten thermischen Fixpunkte (T_s , T_p , T_m)^{255,256} der Gläser 60 und 70 zusammengefasst. Für Boro 3.3® wurden eine Erweichungstemperatur (T_s) von 813 °C und eine Verarbeitungstemperatur (T_p) von 1250 °C berechnet. Diese Werte liegen ca. 10 K unterhalb der Herstellerangaben.

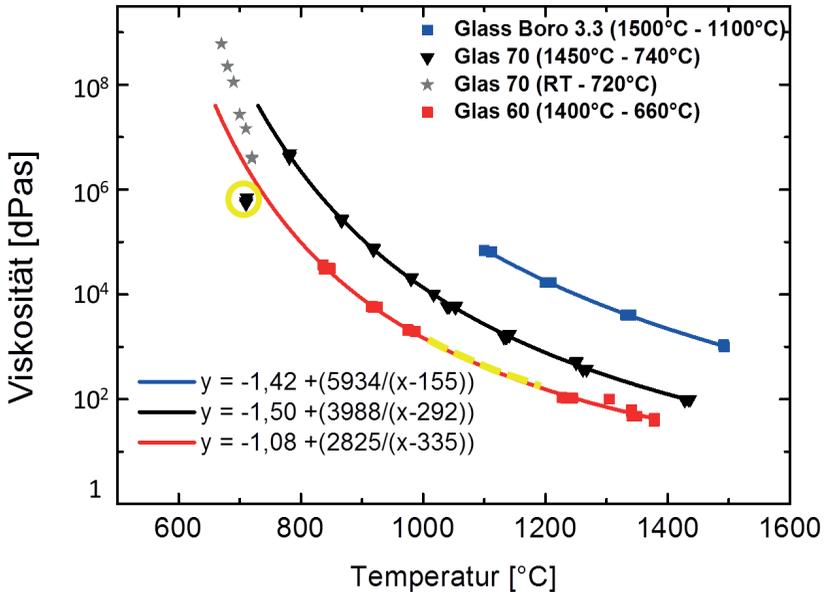


Abb. 33: Viskositätsverlauf der Gläser 60, 70 und Boro 3.3®. Viskositätsdaten ermittelt durch Rotationsviskosimetrie (Quadrat, Dreieck) und Plattenviskosimetrie (Stern). Mit einem gelben Kreis markiert ist das anormale Viskositätsverhalten von Glas 70, welches nicht zur Berechnung der VFT-Gleichung genutzt wurde. Gelb gestrichelt ist der Viskositätsbereich von Glas 60 in dem keine Viskositätsdaten vorliegen. Linien: Fit nach VFT.

Des Weiteren sind die mittels Dilatometrie bestimmten Daten (inkl. Dichte) in der Tab. 18 enthalten. Hierbei ist zu erwähnen, dass sowohl die Dichte (ρ) als auch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ($\alpha_{T_1-T_2}$) der Gläser nur geringe Unterschiede aufweisen. Ein ähnlicher Ausdehnungskoeffizient ist besonders für gefügte oder kombinierte Glasbauteile von Bedeutung. Die Temperaturfixpunkte der Gläser 60 und 70 liegen ca. 100 K auseinander. Die Formgebungsprozesse finden demnach bei Glas 60 bei geringeren

Temperaturen statt. Die Viskositätsänderung mit der Temperatur ist vergleichbar zu Boro 3.3®. Beide entmischbare Gläser sind zu den „längeren“ Gläsern zu zählen. Lange Gläser können über einen breiteren Temperaturbereich verarbeitet werden. Die Änderung der Viskosität mit der Temperatur ist kleiner als bei kürzen Gläsern. Dies begünstigt die Herstellung von Glasformkörpern.

Tab. 18: Mittel Rotationsviskosimetrie und Dilatometers bestimmte Stoffdaten der Gläser 60 und 70.

Glas	ρ [g/cm ³]	$\alpha_{20-400^\circ\text{C}}$ *10 ⁻⁶ [1/K]	T_g [°C] $\eta = 10^{13,3}$ dPas	T_{Eb} [°C] $\eta = 10^{11,3}$ dPas	T_s [°C] $\eta = 10^{7,6}$ dPas	T_p [°C] $\eta = 10^{4,0}$ dPas	T_m [°C] $\eta = 10^{2,0}$ dPas
60	2,21 ± 0,002	1,12 ± 0,06	413 ± 14	527 ± 20	659	891	1252
70	2,29 ± 0,002	1,05 ± 0,06	513 ± 2	589 ± 3	752	1055	1496

Für $\eta > 10^6$ dPas wird im Plattenviskosimeter die absolute Längenänderung eines Zylinders aus Glas 70 in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur gemessen. In Abb. 34 ist exemplarisch die zeitliche Längenänderung des Glases 70 unter Druckbelastung ($m = 500$ g) bei $T = 720$ °C dargestellt.

Aus den Daten wird die Viskosität (η) nach Gl. (50) berechnet^{257,258}. Dazu wird die Kraft (F) aus der Gesamtmasse und der Erdbeschleunigung (g) berechnet²⁵⁹. Die Gesamtmasse setzt sich aus der Masse des aufgelegten Gewicht (m_{Gew}) und der Masse der Halterung (m_{Hal}) zusammen. Des Weiteren wird das korrigierte Probenvolumen (V_{kor}) und die zeitliche Längenänderung (l_t) zur Berechnung der Viskosität genutzt.

$$\eta = \frac{2\pi F * l^5}{3 * V_{kor} * \frac{dl}{dt} * (2\pi l^3 + V_{kor})} \quad (50)$$

$$F = m_{Glas} * g + (m_{Gew} + m_{Hal}) * g \quad (51)$$

$$V_{kor} = \pi * \left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 * (l_0 + l_0 * \alpha_{t_0-t_i}) \quad (52)$$

$$l(t) = (l_0 + l_0 * \alpha_{0-Tmax}) - |l_{t_i} - l_{t_{i-1}}| \quad (53)$$

mit:

- | | | | |
|-------------------|--|---------------------|--|
| $\frac{dl}{dt}$: | Deformationsrate der Probe in
Abhängigkeit von der Zeit | \varnothing : | Probendurchmesser |
| l_{t_i} : | Absolute Höhe zur Zeit $t = i$ | l_0 : | Höhe bei $t = 0$ min |
| m_{Glas} : | Gewicht des Glases | α_{0-Tmax} : | Lineare Ausdehnung bei
maximal Temperatur |

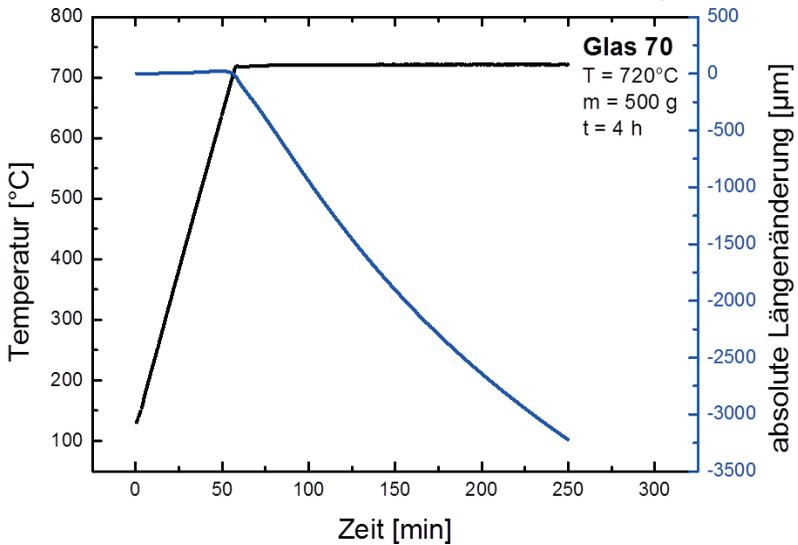


Abb. 34: Zeitliche Änderung der Zylinderhöhe des Glases 70 während der thermischen Behandlung unter Druckbelastung ($m = 500$ mg); Längenänderung der Zylinderhöhe (blau), Temperatur an der Probenoberfläche (schwarz).

Aus den berechneten Werten wird das Viskosität-Zeit-Diagramm erstellt (Abb. 35).

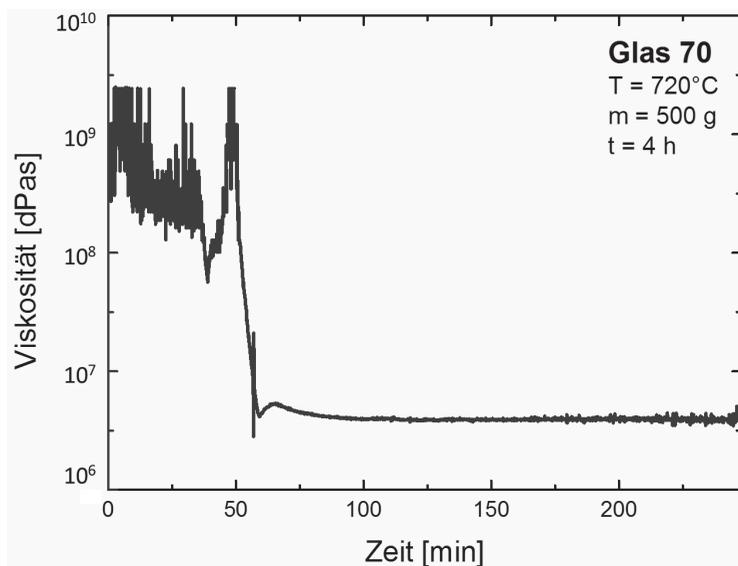


Abb. 35: Viskosität-Zeitdiagramm der bei 720°C getemperten Probe aus Glas 70 beschwert mit 500 g. Zwischen 0 - 50 Minuten treten Messartefakte auf. Ab 72 Minuten wird eine nahezu konstante Viskosität gemessen.

Während der Aufheizzeit bis zu 50 Minuten sind deutliche Schwankungen erkennbar. Erst nach dem Erreichen der Zieltemperatur (ab ca. 75 Minuten) stellt sich eine konstante, verminderte Viskosität ein. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt über die Bildung des Mittelwertes inkl. Standardabweichung im Bereich von 75 bis 225 Minuten. In Tab. 19 sind die Ergebnisse der Plattenviskosimetrie-Untersuchungen am Glas 70 zusammengefasst. Zwischen 670 bis 720°C sinkt die Viskosität von $10^{8,8}$ dPas auf $10^{6,6}$ dPas ab.

Die Untersuchungen am parallelen Plattenviskosimeter unterstützen den während der Rotationsviskosimetriemessung beobachteten Viskositätsprung bei $T = 720^\circ\text{C}$ (s. Abb. 33). Jedoch muss berücksichtigt werden, dass der Effekt im Bereich der Auflösungsgrenze beider Messmethoden beobachtet wird und damit fehlerbehaftet ist.

Tab. 19: Zusammenfassung der Viskosität des Glases 70 im Bereich zwischen 670 und 720 °C.

Temperatur [°C]	Viskosität [dPas]		Temperatur [°C]	Viskosität [dPas]	
670	$10^{8,78}$	$\pm 10^{0,30}$	700	$10^{7,43}$	$\pm 10^{0,03}$
680	$10^{8,35}$	$\pm 10^{0,26}$	710	$10^{7,16}$	$\pm 10^{0,03}$
690	$10^{8,05}$	$\pm 10^{0,08}$	720	$10^{6,59}$	$\pm 10^{0,01}$

Die Viskosität wird von vielen verschiedenen Einflüssen des Glases bestimmt³³. Für die Viskosität von Silicatgläsern gilt, dass der Einbau von Natrium in das Glasnetzwerk zur Bildung von nichtbrückenbindenden Sauerstoffen (NBOs) führt. Im Bereich zwischen 0 und 8 mol.-% bilden die Alkaliionen NBOs und werden ins SiO_4 -Tetraedernetzwerk eingelagert. Durch den Einbau von Natrium wird das freie Volumen unter Erhöhung der Dichte verringert. Dadurch wird die Viskosität theoretisch erhöht. Gleichzeitig schwächen die NBOs die Stabilität des Netzwerkes und fördern dessen Beweglichkeit. Dies hat einen stärkeren Einfluss und bewirkt insgesamt eine Verringerung der Viskosität. Somit sinkt die Viskosität mit zunehmendem Alkaligehalt unter Zunahme der NBO-Dichte. Boro 3.3® besitzt einen Alkalianteil von 4 Gew.-% während Glas 70 einen Anteil von 7 Gew.-% und Glas 60 einen Gesamtanteil von 10 Gew.-% aufweist. Demnach besitzt Glas 60 den größten Anteil an NBOs und damit liegen die charakteristischen Viskositätspunkte bei geringeren Temperaturen im Vergleich zu Glas 70 und Boro 3.3® (s. Abb. 33 sowie Tab. 19).

Spinodal entmischte Natriumborosilicatgläser zeigen ein „zusammenhängendes Gefüge“ zwischen einer SiO_2 - und einer natriumboratrichen Glasphase. Im Falle der Gläser 60 und 70 bildet die SiO_2 -reiche Phase die zähflüssigere Phase ($T_3(\text{SiO}_2) = 1740 \text{ °C}$, $T_3(\text{B}_2\text{O}_3) = 362 \text{ °C}^{260}$). Die Daten zeigen, dass die Viskosität der entmischten Gläser (Glas 60 und 70) weit vom Verhalten eines SiO_2 -Glases abweicht. Nachfolgend sollen einige Effekte genannt werden, welche den Einfluss der SiO_2 -reichen Phase minimieren und eine Erklärung des beobachteten Verhaltens liefern (Abb. 33).

- a) Höhere Temperaturen führen zu einer größeren Löslichkeit der SiO_2 -reichen Phase in der natriumboratreichen Phase. Dadurch wird der Anteil der SiO_2 -reichen Phase geringer.
- b) Während in Tröpfchenentmischungen eine scharfe Phasengrenze besteht, stellt man sich bei spinodal entmischten Gläsern einen Konzentrationsgradienten vor. Dieser ist überwiegend von Diffusionsprozessen abhängig. Bei höheren Temperaturen ist die Wahrscheinlichkeit, dass Na^+ zur Bildung von NBOs an den Domänengrenzen führt, erhöht und damit sinkt die Viskosität.
- c) Die natriumboratreiche Primärphase agiert als „Gleitmedium“, wodurch die viskosere SiO_2 -Matrix nur noch einen geringeren Einfluss auf die Viskosität im entmischten Bereich hat.

Glas 70 weist ein anormales Fließverhalten bei zwischen 720 und 740 °C auf. Die kritische Temperatur (T_k) von Glas 70 liegt bei ca. 760 °C⁶⁹. Durch Unterschreitung von T_k erfolgt die spinodale Entmischung des Natriumborosilicatglases. Die Heterogenität nimmt zu. Nach Du und Stebbins⁴⁷ erfolgt hierbei eine Umwandlung von nicht- BO_3 -Ring-Gruppen (beliebig im Glasnetzwerk verteilt) in BO_3 -Boroxolring-Gruppen. Die BO_3 -Boroxolring-Gruppen agglomerieren. Der Anteil an Si-O-B Bindungen nimmt geringfügig ab.

Die Viskosität der natriumboratreichen Phase, die viskositätsbestimmend ist, ist geringer als die Viskosität des Natriumboratglases. Durch den Entmischungsprozess unterhalb von 760°C sinkt zunächst die Viskosität des Glases 70. Dieser Effekt wird ausschließlich im Fall Glas 70 beobachtet. Durch weitere Temperaturabsenkung nimmt die Mobilität des Glasnetzwerkes ab. Die Viskosität steigt erneut an. Schmelzversuche am Fraunhofer ISC zeigen, dass eine Homogenisierung des entmischten Glases 60 bis zu Temperaturen $\leq 1000^\circ\text{C}$ nicht möglich ist (laut Phasendiagramm sollte T_k bei maximal 760°C liegen). Aktuell wird vermutet, dass Glas 70 über 760°C als homogenes Ausgangsglas vorliegt, während der Entmischungsprozess bei Glas 60 schon bei höheren Temperaturen einsetzt. Aktuell liegen keine Viskositätsmesswerte des Glases 60 zwischen 1000 und 1200 °C vor. In diesem Temperaturbereich sind dringend weitere Untersuchungen erforderlich.

4.1.2 Kristallisationsverhalten der Ausgangsgläser

4.1.2.1 DSC-Analysen

Zur Bestimmung der Glastransformationstemperatur (T_g) und zum Nachweis endothermer und exothermer Vorgänge wurden DSC-Analysen durchgeführt. In Abb. 36 sind exemplarisch drei DSC-Analysen (zwei Pulverproben aus Glas 60 und 70, eine Zylinderprobe aus Glas 70) dargestellt.

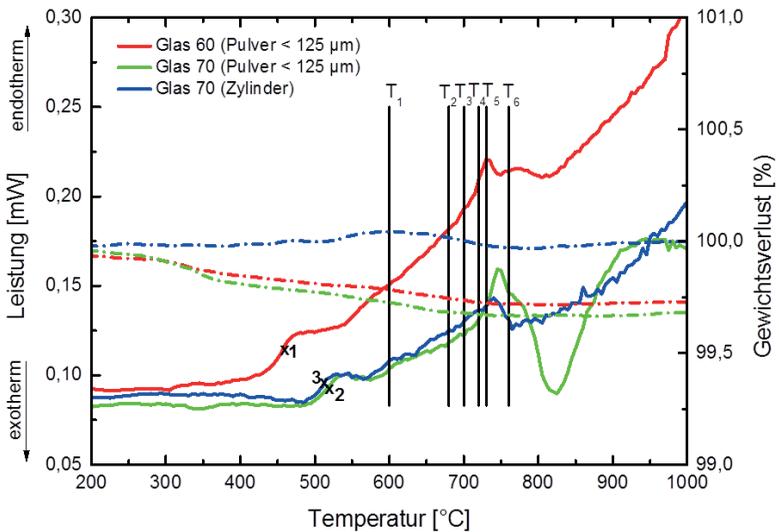


Abb. 36: DSC-Untersuchungen (durchgezogene Linie) an Pulver < 125 μm (Glas 60 und Glas 70) und Zylinder (Glas 70) im Pt-Tiegel inkl. Angaben zur Masseänderung (Punkt-Strich-Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur. T_1 bis T_6 markieren die für weiterführende Wärmebehandlungen verwendeten Temperaturen, $x_1 - x_3$ bezeichnen T_g der jeweiligen Proben.

Die Proben zeigen keine charakteristische Gewichtsabnahme zwischen 200 °C und 1000 °C und neigen demnach kaum zur Abdampfung (bei den Pulvern < 0,3 %). Beide Gläser zeigen den charakteristischen Glasübergang zwischen 450 °C und 550 °C, aus dem T_g bestimmt wird. Anschließend steigt die DSC-Kurve. Im Bereich zwischen 720 °C und 760 °C ist ein endothermer Peak nachweisbar. Im Bereich von 825 °C zeigen die Pulverproben der Gläser 60 und 70 einen exothermen Peak. Dieser ist im Falle des Glases 70

stärker ausgeprägt. Im Vergleich dazu zeigt der Glaszylinder des Glases 70 keinen Peak.

In der nachfolgenden Tab. 20 sind Temperaturen zu den in Abb. 36 markierten Punkten angegeben. Diese stehen für T_g ($x_1 - x_3$) bzw. werden zur Temperaturbestimmung der nachfolgenden Wärmebehandlung genutzt. Hierbei wurden typische Temperaturen im Bereich der Entmischung ($T_1 - T_3$) als auch im Bereich des endothermen Peaks ($T_4 - T_6$) ausgewählt.

Tab. 20: Für Glas 60 und 70 bestimmte Temperaturpunkte aus dem DSC-Diagramm, ($T_1 - T_6$ Temperaturpunkte für Thermobehandlung, $x_1 - T_g$ der Gläser.

T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_6 [°C]
600	680	700	720	730	760
x_1 [°C] Glas 60 (Pulver)		x_3 [°C] Glas 70 (Pulver)		x_2 [°C] Glas 70 (Zylinder)	
458		521		514	

Die Transformationstemperatur²⁶¹ ist neben der Glaszusammensetzung von der thermischen Vorgeschichte des Glases abhängig. Bei kleinen Abkühlraten bzw. bei getemperten (entspannten) Proben kann die Ausprägung eines endothermen Peaks (enthalpische Relaxation des Glasnetzwerkes) am Ende des T_g -Bereichs beobachtet werden. Der T_g -Wert steigt mit steigender Abkühlrate. Die Bestimmung des Wertes erfolgt durch Bildung der Wendepunkt- (T_{gw}) oder Mittelwerttemperatur ($T_{g1/2}$). Genutzt wurde der T_{gw} aufgrund der geringeren Abhängigkeit vom ausgewählten Onset-Punkt. Der T_g des Glases 60, welcher mittels Dilatometrie ($414\text{ °C} \pm 14\text{ °C}$) ermittelt wurde, weist eine Differenz von 40 K zu dem mittels DSC bestimmten Wert auf. Der Unterschied kann aus der Untersuchung verschiedener Chargen resultieren, welche eine geringfügig unterschiedliche chemische Zusammensetzung und eine andere thermische Vorgeschichte aufweisen. Letztere führt insbesondere bei Glas 60 zu unterschiedlich stark entmischten Bereichen zwischen den Chargen und innerhalb einer Probe (Stab-Rand weist größere Entmischungsbereiche (Trübung) als der Stabmittelpunkt (transparent) auf). Durch die Herstellung der Pulverproben (DSC) wird die Probe homogenisiert.

Glas 70 zeigt keine Trübung und liegt ohne Vorentmischung vor (s. 4.1.3). Dies erklärt den deutlich geringen Unterschied zwischen DSC und Dilatometrie sowie die Standardabweichung des T_g ($T_g(\text{Dilatometrie}) =$

513 °C ± 2 °C). Die Differenz der T_g der DSC Pulver-Probe und der Stabprobe beträgt 7 K. Der T_g -Wert der Zylinderprobe (DSC) weist eine gute Übereinstimmung mit den Dilatometrie-Ergebnissen auf. Der Vergleich zeigt, dass nur bei ähnlichen Geometrien die T_g -Messung zwischen DSC und Dilatometrie in guter Näherung übereinstimmen.

Um 730 °C zeigen alle Proben einen endothermen Peak, welcher Schmelzprozesse oder den Übergang von flüssig zu gasförmig widerspiegeln könnte. Das Signal soll im Kapitel 4.1.2.3 am Beispiel des Glases 70 genauer untersucht werden. Um 825 °C tritt insbesondere bei den Pulverproben ein exothermes Signal auf. Dieser ist ein erster Hinweis für eine Oberflächenkristallisation. Bei dem Kristallisationsprozess könnte es sich um die Bildung von SiO_2 -, B_2O_3 - oder B_2O_3 - SiO_2 -Kristallphasen handeln. Die Bestimmung möglicher Kristallphasen erfolgt mittels XRD-Analysen (4.1.2.2).

4.1.2.2 XRD-Analysen

Abb. 37 zeigt die XRD-Analysen getemperter und anschließend gemörserter Proben von Glas 60. Tab. 21 zeigt die XRD-Analysen getemperter und anschließend gemörserter Proben von Glas 60.

Zusätzlich zu dem internen Standard (Fluorit) kann ab einer Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C eine beginnende Kristallisation festgestellt werden. Ab 680 °C ist der Nachweis von Cristobalit eindeutig.

Die Anpassung der Diffraktogramme erfolgte mit einem gewichteten Profil-R-Wert (Rwp) unter 10. Der Rwp-Wert gibt an, wie gut die mathematische Berechnung dem experimentell ermittelten Diffraktogramm entspricht. Ab einem Rwp < 10 stimmt die mathematische Anpassung gut mit den Messwerten überein. Der Cristobalitanteil liegt zwischen 15 und 34 Gew.-%. Hierbei erfolgt eine signifikante Zunahme zwischen 600 und 680 °C. Bei höheren Temperaturen bleibt der Gehalt (33 Gew.-% ± 1 Gew.-%) konstant.

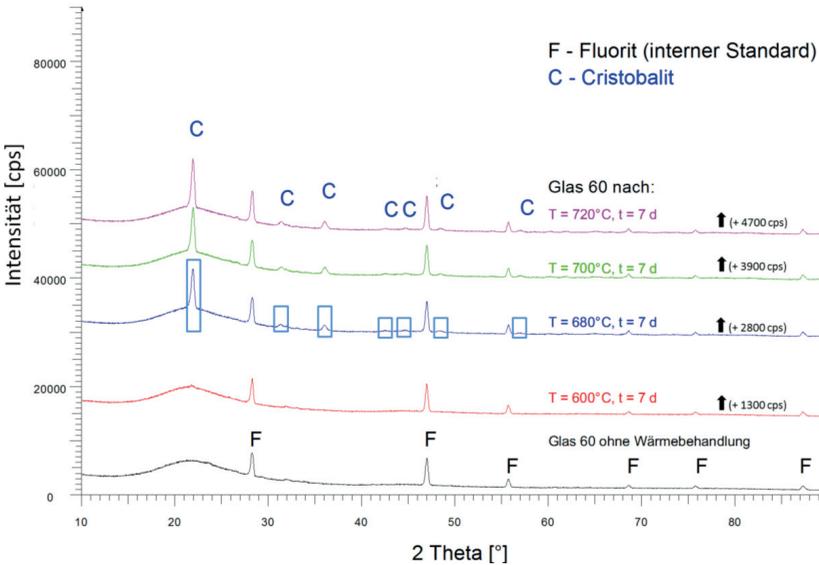


Abb. 37: Qualitative XRD-Analyse der Glas 60 Proben nach einer Wärmebehandlungsdauer von 7 Tagen bei unterschiedlichen Temperaturen. Markierung der deutlichsten Reflexe von Cristobalit (C) und Fluorit (F) an einem Beispiel. Zusätzlich wurden die Cristobalit-Reflexe markiert, welche keine Überlagerung mit anderen Reflexen zeigen. Bei Unmarkierten sind Überlagerungen möglich.

Tab. 21: Quantitative Analyse von getempertem Glas 60 mit Fluoritstandard (links) und Darstellung der berechneten Zusammensetzung ohne Fluorit (rechts, fett).

Phase	Phasenanteil im Glas 60 [Gew.-%]							
	nach: T= 600 °C; t= 7d		nach: T= 680 °C; t= 7d		nach: T= 700 °C; t= 7d		nach: T= 720 °C; t= 7d	
Fluorit	4,9	-	5,0		5,0		5,0	
Cristobalit	14,3	15,0	28,4	29,9	32,2	33,9	31,6	33,2
amorpher Anteil	80,8	85,0	66,6	70,1	62,9	66,2	63,4	66,8
Rwp	4,2		5,3		5,5		6,2	

Nachfolgend ist die qualitative Auswertung (Abb. 38) der wärmebehandelten Proben von Glas 70 dargestellt. Statt e Cu(K α)-Strahlung wurde zur Analyse Co(K α , β)-Strahlung eingesetzt.

Dadurch verschieben sich die Reflexlagen, zudem treten aufgrund von K β -Strahlung Doppelreflexe auf. Dies erhöhte die Rwp-Werte und die Fehlerschwankung. Ab 600 °C beginnt zunächst die Kristallisation von Cristobalit, welcher anhand des intensitätsreichen (101) Reflexes bei $2\theta = 25,4^\circ$ identifiziert werden kann. Zusätzlich ist die Bildung von Tridymit ab 720 °C nachweisbar. Der kristalline Anteil der Probe steigt bis 730 °C auf 61 Gew.-% an (Tab. 22).

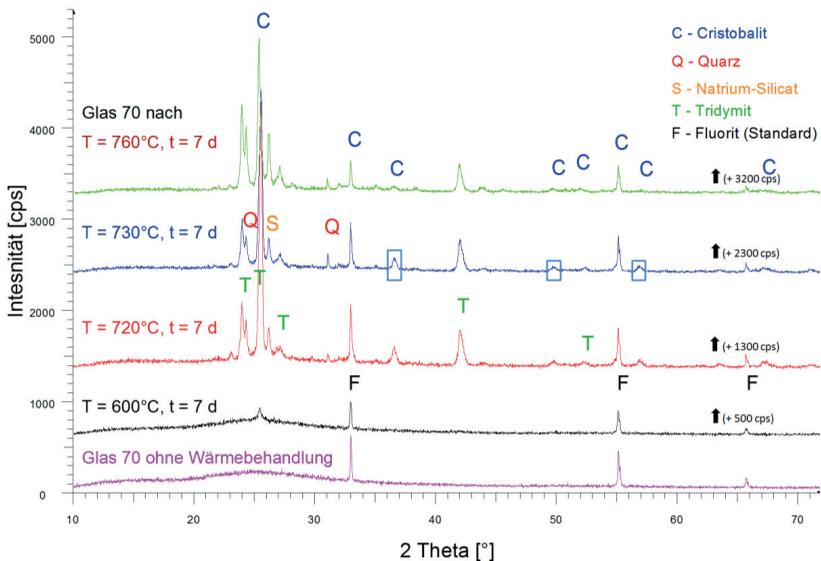


Abb. 38: Qualitative Analyse des Glases 70 nach einer Wärmebehandlung für sieben Tage bei unterschiedlichen Temperaturen mit Angaben zu den Hauptreflexlagen der bestimmten Kristallphasen an je einem Beispiel. Zusätzlich wurden die deutlichsten Cristobalit-Reflexe markiert (blaue Kästen), welche keine Überlagerung mit anderen Reflexen aufweisen.

Tab. 22: Kristalline Zusammensetzung [Gew.-%] von Glas 70 nach einer Wärmebehandlung für sieben Tage bei Temperaturen zwischen 600 – 760 °C mit (links) und ohne (rechts, fett) Standard.

Phase	Phasenanteil im Glas 70 [Gew.-%]							
	nach: T = 600 °C; t = 7d		nach: T = 720 °C; t = 7d		nach: T = 730 °C; t = 7d		nach: T = 760 °C; t = 7d	
Fluorit	5,1		5,1		5,0		5,9	
Tridymit	0		20,3	21,3	31,7	33,4	24,3	25,8
Cristobalit	7,4	7,8	19,7	20,7	26,3	27,7	4,1	4,4
amorpher Anteil	87,5	92,2	55,0	57,9	37,0	38,9	65,7	69,8
Rwp	10,4		16,2		16,4		20,0	

Hierbei ist der Gehalt an Tridymit nahezu identisch zur Cristobalitmenge. Durch eine weitere Temperaturerhöhung wird der Cristobalitgehalt unter Zunahme der amorphen Phase deutlich reduziert und der Glasanteil erhöht. Die deutet darauf hin, dass bei einer Temperatur ± 760 °C die Bildung von kristallinen SiO₂-Phasen verringert wird. Der kalkulierte Quarzanteil (< 1 Gew.-%) und die Natriumsilicatphase sind, aufgrund von zu geringen Gehalten und nicht eindeutig trennbaren Reflexen, stark fehlerbehaftet und wurden bei der finalen Berechnung nicht mit berücksichtigt (Tab. 22). Ein wesentlicher Unterschied zwischen Glas 60 und 70 ist, dass ausschließlich in Glas 70 Tridymit auftritt. Während die Kristallisation von Cristobalit aus reinem SiO₂ -Materialien (z. B. Silicagel) möglich ist, wird die Bildung von Tridymit nur unter hydrothermalen Bedingungen oder bei Anwesenheit von Mineralisatoren (z. B. Na₂O) beobachtet.^{262–265} Monovalente Metallionen fördern die Tridymit-Bildung, während bivalente Metallionen die Cristobalitbildung fördern.^{266–268} Natrium stabilisiert die Tridymitstruktur und kann theoretisch bis zu 9 mol-% eingebaut werden. Die für die Kristallisation erforderliche Na₂O-Menge wird in der Literatur zwischen 0,5 – 1,75 Gew.-% angegeben.^{269,270}

Aufgrund des höheren Natriumgehalts wird eine bevorzugte Tridymitbildung im Glas 60 erwartet. Jedoch wird das Gegenteil beobachtet. Eine mögliche Ursache liefert der „Phasenzustand“ der Gläser. Während Glas 70 ab 760 °C als „homogenes“ Glas vorliegt, besteht Glas 60 aus zwei

separierten Primärphasen. Hierbei reichert sich das Na^+ überwiegend in der boratreichen Phase an. Die Silicat-reiche Phase ist an Natrium verarmt. Antropova et al.¹¹⁵ wiesen in porösen Gläsern einen Na_2O -Anteil $< 0,2$ Gew.-% nach. Im Falle von Glas 60 liegt der Na_2O -Anteil in der silicatreichen Primärphase unterhalb der erforderlichen Menge zur Ausbildung der Tridymitphase. Bei Temperaturen um T_{crit} zeigen die Primärphasen eine höhere Löslichkeit, wodurch der Natriumgehalt in der Silicat-reichen Primärphase ansteigt. Vermutlich führt diese Konzentrationserhöhung zur Tridymitbildung im Falle von Glas 70.

Die Bildung von β -Tridymit findet zwischen $870 - 1470 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{267,271,272} statt und liegt im Bereich des mittels DSC detektierten exothermen Peaks. Unterhalb von $870 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt die Bildung von β -Quarz^{267,272} ein. Cristobalit existiert in einer Tieftemperatur- (α -Cristobalit, $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, tetragonal) sowie Hochtemperaturphase (β -Cristobalit, $T = 1470 - 1713 \text{ }^\circ\text{C}$, kubisch). Im Bereich um $280 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die Umwandlung der α - in die β -Phase unter Volumenzunahme (Verringerung der Dichte). Die Umwandlung wurde mittels DSC nicht nachgewiesen. Daraus wird interpretiert, dass in der Vorform kein α -Cristobalit enthalten ist. Die Bildung von Cristobalit erfolgt demnach während der Wärmebehandlung. Eine Vielzahl von Autoren beschreibt die Bildung von Cristobalit in entmischten und anschließend extrahierten porösen Alkaliborosilicatgläsern unterhalb von $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Hierbei tritt die Bildung häufig an der Oberfläche auf und wird durch Na^+ , welches als Kristallisationszentrum wirkt, begünstigt^[70-73].

Es handelt sich um eine heterogene Keimbildung, welche bevorzugt an Grenzflächen (z. B. Fremdkeim, Partikeloberflächen, etc.) oder an beliebigen Störstellen stattfindet. An diesen sind die Oberflächenarbeit sowie die freie Keimbildungsenthalpie vermindert. Dadurch findet die heterogene Keimbildung bei niedrigeren Temperaturen statt. Für das Keimwachstum, welches zur Ausbildung neuer Grenzflächen führt, werden höhere Temperaturen benötigt. Das Wachstum erfolgt an den Grenzflächen mit dem größten Energiegewinn. Das Kristallwachstum wird durch Platzbedarf (angrenzende Kristalle, Phasen) und die Diffusion der Ionen zur Kristallbildung begrenzt.

Im Falle von Glas 60 ist das Wachstum durch die Domänengröße der Primärphasen begrenzt. Je größer die Domänen sind, desto größer können die Cristobalitkristalle werden. Während bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ die mittlere Domänen-

größe ~ 80 nm beträgt, werden bei 680 °C bereits ~ 300 nm große Domänenbereiche gebildet. Mit zunehmender Domänengröße erhöht sich der SiO_2 -Anteil, welcher für das Wachstum zur Verfügung steht. Des Weiteren ist die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess und von der Temperatur abhängig. Dies erklärt die starke Zunahme des Cristobalitanteils zwischen 600 und 680 °C. Anschließend stagniert die Zunahme zwischen $680 - 720$ °C. Innerhalb dieses Bereichs nimmt die Domänengröße von 300 nm auf ca. 400 nm zu. Es wird vermutet, dass die Keimbildung nicht im Volumen, sondern vorwiegend an der Phasengrenze (heterogen) auftritt. Zunächst kann das Volumenwachstum sowohl lateral entlang der Grenzfläche als auch in das Volumen der silicatreichen Phase hinein erfolgen (s. Abb. 39 A).

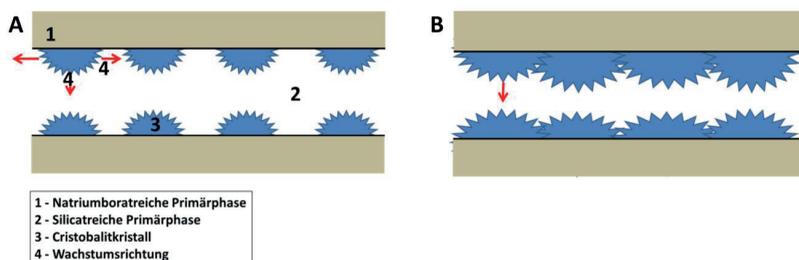


Abb. 39: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Cristobalit innerhalb der silicatreichen Primärphase im frühen (A) und späteren Stadium (B).

Wenn sich die Kristallite lateral berühren, kann das Wachstum nur noch senkrecht zur Grenzfläche erfolgen (s. Abb. 39 B). Eine zusätzliche Temperaturerhöhung führt zu keiner wesentlichen Kristallitvergrößerung.

Die Kristallisationsvorgänge im Glas 70 sind bei 600 °C mit Glas 60 vergleichbar. Es erfolgt zunächst die Kristallisation von Cristobalit. Durch Temperaturerhöhung von 600 auf 720 °C wird bei Glas 70 zusätzlich Tridymit gebildet (21 Gew.-%). Der Cristobalitanteil steigt auf 21 Gew.-% an. Die Temperaturerhöhung führt weiterhin zum Wachstum der Domänengröße von ~ 50 auf ~ 120 nm. Des Weiteren nimmt die Keimwachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer stärkeren Löslichkeit der Primärphasen untereinander. Damit steigt der Na^+ -Gehalt der silicatreichen Phase an. Dies begünstigt die Tridymitbildung. Durch die zunehmende Homogenisierung

und höhere Beweglichkeit der Teilchen im Glasnetzwerk liegen weniger Phasengrenzen und heterogene Keimbildungszentren vor. Dies führt zu einer Verringerung des kristallinen Anteils.

4.1.2.3 Kinetikuntersuchungen am Glas 70

Im nachfolgenden Abschnitt soll der endotherme Peak ($T = 746 \text{ °C} \pm 1,5 \text{ K}$) genauer untersucht werden. Dazu wurde in der DSC anstelle des Pt-Tiegels ein Al-Tiegel genutzt, da dieser ein größeres Fassungsvermögen besitzt. Jedoch ist die Wärmeübertragung des Al-Tiegels schlechter als die des Pt-Tiegels. Die nachfolgende Abb. 40 zeigt die DSC-Kurve des Glases 70 mit einer Partikelgröße $< 63 \text{ }\mu\text{m}$ bei unterschiedlichen Aufheizraten (β).

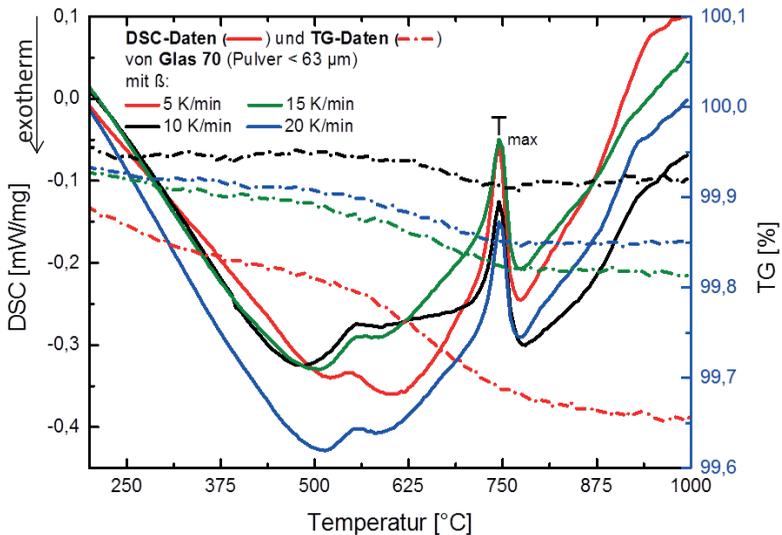


Abb. 40: DSC-Untersuchungen im Korundtiegel am Glas 70 ($d_{\text{Partikel}} < 63 \text{ }\mu\text{m}$) unter Verwendung unterschiedlicher Aufheizraten ohne Basiskorrektur.

Tab. 23: Temperatur der endothermen Peakmaxima in Abhängigkeit von der Aufheizrate.

Aufheizrate (β) [K/min]	T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]	Aufheizrate (β) [K/min]	T_{max} [$^{\circ}\text{C}$]
5	745	15	747
10	746	20	747

Im Bereich zwischen 710 und 760 °C tritt eine geringe Gewichtsabnahme von maximal 0,15 % auf. Mit steigender Aufheizrate liegt das Peakmaximum bei geringfügig höheren Temperaturen (Tab. 23). In der Abb. 41 sind die DSC-Messungen von Boro 3.3®, Millisil® und Glas 70 dargestellt.

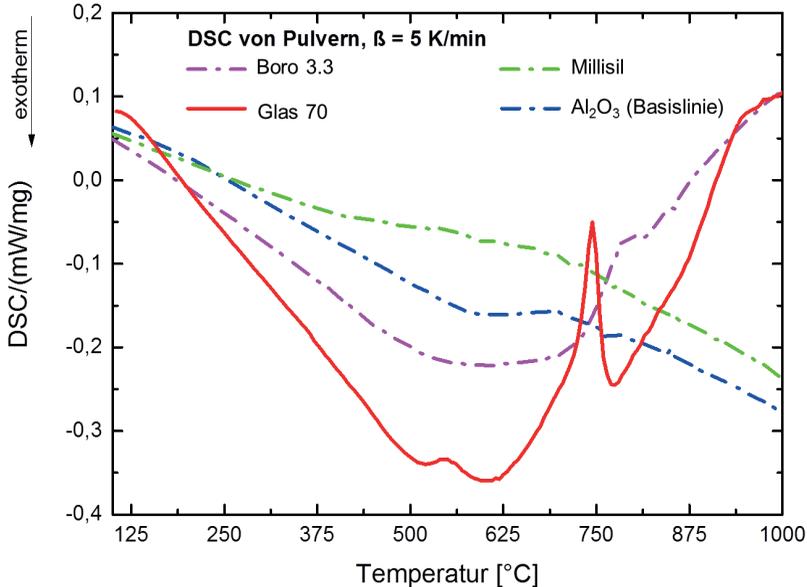


Abb. 41: DSC Untersuchung an Glas 70 ($d_{\text{Partikel}} < 63 \mu\text{m}$), Millisil® (W12, $d_{\text{Partikel}} < 50 \mu\text{m}$), Boro 3.3® ($d_{\text{Partikel}} < 63 \mu\text{m}$) und Al_2O_3 ($d_{\text{Partikel}} < 63 \mu\text{m}$) im Korundtiegel mit $\beta = 5 \text{ K/min}$ (ohne Basislinienkorrektur).

Die Messkurve von Boro3.3® und Glas 70 weisen einen U-förmigen Verlauf auf. Millisil® dagegen zeigt einen nahezu linearen Verlauf wie auch die Basislinie. Das wird so interpretiert, dass der U-förmige Verlauf auf einen Materialeffekt von Borosilicatgläsern und nicht auf die Messanordnung bzw. Messfehler zurückzuführen ist. Die nachfolgende Grafik (Abb. 42) zeigt die DSC-Kurven inkl. Basislinienkorrektur des Glases 70 in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

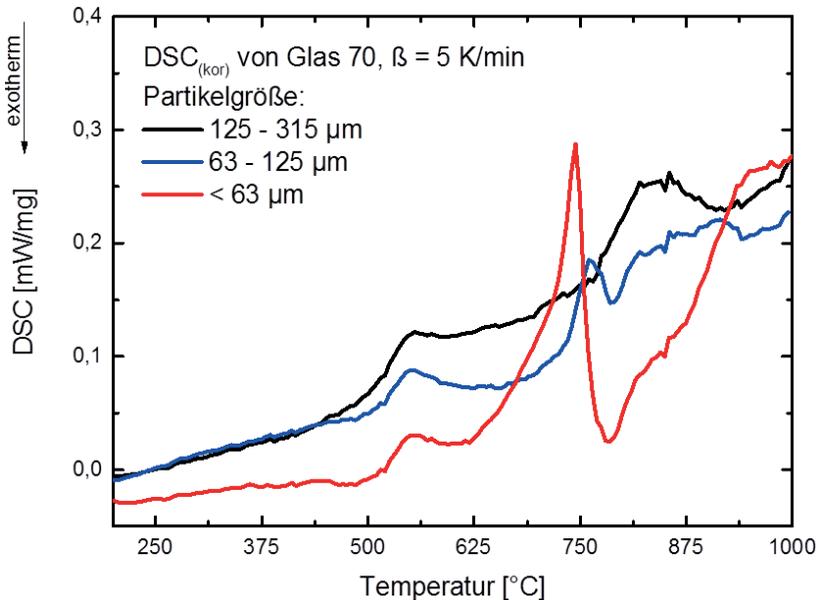


Abb. 42: Abhängigkeit des endothermen Peaks von der Partikelgröße (DSC-Analyse, Glas 70, Korundtiegel, $\beta = 5$ K/min).

Erkennbar ist, dass die endotherme Reaktion bevorzugt bei kleinen Partikelfractionen auftritt und das zugehörige Signal an Intensität gewinnt. Zudem verschiebt sich das Maximum mit abnehmender Partikelgröße zu geringeren Temperaturen. Die Reaktion wird am deutlichsten, je größer der Oberflächenanteil ist.

Zur kinetischen Berechnung wird die Messung der Partikelfraktion < 63 μm herangezogen, da der endotherme Peak bei dieser Partikelfraktion am eindeutigsten erkennbar ist. Die Analyse erfolgt zwischen 688 – 778 $^{\circ}\text{C}$ mit β von 5 bis 20 K/min nach Kissinger²⁴⁴. Tab. 24 fasst die berechnete Bildungsenthalpie ΔH und den Umsatz u im Bereich von $0,1 * \Delta H$ bis $0,9 * \Delta H$ zusammen.

Aus den Daten (Tab. 24) wird die Abb. 43 erzeugt und die Reaktionsordnung n_R nach Gl. (29) bestimmt.

Tab. 24: Zusammenfassung der endothermen Peakanalyse bei unterschiedlichen Aufheizraten (β) (Bildungsenthalpie (ΔH), Temperatur (T), Zeit (t), Umsatz (u)).

$\beta = 5 \text{ K/min}$ $\Delta H = 34 \text{ J/g}$			$\beta = 10 \text{ K/min}$ $\Delta H = 28 \text{ J/g}$			$\beta = 15 \text{ K/min}$ $\Delta H = 28 \text{ J/g}$			$\beta = 20 \text{ K/min}$ $\Delta H = 25 \text{ J/g}$		
T	t	u	T	t	u	T	t	u	T	t	u
[°C]	[min]	[%]	[°C]	[min]	[%]	[°C]	[min]	[%]	[°C]	[min]	[%]
715,3	69,6	9,5	718,6	69,9	10,1	716,1	69,6	10,2	718,5	69,9	10,4
719,1	69,9	12,5	722,2	70,3	13,3	719,8	70,0	13,6	722,1	70,2	13,5
722,9	70,3	16,2	725,9	70,6	17,4	723,6	70,4	17,6	725,7	70,6	17,3
726,7	70,7	20,7	729,5	71,0	22,2	727,3	70,7	22,3	729,3	70,9	21,7
730,5	71,1	26,5	733,2	71,3	28,4	731,1	71,1	28,2	732,8	71,3	27,4
734,3	71,5	33,9	736,8	71,7	36,1	734,8	71,5	35,4	736,4	71,7	34,6
738,1	71,8	43,4	740,4	72,1	45,9	738,6	71,9	44,3	740,0	72,0	43,7
741,9	72,2	55,1	744,1	72,4	57,4	742,3	72,2	55,1	743,5	72,4	55,0
745,7	72,6	68,5	747,7	72,8	70,1	746,1	72,6	67,4	747,1	72,7	67,8
749,5	73,0	81,0	751,4	73,2	81,5	749,8	73,0	79,8	750,7	73,1	80,2
753,3	73,4	90,1	755,0	73,5	90,0	753,6	73,4	90,0	754,3	73,4	89,9

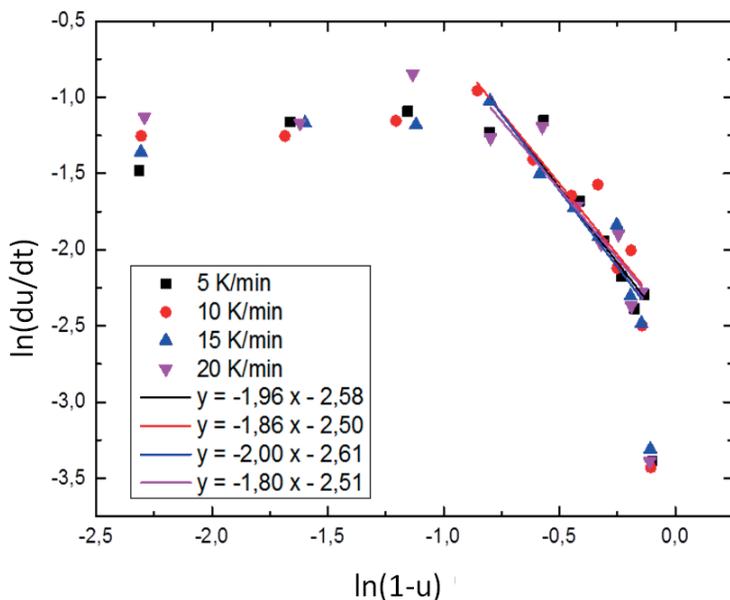


Abb. 43: Darstellung von $\ln\left[\frac{du}{dt}\right]$ über $\ln[1-u]$ zur Bestimmung der Reaktionsordnung (n_R) und des Faktors (E_a/RT).

Lediglich die Werte zwischen 715 und 753 °C liegen in erster Näherung auf einer Geraden und werden für die lineare Regression genutzt. Aus dieser wird die Reaktionsordnung bestimmt. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie (s. Abb. 44 und Gl. (30)) werden die Werte im Bereich der linearen Regression genutzt.

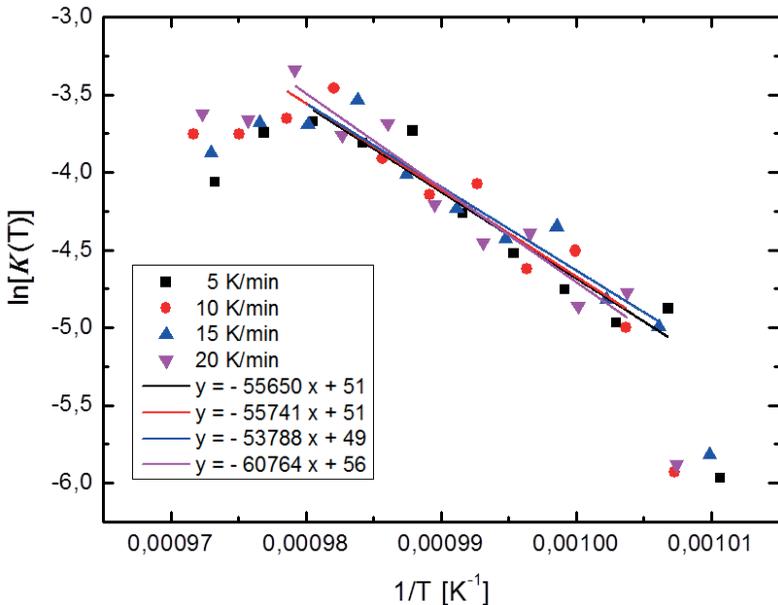


Abb. 44: Darstellung von $\ln[K(T)]$ über $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Der Anstieg der Regressionsgerade (Abb. 44) entspricht $-\frac{E_a}{R}$. Zwischen 715 °C und 753 °C findet eine Reaktion statt. Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur findet diese Reaktion möglicherweise ebenfalls statt, wird aber von anderen Effekten überlagert.

Aus der ermittelten Peakenthalpie (J/g) wurde die Bildungsenthalpie für:

- Glas 70 (Annahme: keine Entmischung),
- $\text{Na}_2\text{OxB}_2\text{O}_3$ (Annahme: reine Phase) und
- SiO_2 (Annahme reine Phase) berechnet.

Dazu wurde die molare Masse der Phasen genutzt (s.Tab. 25).

Tab. 25: Ergebnisse zur Berechnung der molaren Zusammensetzung²⁶⁰ des Glases 70.

Komponenten	Zusammensetzung [Gew.-%]	M [g/mol]	Zusammensetzung [mol-%]	M (Glas 70) [g/mol]
SiO ₂	70	60,08	72,4	62,17
Na ₂ O	7	61,98	7,0	
B ₂ O ₃	23	69,62	20,6	

- M(Glas 70) = 62,17 g/mol
- M((Na₂O)_{0,25}·(B₂O₃)_{0,75}) = 67,37 g/mol
- M(SiO₂) = 60,08 g/mol

Tab. 26 fasst die Ergebnisse der Kinetikuntersuchung des Glases 70 nach Kissinger²⁴⁴ zusammen. Aufgrund der Werteschwankung sollen die berechneten Werte ausschließlich als Größenordnung und nicht als absoluter Wert betrachtet werden. Mögliche Fehlerquellen, welche zu den erhöhten Werteschwankungen führen sind: Reaktionsüberlagerungen, uneinheitliche Temperaturverteilung in der Probe, unterschiedliche Transportprozesse (Wärme, Stoff) an der Oberfläche und im Volumen, unterschiedliche Verteilung der Partikel, Änderung der Domänengröße (Primär-, Sekundärphase) mit der Temperatur und Zeit, keine einheitlichen Domänengrößen innerhalb der Probe (Probeninhomogenität) sowie die Änderung der genannten Einflüsse während der Messung (nicht-isotherme Bedingungen).

Tab. 26: Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Untersuchung des endothermen Peaks des Glas 70 ($d_{\text{Partikel}} < 63 \mu\text{m}$).

Aufheizrate [K/min]	ΔH [J/g]	ΔH_{Glas70} [kJ/mol]	$\Delta H_{\text{Na2O-B2O3}}$ [kJ/mol]	ΔH_{SiO2} [kJ/mol]	Reaktionsordnung (n_R)	$\frac{E_a}{R}$ [1/K]	E_a [kJ/mol]
5	34	2,1	2,0	2,3	2,0	-55650	463
10	28	1,7	1,7	1,9	1,9	-55740	463
15	28	1,7	1,7	1,9	2,0	-53790	447
20	25	1,6	1,5	1,7	1,8	-60760	505
Mittelwert von 5 bis 20	29	1,8	1,7	1,9	1,9	-59010	491

Tab. 27: Zusammenfassung von Bildungs- und Umwandlungsenthalpien relevanter SiO₂-Kristallphasen^{265,273,274}.

Art	Phase	Temperatur [°C]	ΔH [kJ/mol]
Schmelze	β-Cristobalit	1728	7,7
Schmelze	α-Quarz	1610	8,53
Kristallisation	α-Cristobalit	1470 – 1705	-905
Kristallisation	β-Cristobalit		-907/-908
Kristallisation	α-Quarz	bis 573	-911
Kristallisation	β-Tridymit	870 – 1470	-907
Umwandlung	α-Quarz → β-Quarz	572	0,63
Umwandlung	β-Quarz → Tridymit	867	0,5
Umwandlung	α-Cristobalit → β-Cristobalit	242	1,3
Umwandlung	Tridymit → β-Cristobalit	1470	k. A.

Die Reaktionsordnung wurde zwischen 1,8 und 2 bestimmt. Unter der Annahme, dass die Keimbildungsrate gleich null ist, wird die Reaktionsordnung wie folgt interpretiert (Tab. 28):

Tab. 28: Bedeutung des Avrami-Koeffizienten (Reaktionsordnung - n_R) für heterogene Reaktionen. Grau hervorgehoben ist der für die Untersuchung relevante Avrami-Koeffizient^{275,276}.

	n_R durch Diffusion kontrollierter Prozess	n_R durch Grenzflächen kontrollierter Prozess
dreidimensional	1,5	3,0
zweidimensional	1,0	2,0
eindimensional	0,5	1,0

Die berechneten Werte $1,8 < n_R < 2,5$ liegen zwischen den Avrami-Koeffizienten von 1,5 und 2,0. Damit könnte es sich um einen 3D diffusionskontrollierten Prozess ($n_R = 1,5$) oder aber einen zweidimensionalen grenzflächenkontrollierten Prozess ($n_R = 2,0$) handeln. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Alkaliionen in Silicatgläsern wurde mit 67 – 96 kJ/mol für K⁺ und 63 - 105 kJ/mol für Na⁺ bestimmt (Tab. 29)²⁷⁶. Die Aktivierungsenergie für das viskose Schmelzen von Pyrexgläsern liegt bei 250 kJ/mol²⁷⁶. Für Glas 70 wurde eine Aktivierungsenergie im Bereich von 450 – 500 kJ/mol bestimmt (Tab. 29). Dieser Wert liegt näher an der Größenordnung des viskosen Schmelzens. Dies führt zu der Annahme, dass ein

grenzflächenkontrollierter, zweidimensionaler viskoser Schmelzprozess die Ursache für den endothermen Peak ist.

Tab. 29: Aktivierungsenergien relevanter Prozesse in Pyrex®- und Borosilicatgläsern²⁷⁶.

Bezeichnung	Entglasung		Diffusion		Viskoses Fließen		
	Pyrex	75 Gew.-% SiO ₂	Na ⁺ (Pyrex)	K ⁺ (Pyrex)	Pyrex	95 Gew.-% SiO ₂	75 Gew.-% SiO ₂
E _a [kJ/mol]	100	82	63-105	67-96	250	380	220

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Glas 70 während der Analyse spinodal entmischt. Demnach liegt eine Vielzahl an Phasengrenzen (Primärphasen und Sekundärphasengrenzen) vor. Folgende Prozesse sind denkbar:

- a) Fest zu Flüssigumwandlung der natriumboratreichen Phase
- b) Abdampfung des Borats²⁷⁷
- c) Lösung der Sekundärphasen in den Primärphasen
 - I. SiO₂ Sekundärphase löst sich in Na₂OB₂O₃ Primärphasen
 - II. Na₂OB₂O₃ Sekundärphase löst sich in SiO₂ Primärphasen
- d) Umwandlung von Cristobalit in Tridymit.

Ab 600 °C ist die Bildung von Cristobalit nachweisbar, welcher bei 867 °C eine Umwandlung in Tridymit ermöglicht. Der endotherme Peak ist bei beiden Gläsern nachweisbar. Tridymit tritt lediglich bei Glas 70 auf (vgl. XRD-Analysen, 4.1.2.2), demnach wird Fall d) ausgeschlossen.

Daraus wird geschlossen, dass lediglich die Fälle a) bis c) als Ursache für die endotherme Reaktion in Frage kommen. Der fest-flüssig-Übergang der boratreichen Phase ist von der Phasenzusammensetzung und damit von der Temperatur und deren Verteilung in der Probenkammer abhängig. Diese wird von der Partikeldichte beeinflusst. Bedingt durch die Einwaage gleicher Massen wurden unterschiedliche Anteile an Glas und Luft in der Probenkammer (je Partikelfraktion) erhalten. Mit zunehmendem Luftanteil und abnehmender Kontaktfläche zwischen den Partikel nimmt die Wärmeübertragung ab und der Temperaturgradient innerhalb der Kammer steigt. Die Schmelztemperatur von Natriumborat-Verbindungen liegt zwischen 625 - 816°C. Für Na₂O·2B₂O₃ wird der Schmelzpunkt bei 742°C, für Na₂O·3B₂O₃

bei 766 °C angegeben^{51,278}. Letztere liegen im Bereich der Peaktemperatur. Jedoch wurde kein exothermer Kristallisationspeak im Bereich von 540–550 °C beobachtet. Abb. 40 zeigt, dass innerhalb des relevanten Temperaturbereichs (Partikelgröße < 63 µm) ein Masseverlust von 0,03 Gew.-% auftritt. Dieser kann auf eine Boratabdampfung (Fall b) zurückgeführt werden. Für die Abdampfung gilt: Je größer die Oberfläche ist, desto mehr Borat kann abdampfen. Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob Fall a) und / oder Fall b) bei T = 740 °C auftreten.

Weiterhin wird beobachtet, dass bei kleinen Partikelgrößen ein exothermer Peak, welcher vermutlich auf die Kristallisation von Cristobalit zurückzuführen ist, auftritt. Dieser ist lediglich bei der Partikelfraktion < 63 µm als „Schulter“ (T = 875 °C) nachweisbar (s. Abb. 42) und kann nicht genauer quantifiziert werden. Es ist jedoch von einer Überlagerung der endothermen und exothermen Peaks auszugehen.

Dagegen zeigen die Untersuchungen im Pt-Tiegel (Abb. 45) einen eindeutigen exothermen Peak um die 830 °C.

Dieser liegt signifikant getrennt von dem endothermen Peak vor. Jean et al.²⁷⁶ haben die Bildung von Cristobalit zwischen 800 °C und 950 °C nachgewiesen. Der exotherme Peak ($P_{\max} = 830$ °C) liegt damit im Bereich der Cristobalit-Kristallisationstemperatur. Die XRD-Analysen bestätigen die Annahme, dass es sich hierbei um den Kristallisationspeak von Cristobalit handeln kann.

Jean et al.²⁷⁶ wiesen nach, dass die Cristobalitbildung in Borosilicatgläsern ein katalytisch aktivierter Prozess ist. Dieser heterogene, dreidimensionale, diffusionsgesteuerte Wachstumsprozess besitzt bei 800 °C eine Wachstumsgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ µm/min. Er wird durch O₂ aus der Luft und OH-Gruppen an der Oberfläche katalysiert.

Während der kleinere Pt-Tiegel zur Hälfte gefüllt war, wurde bei dem Korundtiegel das Glaspulver dicht gepackt, um eine möglichst große Menge an Glas einzufüllen.

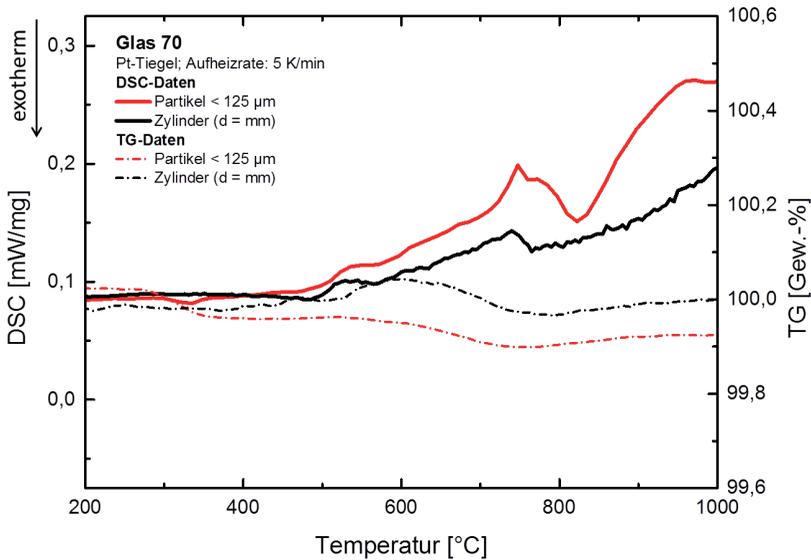


Abb. 45: DSC-Untersuchung an Glas 70 ($d_{\text{Partikel}} < 125 \mu\text{m}$) im Pt-Tiegel.

Aktuell wird vermutet, dass durch das geringere Verhältnis Luft/Glasmasse zu wenig O_2 im Korundtiegel vorhanden war, um die Cristobalitbildung zur katalysieren. Außerdem treten gegenläufige Effekte auf:

- Kleinere Partikelgrößen \rightarrow stärkere Boratabdampfung
- Verarmung von Borat an der Oberfläche, Erhöhung des SiO_2 -Anteils \rightarrow Förderung der Cristobalitbildung
- Verringerung des O_2 -Partialdrucks durch Boratabdampfung \rightarrow Verringerung der Cristobalitbildung

Letzterer Effekt scheint bei den Messungen im Korundtiegel zu überwiegen. Die XRD-Untersuchungen in Kombination mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen der im Gradientenofen getemperten Proben belegen, dass die Bildung von Cristobalit einsetzt. Die Kristallisation erfolgt ausgehend von der Phasengrenze (Oberfläche). Dies bestärkt die Abhängigkeit der Kristallisation vom Luftsauerstoff und deutet auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hin. Nachfolgend (Abb. 46) ist der Querschnitt eines Glas 70 Stabes nach einer Wärmebehandlung bei $T = 730 \text{ °C}$ nach $t = 7 \text{ d}$ dargestellt. Die Abb. 46 zeigt zwei Bereiche: einen „kristallinen Mantel“ und einen „glasigen

Kern“. Dies bestätigt eine von der Oberfläche ausgehende Reaktion. Mittels XRD wurde nachgewiesen, dass es sich hierbei um Cristobalit sowie Tridymit handelt. Diese Beobachtung bestärkt die Untersuchungsergebnisse von Jean et al., dass es sich hierbei um einen diffusionsgesteuerten Wachstumsprozess handelt, welcher durch Luftsauerstoff katalysiert wird.

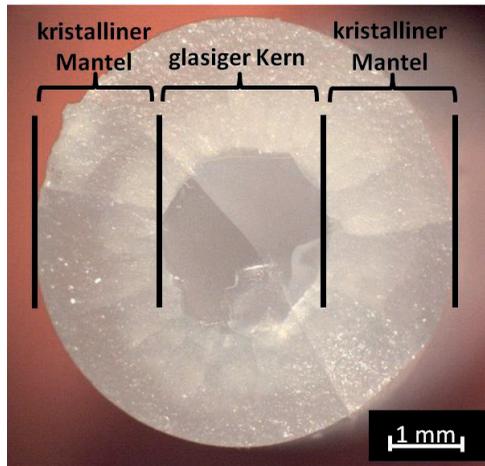


Abb. 46: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Stabes aus Glas 70 im Querschnitt nach $T = 730\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 7\text{ d}$.

4.1.3 Entmischung der Vorformen

Um das Entmischungsverhalten der Vorformen zu untersuchen, wurden diese zunächst extrahiert und mittels Tieftemperatur-Stickstoffsorptionsmessungen analysiert (Abb. 47). Die Auswertung zeigt, dass das Glas 60 Mikroporen besitzt, während im Glas 70 keine Poren nachweisbar sind. Dies korreliert mit der optischen Beobachtung. Glas 70 liegt als „klares“ Glas vor und besitzt laut der N_2 -Sorption keine „Vor“-Entmischung. Die Vorformen aus Glas 60 zeigen einheitlich eine Trübung, welche aus der Separation des Glases in die Primärphasen und der daraus resultierenden optischen Streuung des Lichts resultiert. Glas 60 Vorformen zeigen eine breite Porenverteilung. Diese ist sowohl abhängig von der Vorformgeometrie als auch der Abkühlungsgeschwindigkeit. So speichern Blöcke und Stäbe im Inneren die Energie länger als im Randbereich, wodurch größere Domänen im Inneren gebildet werden. Dadurch werden im Zentrum größere Poren als

im äußeren Bereich gebildet. Langsame Abkühlgeschwindigkeiten fördern sowohl den Abbau von Spannungen im Glas als auch die spinodale Entmischung. Um Glas 60 Vorformen ohne „Vor“entmischungen zu erhalten, könnten kleinere Abmaße bzw. schnellere Abkühlgeschwindigkeiten gewählt werden.

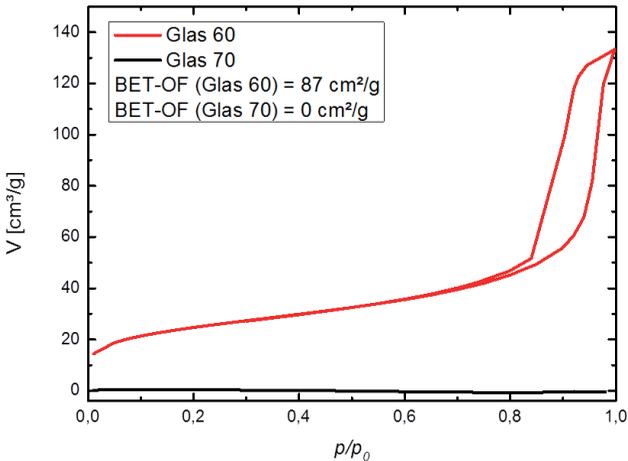


Abb. 47: N_2 -Sorptions-Isothermen der extrahierten Vorformen des Glases 60 (rot) und 70 (schwarz) dargestellt als Isotherme.

Nach einer Wärmebehandlung ($t = 8 \text{ h}$, $580 \text{ °C} < T < 690 \text{ °C}$) und anschließender Extraktion wurden die Gläser erneut betrachtet. Hierbei zeigte sich, dass die erhaltenen Porendurchmesser (d_{pore}) mit denen von Enke et al.²⁹ genannten Werten übereinstimmen. Mit der Temperatur nimmt der Porendurchmesser zu. Glas 60 zeigt bei gleicher Temperatur größere Poren als Glas 70 (Abb. 48).

Für Glas 60 werden Poren $\geq 40 \text{ nm}$ angestrebt. Hierbei konnte kein Einfluss der Vorentmischung auf die finale Porengröße ($\geq 40 \text{ nm}$) beobachtet werden. Die Untersuchungen bestätigen die Hypothese, dass die Entmischung das Fließ- und Kristallisationsverhalten beeinflusst. Prozessrelevante Temperaturen liegen für Glas 60 im Bereich von 410 °C bis 660 °C und für Glas 70 zwischen 510 °C und 750 °C . Im relevanten Temperaturbereich ist insbesondere bei Glas 70 darauf zu achten, dass die

Entmischung zu einer Verringerung der Viskosität führt (anomales Fließverhalten, $T < T_k$). Die Vorform liegt als nicht entmischtes Glas vor.

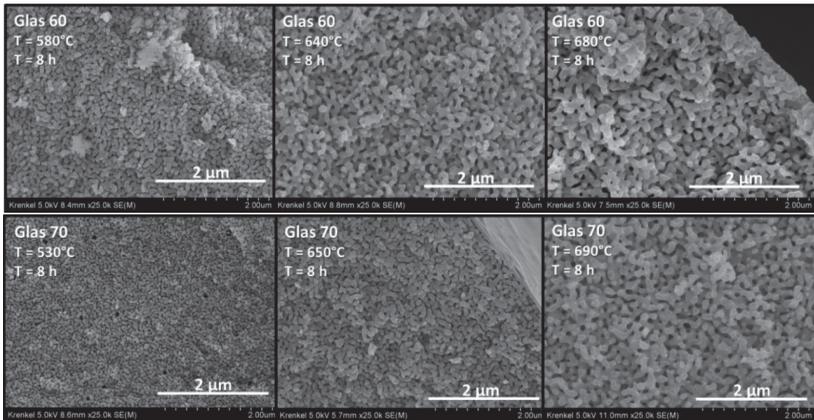


Abb. 48: REM Aufnahmen der Vorform der Gläser 60 (oben) und 70 (unten) nach der Extraktion in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung ($t = 8$ h, $530^\circ\text{C} < T < 690^\circ\text{C}$).

Die Vorform von Glas 60 ist entmischt und die kritische Temperatur T_k liegt außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Aufgrund der geringen Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizient und der „langen“ Fließeigenschaft ist eine Kombination beider Gläser denkbar. Ab 740°C muss berücksichtigt werden, dass ein zunehmender Materialverlust durch Verdampfen eintritt. Dieser ist vermutlich auf die Boratabdampfung zurückzuführen (endothermer Peak, Grenzflächen kontrollierter, viskoser Prozess) und nicht von der Entmischung abhängig. Ab Temperaturen von 600°C treten Kristallisationen auf. Während bei Glas 70 Tridymit und Cristobalit eindeutig nachweisbar sind, erfolgt bei Glas 60 ausschließlich die Bildung von Cristobalit. Die Unterschiede können auf die Entmischung und damit die veränderten Na zu Si Verhältnisse zurückgeführt werden. Die Bildung von Cristobalit tritt signifikant ab 800°C auf. Das wird so interpretiert, dass die Oberflächenkristallisation O_2 und OH katalysiert ist. Zur Vermeidung von Kristallisationen und Materialabdampfung, welche die Stabilität und Homogenität der Probe verringern könnten, sollten Temperaturen $< 800^\circ\text{C}$ sowie kurze Prozesszeiten realisiert werden.

4.2 Herstellung anisotroper Meso- und Makroporen

Innerhalb dieses Kapitels wird die Möglichkeit zur anisotropen Texturierung der Nanometerporen untersucht. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass eine Orientierung der natriumboratreichen Primärphase durch Zug- und Druckbelastung sowie unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes möglich ist. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob magnetische Kristallphasen wie z. B. Magnetit während der Entmischung im Magnetfeld orientiert werden können. Sind die säurelöslichen Kristalle größer als die Primärphasendomäne, ist die Erzeugung von zusätzlichen anisotropen Poren im Material denkbar. Zur Quantifizierung der Porenorientierung soll die Doppelbrechung nach der Belastung bestimmt und die REM-Aufnahmen der porösen, belasteten Proben analysiert werden. Zur Analyse der Aufnahmen soll ein Bildanalyseverfahren entwickelt werden.

4.2.1 Proben unter Zugbelastung

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden an Proben, welche unter Zugbelastungen verformt wurden, durchgeführt.

4.2.1.1 REM gestreckter Proben

Die folgenden Rasterelektronenaufnahmen zeigen „gestreckte“ Proben nach der Extraktion. Hierfür wurden die Halbzeuge aus Glas 60 mit einer Flächenkraft F_A von $2,6 \text{ N/mm}^2$ belastet und die Temperatur während der Wärmebehandlung zwischen 630 und 660 °C ($t = 6 \text{ h}$) variiert (s. Abb. 49). In Abb. 49 sind Probenquerschnitte senkrecht (rechts) und parallel (links) zur Zugrichtung dargestellt. Der Pfeil markiert die Zugrichtung, der Punkt steht für die Querschnittsfläche senkrecht zur Zugrichtung. Hierbei kann ab 640 °C eine eindeutige Orientierung der Poren parallel zur Zugrichtung beobachtet werden. Die REM-Aufnahme senkrecht dazu zeigt eine isotrope Porenverteilung. Mit zunehmender Temperatur steigen die Porengröße sowie der Anteil an orientierten Poren an. Temperaturen oberhalb von 660 °C führten zu einer geringen Viskosität ($\eta < 10^{7,61} \text{ dPas}$). Das Glas fließt so schnell, dass nach weniger als 6 h die maximale Probenverlängerung von $+17 \text{ cm}$ erreicht wird. Um die Probe während der gesamten Zeitspanne unter Zugbelastung zu setzen, wurden für das Glas 60 Temperaturen unterhalb von 660 °C verwendet.

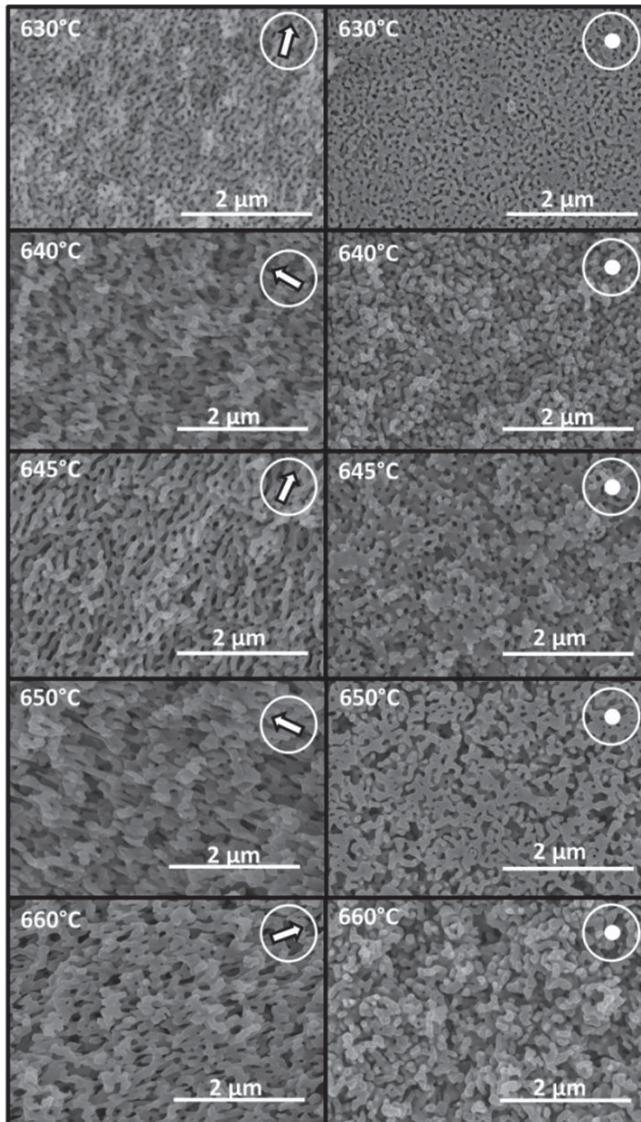


Abb. 49: REM Aufnahmen von Glas 60 parallel (\rightarrow) und senkrecht (\bullet) zur Krafrichtung gestreckter Proben (bei $F_A = 2,6 \text{ N/mm}^2 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$, $t = 6 \text{ h}$), Variation der Temperatur zwischen 630 - 660 °C.

Nachfolgende Versuche wurden bei 630 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur zeigt eine Probe, welche mit $F_A \leq 2,6 \text{ N/mm}^2$ belastet wird, keine erkennbare Orientierung. Die Dauer der Wärmebehandlung betrug ebenfalls 6 h. Die Flächenkraft wurde zwischen 2,2 und 5,5 N/mm² variiert. Aufgrund der geometrischen Schwankungen der Halbzeuge ist die Schwankungsbreite der Flächenkraft mit 0,2 N/mm² anzugeben.

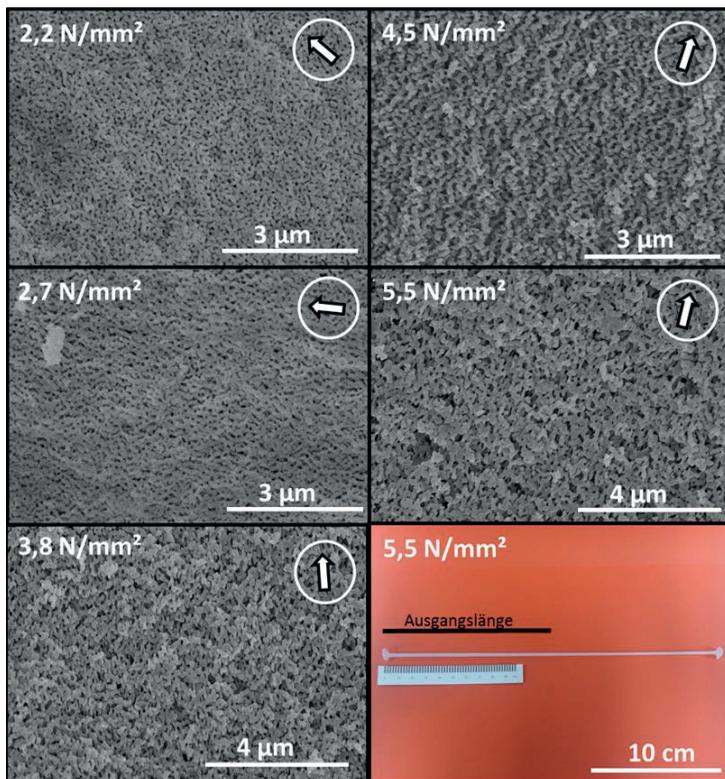


Abb. 50: REM-Aufnahme der gereckten Proben (Glas 60) parallel zur Kraftwirkung nach der Extraktion, Variation der Flächenkraft ($t = 6 \text{ h}$, $T = 630 \text{ °C}$) sowie fotografische Aufnahme der Glas 60 Probe welche mit $F_A = 5,5 \text{ N/mm}^2$ gereckt wurde.

Ab einer Flächenkraft von 3,8 N/mm² ist bei einer Wärmebehandlung von 630 °C für 6 h eine Porenorientierung erkennbar. Kräfte $\geq 5,5 \text{ N/mm}^2$ führen

zur Längenänderung, bei denen die maximale Gesamtlänge (+ 27 cm) vor dem Prozessende ($t < 6$ h) erreicht wird. Die nachfolgenden REM-Aufnahmen gereckter und anschließend extrahierter Glas 70 Proben zeigen die Abhängigkeit der Porenorientierung von der Temperatur (Abb. 51).

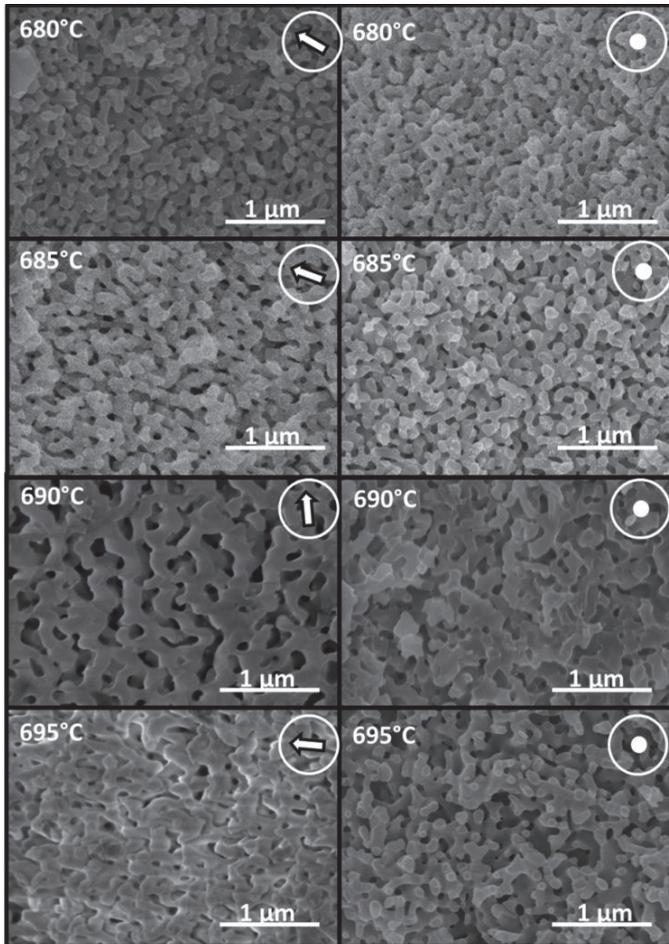


Abb. 51: REM-Aufnahmen gereckter, extrahierter Glas 70 Proben senkrecht (•) und parallel (→) zur Krafteinwirkung ($t = 6$ h, $F_A = 2,6$ N/mm², Variation Temperatur).

Wie auch im Falle des Glas 60 wurden die Proben mit $2,6 \text{ N/mm}^2$ ($\pm 0,2 \text{ N/mm}^2$) belastet und die Wärmebehandlung für 6 h durchgeführt. Ab $685 \text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Porenorientierung parallel zur Zugrichtung nachweisbar. Die Porengröße nimmt mit der Temperatur zu. Eine deutliche Zunahme des Orientierungsgrads mit der Temperatur ist nicht erkennbar.

Nachfolgend wurden die Zugbelastungen für Glas 70 bei $685 \text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h durchgeführt sowie die Flächenkraft von $2,2$ bis $7,4 \text{ N/mm}^2$ variiert (s. Abb. 52). Eine Flächenkraft von $2,2 \text{ N/mm}^2$ führt zu keiner Porenorientierung. Zwischen $2,6$ und $4,9 \text{ N/mm}^2$ ist eine Orientierung eindeutig nachweisbar. Ab $7,4 \text{ N/mm}^2$ ist keine eindeutige Orientierung erkennbar. Zudem wirken die Poren der Proben mit Flächenkräften $2,2$ und $7,4 \text{ N/mm}^2$ kleiner.

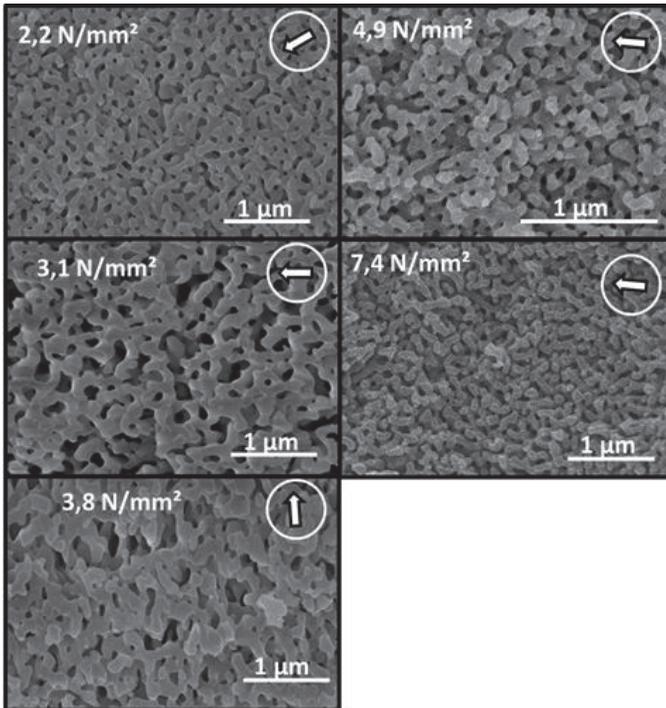


Abb. 52: Einfluss der Flächenkraft auf die Porenorientierung am Glas 70 ($t = 6 \text{ h}$, $F_A \approx \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$, $T = 685 \text{ }^\circ\text{C}$).

Nach der ersten subjektiven Bewertung wurden die REM-Aufnahmen mittels einer Bildanalyse quantifiziert.

4.2.1.2 Bildanalyse

In der Literatur wurden anisotrope Orientierungen an Tröpfchen-Entmischungen nachgewiesen¹³⁷. Hierzu wurden Ellipsen an die Tropfenkontur angelegt und die Längsachsen (x , y) bestimmt (Länge, Längenverhältnis zueinander, Lage). Für die REM-Bildanalyse in dieser Arbeit wurde das Modell auf die verzweigten spinodalen Kanäle übertragen und die Poren mittels Rechtecken bzw. Ellipsen angepasst (s. Abschnitt 3.2.2.1). Die Achsenlängen (x , y), der Konturumfang, die Konturfläche sowie die Lage der längeren y -Achse werden bestimmt. Aus den Daten wird ein Histogramm aus den Längenverhältnissen x/y gebildet. Anschließend werden alle Poren mit einem x/y -Verhältnis (Abb. 53) größer als 0,7 der Gruppe der Kreise zugeordnet.

Poren mit kleinerem oder gleichem Verhältnis werden der Gruppe der Ellipsen (Abb. 53 B, blau) zugeordnet. Das Histogramm (Abb. 53 B) ermöglicht eine grobe Abschätzung des Anteils an anisotropen geometrischen Formen (Ellipsen). Die Orientierung der Ellipsen wird in 10° -Winkelsegmenten (rechtsdrehend) beginnend bei 0° (entspricht Zugrichtung) zugeordnet. Hierbei muss erwähnt werden, dass ideale Kreise $x/y = 1$ keine Orientierung besitzen und dem Winkelbereich $0 - 10^\circ$ zugeordnet werden. Anschließend wird ein Histogramm (Abb. 53 C) aus den Winkellagen (y -Achse) gebildet.

Anhand dieses Histogramms kann entschieden werden, ob eine anisotrope Porenverteilung vorliegt. Existiert ein eindeutiges Peakmaximum wie im Beispiel bei 20° , so werden die Daten weiter behandelt. Hierbei werden ausschließlich Poren, die zur Gruppe der Ellipse gehören, berücksichtigt. Anschließend werden Ellipsen mit einer Fläche kleiner als 0,001 % der Gesamtfläche aller Ellipsen ausgeschlossen (Vermeidung von Artefakten). Um eine Aussage über die durchschnittliche Ellipsengröße zu treffen, wird ein Histogramm aus Ellipsenflächen gebildet (Abb. 53 D). Das Maximum entspricht der häufigsten Ellipsenfläche. Es folgt die Bildung der Summe der Ellipsenflächen innerhalb der Winkelsegmente (10° -Schritte) (Abb. 53 E). Anschließend wird das Peakmaximum der Ellipsenfläche zentriert dargestellt (Bildung des Ellipsenschwerpunkts). Es folgt die Anpassung der berechneten Daten mit einer Gaußfunktion (Abb. 53 F).

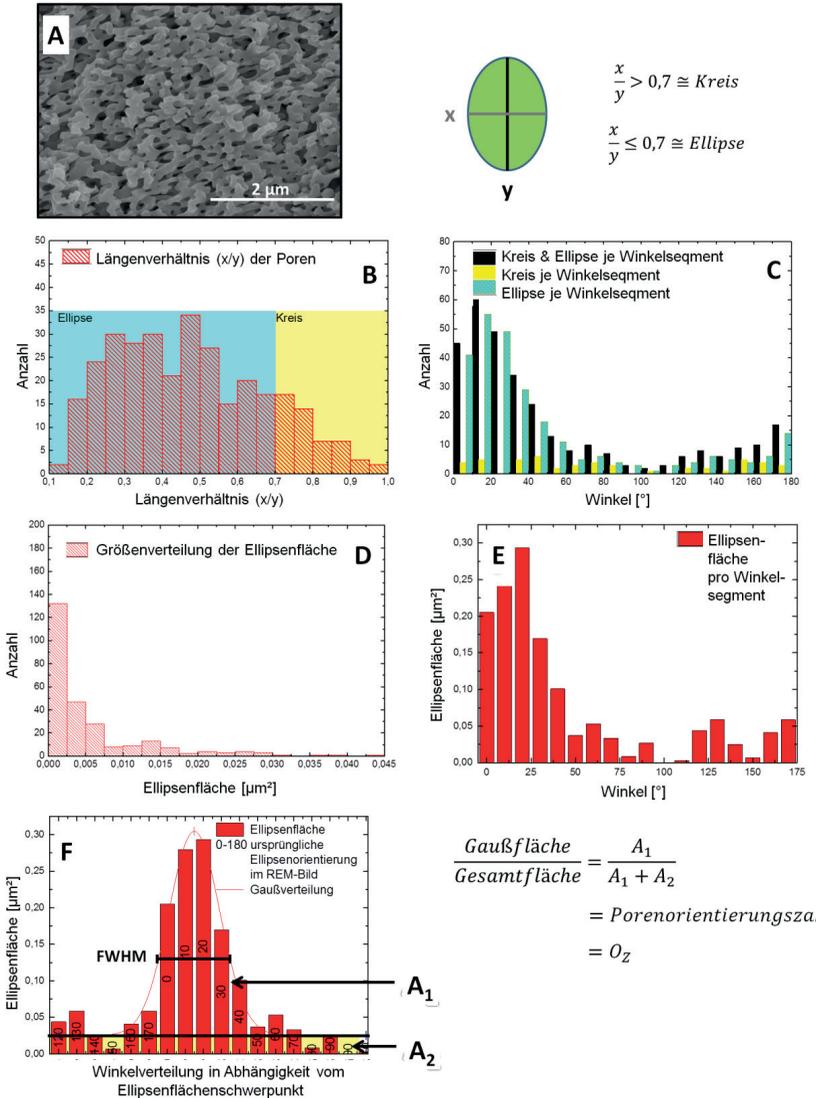


Abb. 53: Bildliche Darstellung der Quantifizierung der Porenorientierung (Auswertung der mittels Bildanalyse ermittelten Daten). Weitere Erläuterung im Text.

Die Gaußfunktion wird integriert und der Gesamtflächenanteil (Gaußfläche A_1 mit Untergrund A_2) und der Flächenanteil unterhalb der Gaußfläche (A_1) ohne Untergrund bestimmt. Aus dem Quotienten wird die Porenorientierungszahl (O_z) berechnet. Des Weiteren wird die Halbwertsbreite (FWHM) der Gaußfunktion bestimmt. Zur Beschreibung der Orientierung wird sowohl die Halbwertsbreite als auch die Porenorientierungszahl benötigt (s. Abb. 54).

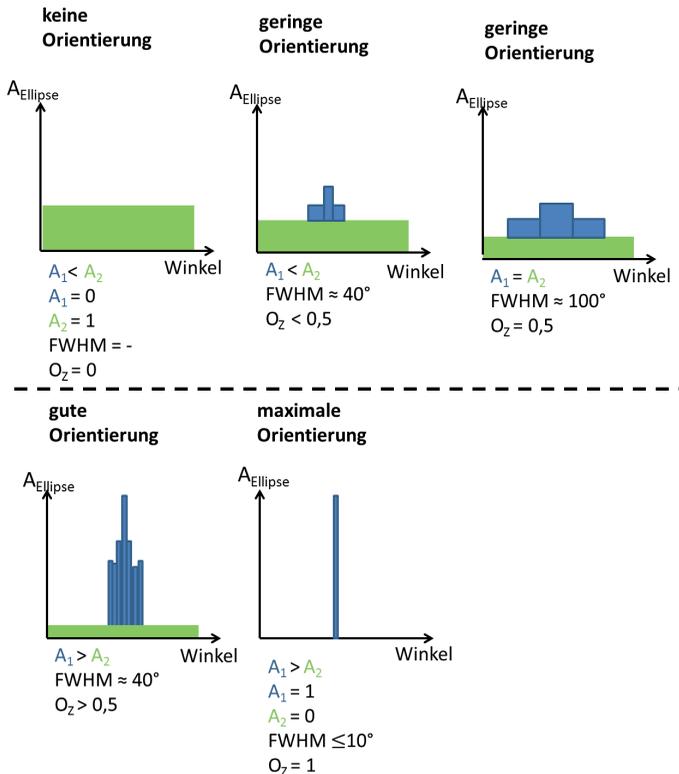


Abb. 54: Schematische Darstellung der Porenorientierung in Abhängigkeit von der Porenorientierungszahl O_z und FWHM.

Es gilt: Je größer O_z , desto größer ist die Fläche an Poren, welche orientiert vorliegen. Je kleiner die Halbwertsbreite (FWHM) ist, desto enger ist die „Winkelverteilung“ orientierter Poren und desto stärker ist die

Texturanisotropie ausgeprägt. Hierbei gilt: Je höher O_z und geringer FWHM, desto stärker ist die anisotrope Porenorientierung ausgeprägt

Zur Auswertung des Einflusses der Temperatur bzw. der Flächenkraft auf die Porenorientierung werden O_z und FWHM gegen die jeweilige Variable aufgetragen. Es wurden maximal drei Proben je Versuchsparameter hergestellt und zur Auswertung genutzt. Pro Probe wurden zwei bis drei REM-Aufnahmen gemacht, welche jeweils 1000 – 2000 Poren enthielten.

Nachfolgend sind die **Ergebnisse zur Untersuchung der Porenorientierung von Glas 60** in Abhängigkeit von Temperatur (links) und Flächenkraft (rechts) dargestellt.

Der auf 2D projizierte Porenanteil liegt bei ca. 10 % und bleibt während der Wärmebehandlung unter Zugbelastung konstant. Die mittleren Ellipsen- und Kreisflächen zeigen keine eindeutigen Tendenzen in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Flächenkraft. Die dokumentierten Unterschiede liegen im Bereich der Standardabweichung. O_z liegt im Falle der Variation der Temperatur im Durchschnitt bei 0,75 und bleibt trotz Temperaturerhöhung nahezu konstant. Die FWHM nimmt mit steigender Temperatur geringfügig ab. Dies deutet auf eine stärker anisotrope Porenorientierung hin. Betrachtet man den Fall der Flächenkraftvariation, so nehmen O_z und FWHM mit steigender Flächenkraft ab. Demnach nimmt der Flächenanteil an orientierten Poren ab, jedoch zeigen die Poren, welche durch größere Flächenkraft entstehen, eine stärkere anisotrope Orientierung (engere Winkelverteilung).

Durch die Erhöhung der **Temperatur** wird die Viskosität verringert und damit das Fließvermögen des Glases erhöht. Basierend auf den Rotationsviskosimetrie-Untersuchungen wird die Viskosität während der Versuche von $10^{8,2}$ dPas ($T = 640$ °C) auf $10^{7,6}$ dPas^O ($T = 660$ °C) herabgesetzt. Die Viskosität von $10^{8,2}$ dPas liegt nahe an der Zieh-Viskosität^P. Die Proben, welche bei höherer Temperatur beansprucht werden, zeigen eine größere Längenänderung. Die Poren werden stärker verformt, wodurch eine stärkere anisotrope Orientierung ermöglicht wird. Aufgrund der

O Bei der Viskosität von 107,6 dPas (Erweichungstemperatur) zeigt ein Glasfaden mit einem Durchmesser zwischen 0,55 und 0,77 mm unter dessen Eigengewicht eine Längenänderung von 1 mm/min.

P Bei der Zieh-Viskosität ($\eta = 108$ dPas) neigt ein Glasfaden ($\varnothing = 0,3$ mm) bei einer Belastung von 1 g/mm² zu einer Längenänderung von 1 mm/min.

spinodalen Entmischung zeigt das Glas mit einem Durchmesser von 2 mm eine geringere Längenänderung als erwartet.

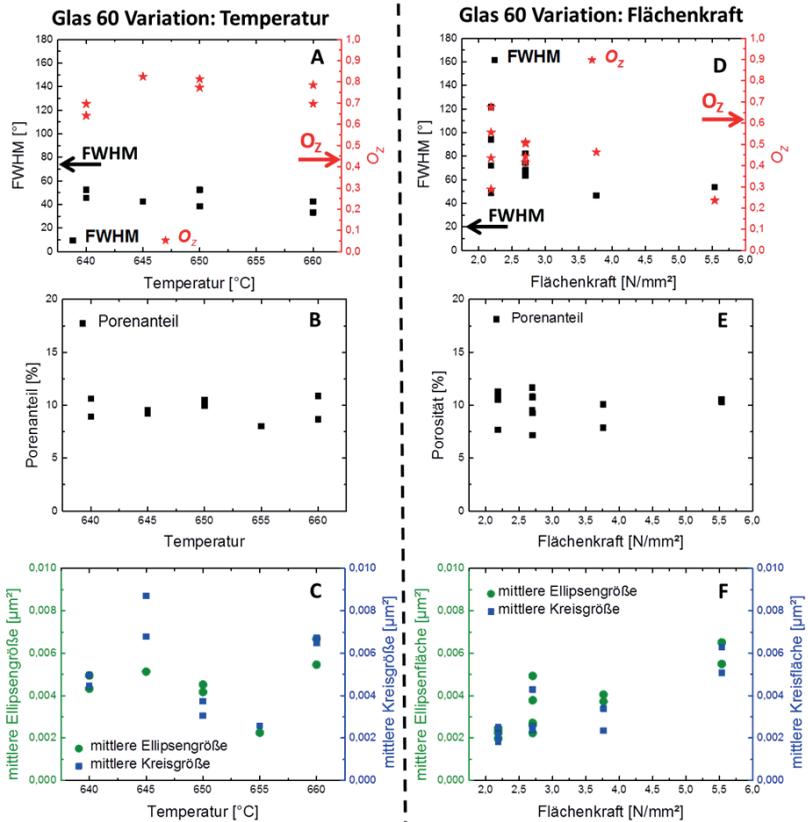


Abb. 55: Bildanalyse (FWHM und O_z (A, D), Porenanzahl (B, E), mittlere Kreis- und Ellipsengröße (C, F)) zur Bestimmung der anisotropen Orientierung des Glases 60 in Abhängigkeit von Temperatur ($F_A = 2,6$ N (A, B, C)) und Flächenkraft ($T = 630$ °C (D, E, F)).

Eine mögliche Ursache liegt in der mit steigender Temperatur verbundenen Ausprägung größerer Domänenbereiche. So nimmt theoretisch die Porengröße von 90 nm ($T = 640$ °C) auf 120 nm ($T = 660$ °C) zu. Es wird vermutet, dass die Ausbildung größerer Domänen eine Ursache für die geringere Längenänderung ist. Der Porenanteil bleibt sowohl bei der

höheren Temperaturen als auch bei höheren Flächenkräften nahezu konstant. Alle Proben weisen die gleiche Glaszusammensetzung auf und wurden unter identischen Bedingungen extrahiert. Demnach sollte der Anteil des Gesamtporenvolumens identisch sein. Abweichende Porenanteile resultieren aus Löslichkeitsunterschieden der silicat- und natriumboratreichen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Differenzen können mit dieser Methode nicht erfasst werden. Der gemessene Porenanteil von 10 % ist relativ gering. Die Ursache liegt in der Auswertung der REM-Bilder. Zum einen werden Randporen (nicht geschlossene Elemente) sowie sehr kleine Poren nicht berücksichtigt. Zum anderen ist die REM-Aufnahme eine 2D-Darstellung eines 3D-Porennetzwerkes. Hierbei kommt es zu Überlagerung von Poren und Porenwänden. Dies verringert den Anteil der identifizierten Poren im Bildausschnitt.

Die Erhöhung der Flächenkraft bei gleichbleibender Temperatur ($\eta = 10^8$ dPas) fördert die Ausrichtung der Poren. Während eine höhere Viskosität eine Verformung durch eine „Porenumlagerung“ (s. Abb. 56) ermöglicht (Ellipse senkrecht zu Zugrichtung \rightarrow Kreis \rightarrow Ellipse in Zugrichtung), ist der Einfluss der Flächenkraft auf die Porenumlagerung weniger ausgeprägt.

Hierbei werden im vorliegenden Viskositätsbereich sowohl Ellipsen, welche in Zugrichtung ($\pm 45^\circ$) orientiert sind als auch Kreise in Ellipsen parallel zur Zugrichtung verformt. Senkrecht dazu orientierte Ellipsen werden bis zum Status des Kreises verformt und tragen nicht zur anisotropen Porentextur bei. Im Bild sind mehr ellipsenförmige als kreisförmige Entmischungsbereiche vorhanden. Dadurch führt die Umwandlung von Ellipsen in Kreise zu einer Verringerung der Ellipsenanteile unter Minimierung der Winkelbreite. Die Anisotropie der Porenorientierung nimmt mit der Flächenkraft zu. Eine Abhängigkeit der Porengröße von der Zugbelastung kann nicht festgestellt werden.

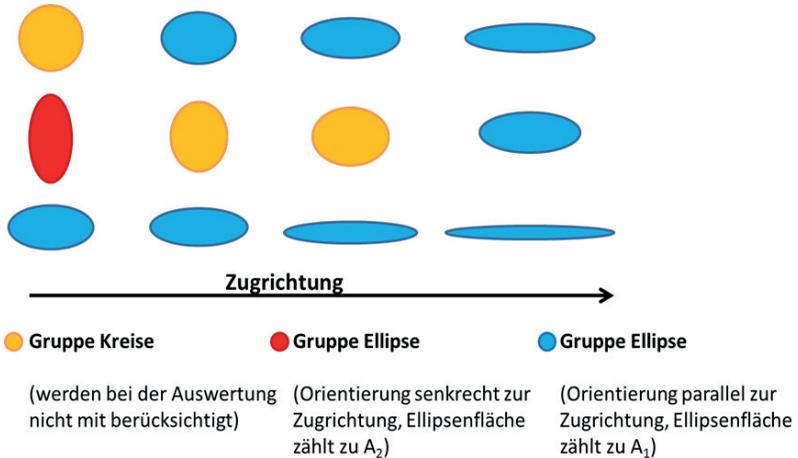


Abb. 56: Schematische Darstellung der Verformung der Poren während der Zugbelastung (Kreise (gelb), Ellipse mit Orientierung senkrecht zur Zugrichtung (rot), Ellipse mit Orientierung parallel zur Zugrichtung (blau)).

Abb. 57 fasst die Ergebnisse der Bildanalyse der Nanometerporen unter Zugbelastung des Glases 70 zusammen.

Der mittlere 2D-Porenanteil ($12,5\% \pm 2,5\%$) liegt im Bereich von Glas 60. Der Anteil bleibt mit steigender Temperatur nahezu konstant. Mit steigender Flächenkraft sinkt der Anteil von 16 % auf 10 % ab. Die durchschnittliche Ellipsengröße bleibt mit steigender Temperatur und Flächenkraft nahezu konstant. Die Porenorientierungszahl nimmt mit steigender Temperatur zu, gleichzeitig sinkt die Halbwertsbreite. Bei der vorliegenden Wärmebehandlung wird ab einer Flächenkraft von $> 4,8 \text{ N/mm}^2$ eine signifikante Erhöhung der O_2 von ca. 0,3 auf maximal 0,7 erreicht. Unterhalb von 5 N/mm^2 ist O_2 nahezu konstant. Die Halbwertsbreite nimmt zunächst leicht ab (bis 4 N/mm^2), anschließend steigt diese von 20° auf 80° an. Im Vergleich zu Glas 60 ist die Orientierungszahl des Glases 70 kleiner.

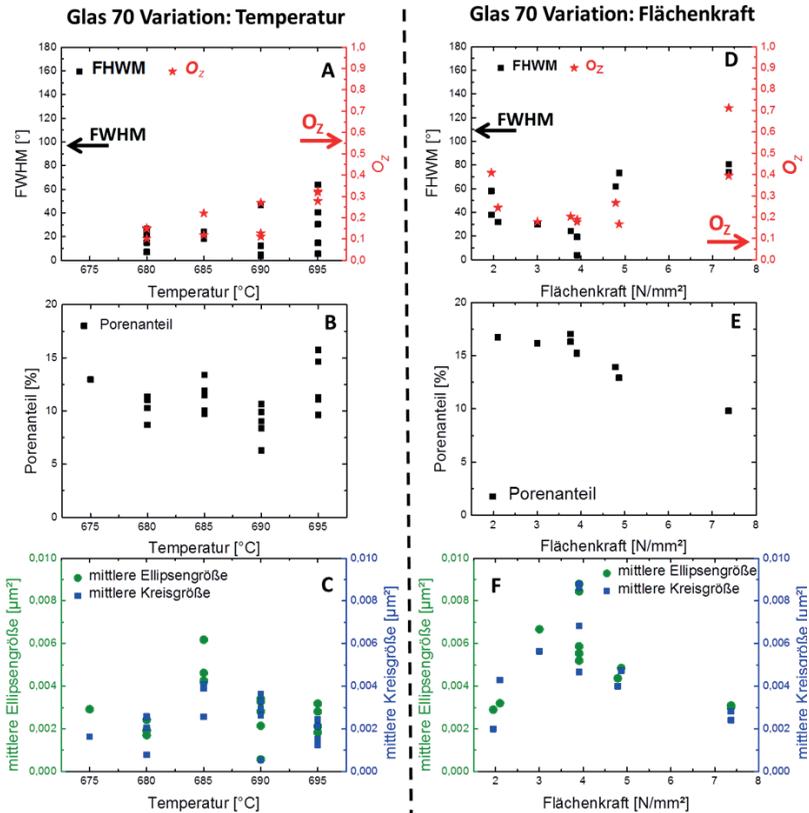


Abb. 57: Ergebnisse der Bildanalyse (A, D: FWHM, O₂; B, E: Porenanzahl, C, F: mittlere Kreis- und Ellipsengröße) zur Bestimmung der anisotropen Orientierung des Glases 70 in Abhängigkeit von Temperatur (A, B, C, F, $F_A = 2,6 \text{ N}$) und Flächenkraft (D, E, F, $T = 685 \text{ °C}$).

Wie auch im Falle des Glases 60 liegt der bestimmte Porenanteil niedriger als der tatsächliche (Begründung s. Glas 60). Nach Enke⁶⁶ sollte der Anteil nach saurer und basischer Extraktion um die 50 % liegen. Bei gleicher Wärmebehandlungstemperatur besitzt Glas 70 kleinere Poren als Glas 60. Im vorliegenden Beispiel wurden die Zugversuche „Variation der Flächenkraft“ für Glas 60 bei 640 °C und für Glas 70 bei 680 °C durchgeführt. Abb. 4 wird so interpretiert, dass sich Porengrößen um 115 nm für das

Glas 60 und 150 nm für das Glas 70 ausbilden. Die kleinere Porengröße des Glases 60 führt zu einer größeren Anzahl an Poren (bei gleicher Vergrößerung) pro Bild. Die Anzahl an Poren und Porenwänden ist größer und damit steigt die Wahrscheinlichkeit der Überlagerung von Poren aus verschiedenen Bildebenen an. Dadurch sinkt der gemessene Porenanteil.

O_Z nimmt mit steigender Temperatur bei gleichzeitiger Verringerung der Halbwertsbreite zu. Demnach werden mehr Ellipsen entlang der Zugrichtung durch höhere Temperaturen orientiert. Die Ursache liegt in der Verringerung der Viskosität von $10^{8,8}$ dPas^[Q] ($T = 680$ °C) auf $10^{8,4}$ dPas ($T = 695$ °C) und der Erhöhung der Fließfähigkeit der Primärphasen. Anders als bei Glas 60 wurden die Versuche bei Glas 70 bei Viskositäten über $\eta = 10^8$ dPas durchgeführt. Es wurden jedoch ähnliche Temperaturen ≥ 700 °C eingestellt. Sie führen zu Längenänderung über 17 cm (apparaturbedingte maximalmögliche Längenänderung). Im Vergleich zu Glas 60 liegt das Halbzeug nicht „vor“entmischt vor. Die Bildung der Primärphasen erfolgt während des Prozesses. Es wird vermutet, dass die Veränderung des Fließverhalten von der Geometrie und Vernetzung der Primärphasendomäne bestimmt wird. Eine Wärmebehandlung bei 685 °C zwischen 2,2 und 5 N/mm² führt zu einer Verringerung der Halbwertsbreite. O_Z bleibt konstant bei 0,3. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil an Ellipsen gleich bleibt, aber die Winkelverteilung enger wird. Die Ellipsen mit Orientierung im Bereich der Zugrichtung und auch Kreise werden anisotrop orientiert. Eine Flächenkraft von 7,4 N/mm² führt zur einer Erhöhung von O_Z auf bis zu 0,7 während die FWHM von 20° auf 80° steigt. Hierbei kommt es zur Umformung von Kreisen und Ellipsen (Abb. 56 gelb und rot) in Zugrichtung. Dadurch steigt der Anteil an Ellipsenfläche. Während des Versuchs wird die maximale Längenänderung vor Prozessende erreicht. Mit dem Erreichen der maximalen Längenänderung steht die Probe nicht mehr unter Zugbelastung. Dies führt wahrscheinlich zur teilweisen Relaxation der anisotropen Struktur und führt unter anderem zu einer Erhöhung des FWHM.

Der Vergleich beider Gläser zeigt, dass Glas 60 stärker orientierbar ist ($O_Z = 0,8$, FWHM ca. 40°). Die Ursache ist auf die „Vor“entmischung des Glases zurückzuführen. Die Verwendung von „vor“entmischten Halbzeugnissen zur anisotropen Porenorientierung ist zu bevorzugen. Bei den

Q Werte berechnet aus VFT-Gleichung der Rotationsviskosimetrie

vorliegenden Beispielen ist der Temperatureinfluss auf die Nanometer-Porenorientierung deutlicher ausgeprägt als der Einfluss der Flächenkraft. Allgemein gilt: Je größer die Temperatur (T im Entmischungsbereich) und die Flächenkraft, desto stärker ist die anisotrope Orientierung der Poren. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass eine zu große Flächenkraft ($9,8 \text{ N/mm}^2$) zum Glasbruch führen kann. Während des Versuches erfolgt eine Verjüngung der Bündel. Die Halbzeuggeometrie muss auf die gewünschte Endgeometrie angepasst werden. Des Weiteren sollte eine ausreichende Wärmebehandlungsdauer zur Einstellung der Porengröße eingehalten werden (hier 6 h). Um eine geometrische Relaxation der Entmischungstextur zu vermeiden, darf die apparaturbedingte maximale Längenänderung nicht erreicht werden. Weiterhin ist die Abhängigkeit der finalen Porengröße von der Temperatur zu berücksichtigen.

Die Ergebnisse der Bildauswertung stehen in guter Übereinstimmung mit den subjektiv gewonnen Eindrücken der REM-Aufnahmen. Die Methode ist zum Erkennen von Tendenzen, jedoch nicht für die Gewinnung von Absolutwerten geeignet. Die Ergebnisse sind stark von der Qualität der REM-Bilder abhängig. Bei der Aufnahme der REM-Bilder ist darauf zu achten, dass möglichst ähnliche Vergrößerungen verwendet werden (bei gleicher Temperatur), bzw. ähnliche Domänenanteile im Bild vorhanden sind (bei unterschiedlichen Temperaturen). Gerade Bruchkanten sind zu bevorzugen. Helligkeit und Kontrast sollten möglichst gleich sein. Eine wesentliche Fehlerquelle entsteht durch die Überlagerung der Porenwände, die in der zweidimensionalen Projektion zu viel zu geringen, gemessenen Porenanteil führt.

4.2.1.3 Polarisator-Untersuchungen

Eine Alternative zur Erfassung anisotroper Domänentextur bietet die Bestimmung der Formdoppelbrechung. Dazu wird die Doppelbrechung der Probe nach der Zugbelastung und nach der Wärmebehandlung gemessen. Um die Wärmebehandlungstemperatur zu bestimmen, wurde die theoretische Zusammensetzung der entmischten Primärphasen aus dem ternären Phasendiagramm ermittelt und die vier „Primärphasen-Gläser“ geschmolzen (Tab. 4).

Die chemische Analyse (Tab. 4) der Natriumborat-reichen Primärphase des Glases 60 zeigt um 1 Gew.-% höheren Na_2O - und B_2O_3 -Gehalt. Die Analyse

des Modellglases stimmt in guter Näherung mit den theoretischen Werten überein. Der T_g der erschmolzenen Gläser wurde dilatometrisch bestimmt. Nachfolgend sind die theoretischen und gemessenen Transformations-temperaturen der Gläser angegeben (Tab. 30).

Tab. 30: T_g der „Primärphasen“-Gläser berechnet nach Sci-Glas und gemessen mittels Dilatometrie.

Methode	Na ₂ OxB ₂ O ₃ - Primärphase (Glas 60)	SiO ₂ - Primärphase (Glas 60)	Na ₂ OxB ₂ O ₃ - Primärphase (Glas 70)	SiO ₂ - Primärphase (Glas 70)
Sci-Glas T_g [°C]	469	561	489	565
Dilatometer T_g [°C]	421	-	458	-

Die T_g der theoretischen und gemessenen Natriumboratreichen Primärphasen liegen ca. 50 K (Glas 60) bzw. 30 K (Glas 70) auseinander. Zur Relaxation der natriumboratreiche Phase wird eine Wärmebehandlung des Glases 60 bei $T_{g(\text{Dilatometrie})} + 60$ K und im Falle des Glas 70 bei $T_{g(\text{Dilatometrie})} + 50$ K durchgeführt. In Abb. 58 sind die gemessenen Doppelbrechungen vor (schwarz) und nach (rot) der Wärmebehandlung sowie deren Differenz (blau) dargestellt.

Im Falle des Glases 60 wurde nur eine Probe je Parametersatz vermessen, weshalb im Diagramm keine Fehlerbalken eingezeichnet sind. Die Messpunkte des Glases 70 entsprechen dem gemittelten Werten von drei Proben je Parametersatz. Die Änderung der Doppelbrechung nach der Wärmebehandlung liegt im Bereich der Fehlerbalken. Daher ist keine eindeutige Aussage über den Anteil der Formdoppelbrechung der Natriumborat-reichen Primärphase möglich. Die Doppelbrechung ist direkt vom Massefluss und damit von der Viskosität abhängig¹³³. Eine Ausnahme bildet hier der Messpunkt bei $T_{\text{Glas 70}} = 695$ °C. Dieser ist auf das Erreichen der maximalen Längenänderung während des Zugversuchs zurückzuführen. Ein Einfluss der Flächenkraft bei konstanter Temperatur kann nicht nachgewiesen werden. Die Streuung der Werte resultiert aus verschiedenen Fehlerquellen. Die Bestimmung des Gangunterschieds erfolgt durch Bestimmung des „schwarzen“ Kreuzmittelpunkts. Hierbei erfolgt ein kontinuierlicher Farbverlauf von grau zu schwarz zu grau.

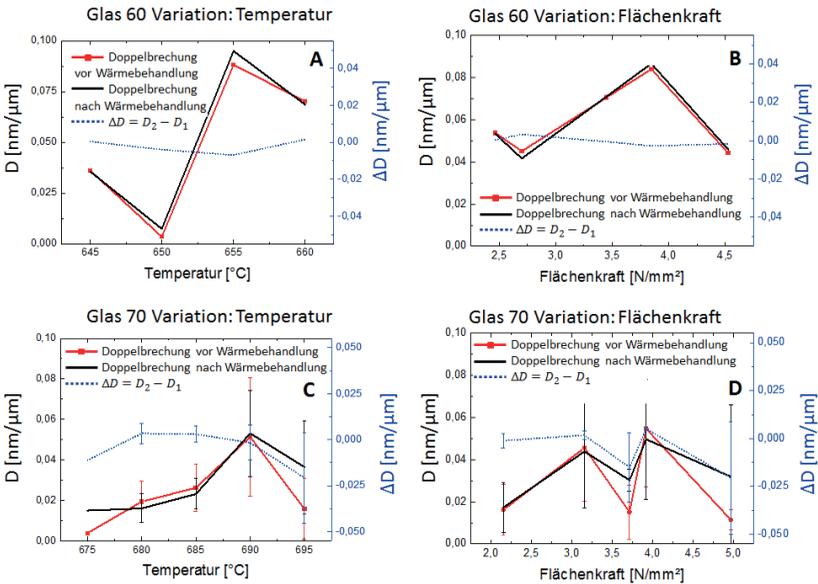


Abb. 58: Doppelbrechung vor (rot) und nach (schwarz) der Wärmebehandlung zur Bestimmung der Formdoppelbrechung der Gläser 60 (A, B) und 70 (C, D) in Abhängigkeit von der Temperatur (A, C) und der Flächenkraft (B, D). Die Verbindungslinien dienen nur der besseren Übersicht.

Dies erschwert die exakte Bestimmung des Mittelpunkts. Weiterhin weisen die Proben eine Dickschwankung bis zu $\pm 10\%$ auf. Zur Berechnung der Doppelbrechung wurde der Mittelwert genutzt. Trotz der großen Messunsicherheit ist auffällig, dass die Doppelbrechung vor und nach der Wärmebehandlung einen positiven Wert aufweist und nur wenig voneinander abweicht. Der positive Anteil der Doppelbrechung entspricht der Formdoppelbrechung, hervorgerufen durch anisotrope Domänentextur. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Eine zu geringe Temperatur könnte zur Wärmebehandlung gewählt worden sein (keine Relaxation der Natriumborat-reichen Phase) oder der Beitrag der SiO_2 -reichen Phase an der Doppelbrechung ist deutlich größer als die der natriumboratreichen Phase.

Der Gangunterschied ist linear von der Brechzahl abhängig. Die Brechzahl von reinem B_2O_3 -Glas liegt bei ca. $n_D = 1,458$ ⁵⁰. SiO_2 -Glas mit

ausschließlich Brückensauerstoffen besitzt eine geringe Polarisierbarkeit und Brechzahl von $n_D = 1,459$ ⁵⁰. Die Brechzahl^R nimmt mit steigendem Alkaligehalt zu. In Tab. 31 werden die mit Sci-Glas berechneten Brechzahlen der Primärphasen angegeben.

Tab. 31: Theoretische Berechnung der Brech- und Abbezahl der Primärphase der Gläser 60 und 70 unter Verwendung des Programms Sci-Glass

	Brechzahl n_D	Abbezahl
Na ₂ O·xB ₂ O ₃ -Primärphase Glas 60	1,474	64
Na ₂ O·xB ₂ O ₃ -Primärphase Glas 70	1,472	64,14
SiO ₂ -Primärphase Glas 60	1,493	60,23
SiO ₂ -Primärphase Glas 70	1,494	60,67

Aufgrund des Na⁺-Gehalts in den Primärphasen ist die Polarisierbarkeit (Bildung von NBO), die Dichte und die Brechzahl größer als bei den „reinen“ SiO₂- bzw. B₂O₃-Gläsern. Die SiO₂-reiche Primärphase besitzt eine um ca. 0,02 höhere Brechzahl als die Natriumborat-reiche Primärphase. Die SiO₂-reiche Primärphase besitzt einen größeren Gangunterschied und damit eine größere Doppelbrechung. Da sowohl die SiO₂- als auch Natriumborat-reiche Primärphase anisotrop verteilt sind, tragen beide zur Form- als auch Verteilungsdoppelbrechung bei. Aufgrund der höheren Brechzahl ist der Betrag der SiO₂-Phase größer als der Anteil der Natriumborat-reichen Phase an der Doppelbrechung. Durch die Wärmebehandlung ist zu erwarten, dass der Anteil der Formdoppelbrechung der Natriumborat-reichen Primärphase abgebaut wird. Der Anteil der SiO₂-Primärphase bleibt jedoch erhalten. Dies erklärt das Auftreten der positiven Doppelbrechung auch nach der Wärmebehandlung. Dennoch ist der Abbau der positiven Doppelbrechung zu gering. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass die starre SiO₂-Primärphase die Relaxation der B₂O₃-Primärphase behindert. Dies lässt sich vermeiden, wenn die Wärmebehandlung bei 50 °C über T_g der SiO₂-Primärphase durchgeführt wird. Bei dieser Temperatur kann der Abbau der Verteilungsdoppelbrechung der Natriumborat-reichen Primärphase nicht ausgeschlossen werden. Dadurch ist die Unterscheidung zwischen Formdoppelbrechung (Natriumborareiche bzw. SiO₂-Primärphase) und Verteilungsdoppelbrechung (Natriumboratreiche Primärphase) nicht eindeutig.

^R Brechzahl ist vom Molvolumen, Dichte und Polarisierbarkeit abhängig.

4.2.2 Proben unter Druckbelastung und im elektrischen Feld.

Die Versuche zur Orientierung der Nanometerporen unter Druckbelastung, durch Einsatz eines elektrischen Feldes sowie durch Züchtung von anisotrop orientierten, säurelöslichen magnetischen Kristallphasen waren nicht erfolgreich (s. Anhang B). Die Experimente, Ergebnisse und Interpretationen können dem Anhang A – C entnommen werden. An dieser Stelle sollen nur die wesentlichen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt werden.

Die gerätebedingte maximale Flächenkraft von $0,034 \text{ N/mm}^2$ war nicht ausreichend, um die Primärphasenorientierung senkrecht zur Druckbelastung zu realisieren.

Eine Wärmebehandlung der Gläser im elektrischen Feld fördert Diffusion des Natriums und resultiert in einer Änderung der lokalen Zusammensetzung des Glases. Im Bereich der Kathode treten bis zu einer Schichttiefe von ca. $20 \mu\text{m}$ nichtentmischte Bereiche auf. Hierbei liegt die lokale Zusammensetzung außerhalb des Entmischungsbereichs. Um die Primärphasen zu orientieren müssen die Na^+ -Diffusion unterdrückt und die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen den Primärphasen erhöht werden. Durch Anreicherung des Glases mit Elementen wie z. B. Au, Cu, Fe, welche überwiegend in eine Primärphase einlagert werden, sollten die Leitfähigkeit einer Phase erhöht werden. Zudem könnte Natrium mit z. B. Kalium ersetzt werden, um separate Diffusion der Alkaliionen zu verringern.

Durch Verwendung des Glases 60, welches mit 5 Gew.-% Fe_2O_3 (vgl. Anhang C) angereichert ist, sind Magnetit und Hämatit im Glas erhältlich. Eisenoxid lagert sich überwiegend in der natriumboratreichen Phase ein und ist nach der Extraktion fast vollständig entfernbar. Die Viskositätseigenschaften verändern sich im Vergleich zum Glas 60 nur geringfügig. Eine Wärmebehandlung bei ca. $580 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung von Magnetit. Durch eine Aufheizung der Probe auf $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ und Abkühlung auf $575 \text{ }^\circ\text{C}$ im Magnetfeld zeigten die VSM-Analysen einen Magnetisierungs-Unterschied bezogen auf die Probenorientierung senkrecht und parallel zum Magnetfeld. Temperaturen $> 575 \text{ }^\circ\text{C}$ führen zu einem signifikanten Anstieg des Fe^{3+} und Hämatitgehalts sowie dessen Kristallgrößen. So wurden nach der Extraktion längliche Hohlräume, welche statistisch isotrop im Material verteilt sind, beobachtet. Diese sind auf die herausgelösten Hämatitkristalle zurückzuführen. Die Größe der Magnetitkristalle liegt vermutlich unter

128 nm. Sie werden von den Primärphasen umschlossen. Die REM-Aufnahmen zeigen vereinzelt sphärische Hohlräume, welche evt. aus aufgelösten Magnetitkristallen (aus dem Primärphasenrandbereich) resultieren.

Die aufgestellte Hypothese, dass eine Orientierung der Nanometerporen möglich ist, konnte nur für die Versuche unter Zugbelastung eindeutig nachgewiesen werden. Eine Zugkraft von $F_A > 4 \text{ N/mm}^2$ und Temperaturen von 640 °C (Glas 60) bzw. 685 °C (Glas 70) führen zu einer signifikanten Orientierung, welche mit dem Bildanalysetool nachgewiesen werden konnte. Der Nachweis der Orientierung der Primärphasen unter Bestimmung der Doppelbrechung war nicht möglich, da die Verteilungsdoppelbrechung nicht eindeutig von der Formdoppelbrechung unterschieden werden konnte.

4.3 Herstellung und Charakterisierung von Multikapillaren

Es wird die Annahme gemacht, dass nanoporöse Multikapillaren durch Kombination des CPG-Herstellungsprozesses mit dem Draw-Down-Prozess in einer großen Variationbreite von geometrischen Formen erzeugbar sind. Basierend auf den Grundlagenuntersuchungen wird die These aufgestellt, dass unter Verwendung des Glases 70 die Einstellung der Nanometerporen vom Formgebungsprozess unabhängig ist. Der Einfluss des Ziehprozesses auf die Querschnittsgeometrie, die Entmischung und die geometrische Vielfältigkeit wird analysiert. Die Eignung der porösen Monolithe als Durchflussreaktor für sensorische oder katalytische Anwendungen soll getestet werden. Hierzu werden ausgewählte Materialeigenschaften bestimmt sowie relevante Oberflächenbehandlungen und -funktionalisierungen realisiert und deren Eignung überprüft.

4.3.1 Einflusses des Ziehprozesses auf die Bündelgeometrie sowie Entmischung

Querschnittsgeometrie des Bündels

Während des Ziehprozesses erfolgt die Verkleinerung des geometrischen Bündelquerschnitts. Hierbei kann es zu Verformungen (Ellipsenbildung, Kollabieren von Hohlräumen) sowie geometrischen Veränderungen (z. B. Verschiebung der Rohre und / oder Stäbe) kommen. Anschließend wird die Elliptizität der Stäbe in den Bündeln I_n und I_i des Glases 70 in Abhängigkeit vom der Stabposition unter Verwendung der Prozessparameter dargestellt. Dazu wurden die Stab- bzw. Rohrposition farblich wie in Abb. 59 markiert.

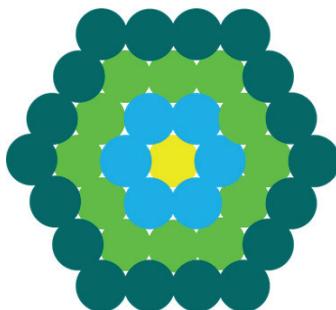


Abb. 59: Schematische Darstellung der Position im Bündel zur Auswertung der Elliptizität (vgl. Abb. 60 und Abb. 61).

Gelb entspricht dem Stab im Zentrum des Bündels. Hellblau repräsentiert die Stäbe, welche die ersten Lage um dem Stab im Zentrum bilden, grün die zweite Lage und blau die dritte Lage. Das Ziehverhältnis in Abb. 60 A ist geringer als in Abb. 60 B.

Es werden keine signifikanten Abweichungen der Stabelliptizität in Abhängigkeit von Position und Verzieh-Stadium (O - Vor dem Verziehen, M - Zwiebel, E - nach dem Verziehen) festgestellt. Die rechts dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Fehlstellen vor und nach dem Verziehen gleich sind. Die Position der Stäbe wurde durch die 360°-Drehung nicht beeinflusst. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Fehlstellen aus den unterschiedlichen Stabdurchmessern im Bündel resultieren. Durch den Ziehprozess erfolgt eine Querschnittsverkleinerung

nach Gl. (37). Das Verhältnis zwischen Stab und Zwickel wird durch die Bündelvorform bestimmt. Abb. 61 stellt die Änderung der Rohrgeometrie in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit und Bündelgeometrie (I_b , I_c) dar.

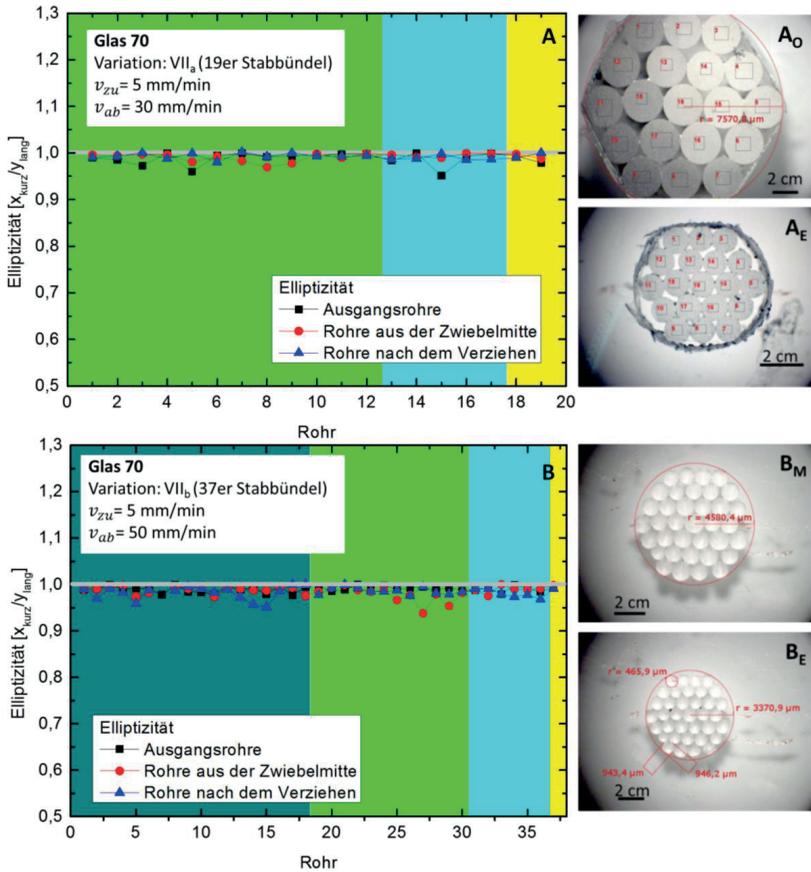


Abb. 60: Elliptizität in Abhängigkeit von der Stabposition im Bündel (Bündel VII_a (A): $v_{zu} = 5\text{ mm/min}$, $v_{ab} = 30\text{ mm/min}$, $T = 760^\circ\text{C}$; Bündel VII_b (B): $v_{zu} = 5\text{ mm/min}$, $v_{ab} = 50\text{ mm/min}$, $T = 760^\circ\text{C}$), [_O - Ausgangsbündel, _M - Zwiebel, _E - verzogenes Bündel].

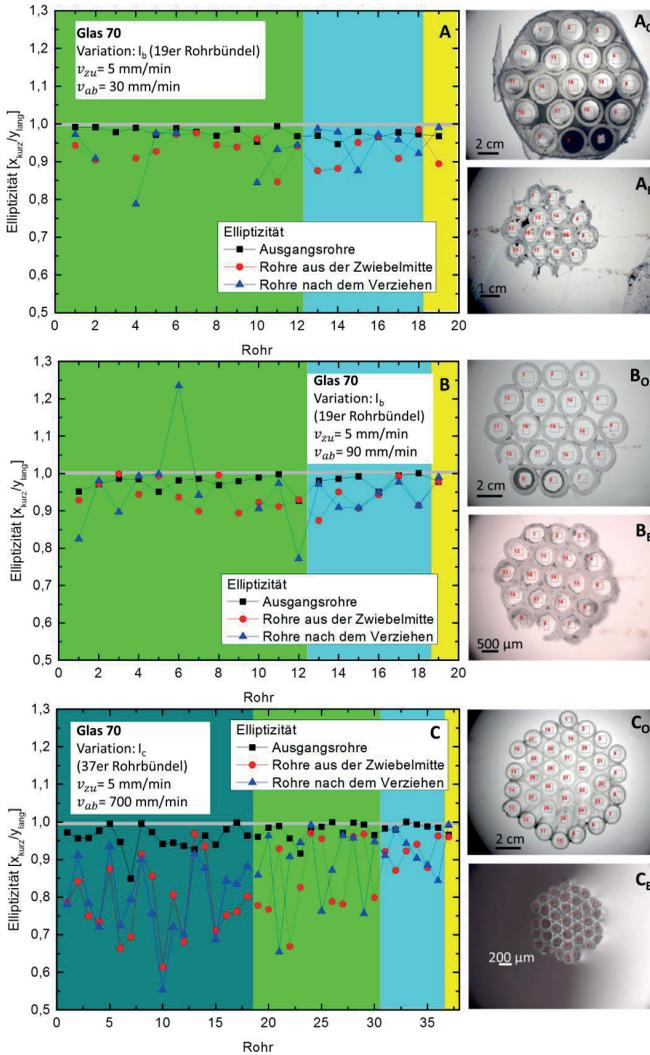


Abb. 61: Elliptizität in Abhängigkeit von der Rohrposition im Bündel sowie dem Ziehverhältnis $\left(\frac{v_{zu}}{v_{ab}}\right)$ (Bündel l_a (A): $\left(\frac{v_{zu}}{v_{ab}}\right) = \frac{5}{30}$, Bündel l_b (B): $\left(\frac{v_{zu}}{v_{ab}}\right) = \frac{5}{90}$, Bündel l_c (C), $\left(\frac{v_{zu}}{v_{ab}}\right) = \frac{5}{700}$; [o - Ausgangsbündel, m - Zwiebelmitte, e - nach dem Verziehen].

Im Gegensatz zu den Stabbündeln treten bei allen Rohrbündeln Änderungen in der Elliptizität der Rohre auf. Bei den untersuchten Proben nimmt das Ziehverhältnis von $A < B < C$ zu. Zum Erhalt ähnlicher Außendurchmesser wurde im Falle der Probe C statt eines Rohrbündels aus 19 Rohren ein Bündel aus 37 Rohren verwendet. Die Markierung der Rohrlagen in der Grafik entspricht dem der Stabbündel in Abb. 59.

Die Rohre in den äußeren Lagen zeigen eine stärkere Verformung als die innenliegenden Rohre. Das wird insbesondere bei der Probe C deutlich. Die Verformung der Rohre erfolgt im Bereich der heißesten Zone (Bildung der Ziehwiebel, s. Kap. 3.3.1). Die Deformation ist von der Viskosität sowie der Ziehgeschwindigkeit abhängig. Die Viskosität der äußeren Rohre ist kleiner als die der Innenrohre, da die Erwärmung in Ofen radial von außen nach innen erfolgt. Ofentemperaturprofil-Untersuchungen unter Verwendung von Kieselglasrohren zeigen Temperaturdifferenz von bis zu ca. 35 K ($T_{\text{äußere Rohre}} = 819 \text{ °C}$, $T_{\text{innere Rohre}} = 783 \text{ °C}$). Zum anderen ist die Verformung von der Ziehgeschwindigkeit abhängig und wird umso deutlicher, je größer der Unterschied zwischen der Zufuhr- und der Abzugsgeschwindigkeit ist. Während der Erwärmung wird die Kontaktfläche zwischen den Rohren untereinander erhöht. Der Zwickelanteil nimmt ab. Die Ellipsen richten sich zentrisch um das Bündel aus¹⁹¹ (vgl. Abb. 61 C_E). Die Ursache liegt unter anderem in der Minimierung der Oberflächenspannung.

Bündelvariationen

Nachfolgend sind einige Beispiele der hergestellten Bündelvariationen abgebildet (Abb. 62). Alle im experimentellen Teil beschriebenen Bündelvariationen konnten mit den in Kap. 2.4.1 beschriebenen Parametern hergestellt werden. Die verzogenen Bündel bestehend aus einer einzigen Glassorte zeigen weniger Defekte (ungleich große Hohlräume, geringe Kontaktflächen etc.) als gemischte Bündel aus Glas 60 und Glas 70.

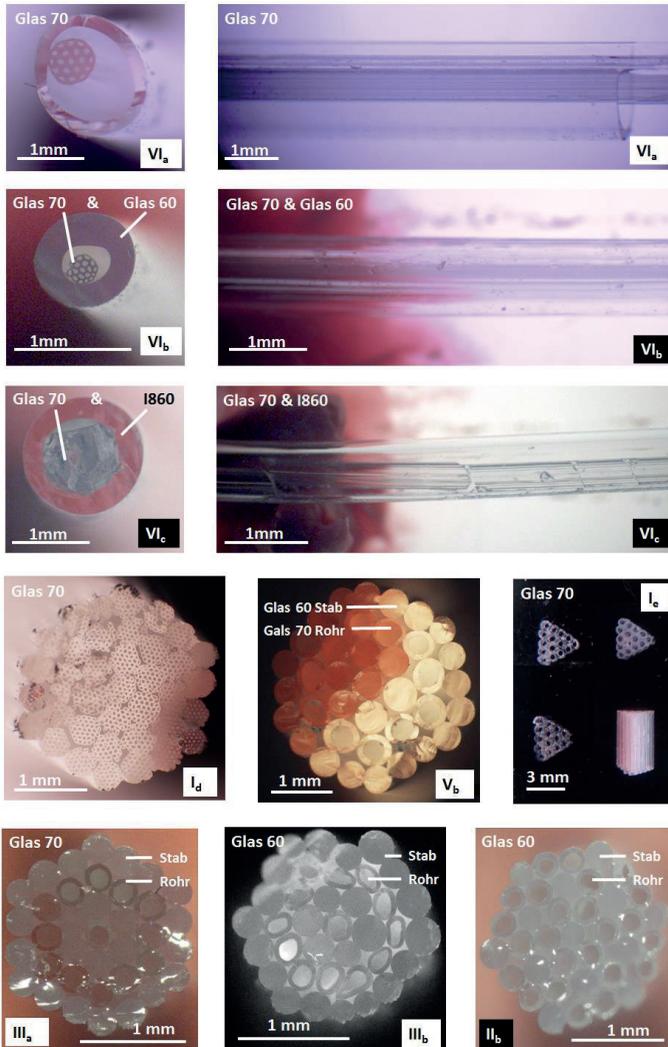


Abb. 62: Lichtmikroskopische Aufnahmen von mittels Draw-Down-Prozess hergestellten Bündelvariationen (II_b, III_a, III_b, V_b, I_d sowie I_e (bestehend aus I_c Bündeln) und Hüllrohrvariationen (VI_a, VI_b, VI_c: bestehend aus einem Hüllrohr und einem I_c-Bündel; links: Querschnitt, rechts: Längsachse). Rechts unten: nicht-zentrische und gebogene Probe (VI_c ist gebrochen).

a) Bündel mit Hüllrohr (Abb. 62 VI_a, VI_b und VI_c)

Die Hüllrohre wurden mit dem Ziel eingesetzt, das Bündel I_c (s. Tab. 12) zu stabilisieren (vgl. Abb. 62 VI_a und VI_b) oder die äußere Bündeloberfläche zu verschließen (vgl. Abb. 62 VI_c). Das Glas 70 Hüllrohrbündel (I_c) wurde mit Rohren aus Glas 60, 70 und I860 verzogen. Die Produkte neigten verstärkt zu Spannungsrisen und mussten entspannt werden.

Im Falle von VI_a (Glas 70 - Glas 70) wurden das Bündel und das Hüllrohr bei T = 740 °C verzogen. Der Kontakt zwischen Bündel und Rohr erfolgte nur an einem Punkt. Ein „Aufschrumpfen“ des Rohres auf das Bündel konnte nicht erreicht werden, da die Absoluttemperatur im Außenrohr nicht groß genug war. Das Wandstärken- zu Hohlraumverhältnis bleibt während des Verziehens gleich. Diese Bündel neigten kaum zu Spannungsrisen. Traten diese dennoch auf, so lag der Ursprung an der Kontaktstelle zwischen Bündel und Hüllrohr. Aufgrund der geringen Glasmasse und der kleinen Kontaktfläche bezogen auf das Hüllrohr wirkt das Bündel als Defekt- und somit als Schwachstelle. Aufgrund unterschiedlicher Abkühlraten können Spannungsrisse entstehen. Weitere Ursachen können Defekte (Steinchen, Blasen) im Bündel oder im Hüllrohr sein. Bei der Kombination des Rohrbündels aus Glas 70 mit dem Hüllrohr aus Glas 60 (VI_b) existiert ein größerer Viskositätsgradient zwischen den Gläsern. Glas 60 fließt bei Temperaturen über 740 °C schneller als es abgezogen wird. Dies führt dazu, dass die Wandstärke des Glases 60 zunimmt und der Hohlraum zwischen Bündel und Hüllrohr verringert wird. Es wurden zwei Kontaktpunkte zwischen Hüllrohr und Bündel beobachtet. Aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten neigt diese Hüllrohr-Glasbündel-Kombination stärker zur Ausbildung von Spannungsrisen im Vergleich zu VI_a. Die Rissursprünge befinden sich ebenfalls an der Grenzfläche zwischen Glas 60 und Glas 70.

Für Variante VI_c wurde der Draw-Down-Prozess 40 K über der Erweichungstemperatur des Glases I860 durchgeführt (T_S = 720 °C). Das verzogene Produkt zeigt mehr Kontaktstellen als VI_a und VI_b, jedoch erfolgt eine fast vollständige Versinterung des Glas 70 Bündels. Bei einer Prozesstemperatur von 760 °C beträgt die Viskosität des Glas 70 ca. 10⁷ dPas. Dies liegt oberhalb des Erweichungsbereichs und führt zum Kollabieren der Rohre im Bündel unter Verringerung der Oberfläche. Der Gradient im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen I860 ($\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und Glas 70

$(\alpha_{20-400^\circ\text{C}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K})^{\text{S}}$ führt während des Abkühlens zu Spannungsrissen.

Ein vollständiger Kontakt zwischen Hüllrohr und Glasbündel konnte nicht erhalten werden. Lediglich die Kombination VI_b bietet die Möglichkeit, das Hüllrohr geringfügig auf das Bündel anzupassen und ein Produkt zu erhalten, in dem die Geometrie des Bündels erhalten bleibt. Aufgrund der mangelnden Qualität wurde darauf verzichtet, Nanometerporen in den Hüllrohr-Glasbündel zu erzeugen.

b) Mehrfachverzogene Bündel (Abb. 62 Variation I_d)

Mehrfachverzogene Bündel der Variation I_d weisen eine hohe Defektdichte auf. Die Ursache hierfür liegt darin, dass mit jedem erneuten Bündeln die Packungsdichte aufgrund der nicht perfekten Geometrie schlechter wird. Beim Verdrehen um 360° kommt es zu einer Verschiebung der Bündel, so dass die Kontaktfläche zwischen den Rohren z. T. erhöht wird. Dieser Effekt wird durch Außendurchmesser-Schwankungen der einfach verzogenen Rohrbündel (Tab. 12 I_c) Rohrbündel verstärkt. Während der Erwärmung erfolgt die Versinterung der Rohrbündel. Aufgrund der geringeren Viskosität (radialer Wärmeeintrag) weisen die äußeren Rohrbündel eine stärkere Verformung auf als die innenliegenden. Im Inneren des Bündels (Abb. 62 I_d) erfolgt die Versinterung an den äußeren Rohren der Bündel (Tab. 12 I_c) Die äußeren Rohre der Bündel, welche nicht in Kontakt mit anderen stehen, nehmen aufgrund der Minimierung der Oberflächenspannung eine elliptische Form an und richten sich zentrisch um das Bündel aus.

c) Hybridbündel (s. Abb. 62 Variationen IV_a-IV_d, V_a und V_b)

Die Herausforderung der Hybridbündel aufgebaut aus Glas 60 und 70 besteht in den unterschiedlichen Erweichungstemperaturen und nur geringfügig unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Um diese Gläser miteinander zu verschmelzen, muss eine Prozesstemperatur gewählt werden, bei der das Glas 60 unter Eigengewicht noch nicht fließt und Glas 70 bereits verziehbar ist. Im Vergleich zu Boro 3.3[®] handelt es sich bei den Gläsern 60 und 70 um lange Gläser. Das bedeutet, dass der Temperaturbereich, in dem die Gläser mittels Draw-Down-Verfahren

^S VYCOR[®] Glas von Corning weist einen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ auf.

bearbeitbar sind, größer ist ($T_s \pm 25$ K) als im Falle von Boro 3.3[®]. Es wurde eine Prozesstemperatur von 740 °C gewählt. Hierbei zeigten Vorversuche, dass die Bündelvarianten IV_b und IV_d bei denen Glas 60 als Stab und Glas 70 als Rohr verwendet wurde, ohne wesentliche Verformungen verzogen werden konnten. Im Gegensatz dazu zeigen Bündel bestehend aus Glas 60 Rohren und Glas 70 Stäben (s. Tab 12 IV_a und IV_c) zu größeren Verformungen (Abb. 62 V_b). Glas 60 besitzt eine geringere Erweichungstemperatur und weist bei 740 °C eine Viskosität von $10^{5,9}$ dPas auf, Glas 70 $10^{7,4}$ dPas. Zudem zeigen Stäbe eine geringere Verformungsneigung als Rohre (s. Abb. 60 und Abb. 61). Zum einen wird bei Stäben mehr Material erwärmt und zum anderen schwanken die Durchmesser der Stabvorformen geringer als die Wanddicken der Rohre. Dies führt dazu, dass trotz geringer Viskosität die Stabposition und Form des Glases 60 erhalten bleibt. Bei einer Prozesstemperatur von 740 °C verringern sich der Grad der Rohr/Stab-Verschmelzung (Bildung von Sinterhälsen) sowie die Stabilität wie folgt:

Glas 60 - Glas 60 > Glas 60 - Glas 70 > Glas 70 - Glas 70.

Aufgrund des ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (s. 3.1.5.3) ist eine anschließende Wärmebehandlung zum Abbau von Spannungen im Hybridbündel nicht nötig.

4.3.2 Entmischung von Multikapillaren

Die einfach verzogenen Bündel weisen anisotrope Poren im Mikrometer- bis Millimeterbereich mit einer engen Porenverteilung auf, die sogenannten Kapillar- bzw. Luftporen. Um ein hierarchisches System zu erhalten, werden in den Porenwänden zusätzliche Nanometerporen erzeugt (s. Tab. 12). Dazu werden einfach verzogene Bündel getempert und extrahiert. Es zeigte sich, dass die Bündel bei den zunächst gewählten Extraktionsbedingungen (Extraktionsbedingungen der Vorformen, s. Kapitel 3.1.3) zerbrechen. Der Glasbruch (Abb. 63 rechts) enthält sowohl einzelne intakte Stäbe mit einer Länge von bis zu 2,5 cm als auch kürzere Fragmente bestehend aus mehreren Rohren.



Abb. 63: Glasbündel nach der Extraktion, Extraktion mit milden Bedingungen (intakte Bündel, links) und mit aggressiven Bedingungen s. 3.1.3 (Glasbruch, rechts).

Dies deutet darauf hin, dass die Bruchursache nicht durch die mangelnde Verschmelzung der Rohre und Stäbe während des Draw-Down-Prozesses hervorgerufen wird. Vielmehr ist die Ursache auf das Quell- und Schrumpfverhalten der Gläser beim Extrahieren zurückzuführen. Durch die Wahl milderer Bedingungen als für die Vorformen erfolgte die diffusionsgesteuerte Extraktion (s. Kapitel 3.2.1.2) schonender. Das Quell- und Schrumpfverhalten innerhalb des Bündels war gleichmäßiger, wodurch intakte Bündel erhalten wurden (Abb. 63 links).

Die intakten Bündel wurden anschließend mittels REM untersucht. Exemplarisch dargestellt sind Bündel der Variation I_b und I_d nach einer Wärmebehandlung von 650 °C für 8 h und saurer sowie basischer Extraktion (milde Bedingungen, Abb. 64 mit steigender Vergrößerung).

Links dargestellt sind die Übersichtsaufnahmen der Bündel. Während in dem einfach verzogenen Bündel (Abb. 64 A_1) überwiegend Defekte aufgrund unterschiedlicher Vorformdurchmesser und –wandstärken entstehen, resultiert der größte Anteil an Defekten in zweifach verzogenen Bündeln (Abb. 64 B_1) aus Verdrehung bzw. Verschiebung der Bündel während des Verziehens. Die Summe der Defekte ist bei dem zweifach verzogenen Bündel signifikant größer als bei einfach verzogenen. Diese ergeben sich aus den geometrischen Abweichungen der Vorformrohre sowie der Vorformbündel und der Bündelverschiebung. Die nächstgrößere Vergrößerung zeigt den Kontakt zwischen den Rohren des einfach verzogenen Bündels (Abb. 64 A_2) bzw. zwischen den äußeren Rohren mehrfach verzogener Bündel (Abb. 64 B_2).

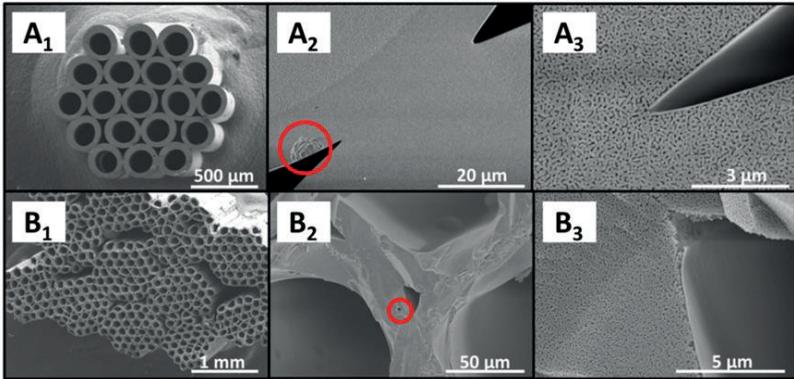


Abb. 64: REM Aufnahmen von anisotropen, hierarchisch strukturierten Glasrohrbündeln mit poröser Wand; einfach verzogenes (Bündel I_b (A)) und zweifach verzogene Bündel (Bündel I_d (B)); 1: Übersichtsaufnahme, 2: Darstellung der verschmolzenen Grenzfläche der Vorformen, 3: Darstellung der Nanometerporen.

In beiden Fällen ist eine gute Schmelzverbindung zwischen den Rohren realisierbar. Rissbildungen sind nicht beobachtbar. Weiterhin können nur wenige Defekte beobachtet werden. Bei Abb. 64 A₂ ist in der unteren, linken Bildhälfte ein Cristobalitabdruck nachweisbar. Cristobalitkristalle treten ausschließlich in den Randbereichen (Oberflächenkristallisation s. Kap. 4.1.2) zwischen Glas und Luft auf. Sie neigen dazu, während der Extraktion bzw. während des Bündelzuschnitts herauszubrechen. Jedoch beeinflussen sie die Stabilität nicht, da sie zu keiner Rissbildung führen. Bei Abb. 64 B₂ tritt in der Mitte des Bildes eine kleine Blase auf. Diese liegt innerhalb der Wand und war deshalb vermutlich in der Vorform enthalten. Der Kontrastunterschied im oberen Teil von Abb. 64 A₂ resultiert aus unterschiedlichen Porengrößen. Der Randbereich und der verschmolzene Grenzflächenbereich zeigen tendenziell kleinere Poren als die Glasmatrix. Dies deutet auf eine Borat-Verarmung der äußeren Bereiche der Vorform hin. In Abb. 64 A₃ und Abb. 64 B₃ ist erkennbar, dass eine offene Porosität vorliegt. Jedoch tritt am Glasrand eine wenige Nanometerdicke SiO₂-Schicht ohne Poren auf. Diese ist zum Teil aufgebrochen (Abb. 64 B₃). Weiterhin ist auffällig, dass die Rohre nach dem zweifachen Verziehen ihre runde Form verlieren und sich der Wabengeometrie anpassen. Dies wurde unter anderem auch bei zweifach verzogenen Einzelbündeln beobachtet (Abb. 65

A). Durch die Wabenstruktur nimmt die Kontaktfläche zwischen den Rohren zu. Treibende Kraft ist die Minimierung der Oberflächenenergie.

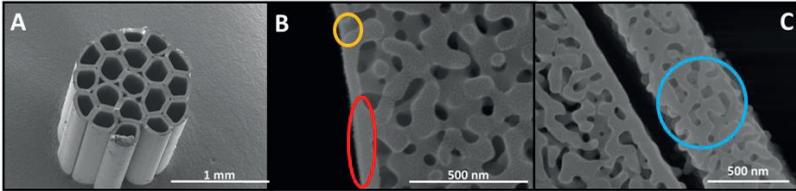


Abb. 65: Rasterelektronische Aufnahmen von porösen Glasbündeln zweifach verzogenes Bündel (A, Geometrie wie Bündel I_b), einfach verzogen (B, Oberfläche des Bündels I_b, orange Markierung: Porenöffnungen, rote Markierung: dichte Schicht), einfach verzogen, mit abgespaltetem Rand (C, Bündel I_b, blaue Markierung: Bereich mit kleineren Poren).

Während der spinodalen Entmischung separiert das Glas spontan und bildet bevorzugt eine SiO₂-reiche Phase an der Oberfläche aus (Abb. 65 B, rote Markierung). Diese ist nur wenige nm dick, so dass keine Poren oder ein Porengradient enthalten sind. Vereinzelt treten „Löcher“ auf (Abb. 65 B, orange Markierung), die durch die sonst geschlossene SiO₂-reiche Schicht nach außen führen. Die Bildung der dichten SiO₂-Schicht kann durch eine Boratabdampfung, eine verringerte Viskosität der SiO₂-Oberflächen erklärt werden.

Unter der Annahme, dass das Glas spontan spinodal entmischte und anschließend Borat aus der oberflächennahen Schicht entweicht, würde die Oberfläche zunächst kleinere Poren aufweisen (Abb. 65 C, rote Markierung). Durch eine längere Wärmebehandlung sind zwei Effekte denkbar:

- a) Vereinigung der SiO₂-reichen Phase (Oberflächenminimierung) unter Ausprägung einer geschlossenen Schicht
- b) Diffusion von Natriumborat in die SiO₂-reiche Phase.

Fall b) würde zu einem Porengradient bzw. einer Verringerung der Porengröße im Gesamtvolumen führen und wurde nicht beobachtet. Unter der Annahme, dass die SiO₂-reiche Phase eine ähnliche Zusammensetzung wie Kieselglas besitzt, sind bei T < 750 °C hohe Viskositätswerte zu erwarten. Die Fließfähigkeit der SiO₂-reichen Primärphase ist relativ gering, was eine Zusammenlagerung der SiO₂-reichen Phasen hemmt. Fall a) würde das

Auftreten eines geringen Anteils an „Löchern“ erklären. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Ausprägung von Primärphasenschichten aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien. Die Schichtdicke sollte der typischen Domänengröße entsprechen. Bei 900 °C weist B_2O_3 eine Oberflächenspannung von 80 mJ/m^2 , SiO_2 von 307 mJ/m^2 und Natriumborosilicatglas (20 Gew.-% Na_2O , 10 Gew.-% B_2O_3 , 70 Gew.-% SiO_2) von 265 mJ/m^2 bei 1000 °C auf²⁷⁰. Die Oberflächenenergie zwischen Luft und SiO_2 -reicher Primärphase ist größer als die Grenzflächenenergie zwischen Luft und Natriumborat-Primärphasen. Es ist zu vermuten, dass die Oberfläche zunächst von einer boratreichen Phase gebildet wird. Anschließend verdampft die boratreiche Schicht und die silicatreiche bleibt erhalten. Ein experimenteller Nachweis dieser Hypothese steht allerdings noch aus.

Des Weiteren wurden vereinzelt Randbereiche mit kleineren Poren beobachtet, welche zur Abplatzung neigen (Abb. 65 C). Die kleineren Poren werden überwiegend in der äußeren Lage des Bündels beobachtet. Hierbei wird vermutet, dass diese Bereiche durch eine an Borat verarmte Oberfläche entstehen. Diese Verarmung erfolgt entweder während des Verziehens oder der nachträglichen Wärmebehandlung. Die Risse resultieren aus dem unterschiedlichen Quell- und Schrumpfverhalten, welches nach Heyer et al.⁷¹ auch von der Porengröße sowie Glaszusammensetzung abhängig ist.

Nachfolgend wurden ausgewählte Proben mittels Hg-Intrusion analysiert. In Abb. 66 ist exemplarisch ein extrahiertes Glas 70 (Bündelvariation I_C, $T = 600 \text{ °C}$, $t = 24 \text{ h}$) dargestellt.

Die REM-Bilder zeigen, dass die Probe anisotrope Kanalporen (Abb. 66 B) und ein offenes Nanometerporensystem (Abb. 66 A) besitzt. Das hierarchische Porensystem wurde mittels Hg-Intrusion analysiert (Abb. 66 C). Das Bündel besitzt Kapillarporen im μm -Bereich. Hierbei treten zwei Maxima auf. Der Hauptanteil des Kapillarporenvolumens wird von dem Rohrippendurchmesser bestimmt und liegt bei ca. $50 \mu\text{m}$. Das zweite Maximum liegt bei $20 \mu\text{m}$ und entspricht den Zwickeln. Im Bereich der Nanometerporen entspricht das Hauptmaximum von ca. 56 nm den Poren der Glasmatrix. Die Maxima im Bereich von $< 30 \text{ nm}$ sind den nm-Poren der Glaswandoberfläche zuzuordnen. Das Gesamtporenvolumen (ca. 65 %) wird von den Makro- (ca. 50 %) und Mesoporenvolumen (15 %) bestimmt. Die

Nanometerporen / Kapillarporen sind klar voneinander getrennt und weisen jeweils eine schmale Porenverteilung auf. Das Porenvolumen und die Nanometerporengröße entsprechen dem für das Glas 70 erwarteten und sind unabhängig vom dem Formgebungsverfahren (Draw-Down-Prozess)^{66,67}.

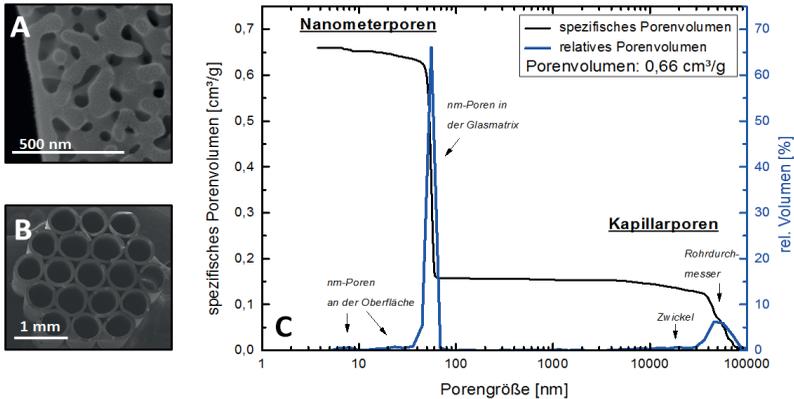


Abb. 66: Porenanalyse eines hierarchisch porösen Bündels (Typ I_c) mit anisotropen Kanalporen nach der sauren und basischen Extraktion (milde Bedingungen). Darstellung der rasterelektronische Aufnahmen der Nanometer (A) und Kapillarporen (B), Hg-Intrusionsmessung des Bündels (C, $T_p = 740\text{ °C}$, $v_{zu} = 5\text{ mm/min}$, $v_{ab} = 50\text{ mm/min}$).

Weiterhin ist es möglich nanoporöse hybride Bündel bestehend aus Glas 60 und 70 herzustellen (Bündelvarianten IV und V). Dadurch werden hierarchische Monolithe mit vier signifikanten Porengrößen erhalten (Abb. 67, links).

Die finalen Rohrinne Durchmesser liegen bei ca. $180\text{ }\mu\text{m}$. Die Zwickel sind im Durchschnitt ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ groß. Die Rohre und Stäbe sind gut miteinander versintert (Abb. 67, Mitte). Die Sinterschicht zwischen beiden Gläsern ist in Abb. 67 (rechts) dargestellt. Die Poren im Grenzbereich erscheinen größer (längliche Poren). Die Porengrößenunterschiede zwischen Glas 70 und 60 sind gut erkennbar.

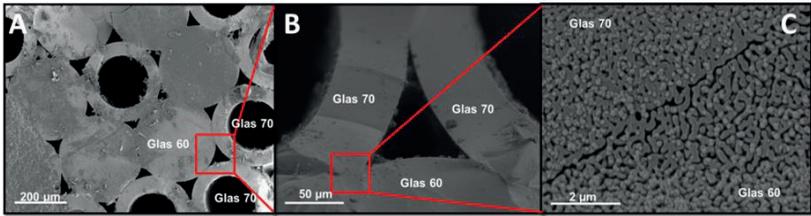


Abb. 67: REM-Aufnahme eines hierarchischen Monolithen mit je zwei Porenmaxima im Mikrometer (A, B Zwickel, Rohrvolumen) und Nanometerbereich (C, Glas 60, Glas 70) (Wärmebehandlung: $T = 680\text{ °C}$, $t = 24\text{ h}$, Extraktion nach Vorschrift beschrieben in 3.2.1.2).

Entmischungserscheinung während des Ziehprozesses

Während des Ziehprozesses erfolgt eine Wärmebehandlung und damit eine Entmischung der Proben, welche bisher nicht berücksichtigt wurde. Um diese zu kontrollieren, ist eine genaue Kenntnis des Ofenprofils, der Reaktions- und Temperaturzonen erforderlich. Nachfolgend dargestellt ist die tatsächliche Temperatur im Zentrum des Ofens, wenn in der heißesten Zone im Zentrum eines Kieselglasbündels aus 19 Rohren die maximale Prozesstemperatur zwischen 600 °C und 800 °C erreicht wird (Abb. 68).

Markiert sind außerdem die für die Entmischung relevanten Zonen für Glas 70. Je nach Prozesstemperatur durchläuft ein Volumenelement des Glases von oben ($z = 0$) kommend den Bereich unter T_g (gelb), zwischen T_g und der kritischen Temperatur (T_k) (blau) und oberhalb von T_k (rot). Unterhalb von T_g kommt es zu keiner Veränderung der Glaszusammensetzung. Zwischen T_g und T_k erfolgt die spinodale Entmischung des Glases. Oberhalb von T_k erfolgt die Mischung der spinodal entmischten Phasen ineinander unter Bildung eines homogenen Glases. Abdampfreaktionen (Borat, bzw. Natriumverarmung) an der Oberfläche treten überwiegend bei höheren Temperaturen auf, finden hier aber keine Berücksichtigung. Laut Kullmann et al.⁶⁹ erfolgt die Wiederauflösung der Phasen ineinander bei $\sim 760\text{ °C}$. Nachfolgende Untersuchungen zeigen jedoch, dass die kritische Temperatur des Glases 70 bei geringeren Temperaturen ($T_{\text{nominell}} \approx 740\text{ °C}$) einzuordnen sind. Darauf aufbauend wurde die Grafik angepasst. Die eingestellten Prozesstemperaturen liegen höher als die gemessenen tatsächlichen Daten. In einem Bündel aus 19 Rohren weisen die äußeren Rohre eine höhere Temperatur auf als die innen liegenden Rohre.

Bei $z \sim 150$ mm liegt die heißeste Zone (Länge ca. 2 cm). Hier wird die Ziehwiesel gebildet. Die exakte Lage und Länge der Zwiebel ist sowohl von der Temperatur, Zonenlänge, dem Material sowie dessen Geometrie und den Ziehverhältnissen abhängig^{188,191,279}. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird jedoch die Vereinfachung getroffen, dass die Lage der Zwiebel unabhängig von den Einflussgrößen konstant bei einem z -Wert von 150 mm liegt.

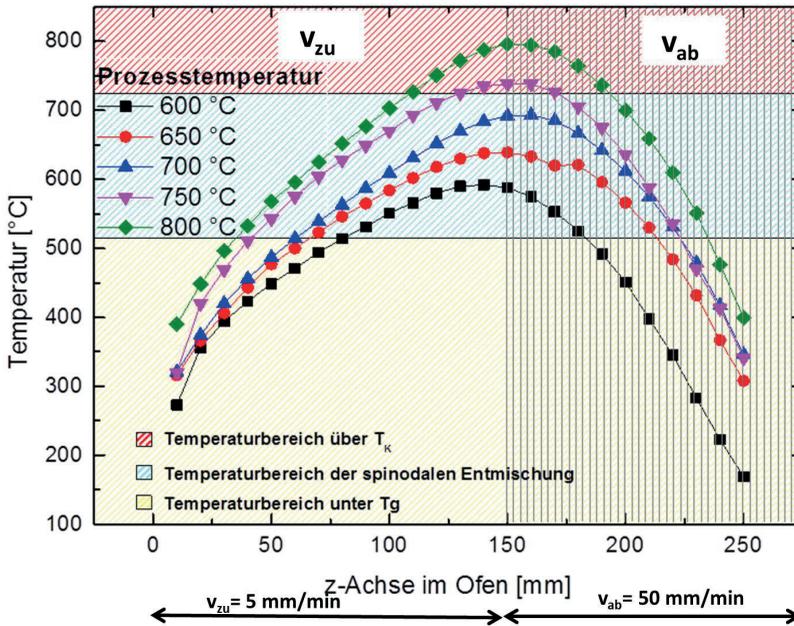


Abb. 68: Temperaturverlauf in Zentrum des Ofens entlang der z -Achse von oben ($z = 0$ mm) nach unten ($z = 250$ mm) und Temperaturbereiche für die Entmischung von Glas 70.

Bei $z < 150$ mm durchläuft die Probe den Ofen mit der Zuführgeschwindigkeit. Für die Versuche wurden Zuführgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 30 mm/min gewählt. Dies entspricht einer Aufenthaltsdauer bei $z = 150$ mm \pm 10 mm von 300 – 5 min. Der grau gestreifte Bereich ($z > 150$ mm) markiert den Abschnitt, bei dem die Probe mit der Abzugsgeschwindigkeit durch den Ofen bewegt wird. Der Bereich ist ca.

100 mm lang. Für die Versuche wurden Abzugsgeschwindigkeiten von 2 – 300 mm/min verwendet. Die Aufenthaltsdauer der Probe im Bereich $z > 150$ mm ist demnach deutlich kürzer ($50 - 0,3$ min).

Die Abb. 23 zeigt, dass im Bereich der Ziehwiesel zwischen Außenwand des Rohrbündels und Zentrum eine Temperaturdifferenz von bis zu 25 K besteht. Diese entsteht zum einen durch radiale Erwärmung und zum anderen durch den so genannten „Kamineffekt“, welcher unter anderem von dem Rohrdurchmesser abhängig ist. Das Temperaturmaximum im Zentrum des Ofens verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu höheren z -Werten und liegt zwischen 140 – 155 mm (Abb. 68). Bei Prozesstemperaturen zwischen 600 °C und 700 °C durchläuft die Probe lediglich den Bereich unterhalb T_k von Glas 70. Ab einer Prozesstemperatur von 750 °C durchläuft die Probe ebenfalls die Zone T_k .

Nachfolgend dargestellt sind die Stickstoff-Isothermen (Abb. 69) verzogener ($v_{zu} = 5$ mm/min, $v_{ab} = 50$ mm/min) und anschließend extrahierter (s. Kap. 3.2.1.2) Stäbe von Glas 70. Die Prozesstemperatur wurde zwischen 700 und 780 °C variiert.

Zur Herstellung der Proben wurde ein ca. 3 mm dicker Ausgangsstab des Glases 70 genutzt, der keine Vorentmischung aufwies. Die Proben welche bei 780 °C und 760 °C verzogen wurden, zeigen keine signifikante Zunahme des N_2 -Volumens mit zunehmendem Druck. Die Probe verzogen bei 740 °C zeigt erstmals eine N_2 -Volumenzunahme bei einem Relativdruck zwischen 0,9 und 1. Eine kontinuierliche Zunahme des adsorbierten N_2 - Volumens in Abhängigkeit vom Druck wurde bei Prozesstemperaturen von 720 °C und 700 °C nachgewiesen. Das größte adsorbierte N_2 -Volumen zeigt der bei 720 °C verzogene Stab.

Die Menge an adsorbiertem N_2 ist von der Oberfläche der Probe, das heißt der Porenanzahl, Porengröße sowie –form und dem feindispersen Silica in den Poren abhängig. Bei gleichen Extraktionsbedingungen sind diese von

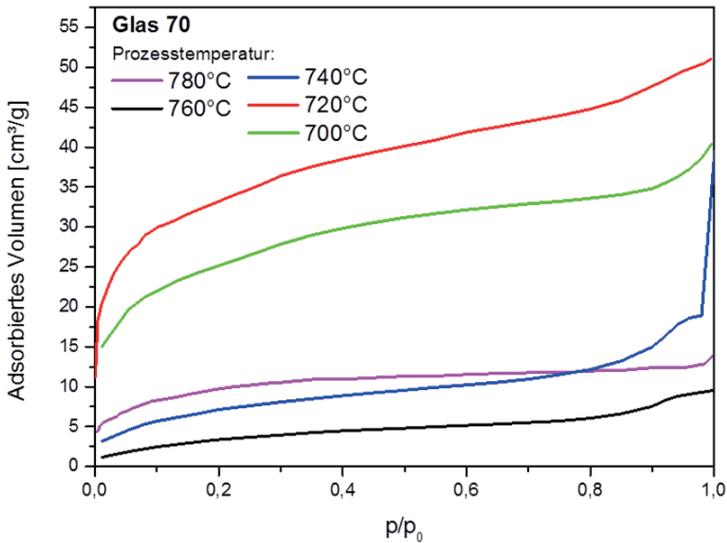


Abb. 69: N_2 -Isothermen extrahierter Stäbe aus Glas 70, welche bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen verzogenen wurden.

der Temperatur und der Verweilzeit im Entmischungsbereich ($T_g - T_k$) abhängig. In dem Bereich gilt, dass mit höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten größere Poren und kleinere Oberflächen erzeugt werden. Temperaturen über T_k führen zur „Auslöschung“ der Entmischung. Diese ist umso ausgeprägter je höher die Temperatur und Verweilzeit ist.

Werden Prozesstemperaturen $< 740^\circ\text{C}$ gewählt, durchläuft die Probe ausschließlich die Bereiche $< T_g$ und $T_g - T_k$. Im Bereich $T_g - T_k$ entmischt das Glas. Bei gleichen Ziehparametern gilt, dass die Länge der Temperaturzone $T_g - T_k$ mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die spinodale Entmischung ist sowohl von der Temperatur, als auch von der Zeit abhängig. Die Domänengröße steigt mit $\sqrt[3]{t}$. Die Abhängigkeit der Porengröße wird deutlicher von der Temperatur als der Wärmebehandlungsdauer beeinflusst.

Eine Prozesstemperatur von 720°C führt zu einer längeren $T_g - T_k$ Zone als eine Prozesstemperatur von 700°C . Eine längere Zone resultiert in der Erhöhung der Verweilzeit. Zudem werden höhere Temperaturen (Prozess-

temperatur: 720 °C) im $T_g - T_k$ Bereich erreicht, welche zu einer höheren Löslichkeit der silicatreichen und boratreichen Phase führt. Prozesstemperaturen von 720 °C führen demnach zu einer gröberen Porentextur und einer Anreicherungen von feindispersen Silica in den Poren. Letztere implizieren eine größere Oberfläche, welche in einem höheren adsorbierten N_2 -Volumen resultiert.

Ab einer Prozesstemperatur von ca. 740 °C durchläuft die Probe zusätzlich den Bereich der Wiederauflösung ($> T_k$). Hierbei ist die Löslichkeit der Primärphasen ineinander so groß, dass erneut ein homogenes Glas gebildet wird. Höhere Prozesstemperaturen ($T \geq 740$ °C) führen zu einem längeren Verbleib über T_k . Die Wiederauflösung der Primärphasen ist ein diffusionsgesteuerter Prozess und damit sowohl von der vorangegangenen spinodalen Entmischung als auch von der Temperatur und der Zeit abhängig. Größere Primärphasendomänen erhöhen den „Diffusionsweg“. Kleinere Primärphasendomänen können auch bei Temperaturen um T_k und kürzeren Zeiten vollständig homogenisiert werden. Durch höhere Temperaturen wird zudem die Beweglichkeit der Teilchen erhöht und die Zone der Rückvermischung verlängert. Danach durchläuft die Probe erneut den Bereich unterhalb von T_k bis T_g . Hier könnte erneut eine spinodale Entmischung erfolgen, dies wird jedoch durch $v_{ab} = 50$ mm/min unterbunden. Den Abstand von der T_k -Zone bis zum Ofenende von ca. 100 mm durchläuft das Glas in maximal zwei Minuten. Durch die schnelle Abkühlung ($- 210 \frac{K}{min}$, für Prozesstemperatur von 740 °C) wird der Zustand des Glases vom Ende der T_k -Zone eingefroren. Bei $T_{max} = 740$ °C durchfährt die Probe den Bereich $> T_k$ für < 30 Sekunden, was zu einer nicht vollständigen Homogenisierung des Glases führt. Hierbei ist es wahrscheinlich, dass die Probe im Zentrum noch entmischte Bereiche aufweist, welche zu einem nachweisbaren Anstieg der N_2 -Sorptions-Isotherme zwischen $p/p_0 = 0,9 - 1,0$ führt. Nachfolgend wurde der Einfluss der Probenverweilzeit ($T_{max} = 740$ °C) auf die Proben­textur nach der Extraktion untersucht (Abb. 70).

Im Rahmen der Arbeit war es nicht möglich eine größere Anzahl an Proben herzustellen. Die Werte stellen Einzelmessungen dar und dienen nur zur Bestimmung des Trends. Die Auflösungsgrenze der Methode für die spezifische Oberfläche wird mit $O_S \pm 0,01$ m²/g angenommen.

Die Verweilzeit gibt die Aufenthaltsdauer der Probe innerhalb der Zone ($T_g - T_k + T_k - T_g$) der spinodalen Entmischung wieder. Hierbei wird für $T_g = 513 \text{ °C}$ und $T_k = 740 \text{ °C}$ angenommen. In Abb. 70 A ist erkennbar, je größer die absoluten Geschwindigkeiten und damit je kürzer die Verweilzeit der Probe innerhalb der spinodalen Entmischungszone, desto geringer ist das Porenvolumen und die BET-Oberfläche.

Das maximale Porenvolumen der Probe, welche mit 1 mm/min zugeführt und mit 10 mm/min abgezogen wurde, ist wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen. Für $\frac{v_{zu}}{v_{ab}} = \frac{10}{100}$ und $\frac{30}{300}$ wird die geringste Oberfläche sowie das geringste Porenvolumen nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass die Aufenthaltsdauer in der Zone der spinodalen Entmischung während des Verziehens zu kurz war. Die spinodale Entmischung erfolgt spontan, die Domänengröße ist jedoch sowohl von T als auch t abhängig. Beim Überschreiten von T_g entmischt das Glas zunächst spontan in die Primärphasen mit kleinen Domänengrößen. Mit fortschreitender Zeit und zunehmender Temperatur begünstigt die Diffusion eine Vergrößerung der Domänen. Je größer die Domänen, desto länger ist der Diffusionsweg und desto länger dauert die Wiederauflösung der Primärphasen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Domänengröße einen wesentlichen Einfluss auf die Dauer der Wiederauflösung der Primärphasen hat.

Prozessparametern sind die Zonenlängen konstant und die Proben durchlaufen die Zone $T_g - T_k$ mit gleicher Geschwindigkeit. Mit steigender Abzugsgeschwindigkeit und damit verringerter Verweilzeit der Proben im Bereich der spinodalen Entmischung sinkt die BET-Oberfläche und das Porenvolumen steigt geringfügig an. Ein steigendes Porenvolumen und sinkende BET-Oberfläche deutet auf gröbere Texturen hin. Dieses Ergebnis erscheint auf den ersten Blick kontrovers zu den bisherigen Untersuchungsergebnissen. Jedoch wurde bisher angenommen, dass die Zonenlänge ausschließlich von der Prozesstemperatur abhängig ist. Die Zonenlänge ist jedoch auch von der Probenform und insbesondere der Zwiebelform abhängig. Um diesen Einfluss zu umgehen, wurde der gleiche Vorformdurchmesser gewählt. Bisher wurden Proben besprochen, welche bei gleichen Ziehverhältnissen verzogen wurden. Der Enddurchmesser der Proben und die Zwiebelform waren vergleichbar. Bei den Proben mit

unterschiedlichen Ziehverhältnissen werden die Geometrie der Zwiebel und damit die Temperaturverteilung innerhalb der Zwiebel verändert.

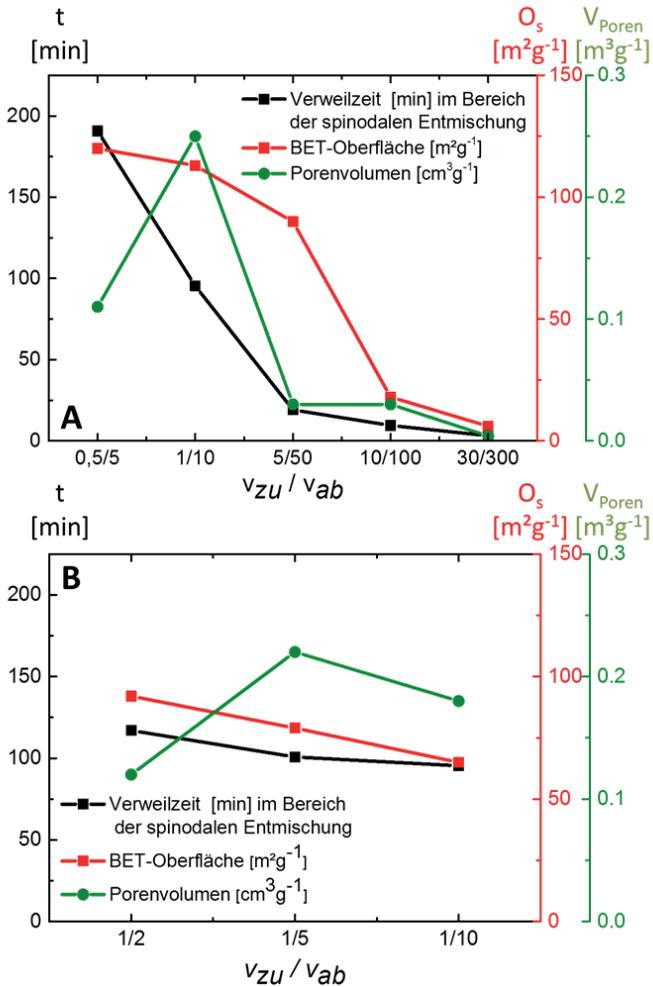


Abb. 70: Änderung der Verweilzeit, der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens in Abhängigkeit von den Zufuhr- und Abzugsgeschwindigkeiten (Änderung der absoluten Geschwindigkeiten bei gleichen Verhältnissen (A), Änderung der Abzugsgeschwindigkeit (B)). Die Verbindungslinien dienen nur der besseren Übersicht.

Bisher wurde angenommen, dass schnelle Abkühlung in der $T_k - T_g$ Zone keinen wesentlichen Einfluss auf die finale Textur des Glases hat. Dies wird in Abb. 70 B genauer untersucht. Hierzu wurden konstante Zufuhr- und Abzugsgeschwindigkeiten von 1 mm/min ausgewählt und die Abzugsgeschwindigkeiten zwischen 2 und 10 mm/min variiert. Als Prozesstemperatur wurden erneut 740 °C genutzt. Bei diesen Durch höheren Abzugsgeschwindigkeiten wird die Ziehwiebel länger und es wird mehr Material in kleineren Zeitabschnitten aus der Zwiebel herausgezogen. Je schneller das Material aus dem Bereich der heißesten Zone herausgezogen wird, desto größer ist der Anteil an entmischten Bereichen im Glas. Die Ergebnisse bestätigen, dass im Bereich der Zone $T_k - T_g$ keine zusätzliche Entmischung des Glases erfolgt, da das Glas „schnell“ unterhalb von T_g abgekühlt wird. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 2 mm/min verweilt das Glas für < 50 min im Bereich $T_k - T_g$. In Abb. 71 sind zwei Möglichkeiten zur Herstellung von hierarchisch, anisotrop strukturierten, porösen Glasmonolithen über den Draw-Down-Prozess dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass es sowohl Glaszusammensetzungen gibt, die ohne spinodale Entmischung verzogen werden können (Glas 70), als auch solche, die beim Verziehen bereits entmischen (Glas 60, Glas 70 bei $T_p \leq 740$ °C). Die Einstellung der Nanometerporen während des Formgebungsprozesses erfolgt über die Steuerung der Prozesstemperatur und Aufenthaltsdauern des Glases in den unterschiedlichen Temperzonen. Hierbei spielt insbesondere der Aufenthalt innerhalb der Zone $T_g - T_k$ eine wesentliche Rolle. Temperaturen über T_k des Materials sollten vermieden werden. Alternativ können Proben ohne Entmischung durch Verwendung von Glas 70, Prozesstemperaturen ≥ 740 °C sowie Geschwindigkeiten von $v_{zu} \geq 5$ mm/min und $v_{ab} \geq 50$ mm/min erhalten werden. Beide Methoden bieten sowohl Vor- als auch Nachteile (Tab. 32).

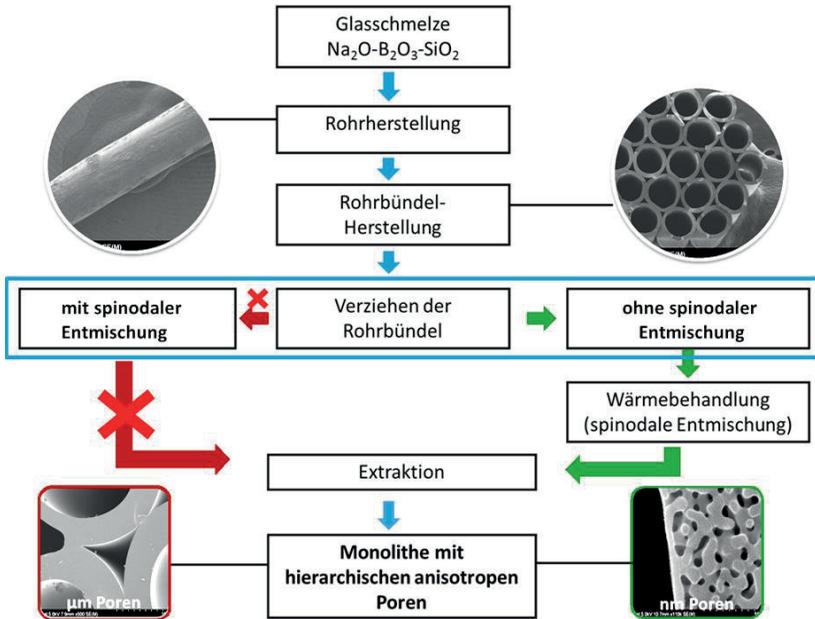


Abb. 71: Prozessschema zur Herstellung anisotrop hierarchisch strukturierter poröser Glasmonolithe nach dem Draw-Down-Prinzip (rote Pfeile: Prozess ohne zusätzliche Wärmebehandlung, grüne Pfeile: Prozess mit zusätzlicher Wärmebehandlung, Kreuz: nicht bevorzugter Prozess).

Tab. 32: Vor- und Nachteile der Herstellung von Monolithen mit und ohne Entmischung (✓: trifft zu, ☒: trifft nicht zu)

	Poreneinstellung nach dem Verziehen	Entmischung während des Verziehens
Kontinuierlicher Prozess möglich	☒	✓
Für große Stückzahlen gleicher Geometrie und Porengröße geeignet	☒	✓
Kein zusätzlicher Heizschritt nötig	☒	✓
Geometrie und Porengröße unabhängig voneinander einstellbar	✓	☒
Große Variationsmöglichkeit Geometrie/Porengröße	✓	☒

Für zahlreiche Anwendungen und Beschichtungssysteme muss die Porengeometrie unabhängig von der Geometrie des Glaskörpers und deren Luft- bzw. Kanalporen eingestellt werden. Dies sollte möglichst zeitnah erfolgen und mit wenig Kosten und Aufwand verbunden sein. Aufgrund der größeren Vielfalt und Variationsmöglichkeit zwischen Nanometer- und Luft-/Kanalporen wurde für die nachfolgenden Versuche das Herstellungsprinzip Draw-Down ohne Poreneinstellung ausgewählt. Aktuell sind Luft- / Kanalporen im Bereich zwischen 200 nm – 2 mm, Nanometerporen im Bereich von 2 – 300 nm und Gesamtlängen bis zu 20 cm realisierbar.

4.3.3 Oberflächenbehandlungen zur Herstellung mechanisch stabiler, offenporiger Durchflussreaktoren mit hierarchisch porösen Porenstrukturen.

Die Nutzung der Multikapillaren als Durchflussreaktor für sensorische Anwendungen setzt eine gute Zugänglichkeit zwischen Kanal- und Nanometerpore sowie eine geschlossene, stabile Außenoberfläche voraus. Hierbei ist es von Vorteil, wenn die äußere Schicht ähnliche thermische sowie chemische Eigenschaften wie die poröse Matrix besitzt. Es wurde die Annahme getroffen, dass die Oberfläche SiO_2 -reicher, poröser Gläser durch eine SiO_2 -reiche Beschichtung und / oder Feuerpolitur versiegelt werden kann. Des Weiteren wird die Behauptung aufgestellt, dass die Zugänglichkeit der Kanal- bzw. Luftporen zu den Nanometerporen durch eine HF-Ätzung verbessert werden kann ohne die Poren deutlich zu vergrößern.

Eine Möglichkeit der Oberflächenversiegelung ist die Herstellung einer SiO_2 -reichen Schicht über den Sol-Gel-Ansatz (s. Anhang D). Eine Versiegelung der Oberfläche durch TEOS-Beschichtung vor dem Verziehen, vor oder nach der Extraktion war nicht realisierbar. Die Ergebnisse sowie Interpretationen sind im Anhang D enthalten. Eine TEOS-Beschichtung begünstigt die Bildung von Cristobalit und eines inhomogenen, oberflächennahen Bereichs mit teilweise verstopften Nanometerporen. Die Schichten neigen zur Rissbildung sowie zum Abplatzen und sind nicht für die Versiegelung und Stabilisierung hierarchisch poröser Monolithe geeignet.

Feuerpolitur

Eine Alternative zur der eben vorgestellten Methode bietet die Feuerpolitur (Abb. 72).

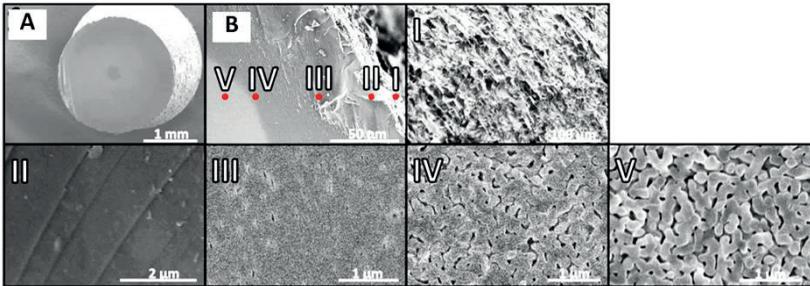


Abb. 72: REM-Aufnahmen eines feuerpolierten, porösen Stabes aus Glas 70, Übersichtsaufnahme (A) des angeritzten und gebrochenen Stabquerschnitts, Randbereich des Querschnitts und der Staboberfläche (B) inkl. Markierungen zu den nachfolgenden Vergrößerungen (I - V), I: zeigt die Staboberfläche, II - V: Vergrößerungsaufnahmen des Randbereichs von außen nach innen.

In Abb. 72 A ist eine Übersichtsaufnahme des feuerpolierten Stabes abgebildet. Erkennbar ist ein dunkler „Mittelpunkt“ sowie dunkler Randbereich. Der „Mittelpunkt“ wurde ebenfalls im porösen, nicht feuerpolierten Glasstab beobachtet und resultiert aus einer unvollständigen Extraktion. Abb. 72 B zeigt den untersuchten Stabrand und die nachfolgend untersuchten Bereiche (I – V). Die Oberfläche (I) des Stabes weist Täler auf (hohe Rauheit). Während der Wärmebehandlung bildet sich Cristobalit an der Oberfläche aus, welcher teilweise herausbricht. Die nachfolgenden Aufnahmen (II – V) wurden vom Querschnitt mit zunehmendem Abstand vom Rand aufgenommen. Direkt unter der Oberfläche (II) sind keine Poren, Kristalle oder Blasen nachweisbar. Es werden lediglich Kratzer bzw. lose Körner, welche auf die Probepräparation zurückzuführen sind, beobachtet. Mit zunehmender Entfernung vom Rand nimmt der Anteil an Poren zu (III – IV). Die Aufnahme (V) wurde im „heller“ erscheinenden Bereich von Abb. 72 B aufgenommen. Die Poren repräsentieren das ursprüngliche Porensystem. Während der Feuerpolitur wird das Glas kurzzeitig oberhalb der Erweichungstemperatur erwärmt. Hierbei kollabieren die Poren vom äußeren Rand ausgehend (max. Temperatur, geringste Viskosität). Die Luft

kann entlang des Porensystems ins Stabinnere und von dort aus zu den Stabenden entweichen. Dies verhindert die Bildung größerer Blasen und erhöht die mechanische Stabilität des porösen Glases. Im vorliegenden Beispiel wurde eine „versiegelte“ Schichtdicke von ca. 100 µm festgestellt. Die Schichtdicke ist von der Temperatur, Zeit und der gleichmäßigen Erwärmung des porösen Glaskörpers abhängig. Je filigraner die Glaskörper (z. B. Kapillarbündel) sind, desto wahrscheinlicher ist eine Verformung. Diese Methode ist zur Oberflächenversiegelung von nanoporösen Multikapillaren, welche in ein poröses Hüllrohr eingebettet sind (vgl. Kap. 4.3.1, Bündelvariation), geeignet. Dadurch kann ein Austritt z. B. von Gasen bzw. Lösungen aus dem Bündel verhindert werden.

HF-Ätzung zur Erhöhung der Porenzugänglichkeit im Randbereich.

Für sensorische sowie katalytische Anwendung ist es wichtig, dass eine hohe Porenzugänglichkeit innerhalb des Bündelmonolithen gewährleistet ist. Alle Proben zeigen nach dem Verziehen und der Wärmebehandlung eine teilweise geschlossene SiO₂-reiche Schicht zwischen den Rohren. Diese verringert die Zugänglichkeit zu den Nanometer Poren. Zur Entfernung der Schicht wurden die verzogenen Stäbe nach der Wärmebehandlung (vor der Extraktion) oder nach der Extraktion in Flusssäure behandelt. Mittels REM wurden die porösen Stäbe analysiert und mit einer Nullprobe verglichen. Die Einschätzung der Oberflächenqualität erfolgte subjektiv. Folgende Kriterien wurden mit gut (grün), mittelmäßig (gelb), schlecht (rot) bewertet (s. Tab. 33, und Abb. 73). Die Auswertung der Kriterien in Abhängigkeit von den Ätzbedingungen ist für die Versuchsreihe „HF-Ätzung vor der Extraktion“ in Abb. 74 zusammengefasst dargestellt.

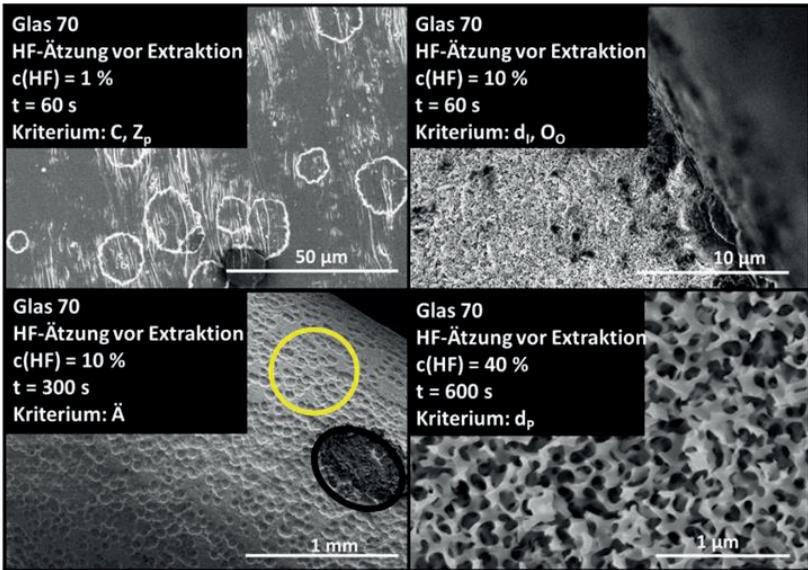


Abb. 73: REM-Aufnahmen von Probenoberflächen nach der HF Behandlung zur Darstellung "schlechter" Qualitätsmerkmale, Staboberflächen (links), Stabquerschnitt (rechts, s. Tab. 33). Die schwarze Markierung zeigt ein Artefakt der Probenpräparation (Kleberückstand), die gelbe Markierung Ätzgruben.

Tab. 33: Qualitätskriterien (gut / schlecht) zur Beurteilung der Oberfläche nach der HF-Behandlung (s. Abb. 73).

Symbol	Bedeutung	Gute Qualität	Schlechte Qualität
Ä	Ätzgruben	Wenige Ätzgruben und „Cristobalitlecher“	Viele Ätzgruben und „Cristobalitlecher“
C	Cristobalitikristalle	Keine	Viele Kristalle
O ₀	Oberfläche	Homogen	Stark inhomogen
d _p	Porengröße	Porendurchmesser bleibt erhalten	Starke Porengrößenerweiterung
Z _p	Zugänglichkeit zu den Poren	Gute Zugänglichkeit, keine lokale Porenversiegelung erkennbar	Schlechte Zugänglichkeit, geschlossene SiO ₂ -Schicht oder lokale Porenversiegelung
d _i	Inhomogene Schichtdicke	< 1 μm	> 1 μm
d _s	SiO ₂ -Schichtdicke	< 100 nm (nicht vorhanden)	> 100 nm (vorhanden)

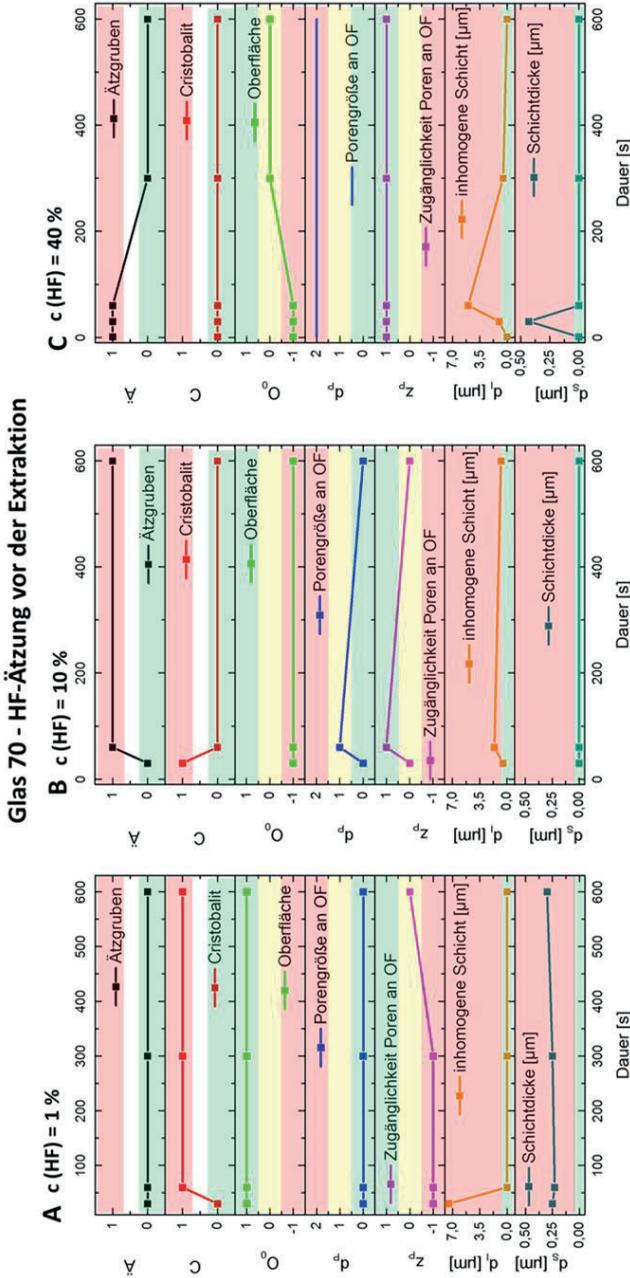


Abb. 74: Oberflächenkriterien in Abhängigkeit von der HF-Konzentration und der Zeit. Versuchsreihe „Ätzen vor der Extraktion“ (Qualität: roter Bereich; schlechter Bereich: gelber Bereich; grüner Bereich): Ätzung mit A: 1%-iger HF, B: 10%-iger HF und C: 40%-iger HF

Unter Verwendung einer 1%-iger HF-Ätzlösung wurde die SiO₂-reiche Oberflächenschicht nicht abgetragen. Die Cristobalitikristalle verbleiben in der Oberfläche. Durch eine Erhöhung der HF-Konzentration auf 10 % wird die Schicht größtenteils aufgelöst. An der Oberfläche werden keine Cristobalitikristalle detektiert, die Zugänglichkeit der Poren wird erhöht, jedoch nehmen die Inhomogenität und der Anteil an Ätzgruben an der Oberfläche zu. Durch längere Ätzzeiten sinkt die inhomogene Schichtdicke geringfügig ab. Die Proben zeigen eine gute bis mittelmäßige Porenzugänglichkeit. Die Porengröße bleibt überwiegend konstant.

Proben, welche mit 40 % HF geätzt wurden, zeigen keine Cristobalitikristalle an der Oberfläche. Durch eine längere Ätzzeit (> 300 s) wird die Anzahl an Ätzgruben, die Inhomogenität der Oberfläche sowie die inhomogene Schichtdicke verringert. Die Poren an der Oberfläche weisen eine deutliche Verbreiterung auf. Alle Proben zeigen eine gute Zugänglichkeit, jedoch nimmt die mechanische Stabilität (starker Abrieb) aufgrund der Porenvergrößerung (dünnere Glasstege) ab.

Durch die Behandlung mit HF nach der Wärmebehandlung werden die oberen Schichten des entmischten Stabes abgetragen. Eine höhere HF-Konzentration erhöht die Ätzrate. Die Ätzrate ist anschließend überwiegend von der Boratphase und deren Domänengröße abhängig. So weisen entmischbare Gläser vor der Entmischung eine geringere Ätzrate auf, als nach der Entmischung. Die Ätzrate wird auch von der Porengröße beeinflusst. Gläser gleicher Zusammensetzung, welche bei höheren Temperaturen bzw. längeren Zeiten behandelt werden zeigen eine höhere Ätzrate^{43,44}. Demnach erfolgt nach dem Auflösen der SiO₂-reichen Oberflächenschicht die Auflösung der natriumboratreichen Phase. Anschließend werden die Porenwände angegriffen. Nach der Extraktion weisen die Poren an der Oberfläche dünnere Wandstärken auf. Dadurch ergibt sich bei den Proben, welche mit 40 % geätzt wurden, eine deutliche Porenverbreiterung. Die verminderte Stegbreite verringert die mechanische Stabilität der Probenoberfläche deutlich.

Die inhomogene Oberfläche resultiert wahrscheinlich aus der Kondensation des gelösten Silica (aus der natriumboratreichen Phase sowie aufgelösten SiO₂-Wänden) in den Poren. Dies kann vermieden werden, indem die Diffusion des gelösten Silica aus den Poren erhöht wird.

Dazu kann die Temperatur bzw. der Konzentrationsgradienten zwischen Glasoberfläche und „Porenvolumen“ (z. B.: mehr Lösung, Lösungsmittel-austausch, sowie stärkeres Rühren, etc.) oder die Löslichkeit des Silica erhöht werden. Da die Nullprobe keine inhomogene Schicht aufweist, ist diese nicht auf eine inhomogene Zusammensetzung zurückzuführen. Da die unterschiedlichen Ätzraten der Primärphasen zur Porenvergrößerung führen, wurden Ätzversuche an porösen Glasstäben durchgeführt. Hierbei sollten geringere Zeiten und HF-Konzentrationen verwendet werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit erhöht und das Gefahrenpotential gesenkt würde.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der REM-Analyse der Versuchsreihe „HF-Ätzung nach der Extraktion“ zusammengefasst dargestellt (Abb. 75).

Durch eine Ätzung mit 1 % HF konnte zwar die Porenzugänglichkeit erhöht werden, dennoch war die SiO_2 -reiche Schicht noch vereinzelt vorhanden. Bei kürzeren Ätzzeiten (< 300 s) wurden Cristobalitkristalle nachgewiesen. Die Zugänglichkeit der Poren steigt mit der Zeit. Die Oberflächen sind inhomogen (Kristalle, teilweise aufgebrochene SiO_2 -Schichten etc.). Durch die Erhöhung der Konzentration auf 10 % wurde ein größerer Anteil der Oberfläche abgetragen. Die Porengrößen sind geringfügig vergrößert, die Oberflächen jedoch homogener und die Zugänglichkeit deutlich erhöht. Die Dicke der inhomogenen Schicht (d_i) lag unter $1 \mu\text{m}$ und $d_s < 0,1 \mu\text{m}$. Im Vergleich zu der Versuchsreihe „vor der Extraktion“ wird die Ätzrate nur durch die SiO_2 -Phase bestimmt und ist damit deutlich unabhängiger von der Porengröße. Die Ätzung erfolgt im gesamten Netzwerk und wird durch die Diffusion begrenzt.

Glas 70 - HF-Ätzung nach der Extraktion

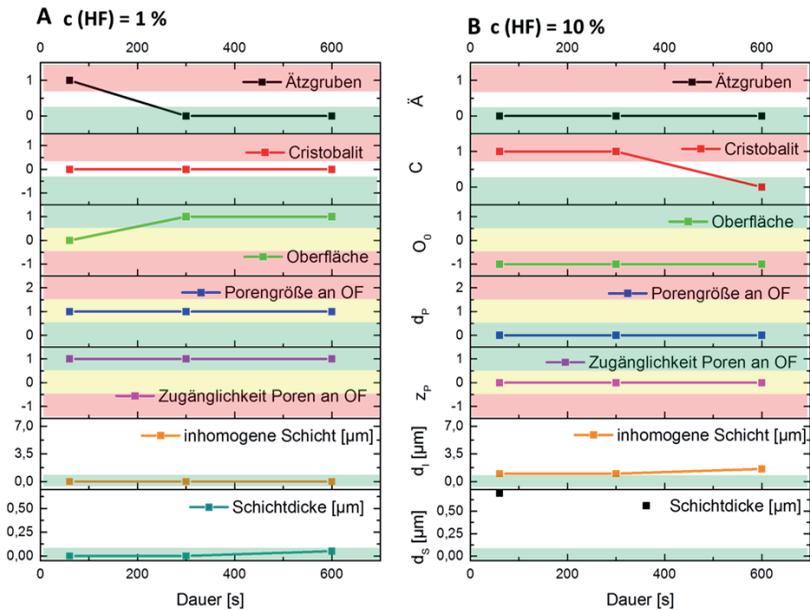


Abb. 75: Änderung der Oberflächenkriterien in Abhängigkeit von der HF-Konzentration ($c(\text{HF}) = 1 \%$ (A), $c(\text{HF}) = 10 \%$ (B)) und der Zeit. Versuchsreihe „Ätzen nach der Extraktion“ (Qualität: roter Bereich: schlecht, gelber Bereich: mittel, grüner Bereich: gut). In der Reihe $c(\text{HF}) = 10 \%$ konnte nur bei kurzen Ätzzeiten eine SiO_2 -Schichtdicke (schwarz) nachgewiesen werden.

Für beide Versuchsreihen werden die Proben mit den vorwiegend „guten“ Kriterien in Abb. 76 dargestellt.

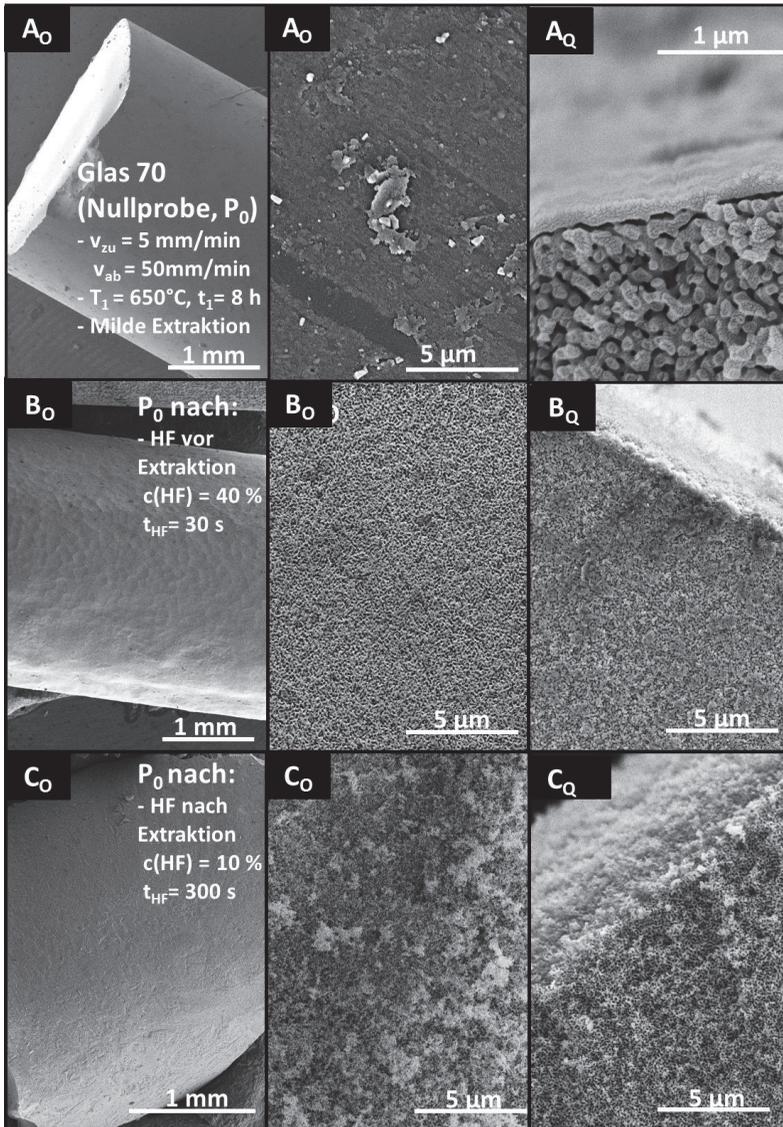


Abb. 76: Vergleich poröser Proben aus Glas 70 ohne HF-Behandlung (A) und mit HF-Behandlung vor der Extraktion (B) und nach der Extraktion (C). Darstellung senkrecht zur Staboberfläche (O) und im Querschnitt (Q).

Oben dargestellt ist eine ungeätzte Probe, welche bei gleichen Bedingungen getempert und extrahiert wurde. Die Oberfläche zeigt eine überwiegend geschlossene Schicht von ca. 100 μm Dicke. Unter dieser ist das Porensystem erkennbar. Ein inhomogener Bereich wird nicht beobachtet. Der Vergleich der Proben vor (A) und nach (B, C) der Extraktion zeigt, dass vor der Extraktion deutlich mehr Material abgetragen wurde. Die Ätzung nach der Extraktion führt zu einer geringeren Veränderung der Oberflächenmorphologie und des Stabdurchmessers. In beiden Fällen (Abb. 76 mitte, B₀, C₀) sind die Poren frei zugänglich und vergrößert. Beim Ätzen vor der Extraktion ist die Porenvergrößerung geringer als danach. Jedoch ist die mechanische Stabilität in beiden Fällen vergleichbar. Die Ätzung mit 10%-iger HF nach der Extraktion (Abb. 76 C) stellte sich als die günstigere heraus.

Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, dass eine Versiegelung der Außenwände des porösen Monolithen durch eine Feuerpolitur sowie eine Verbesserung der Porenzugänglichkeit zwischen den hierarchischen Poren durch eine milde HF-Ätzung möglich ist. Die TEOS-Beschichtung erwies sich als ungeeignet. Bei Übertragung der Ergebnisse auf den Durchflussreaktor wird empfohlen, diesen zunächst mit einem porösen Hüllrohr (gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung und Wandstärken $\geq 100 \mu\text{m}$) zu verstärken, die Außenoberfläche des Hüllrohrs mit Feuerpolitur und anschließend den Durchflussreaktor innen mit HF zu behandeln.

4.3.4 Mechanische, optische, biochemische Eigenschaften der Kapillarbündel

Es wurde angestrebt, dass die porösen Gläser ähnliche mechanische Eigenschaften wie handelsübliche Gläser aufweisen, die Bündelgeometrie einen Druckverlust < 4 bar bei Durchsätzen $\geq 2500 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ ^{192,193} ermöglicht, die optischen Eigenschaften über die Porengröße einstellbar ist und das poröse Material bioinert ist.

Zugfestigkeit:

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse der Zugfestigkeit (σ_z) des Grundglases und des porösen Glases in Abhängigkeit von der Geometrie zusammengefasst. Abb. 77 zeigt die Zugfestigkeit von ausgewählten Stäben in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung (Glas 60, Glas 70, Boro 3.3[®]), dem Durchmesser sowie dem Prozessschritt.

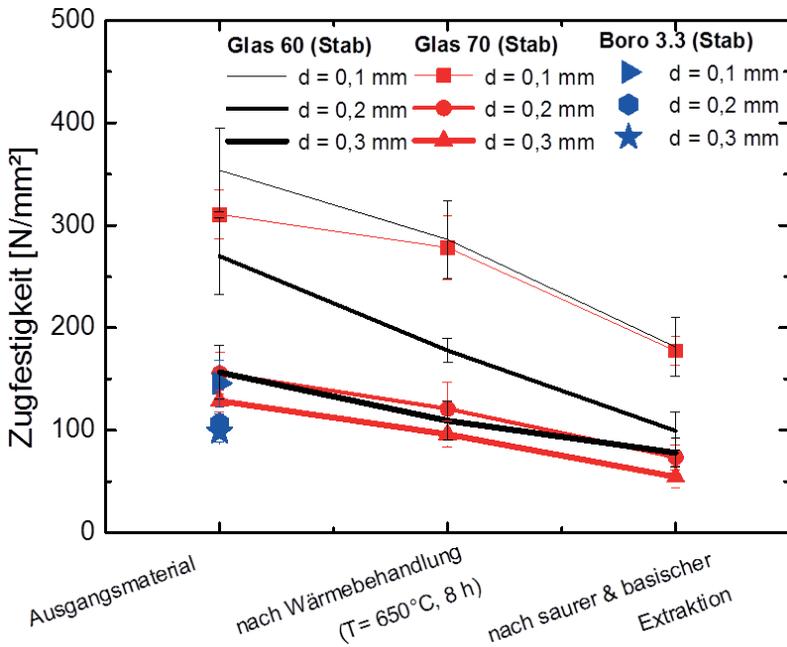


Abb. 77: Änderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von Glaszusammensetzung, Durchmesser und Prozessschritt am Beispiel von Stäben. Die Verbindungslinien dienen der besseren Lesbarkeit.

Die Zugfestigkeit der Ausgangsgläser nimmt von Glas 60 > Glas 70 > Boro 3.3® ab. Je kleiner der Durchmesser ist, desto größer ist die Zugfestigkeit. Für entmischte Gläser gilt, dass durch die spinodale Entmischung die Festigkeit abnimmt (Abb. 77). Die maximale Zugfestigkeit von 350 N/mm² wurde bei Glas 60 (nicht entmischte) mit einem Durchmesser von 0,1 mm gemessen. Der Vergleich zwischen Ausgangsrohren und -stäben zeigt, dass bei gleichem Durchmesser die Rohre eine geringere Zugfestigkeit aufweisen (Abb. 78). Zugversuche an Bündeln waren nicht möglich, wegen Bruch beim Einspannen der Proben.

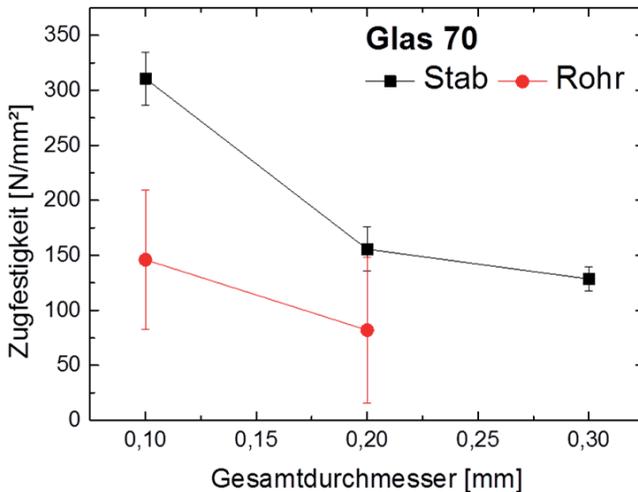


Abb. 78: Änderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Geometrie und des Außendurchmessers (Stab (schwarz), Rohr (rot)). Die Verbindungslinien dienen der besseren Lesbarkeit.

Die Glasoberfläche kühlt schneller ab als der Glaskern. Dadurch entstehen Druckvorspannungen an der Oberfläche und Zugspannungen im Kern. Während der Belastung der Glasfaser muss die Druckbeanspruchung überwunden werden bevor es zum Bruch kommt²⁸⁰. Die innere Zugspannung addiert sich zur äußeren Zugbelastung. Der Bruchsprung liegt bei Glasfasern üblicherweise an der Oberfläche. Je größer die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen ist, desto größer ist der Anteil an Defekten, die zum Bruch führen können. Dies erklärt die geringere Zugfestigkeit der Rohre im Vergleich zu den Stäben. Die Zugfestigkeit ist weiterhin von der Zusammensetzung des Glases abhängig. In Alkalisilicatgläsern wird die Zugfestigkeit durch CaO , B_2O_3 und Al_2O_3 erhöht. Na_2O und MgO haben dagegen kaum einen Einfluss auf die Zugfestigkeit²⁸¹. Der Gehalt von B_2O_3 nimmt von Boro 3.3® (13 Gew.-%) über Glas 70 (22 Gew.-%) zu Glas 60 (29 Gew.-%) zu. Dies führt zur beobachteten Steigerung der Zugfestigkeit. Während der Wärmebehandlung erfolgt die Bildung von Domänengrenzflächen (Störungen im Gefüge) in den entmischten Gläsern. Dadurch wird der Anteil an Grenzflächen mit Defekten erhöht, wodurch die Zugfestigkeit absinkt. Nach der Extraktion wird die boratreiche Phase herausgelöst. Zudem werden die Porenwände

„geglättet“, der Defektanteil der Grenzflächen (Porenwände) nimmt ab. Der B_2O_3 -Anteil ist geringer. Zudem nimmt der Glasanteil im Bündel ab. Die gemessenen Werte sind auf den Außendurchmesser des Stabes und nicht auf das tatsächliche Glasvolumen (Stabvolumen minus Porenvolumen) bezogen.

Biegeradius

Die Stäbe und Rohre wurden auf ihren minimalen Biegeradius (vgl. Gl. (54)²⁸²) untersucht und mit Boro 3.3[®] verglichen (Abb. 79).

Der Biegeradius (R) ist bei Stäben proportional zum Durchmesser der Faser (\emptyset) sowie dem Elastizitätsmodul (ε) und indirekt proportional zur Zugfestigkeit (σ_Z). Eine hohe Zugfestigkeit verringert den Biegeradius²⁸².

$$R = \frac{\varepsilon * \emptyset}{2\sigma_Z} \quad (54)$$

Mit abnehmendem Durchmesser reduziert sich auch der Biegeradius. Der Biegeradius nimmt von Glas 60 über Glas 70 zu Boro 3.3[®] zu. Rohre weisen einen geringeren Biegeradius auf als Stäbe. Durch die Wärmebehandlung der Gläser 60 und 70 steigt der Biegeradius an und erreicht nach der Extraktion einen minimalen Wert. Der kleinste Biegeradius von 10 cm wurde bei dem extrahierten Glas 60 (Stab) mit einem Durchmesser von 0,1 mm erhalten.

Aufgrund der höheren Zugfestigkeit besitzt Glas 60 einen geringeren Biegeradius als Glas 70 und ein Rohr einen kleineren R als ein Stab. Eine Wärmebehandlung führt ebenfalls zu einer Verringerung der Zugfestigkeit und resultiert ebenfalls in einem erhöhten R .

Der verringerte Biegeradius der extrahierten Gläser resultiert aus der verringerten Defektdichte und kleineren Wandstärken (Porenwände). Weiterhin ist der Biegeradius vom Elastizitätsmodul abhängig. Dieser ist wiederum von der Glasdichte, den Atomradius und Winkelabständen und damit von der Zusammensetzung des Glases abhängig. Für Natriumborosilicatgläser mit einem Na-Gehalt < 10 Gew.-% gilt, dass mit zunehmenden Boratgehalt das ε -Modul monoton fällt, während bei höheren Na-Gehalten ein inverses Verhalten beobachtet wird. Die Zugabe von Natrium oder

Kalium im Bereich zwischen 0 - 4 Gew.-% führt in einem SiO₂-Glas zur Verringerung des ϵ -Moduls²⁵⁵.

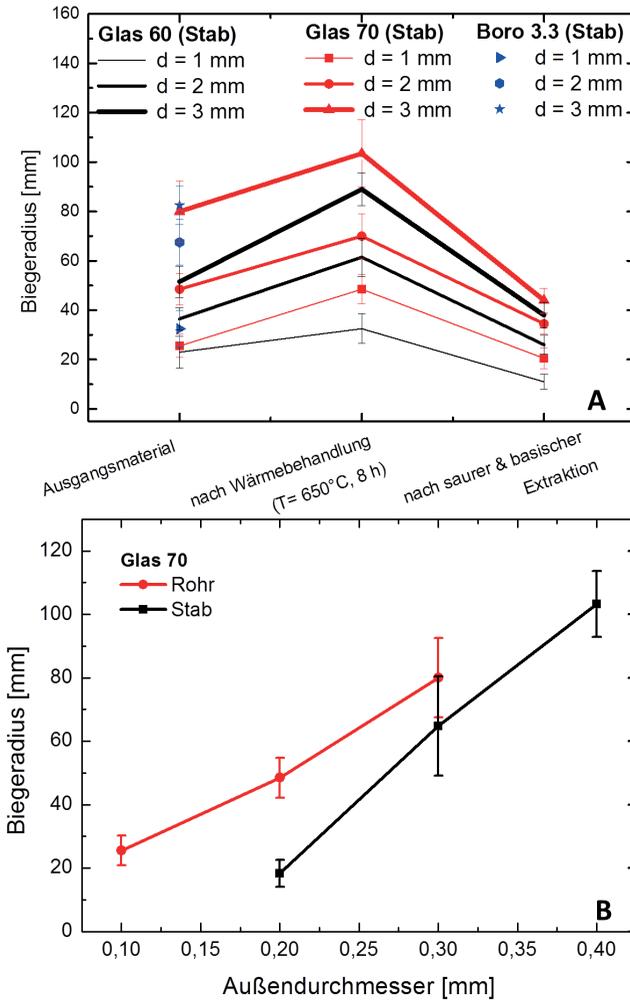


Abb. 79: Änderung des minimalen Biegeradius in Abhängigkeit vom Stabdurchmesser, Zusammensetzung und Prozessschritt (A) sowie Vergleich des Biegeradius (B) von Rohren und Stäben aus Glas 70 bei gleichem Außendurchmesser. Verbindungslinien dienen der besseren Lesbarkeit.

Für das Glas 70 wurde aus den Zugfestigkeiten und den Biegeradien für die Stab- und Rohrgeometrie das ε -Modul nach Gl. (54) berechnet (s. Tab. 34).

Tab. 34: Zusammenfassung der experimentell gewonnenen Daten zur Berechnung des ε -Moduls.

Geometrie	R [mm]	\varnothing [mm]	σ_z [N/mm ²]	ε [GPa]
Stab	155	0,2	48,5	75,2
Rohr	82	0,2	18,3	(15,0)

Das für den Stab bestimmte ε -Modul stimmt in guter Näherung mit dem ε -Modul des Glases mit der Zusammensetzung 70 mol-% SiO₂, 20 mol-% B₂O₃, 10 mol-% Na₂O ($\varepsilon = 76,6$ GPa) überein²⁵⁵. Das berechnete ε -Modul des Rohres ist deutlich geringer. Wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben zeigen die Rohre eine größere Menge an Defekten (Geometrische Abweichungen, kleine Steinchen etc.), welche zu geringeren Zugfestigkeiten und zu höheren Biegeradien führen. Eine Veränderung des ε -Moduls während der Prozesse ist nicht auszuschließen, konnte jedoch nicht genauer quantifiziert werden.

Druckverlust

Die Bündel ermöglichen durch die anisotrope Orientierung der Mikrometerporen (Zwickel und Rohrlumina) eine lineare Führung von gasförmigen bzw. flüssigen Substanzen. Zur Anwendung der Bündel als Durchflussreaktor müssen sie einen geringen Druckverlust gewährleisten und hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Mediums ermöglichen. Die Ergebnisse der Druckverlustmessungen mit einem Glycerin-Wassergemisch an I_c Bündeln mit einem Gesamtaußendurchmesser von 67 - 72 μm und 72 - 78 μm und einer Gesamtlänge von ca. 5 cm sind in der Abb. 80 dargestellt.

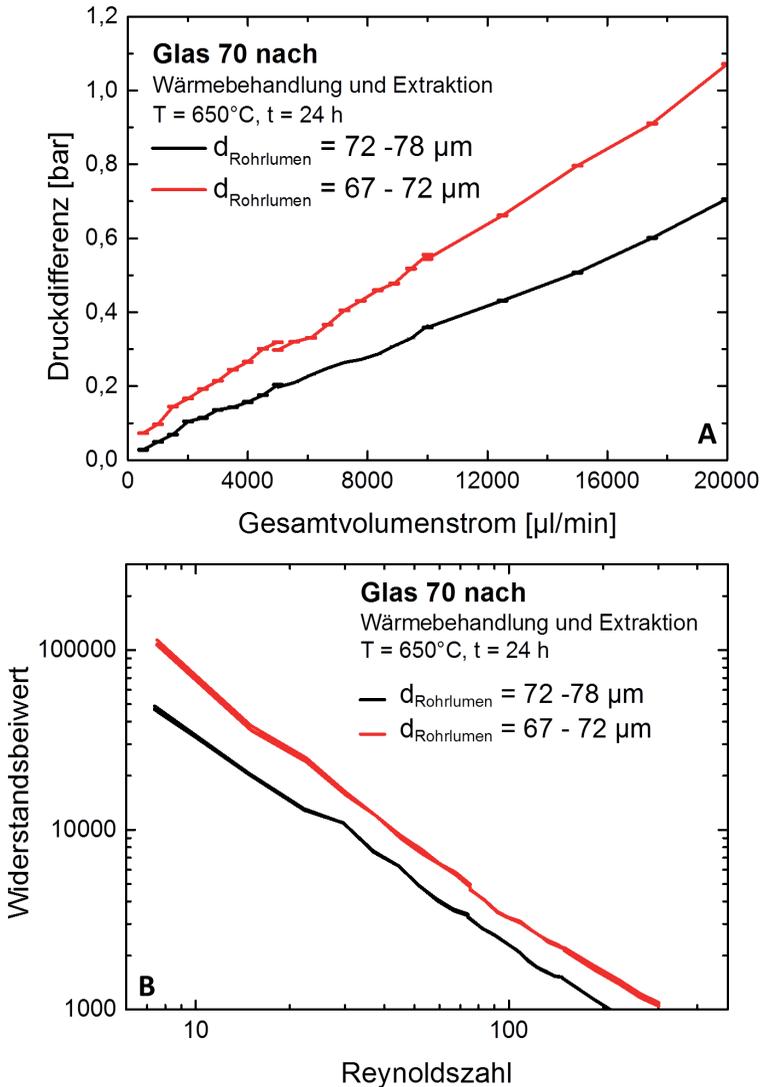


Abb. 80: Ergebnisse der Druckverlustmessungen mit einem Gemisch aus 20 Gew.-% Glycerin und 80 Gew.-% H_2O an porösen Glaskapillaren: Änderung des Druckverlustes mit zunehmendem Volumenstrom (gemessen (A)), Änderung des c_W mit zunehmender Re (berechnet (B)).

Mit zunehmendem Volumenstrom nimmt die Druckdifferenz linear zu. Das Bündel mit dem größeren Kapillardurchmesser zeigt eine geringere Änderung der Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Volumenstrom (Abb. 80 A). Die kleineren Kapillaren zeigen eine maximale Druckdifferenz von 1,1 bar bei einem Durchsatz von ca. 27000 l/(m²h). Bei extrahierten, porösen Vollstäben (T = 650 °C, 2 h) war die Bestimmung der Druckdifferenz nicht möglich. Der Widerstand des Materials war so hoch, dass kein Volumenstrom messbar war.

Basierend auf der Druckdifferenz wurde der Widerstandsbeiwert sowie die Reynoldszahl berechnet (s. Gl. (41) und (42)). Das Bündel mit kleinerem Durchmesser weist geringere Widerstandsbeiwerte bzw. Reynoldszahlen auf. Der Widerstandsbeiwert liegt zwischen 100000 und 1000, die Reynoldszahlen liegen im Bereich von 7 bis maximal 180 (Abb. 80 B).

Die verwendeten Kapillarbündel besitzen einen mittels Lichtmikroskop bestimmten mittleren Rohrendurchmesser von 75 µm (rot) bzw. 70 µm (schwarz) sowie Zwickel um die 13 µm. Der Druckverlust in den Rohren ist direkt proportional zu der Gesamtlänge des Rohres und indirekt proportional zum Rohrdurchmesser. Aufgrund der gleichen Bündellänge gilt, je größer der durchschnittliche Kapillardurchmesser, desto geringer ist der Druckverlust.

Der Widerstandsbeiwert entspricht der dimensionslosen Widerstandskraft und ist von der Form und Rauheit des Körpers und der Kompressibilität (vernachlässigbar bei Flüssigkeiten) des durchfließenden Mediums abhängig^{283,284}. Die Rauheit wird bei den untersuchten Bündeln im Wesentlichen durch die Porengröße (ca. 80 nm) bestimmt und wird hier als ≤ 80 nm (teilweise geschlossene SiO₂-Schichten) angenommen. Lediglich die Körperform ändert sich. Kleinere Bündeldurchmesser weisen dünnere Glaswände und damit kleinere zu umströmende Flächen auf. Dies führt zu höheren Widerstandsbeiwerten (s. Abb. 80 B). Die Reynoldszahl gibt das Verhältnis zwischen Trägheit zu Reibungskraft wieder. Treten kleine Reynoldszahlen auf, so überwiegt der Anteil an „Reibungskräften“. Es stellen sich laminare Strömungen ein. Große Reynoldszahlen (> 2320) führen zu turbulenten Strömungen, bei denen die Trägheitskraft überwiegt. Durch die Auftragung des Widerstandsbeiwerts gegenüber der Reynoldszahl kann der Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung sichtbar

gemacht werden. Hierbei kommt es zur Ausbildung eines lokalen Minimums. Dies wird während der Messung (vgl. Abb. 80) nicht beobachtet. Die Reynoldszahl liegt unter 200. In den Kapillarbündel liegt eine laminare Strömung vor^{283,284}. Die laminare Strömung und die gemessenen Druckverluste mit $\leq 1,1$ mbar bei Durchsätzen ≤ 27000 L/(m²h) zeigen, dass die hierarchischen Monolithe als Durchflussreaktoren geeignet sind.

Transmission

Für sensorische Anwendungen in wässrigen Medien wurden die porösen Gläser mit Fluoreszenzfarbstoffen beschichtet. Hierbei ist es relevant, dass das Trägermaterial im Wellenlängenbereich der Licht-Absorption und -Emission der Farbstoffe eine hohe Transmission besitzt. Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften des porösen Trägermaterials wurde die Transmission der porösen Gläser (Variation I_c , s. Kap. 3.3.1.2) in dest. Wasser in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm bis 1000 nm gemessen.

Das Diagramm (Abb. 81) zeigt die Änderung der Transmission der porösen Glasrohrbündel senkrecht zur Bündel-Längsrichtung in Abhängigkeit von der Porengröße.

Die Transmission nimmt mit zunehmender Porengröße ab. Der Transmissionsgrad steigt mit größer werdender Wellenlänge und beträgt maximal 6 % bei $\varnothing = 20$ nm. Die Absorptionskante (vgl. Kap. 3.3.1.4) verschiebt sich mit sinkender Porengröße zu höherer Wellenlänge ($d_{Pore} = 20$ nm / $\lambda = 220$ nm; $d_{Pore} = 80$ nm / $\lambda = 300$ nm, $d_{Pore} = 120$ nm / $\lambda = 580$ nm). Der Transmissionsabfall zwischen 800 – 200 nm ist von der Porengröße abhängig. Die Probe mit Poren um die 20 nm zeigt im Wellenlängenbereich zwischen 800 – 256 nm einen langsamen Abfall, gefolgt von einer steilen Abnahme unterhalb von 256 nm. Die Probe mit Poren um die 80 nm zeigt einen kontinuierlichen s-förmigen Transmissionsverlust zwischen 756 nm und 411 nm. Die erhöhten Transmissionschwankungen im Bereich zwischen 850 – 1000 nm sind gerätebedingt und resultieren aus der Verwendung eines anderen Filters (Filterwechsel bei 840 nm). Die bei 280 nm auftretende Absorption, welche ggf. durch färbende Ionen erzeugt wird, soll aufgrund der Photometergenauigkeit von 0,3% nicht genauer interpretiert werden.

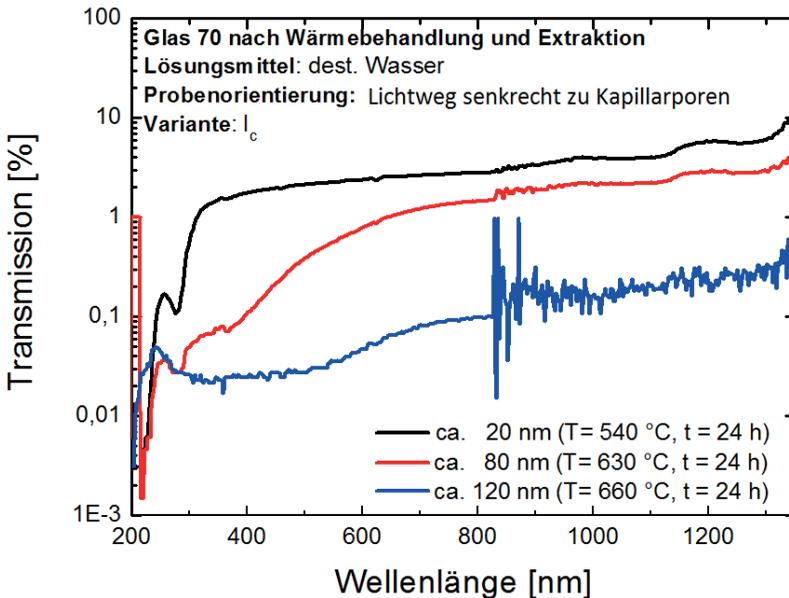


Abb. 81: Änderung der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Porengröße.

In homogenen Gläsern treten zwei Verlustarten auf: elektronische Übergänge (z. B. färbende Ionen) und Molekülschwingungen (z. B. OH-Schwingungen). Reine Kieselgläser zeigen bei ca. 180 nm eine Absorptionskante („UV-Kante“), welche aus elektronischen Übergängen innerhalb des Si-O-Netzwerkes resultiert. Elektronische Übergänge erfolgen, wenn die Photonenenergie die Bandlückenenergie des Netzwerkes überschreitet. Metallische Verunreinigungen verschieben die Absorptionskante zu höheren Wellenlängen. Im oberen Wellenlängenbereich (IR-Strahlung) führen die Si-O-Gitterschwingungen zur Verringerung der Transmission.

Bei den untersuchten Proben wurde das gleiche Ausgangsglas verwendet. Es wird die Annahme getroffen, dass die Zusammensetzung der Proben gleich ist. Materialspezifische Verluste oder färbende Elemente bzw. unterschiedliche OH-Konzentrationen werden hiermit als Ursache für Transmissionsänderungen ausgeschlossen. Streulichtverluste resultieren

In Tab. 35 wurde die Wellenlänge berechnet, unterhalb der die Partikel mit einem Durchmesser a) 20 nm, b) 80 nm und c) 120 nm, dem Gesetz nach Rayleigh folgen. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (55) unter der Verwendung des maximalen Mie-Faktors von 0,3.

Tab. 35: Berechnung der Wellenlänge in Abhängigkeit von der Partikelgröße zur Bestimmung des Rayleigh-Bereichs.

a	\varnothing [nm]	λ [nm]
0,3	20	209
0,3	80	838
0,3	120	1257

Aus Tab. 35 zeigt sich, dass lediglich bei den kleinsten Partikelgröße ($\varnothing \approx 20$ nm) im sichtbaren Bereich die Rayleighstreuung überwiegt, bei $\varnothing \approx 80$ nm und 120 nm überwiegt die Mie-Streuung. Der Streuverlust nimmt mit zunehmender Porengröße zu. Dies führt zu signifikanten Transmissionsverlusten. Die Probe mit Poren um die 20 nm zeigt bei 256 nm eine UV-Absorptionskante. Im Vergleich zu reinem Kieselglas enthält das poröse Glas Spuren von z. B. Na verunreinigt, wodurch die UV-Absorptionskante zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Bei den anderen beiden Proben wird die Absorptionskante stark von der Mie-Streuung überlagert.

Die Ursachen für den Verlauf der Transmission bis 1000 nm werden bei Variation des Mediums klar (s. Abb. 82).

Es wurde in Luft, dest. Wasser und Toluol senkrecht zur Längsachse der Kapillare gemessen. Der Transmissionsgrad nimmt von Luft < Wasser < Toluol zu. Die Messung in Luft zeigt eine Transmission nahe null, in Toluol erreicht sie zwischen 5 und 7,5 %. In Wasser wurden zwei Transmissionsmessungen (schwarz, grau) bei unterschiedlicher Orientierung der Probe aufgenommen. Je geringer der Unterschied der Brechzahlen ist, desto größer ist die Transmission. Die Glasmatrix besteht zu ≥ 96 % aus reinem SiO_2 . Es wird die Annahme getroffen, dass die Brechzahl dieses Glases dem von Kieselglas ähnelt ($n_{\text{SiO}_2} = 1,46$). Bei der Verwendung von Luft ($n_{\text{Luft}} = 1,00$) als „Messmedium“ wird die größte, mit Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 1,50$) die kleinste Brechzahldifferenz erhalten. Dies erklärt die größte Transmission im Falle der mit Toluol gefüllten, porösen Glaskapillare.

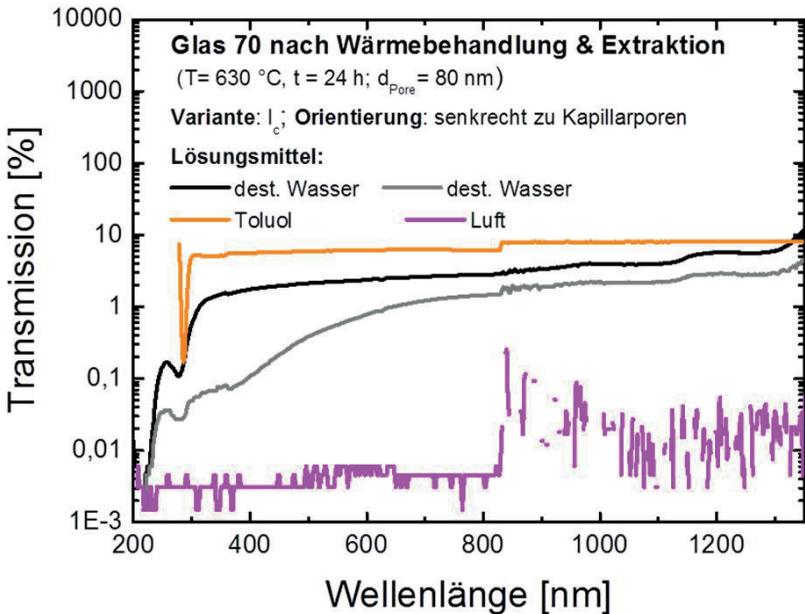


Abb. 82: Änderung der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Messmedium, (Bündelvariation I_c mit ca. 80 nm). In grau und schwarz dargestellt sind Transmissionsmessungen in dest. Wasser der gleichen Kapillare. Die grau dargestellte Messung wurde nach einer Verdrehung der Kapillare $< 45^\circ$ erhalten.

Der Unterschied zwischen den Messungen im gleichen Medium (dest. Wasser) ergibt sich aus der Verdrehung der Kapillare (s. Abb. 83). Unter Annahme, dass der gesamte Bereich vollständig bestrahlt wird und keine Defekte vorliegen, sollte immer eine gleiche Transmission gemessen werden. Verdrehungen aus der Ebene hinaus (Änderung der Einstrahlwinkels), unterschiedliche Bestrahlung der Randbereiche (Schwammeinklemmung) sowie auftretende Defekte (unterschiedliche große Luft- bzw. Kanalporen, Wandstärken sowie ungleichmäßige Geometrie) führen zu den beobachteten Transmissionsverlusten. Wird die Annahme getroffen, dass das Bündel nur aus Rohrlumen besteht, sind im Bündel (37 Rohre) 44 Grenzflächen enthalten. Je Grenzfläche tritt ein Intensitätsverlust von ca. 4 % auf. Die maximale Intensität ohne Berücksichtigung der Absorption im Glas beträgt dann 16,7 %.

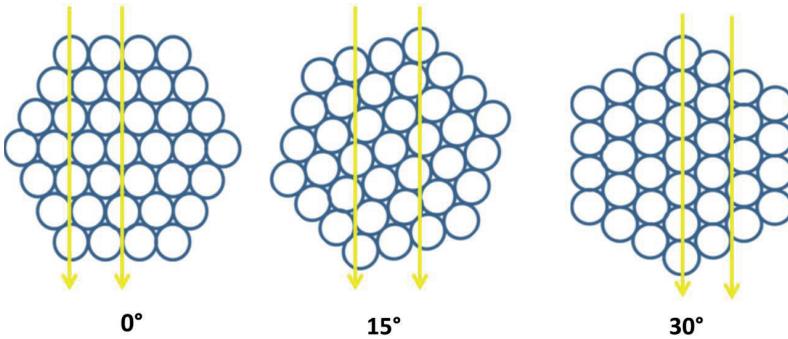


Abb. 83: Schematische Darstellung des Lichtdurchgangs in Abhängigkeit von der Bündelorientierung (0°, 15°, 30°).

Abb. 84 zeigt die Messung der Transmission zwischen 200 nm und 1600 nm der Kapillare (Typ: I_c , $d_{pore} = 80$ nm, Medium: Toluol) senkrecht und parallel zur Längsachse der Kapillare.

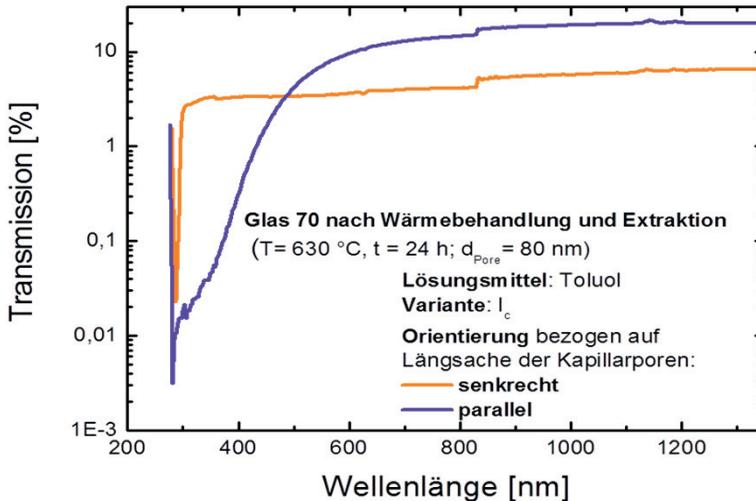


Abb. 84: Änderung der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge, senkrecht und parallel zur Bündellängsachse.

Die Messung parallel zur Bündellängsachse zeigt bei 1300 nm eine maximale Transmission von 20 %. In senkrechter Anordnung wird eine

maximale Transmission von ca. 7 % erzielt. Unterhalb von 800 nm sinkt die Transmission (lila Kurve, parallele Anordnung) signifikant. Die Absorptionskante von Toluol liegt bei 280 nm und korreliert mit der orangen Kurve. Im Falle der lila Kurve ist die Absorptionskante zu höheren Wellenlängen verschoben (ca. 390 nm).

Der Glas- zu Hohlraumflächenanteil des Bündelquerschnitts beträgt ca. 30 – 20 %. Unter der Annahme, dass alles Licht in den Rohrlumina und Zwickeln vollständig transmittiert wird und das Licht, welches auf die Glaswand trifft, nicht zur Transmission beiträgt (Verlust durch Reflexion, Brechung, Beugung), sollte der Transmissionsgrad der parallelen Versuchsanordnung ~70 – 80 % betragen. Die gemessenen Werte liegen jedoch deutlich unterhalb von diesem Wert. Eine mögliche Ursache ist, dass das Bündel nicht exakt parallel ausgerichtet ist. Eine Verkippung verringert den Transmissionsanteil. Der starke Abfall der Transmission resultiert aus der Dispersion²⁸⁶.

Test zur Lagerung in SBS

An der Universität Erlangen wurden Vorversuche zur Biokompatibilität an zerkleinerten, porösen Glas 70 Kapillaren durchgeführt. Abb. 85 zeigt Glaspartikel vor und nach der Behandlung im simulated body fluid (SBF)-Reagenz.

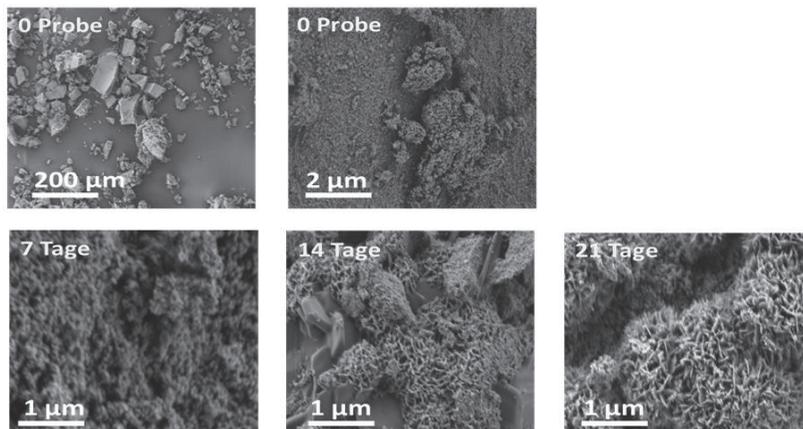


Abb. 85: REM-Aufnahmen der Glas 70 Partikel vor (0 Probe) und nach der Behandlung in SBS-Reagenz nach 7 Tagen, 14 Tagen und 21 Tagen.

Durch die Behandlung im SBF-Reagenz bilden sich Ablagerungen an der der Oberfläche der Glaspartikel. Die Ablagerungen erscheinen kristallin. Mit zunehmender Verweilzeit im SBF nimmt der Anteil kristalliner Bestandteile an der Oberfläche zu. Die Kristalle besitzen einen dünntafeligen Habitus und bilden ein korallenartiges Geflecht mit makroskopisch sphäroidischer Form. Die Proben wurden anschließend mittels EDX analysiert (s. Abb. 86).

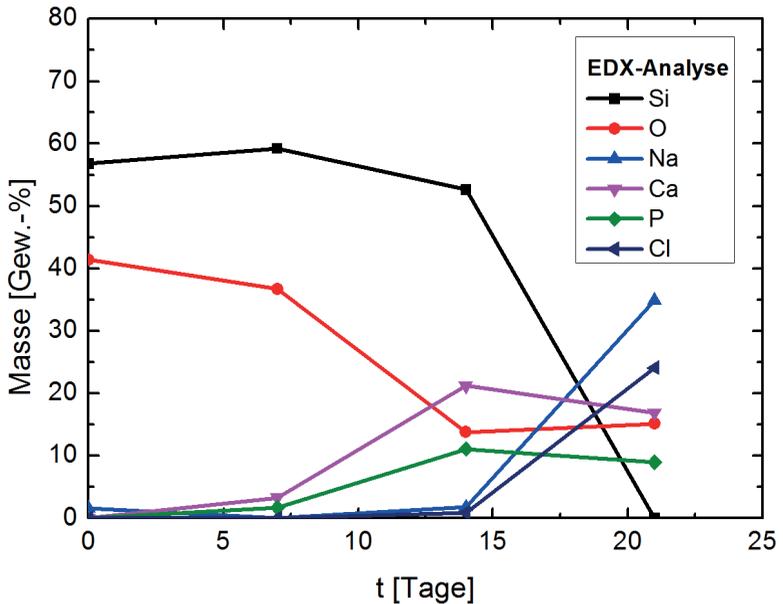


Abb. 86: Zusammenfassung der EDX-Analysen an SBF-gelagertem Glas 70: Änderung der Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer.

Sie weisen nach sieben Tagen in SBF eine Anreicherung von Ca und P auf. Der maximale Gehalt wird nach 14 Tagen erreicht. Ab 14 Tagen wird zusätzlich Na und Cl nachgewiesen, wobei der Gehalt mit zunehmender Zeit ansteigt. Der Si Anteil nimmt mit der Zeit ab und ist nach 21 Tagen mittel EDX nicht mehr nachweisbar. Mittels EDX wird SiO_2 bis zu einer Tiefe von ca. 2 μm nachgewiesen. Durch Schichtbildung / Ablagerungen (z. B.: NaCl , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) wird das Si-Signal abgeschirmt. Aus den EDX-Daten kann nicht auf eine Auflösung des SiO_2 geschlossen werden. Die Daten deuten darauf hin, dass zwei Stoffe auf dem Glas abgeschieden werden, die (a) Ca und P bzw (b) Na und Cl enthalten. Anschließend wurden die Proben mit FTIR im Bereich zwischen 1400 und 400 cm^{-1} untersucht (Abb. 87).

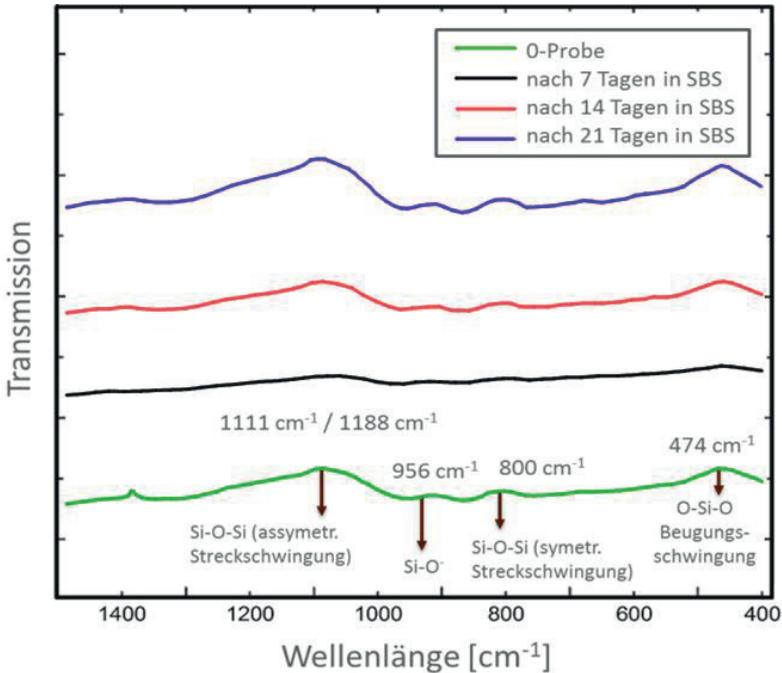


Abb. 87: FTIR-Analysen der zerleinerten Glaskapillaren in Abhängigkeit von der Verweilzeit in SBS.

Hierbei werden charakteristische SiO_2 -Signale beobachtet^{287,288}. Weitere Peaks, die zum Beispiel durch die Bildung von PO_4^{3-} -Gruppen ($567, 600$ bzw. $1017 - 1090 \text{ cm}^{-1}$, Hydroxylapatit²⁸⁹) hervorgerufen werden, wurden nicht nachgewiesen. Die Signalintensität der Peaks bei $t = 0$ sind mit denen von 14 und 21 Tagen vergleichbar. Lediglich nach 7 Tagen in SBF sind alle Peakintensitäten geringer. Die Intensitätsverhältnisse der Peaks untereinander bleiben bei allen Proben konstant. Die Untersuchungsergebnisse zeigen keine eindeutige Veränderung in der Glaszusammensetzung.

Nach der Behandlung in SBF wurde mittels XRD die Bildung von Halit (NaCl) detektiert (Abb. 88).

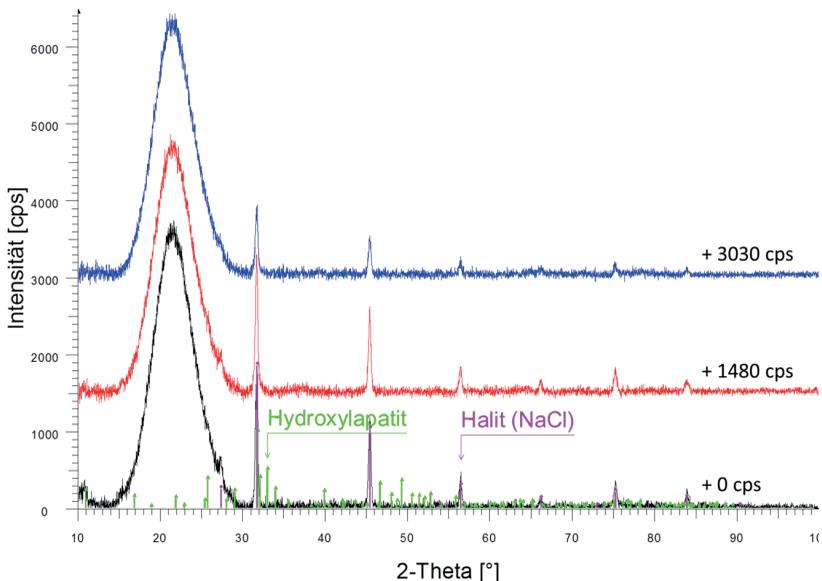


Abb. 88: XRD-Analysen der in SBF gelagerten porösen, zerkleinerten Glaskapillaren (Verweilzeit: schwarz: 7 Tage, rot: 14 Tage, blau: 21 Tage).

Des Weiteren tritt ein Glasberg zwischen $15 - 30^\circ$ auf. Dessen Lage, Intensität und Halbwertsbreite bleiben während der Behandlung in SBF konstant. Demnach tritt keine signifikante Änderung im Glasnetzwerk bzw. eine Netzwerkauflösung auf. Die Bildung von Hydroxylapatit (Reflexlagen in Grün dargestellt) kann nicht nachgewiesen werden.

Der Vergleich der Analysen zeigt, dass während der Behandlung mit SBF Halit gebildet wird. Halit kristallisiert im kubischen Kristallsystem und weist einen massigen, körnigen Habitus auf.

Die EDX-Analyse ist eine oberflächensensitive Methode. Mit dieser wurde die Anreicherung der Probe mit Ca (ca. 20 Gew.-%) und P (ca. 10 Gew.-%) nachgewiesen, welche auf die Bildung von Hydroxylapatit hinweist. Die REM-Aufnahmen der Glaspartikeloberflächen zeigen tafelförmigen Kristalle, die in einem korallenartigen Geflecht in makroskopisch sphäroidischer Form zusammengelagert sind. Diese Struktur wird in der Literatur als „blumenartig“ bezeichnet und ist eine bevorzugte Morphologie des Hydroxylapatits.²⁹⁰ Jedoch wurde Hydroxylapatit weder mittels XRD noch

FTIR nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass Hydroxylapatit aufgrund seiner geringen Kristallitgröße röntgenamorph ist und lediglich auf der Glaspartikeloberfläche und nicht signifikant in den Poren gebildet wird.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Glaspartikel nach der Behandlung eine abgerundete Partikelform aufweisen, keine Poren besitzen und teilweise untereinander verbunden sind (Abb. 89).

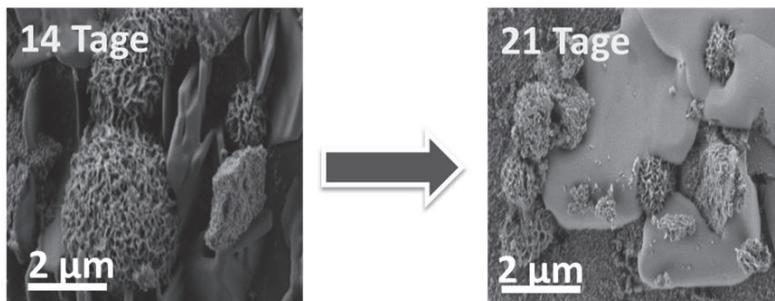


Abb. 89: REM Aufnahme zur Veränderung der Glaspartikelform in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer in SBF nach 14 und 21 Tagen.

Anhand der Messdaten wird die Hypothese aufgestellt, dass die Glasporen zunächst mit NaCl gefüllt und anschließend das gesamte Glaspartikel mit einer NaCl-Schicht umschlossen werden (Steigung des Chlor-Anteils auf 25 Gew.-%). Dadurch verringert sich das EDX-Signal von das Si-Signal nach 21 Tagen auf < 1 Gew.-%. Die FTIR- und XRD-Analysen belegen, dass die Glasstruktur erhalten bleibt. Auch optisch ist eine Auflösung oder Umwandlung des Glases nicht nachweisbar. Vergleichbare Materialien (z. B. MCM 41, SBA-15)²⁹¹⁻²⁹⁴ werden bereits zur kontrollierten Medikamentenfreisetzung eingesetzt. Biokompatibilitätstest zur Cytotoxizität sollte zur weiteren Charakterisierung des Materials erfolgen.

Die aufgestellten Hypothesen konnten bestätigt werden. Die hergestellten porösen Gläser weisen eine bessere mechanische Stabilität als die verzogenen und entspannten Boro 3.3® Gläser auf. Die Bündelgeometrie ermöglicht laminare Strömungen mit Durchsätzen von 2700 L/(m²h) mit einem Druckverlust von < 1,1 bar. Das Material ändert die optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Porengröße und Geometrie.

4.3.5 Oberflächenfunktionalisierungen

Der bisher entwickelte und analysierte Durchflussreaktor besteht aus einem hierarchisch porösen, SiO_2 -reichen Porensystem. Zur Anwendung des Durchflussreaktors im Bereich der Sensorik und Katalyse muss das Trägermaterial funktionalisiert werden. Die Behauptung wird aufgestellt, dass die Multikapillaren unter Berücksichtigung der Porengeometrie mit Substanzen über den Sol-Gel-Ansatz, Nassimprägnierung sowie Layer-by-Layer-Verfahren homogen, über das gesamte Material funktionalisiert werden können. Als Modellbeschichtungen wurden TiO_2 - (Anwendung: photokatalytische Reinigung von Trinkwasser), Au- (Anwendung: Katalyse^T) und HPTS-Beschichtung (Anwendung: Bestimmung des pH-Wert zwischen 5 - 7 im wässrigen Medium, s. Tab. 16) ausgewählt.

TiO_2 -Beschichtung

Für die Anwendung der Materialien für photokatalytischen Abbau von Schadstoffen im wässrigen bzw. gasförmigen Milieu, kann das Material über den Sol-Gel-Ansatz mit TiO_2 beschichtet werden. Im Vergleich zur SiO_2 -Beschichtung ist die Zielstellung hierbei nicht die Erzeugung einer dichten Schicht auf der Oberfläche, sondern eine möglichst gleichmäßige TiO_2 -Schicht im gesamten Material ohne merkliche Porenverkleinerung.

Die mit Lösungsmittel gefüllten, porösen Stäbe aus Glas 70 wurden in ein TiO_2 -reiches Sol eingetaucht und die Haltezeit variiert. Die getrockneten Proben wurden mittels REM im Querschnitt analysiert. In Abb. 90 A bis D ist exemplarisch eine beschichtete Probe (Eintauchzeit 120 min) in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen dargestellt.

^T Hydrierung von *p*-Nitrophenol, Testreaktion für Au-Trägerkatalysatoren.

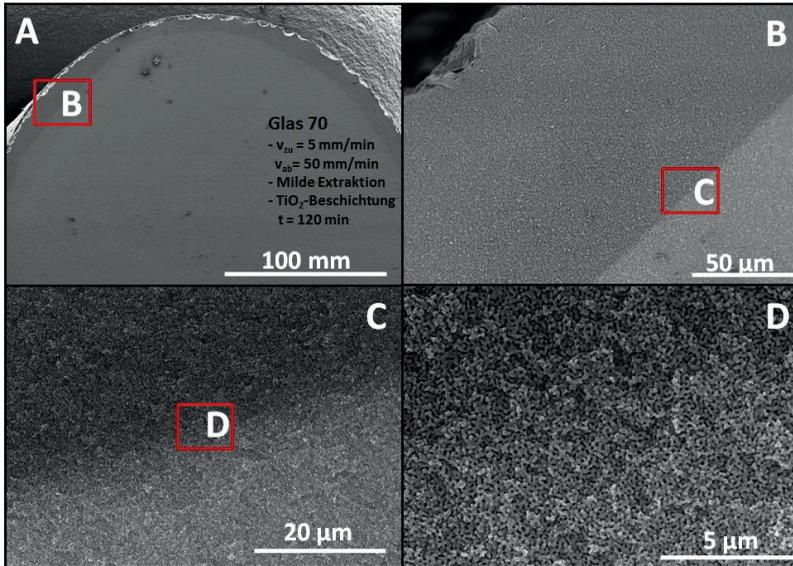


Abb. 90: REM-Aufnahmen von mit TiO_2 beschichtetem porösem Glas 70 (Eintauchzeit = 120 min), A bis D zeigen die gleiche Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Übersichtsaufnahme zeigt einen Stab mit einem dunkel erscheinenden Randbereich. Unter Vergrößerung sind keine Kristalle, inhomogene Schichten oder verkleinerte Poren erkennbar. Die Textur des dunklen Randbereichs unterscheidet sich nicht von dem hellen Kern. Die Dicke des Randbereichs ist von der Eintauchzeit abhängig. Mit zunehmender Eintauchzeit nimmt die Randdicke zu (Abb. 91). Nach 30 min beträgt die Dicke des dunklen Saumes ca. 100 μm , nach 120 min ca. 190 μm .

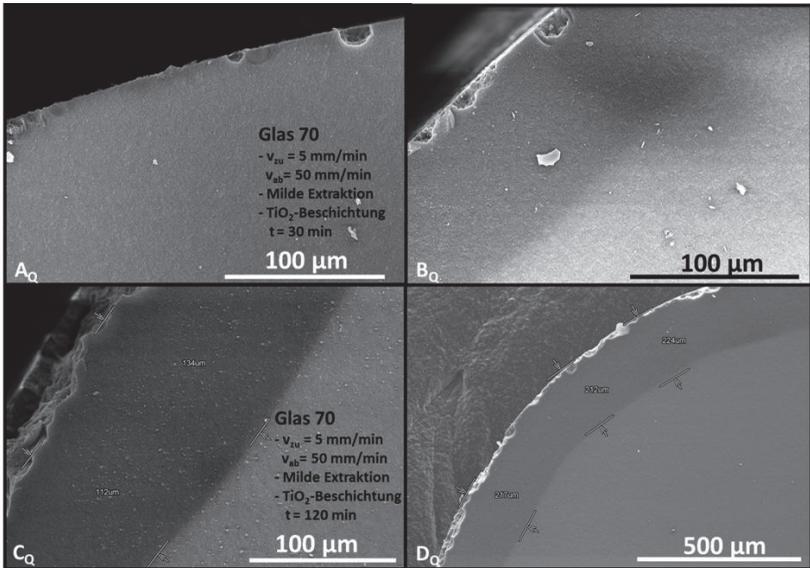


Abb. 91: REM-Analyse der mit TiO₂ beschichtete Querschnittsproben (Q) in Abhängigkeit von der Eintauchzeit ($t(A_Q) = 30 \text{ min}$, $t(B_Q) = 60 \text{ min}$, $t(C_Q) = 120 \text{ min}$, $t(D_Q) = 240 \text{ min}$).

Die Anreicherung des Randbereichs mit TiO₂ konnte mittels EDX nachgewiesen werden (Abb. 92).

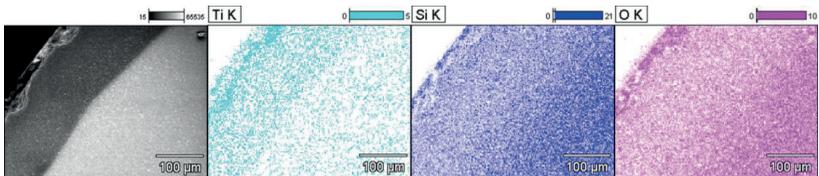


Abb. 92: EDX Analyse der Probe C_Q aus Abb. 91 mit einer Eintauchzeit von 120 min (grau: REM-Aufnahme, türkis: Ti-Mapping, blau: Si-Mapping, pink: O-Mapping).

Die Ausbeute im BSE-Detektor an Rückstrahlelektronen ist hierbei von der Ordnungszahl des Elementes abhängig. Si besitzt eine Ordnungszahl von 14, Ti eine Ordnungszahl von 22. Je höher die Ordnungszahl ist, desto größer ist die Elektronenausbeute und desto dunkler erscheint der Bereich. Der

dunkle Bereich wird vermessen um die Eindringtiefe des TiO_2 zu quantifizieren (Abb. 93).

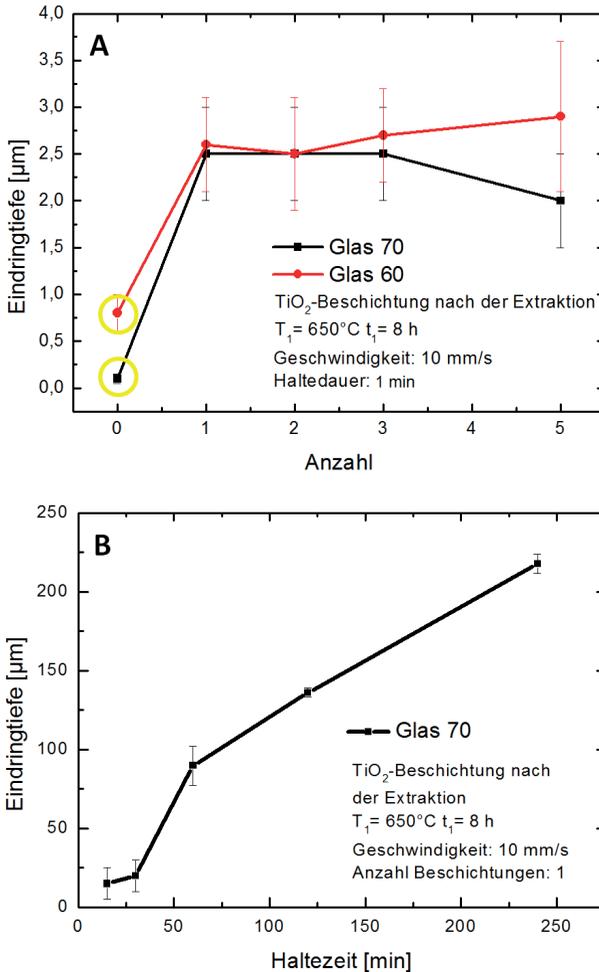


Abb. 93: Änderung der TiO_2 -Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen (Haltezeit: 1 min (A)) und von der Haltezeit (einmalige Beschichtung (B)) unter Verwendung von porösen Glasstäben. Gelb markiert wurde die Dicke der inhomogenen Oberflächenschicht der unbeschichteten Proben.

In Abb. 93 A dargestellt ist die Änderung der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Beschichtungsanzahl. Die mit Lösungsmittel gefüllten Proben wurden in das TiO_2 -Sol eingetaucht, eine Minute gehalten, mit konstanter Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen und getrocknet. Je häufiger die Beschichtung wiederholt wurde, desto stärker neigten die Schichten zur Rissbildung. Alle Proben zeigen im REM eine TiO_2 -reiche poröse Schicht von ca. $2,5 \mu\text{m}$. Eine dichte TiO_2 -Schicht an der Oberfläche bzw. Inhomogenität oder Kristalle wurden nicht nachgewiesen. Mit erhöhter Haltezeit nimmt die Schichtdicke zu (Abb. 93 B).

Je dicker die Schicht an der Oberfläche ist, desto größer werden die Zugspannungen. Diese resultieren durch das Verdampfen des Lösungsmittels sowie die Kontraktion des Gel-Films. Durch die zunehmende Vernetzung verliert das Gel an Duktilität, wodurch der Abbau der Zugspannung durch Relaxation verhindert wird. Durch Mehrfachbeschichtung (inkl. Heizschritt zur Verflüchtigung des Lösungsmittels) können dickere Schichten erhalten werden. An TiO_2 -Schichten auf Borofloatglas wurde eine kritische Schichtdicke von ca. 750 nm nachgewiesen^{295,296}. Innerhalb von der Eintauchzeit und Haltezeit dringt das Sol in die Poren ein (hier ca. $2,5 \mu\text{m}$). Das Glas 70 mit einer Porengröße von ca. 100 nm wurde bei einer Haltezeit von 250 min bis zu einer Tiefe von ca. $220 \mu\text{m}$ beschichtet. Eine deutliche Porenverkleinerung wurde in beiden Fällen nicht beobachtet. TiO_2 -Precursor dringt ohne die Poren zu verschließen in das Porensystem und von dort während der nachfolgenden Wärmebehandlung in den Feststoff ein.

Au-Beschichtung der Kapillarbündel

Abb. 94 zeigt die Rasterelektronenaufnahmen eines porösen mit Au beschichteten Glasstabs.

Der Stab weist inhomogene, dichtere Bereiche auf. Die EDX-Analysen des Stabes zeigen keine deutlichen Unterschiede im Goldgehalt zwischen inhomogenem und homogenem Bereich. Die gemessenen Differenzen liegen im Bereich der Fehlertoleranz. Demnach ist die Inhomogenität nicht auf die Au-Beschichtung, sondern auf die Präparation des porösen Glases zurückzuführen. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Au-Gehalt am

Rand oder im Zentrum des Stabes ließ sich nicht nachweisen. Zudem konnten keine einzelnen Au-Partikel abgebildet werden.

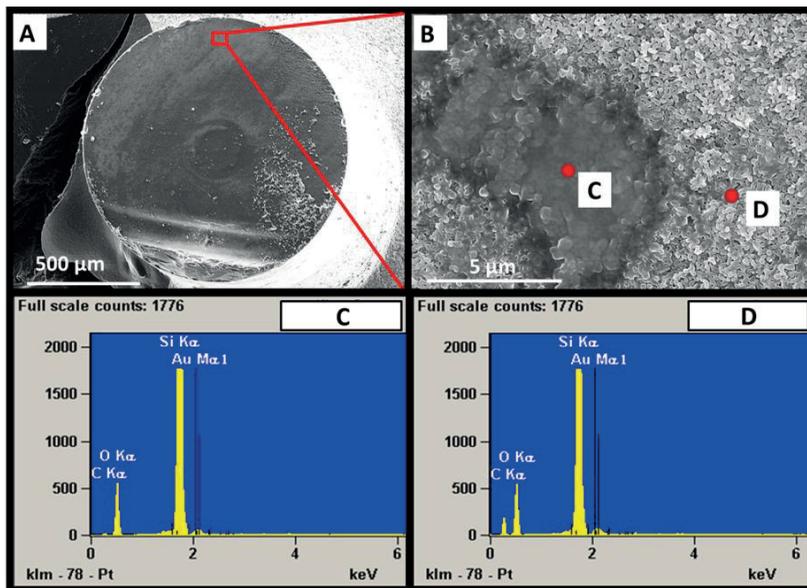


Abb. 94: REM-Aufnahme eines porösen Glasrohrs (Porengröße ca. 80 nm) nach der Beschichtung mit Gold (A) sowie eine Vergrößerungsaufnahme (B) inkl. EDX-Analysen der markierten Bereiche C und D (inhomogener Bereich (C, P₁), homogener Bereich (D, P₂)).

In Abb. 95 E dargestellt ist ein in PE eingeschmolzenes, mit Gold beschichtetes Kapillarbündel bestehend aus 37 Einzelkapillaren.

Die Glaskapillare zeigt nach der Beschichtung einen dunklen, blaugrauen Glanz. Makroskopisch sind keine inhomogenen Bereiche erkennbar. Der PE-Rohrinnendurchmesser beträgt ca. 1570 μm und die Kapillarwände ca. 40 μm. Bezogen auf eine Gesamtlänge von ca. 3 cm kann das Reaktorvolumen ohne Berücksichtigung des Nanometerporenvolumens zu ca. 0,03 cm³ abgeschätzt werden ($V_{\text{Reaktor}} = V_{\text{Rohrlumina/Zwickel}} - V_{\text{Glaswände}}$).

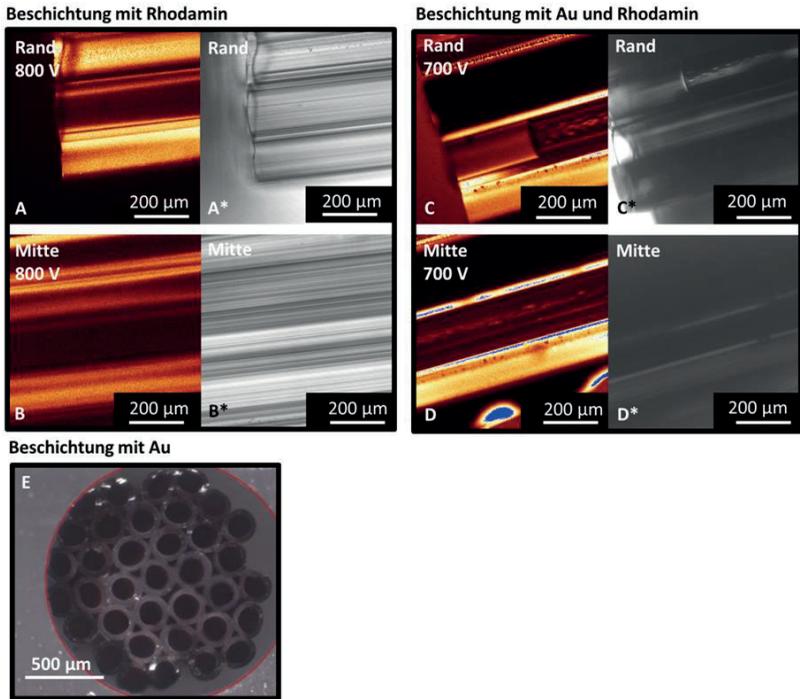


Abb. 95: Konfokal Laserscanning Mikroskopie (LSM) an porösen (A, B) sowie mit Au beschichteten Proben (C, D) nach der Beschichtung mit Rhodamin. Die Aufnahmen zeigen den Randbereich (A, C) sowie den mittleren Bereich (B, D) des Bündels. (*) markiert die dazugehörigen Lichtmikroskopie-Aufnahme. (E) stellt eine in PE eingebettete, poröse und mit Gold-beschichtete Multikapillare dar. Aufnahmen mit 800 V (A, B) bzw. 700 (C, D) sind zur Einstellung gleicher Fluoreszenzintensität notwendig.

Um auf die homogene Beschichtung innerhalb der Kapillare zu schließen, wurden konfokal Laserscanning-Mikroskop (LSM) Aufnahmen angefertigt (Abb. 95 A - D). Hierzu wurden poröse Kapillaren (Abb. 95 A und B) und mit Gold beschichtete poröse Kapillaren (Abb. 95 C und D) mit Rhodamin beschichtet. Rhodamin hat eine höhere Affinität sich an Gold zu binden als an die SiO₂-Oberfläche²⁹⁷. Die grauen Bilder (*) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der porösen, beschichteten Bündel. Hierbei ist die Lichtdurchlässigkeit der Glasbündel im sichtbaren Bereich durch die

Goldbeschichtung verringert. Für die LSM-Aufnahmen wurden die emittierte Fluoreszenzstrahlung bei $\lambda = 552$ nm gemessen. Die Au-beschichteten Probe wurde mit einer 100 V geringeren Spannung aufgenommen als die Proben ohne Au-Beschichtung. Dies entspricht einer dreifach höheren Konzentration an Rhodamin an der Oberfläche. Die Proben zeigen eine vergleichbare, homogene Intensitätsverteilung von der Mitte bis zum Rand. Dies spricht für eine gleichmäßige Porosität, homogene Gold- sowie Rhodamin-Beschichtung.

Erste Studien zur katalytischen Aktivität zeigen, dass der Abbau von *p*-Nitrophenol möglich ist (s. Anhang E). Jedoch sind die bisher gemessenen Umsätze gering (c/c_0 ca. 10 %). Es wurde eine Turnover Frequency (TOF) von 0,2 1/h sowie eine Aktivierungsenergie des Abbaus von *p*-Nitrophenol von 55 kJ/mol bestimmt. Die Ergebnisse können dem Anhang E entnommen werden.

Beschichtung der Multikapillaren mit Layer-by-Layer-Technik am Beispiel eines fluoreszenz sensitiven Farbstoffs zur Detektion des pH-Werts in wässrigen Lösungen.

Unter Anwendung der Layer-by-Layer-Technik können fluoreszenz sensitive Farbstoffe an die Glasoberfläche gebunden werden. Als Beispiel für einen pH-Wert abhängigen, fluoreszenz sensitiven Farbstoff wurde HPTS (Abb. 27) an die Oberfläche angebonden. Abb. 96 zeigt mit PSS/PEI/HPTS beschichtete Membranen während der Absorptions- (oben) und Fluoreszenzmessung (unten).

Ein Fluoreszenzmaximum tritt bei ca. 515 nm auf. Das Diagramm in Abb. 97 B zeigt die Änderung des Maximums in Abhängigkeit vom pH-Wert. Hierbei wird eine lineare Abhängigkeit zwischen pH: 5 und 7 beobachtet. Die quadratische Standardabweichung beträgt 0,997. Die Messung zeigt eine hohe Messempfindlichkeit. Das System ist reversibel und eignet sich bei regelmäßiger Kalibrierung zur Detektion des pH-Werts zwischen 5 – 7.

Absorption



Fluoreszenz

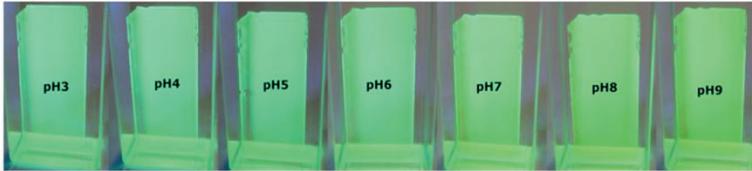


Abb. 96: Änderung des Farbeindrucks der beschichteten Membranen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Messtechnik (oben: Absorptionmessung, unten: Fluoreszenzmessung).

Während der Absorptionmessung zeigen die Membranen einen gelblichen Farbeindruck. Dieser ist von dem pH-Wert abhängig.

Das nachfolgende Diagramm zeigt die Änderung der Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abb. 97 A).

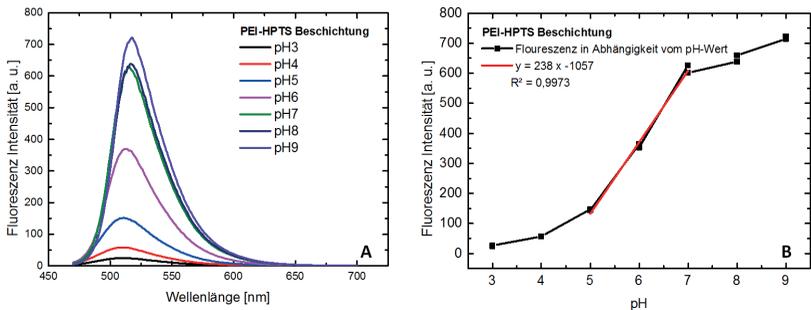


Abb. 97: Änderung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge und pH-Wert (A), Darstellung des linearen Abhängigkeitsbereichs der Fluoreszenzintensität vom pH-Wert (B).

Dieses System wurde nachfolgend auf die porösen Kapillaren, welche einen geringen Druckverlust und hohe Strömungsgeschwindigkeiten ermöglicht,

übertragen. Die Homogenität und die Qualität der Beschichtung wurden mittels konfokaler Laserscanning-Mikroskopie untersucht (Abb. 98).

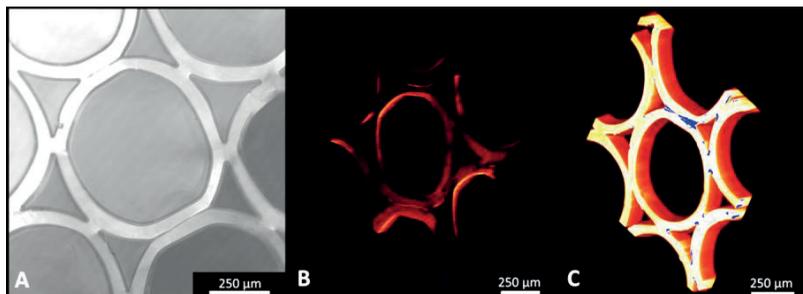


Abb. 98: Lichtmikroskopische Aufnahme poröser, mit PSS/PEI/HPTS beschichteter Kapillarbündel (A), LSM-Aufnahme einer nicht-porösen, beschichteten Kapillare (B), LSM-Aufnahme einer porösen, beschichteten Kapillare (C).

Abb. 98 A stellt eine lichtmikroskopische Aufnahme des porösen und beschichteten Glasbündels dar. Abb. 98 B und C zeigen die LSM-Aufnahmen der beschichteten Proben. Die Aufnahmen stellen eine 3D-Abbildung dar, welche aus 2D-Aufnahmen unterschiedlicher z-Ebenen erzeugt wurde. Die nicht-poröse, mit PSS/PEI/HPTS beschichtete Multikapillare (I_c) zeigt eine geringere Intensität als die poröse beschichtete Multikapillare. Lediglich in Randbereichen treten signifikante Fluoreszenzintensitäten auf. Die LSM-Aufnahme der porösen Kapillare mit PSS/PEI/HPTS Beschichtung zeigt gleichmäßige Fluoreszenzintensitäten über das gesamte Volumen. Die Beschichtung ist im gesamten Porensystem homogen. Durch die größere Oberfläche konnte signifikant mehr Farbstoff abgeschieden werden. Die Messempfindlichkeit ist deutlich größer.

Die Beschichtungsversuche bestätigen die Annahme, dass eine homogene Beschichtung über das gesamte Material mit den drei gewählten Beschichtungsmethoden möglich ist. Es tritt keine Verstopfung der Poren auf. Die gute Zugänglichkeit zwischen Kanal- / Luftporen und Nanometerporen bleibt bestehen. Damit ist die Funktionalität der Durchflussreaktoren in den angestrebten Anwendungsbereichen gewährt.

4.4 Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von anisotropen Kanal- und Luftporen

Anisotrope Luft- und Kanalporen sind auch über andere Formgebungsverfahren erzeugbar. Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen wird die Untersuchung, ob ein hierarchisches Porensystem mit anisotropen Strukturen durch die Kombination des sLS-Prozesses, der Schwammreplika-Technik und des Webverfahrens mit dem CPG-Herstellungsprozess realisierbar ist. Zudem wird die Hypothese aufgestellt, dass über das Schablonendruckverfahren nanoporöse Substratoberflächen für den sLS-Prozess erzeugbar sind.

4.4.1 Selektives Lasersintern von porösen Glaspulvern

Bei der Herstellung von 3D-Formkörpern unter Anwendung des sLS-Prozesses wird als Ausgangsmaterial ein Glaspulver eingesetzt. Durch Laserbestrahlung wird die Viskosität des Glases herabgesetzt. In Abhängigkeit vom Energieeintrag können die Partikel miteinander versintern (Ausbildung von Sinterhälsen) oder verschmelzen. Um mögliche Veränderungen in der Glaszusammensetzung zu vermeiden wird die Partikelversinterung angestrebt. Das sLS-Verfahren wurde mit einem CO₂-Laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) und mit einem YAG-Laser (1064 nm) durchgeführt.

sLS-Prozess mit dem CO₂-Laser

Die Güte und Genauigkeit der über selektive Lasersintern hergestellten Bauteile ist abhängig von:

- Partikelgröße, -verteilung, und -dichte im Pulverbett
- Laserparameter (Energiedichte in der Fokusebene, Schreibgeschwindigkeit, Linienabstand)
- Wechselwirkungsbereich zwischen Pulver und Laser

Für die Laserversuche mit dem CO₂-Laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) wurden drei verschiedene Partikelfraktionen des Glases 60 hergestellt (Abb. 99).

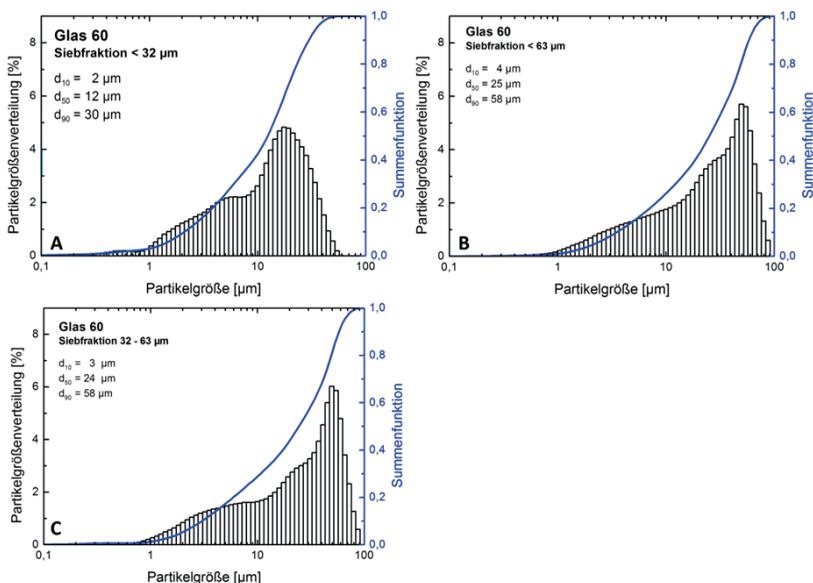


Abb. 99: Partikelgrößenverteilung der Siebfraktionen: < 32 µm (A), < 63 µm (B) und 32 – 63 µm (C).

Während die Fraktionen < 32 und < 63 µm eine unterschiedliche Verteilung aufweisen, sind die Unterschiede zwischen < 63 und 32 – 63 µm minimal. Alle Fraktionen zeigen einen geringen Partikelanteil größerer Durchmesser als die maximale Siebfraktion. Der Glasbruch zeigt eine Vielzahl an Geometrien z. B. eckige, kompakte sowie längliche Partikel. Der kleinere Durchmesser der „länglichen“ Partikel liegt unterhalb der Maschengröße des Siebes, die Längsachse ist jedoch deutlich größer. Während der Siebung gelangen diese durch die Siebmaschen, wodurch auch größere Partikel in den Fraktionen enthalten sind. Zudem zeigen alle Fraktionen einen deutlichen Partikelanteil im Bereich zwischen 10 und 1 µm. Je kleiner die Partikel werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Agglomeratbildung. Während des Siebens werden diese nicht voneinander getrennt. Dadurch zeigt auch die Fraktion 32 – 63 µm einen deutlichen Anteil an Partikeln < 32 µm. Alle drei Fraktionen weisen neben dem Hauptmaximum ein bis zwei ausgeprägte Schultern auf. Im Falle der Fraktion 32 - 63 µm und < 63 µm liegt die Schulter im Bereich des Maximums der Fraktion < 32 µm.

Die „ähnlichen“ Partikelgrößen resultieren aus der Präparation. Alle Fraktionen wurden bei gleichen Bedingungen gemahlen. Damit werden die ähnlich erhaltenden Partikelgrößenverteilung erklärt.

Die Ergebnisse der Betrachtung der Partikelgrößenverteilung sind in der nachfolgenden Tab. 36 zusammengefasst. Die Spanne wurde nach Gl. (48) berechnet.

Tab. 36: Kenndaten der Partikelfraktion inkl. der berechneten Partikelspanne

Partikelfraktion [μm]	d_{90} [μm]	d_{50} [μm]	d_{10} [μm]	Spanne
< 32	30	12	2	2,3
< 63	58	25	4	2,2
32 - 63	58	24	3	2,3

Alle Partikelfraktionen zeigen eine Spanne um die 2,2. Die Spanne impliziert eine breite Partikelverteilung, bedingt durch den hohen Anteil der Fraktion < 10 μm . Der mittlere Partikeldurchmesser liegt bei der Fraktion < 63 und 63 – 32 μm um die 25 μm , bei der Fraktion < 32 μm um die 12 μm . Eine breite Spanne ermöglicht eine höhere Schüttdichte des Pulverbetts und damit einen erhöhten Anteil an Kontaktflächen zwischen den Glaspartikeln sowie einen verringerten Luftanteil in der Schüttung. Zudem beeinflusst die Partikelgröße die minimal mögliche Schichtdicke sowie die horizontale Auflösung. Allgemein gilt, je kleiner die Partikelgröße desto kleinere Schichtdicken und höhere laterale Auflösungen sind realisierbar. Durch kleinere Partikel nimmt die Anzahl an nötigen Körnern (bei gleicher Glasmasse) sowie Grenzflächen zu. Die Auswirkung der Kornfraktionen unter Berücksichtigung der Prozessparameter wird nachfolgend betrachtet. Die Abb. 100 und Abb. 101 zeigen Lichtmikroskopieaufnahmen der einfach Laser-gesinterten Glasschichten der Fraktion < 32 μm unter Variation der Leistung und Lasergeschwindigkeit.

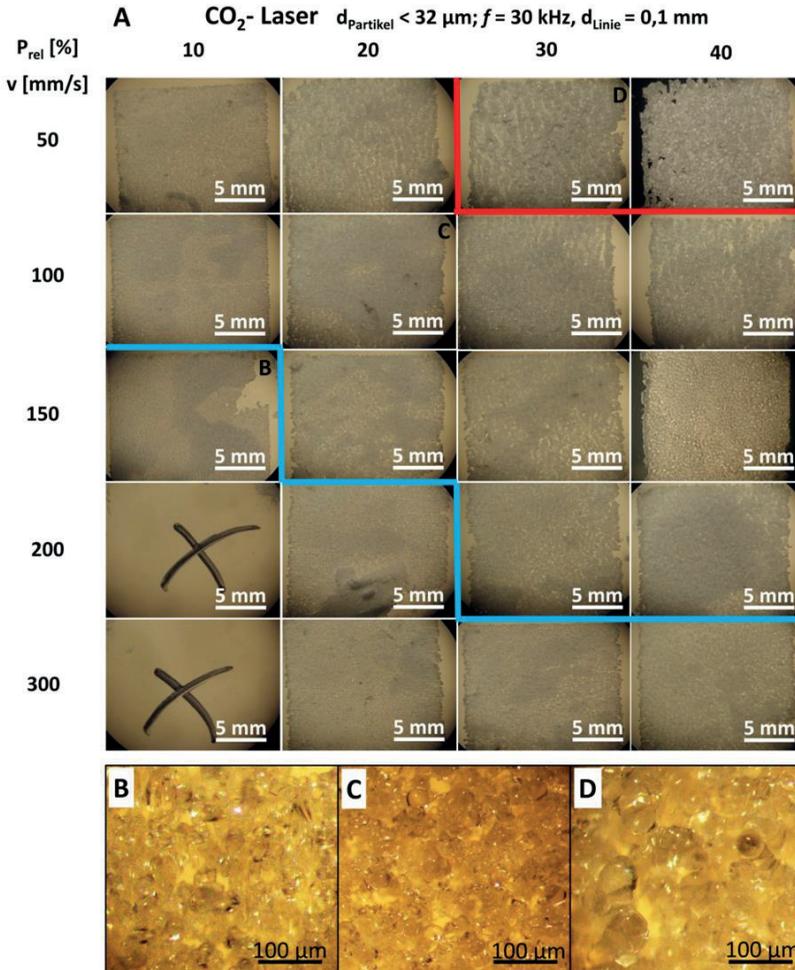


Abb. 100: Lichtmikroskopische Aufnahmen (A) einfach versinterter Partikelschichten in Abhängigkeit von der Laserleistung zwischen 10 – 40 % (relativ zur Maximalleistung von 30 kHz) und der Vorschubgeschwindigkeit (50 – 300 mm/s). Vergrößerungsaufnahmen (B – D) der Proben A: $v = 150 \text{ mm/s}$; $P_{\text{rel}} = 10\%$, B: $v = 100 \text{ mm/s}$; $P_{\text{rel}} = 20\%$ und C: $v = 50 \text{ mm/s}$; $P_{\text{rel}} = 30\%$. Rot und blau markierte Bereiche mit unterschiedlicher Qualität der Versinterung (siehe Text).

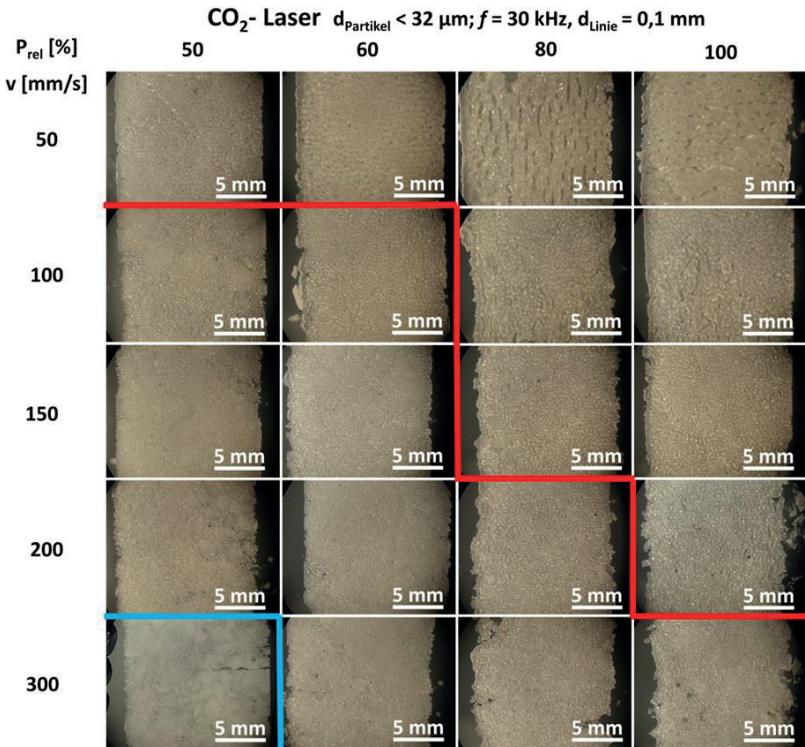


Abb. 101: Lichtmikroskopische Aufnahmen einfach versinterter Partikelschichten in Abhängigkeit von der Laserleistung zwischen 50 – 100 % (relativ zur Maximalleistung von 30 kHz) und der Vorschubgeschwindigkeit des Lasers. Die in den Bildern erkennbaren Tropfen bzw. Partikel sind größer als die ursprünglichen Primärpartikel.

Insgesamt werden drei Sinterbereiche beobachtet. Der erste Bereich tritt bei geringen Lasergeschwindigkeiten und hohen Leistungen auf. Die Bildung von Rissen, zusammengesetzten Partikelbereichen (Tropfenbildung) sowie die Ausprägung von Hohlräumen werden nachgewiesen (vgl. roter Bereich Abb. 100 und Abb. 101). Die Membranen sind mechanisch stabil.

Der zweite Sinterbereich wird bei „mittleren“ Leistungen und/oder höheren Geschwindigkeiten beobachtet. Die Membran ist gleichmäßiger,

die Partikel zeigen deutlich ausgeprägte Sinterhalse (vgl. Abb. 100 C). Die ursprüngliche Partikelgeometrie ist noch erkennbar. Die oben genannten Defekte treten nicht auf. Die Membranen sind ebenfalls mechanisch stabil.

Die Partikel im Bereich drei besitzen nur wenige ausgeprägte Sinterhalse (vgl. Abb. 100 B). Die Ränder sind zum Teil ausgefranst, die Membranen fragil. Leichte mechanische Beanspruchungen führen zum Bruch. Dieser Bereich tritt vor allem bei höheren Geschwindigkeiten und/oder geringeren Leistungen auf. Die Bestimmung der Membrandicke wurde am Lichtmikroskop durchgeführt. Abb. 102 zeigt den Einfluss der Laserleistung und Geschwindigkeit auf die Membrandicke unter Berücksichtigung der Partikelfraktion.

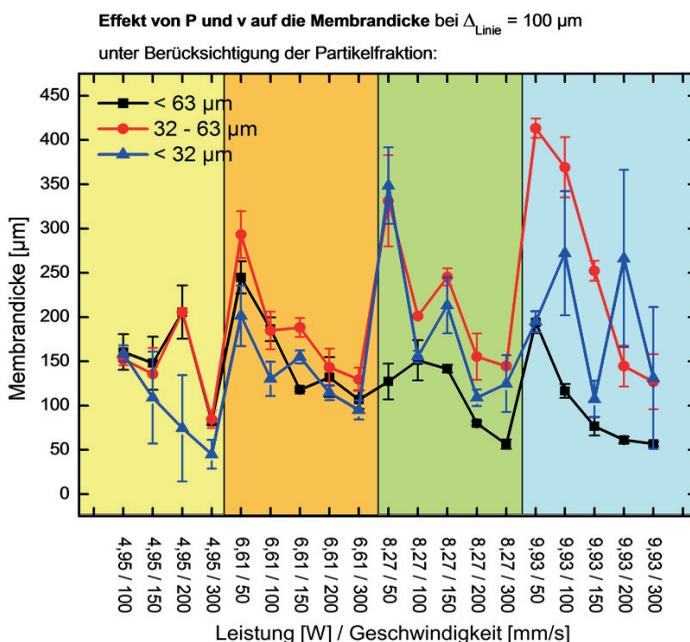


Abb. 102: Änderung der Membrandicke in Abhängigkeit von Partikelfraktion sowie Laserleistung und Geschwindigkeit.

Die Abb. 102 wurde je nach Laserleistung in vier farblich unterschiedliche Bereiche markiert. Innerhalb eines Bereiches nimmt die

Lasergeschwindigkeit zu und die Membrandicke ab. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen von Liu et al. und Goodridge et al.^{219,221}. Die Membrandicken liegen im Bereich von 50 bis 400 μm . Bei gleicher Geschwindigkeit nimmt die Membrandicke mit steigender Laserleistung zu. Im Bereich von 4,95 und 6,61 W gilt:

- die Membrandicke der Partikelfraktion $< 32 \mu\text{m}$ ist am geringsten und
- die Membrandicken der Partikelfraktion $< 63 \mu\text{m}$ und $32 - 63 \mu\text{m}$ sind gleich.

Die Membrandicke, welche mit einer Leistung $\geq 8,27 \text{ W}$ hergestellt wurden, ist von der Partikelfraktion abhängig ($d (32 - 63 \mu\text{m})$, $< d (32 \mu\text{m})$, $< d (63 \mu\text{m})$). Abb. 103 zeigt die Änderung der Schichtqualität in Abhängigkeit von der Laserleistung und dem Linienabstand.

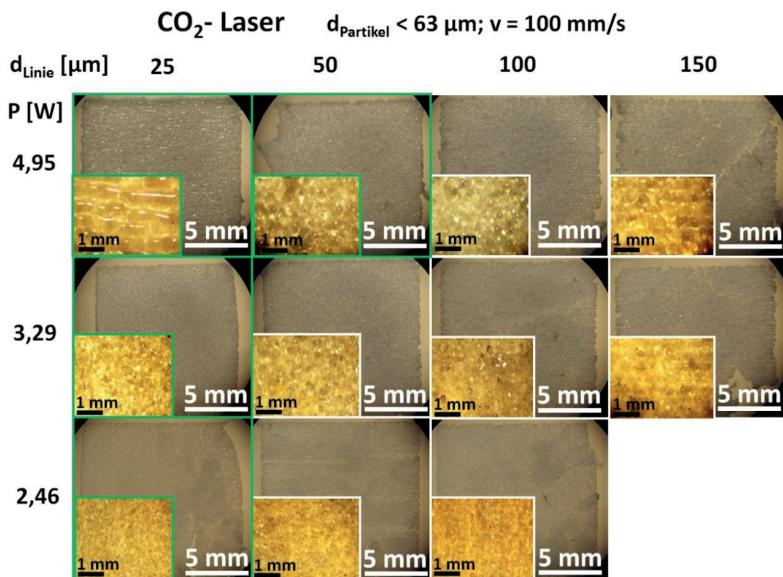


Abb. 103: Lichtmikroskopische Aufnahmen zum Einfluss des Linienabstands auf die Schichtqualität und -stabilität. Grün markiert sind mechanisch stabile Proben.

Grün markiert wurden die mechanisch stabilen Membranen. Die Membranqualität zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Linienabstand.

Allgemein gilt, mit zunehmendem Linienabstand nimmt die Stabilität der Membranen ab. Innerhalb der gewählten Parameter führen Linienabstände $\geq 100 \mu\text{m}$ zu geringen Überlagerungszonen wodurch das Material instabil wird²¹⁹. Der Bereich der aufgeschmolzenen Zone liegt hier im Bereich des Laserspots, eine Überlappung der sLS-Linien findet nicht ausreichend statt.

Zu Herstellung eines mehrschichtigen Monolithen ist eine Überlagerung der Schmelztiefen anzustreben um die Oberflächen aufzuschmelzen und zu verbinden²³³ (s. Abb. 104 und Abb. 105).

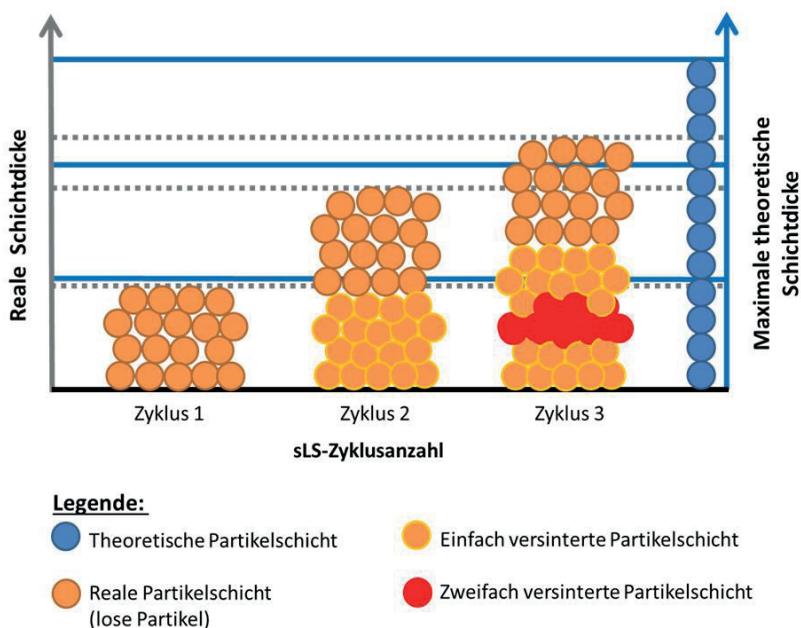


Abb. 104: Schematische Änderung der Schichtdicke und Partikeldichte in Abhängigkeit von der sLS-Zyklusanzahl (Schichten in z-Richtung).

Abb. 105 zeigt einen mehrschichtigen Monolithen im Querschnitt.

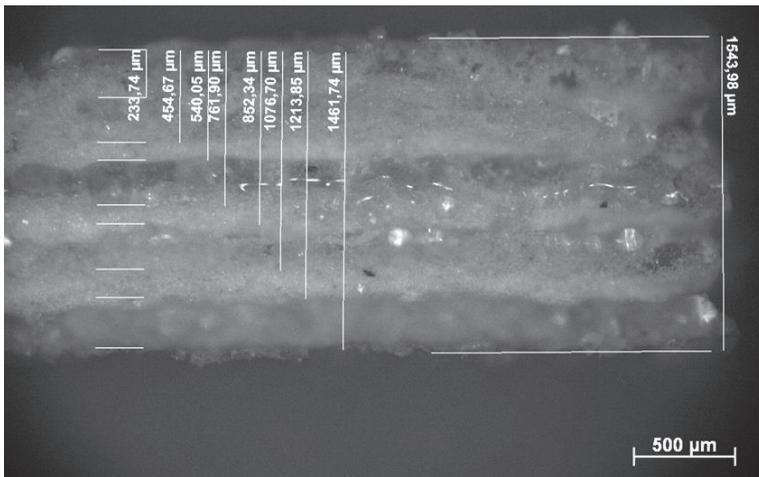


Abb. 105: Lichtmikroskopische Querschnittsaufnahme eines lasergesinterten Monolithen aufgebaut aus acht Schichten mit einer Gesamtdicke von 1,5 cm.

Dieser ist aus acht Schichten aufgebaut und hat eine Gesamthöhe von 1,5 cm. Eine Schicht ist ca. 180 – 200 µm dick. Die Schichten sind gut miteinander verschmolzen. Mehrfach aufgeschmolzene Schichten erscheinen im Bild dunkler. Die Schmelzzonen überlappen zu ca. 25 – 50 %. Es treten keine größeren Blasen bzw. Risse auf.

Bei der manuellen Herstellung erwies sich die Einstellung einer gleichmäßigen Pulverschicht als Herausforderung (s. Abb. 106). Aufgrund nicht versinterter Pulverschichten (Pulverschichtdicke \geq Schmelztiefe) zeigen einige Monolithe eine Delaminierung. Während der Behandlung mit Druckluft zur Entfernung loser Partikel zerbrechen einzelne Monolithe. Ab Monolithdicken > 400 µm werden stabile Bauelemente erhalten.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Pulverpartikelgröße die Schichtdicke und Schichtporosität beeinflusst. Größere Partikelgrößen führen zu höheren Schichtdicken. Aufgrund ähnlicher Partikelspannen ist keine Aussage über die Verbesserung der Schichtstabilität bzw. -porosität durch Erzeugung eines dichteren Pulverbettes möglich²¹⁹. Die von Goodridge et al. und Spath und Seitz^{221,236} postulierte geringere mechanische Stabilität durch kleinere Partikelfraktionen, in unserem Fall < 32 µm, wurde nicht beobachtet. Zur

Verringerung der beobachteten Delaminierung sollte ein einheitlicher Pulverauftrag und eine dichte Pulverschüttdichte realisiert werden. Eine Verdichtung des Pulverbettes könnte durch isostatisches Pressen, Zusätze im Pulverbett (Modifikation der Pulveroberfläche) bzw. den Einsatz einer bimodalen bis tetramodalen Partikelfraktion (z. B. Raumerfüllung 95,1 % durch $d_1 = 1 \mu\text{m}$, $d_2 = 7 \mu\text{m}$, $d_3 = 38 \mu\text{m}$ und $d_4 = 316 \mu\text{m}$, Annahme ideale Kugeln) erreicht werden^{218,298,299}. Durch Kontrolle der Schmelztiefe und des Überlappungsbereichs kann die mechanische Stabilität der Monolithe verbessert und einer Delaminierung entgegen gewirkt werden.

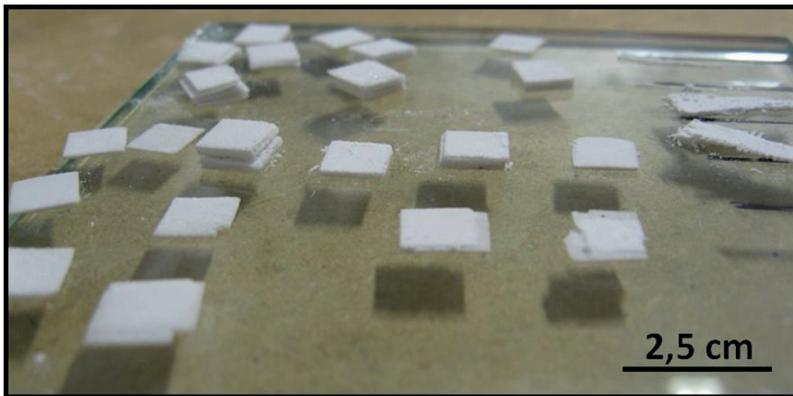


Abb. 106: Lasergesinterte Glas 60 Monolithe bestehend aus mehreren Laserschichten.

Die Schichtdicke ist von der Schmelztiefe und damit von der Energiedichte und dem Energieeintrag ins Material abhängig. Der Energieanteil der Laserstrahlung, welcher in dem Glaspulver absorbiert wird, ist von der Lasergeschwindigkeit (v), dem Linienabstand (d_{Linie}) und der Laserleistung (P) abhängig. Er wird durch die Andrew-Zahl (A_z) beschrieben, die ein Maß für die Energiedichte des Lasers in der Fokusebene ist (Gl. (14)). Abb. 107 zeigt die in Abb. 102 dargestellten Werte in Abhängigkeit von der A_z .

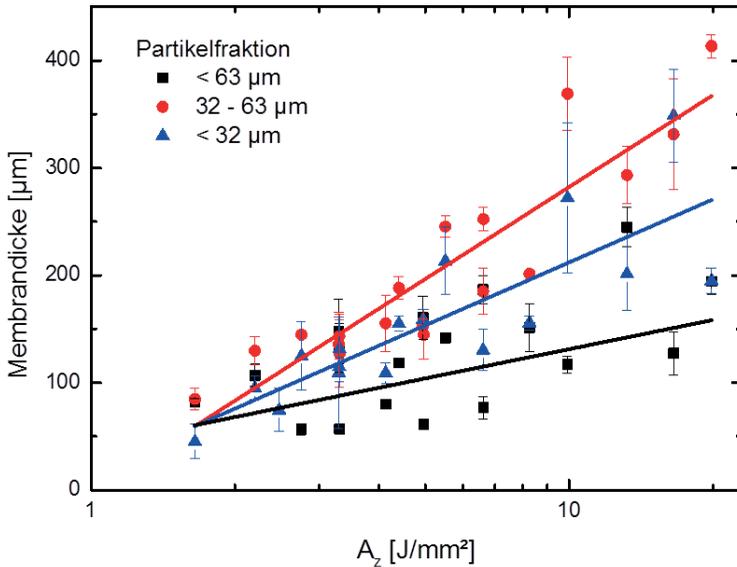


Abb. 107: Änderung der Membrandicke in Abhängigkeit von der Andrew-Zahl (A_z) inkl. Ausgleichsgraden zur Orientierung.

Mit steigender A_z nimmt die Membrandicke tendenziell zu. Die Änderung der Membrandicke in Abhängigkeit von der Partikelfraktion folgt dem oben genannten Verlauf. Aufgrund der breiten Messwertstreuung erfolgt keine mathematische Anpassung der Werte.

Je größer die Andrew-Zahl ist, desto größer ist die Energiedichte am Ort des Laserfokus. Diese Zahl beschreibt jedoch nicht den Energieeintrag ins Material, der von vielen weiteren Faktoren abhängig ist, z. B.:

1. Optische Eigenschaften (Absorption, Reflexion, Transmission).
2. Ausdehnungskoeffizient, Wärmeleitung, Wärmekapazität des Materials
3. Rheologischen Eigenschaften wie: Viskositätsverhalten, Oberflächenspannung
4. Pulverbett (Partikelgröße, Verteilung, Luftanteil / Schüttdichte, Oberfläche (rau, glatt), Restfeuchtigkeit und Pulverbetttemperatur)

Zudem führen nicht-versinterte Partikelrückstände zu scheinbar größeren Dicken. Nach aktueller Einschätzung resultiert die Streuung der Messwerte insbesondere aus Variationen im nicht verdichteten Pulverbett (ggf. Variation der Pulverbethöhe sowie des Luftanteils) bzw. aus Partikelrückständen. Dennoch kann die Energiedichte zur Charakterisierung der drei Sinterbereiche sowie zur Definition des Prozessfensters herangezogen werden. Durch eine Energiedichte $\leq 1 \text{ J/mm}^2$ werden unvollständig versinterte Bereiche erhalten. Diese sind fragil und bröselig²³³. Diese Energiedichte ermöglicht keine ausreichende Überlagerung der Schmelzzone zwischen zwei Schichten in z-Richtung. Die Schichten rollen auf bzw. blättern ab²²³. Energiedichten $\geq 8 \text{ J/mm}^2$ führen zur Koagulation der geschmolzenen Partikelbereiche im Pulverbett sowie zur Bildung von Sphären (Tröpfchen)²¹⁹. Durch die hohen Energiedichten entstehen große Temperaturgradienten im Material, die zur Rissbildung führen²¹⁷. Die ideale Energiedichte liegt im Bereich zwischen $1 - 8 \text{ J/mm}^2$ und definiert unser Prozessfenster. Damit homogene, mechanisch stabile Schichten gebildet.

Innerhalb des untersuchten Prozessfensters wurde folgender Parametersatz zur Herstellung von Monolithen ausgewählt:

Parametersatz:

- Liniensteuerung
- Partikelgröße: $< 63 \mu\text{m}$, $32 - 63 \mu\text{m}$ (Glas 60)
- Laserleistung: $4,95 \text{ W}$
- Linienabstand: $\leq 100 \mu\text{m}$
- Lasergeschwindigkeit 50 mm/s

Unter Verwendung der sLS-Technologie sind beliebige Hohlraumgeometrien (Luft- bzw. Kanalporen) herstellbar. Abb.108 zeigt einen komplex aufgebauten sLS-Monolith mit sphärischen und rechteckigen Hohlräumen. Die minimale Lochgröße liegt bei ca. $100 \mu\text{m}$. Die Schichthöhe des Monolithen betrug ca. 5 mm .

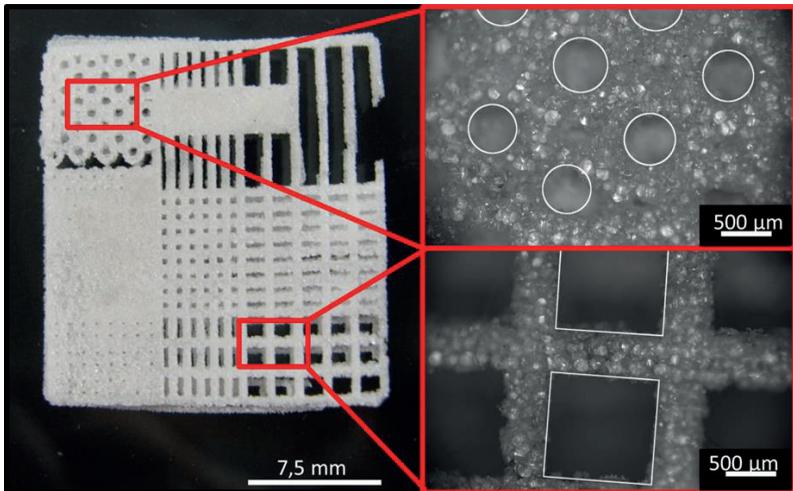


Abb. 108: Fotografie inkl. mikroskopischer Aufnahmen eines lasergesinterten Monolithen mit runden Löchern (Durchmesser um die 270 µm), quadratischen Fenstern im mm-Maßstab und Stegbreiten ≥ 400 µm.

Nachfolgende Untersuchungen dienen der Herstellung nanoporöser sLS-Monolithe. Dazu wurden Monolithe mit einer Geometrie von 2 x 2 cm mit 18 x 18 Löchern ($\varnothing = 0,5$ mm) hergestellt. Diese wurden entmisch und sauer sowie basisch extrahiert. Die nachfolgende REM-Abbildung (Abb. 109) zeigt einen extrahierten Monolithen.

Während der Extraktion löste sich der Monolith vom Glassubstrat (Abb. 109 A) ab. Die losen Partikel wurden während des Waschprozesses entfernt.

Die REM-Aufnahme (Abb. 109 B) zeigt drei lasergeschriebene „Löcher“ in der Größenordnung einer Luftpore. Die Wände bestehen aus miteinander versinterten Partikeln. Die Sinterhalse sind deutlich ausgeprägt. Größere Blasen und Risse sind nicht nachweisbar. Die resultierenden Kanalporen werden durch die Partikelhohlräume gebildet. Abb. 109 C zeigt die frische Bruchkante eines Partikels. Erkennbar ist eine offene Porenstruktur im Nanometerbereich (Abb. 109 D).

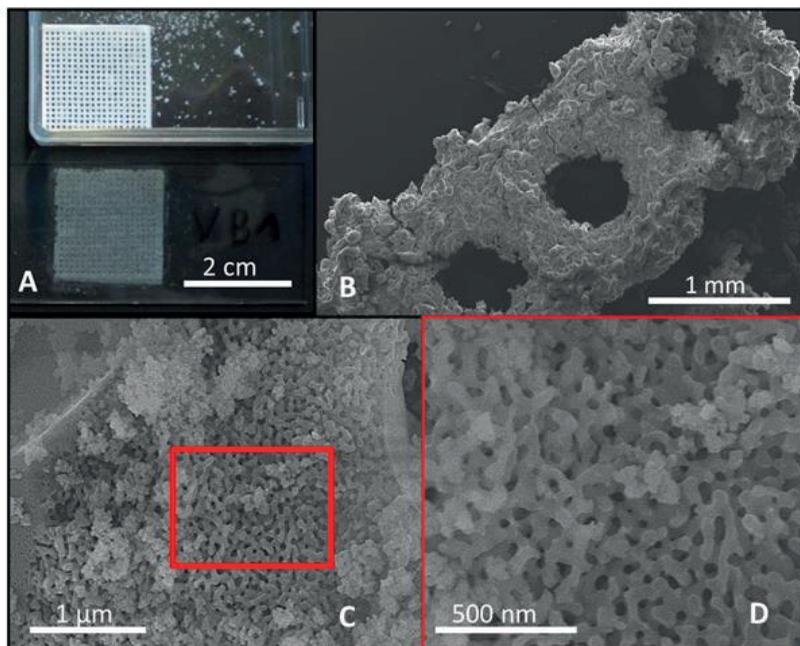


Abb. 109: Darstellung eines sLS-Monoliths mit anisotropen Poren (ca. 500 μm) nach der thermischen Behandlung und Extraktion; Fotografie (A), REM Übersichtsaufnahme (B), Bruchfläche eines Partikels (C), Nanometerporensystem (D).

Die Texturdaten der wärmebehandelten, extrahierten Monolithe sind in Abb. 110 dargestellt.

Mit steigender Wärmebehandlungstemperatur nimmt das adsorbierte N_2 -Volumen in Makroporen zu (Abb. 110 A). Abb. 110 B bis D geben den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Porengröße wieder. Während ein deutlicher Einfluss auf die Nanometerporengröße in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur beobachtbar ist, zeigen die Zwickel zwischen versinterten Partikeln (Kanalporen) keinen eindeutigen Trend. Die „Luftporen“ werden mit der Hg-Intrusionsmessung nicht erfasst.

Die Texturdaten sind in der Tab. 37 zusammengefasst dargestellt und um die Daten eines sLS-hergestellten Monolithen aus Glas 70 ergänzt.

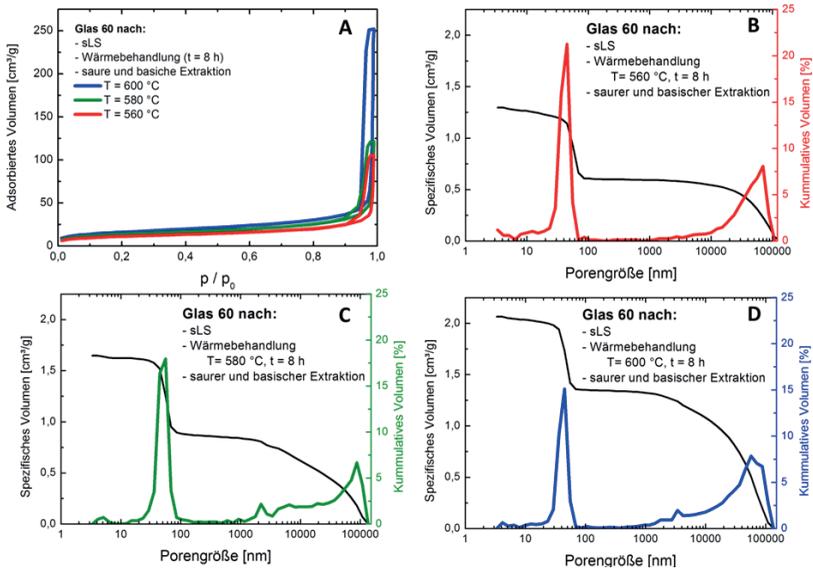


Abb. 110: Graphische Auswertung der Porenanalyse der extrahierten, laser- gesinterten Monolithe: Stickstofftieftemperaturisotherme (A), Hg-Intrusions- daten der für 8 h bei 560 °C getemperten sLS-Probe (B), Hg-Intrusionsdaten der für 8 h bei 580 °C getemperten sLS-Probe (C), Hg-Intrusionsdaten der für 8 h bei 600 °C getemperten sLS-Probe (D).

Tab. 37: Texturdaten der hierarchisch, porösen sLS-Monolithe mit anisotropen Mikrometerporen (500 µm)

Glas	Temperatur [°C]	Zeit [h]	BET [cm ² /g]	spez. Porenvolumen [cm ³ /g]	Porengröße 1 [nm]	Porengröße 2 [µm]
60	600	8	41	2,1	54	85 ± 35
60	580	8	48	1,7	50	89 ± 30
60	560	8	59	1,3	45	58 ± 30
70	560	8	75	1,4	21	73 ± 35

Mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur nimmt die Porengröße unter Verringerung der spezifischen Oberfläche (ca. 60 zu 40 cm²/g) und Erhöhung des spezifischen Porenvolumens auf 2,1 cm³/g, von 45 auf 54 nm zu. Eine eindeutige Tendenz bzgl. der Kanalporen ist nicht erkennbar. Die Mikrometerporen liegen im Bereich zwischen 90 - 55 µm. Aufgrund des

höheren SiO₂-Anteils in der Glaszusammensetzung zeigt Glas 70 bei gleicher Wärmebehandlung kleinere Poren (20 nm), eine größere Oberfläche (75 cm²/g) und ein geringeres spezifisches Porenvolumen. Nach dem sLS-Prozess zeigen die Proben keine Entmischung. Erst durch eine gezielte Wärmebehandlung wird eine spinodale Entmischung im Glas induziert. Die erhaltenen Porengrößen sind vergleichbar mit den, nicht über sLS-Prozess hergestellten, porösen Gläser⁶⁶. Demnach erfolgt bei den gewählten sLS-Parametern keine Änderung der Glaszusammensetzung bei der Laserbehandlung. Damit eignet sich das selektive Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen porösen Gläsern mit anisotropen Poren im µm- bis mm-Maßstab und Nanometerporen im Bereich zwischen 2 - 500 nm. Die Porengrößen sind unabhängig voneinander einstellbar. In über den sLS-Prozess hergestellten Monolithen treten drei Porentypen auf:

- a) Nanometerporen (Poren in der Glaswand/ Herstellungsprozess poröser Gläser)
 - 2 – 500 nm / isotrope Verteilung
- b) Kanalporen (interpartikuläre Porenvolumen / Partikelhohlräume / sLS-Prozess)
 - < 100 µm / isotrope Verteilung
- c) Luftporen („Löcher“ / „Aussparungen“ / sLS-Prozess)
 - > 100 µm / optional isotrope bzw. anisotrope Verteilung

Mit dem Ziel kleinere Luftporen herzustellen, wurden Versuche am YAG-Laser durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang F.2 dargestellt. Nach dem sLS-Prozess konnten mechanisch stabile Monolithe hergestellt werden. Im Vergleich zu den CO₂-sLS-Versuchen ist das Prozessfenster für den YAG-Laser deutlich kleiner. Es konnten Luftporen ≥ 100 µm erzeugt werden. Durch Wärmebehandlung und Extraktion sind Nanometerporen im Glas erhaltbar. Jedoch zerfallen die Monolithe bei den gewählten Extraktionsbedingungen. Der Membranzerfall resultiert aus Spannungen im Material und / oder unterschiedlichem Quell- und Schrumpfverhalten. Ursachen können lokale thermische Spannungen (induziert durch den sLS-Prozess), Zusammensetzungsänderungen sowie eine ungleichmäßige Extraktion, bedingt z. B. durch Geometrieeffekte (Monolithe mit unterschiedlichen Löchern und einem Deckglas), sein. Durch Anpassung der Extraktionsparameter z. B. Anwendung der überkritischen Trocknung ist es denkbar, dass dennoch stabile poröse Monolithe erhalten werden.

Nachfolgend (Tab. 38) sind noch einmal die ermittelten besten Parameter zur Herstellung der 3D-Monolithen mittels sLS-Prozess unter Einsatz eines CO₂- und YAG-Laser zusammengefasst.

Tab. 38: Parameter zur Herstellung von Glasmonolithen mittels sLS-Prozess.

Laser	d _{Linie} [mm]	P [W]	v [mm/s]	Partikelfraktion [μm]	Glas
CO ₂	0,1	4,95	50	<63 (d ₅₀ = 27 μm)	60 70
YAG	0,03	1,65	30	32 – 63 (d ₅₀ = 25 μm)	5-Fe60

4.4.2 Herstellung von strukturierten, porösen Substraten mittels Schablonendruck für das sLS-Verfahren.

Um eine Ablösung der sLS-Monolithe vom Substrat zu verhindern sollte die erste Lage des porösen Glases fest mit dem Substrat verbunden sein. Eine einfache Möglichkeit Substrate für den sLS-Prozess herzustellen bietet das Schablonendruck-Verfahren. Während der Masterarbeit von Frau Anne Ziegler wurde das Schablonendruck-Verfahren zur Herstellung von porösen Oberflächen angewendet³⁰⁰. Die zielführenden Ergebnisse werden kurz zusammengefasst dargestellt. Die Herstellung der porösen Oberfläche erfolgt über ein fünfstufiges Verfahren (Abb. 111).

Ausgehend von dem Glas 60 und 70 wird Glasgranulat (< 14 μm) hergestellt, welches nachfolgend getempert und extrahiert wird. Das poröse Glasgranulat wird zur Herstellung einer Druckpaste verwendet. Der Auftrag der Paste erfolgt mittels Schablonendruck. Über eine nachträgliche Wärmebehandlung wird das Glasgranulat auf der Oberfläche fixiert.

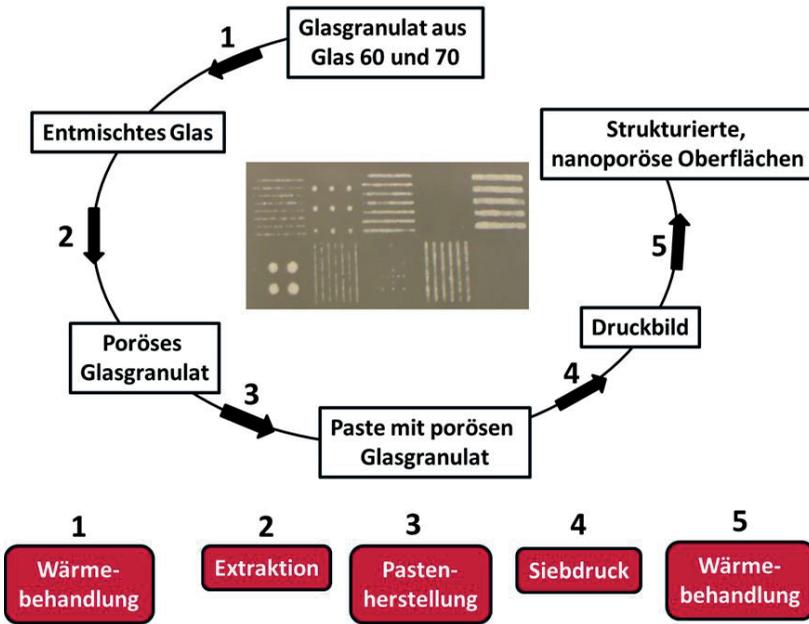


Abb. 111: Schematische Darstellung zur der Herstellung von strukturierten, nanoporösen Oberflächen unter Verwendung des Schablonendrucks³⁰⁰.

Frau Ziegler wies nach, dass das Druckbild umso homogener wird, je kleiner die Partikelfraktion (Granulat) ist. Die beste Paste wurde mit Partikeln $< 14 \mu\text{m}$ hergestellt. Die Druckpaste setzt sich aus Carboxymethylcellulose (CMC), Wasser und Glaspulver zusammen. Der Kontaktwinkel der Paste lag je nach Zusammensetzung zwischen 60° und 73° . Hierbei nahm der Kontaktwinkel mit zunehmendem Wassergehalt (86 – 94 Gew.-%) ab. Das Fließverhalten der Paste (Änderung des Tropfendurchmessers nach dem Tropfenabsatz bis zur Trocknung) war überwiegend von dem Glasgehalt der Paste (Variation von 2 bis 10 Gew.%) abhängig. Mit steigendem Partikelgehalt nahm die Verbreiterung des Druckbildes zu.

Durch Verwendung einer Druckpaste bestehend aus einem Partikelanteil von 10 Gew.%, 4 Gew.% CMC und 86 Gew.-% Wasser wurde eine gleichmäßige Benetzung, Tropfenform und ein geringes Fließverhalten nach Auftragung beobachtet. Die beschriebene Paste besitzt einen Kontaktwinkel

zu Kieselglas von ca. 64° und zeigt nach der Trocknung eine Durchmesserverbreiterung von $\sim 8\%$ (Abb. 112).

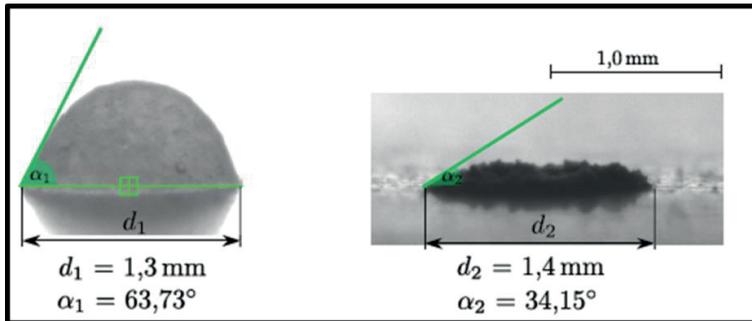


Abb. 112: Kontaktwinkel und Durchmesser der Paste auf Kieselglas vor (links) und nach der Trocknung (rechts) ³⁰⁰.

Durch Auftragung eines 1 mL Tropfens wird ein „Halbkreis“ mit einem Durchmesser von 1,3 mm und einer Schichthöhe von ca. 0,5 mm erhalten. Geringere Glasgehalte führen zu kleineren und inhomogeneren Schichthöhen. Das Fließverhalten der Pasten ist in Abb. 113 dargestellt.

Da bei allen Pasten die gleiche Glasmasse abgewogen wurde, weist die Paste mit porösen Partikeln eine größere Partikelanzahl auf. Diese erzeugen bei der Scherbelastung eine größere innere Reibung und erhöhen die Zähigkeit der Paste. Alle mit CMC hergestellten Pasten folgen dem in Abb. 113 dargestellten Viskositätsverlauf. Mit steigender Scherrate sinkt die Viskosität. Das strukturviskose Verhalten ist für Druckpasten von Vorteil. Durch die Belastung der Druckpaste während des Prozesses wird die Paste flüssiger und ermöglicht eine gleichmäßige Beschichtung des Substrats. Wird die Belastung verringert, steigt die Viskosität an, wodurch die gedruckte Form erhalten bleibt. Die Belastung wird durch die Rakelkraft (F_R), die Rakelgeschwindigkeit (v_R) die Rakelhärte (R_H) und dem Schablonenabstand (S_a) beeinflusst. Für die oben beschriebene Paste wurden mit den nachfolgenden Parametern die höchste Kantenschärfe und eine räumliche Auflösung von 0,15 mm erzielt:

$$F_R: 20 \text{ N}, \quad v_R: 15 \text{ mm/s}, \quad R_H: 90 \text{ Shore}, \quad S_a: 0 \text{ mm}.$$

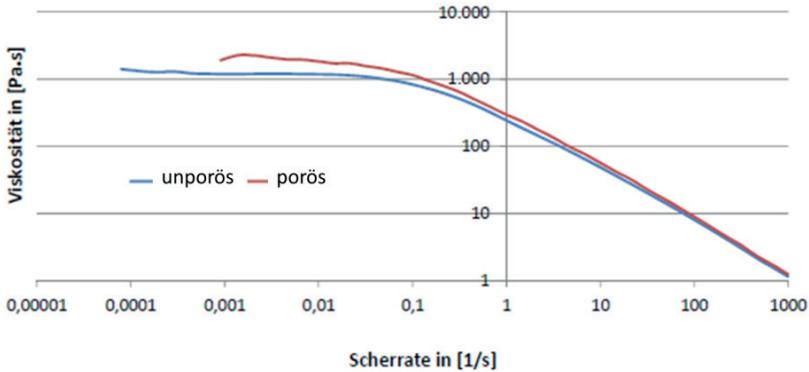


Abb. 113: Änderung der Pasten-Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate. Dargestellt ist der Unterschied zwischen einer Paste aus porösen (rot) und einer aus nicht-porösen (blau) Partikeln.

Die Abb. 114 zeigt die am Computer entworfene Schablone und das Druckbild auf Kieselglas vor der Wärmebehandlung. Geometrien, die 90° zu der Rakelrichtung orientiert sind, zeigen eine bessere Kantenschärfe.

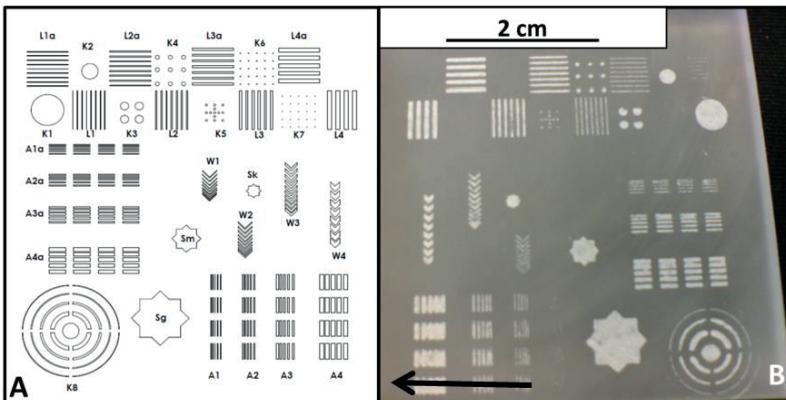


Abb. 114: Darstellung des Druckbildes (erstelltes Modell zur Herstellung der Kaptionschablone (A), reales Druckbild auf Kieselglas (B) [F_R : 20 N, v_R : 15 mm/s, R_H : 90 Shore, s_a : 0 mm, \rightarrow Rakelrichtung]).

Abb. 115 zeigt Vergrößerungsaufnahmen des Druckbildes. Kreiselemente mit einem Durchmesser von $\geq 0,5$ mm, Kreisbögen mit Linienstärken von $\geq 0,25$ und Linien $\geq 0,13$ mm sind gut druckbar. Die Auflösung gerader Elemente liegt bei ca. 0,25 mm.

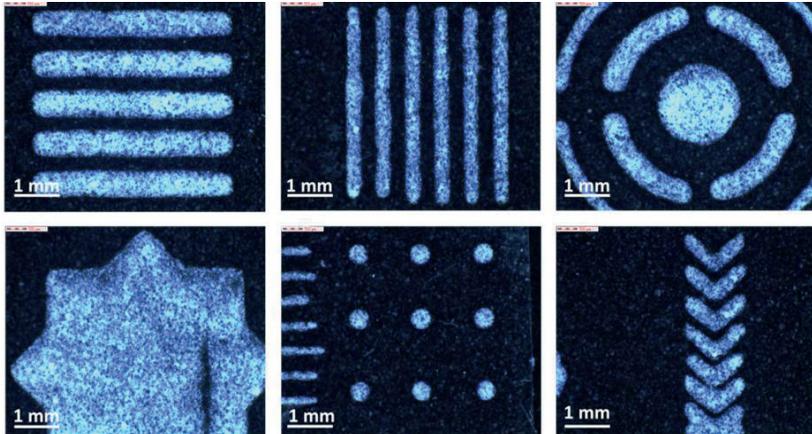


Abb. 115: Lichtmikroskopaufnahmen des Druckbildes (vgl. Abb. 114).

Nach einer Wärmebehandlung bei 660 °C für 16 h wurde die Bildung von Sinterbrücken zwischen den Partikeln nachgewiesen. Die Druckbilder auf Kieselglas konnten nach der Sinterung als Einzelelemente abgetragen werden. Durch das Drucken der Paste auf einem Objektträgerglas^U und anschließende Wärmebehandlung werden Sinterbrücken zwischen Partikel und Substrat ausgebildet. Dadurch ist es möglich, auf dem Substrat fixierte Schichten zu erhalten. Höhere Temperaturen sowie längere Zeiten führen zum Formverlust des Substrats und des Druckbildes sowie der Textureigenschaften der porösen Partikel. Abb. 116 und Abb. 117 zeigen Rasterelektronen- und Lichtmikroskopaufnahmen gedruckter und wärmebehandelter Strukturen.

^U Menzelglas: 7 Gew.-% SiO₂, 14 Gew.-% Na₂O, 1 Gew.-% K₂O, 7 Gew.-% CaO, 4 Gew.-% MgO, 1 Gew.-% Al₂O₃.

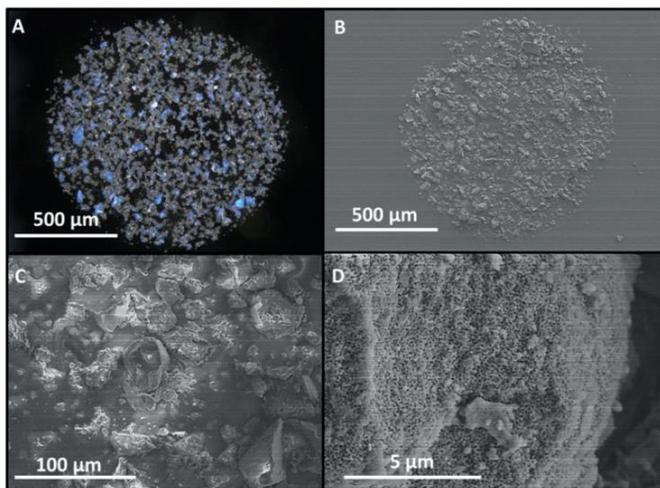


Abb. 116: Druckbild von porösem Glas auf Objektträgerglas nach einer Wärmebehandlung von 660 °C für 16 h (Lichtmikroskopaufnahme (A), REM-Aufnahmen (B bis D)).

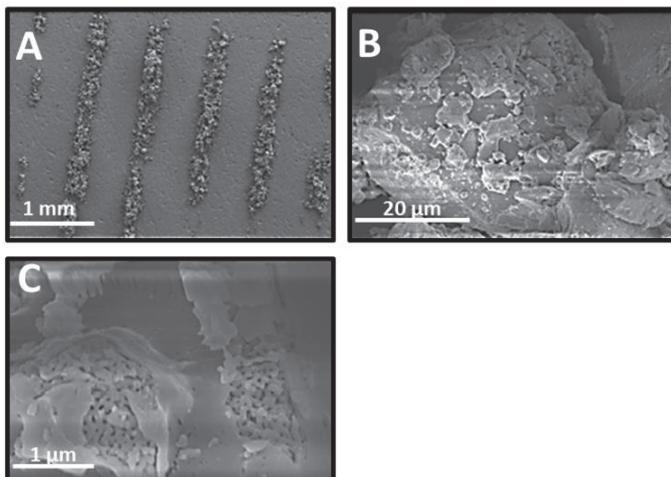


Abb. 117: REM-Aufnahme des getemperten Linien-Druckbilds auf Objektträgerglas (Übersichtsaufnahme (A), Partikeloberfläche (B), Nanometerporen im Glas (C)).

Die Anzahl der Partikel in einer Schicht reicht nicht aus um eine homogen bedeckte Glasoberfläche zu erhalten. In Kontakt stehende Partikel wurden miteinander sowie mit dem Substrat versintert. Die Oberflächen der Partikel sind teilweise mit einer dünnen Glasschicht bedeckt, wodurch die Zugänglichkeit zu den Poren verringert ist. Dennoch existieren zahlreiche Porenzugänge.

Trotz Optimierungsbedarf ist das Schablonendruckverfahren zur Herstellung von lokal begrenzten, nanoporösen Bereichen auf Glasoberflächen geeignet. Aktuell sind Strukturen $> 250 \mu\text{m}$ auflösbar. Da die Einstellung der Poren im Glas von dem Formgebungsprozess unabhängig ist, sind Nanometerporen im Bereich zwischen $2 - 500 \text{ nm}$ einstellbar.

4.4.3 Herstellung von Schwammreplikaten mit anisotropen μm -Poren

Eine weitere Möglichkeit Kanal- bzw. Luftporen in einen Glasmonolithen zu integrieren, bietet die Replika-Technik. Für diese, aus der Keramik stammende Technik, kommen Polyurethanschwämme zum Einsatz sowie eine glashaltige Suspension.

Für die nachfolgenden Versuche wurden fünf verschiedene Schwämme verwendet. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 118) zeigen die genutzten Polymerschwämme.

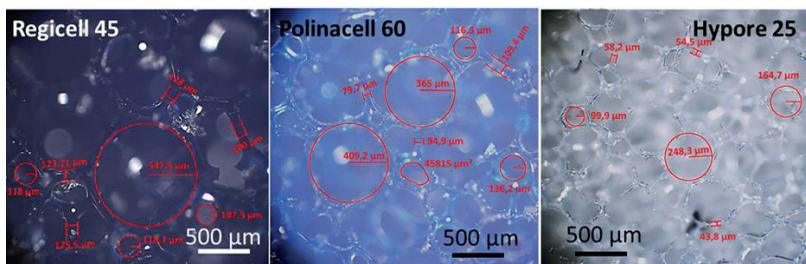


Abb. 118: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Polymerschwämme mit Porengrößen von 350 bis $100 \mu\text{m}$ und Stegbreiten von 50 bis $120 \mu\text{m}$.

Da vom Hersteller nur mittlere Porenzahlen n_{Pore} angegeben wurden, wurde die durchschnittliche Porengröße d_{Pore} und Wandstärke d_{Wand} lichtmikroskopisch bestimmt (Abb. 118 und Tab. 39). Aus der Porenzahl n_{Pore} wurde die theoretische Porengröße d_{Pore} nach Gl. (49) berechnet.

Tab. 39: Kenndaten der Polymerausgangsschwämme (theoretische Porengröße (d_{pore}), Porenzahl (n_{pore}), Dichte (ρ) und Farbe wurde dem Materialdatenblättern entnommen).

Schwammbezeichnung	Theoretische Porengröße [μm]	Gemessene Porengröße [μm]	Fehler [μm]	Wandstärke [μm]	Fehler [μm]	Porenzahl [ppi]	Rohdichte [kg/m^3]	Farbe
Regicell 80	276	120	± 70	55	± 35	75	27	Schwarz
Polinacell 60	324	230	± 150	89	± 17	60	27	Blau
Regicell 60	381	170	± 100	70	± 50	55	27	Schwarz
Regicell 45	431	220	± 130	118	± 10	45	29	Schwarz
Hypore 25	363	180	± 80	51	± 31	60	25,2	Weiß

Die Schwämme Polinacell 60, Regicell 60 und Regicell 80 besitzen jeweils eine Rohdichte von $27 \text{ kg}/\text{m}^3$. Mit 75 ppi weist Regicell 80 die größte Porenzahl (n_{pore}) auf und damit die durchschnittlich kleinsten Poren, gefolgt von Polinacell 60 mit 60 ppi und Regicell 60 mit 55 ppi. Mit einer Dichte von 29 ppi und der kleinsten Porenzahl von 45 weist Regicell 45 die größte Wandstärke (d_{wand}) mit ca. $118 \mu\text{m}$ auf. Die geringste Rohdichte zeigt Hypore 25 mit $25,2 \text{ kg}/\text{m}^3$. Die durchschnittliche Porengröße von Hypore 25 liegt im Bereich der Porengröße von Regicell 60. Die Fehlerspanne der empirisch ermittelten Porengrößen (d_{pore}) ist relativ groß (max. $\pm 70\%$ der ermittelten Porengröße). Die große Fehlerspanne resultiert aus der geringen Stichprobenanzahl (max.: 20 Stichproben) und der Betrachtung der Poren in einer Ebene. Unterschiedliche Anschnitte einer Pore, welche nicht in exakt der gleichen Ebene liegen, führen zu einer Bandbreite von Durchmessern, welche nicht dem tatsächlichen Durchmesser entsprechen. Der empirisch ermittelte Durchmesser liegt zwischen 100 und $250 \mu\text{m}$, der berechnete zwischen 250 – $380 \mu\text{m}$. Der theoretische Wert ist zur Abschätzung der durchschnittlichen Porengrößen besser geeignet als der empirische, welcher hingegen zur Einschätzung der Porenöffnungsgrößenordnung genutzt werden kann. Dieser ist insbesondere für die Zugänglichkeit der Poren relevant. Die Analysen der für die Glassuspension (52 Gew.-% Glas, 29 Gew.-% Wasser und 19 Gew.-% Polyvinylalkohol) eingesetzten Partikelfractionen des Glases 60 und 70 sind in Tab. 40

zusammengefasst. Die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ der Gläser 60 und 70 sind vergleichbar und weisen einen d_{50} Wert zwischen $25 \mu\text{m}$ und $19 \mu\text{m}$ auf. Der d_{50} Wert der Fraktion < 125 liegt für Glas 60 bei $47 \mu\text{m}$. Die Spannen der Fraktionen liegen im Bereich zwischen 2,0 und 2,5.

Tab. 40: Zusammenfassung der Daten der Glaspartikelanalyse.

Glas	Fraktion [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	Spanne
60	< 125	6	47	98	2,0
	< 63	4	25	58	2,2
70	< 63	3	19	51	2,5

Die Bestimmung der Prozessparameter zur Herstellung von Schwammreplikaten ist im Anhang G dargestellt. Folgende Parameter können zur Herstellung von nanoporösen Schwämmen genutzt werden:

- $500^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$
- $4 \text{ h} \leq T \leq 48 \text{ h}$
- Partikelgröße $< 63 \mu\text{m}$
- Milde Extraktionsbedingungen.

Die anschließenden Lichtmikroskopaufnahmen (Abb. 119) zeigen einen getemperten und extrahierten Monolithen ohne (A) und mit Orientierung (B).

Die Orientierung wurde durch Streckung der Probe während des Trocknungsprozesses realisiert. Die orientierte Probe wirkt mechanisch stabiler. Durch die Orientierung werden die Kanalporen in Zugrichtung verlängert und senkrecht dazu gestaucht. Die Hohlräume sind mit Glas angereichert. Die Probe erscheint verdichtet.

Durch die Streckung ($l = 1,25$ bzw. $1,5 \cdot l_0$) der Probe und der Polymerversteifung während der Trocknung bei 200°C ist es möglich die Poren in Zugrichtung zu orientieren. Hierbei nimmt der Porenradius senkrecht zur Zugrichtung ab. Der verringerte Porenradius erhöht die Kapillarwirkung und verringert den Verlust von Suspension und Partikeln. Der größere Glasanteil im Hohlraum erhöht die Dichte und die Stabilität des Monoliths.

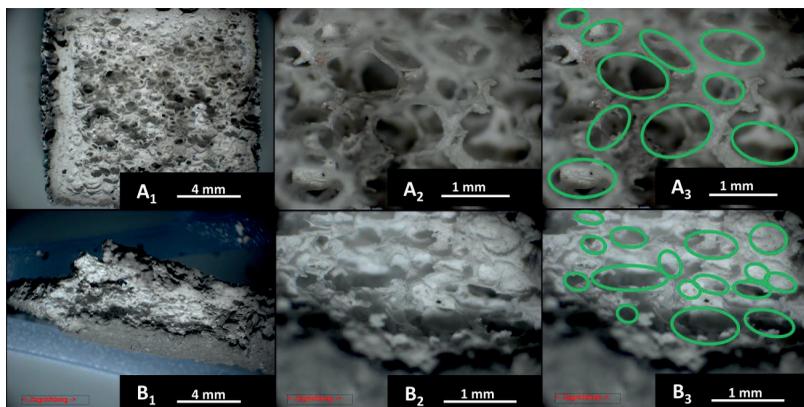


Abb. 119: Auflichtmikroskopie-Aufnahmen extrahierter Glasmonolith (Polinacell 60, Glas 60 Fraktion $< 63 \mu\text{m}$, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$) mit (B) und ohne (A) Orientierung ($l = 1,5 \cdot l_0$). [1: Übersichtsaufnahme, 2: Vergrößerungsaufnahme, 3: Vergrößerungsaufnahme mit grün markierten Porenwänden).

Abb. 120 zeigt REM-Aufnahmen der Probe A aus Abb. 119.

Die Aufnahme Abb. 120 A gibt einen Probenüberblick. Die Kanalporen sind deutlich sichtbar. Abb. 120 B zeigt die gesinterten Partikel. Die Kanten des ehemaligen Granulats wirken abgerundet, die Form ist gut erkennbar. Abb. 120 C zeigt die Ausprägung der Sinterbrücken zwischen den Partikeln. Die Bildung von Mikrorissen ist nicht nachweisbar. Auf der Glasoberfläche sind einige wenige „lose“ Partikel sichtbar, welche auf die Probenpräparation zurückzuführen sind. Bild D zeigt die Probe nach einer weiteren Beschichtung der Oberfläche mit Pt. Durch die Beschichtung konnte die Aufladung der Probe minimiert werden, jedoch sind aufgrund der größeren Pt-Schichtdicken keine Nanometerporen nachweisbar.

Nachfolgend wird der Einfluss des Ausgangsschwammes auf die Texturdaten untersucht. Die hergestellten Monolithe wurden bei $660 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h wärmebehandelt und anschließend extrahiert. Zur Analyse der Texturdaten wurden N_2 -Sorptions-Isothermen aufgenommen (Abb. 121).

Die Isothermen-Form entspricht dem Typ 4, welcher typisch für mesoporöse Materialien ist. Das Fehlen des Plateaus bestätigt die Existenz von Makroporen.

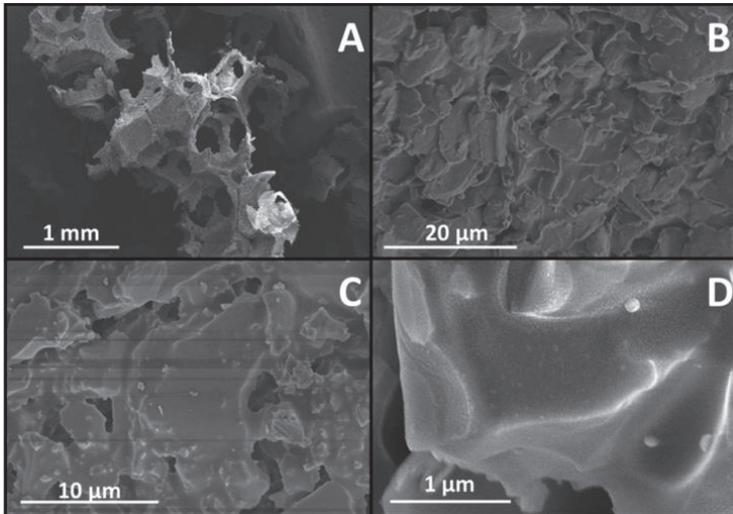


Abb. 120: SEM-Aufnahmen eines extrahierten Replika-Monolithen (Polinacell 60, Glas 60 Fraktion < 63 μm, T = 650 °C, t = 24 h) in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen (A – D).

Die bestimmten spezifischen Oberflächen liegen zwischen 15 und 20 m²/g. Die Differenzen liegen im Bereich der Messschwankungen. Lediglich die Probe „Polinacell 60 orientiert“ zeigt deutlich verringertes adsorbiertes N₂-Volumen und kleinere BET-Oberfläche (14 m²/g) im Vergleich zum nicht orientierten Schwamm. Dies deutet auf eine unvollständige Extraktion hin.

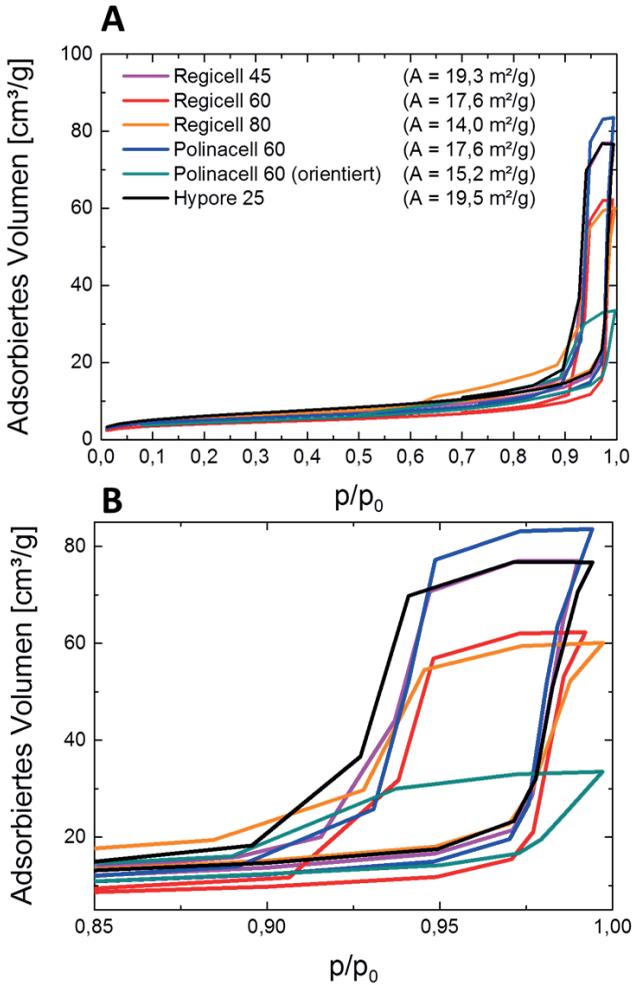


Abb. 121: N_2 -Isothermen (Gesamtübersicht (A), Vergrößerung (B)) extrahierter Monolithe (Glas 60, Fraktion <math> < 63 \mu\text{m}</math>).

Abb. 122 zeigt die mittels Hg-Intrusion bestimmte Porenverteilung sowie das kumulative spezifische Porenvolumen.

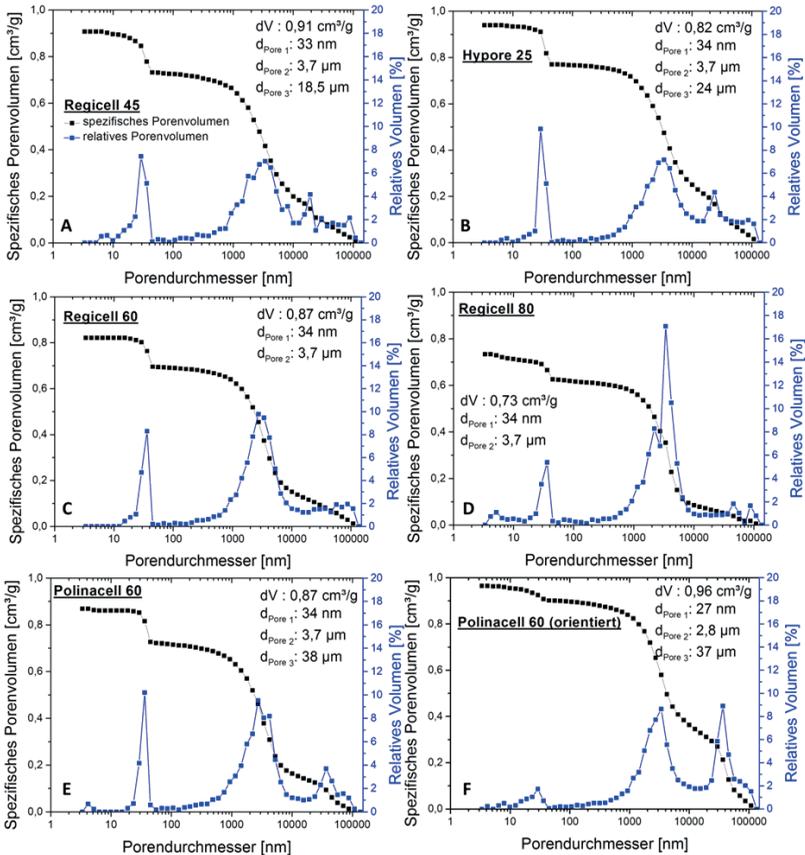


Abb. 122: Hg-Intrusionsmessung der extrahierten Monolithe (Glas 60 < 63 μm , Wärmebehandlung: $T = 660 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$) in Abhängigkeit vom Eduktschwamm (Regicell 45 (A), Hypore 25 (B), Regicell 60 (C), Regicell 80 (D), Polinacell 60 (E), Polinacell 60 orientiert (F)).

Die Proben (Ausnahme Polinacell orientiert) zeigen eine bimodale und teilweise trimodale Porenverteilung mit Porengrößen im Bereich von 34 nm, 3,7 μm und 20–30 μm . Im Nanometerbereich wird eine enge Porenverteilung, im Mikrometerbereich werden breite Porenverteilungen erhalten. Die Mesoporen werden durch die Poren in den Glaswänden gebildet, welche aufgrund der Aufladungseffekte mittels REM nicht nachweisbar sind. Die Kanalporen ($\sim 3,7 \text{ }\mu\text{m}$) werden durch die partikulären

Zwischenräume gebildet. Da die gleiche Suspension und die gleichen Wärme- und Extraktionsparameter zur Herstellung der Monolithen genutzt wird, sind Meso- und Kanalporen aller Proben identisch. Die Kanalporen im Bereich zwischen 20 – 35 μm sind Schwamm-spezifisch und resultieren aus der Verbrennung des Polymers und ggf. kleineren Schwamporen. Die lichtmikroskopisch bestimmten Wanddurchmesser liegen im Bereich zwischen 65 und 118 μm . Unter Berücksichtigung eines Volumenverlustes von 40 % - 60 % werden Poren im Bereich zwischen 30 und 60 μm erhalten. Die theoretisch berechneten Hohlräume liegen unter Berücksichtigung der Standardabweichung im Bereich der gemessenen Porengröße. Das mittels Hg-Intrusion bestimmte Mesoporenvolumen beträgt zwischen 0,1 – 0,2 cm^3/g . Das Gesamtporenvolumen beträgt zwischen 0,75 – 0,9 cm^3/g . Der größte Anteil des Porenvolumens wird hierbei durch die Kanalporen im Bereich von 3,7 μm bestimmt.

Abb. 122 E und F stellt die Porenverteilung von einem Monolithen (Polinacell 60) ohne und mit Orientierung dar. Hierbei sind deutliche Unterschiede in der Porenverteilung nachweisbar. Der orientierte Monolith zeigt eine breitere Mesoporenverteilung. Hierbei treten insbesondere Poren < 34 nm auf, wodurch die durchschnittliche Mesoporengröße auf 24 nm reduziert ist. Die Kanalporen im Bereich von 3,7 μm werden geringfügig zu kleineren Werten (2,7 μm) verschoben. Während der Zugbelastung erfolgt die Verformung (Ausbildung von Ellipsen) und die Orientierung der Kanal- und Luftporen. Dadurch wird die Kapillarwirkung erhöht, wodurch während der Trocknung mehr Glaspartikel im Schwamm verbleiben. Des Weiteren wird der Durchmesser senkrecht zur Zugrichtung signifikant verringert und mehr Partikel zwischen den Hohlräumen eingelagert. Dies führt zur Erhöhung des Kanalporenanteils $d_{\text{Pore}} > 20 \mu\text{m}$ sowie zur Verringerung des Kanalporendurchmessers von 3,7 μm auf 2,7 μm (Abb. 122 F). Mit steigender Monolithdichte nimmt die mittlere freie Weglänge für die Diffusion zu. Bei gleichen Extraktionsbedingungen reicht die gewählte Extraktionszeit nicht aus um den dichteren, orientierten Schwamm vollständig zu extrahieren. Dies führt zu einem verringerten Mesoporenvolumen. Während die Poren im Randbereich vollständig extrahiert werden, verbleiben im Inneren des Schwammes feindisperses Silica sowie Rückstände der natriumboratreichen Primärphase. Dies führt zu einer breiteren Porenverteilung und zu kleineren Porengrößen.

Die gleichen Versuche wurden ebenfalls am Glas 70 durchgeführt. Die untersuchten Prozessbedingungen, die zu stabilen Monolithen führen und zur Herstellung von anisotropen Kanal- bzw. Luftporen geeignet bzw. besonders zu bevorzugen sind, sind in Tab. 41 zusammengefasst.

Tab. 41: Replika-Prozessbedingungen zur Herstellung von anisotropen Kanal- und Luftporen (*: besonders bevorzugte Bedingungen).

Glas	Partikelfraktion	Streckung $\times l_0$	Trocknung		Wärmebehandlung		
	[μm]		T [$^{\circ}\text{C}$]	t [h]	T [$^{\circ}\text{C}$]	t [h]	β [K/min]
Glas 60	< 63, 63 - 125	1,25 – 1,5	200	8-24	500 - 700	8 - 48	5, 10, 15
	< 63	1,5	*200	*12	*660	*24	*5
Glas 70	< 63, 63 - 125	1,25 – 1,5	200	8-24	650 - 770	16 - 48	10, 15, 20
	< 63	1,5	*200	*12	*700	*24	*15

4.4.4 Herstellung von Glasgelegen

In der der Masterarbeit von Herrn Preußler zum Thema „Glasfasergewebe mit porösem Alkaliborosilicatglas: Herstellung und Bestimmung der Eigenschaften“ wurde ein Gelege bestehend aus nanoporösen Glasfasern hergestellt²⁵². Die Glastextilien werden als Gelege bezeichnet, da einzelne Schussfäden mit offenen Enden in die Kettfäden eingelegt werden. Herr Preußler zeigte, dass eine direkte Herstellung von nanoporösen Gelegen möglich ist. Der schematische Herstellungsprozess ist in Abb. 123 dargestellt.

Zunächst erfolgt die Herstellung von Glasfasern über den Down-Draw-Prozess unter Verwendung von Glas 60 bzw. Glas 70 Stäben. Die 100–300 μm dicken Fasern werden entmischt und extrahiert. Hierbei sind Poren im Bereich zwischen 2 – 150 nm einstellbar. Aufgrund der ausreichenden Stabilität und dem geringen Biegeradius (s. Kapitel 4.3.3) ließen sich nanoporöse Fasern zur Herstellung eines „Geleges“ verwenden. Hierzu wurde ein Webstuhl aufgebaut (Abb. 124 A).

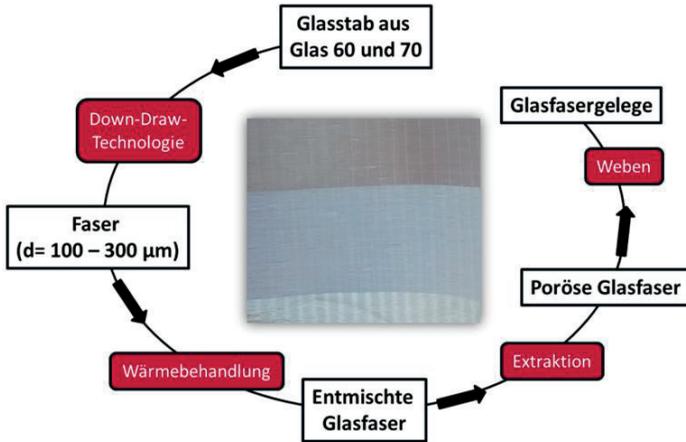


Abb. 123: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Glasfasergelegen.

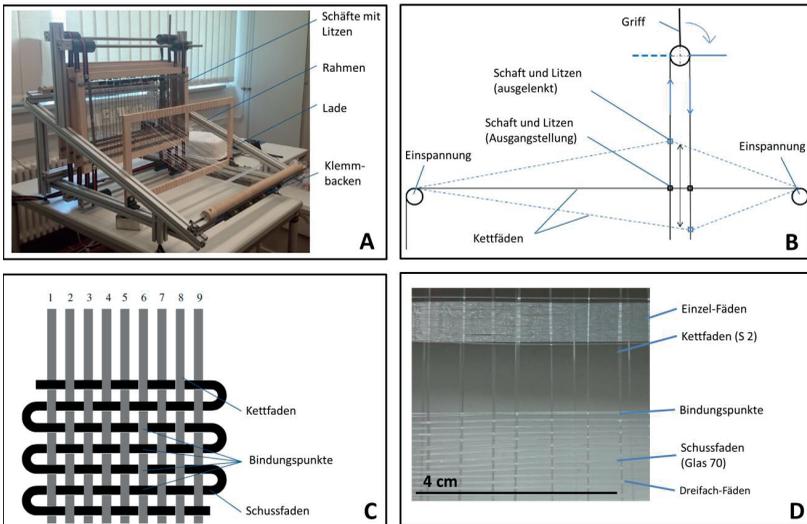


Abb. 124: Photographie des Webstuhls (A) inkl. einer schematischen Darstellung der Facherzeugung (B) zur Herstellung einer Leinenbindung (Schema (C), reales Gelege (D))²⁵².

Als Kettfäden werden handelsübliche S2-Fasern (65 Gew.-% SiO₂, 25 Gew.-% Al₂O₃, 10 Gew.-% MgO) verwendet, welche zur Facherzeugung (Abb. 124 B) abwechselnd angehoben und abgesenkt werden. Die S2 Fasern sind chemisch, mechanisch (Zugfestigkeit = 2280 N/mm²) und thermisch ($T_g = 816\text{ °C}$) stabil. Abb. 124 C zeigt schematisch eine Leinwandbindung, welche zur Herstellung des Geleges genutzt wird. Als Schussfäden werden poröse Einzelfasern eingesetzt. Hierbei ist es möglich mehrere Fasern pro Fach einzulegen. Dadurch wird der minimale Abstand zwischen den Schussfäden zweier Fächer erhöht (Abb. 124 D). Herr Preußler zeigte, dass ein Faserdurchmesser von 200 µm einer porösen Glasfaser (Glas 60, Wärmebehandlung: $T = 650\text{ °C}$ $t = 8\text{ h}$, Porengröße: ca. 150 nm), aufgrund eines Biegeradius von ca. 30 mm und einer Zugfestigkeit von ca. 88 N/mm², am besten zur manuellen Herstellung geeignet sind. Nachfolgend sind 200 µm Fasern nach der Wärmebehandlung (Abb. 125 A), Extraktion (Abb. 125 B) und im Gewebe (Abb. 125 C) dargestellt.

Bei höheren Wärmebehandlungstemperaturen (z. B.: Glas 60: $T \geq 680\text{ °C}$, $t = 8\text{ h}$) kommt es am Faserkontakt zur Ausbildung von Sinterbrücken. Defekte in den Fasern (Materialinhomogenität, Durchmesser-schwankungen, etc.) führen während der Extraktion zum Faserbruch. Gerätebedingte Faserkrümmungen während der Extraktion bleiben nach der Extraktion erhalten (Abb. 125 B). Diese Effekte führen zu einer Ausbeute von minimal 30 % Glasfasergelege bezogen auf die Menge der Ausgangsfasern. Durch die Eliminierung defekter Glasfasern während des Herstellungsprozesses ist der Faserbruch während der Gelege-Herstellung gering. Die direkte Verarbeitung von porösen Gläsern ermöglicht eine große Vielfalt hinsichtlich Kombination von Einzelfäden mit unterschiedlichen Porensystem und Oberflächenmodifikationen und Materialien. In Abb. 125 sind REM-Aufnahmen ausgewählter, nanoporöser Glasfasern dargestellt, die zur Herstellung des Geleges genutzt werden. Die Fasern zeigen eine offenporige Textur mit guter Porenzugänglichkeit.

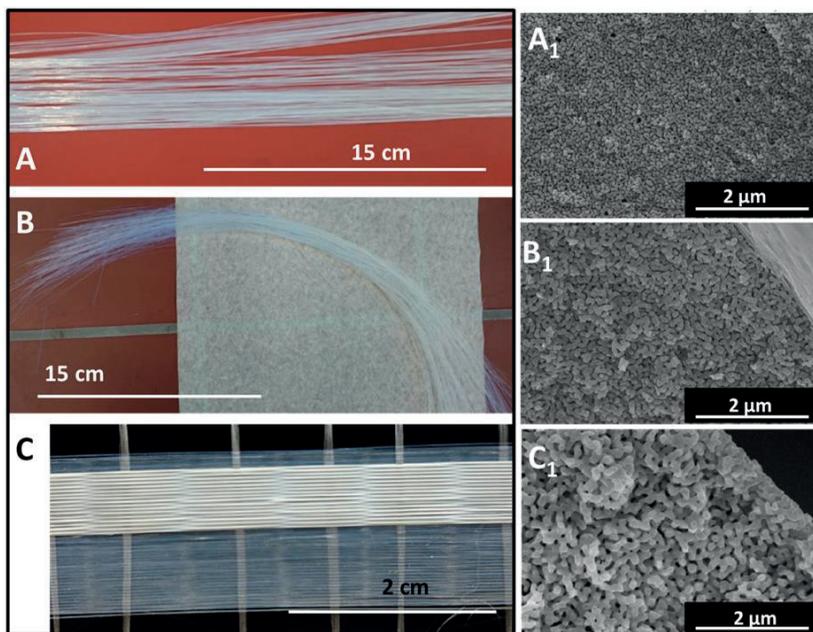


Abb. 125: Photographische Abbildung der Glasfasern nach der Wärmebehandlung (A), Extraktion (B) und als Gelege (C).²⁵² Rasterelektronische Aufnahmen (1) der porösen Glasfasern (A: Glas 70, $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{ h}$, B: Glas 70, $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{ h}$; C: Glas 60, $T = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 8\text{ h}$).

Das fertige nanoporöse Gelege ist in Abb. 126 dargestellt. Dieses ist senkrecht zur Faserrichtung bis zum Erreichen des maximalen Biegeradius biegebar (Abb. 126 C). Durch die Verwendung der S2-Fasern als Kettfäden kann das Glas mit einem Radius unter 2 cm aufgerollt werden. Durch Verwendung dieser Methode können 400 cm^2 Gelege aus nanoporösen Glasfasern (Porengrößen: 2 – 500 nm) hergestellt werden. Die Abstände zwischen den Einzelfasern betragen $\geq 500\text{ }\mu\text{m}$. Aktuell wird ein Porenvolumen $< 0,7\text{ cm}^3/\text{g}$ geniert. Das Verfahren bietet die Möglichkeit jede Faser einzeln zu funktionalisieren, andere Fasermaterialien miteinander zu kombinieren und so ein multifunktionales Gelege herzustellen. Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, dass durch die Kombination der CPG-Herstellungsverfahren mit weiteren Formgebungsverfahren anisotrope Hohlräume in einem nanoporösen Material

generierbar sind. Poröse Monolithe sind über den sLS-, die Schwammreplika-Technik herstellbar. Nanoporöse Gelege konnten über das Webverfahren realisiert werden.

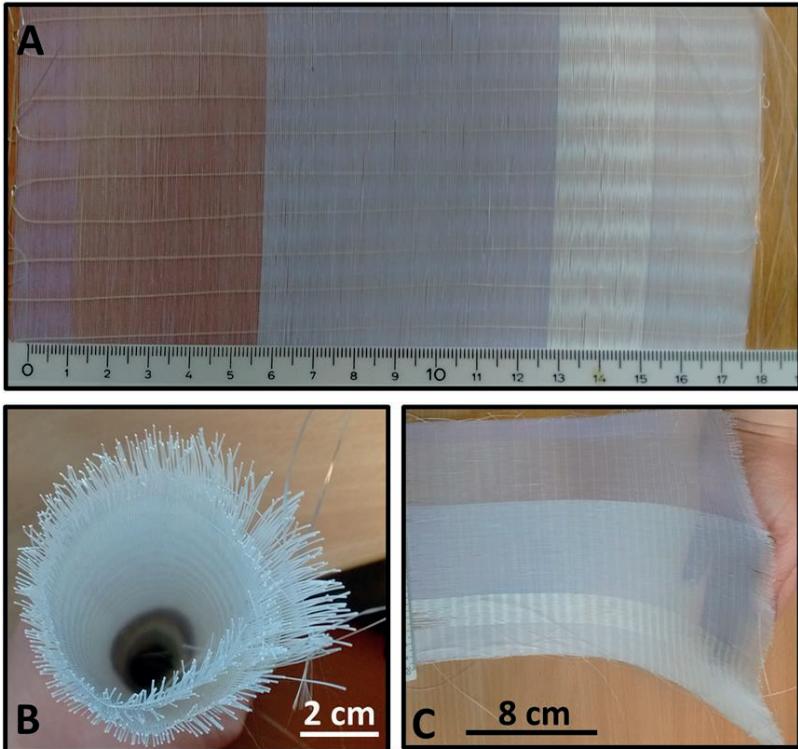


Abb. 126: Photographie des finalen Glasgewebes mit 200 µm dicken Glasfasern unterschiedlicher Porengrößen (A), welches senkrecht (C) und parallel (B) zur Schussfadenrichtung gebogen wurden.

Hierbei sind die Nanometerporen im Falle der Gelege und Laser-geschriebenen Monolithe unabhängig von der Geometrie des Formkörpers einstellbar. Über den Schablonendruck werden Glasoberflächen mit nanoporösen Glaspartikeln angereichert. Diese gehen jedoch eine mechanisch stabile Verbindung mit dem Substrat ein. Um die bedruckten Substrate für den sLS-Prozess einzusetzen sind die bisher erzeugten Partikeldichten zu gering.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit wurden glasbasierte, hierarchisch poröse Monolithe mit anisotropen Poren im Mikrometer- bzw. Nanometerbereich erzeugt. Die Herstellung wurde durch eine Kombination von Glasformgebungsprozessen mit dem „klassischen“ CPG-Prozess auf Basis von Natriumborosilicatglas realisiert.

Das zentrale Ergebnis der Arbeit ist die Entwicklung und Herstellung eines innovativen aus Multikapillaren aufgebauten Monolithen mit parallel zueinander verlaufenden durchgehenden Kanal- bzw. Luftporen von denen ein System aus Nanometerporen abzweigt (s. Tab. 42). Die unterschiedlichen Porengrößenbereiche sind unabhängig voneinander einstellbar. Zur Herstellung wurde der Draw-Down-Prozess genutzt. Durch Variation der Glaszusammensetzung sowie der unterschiedlichen Kombination von Stäben mit Rohren wurde eine große Vielfalt an Bündelgeometrien realisiert. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass die Monolithe im Vergleich zu herkömmlichen porösen Glasformkörpern den Einsatz von hohen Strömungsgeschwindigkeiten (z. B. 20 mL/min, $d_{\text{Rohrlumina}} = 75 \mu\text{m}$) bei geringen Druckverlusten ($< 0,7 \text{ bar}$) ermöglichen, bei Durchmessern unter $200 \mu\text{m}$ biegsam sind (z. B. $d_{\text{Bündel}} \leq 200 \mu\text{m}$, $R \leq 10 \text{ mm}$) und dennoch eine ausreichende Zugfestigkeit (bis zu 350 N/mm^2) aufweisen. Dies ermöglicht die Anwendung als Durchflussreaktor sowie einen komplexen Verbau der Monolithe in z. B. Analysegeräten, welche kurze Ansprechzeiten voraussetzen. Sie sind je nach Porengröße in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen optisch transparent (z. B: $d_{\text{Pore}} < 20 \text{ nm}$, $\lambda > 220 \text{ nm}$).

Diese ermittelten Eigenschaften ermöglichen ein breites Einsatzspektrum, sei es als Trägermaterial für Katalysatoren zum Abbau schwerlöslicher Substanzen (z. B. mittels TiO_2 -Beschichtung), oder im Bereich der Sensorik zur Bestimmung der Wasserqualität (z. B. LbL-Beschichtungen). Alle drei ausgewählten Beschichtungen können homogen über das gut zugängliche, offene Porensystem aufgebracht werden, ohne dass eine Porenverstopfung beobachtet wird. Im Rahmen des Projektes ANIMON wurden erfolgreich Sensoren zur Bestimmung von pH-Wert, Temperatur, Chlor- sowie CO_2 -Gehalts in wässrigen Medien entwickelt. Die Eignung der nanoporösen

Multikapillaren im Bereich der Photokatalyse muss noch erwiesen werden, Untersuchungen stehen noch aus.

Vom besonderen Interesse ist die Anwendung der nanoporösen Multikapillaren als Strömungsreaktor. Dazu ist eine differenzierte Einstellung der Zugänglichkeit der Poren anzustreben. Hierbei sollen die Glaswände im Bündelinneren eine gute Zugänglichkeit aufweisen, während die äußeren Glaswände des Bündels verschlossen sind. Dadurch werden im Inneren große Oberflächen mit einer Vielzahl an reaktiven Zentren erzeugt und ein Austritt der Reaktorlösung aus dem Bündel verhindert. Die angepassten Ätzbedingungen mit HF ermöglichen, die durch die Boratabdampfung verringerte Zugänglichkeit zu erhöhen, ohne die Porentextur wesentlich zu verändern. Die Behandlung der Porenoberfläche mit TEOS führt zu einer unvollständigen Versiegelung. Abgeplatzte Schichten und eine verstärkte Cristobalitbildung werden beobachtet. Eine Feuerpolitur ermöglicht hingegen die vollständige Versiegelung der Oberfläche. Die Mindestdiefe beträgt aktuell $\sim 100 \mu\text{m}$, weshalb sich diese Technik bislang nur für „große“ Bündel eignet oder Bündel, welche mit einem porösen Hüllrohr verstärkt sind. Die Ziehversuche mit Hüllrohren zeigen, dass lediglich durch die Kombination eines Bündels aus Glas 70 und Hüllrohr aus Glas 60 ein stabiler Formkörper herstellbar ist. Andere getestete Glaszusammensetzungen für Hüllrohre (I860, Boro 3.3[®]), welche ebenfalls die Oberfläche verschließen würden, führen zu thermischen Spannungsrissen bzw. zum Bündelkollaps.

Die Voraussetzung für die erfolgreiche Herstellung der Monolithe über den Draw-Down-Prozess sind die mittels Grundlagenuntersuchungen erworbenen Erkenntnisse zu den thermischen Fixpunkten, dem Entmischungs- und Kristallisationsverhalten der Gläser 60 und 70. Eine weitere Bedingung war die Beherrschung und Kontrolle der Ziehttechnik sowie des Ofentemperaturprofils. Beide Gläser durchlaufen während des Prozesses den Temperaturbereich der Entmischung. Die „langen“ Gläser sind zur Herstellung von Hybrid-Monolithen aus zwei Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung geeignet. Dadurch ist ein bimodales Porensystem im Mikrometer- und Nanometerbereich generierbar. Die finale Domänengröße der Primärphasen ist von der Temperatur und der Verweilzeit (Länge der Entmischungszone) abhängig. Glas 60, welches bereits in der Vorform im entmischten Zustand vorliegt, zeigt im Bereich des Erweichungspunktes ($T_s = 660 \text{ }^\circ\text{C}$) keine Neigung zur Homogenisierung.

Eine höhere Prozesstemperatur führt zur Verlängerung der Entmischungszonen im Ofen und damit zu größeren Primärphasendomänen. Eine Entkopplung der Entmischung von der Formgebung ist bei Glas 60 nicht möglich. Glas 70 hingegen zeigt bei Prozesstemperaturen $\geq 740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kritische Temperatur) eine signifikante Wiederauflösung der Primärphasen unter Bildung eines homogenen Glases. Die kritische Temperatur liegt $10\text{--}20\text{ K}$ unter der Erweichungstemperatur, wodurch Glas 70 zur Herstellung von Monolithen mit unabhängig voneinander einstellbaren Porengrößen geeignet ist. Die Studien zum endothermen DTA-Peak zwischen $730\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ des Glases 70 deuten auf einen grenzflächenkontrollierten 2D-viskosen Schmelzprozess mit einer Aktivierungsenergie von $450\text{--}500\text{ kJ/mol}$ hin. Eine genauere Reaktionszuordnung ist bisher nicht eindeutig möglich. Während des Ziehprozesses muss berücksichtigt werden, dass eine Entmischung aufgrund des zunehmenden Einflusses der boratreichen Primärphase zur Verringerung der Viskosität führt. Des Weiteren begünstigen höhere Temperaturen die Ausbildung von störenden kristallinen Phasen (z. B. Cristobalit, Tridymit).

Über den Projektplan von ANIMON hinaus wurden weitere Formgebungsverfahren, welche insbesondere für Einzelanfertigungen und kleinere Stückzahlen geeignet sind, untersucht und auf den CPG-Prozess angepasst. Eine innovative und vielversprechende Methode ist das selektive Lasersintern (sLS, s. Tab. 42). Durch Verwendung eines CO_2 -Lasers werden erfolgreich nanoporöse Monolithe mit einer Höhe unter 1 cm entwickelt. Hierbei sind Kanal- und Luftporen, welche in z-Richtung orientiert sind, in beliebigen Formen (Kreise, Quadrate, Rechtecke, etc.) herstellbar. Durch Einsatz von Partikeln aus Glas 70 können die Poren im Nanometerbereich unabhängig vom Formgebungsprozess eingestellt werden. Die Anreicherung der Gläser mit Eisen als Absorber ermöglicht die Verwendung eines YAG-Lasers, wodurch kleinere Auflösungsgrenzen realisierbar sind. Jedoch zeigten die mit dem YAG-Laser produzierten Monolithe deutliche Spannungen und zerbrechen während der Extraktion. Bisher ist es nicht möglich die über den sLS-Prozess hergestellten Monolithe dauerhaft auf einem Substrat zu fixieren. Eine Möglichkeit dies zu erreichen bietet das Schablonendruckverfahren, mit dem die erste Glasparkelschicht gedruckt und auf dem Kalknatronglas-Substrat fixiert werden kann. Erste Studien zu dem Druckverfahren belegen die Herstellung lokalbegrenzter, mit porösen

Glaspartikeln angereicherter Bereiche, welche fest mit dem Substrat verbunden sind. Jedoch ist die Partikeldichte zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend, um diese als Substrat für den sLS-Prozess zu verwenden.

Hierarchisch poröse Monolithe mit anisotrop orientierten Poren ($d \geq 40 \mu\text{m}$) sind auch mit der Schwammreplika-Technik (s. Tab. 42) generierbar. Die resultierende übergeordnete Porenstruktur (Porengröße, -form, -verknüpfung) wird hierbei von der Geometrie des Polymerschwamms sowie der eingesetzten Suspension bestimmt. Die Erzeugung der Anisotropie erfolgt während des Trocknungs- und Polymerversteifungsprozesses durch Aufbringung einer äußeren Zugspannung. Es wurden erfolgreich Monolithe aus Glas 60 und 70 hergestellt, welche nach der Extraktion ein monomodales Porensystem im Nanometerbereich aufweisen. Aktuell sind die Porengrößen vom Formgebungsprozess abhängig. Der Nachweis, dass durch Verwendung von Glas 70 eine unabhängige Einstellung der Nanometerporen realisiert wird, steht noch aus.

Die Fasern aus dem Draw-Down-Prozess wurden genutzt um ein multifunktionales Gelege zu erzeugen. Aufgrund der hohen Zugfestigkeit können hier Fasern ($d \leq 200 \mu\text{m}$) mit unterschiedlichen Nanometerporengrößen und optional auch mit modifizierten sowie funktionalisierten Oberflächen miteinander bzw. mit anderen Fasermaterialien beliebig kombiniert werden. Die Abstände zwischen den Fasern werden über die Bindung bzw. die Faseranzahl und -dicke gesteuert.

Parallel zur anisotropen Orientierung der Kanal- bzw. Luftporen wurden Möglichkeiten zur Orientierung der Nanometerporen untersucht. Zielführend waren hier die Versuche zur Zugbelastung von Stäben aus Glas 60 und 70 (s. Tab. 42). Hierbei ist es von Bedeutung, dass die Zugbelastung über die gesamte Dauer der Wärmebehandlung erhalten bleibt. Bezogen auf einen Ausgangsdurchmesser von 2 mm führt eine Zugkraft von mindestens 4 N/mm^2 und Viskosität über 10^9 dPas zu einer signifikanten Orientierung der Poren. Die Quantifizierung der Porenorientierung erfolgte mittels eines für die Problematik entwickelten Bildanalyseverfahrens unter Verwendung von REM-Aufnahmen extrahierter Proben. Der ermittelte Wert für den Orientierungsgrad ist hierbei stark von den REM Bildern (Helligkeit, Kontrast, etc.) abhängig. Zur Analyse sollte je Bild mindestens 1000 Poren erfasst werden. Eine wesentliche Fehlerquelle resultiert aus der 2D-REM-Aufnahme des dreidimensionalen Poren-

netzwerkes, die mehrere Ebenen erfasst. Daher dient die Methode nur zur Abschätzung von Tendenzen. Versuche zur Quantifizierung der Orientierung durch Bestimmung der Doppelbrechung scheiterten, da der Anteil der Formdoppelbrechung nicht eindeutig von der Verteilungsdoppelbrechung trennbar war. Versuche zur anisotropen Orientierung der Nanometerporen in den Kapillarbündeln waren bisher nicht erfolgreich. Eine wesentliche Ursache liegt in der Verkantung der Bündel während der Probenentnahme.

Eine Orientierung der Nanometerporen durch Anlegung eines elektrischen Feldes ist nicht möglich. Durch das elektrische Feld wandern die Na^+ -Ionen zur Kathode, wodurch die resultierende Glaszusammensetzung außerhalb des Entmischungsbereiches liegt. An der Oberfläche werden inhomogene, teilporöse Bereiche beobachtet. Eine Orientierung der boratreichen Primärphase ist nicht beobachtbar.

Unter Verwendung eines eisenhaltigen Natriumborosilicatglases wurden Versuche zur Ausrichtung von säurelöslichen Kristallphasen durchgeführt. Anhand von XRD-Messungen wird die Bildung von Hämatit und Magnetit nachgewiesen. Eine Orientierung der Kristallphasen ließ sich mittels REM nicht nachweisen. Deshalb wird vermutet, dass die ggf. orientierten Magnetitkristalle signifikant kleiner sind als die Abmaße der Primärphasen und zudem in diese eingelagert sind, anstatt von den Primärphasen separiert vorzuliegen. Hierdurch lässt sich die fehlende Anisotropie des resultierenden Nanoporensystems nach der Extraktion der säurelöslichen Phasen erklären.

Die nachfolgende Tab. 42 gibt noch einmal einen Überblick über die wesentlichen Strukturierungsmethoden zur Erzeugung von anisotropen, hierarchisch porösen Gläsern. Zusammengefasst dargestellt sind die Herstellungsparameter sowie Vor- und Nachteil der Methoden.

5.2 Ausblick

Die innovativen hierarchisch porösen Glaskörper bieten ein großes Potential für vielfältige Anwendungsfelder und weitere Arbeiten.

Die porösen Multikapillaren können zu mechanisch stabilen Durchflussreaktoren weiterentwickelt werden. Hierzu sollten sie über ein poröses Hüllrohr verstärkt und dieses über die Methode der Feuerpolitur versiegelt werden. Des Weiteren steht die Überführung der Erkenntnisse der Orientierung der Nanometerporen von massiven Blöcken auf die Bündelgeometrie aus.

Vom wissenschaftlichen Interesse sind die weitergehende Erforschung der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Orientierungsgrad der Nanometerporen sowie die Untersuchung der Brechzahl poröser Gläser. Solche Untersuchungen sollen zeigen, ob durch die Verwendung von porösen Gläsern, Brechzahlen unter 1,4 erreicht werden können. Weiterhin wäre eine Transmissionsuntersuchung zur Bestimmung der UV-Kante der Primärphasen wünschenswert.

Durch Kombination von Alkaliborosilicatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung, jedoch mit ähnlichen thermischen Eigenschaften, könnten über die Draw-Down-Technologie radial zonierte nanoporöse Monolithen erhalten werden. Durch vollständiges Kollabieren der Hohlräume (Zwickel) könnten kompakte Bauteile, welche z. B. als Mischer oder Separator im Nanometermaßstab eingesetzt werden können, erzeugt werden.

Darüber hinaus könnten die erarbeiteten Kenntnisse auf die Herstellung flexibler, poröser Dünngläser angewandt werden. Dünngläser besitzen ein großes Marktpotential. Sie könnten im Bereich der Architektur (als diffuse intelligente Beleuchtungselemente), in Membran-Verfahren, oder in der Biomedizin (transdermale Pflaster) eingesetzt werden.

Ebenso interessant ist die Weiterentwicklung von nanoporösen multifunktionalen Geweben und Vliesen. Das Material dient als Filter und gleichzeitig als Trägermaterial und ermöglicht zudem hohe Strömungsgeschwindigkeiten. Die Materialien können als „Tapeten“ mit funktionalen Eigenschaften (Detektion, Filterung und Abbau von z. B. organischen

Substanzen, Stickoxide), zur Auskleidung von Reaktorwänden mit funktionalen, belastbaren Trägermaterialien oder aber als saugfähiges Trennmedium für z. B. Blei-Säure-Batterien im Automotivbereich Anwendung finden.

Ein ebenso hohes Marktpotential wird der Herstellung der nanoporösen 3D-Monolithen über den sLS-Prozess zugesprochen. Diese Methode bietet eine Vielzahl an Variations- und Kombinationsmöglichkeiten. Neben einer beliebigen Kanal- und Luftporengeometrie bietet die Methode auch das Potential, verschiedene Glaspulver (Kieselglas, Natriumborosilicatglas, etc.) miteinander zu kombinieren. Dadurch können unterschiedlich poröse Bereiche hergestellt werden. Durch zusätzliche Anreicherung der Gläser mit weiteren Elementen können zudem die optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften in lokal begrenzten Bereichen gezielt gesteuert werden. Neben kompakten Bauteilen sind auch Membranen oder Schichten, welche optional auf ein Glassubstrat fixiert werden können, denkbar. Die Technik ermöglicht einen komplexen Schichtaufbau, wie er beispielsweise bei den LTCC-Keramiken verwendet wird. Diese Methode ist besonders für die Herstellung von Mikroreaktoren im Bereich der Mikrofluidik, Sensorik und Biomedizin (Beobachtung von Zellwachstum und -interaktionen) sowie für Implantate geeignet.

Das Schablonendruckverfahren bietet die Möglichkeit, auf einem Substrat lokal begrenzte Bereiche mit großen spezifischen Oberflächen und definierten Porengrößen zu erzeugen. Diese könnten nicht nur als Haftschrift zwischen Monolith und Glassubstrat dienen, sondern auch im Bereich der Dünnschichtchromatographie, der Biologie (z. B. als Alternative zu Mikrotiterplatten oder als Untergrund zur Zellzüchtung) sowie zur Herstellung von multifunktionalen Sensorplättchen genutzt werden.

6. Literaturverzeichnis

- (1) Enke, D.; Janowski, F.; Schwieger, W. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 19–30.
- (2) Gallert, T.; Stolle, A.; Ondruschka, B. *Optica Applicata* **2012**, *42*, 245–254.
- (3) Stoltenberg, D.; Seidel-Morgenstern, A.; Enke, D. *Chemical Engineering & Technology* **2011**, *34*, 831–836.
- (4) Uemiya, S.; Sato, N.; Ando, H.; Kude, Y.; Matsuda, T.; Kikuchi, E. *Journal of Membrane Science* **1991**, *56*, 303–313.
- (5) Rengarajan, G. T.; Enke, D.; Steinhart, M.; Beiner, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 21367–21374.
- (6) Rengarajan, G. T.; Enke, D.; Steinhart, M.; Beiner, M. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2537–2539.
- (7) Lee, J.; Hwang, D. R.; Shim, S. E.; Rhym, Y.-M. *Macromolecular Research* **2010**, *18*, 1142–1147.
- (8) Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Zarbin, A. J. G.; Alves, O. L. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 792–794.
- (9) Ariga, K.; Ji, Q.; McShane, M. J.; Lvov, Y. M.; Vinu, A.; Hill, J. P. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 728–737.
- (10) Peyratout, C. S.; Dähne, L. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 3762–3783.
- (11) Hobritz, K. *Entwicklung eines neuen optischen Enzymsensors zum Nachweis von Pestiziden in Obst und Gemüse auf Basis nanoporöser Monolithe*, Dissertationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2014**.
- (12) Ariga, K.; Ishihara, S.; Abe, H.; Li, M.; Hill, J. P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2369–2377.
- (13) Evstrapov, A.; Esikova, N.; Rudnitskaya, G.; Antropova, T. V. *Optica Applicata* **2010**, *40*, 333–340.
- (14) Evstrapov, A.; Esikova, N. A.; Rudnitskaja, G. E.; Antropova, T. V. *Optica Applicata* **2008**, *38*, 31–38.
- (15) Barascu, A.; Kullmann, J.; Reinhardt, B.; Rainer, T.; Roggendorf, H.; Dubiel, M.; Enke, D. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 3013–3015.

- (16) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*.
- (17) Weber, J.; Hafkesbrink, V. *Bauwerksabdichtung in der Altbausanierung*; 3rd ed.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2008**.
- (18) Reschetilowski, W. *Einführung in die heterogene Katalyse*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2015**.
- (19) Su, B.-L.; Sanchez, C.; Yang, X.-Y. *Hierarchically Structured Porous Materials*; 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2011**.
- (20) Kullmann, J.; Enke, D.; Thraenert, S.; Krause-Rehberg, R.; Inayat, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *357*, 17–20.
- (21) Reinhardt, B.; Enke, D.; Bienhaus, G. *Optica Applicata* **2012**, *42*, 265–270.
- (22) Inayat, A.; Reinhardt, B.; Uhlig, H.; Einicke, W.-D.; Enke, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3753–3764.
- (23) Grimm, S.; Lange, A.; Enke, D.; Steinhart, M. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 9490.
- (24) Krenkel, S.; Uhlig, H.; Enke, D.; Rädlein, E. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* **2015**, *56*, 149–158.
- (25) Ishizuka, N.; Nakanishi, K.; Hirao, K.; Tanaka, N. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19*, 371–375.
- (26) Reinhardt, B.; Enke, D.; Syrowatka, F. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 461–465.
- (27) Reinhardt, B.; Herwig, J.; Rannabauer, S.; Scheffler, M.; Enke, D. *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 1465–1470.
- (28) Scheffler, M.; Colombo, P. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*; 1st ed.; John Wiley & Sons: Weinheim, **2006**.
- (29) Heyer, W.; Janowski, F. *Poröse Gläser: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*; 1st ed.; Dt. Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, **1982**.

- (30) CPG | LGC Biosearch Technologies
<https://www.biosearchtech.com/products/synthesis-reagents/cpg>
(accessed Oct 18, 2016).
- (31) Porous Silica | Mo-Sci Corporation <http://www.mo-sci.com/porous-silica/> (accessed Oct 18, 2016).
- (32) boraident GmbH - nanoporöse Glasmembranen
<http://www.boraident.de/index.php?url=%252FSeiten%252FGesch%25C3%25A4ftsbereiche%252FGlasmembranes%252Findex&state=pag e&action=default> (accessed Oct 18, 2016).
- (33) Vogel, W. *Glaschemie*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **1992**.
- (34) Gibbs, J. W. *Collected Works*; Vol. 1.; Yale University Press, New Haven: Connecticut, **1948**.
- (35) Cahn, J. W. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 93–99.
- (36) Volmer, M. *Kinetik der Phasenbildung*; 1st ed.; Verlag Theodor Steinkopff: Dresden, 1939.
- (37) Becker, R.; Döring, W. *Annalen der Physik* **1935**, *416*, 719–752.
- (38) Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *28*, 258–267.
- (39) Cahn, J. W. *Acta Metallurgica* **1961**, *9*, 795–801.
- (40) Cahn, J. W. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 93–99.
- (41) Cahn, J. W. *Acta Metallurgica* **1966**, *14*, 1685–1692.
- (42) Wheaton, B. R.; Clare, A. G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353*, 4767–4778.
- (43) Tomozawa, M.; Takamori, T. *Journal of the American Ceramic Society* **1977**, *60*, 301–304.
- (44) Takamori, T.; Tomozawa, M. *Journal of the American Ceramic Society* **1978**, *61*, 509–512.
- (45) Michel, F.; Cormier, L.; Lombard, P.; Beuneu, B.; Galois, L.; Calas, G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *379*, 169–176.
- (46) Du, W.-F.; Kuraoka, K.; Akai, T.; Yazawa, T. *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 3913–3921.

- (47) Du, L.-S.; Stebbins, J. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *315*, 239–255.
- (48) Du, L.-S.; Stebbins, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10063–10076.
- (49) Polyakova, I. G. *Physics and Chemistry of Glasses* **2000**, *41*, 247–258.
- (50) Tang, Y.; Jiang, Z. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *189*, 251–257.
- (51) Ghanbari-Ahari, K.; Cameron, A. M. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 2017–2022.
- (52) Rockett, T. J.; Foster, W. R.; Ferguson, R. G. *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48*, 329–331.
- (53) Rockett, T. J.; Foster, W. R. *Journal of the American Ceramic Society* **1966**, *49*, 30–33.
- (54) Kriz, H. M.; Bray, P. J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1971**, *6*, 27–36.
- (55) Konijnendijk, W. L.; Stevels, J. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1975**, *18*, 307–331.
- (56) Hood, H. P.; Nordberg, M. E. Borosilicate glass. US 2.221.709, 1940.
- (57) Enke, D.; Otto, K.; Janowski, F.; Heyer, W.; Schwieger, W.; Gille, W. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 2349–2357.
- (58) Gille, W.; Enke, D.; Janowski, F.; Hahn, T. *Journal of Porous Materials* **2003**, *10*, 179–187.
- (59) Du, W.-F.; Kuraoka, K.; Akai, T.; Yazawa, T. *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 4865–4871.
- (60) Xu, Q. *Nanoporous Materials synthesis and applications*; 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, **2013**.
- (61) Kreisberg, V. A.; Antropova, T. V.; Kalinina, S. V. *Glass Physics and Chemistry* **2014**, *40*, 501–512.
- (62) Stolyar, S. V.; Anfimova, I. N. *Glass Physics and Chemistry* **2011**, *37*, 290–292.
- (63) Kreisberg, V. A.; Antropova, T. V. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *190*, 128–138.
- (64) Antropova, T. V.; Anfimova, I. N.; Golovina, G. F. *Glass Physics and Chemistry* **2009**, *35*, 572–579.

- (65) Du, L.-S.; Stebbins, J. F. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3913–3921.
- (66) Enke, D. Mesoporöse Molekularsiebe auf der Basis poröser Gläser, Dissertationsschrift, Universität Halle, **1998**.
- (67) Enke, D. Über die anwendungsbezogene Charakterisierung von Katalysatorträgern, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2005**.
- (68) Dalmas, D.; Lelarge, A.; Vandembroucq, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353*, 4672–4680.
- (69) Kullmann, J.; Enke, D.; Hahn, T.; Bauerschaefer, U.; Ledig, L.; Gai, S.; Bochmann, A. *Optica Applicata* **2012**, *42*, 255–263.
- (70) Wolf, F.; Janowski, F.; Heyer, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1977**, *433*, 284–286.
- (71) Heyer, W.; Janowski, F.; Wolf, F. *Zeitschrift für Chemie* **2010** (1st published 1977), *17*, 212–215.
- (72) Mao, Y.; Han, J. J.; Zhao, Xiu, J.; Wang, M.-C. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* **2013**, *54*, 187–194.
- (73) Fenner, C. N. *American Journal of Science* **1913**, *s4-36*, 331–384.
- (74) Paufler, P.; Filatov, S. K.; Shakhverdova, I. P.; Bubnova, R. S.; Reibold, M.; Müller, B.; Levin, A. A.; Meyer, D. C. *Glass Physics and Chemistry* **2007**, *33*, 187–198.
- (75) Drozdova, I.; Antropova, T. *Optica Applicata* **2008**, *38*, 17–23.
- (76) Antropova, Tatyana, V.; Drozdova, I.; Kukhtevich, I.; Evstrapov, A.; Esikova, N. *Optica Applicata* **2010**, *40*, 293–304.
- (77) Plank, C. J.; Woodbury, N. J. Process of preparing porous glass catalysts. US 2.472.490, **1949**.
- (78) Plank, C. J.; Woodbury, N. J. Process for forming porous glass and composition. US 2.480.672, **1949**.
- (79) Harrison, P. H.; Nordberg, M. E. Treated borosilicate glass. US 2.106.744, **1938**.
- (80) Hood, H.; Nordberg, M.; Corning, N. Y. Method of treating borosilicate glasses. US 2.215.039, **1934**.
- (81) Hood, H.; Nordberg, M.; Corning, N. Y. . Method of treating borosilicate glasses. US 2.286.275, **1940**.

- (82) Chapmann, I. D.; Ontario, P.; Elmer, T. H. Porous glass catalysts. US 3.513.106, **2003**.
- (83) Hammel, J. J.; Allersma, T. Thermally stable and crush resistant microporous glass catalyst supports and methods of making. US 3-923-533, **1975**.
- (84) Charles, R. J. *Journal of the American Ceramic Society* **1964**, *47*, 559–563.
- (85) Toquer, G.; Delchet, C.; Nemeč, M.; Grandjean, A. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 1552–1557.
- (86) Vasilevskaya, T. N.; Antropova, T. V. *Physics of the Solid State* **2009**, *51*, 2537–2545.
- (87) Kreisberg, V. A.; Antropova, T. V.; Kalinina, S. V. *Glass Physics and Chemistry* **2014**, *40*, 384–387.
- (88) Antropova, T. *Optica Applicata* **2008**, *38*, 5–16.
- (89) Tsyganova, T. A.; Antropova, T. V.; Rakhimova, O. V. *Glass Physics and Chemistry* **2008**, *34*, 224–226.
- (90) Kreisberg, V. A.; Rakcheev, V. P.; Antropova, T. V. *Glass Physics and Chemistry* **2006**, *32*, 615–622.
- (91) Nordberg, M. E.; Rumenapp, E. H. High silica glass. US 2.303.756, **1942**.
- (92) Greene, C. H. Method of making glass articles. US 2.314.824, **1943**.
- (93) Hood, H. P.; Nordberg, M. E. High silica glass article. US 2.315.328, **1943**.
- (94) Hood, H. P.; Nordberg, M. E. Method of making composite glass articles. US 2.315.329, **1943**.
- (95) Sirenek, V. A.; Antropova, T. V. *Glass Physics and Chemistry* **2006**, *32*, 612–614.
- (96) Antropova, T. V. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *345–346*, 270–275.
- (97) Haller, W. Material and method for preforming steric separation. US 3.549.524, **1970**.
- (98) Elmer, T. H. Method of removing dissolved water from 96 percent silica glass. US 2.982.053, **1961**.

- (99) Reichenbach, C.; Kalies, G.; Enke, D.; Klank, D. *Langmuir* **2011**, *27*, 10699–10704.
- (100) Amberg, C. H.; McIntosh, R. *Canadian Journal of Chemistry* **1952**, *30*, 1012–1032.
- (101) Gille, W.; Enke, D.; Janowski, F. *Journal of Porous Materials* **2001**, *8*, 111–117.
- (102) Gille, W.; Kabisch, O.; Reichl, S.; Enke, D.; Fürst, D.; Janowski, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *54*, 145–153.
- (103) Enke, D.; Janowski, F.; Gille, W.; Schwieger, W. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *187–188*, 131–139.
- (104) Dobierzewska-Mozrzyimas, E.; Rysiakiewicz-Pasek, E.; Biegański, P.; Polańska, J.; Pieciul, E. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 3241–3245.
- (105) Evstrapov, A.; Esikova, N. A.; Antropova, T. V. *Journal of Optical Technology* **2008**, *75*, 266–270.
- (106) Evstrapov, A.; Esikova, N.; Antropova, T. *Optica Applicata* **2005**, *35*, 753–759.
- (107) Basmadjian, D.; Chu, K. P. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 946–949.
- (108) McBain, J. W.; Woo, T.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 223–227.
- (109) Haller, W. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 686–693.
- (110) Barrall, E. M.; Cain, J. H. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **2007**, *21*, 253–265.
- (111) Cooper, A. R.; Bruzzzone, A. R.; Cain, J. H.; Barrall, E. M. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, *15*, 571–588.
- (112) Antropova, T. V.; Volkova, A. V.; Petrov, D. V.; Stolyar, S. V.; Ermakova, L. E.; Sidorova, M. P.; Yakovlev, E. B.; Drozdova, I. A. *Optica Applicata* **2005**, *35*, 717–723.
- (113) Antropova, T. V.; Drozdova, I. A.; Vasilevskaya, T. N.; Volkova, A. V.; Ermakova, L. E.; Sidorova, M. P. *Glass Physics and Chemistry* **2007**, *33*, 109–121.
- (114) Stolyar, S. V.; Antropova, T. V.; Petrov, D. V.; Anfimova, I. N. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2008**, *81*, 974–977.

- (115) Antropova, V.; Anfimova, N. *Optica Applicata* **2010**, *40*, 285–291.
- (116) Thränert, S.; Enke, D.; Dlubek, G.; Krause-Rehberg, R. *Materials Science Forum* **2009**, *607*, 169–172.
- (117) Jasińska, B.; Dawidowicz, A. L.; Pikus, S. *Acta Physica Polonica. Series A* **2005**, *107*, 724–728.
- (118) Starkie, H. C.; Symons, M. C. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *76*, 1971–1972.
- (119) Novikov, A. F. *Optica Applicata* **2005**, *35*, 701–708.
- (120) Dunken, H. H. in *Glass Surfaces*; Elsevier, **1982**; Vol. 22, pp. 1–74.
- (121) Chapman, I. D.; Hair, M. L. *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61*, 1507–1510.
- (122) Hair, M. L. *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, *59*, 532–540.
- (123) Altug, I.; Hair, M. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 4260–4263.
- (124) Yates, D. J. C.; Lucchesi, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 4258–4265.
- (125) Blomfield, G.; Little, L. H. *Journal of Catalysis* **1969**, *14*, 213–219.
- (126) Rodríguez-Reinoso, F. *Characterization of porous solids VI: proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*; 1st ed.; Elsevier: Alicante, **2002**.
- (127) Li-ping, G.; Yong-xi, C.; Ying-xia, L.; Jia-heng, L.; Wei, L.; Hong-chao, X. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.*; **2004**, *19*, 34–36.
- (128) Wondraczek, L.; Deubener, J. *Anisotropic alkali silicate glasses by frozen-in strain*; 1st ed.; New York, 2006; Vol. 170.
- (129) Varshneya, A. K.; Hosmer, K. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72*, 2078–2083.
- (130) Wu, J.; Deubener, J.; Stebbins, J.; Grygarova, L.; Behrens, H.; Wondraczek, L.; Yue, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 104504(1)-104504(10).
- (131) Sinha, N. K. *Physics and Chemistry of Glasses* **1977**, *18*, 65–69.
- (132) Nan, C.-W.; Smith, D. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *130*, 293–303.

- (133) Murach, J.; Brückner, R. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *204*, 282–293.
- (134) Noll, C.; Habeck, A.; Brückner, R. *Glass Science and Technology* **2002**, *75*, 94–102.
- (135) Brückner, R.; Habeck, A. *Glastechnische Berichte* **1994**, *67*, 1–8.
- (136) Takamori, T. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, *57*, 277–277.
- (137) Takamori, T.; Tomozawa, M. *Journal of the American Ceramic Society* **1976**, *59*, 377–379.
- (138) Takamori, T.; Tomozawa, M. *Anomalous birefringence in oxide glasses; Glass I: interaction with electromagnetic radiation, treatise on materials science and technology*; Vol. 12.; Academic Press: New York, **1977**.
- (139) Deubener, J.; Yue, Y.; Bornhöft, H.; Ya, M. *Chemical Geology* **2008**, *256*, 299–305.
- (140) Takamori, T.; Tomozawa, M. *Journal of American Ceramic Society* **1982**, *65*, 9–11.
- (141) Ya, M.; Deubener, J.; Yue, Y. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 745–752.
- (142) Ananich, N. I.; Botvinkin, O. K. *Glass and Ceramics* **1962**, *19*, 527–531.
- (143) Müller, R.; Steinmetz, H.; Hiergeist, R.; Gawalek, W. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272*, 1539–1541.
- (144) Naberezhnov, A.; Porechnaya, N.; Nizhankovskii, V.; Filimonov, A.; Nacke, B. *The Scientific World Journal* **2014**, 1–7.
- (145) Antropova, T. V.; Anfimova, I. N.; Golosovsky, I. V.; Kibalin, Y. A.; Naberezhnov, A. A.; Porechnaya, N. I.; Pshenko, O. A.; Filimonov, A. V. *Physics of the Solid State* **2012**, *54*, 2106–2111.
- (146) Cizman, A.; Bednarski, W.; Antropova, T. V.; Pshenko, O.; Rysiakiewicz-Pasek, E.; Waplak, S.; Poprawski, R. *Composites Part B: Engineering* **2014**, *64*, 16–23.
- (147) Walz, F. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, R285–R340.
- (148) Bauminger, E. R.; Ben-Dor, L.; Felner, I.; Fischbein, E.; Nowik, I.; Ofer, S. *Physica B+C* **1977**, *88*, 910–912.

- (149) Ivanova, O. S.; Ivantsov, R. D.; Edelman, I. S.; Petrakovskaya, E. A. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **2007**, *71*, 1533–1535.
- (150) Edelman, I. S.; Ivantsov, R. D.; Ivanova, O. S.; Zabluda, V. N.; Zaikovskii, V. I.; Petrakovskaya, E. A.; Kliava, J. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **2010**, *74*, 1410–1412.
- (151) Pshenko, O. A.; Drozdova, I. A.; Polyakova, I. G.; Rogacki, K.; Cížman, A.; Poprawski, R.; Rysiakiewicz-Pasek, E.; Antropova, T. V. *Glass Physics and Chemistry* **2014**, *40*, 167–172.
- (152) Ehrh, D.; Reiß, H.; Vogel, W. *Silikattechnik* **1976**, *27*, 304–309.
- (153) Cochain, B.; Neuville, D. R.; Henderson, G. S.; McCammon, C. A.; Pinet, O.; Richet, P. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 962–971.
- (154) Harizanova, R.; Völksch, G.; Rüssel, C. *Journal of Materials Science* **2010**, *45*, 1350–1353.
- (155) Worsch, C.; Schaaf, P.; Harizanova, R.; Rüssel, C. *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 5886–5890.
- (156) Bacri, J. C.; Salin, D. *Journal de Physique Lettres* **1982**, *43*, 649–654.
- (157) Kadivar, E. *Europhysics Letters* **2014**, *106*, 24003(p1)-24003(p6).
- (158) Zakinyan, A.; Dikansky, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *380*, 314–318.
- (159) Schaeffer, H. A.; Mecha, J. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, *57*, 535–535.
- (160) An, H.; Fleming, S. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 181111(1)-181111(3).
- (161) An, H.; Fleming, S. *Optics Communications* **2008**, *281*, 1263–1267.
- (162) Smedskjaer, M. M.; Mauro, J. C.; Sen, S.; Deubener, J.; Yue, Y. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 154509(1)-154509(6).
- (163) Grandjean, A.; Malki, M.; Montouillout, V.; Debryucker, F.; Massiot, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 1664–1670.
- (164) Nakane, Y.; Nasu, H.; Heo, J.; Hashimoto, T.; Kamiya, K. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2005**, *113*, 728–732.
- (165) Park, C.; Robertson, R. E. *Polymer* **2001**, *42*, 2597–2609.

- (166) Hori, H.; Urakawa, O.; Yano, O.; Tran-Cong-Miyata, Q. *Macromolecules* **2007**, *40*, 389–394.
- (167) Sioutas, C.; Koutrakis, P.; Wolfson, J. M. *Aerosol Science and Technology* **1994**, *21*, 137–148.
- (168) Koutrakis, P.; Sioutas, C.; Ferguson, S. T.; Wolfson, J. M.; Mulik, J. D.; Burton, R. M. *Environmental Science & Technology* **1993**, *27*, 2497–2501.
- (169) Sioutas, C.; Wang, P. Y.; Ferguson, S. T.; Koutrakis, P.; Mulik, J. D. *Atmospheric Environment* **1996**, *30*, 885–895.
- (170) Zhang, Z.; Zuo, R.; Li, P.; Su, W. *Science in China Series E: Technological Sciences* **2009**, *52*, 2323–2329.
- (171) Ebdendorff-Heidepriem, H.; Li, Y.; Monro, T. M. In *COIN-ACOFI 2007 - Joint International Conference on the Optical Internet and the 32nd Australian Conference on Optical Fibre Technology*; IEEE, **2007**; Vol. 43, 1–3.
- (172) Hesse, A.; Mrotzek, S.; Hülsenberg, D.; Rädlein, E. *Microsystem Technologies* **2008**, *14*, 1541–1544.
- (173) Ioisher, A.; Badinter, E.; Monaco, E.; Postolache, V.; Hartnagel, H. L.; Leporda, N.; Tiginyanu, I. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **2011**, *47*, 103–106.
- (174) Lee, J. C.; Kwon, H. C.; Kwon, Y. P.; Lee, J.-H.; Park, S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *300*, 150–153.
- (175) Tong, L.; Lou, J.; Ye, Z.; Svacha, G. T.; Mazur, E. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1445–1448.
- (176) Orf, N. D.; Shapira, O.; Sorin, F.; Danto, S.; Baldo, M. A.; Joannopoulos, J. D.; Fink, Y. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 4743–4747.
- (177) Russell, P. S. J. *Journal of Lightwave Technology* **2006**, *24*, 4729–4749.
- (178) Benabid, F.; Knight, J. C.; Russell, P. S. J. *Optics Express* **2002**, *10*, 1195–1203.
- (179) Russell, P. *Science* **2003**, *299*, 358–362.

- (180) Hülsenberg, D.; Harnisch, A.; Bismarck, A. *Microstructuring of Glasses*; Springer Series in Materials Science; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2008**; Vol. 87.
- (181) Choudhury, S. R. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* **1999**, *35*, 1–24.
- (182) Mawardi, A.; Pitchumani, R. *IEEE Photonics Journal* **2010**, *2*, 620–629.
- (183) Yang, G.; Rouxel, T.; Troles, J.; Bureau, B.; Boussard-Plédel, C.; Houizot, P.; Sangleboeuf, J.-C. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 2408–2411.
- (184) Lee, K.-M.; Wei, Z.; Zhou, Z.; Hong, S.-P. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering* **2006**, *3*, 108–118.
- (185) Taroni, M.; Breward, C. J. W.; Cummings, L. J.; Griffiths, I. M. *Journal of Engineering Mathematics* **2013**, *80*, 1–20.
- (186) Fitt, A. D.; Furusawa, K.; Monro, T. M.; Please, C. P.; Richardson, D. J. *Journal of Engineering Mathematics* **2002**, *43*, 201–227.
- (187) Hucker, M. J.; Bond, I. P.; Haq, S.; Bleay, S.; Foreman, A. *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 309–315.
- (188) Griffiths, I. M.; Howell, P. D. *Journal of Fluid Mechanics* **2008**, *605*, 181–206.
- (189) Dambul, K. D.; Mahdiraji, G. A.; Amirkhan, F.; Chow, D. M.; Gan, G. K. W.; Wong, W. R.; Abu Hassan, M. R.; Ismail, S.; Ibrahim, S. A.; Tamchek, N.; Mahamd Adikan, F. R. In *2012 Photonics Global Conference (PGC)*; IEEE, **2012**; 1–3.
- (190) Lund, M. D.; Yue, Y. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 3236–3243.
- (191) Xue, S. C.; Tanner, R. I.; Barton, G. W.; Lwin, R.; Large, M. C. J.; Poladian, L. *Journal of Lightwave Technology* **2005**, *23*, 2255–2266.
- (192) Schnabel, R.; Langer, P.; Breitenbach, S. *Journal of Membrane Science* **1988**, *36*, 55–66.
- (193) Schnabel, R.; Vulont, W. *Desalination* **1977**, *24*, 249–272.
- (194) Morimoto, S. *Key Engineering Materials* **1996**, *115*, 147–158.
- (195) Liu, S. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *103*, 147–152.
- (196) Kovářík, T.; Křenek, T.; Rieger, D.; Pola, M.; Říha, J.; Svoboda, M.; Beneš, J.; Šutta, P.; Bělský, P.; Kadlec, J. *Materials Letters* **2017**, *209*, 497–500.

- (197) Baino, F.; Ferraris, M.; Bretcanu, O.; Verne, E.; Vitale-Brovarone, C. *Journal of Biomaterials Applications* **2013**, *27*, 872–890.
- (198) Park, Y.-S.; Kim, K.-N.; Kim, K.-M.; Choi, S.-H.; Kim, C.-K.; Legeros, R. Z.; Lee, Y.-K. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 4357–4364.
- (199) Baino, F.; Vitale-Brovarone, C. *Materials Letters* **2014**, *118*, 27–30.
- (200) Vitale-Brovarone, C.; Verné, E.; Robiglio, L.; Appendino, P.; Bassi, F.; Martinasso, G.; Muzio, G.; Canuto, R. *Acta Biomaterialia* **2007**, *3*, 199–208.
- (201) Jun, I.-K.; Song, J.-H.; Choi, W.-Y.; Koh, Y.-H.; Kim, H.-E.; Kim, H.-W. *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, *90*, 2703–2708.
- (202) Vitale-Brovarone, C.; Miola, M.; Balagna, C.; Verné, E. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *137*, 129–136.
- (203) Vitale-Brovarone, C.; Baino, F.; Bretcanu, O.; Verné, E. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2009**, *20*, 2197–2205.
- (204) Bucharsky, E. C.; Schell, K. G.; Oberacker, R.; Hoffmann, M. J. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 111–114.
- (205) Zhang, H.; Hardy, G. C.; Khimyak, Y. Z.; Rosseinsky, M. J.; Cooper, A. I. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4245–4256.
- (206) Zhu, Y.; Wu, C.; Ramaswamy, Y.; Kockrick, E.; Simon, P.; Kaskel, S.; Zreiqat, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *112*, 494–503.
- (207) Zhu, Y.; Shang, F.; Li, B.; Dong, Y.; Liu, Y.; Lohe, M. R.; Hanagata, N.; Kaskel, S. *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1*, 1279–1288.
- (208) Jo, I.-H.; Shin, K.-H.; Soon, Y.-M.; Koh, Y.-H.; Lee, J.-H.; Kim, H.-E. *Materials Letters* **2009**, *63*, 1702–1704.
- (209) Kolan, K. C. R.; Leu, M. C.; Hilmas, G. E.; Velez, M. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2012**, *13*, 14–24.
- (210) Klein, S.; Simske, S.; Parraman, C.; Walters, P.; Huson, D.; Hoskins, S. In *NIP & Digital Fabrication Conference*; Society for Imaging Science and Technology, **2012**; Vol. 2, 336–337.
- (211) Pauly, S.; Löber, L.; Petters, R.; Stoica, M.; Scudino, S.; Kühn, U.; Eckert, J. *Materials Today* **2013**, *16*, 37–41.
- (212) Weber, R. J. K.; Felten, J. J.; Nordine, P. C. *Review of Scientific Instruments* **1996**, *67*, 522.

- (213) Matthews, D. T. A.; Ocelík, V.; Branagan, D.; de Hosson, J. T. M. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*, 1833–1843.
- (214) Balla, V. K.; Bandyopadhyay, A. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 2661–2667.
- (215) Gargarella, P.; Almeida, A.; R.Vilar; Afonso, C. R. M.; Peripolli, S.; Rios, C. T.; Bolfarini, C.; Botta, W. J.; Kiminami, C. S. *Surface and Coatings Technology* **2014**, *240*, 336–343.
- (216) Singh, A. K.; Srinivasa Prakash, R. *Rapid Prototyping Journal* **2010**, *16*, 441–449.
- (217) Zocca, A.; Colombo, P.; Günster, J.; Mühler, T.; Heinrich, J. G. *Applied Surface Science* **2013**, *265*, 610–614.
- (218) Lee, I. S. *Journal of Materials Science Letters* **1998**, *17*, 1907–1911.
- (219) Liu, J.; Zhang, B.; Yan, C.; Shi, Y. *Rapid Prototyping Journal* **2010**, *16*, 138–145.
- (220) Xiao, K.; Dalgarno, K. W.; Wood, D. J.; Goodridge, R. D.; Ohtsuki, C. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* **2008**, *222*, 1107–1114.
- (221) Goodridge, R. D.; Dalgarno, K. W.; Wood, D. J. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* **2006**, *220*, 57–68.
- (222) Kolan, K. C. R.; Leu, M. C.; Hilmas, G. E.; Brown, R. F.; Velez, M. *Biofabrication* **2011**, *3*, 025004(1pp)-025004(10pp).
- (223) Manob, G.; Lu, L.; Fuh, J. Y. H.; Cheng, Y. B. *Materials Science Forum* **2003**, *437–438*, 249–252.
- (224) Deisinger, U.; Hartmann, J.; Ziegler, G. In *Proceedings of the 11th ECERS Conference; Krakow*, **2009**; 424–426.
- (225) Buerhop, C. *Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern*, Dissertationschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, **1994**.
- (226) Kasaai, M. R.; Kacham, V.; Theberge, F.; Chin, S. L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *319*, 129–135.
- (227) Sugioka, K.; Cheng, Y. *Applied Physics Reviews* **2014**, *1*, 041303(1)-041303(35).
- (228) Masuda, M.; Sugioka, K.; Cheng, Y.; Aoki, N.; Kawachi, M.; Shihoyama, K.; Toyoda, K.; Helvajian, H.; Midorikawa, K. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2003**, *76*, 857–860.

- (229) Koubassov, V.; Laprise, J. F.; Théberge, F.; Förster, E.; Sauerbrey, R.; Müller, B.; Glatzel, U.; Chin, S. L. *Applied Physics A* **2004**, *79*, 499–505.
- (230) Childs, T. H. C.; Tontowi, A. E. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* **2001**, *215*, 1481–1495.
- (231) Lorrison, J. C.; Dalgarno, K. W.; Wood, D. J. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2005**, *16*, 775–781.
- (232) Liu, J.; Hu, H.; Li, P.; Shuai, C.; Peng, S. *Materials and Manufacturing Processes* **2013**, *28*, 610–615.
- (233) Chung, H.; Das, S. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *437*, 226–234.
- (234) Pereira, R. D. V.; Salmoria, G. V.; Moura, M. O. C. de; Aragonés, Á.; Fredel, M. C. *Materials Research* **2014**, *17*, 33–38.
- (235) Ho, H. C. H.; Gibson, I.; Cheung, W. L. *Journal of Materials Processing Technology* **1999**, *89–90*, 204–210.
- (236) Spath, S.; Seitz, H. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2014**, *70*, 135–144.
- (237) Tolochko, N. K.; Sobolenko, N. V.; Mozharov, S. E.; Yadritsev, I. A.; Vysotskii, V. K. *Glass and Ceramics* **1997**, *54*, 123–125.
- (238) Ya, C.; Liao, Y.; Sugioka, K. *MATEC Web of Conferences* **2013**, *8*, 05002(1)-05002(2).
- (239) Liao, Y.; Shen, Y.; Qiao, L.; Chen, D.; Cheng, Y.; Sugioka, K.; Midorikawa, K. *Optics Letters* **2013**, *38*, 187–189.
- (240) Sugioka, K.; Cheng, Y. *Applied Physics A* **2014**, *114*, 215–221.
- (241) Petrov, D. V.; Dyukareva, A. S.; Antropova, T. V.; Veiko, V. P.; Kostyuk, G. K.; Yakovlev, E. B. *Glass Physics and Chemistry* **2003**, *29*, 456–460.
- (242) Petrov, D. V.; Veiko, V. P.; Kostjuk, G. K.; Yakovlev, E. B.; Antropova, T. V. In *Proceedings of SPIE*; **2004**; Vol. 5399, 121–125.
- (243) Engelhardt, W. v.; Lübben, H. *Kolloid-Zeitschrift* **1956**, *147*, 1–6.
- (244) Kissinger, H. E. *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 1702–1706.
- (245) Rouquerol, J.; Baron, G.; Denoyel, R.; Giesche, H.; Groen, J.; Klobes, P.; Levitz, P.; Neimark, A. V.; Rigby, S.; Skudas, R.; Sing, K.; Thommes, M.; Unger, K. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *84*.

- (246) Fitzgibbon, A.; Fisher, R. In *Proceedings of the British Machine Vision Conference 1995*; British Machine Vision Association, **1995**; Vol. 5, 51.1-51.10.
- (247) Reith, F.; Heres, J.; Schiele, O. Konstruktion und Bau einer Faseraufwicklung inklusive Schlichteauftrag, Projektarbeit im Master Maschinenbau, Technische Universität Ilmenau, **2015**.
- (248) Löbmann, P. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, *33*, 275–282.
- (249) Prati, L.; Villa, A. *Gold catalysis: preparation, characterization and applications*; 1st ed.; Pan Stanford Publishing: Singapore, **2016**.
- (250) Coppeta, J.; Rogers, C. *Experiments in Fluids* **1998**, *25*, 1–15.
- (251) Borisov, S. M.; Seifner, R.; Klimant, I. **2011**, 2463–2474.
- (252) Preußler, R. Glasfasergewebe mit porösem Alkaliborosilicatglas: Herstellung und Bestimmung der Eigenschaften., Masterarbeit, Technische Universität Ilmenau, **2015**.
- (253) Groß, A.; Schneider, S.; Abahmane, L.; Köhler, J. M. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 1789–1798.
- (254) Maçon, A. L. B.; Kim, T. B.; Valliant, E. M.; Goetschius, K.; Brow, R. K.; Day, D. E.; Hoppe, A.; Boccaccini, A. R.; Kim, I. Y.; Ohtsuki, C.; Kokubo, T.; Osaka, A.; Vallet-Regí, M.; Arcos, D.; Fraile, L.; Salinas, A. J.; Teixeira, A. V.; Vueva, Y.; Almeida, R. M.; Miola, M.; Vitale-Brovarene, C.; Verné, E.; Höland, W.; Jones, J. R. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2015**, *26*, 115.
- (255) Varshneya, A. K. *Fundamentals of inorganic glasses*; Academic Press: London, **1994**.
- (256) Shelby, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2005**.
- (257) Webber, P. J.; Savage, J. A. *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 763–766.
- (258) Yan, J.; Zhou, T.; Masuda, J.; Kuriyagawa, T. *Precision Engineering* **2009**, *33*, 150–159.
- (259) Gent, A. N. *British Journal of Applied Physics* **1960**, *11*, 85–87.
- (260) Scholze, H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften.*; 3th ed.; Springer Verlag: Berlin, **1988**.

- (261) Heide, K. *Dynamische thermische Analysenmethoden*; 1st ed.; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, **1979**.
- (262) Wahl, F. M.; Grim, R. E.; Graf, R. B. *American Mineralogist* **1961**, *46*, 196–208.
- (263) Flörke, O. W.; Langer, K. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1972**, *36*, 221–230.
- (264) Flörke, O. W.; Graetsch, H. A.; Brunk, F.; Benda, L.; Paschen, S.; Bergna, H. E.; Roberts, W. O.; Welsh, W. A.; Chapman, D. M.; Ettliger, M.; Kerner, D.; Maier, M.; Meon, W.; Schmoll, R.; Gies, H.; Schiffmann, D. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2007**.
- (265) Gutzow, I.; Pacova, R.; Jordanov, N.; Gutzov, S.; Penkov, I.; Markovska, I.; Schmelzer, J. W. P. ; Ludwig, F.-P. *Glass*; 1st ed.; DE GRUYTER: Berlin, Boston, **2014**.
- (266) Lamkin, M. A.; Riley, F. L.; Fordham, R. J. *Journal of the European Ceramic Society* **1992**, *10*, 347–367.
- (267) Sosman, R. B. *The Properties of Silica*; The Chemic.; New York, **1927**.
- (268) Sosman, R. B. *Journal of the Franklin Institute* **1922**, *194*, 741–764.
- (269) Schmelzer, J. W. P. *Glass: selected properties and crystallization*; Schmelzer, DE GRUYTER: Berlin, Boston, **2014**.
- (270) Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R. *Keramik*; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2007**.
- (271) Roy, D. M.; Roy, R. *The American Mineralogist* **1964**, *49*, 952–962.
- (272) Holmquist, S. *Journal of the American Ceramic Society* **1961**, *44*, 82–86.
- (273) Tavakoli, A. H.; Campostrini, R.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Bill, J.; Sorarù, G. D.; Navrotsky, A. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 303–309.
- (274) Hosieni, K. R.; Howald, R. A.; Scanlon, M. W. *American Mineralogist* **1985**, *70*, 782–793.
- (275) Málek, J. *Thermochimica Acta* **1995**, *267*, 61–73.
- (276) Jean, J.-H.; Gupta, T. K. *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 3103–3111.

- (277) Cole, S. S.; Taylor, N. W. *Journal of the American Ceramic Society* **1935**, *18*, 82–85.
- (278) Jatmiko, W. Assessment of the melting behavior of batches containing boron oxide carrier raw materials, Dissertationsschrift, RWTH Aachen, **2014**.
- (279) KostECKI, R.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Warren-Smith, S. C.; Monro, T. M. *Optical Materials Express* **2014**, *4*, 29.
- (280) Selden, P. H. *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, **1967**.
- (281) Teschner, R. *Glasfasern*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2013**.
- (282) Sinclair, D. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 380–386.
- (283) Maćkowiak, J. *Fluidynamik von Füllkörpern und Packungen*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2003**.
- (284) Kraume, M. In *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **2004**; 1–47.
- (285) Lohmeyer, S.; Exner, G.; Fohr, H.; Haspel, R.; Kiefer, W.; Lindig, O.; Neuroth, N.; Reimold, D.; Vogel, W. *Werkstoff Glas. 3. Sachgerechte Auswahl, optimaler Einsatz, Neuentwicklungen, Gestaltung und Pflege*; 1st ed.; Expert Verlag: Renningen-Malmsheim, **2001**.
- (286) Hoffmann, S. *Phasenseparation von O-W-Emulsionen durch Koaleszenz in durchströmten, hydrophoben Membranen*; 2nd ed.; Herbert Utz Verlag: München, **2014**.
- (287) Musić1, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011**, *28*, 89–94.
- (288) Nariyal, R. K.; Kothari, P.; Bisht, B. *Chemical Science Transactions* **2014**, *3*, 1064–1066.
- (289) Wang, F.; Guo, Y.; Wang, H.; Yang, L.; Wang, K.; Ma, X.; Yao, W.; Zhang, H. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5634–5637.
- (290) Naldoni, A.; Minguzzi, A.; Vertova, A.; Santo, V. D.; Borgese, L.; Bianchi, C. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 400–407.
- (291) Di Pasqua, A. J.; Sharma, K. K.; Shi, Y.-L.; Toms, B. B.; Ouellette, W.; Dabrowiak, J. C.; Asefa, T. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102*, 1416–1423.

- (292) Hudson, S. P.; Padera, R. F.; Langer, R.; Kohane, D. S. *Biomaterials* **2008**, *29*, 4045–4055.
- (293) Heikkilä, T.; Santos, H. A.; Kumar, N.; Murzin, D. Y.; Salonen, J.; Laaksonen, T.; Peltonen, L.; Hirvonen, J.; Lehto, V.-P. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2010**, *74*, 483–494.
- (294) Wang, Y.; Zhao, Q.; Han, N.; Bai, L.; Li, J.; Liu, J.; Che, E.; Hu, L.; Zhang, Q.; Jiang, T.; Wang, S. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2015**, *11*, 313–327.
- (295) Bockmeyer, M. Structure and densification of thin films prepared from soluble precursor powders by sol-gel processing, Dissertationsschrift, Universität Würzburg, **2007**.
- (296) Hauler, F. In *Schriften des Forschungszentrums Jülich: Energie & Umwelt*; Forschungszentrum Jülich, **2010**; Vol. 80, 178.
- (297) Peyratout, C. S.; Dähne, L. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 3850–3872.
- (298) Kottlorz, C. Pulverentwicklung für das Rapid Manufacturing mit dem 3D-Druck-Verfahren., Dissertationsschrift, TU Darmstadt, **2013**.
- (299) Spath, S. Einfluss der Partikelgröße von Granulaten auf deren Verarbeitung im 3D-Druck-Verfahren und die Beschaffenheit von 3D-gedruckten Implantatkeramiken., Dissertationsschrift, Universität Rostock, **2014**.
- (300) Ziegler, A. Machbarkeitsstudie zur makroskopischen Strukturierung von porösen Vycor-Gläsern mittels Schablonendruck., Masterarbeit, Technische Universität Ilmenau, **2015**.
- (301) Schoo, U.; Mehrer, H. *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 243–258.
- (302) Woltz, S. Herstellung nanoskaliger Magnetit-Teilchen durch Glaskristallisation., Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2004**.
- (303) Xue, Y.; Zhao, Q.; Luan, C. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *243*, 388–390.
- (304) Wisniewski, W.; Harizanova, R.; Völksch, G.; Rüssel, C. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4025–4031.
- (305) Rüssel, C.; Wiedenroth, A. *Chemical Geology* **2004**, *213*, 125–135.

- (306) Kirkegaard, L. F.; Korsgaard, M.; Yue, Y.; Morup, S. *Glass science and technology* **2005**, *78*, 1–6.
- (307) Burkhard, D. J. M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *275*, 175–188.
- (308) Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung*; 1st ed.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2009**.
- (309) Plaßmann, W.; Schultz, D. *Handbuch Elektrotechnik*; 5th ed.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, **2009**.
- (310) Aegerter, M. A.; Menning, M. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*; 1st ed.; Springer US: Boston, **2004**.
- (311) Djega-Mariadassou, G.; Boudart, M. *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*; Princeton University Press: New Jersey, **2014**.
- (312) Wunder, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of immobilized metallic nanoparticles, Dissertationsschrift Humboldt-Universität Berlin, **2013**.

7. Anhang

7.1 Verzeichnis der Formeln und Abkürzungen

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	μm^2
A_1	Gaußfläche	$\mu\text{m}^2 * \circ $
A_2	Untergrundfläche	$\mu\text{m}^2 * \circ $
A_m	Fläche adsorbiertes Molekül	nm^2
A_Z	Andrew-Zahl	J/mm^2
B	magnetische Flussdichte	mT
B_R	Remanenzinduktion / Remanenzflussdichte	mT
B_S	Sättigungsflussdichte	mT
c	Konzentration	mol/l
C	Temperaturabhängige stoffspezifische Konstante	-
$c_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$	Konzentration an $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	mol/l
c_{L1}	Lichtgeschwindigkeit in Medium 1	m/s
c_W	Widerstandsbeiwert	-
d	Probendicke	mm
D	Diffusionskoeffizient	cm^2/s
d_h	Hydraulischer Durchmesser	mm
d_l	inhomogene Schichtdicke	μm
D_i	Geschwindigkeitsgefälle im Zylinder	$1/\text{s}$
d_{Linie}	Scanabstand / Linienabstand	μm
d_{Pore}	Porengrößen	nm
d_S	SiO_2 -Schichtdicke	μm
d_{Wand}	Wanddurchmesser	μm
E	Laserenergie	J
E^0	Redoxpotential	-
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
f	Brennweite der Optik	m
F_A	Flächenkraft	N/mm^2
$F_{A(\text{Glas } 60)}$	Flächenkraft Glas 60	N/mm^2
$F_{A(\text{Glas } 70)}$	Flächenkraft Glas 70	N/mm^2
F_R	Rakelkraft	N
F_Z	Zugkraft	N
G	Gibbs'sche Energie	J
H	Mittlere innere Feldstärke	Oe
H_0	Feldstärke äußeres Feld	Oe
H^*	magnetische Feldstärke (bei Ms)	Oe

Symbol	Bedeutung	Einheit
H_C	Koerzitivfeldstärke	mT
h_Z	Zylinderhöhe	mm
I_0	Ausgangsintensität	W/m ²
I_{max}	maximale Intensität	W/m ²
I_{trans}	Transmittierte Intensität	W/m ²
J	Magnetische Polarisierung	mT
k	Absorptionskoeffizient	1/cm
K	Gleichgewichtskonstante	-
l	Länge	mm
l_0	Ausgangslänge	mm
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
m_{Ad}	Masse des Adsorbens	g
M_D	Drehmoment	Nm
$m_{Fe^{2+}}$	Masse an Fe ²⁺ in der Lösung	g
m_{Gew}	Masse des Zusatzgewichts	g
m_{Hal}	Masse Probenhalterung	g
m_{Kap}	Masse der beschichteten Kapillare	g
M_{MD}	Magnetisches Dipolmoment	Am ²
m_{Probe}	Probenmasse	g
M_R	magnetische Flussdichte	emu/g
M_S	Sättigungsmagnetisierung/Sättigungsflussdichte	emu/g
N	Anzahl wanderungsfähiger Ionen	-
n_D	Brechzahl	-
n_{Dreh}	Drehzahl	1/s
n_G	Brechzahl des Glases	-
n_M	Brechzahl des Mediums	-
N_{Mag}	Entmagnetisierungsfaktor	-
n_R	Reaktionsordnung	-
n_Z	Zellenzahl	-
O_S	spezifische Oberfläche	m ² /g
O_Z	Porenorientierungszahl	-
p	Druck	bar
p_0	Sättigungsdruck des Adsorptivs bei 77 K	bar
P	Leistung	W
p_E	Enddruck	bar
pK_a	Säurekonstante	-
p_M	Druck der Messkammer	bar
r_{aZ}	Außenradius Zylinder	mm
$r_{Bündel}$	Radius Bündel	mm
R_e	Reynoldszahl	-
R_H	Rakelhärte	Shore
r_{iZ}	Innenradius Zylinder	mm
r_L	Laserstrahlradius	µm
r_{Laser}	Fokussierter Strahlradius	µm

Symbol	Bedeutung	Einheit
$r_{Monolith}$	Radius Monolith	mm
r_p	Porenradius	nm
R_p	Radius der charakteristischen Domänengröße einer Phase	nm
R_{Ref}	Reflexion	-
S_a	Schablonenabstand	mm
t	Wärmebehandlungsdauer	h
T	Temperatur	°C
T_0	Temperatur zum Zeitpunkt 0	°C
T_{Curie}	Curietemperatur	°C
T_{Eb}	Dilatometrischer Erweichungspunkt	°C
T_g	Transformationstemperatur	°C
T_k	kritische Temperatur	°C
T_{krist}	Kristallbildungstemperatur	°C
T_m	Technologische Schmelztemperatur	°C
T_p	Prozesstemperatur	°C
$T_{(nominell)}$	Nominelle Temperatur	°C
T_S	Erweichungstemperatur	°C
$T_{sintern}$	Sintertemperatur	°C
u	Umsatz	-
U	Elektrische Spannung	V
U_{Quer}	Umfang des Querschnitts	mm
v	Scan-/ Lasergeschwindigkeit	mm/s
V	Volumen	L
\dot{V}	Volumenstrom	μL/min
V_0	Molvolumen des Adsorptivs bei Normalbedingungen	m ³ /mol
v_{ab}	Abziehggeschwindigkeiten	mm/min
V_{ad}	Volumen der Gasmenge im Gleichgewicht bei p	cm ³ /g
$V_{\text{Äqui}}$	Volumen an Ce(SO ₄) ₂ am Äquivalenzpunkt	mL
V_{Ex}	Volumen der Expansionskammer	cm ³
V_{kor}	korrigierte Probenvolumen	cm ³
V_m	Molares Volumen	m ³ /mol
V_M	Volumen der Messkammer	cm ³
V_{Mono}	Adsorptivvolumen zur Bildung einer Monoschicht	cm ³
V_{Probe}	Probenvolumen	cm ³
v_R	Rakelgeschwindigkeit	mm/s
v_{Zieh}	Ziehgeschwindigkeit beim Tauchbeschichten	mm/s
v_{zu}	Zufuhrgeschwindigkeiten	mm/min
Q	Flussrate	[μl/min]
x	Molare Zusammensetzung	mol-%

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Winkel einfallender Strahl in Medium 1	°
$\alpha_{T_1-T_2}$	Linearer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich T_1 bis T_2	1/K
β	Aufheizrate	K/min
γ	Grenzflächenspannung	N/m
Δ	Gangunterschied	nm
Δc	Konzentrationsänderung	mol/l
ΔH	Bildungsenthalpie	J
Δl	Längenänderung	Mm
ΔT	Temperaturänderung	°C
ε	Elastizitätsmodul	N/mm ²
η	Viskosität	dPas
η_{dyn}	Dynamische Viskosität	dPas
η_{Kin}	Kinetische Viskosität	dPas
θ	Kontaktwinkel	°
\emptyset	Durchmesser	mm
\emptyset_0	Anfangsdurchmesser der Bündels / Stabs oder Rohrs	mm
\emptyset_A	Außendurchmesser	mm
\emptyset_I	Innendurchmesser	mm
\emptyset_{final}	Finaler Faser bzw. Bündeldurchmesser nach dem Ziehprozess	µm
κ	Elektrische Leitfähigkeit	S/m
λ	Wellenlänge	nm
$\lambda_{K\alpha}$	Wellenlänge der K α -Strahlung	Å
μ_0	Permeabilität	H/m
ρ	Dichte	g/cm ³
ρ_{Probe}	Probendichte	g/cm ³
σ	Oberflächenspannung	kg/s ²
σ_Z	Zugspannung	N/mm ²
τ_i	Schubspannung im Zylinder	N/m ²
φ	Winkel gebrochener Strahl in Medium 2	°
χ	elektrische Leitfähigkeit	A/m
ω	Masseanteil	Gew.-%
$\omega_{Fe^{2+}}$	Massenanteil an Fe ²⁺ in der Probe	Gew.-%

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPY	2,2'-Bipyridin
CPG	controlled porous glass
CNFL	Carbosynaphtho-Fluorescein
DIW	Direct Ink Writing
DPP	4,7-Diphenyl-1,10-phenantrolin
FWHM	Halbwertsbreite
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
Fuo	Fluorescein
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
HA	Hydroxylapatit
HCC	Hydrosycoumarincarboxylsäure
HPTS	Hydroxypyrentrisulfonat
ISC	Institut für Silicatforschung
KLS	Konfokal Laser Scanning
LBL	Layer-by Layer Technik
LSM	Laserscanning Mikroskop
NBO	nichtbrückenbinden Sauerstoffen
PAP	<i>p</i> -Aminophenol
PAH	Poly(allylaminhydrochlorid)
PEI	Polyethylenimin
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PMAA	Poly(methacrylsäure)
PNP	<i>p</i> -Nitrophenol
Porph.	Porphyring
PSS	Poly(natriumstyrenesulfonat)
PVBTMA	Poly(<i>p</i> -vinylbenzyltrimethylammonium)
RC	Robocasting
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rho	Rhodamin B
Ru(BPY) ₃	Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)
RT	Raumtemperatur
Rwp	gewichteten Profil-R-Wert
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SBS	Synthetische Körperflüssigkeit
sLS	selektives Lasersintern
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TOF	Turnover Frequency
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	X-ray diffraction / Röntgenbeugung

Konstanten

Symbol	Bedeutung	Wert und Einheit
c_L	Lichtgeschwindigkeit	299792458 m/s
e	Elementarladung	$1,6021766208 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
g	Fallbeschleunigung	$9,81 \text{ m/s}^2$
k	Boltzmannkonstante	$1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
M_{Fe}	Molare Masse des Eisens	$55,8 \text{ g/mol}$
N_A	Avogadrokonstante	$6,022140857 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
R	Universelle Gaskonstante	$8,3144598 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$
α_k	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Kieselglas	$0,57 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
π	pi	3,1415926

7.2 Kenndaten zu den Gläsern Boro 3.3 und I860**Überblick der Glaszusammensetzung**

Glas	SiO ₂ [Gew.-%]	Na ₂ O [Gew.-%]	B ₂ O ₃ [Gew.-%]	Al ₂ O ₃ [Gew.-%]	zusätzliche Komponenten [Gew.-%]
70	70	7	22	< 1	< 1
Primärphase 1 (Glas 70)	35,7	16,7	48	-	-
Primärphase 2 (Glas 70)	73,7	6,0	19,9	-	-
60	60	7	29	1	3
Primärphase 1 (Glas 60)	22,3	15,3	61,7	-	-
Primärphase 2 (Glas 60)	74,7	5,3	20,1	-	-
Boro 3.3	81	-	13	2	4 (Na ₂ O + K ₂ O)
I860	69	16	2	7	3 (CaO), 1 (MgO), 1 (ZnO)

Physikalische und chemische Eigenschaften von Boro 3.3 und I860

		Boro 3.3	I860
$\alpha_{20^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}}$	[1/K]	$3,3 * 10^{-6}$	$8,7 * 10^{-6}$
ρ bei 25 °C	[g/cm ³]	2,23	2,48
Elastizitätsmodul ε	[N/mm ²]	$64 * 10^3$	-
Poissonzahl		0,2	-
Wärmeleitfähigkeit λ bei 90 °C	[W/mK]	1,2	-
Logarithmus des elektrischen Volumenwiderstandes bei 250°C	[Ω cm]	8	-
Logarithmus des elektrischen Volumenwiderstandes bei 350°C	[Ω x cm]	6,5	-
Dielektrizitätszahl		4,6	-
Dielektrischer Verlustfaktor		$37 * 10^{-4}$	-
Brechzahl ($\lambda = 587.6$ nm)		1,473	-
Spannungsoptischer Koeffizient	[mm ² /N]	$4,0 * 10^{-6}$	-
Wasserbeständigkeit		HGB1 und HGA 1	HGB3
Säurebeständigkeit		1	1
Laugenbeständigkeit		A2	A2

Viskositätskenndaten

Temperaturfixpunkte		Boro 3.3	I860
Transformationstemperatur	($10^{13,3}$ dPas) [°C]	525	555
Obere Kühltemperatur	(10^{13} dPas) [°C]	560	-
Erweichungstemperatur	($10^{7,6}$ dPas) [°C]	825	720
Verarbeitungstemperatur	(10^4 dPas) [°C]	1260	1050
höchstzulässige Gebrauchstemperatur	[°C]	500	350

7.3 Übersicht der verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalien	Reinheit	Hersteller
Acetylaceton	99 %	VWR
Aluminiumoxid	> 99%	VWR
Ammoniak	32 %	Carl Roth
Autostic 1100,	k. A.	Carl Roth
Borax	99 %	MP Biomedicals
Boro 3.3®	k. A.%	Schott AG
Calciumfluorid	99,99 %	Sigma-Aldrich
Cer(IV)sulfat	98 %	Sigma-Aldrich
Dehybor®	k. A.	Rio Tinto Borates
Eisen(III)oxid	> 99 %	Sigma-Aldrich
Epoxydharz Ht 2 + Härter Ht 2 296 G	k. A.	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH
Ethanol	90 %	VWR
Ethylcinnamat	> 98 %	Alfa Aesar
Hydrogentetrachloroaurate(III) trihydrate	99,9 %	Alfa Aesar
Hydroxypyrentrisulfonat	> 98 %	Adipogen Corp Ms
iso-Propanol	95 %	Merck
LEIT-C Plano Carbon“	k. A.	Plano GmbH
Millisil® (W12)	> 99 %	Weferlingen, Quarzwerke GmbH
Natriumborhydrid	> 97 %	Carl Roth
Natriumhydroxid	> 97 %	VWR
ortho-Borsäure	k. A.	VWR
p-Nitrophenol	> 98 %	Spectrum Chemical MFG Corp
Polyvinylalkohol	99 %	Sigma-Aldrich
Poly(Natrium 4-styrolsulfonat)	> 90 %	Alfa Aesar
Polyallylaminhydrochlorid	> 99 %	Sigma-Aldrich
Polyethylenimin	> 99 %	Alfa Aesar
Rhodamin B	k. A.	Alfa Aesar
Salpetersäure	65 %	VWR
Salzsäure 37%	reinst	Applichem GmbH
Tetrachloridgoldsäure	99 %	VWR
Tetraethylorthosilicat	> 99 %	Merck Millipore
Tetraethylorthotitanat	95 %	Merck
Toluol	99,5 %	VWR

7.4 Eigene Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Zeitschriften

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Manufacture of highly porous, anisotropic glass monoliths with a honeycomb-like structure, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 56 (2015) 149–158.
doi:10.13036/17533562.56.4.149.

A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, et al., Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses, *New J. Chem.* 40 (2016) 4095–4114. doi:10.1039/C5NJ03591K.

Berichte

S. Krenkel, E. Rädlein, ANIMON: Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien, HVG-Tätigkeitsbericht 2012, 35

S. Krenkel, E. Rädlein, Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien, HVG-Tätigkeitsbericht 2013, 42

S. Krenkel, E. Rädlein, Manufacturing of highly porous, anisotropic glass monoliths., ZMN-Jahresbericht 2014, 130

S. Krenkel, D. Poßner, E. Rädlein, ANIMON: Anisotrope hierarchisch strukturierte poröse Glasmaterialien 2, HVG-Tätigkeitsbericht 2014, 42

S. Krenkel, G. Dornberg, D. Enke, "Nanoporosität schreiben" Erzeugung definiert poröser Schichten auf Natriumborosilikatglas-Monolithen via Ionenaustausch-induzierter Phasen-separation, HVG-Tätigkeitsbericht 2015, 51

Patente:

C. Schrage, S. Fichtner, J.-M. Giebelhausen, C. Koppka, S. Krenkel, Self-supporting structures having adsorptive properties, WO 2013045024 A1, EP 2760579 A1, DE102012006272A1, DE202012003179U1, 2012.

J.-M. Giebelhausen, S. Fichtner, C. Koppka, C. Schrage, S. Krenkel, Fiber reinforced composite shaped body with adsorptive properties., DE202011109491U1, EP2782668A1, WO2013075768A1, 2011.

S. Krenkel, E. Rädlein, R. Bischoff, T. Rainer, Komplexer monolithischer, poröser SiO₂-reicher Glasformkörper, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 117 790.3, 2016.

Vorträge:

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Herstellung poröser, hierarchisch strukturierter Glasmonolithe, 12. Treffen des DGG-DKG Arbeitskreises Glasig-kristalline Multifunktionswerkstoffe, Erlangen-Nürnberg, 2014.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Herstellung mikropillarer, nano-poröser Bauteile mittels der Glasverziehtechnologie, Fachausschuss I - Physik und Chemie des Glases (DGG); Würzburg, 2015.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Manufacturing of highly porous, anisotropic glass monoliths with a honeycomb-like structure, ACER-GOMD 2015, Miami, 2015.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Herstellung von μm -Baulementen aus entmischbarem Natriumborosilicatglas mit dem Draw-Down-Verfahren, Kolloquium der Abteilung 5 „Werkstofftechnik (BAM), Berlin, 2015.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Nanoporöse Gläser für Sensor- und Filteranwendungen, elmug4future, Friedrichroda, 2016.

Sharon Krenkel, Maximilian Münzner, Alexandra Inayat, Björn Reinhardt, Jan Herwig, Christian Küster, Hans Uhlig, Edda Rädlein, Dirk Enke, Herstellung und Anwendung hierarchisch poröser Silicamaterialien, 90. Glastechnische Tagung, Goslar, 2016.

Sharon Krenkel, Robert Bischoff, Thomas Rainer, Edda Rädlein, Dirk Enke, Laser sintering, an additive manufacturing to produce hierarchically porous glass-monoliths., CELLMAT, Darmstadt, 2016.

Sharon Krenkel, Dirk Enke, Edda Rädlein, Additive Fertigung von nanoporösen Glasbauteilen mit kontrolliert einstellbaren Hohlräumen im Mikrometer- bis Millimeterbereich, Fachausschuss I –Physik und Chemie des Glases (DGG) , Ilmenau, 2016.

Posterbeiträge:

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Anisotropic monolithic hierarchical porous glass materials, GlassTec, Düsseldorf, 2012.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Anisotropic monolithic hierachical porous glass materials, ThWT, Ilmenau 2013.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Development of pore structures in redrawn glass monoliths, DGG-Jahrestagung, Aachen, 2013.

S. Krenkel, H. Uhlig, D. Enke, E. Rädlein, Draw-down technology for the production of porous glass monoliths, ACERS GOMD-DGG, Miami, 2014.