

Untersuchungen zur Herstellung von Sintergläsern aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
der Doktorin der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität der Saarlandes**

von

Myriam Wendel

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums:	11.10.2013
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Rolf Clasen Prof. Dr. Guido Kickelbick Prof. Dr. Reinhard Conradt
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Michael Schmitt

Abstract

The aim of this work was the production of a transparent sintering glass by using nanosized borosilicate glass powder. The application of powder technology instead of the conventional melting technology enables a significant lowering of the processing temperature. After the optimization of the three process steps which involved powder synthesis, shaping and sintering, a transparent sample was realized at a temperature of 800 °C. Laser ablation, as a gas evaporation method, offers in comparison to the flame hydrolysis the possibility to produce nanoscaled, spherical, non-porous and chemically pure borosilicate glass particles. Besides the dry shaping of the glass powder, it was necessary to show the possibilities and limitations of the electrophoretic deposition process.

Furthermore, basic research was conducted concerning the application possibilities of the nanoscaled borosilicate glass powder. The reduction of the processing temperature for the glass production process is not only interesting in the molding of final dimensions but also in the coating of thermally sensitive substrates. Based on this, the laser sintering of green coatings made of nanoscaled borosilicate glass powder was investigated. Besides the successful realization of gold ruby coloration of the sintered borosilicate glass, investigations were made with respect to the cadmium-free red coloration and the production of low-melting lead-free solder glass, which reveal possible fields of further research.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung eines transparenten Sinterglases aus einem nanoskaligen Borosilicatglaspulver untersucht. Wesentlicher Vorteil dieser pulvertechnologischen Route im Vergleich zur konventionellen Schmelztechnologie ist die Reduzierung der Prozesstemperatur zur Glasherstellung. Durch Optimierung der drei Prozessschritte Pulverherstellung, Formgebung und Sinterung konnte eine transparente Sinterung bei einer Temperatur von 800 °C realisiert werden. Die Laserablation als Verdampfungs-Rekondensations-Prozess ermöglicht im Gegensatz zur Flammhydrolyse die Herstellung nanoskaliger, sphärischer und chemisch reiner Glaspartikel. Neben der trockenen Formgebung konnten die Möglichkeiten und Grenzen der elektrophoretischen Abscheidung als Formgebungsverfahren aufgezeigt werden.

Ferner wurden grundlegend Anwendungsmöglichkeiten des Borosilicatglaspulvers thematisiert. Die Temperaturabsenkung zur Glasherstellung ist nicht nur im Bereich der endmaßnahen Formgebung, sondern auch im Bereich der Beschichtung von thermisch empfindlichen Substraten interessant. Vor diesem Hintergrund wurde die Lasersinterung von Grünschichten aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver untersucht. Neben der erfolgreichen Realisierung der Goldrubinfärbung der Sintergläser sollte mit Untersuchungen zur cadmiumfreien Rotfärbung und zur Herstellung bleifreier niedrigschmelzender Lotgläser durch den Einsatz sinteraktiver Teilchen zukunftsweisend zu Forschungsarbeiten motiviert werden.

Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Glasen für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, für die fachliche Betreuung und die wertvollen Diskussionen während dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Prof. Dr. G. Kickelbick danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. R. Conradt danke ich ebenso für die Übernahme des Drittgutachtens.

Zudem möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Pulvertechnologie von Glas und Keramik für die vielen hilfreichen Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen bedanken. Insbesondere gilt mein Dank meinen Kolleginnen Frau Dipl.-Ing D. Petri, Frau D. Ranker (CTA) und Frau S. Neusius und meinem Kollegen M.Sc. W. da Silveira, die mir bei allen Problemen liebenswert mit Rat und Tat zur Seite standen. Herrn Dr.-Ing. G. Falk möchte ich für die gute Zusammenarbeit und allen Hiwis für die tatkräftige Unterstützung danken. Ein besonderer Dank gilt Herrn P. Barreau, der mir stets im Rahmen der Pulverherstellung zur Hand ging. Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Frau Dr.-Ing. M. Müller, Herrn Dr. R. Mayen und Herrn Dr.-Ing. A. Nold für die gemeinsame schöne Zeit am LPT.

Frau J. Dietz, Herrn H. Boltz, Frau Dr. C. Fink-Straube und Herrn Dipl.-Ing. R. Drumm vom Leibniz Institut für neue Materialien, wo Messungen durchgeführt wurden, danke ich für die Unterstützung. Ebenso danke ich Herrn Dr. Seuwen bei der Schott AG, wo Messungen der Mikro-Ramananalyse durchgeführt wurden, für die hilfreiche Diskussion der Ergebnisse.

Der Firma Gauer Glas danke ich für die zuverlässige und schnelle Bereitstellung der Ausgangsglasstäbe. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. F. Menzel, Herrn F. Costa und Frau C. Kissner der Firma Evonik Degussa für das thematische Interesse und die Zusammenarbeit im Rahmen der flammhydrolytischen Pulverherstellung.

Meiner Familie sowie meinen Freunden danke ich für die Unterstützung und ihr offenes Ohr während des Studiums und der Promotion. Vor allem meinem Vater und meinem Bruder möchte ich für den besonderen familiären Zusammenhalt danken. Ein besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten, der mir in jeder Situation stets eine geduldige Stütze ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1	Grundlagen zu Borosilicatglas	3
2.1.1	Kristallisation von Borosilicatglas	5
2.1.2	Diffusion und Löslichkeit in Borosilicatglas	6
2.2	Grundlagen der Lasertechnologie	9
2.3	Herstellung nanoskaliger Glaspulver	12
2.3.1	Bildung nanoskaliger Partikel aus der Dampfphase	15
2.3.2	Prinzip der Laserablation	16
2.3.3	Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase	19
2.3.4	Eigenschaften laserabladiertes Pulver	24
2.4	Formgebung nanoskaliger Glaspartikel	26
2.4.1	Stabilisierung kolloidaler Suspensionen	26
2.4.2	Elektrophoretische Abscheidung	29
2.4.3	Dip-Coating	30
2.5	Sinterung nanoskaliger Glaspulver	32
2.5.1	Allgemeine Grundlagen	32
2.5.2	Zonensintern	33
2.5.3	Lasersintern	35
2.6	Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix	36
2.6.1	Goldrubinfärbung	36
2.6.2	Cersulfid	38
2.7	Lotgläser	39
3	Experimentelle Durchführung	42
3.1	Versuchsprinzip der Laserablation	42
3.2	Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver	44
3.2.1	Charakterisierung des Pulvers	44
3.2.2	Formgebung und Sinterung des Pulvers	46
3.3	Filternd abgeschiedenes Pulver	48
3.3.1	Charakterisierung des Pulvers	51

3.3.2	Variation der Partikelgröße	51
3.3.3	Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität	51
3.3.4	Formgebung und Sinterung des Pulvers	52
3.4	Reduzierung der Sintertemperatur	52
3.4.1	Elektrophoretische Abscheidung	52
3.4.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Suspension	53
3.4.1.2	Ergebnisse der EPD	55
3.4.2	Sintern unter Helium-Atmosphäre	56
3.5	Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix	56
3.5.1	Goldrubinfärbung	56
3.5.2	Simulation der Transmission	58
3.5.3	Färbung mit Cersulfid	58
3.6	Lasersintern von Glasschichten	59
3.7	Perspektive: Lotgläser	60
3.8	Flammhydrolytisch hergestellte Pulver	61
4	Experimentelle Ergebnisse	62
4.1	Laserablation von Borosilicatglas	62
4.2	Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver	63
4.2.1	Charakterisierung des Pulvers	63
4.2.2	Formgebung und Sinterung des Pulvers	66
4.3	Fehleranalyse	71
4.3.1	Fehlerdiagnose	71
4.3.2	Bestimmung des Fehlerherdes	75
4.4	Filternd abgeschiedenes Pulver	80
4.4.1	Charakterisierung des Pulvers	81
4.4.2	Variation der Partikelgröße	83
4.4.3	Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität	84
4.4.4	Formgebung und Sinterung des Pulvers	85
4.5	Reduzierung der Sintertemperatur	93
4.5.1	Elektrophoretische Abscheidung	93
4.5.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Suspension	93
4.5.1.2	Ergebnisse der EPD	96
4.5.2	Sinterung unter Helium-Atmosphäre	104
4.6	Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix	106
4.6.1	Goldrubinfärbung	106
4.6.2	Simulation der Transmission	112
4.6.3	Färbung mit Cersulfid	113

4.7	Lasersintern von Glasschichten	114
4.8	Perspektive: Lotgläser	118
4.9	Flammhydrolytisch hergestellte Pulver	119
5	Diskussion	122
5.1	Laserablation von Borosilicatglas	122
5.2	Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver	122
5.2.1	Charakterisierung des Pulvers	123
5.2.2	Formgebung und Sinterung des Pulvers	125
5.3	Fehleranalyse	127
5.3.1	Fehlerdiagnose	127
5.3.2	Bestimmung des Fehlerherdes	130
5.4	Filternd abgeschiedenes Pulver	132
5.4.1	Charakterisierung des Pulvers	132
5.4.2	Variation der Partikelgröße	133
5.4.3	Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität	134
5.4.4	Formgebung und Sinterung des Pulvers	134
5.5	Reduzierung der Sintertemperatur	137
5.5.1	Elektrophoretische Abscheidung	137
5.5.1.1	Herstellung und Charakterisierung der Suspension	138
5.5.1.2	Ergebnisse der EPD	140
5.5.2	Sinterung unter Helium-Atmosphäre	143
5.6	Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix	144
5.6.1	Goldrubinfärbung	144
5.6.2	Simulation der Transmission	147
5.6.3	Färbung mit Cersulfid	147
5.7	Lasersintern von Glasschichten	148
5.8	Perspektive: Lotgläser	149
5.9	Flammhydrolytisch hergestellte Pulver	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	151
7	Literaturverzeichnis	155
	Abbildungsverzeichnis	167
	Tabellenverzeichnis	171

1 Einleitung

Seit rund drei Jahrzehnten können über die pulvertechnologische Route hochreine, transparente Kieselgläser aus Nanopulvern gesintert werden. Hierdurch kann eine signifikante Absenkung der maximalen Prozesstemperatur zur Glasherstellung erreicht werden. Statt einer Schmelztemperatur von 2200 °C werden lediglich Sinteremperaturen von 1200 bis 1500 °C benötigt. Einzig Nanopulver ermöglichen eine vollständige Sinterung unterhalb des für die Keimbildung kritischen Temperaturbereiches.

Anwendungen finden aus Nanopulver gesinterte Kieselgläser im Bereich der Herstellung von Lichtleitfasern und in der Halbleiterindustrie. Aufgrund der geringen Sinteremperaturen, der damit verbundenen geringen thermischen Belastung der verwendeten Substrate und dem höheren Preis der Nanopulver bietet sich die Anwendung von Sintergläsern zudem zur Erzeugung von Beschichtungen an. Die Einsatzmöglichkeiten von Kieselglasschichten sind allerdings aufgrund ihres sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beschränkt. Schichten aus einem nanoskaligen Mehrkomponentenglaspulver weisen hingegen neben einer hohen thermischen Stabilität und einer hohen Resistenz gegen Temperaturwechselbeanspruchung einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Die geringen Sinteremperaturen eines Mehrkomponentenglaspulvers ermöglichen außerdem das Beschichten von thermisch empfindlichen Substraten und die Verbesserung derer Funktionalität. Das chemisch beständige Borosilicatglas (BSG), das außerdem im Vergleich zu Kalknatronglas (KNG) eine geringere Kristallisationsneigung besitzt, erscheint für solche Anwendungen passend. Formkörper oder Schichten aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver sollten im Hinblick auf dessen Viskosität bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 700 °C vollständig dicht zu sintern sein. Diese Prozesstemperaturen können bisher nur mit niedrigschmelzenden bleihaltigen Gläsern geringerer chemischer Beständigkeit erreicht werden.

Nanoskalige Borosilicatglaspulver sind im Gegensatz zu nanoskaligen Kieselglaspulvern kommerziell nicht verfügbar. Vor diesem Hintergrund steht zunächst die Herstellung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers im Fokus dieser Arbeit, dessen Zusammensetzung der eines kommerziell erhältlichen Borosilicatglases (Duran[®], Pyrex[®]) entspricht. Über die Laserablation sollen definierte Nanopartikel erzeugt werden. Ferner wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Zielsetzung verfolgt, durch eine pulvertechnologische Weiterverarbeitung des synthetisierten Pulvers eine transparente Sinterung in einem Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C und somit

eine Reduktion der Temperatur zur Glasherstellung in diesen Bereich zu ermöglichen. Durch die Realisierung einer transparenten Sinterung von nanoskaligem Borosilicatglaspulver eröffnen sich neue Anwendungsperspektiven. Im Bereich der mikroskaligen optischen Elemente könnten Grünkörper aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver zum Einsatz kommen. So besteht beispielsweise die Möglichkeit durch Imprägnieren der porösen Grünkörper mit Schwermetallsalzen oder durch anderweitige Kompositbildung optimale Eigenschaften wie numerische Apertur oder Brechungsindex einzustellen. Zum Einsatz könnte das Mehrkomponentenglaspulver auch im Bereich der Lotgläser, Emails und Glasuren kommen. Im Bereich der niedrigschmelzenden Glasfritten und Lotgläser wird stets nach einer Möglichkeit gesucht, bleifreie niedrigschmelzende Gläser herzustellen. Durch den Einsatz von sinteraktiven nanoskaligen Glaspartikeln anstelle der Bleioxid-Komponente als Flussmittel könnte die Toxizität der Gläser gesenkt und gleichzeitig deren chemische Beständigkeit erhöht werden. Auch ein Einsatz zur Glasreparatur durch Auffüllen der Fehler mit einer pulverhaltigen Masse und anschließende punktuelle Lasersinterung ist denkbar.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Ziel dieser Arbeit ist die Reduzierung der Herstellungstemperatur von Borosilicatglas über die pulvertechnologische Prozessroute. Hierzu wird sowohl die Herstellung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers über den Laserablationsprozess, dessen trockene und nasschemische Formgebung als auch die anschließende Sinterung der Grünkörper betrachtet. Im folgenden Kapitel stehen daher neben dem unumgänglichen Einblick in die theoretischen Grundlagen des Borosilicatglases und der Lasertechnologie vor allem der aktuelle Stand der Technik bezüglich des Prinzips der Laserablation, des Bildungsmechanismus nanoskaliger Partikel aus der Dampfphase, deren Abscheidung und Eigenschaften im Fokus der Betrachtung. Im Anschluss wird ein Einblick in die Grundlagen der nasschemischen Formgebung mittels elektrophoretischer Abscheidung gegeben und auf die Möglichkeiten verschiedener Sinterarten eingegangen. Bevor abschließend das Funktionsprinzip des Dip-Coatings zur Schichtherstellung folgt, wird in einem weiteren Schritt der aktuelle Stand bezüglich des Einbaus von Nanopartikeln in eine Glasmatrix dargelegt.

2.1 Grundlagen zu Borosilicatglas

Borosilicatgläser sind sowohl in der Optik als auch als technisches Glas weit verbreitet. Technische Borosilicatgläser besitzen ein breites Anwendungsspektrum, von der Hauswirtschaft über die chemische Industrie, die Verfahrenstechnik, die pharmazeutische Industrie bis hin zur Glasfaserindustrie. Günstige Eigenschaften wie hohe thermische Stabilität, Resistenz gegen Temperaturwechselbeanspruchung und ausgezeichnete hydrolytische Beständigkeit begründen die Vielfalt der Anwendungen [1].

Borosilicatgläser sind Gläser des in Abbildung 2.1 dargestellten, ternären Systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. In diesem Phasendiagramm sind verschiedene Bereiche in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gekennzeichnet. Bereich I stellt den Kristallisationsbereich, Bereich II den Bereich des transparenten Glases und Bereich III den Entmischungsbereich dar. Bereich III beschreibt eine metastabile Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur von etwa $760\text{ }^\circ\text{C}$. Das bedeutet, dass in einem völlig klaren Glas durch einen Temperprozess eine sichtbare Phasentrennung erzeugt werden kann.

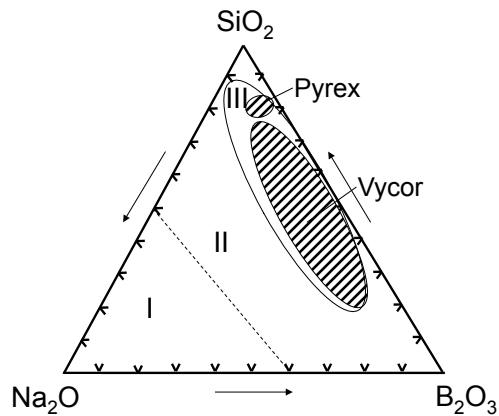


Abbildung 2.1: Ternäres Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nach [2]

Kommerziell erhältliche Borosilicatgläser, wie beispielsweise Pyrex[®] oder Duran[®] befinden sich in diesem Bereich III des Phasendiagramms. Deren Zusammensetzung ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Bei der Herstellung eines Glases mit dieser Zusammensetzung muss diese Entmischungstendenz beachtet werden.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung kommerziell erhältlicher Borosilicatgläser in Gew.-%

	SiO_2	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	Al_2O_3
Duran [®]	81,0	13,0	3,0 + 1,0	2,0
Pyrex [®] 7740	80,6	13,0	4,0	2,3

Die erwähnten günstigen Eigenschaften des Borosilicatglases sind durch dessen Zusammensetzung und die daraus resultierende Struktur bedingt. Nach der Netzwerkhypothese von Zachariasen [3] wird das unregelmäßige Glasnetzwerk durch Netzwerk wandler und -bildner aufgebaut. Im Falle des Natriumborosilicatglases stellen die Hauptkomponenten B_2O_3 und SiO_2 Netzwerk bildner dar. Im Gegenteil dazu verursacht die dritte Hauptkomponente Na_2O als Netzwerk wandler statistisch verteilte Trennstellen im Netzwerk [3].

Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung eines Glases kann auf dessen temperaturabhängige Viskosität und daher auf dessen Sintertemperaturbereich geschlossen werden. Der Einfluss der verschiedenen Oxidkomponenten des Borosilicatglases auf dessen Viskosität muss demnach bekannt sein. Ein steigender Anteil an Netzwerk wandlern führt in Silicatgläsern aufgrund der größeren Beweglichkeit der Bausteine zu einer sinkenden Viskosität und einer sinkenden Schmelztemperatur [3]. Im Falle des Natriumborosilicatglases trifft dies infolge der Borsäureanomalie nicht

zu. Das bedeutet, dass mit steigendem Na_2O -Gehalt keine Bildung von Trennstellen, sondern ein Übergang von BO_3 -Gruppen zu BO_4 -Tetraedern stattfindet [3]. Diese sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft und verfestigen dieses. Ab einem Na_2O -Gehalt von 16 Mol-%, d.h. weit über dem Gehalt eines kommerziellen Borosilicatglases, bilden sich Trennstellen, die zu einer Auflockerung des Netzwerkes führen. Eigenschaften wie beispielsweise der Ausdehnungskoeffizient nehmen daher mit steigendem Na_2O -Gehalt zuerst ab und ab einem Gehalt von 16 Mol-% wieder zu. Bei einem konstanten Na_2O -Gehalt findet mit zunehmender Temperatur die Umwandlung von BO_4 -Tetraedern in BO_3 -Gruppen und somit eine Abnahme der Viskosität aufgrund der Trennstellenbildung statt (vgl. Abbildung 2.21) [4]. Diese Erscheinungsform der Borsäureanomalie kann zur Einstellung optimaler Eigenschaften wie beispielsweise Gläser mit minimalem Ausdehnungskoeffizient genutzt werden. Die Viskosität und auch die Schmelz- bzw. Sintertemperatur eines Silicatglases können durch Zugabe von B_2O_3 aufgrund der Ausbildung der BO_3 -Gruppen im Netzwerk herabgesetzt werden. Im Gegensatz dazu erhöht eine Zunahme des Anteils des Netzwerkbildners SiO_2 die Viskosität. Borosilicatgläser enthalten häufig Nebenkomponenten wie beispielsweise Al_2O_3 und K_2O . Al_2O_3 erhöht die hydrolytische Beständigkeit des ternären Glases. Außerdem führt es zu einer Schließung von Trennstellen im Netzwerk und erhöht somit die Viskosität des Glases. K_2O wirkt als Netzwerkwandler. Eine ausführliche Übersicht zu diesen aufgeführten und weiteren Eigenschaften des Borosilicatglases wird in [1, 3, 5, 6] gegeben.

2.1.1 Kristallisation von Borosilicatglas

In vielen Glassystemen ist die Kristallisation ein häufig auftretendes Phänomen, das in den letzten drei Jahrzehnten ausführlich untersucht wurde. Neben der chemischen Zusammensetzung des Glases und den Verunreinigungen im Glasnetzwerk [7], beeinflussen auch die Sinterparameter wie Ofentemperatur und -atmosphäre die Kristallisation [8]. Im Falle eines Borosilicatglases handelt es sich bei der im Rahmen der Kristallisation entstehenden Phase um Cristobalit [9], wobei hauptsächlich sphärolithisches Wachstum der Cristobalit-Kristalle zu beobachten ist [10]. In [9] wird berichtet, dass je nach Temperatur und Glaszusammensetzung neben Cristobalit auch Quarz auftreten kann. Die metastabile α -Cristobalit-Phase geht in diesem Fall teilweise in die stabile α -Quartz-Phase über. Problematisch im Falle des Cristobalits ist der martensitische Übergang von der tetragonalen Tieftemperaturphase α -Cristobalit zu der kubischen Hochtemperaturphase β -Cristobalit im Temperaturbereich um $250\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Phasenumwandlung ist mit einer Volumenänderung von 3,9 % verbunden [10], wodurch sowohl die thermische Wechselbeständigkeit als auch die mechanische Festigkeit des

Glases reduziert wird. Mit $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ besitzt Cristobalit außerdem im Vergleich zu Borosilicatglas mit 3 bis $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen sehr hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies führt im Zuge der Kristallisation zu einer ausgeprägten Rissbildung im Borosilicatglas.

Das Kristallwachstum im Glas wird durch Fremdatome behindert, die nicht in die kristalline Phase eingebaut werden können. Im Falle des Borosilicatglases bestimmt die Diffusion von Bor, Natrium, Kalium und Aluminium aus dem SiO_2 -Netzwerk die Kristallwachstumsrate [11]. Der begrenzende Faktor des Kristallwachstums wird in der Literatur kontrovers diskutiert. In [12] gilt die Diffusion von Natrium aus dem Netzwerk als begrenzender Faktor. Die Analyse der Aktivierungsenergie führt in [7], [13] und [14] ebenfalls zu dem Schluss, dass die Kristallisation in einem Pyrex-Glas vom Masstransport der Na^+ -Ionen kontrolliert wird. Die aktuellste Veröffentlichung auf diesem Gebiet [10] berichtet allerdings, dass die Wachstumsrate der Cristobalit-Kristalle nicht abhängig vom Transport der Na^+ -Ionen, sondern vom Transport der Boratome ist. Zum Wachstum der Cristobalit-Kristalle muss Bor aus dem Netzwerk herausgelöst werden. Da Bor als Netzwerkbildner Teil des Glasnetzwerkes ist, ist der Transport des Bors energetisch aufwendiger als der Transport der Na^+ -Ionen und daher begrenzender Faktor des Kristallwachstums. Die Kristallisation besitzt eine charakteristische Inkubationszeit, die mit steigender Temperatur sinkt [15].

Die lokale Anordnung der Atome in amorphem SiO_2 ist sehr ähnlich zu der in β -Cristobalit [16, 17]. Aus diesem Grund kristallisiert amorphes SiO_2 leichter in die β -Cristobalit- als in die β -Quartz-Phase bevor mit abnehmender Temperatur α -Cristobalit entsteht. Daher kann Borosilicatglas bereits bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ zu Cristobalit kristallisieren. Geht man von den Kristallisationsvorgängen des kristallinen Quarzes aus, kann sich theoretisch nur Cristobalit ausbilden, wenn Quartz über $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Oberhalb von $1470 \text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich die β -Quartz-Phase aus, die beim Abkühlen in die β -Cristobalit-Phase übergeht. Unterhalb von $272 \text{ }^\circ\text{C}$ kann dann der Übergang in die Tieftemperatur- α -Cristobalit-Phase stattfinden.

2.1.2 Diffusion und Löslichkeit in Borosilicatglas

Während der Sinterung eines nanoskaligen Glaspulvers werden im Idealfall die Poren des Grünkörpers nach und nach geschlossen. Inhomogenitäten im Formkörper können allerdings dazu führen, dass keine vollständige Verdichtung stattfindet und Restporen im Sinterkörper erhalten bleiben. Die in diesen geschlossenen Poren enthaltenen Gase führen zu einer Transluzenz des Glases. In [18] wird der Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Poreneleminierung und das Porenwachstum an Glaspulvern untersucht. Die Permeation eines Gases aus den Poren durch ein Glas ist abhängig

von der Löslichkeit der Gasatome in dem Glas und der anschließenden Diffusion des gelösten Gases durch das Glas [19–21]. Laut [18] führen in Poren eingeschlossene Gase mit einer geringen Permeation in Glas, wie beispielsweise Stickstoff, dazu, dass Poren während der Sinterung nicht vollkommen geschlossen werden. Sowohl kleine als auch große Poren bleiben in der Struktur erhalten. Im Gegensatz dazu können Gase mit einer hohen Permeabilität in Glas, wie beispielsweise Helium, vollkommen aus den Poren diffundieren und sich diese vollständig schließen. Die Diffusion des Gases zur Glasoberfläche ermöglicht eine drucklose, vollständige Verdichtung des Glases während der Sinterung. Befinden sich allerdings Inhomogenitäten, wie große Poren, im Grünkörper kann Ostwaldreifung stattfinden. Das Gas diffundiert nicht nur zur Oberfläche des Glases, sondern auch zu großen Poren im Formkörper. Die Mikrostruktur des Sinterkörpers ist demnach von wenigen sehr große Poren geprägt. [18]

Eine enge Porenverteilung und eine hohe Homogenität im Grünkörper sollten eine blasenfreie Sinterung unter Helium-Atmosphäre ermöglichen. Die Sinterung unter Helium-Atmosphäre ist ein erprobtes Verfahren im Bereich der blasenfreien Sinterung des Kieselglases [22]. Um das Verhalten des Helium-Gases im Glas zu verstehen, müssen dessen Löslichkeit und Diffusion und deren Abhängigkeit von der Temperatur und Glaszusammensetzung bekannt sein [23, 24]. Sofern die Gasdiffusions- und -löslichkeitswerte im Borosilicatglas im Bereich derer des Kieselglases (KG) liegen, ist auch im Bereich des nanoskaligen Borosilicatglases eine Sinterung unter Helium-Atmosphäre sinnvoll. Ein Vergleich muss im Bereich der jeweiligen Sintertemperaturen durchgeführt werden (KG: 1300 - 1500 °C, BSG: 600 - 800 °C). Helium ist physikalisch in Glas gelöst. Es wurden mehrere Modelle veröffentlicht, die die Inertgaslöslichkeit in Gläsern und Glasschmelzen beschreiben. Die größte Bedeutung haben laut [23] das Modell des freien Volumens von Doremus [25] und das Modell der ionischen Porosität nach Carroll und Stolper [26]. Beide Modelle gehen davon aus, dass die gelösten Gasatome Zwischengitterplätze im Netzwerk einnehmen, die durch die geometrische Anordnung der Netzwerkbildner entstehen. Auf die Gasatome wirken daher nur schwache Van-der-Waals-Bindungskräfte. Die Löslichkeiten der Inertgase in Glas nehmen mit steigendem Durchmesser der Gasatome ab (Löslichkeit: He > Ne > Ar > Kr) [23]. In Abbildung 2.2 sind die Löslichkeiten von Helium in verschiedenen Gläsern in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Löslichkeit von Helium in Borosilicatglas variiert über einen Temperaturbereich von 200 bis 1500 °C um einen Faktor von zwei. Mit steigender Temperatur nimmt die Helium-Löslichkeit ab, erreicht im Bereich der Transformationstemperatur ihr Minimum und nimmt anschließend mit steigender Temperatur im Schmelzbereich zu. Die Helium-Löslichkeit in Kieselglas nimmt ebenfalls zunächst mit steigender Temperatur ab, durchläuft bei 1200 °C ein Minimum und steigt danach wieder an. Die Tendenz, dass im Bereich der Transformationstemperatur

des Glases eine minimale Helium-Löslichkeit vorliegt, ist auch im Falle des Kalknatronglases (KNG) zu erkennen. In Tabelle 2.2 sind die Helium-Löslichkeiten des Borosilicat- und Kieselglases im jeweiligen Sintertemperaturbereich aufgeführt.

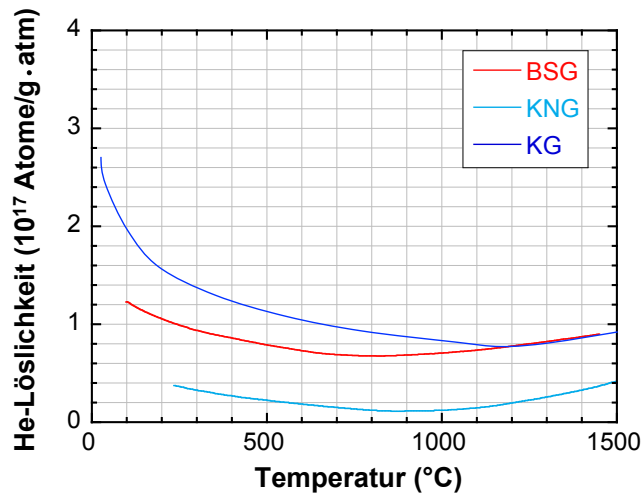


Abbildung 2.2: Löslichkeiten von He in Kiesel- [27], Borosilicat- [28] und Kalknatronglas [29]

Tabelle 2.2: Helium-Löslichkeiten im Bereich der Sintertemperatur

	T (°C)	He-Löslichkeit (Atome/g)
BSG	600	$7,6 \cdot 10^{16}$
	700	$7,2 \cdot 10^{16}$
	800	$7,0 \cdot 10^{16}$
KG	1300	$9,0 \cdot 10^{16}$
	1400	$1,0 \cdot 10^{17}$
	1500	$1,1 \cdot 10^{17}$

Kieselglas besitzt bei Raumtemperatur die höchste Löslichkeit, da im Vergleich zu BSG oder KNG mehr freie Kavitäten in der Netzwerkstruktur vorhanden sind. Bei der Zugabe von Netzwerkwandlern, wie beispielsweise Alkaliionen, nehmen diese einen Teil der Zwischengitterplätze ein, wodurch die Anzahl an freien Stellen in der Struktur für die Gasatome und deren Löslichkeit im Glas reduziert wird. Zwar ist die Löslichkeit von Helium in BSG geringfügig kleiner als in KG, dafür ist aber der Diffusionskoeffizient (vgl. Tabelle 2.3) höher. Aufgrund dessen erscheint eine Sinterung von Borosilicatglas durchaus sinnvoll. Im Zusammenhang von gelösten Gasen im Glas ist es notwendig den Reboil-Effekt zu erwähnen. Der Reboil-Effekt bezeichnet das Wiederauftreten von Gasblasen in blasenfreien Schmelzen [30]. Dieses Nachgasen findet statt, sobald ein

Konzentrationsunterschied zu dem von Druck, Temperatur und Zusammensetzung bestimmten Gleichgewichtszustand eines gelösten Gases auftritt. Aufgrund eines Temperaturunterschiedes ändern sich die Löslichkeiten und Konzentrationen eines Gases im Glas. Die Löslichkeiten aller gelösten Gase im Glas, mit Ausnahme von Wasserstoff, nehmen mit steigender Temperatur ab. Als thermischen Reboil-Effekt bezeichnet man die Tatsache, dass es durch eine Temperaturerhöhung zu einer Übersättigung der gelösten Gase und somit ebenfalls zu einer erneuten Blasenbildung kommen kann.[30]

Tabelle 2.3: Diffusion von Gasen in Glas

Gas	Atomradius (pm)	Diffusionskoeffizient D (cm ² /s) bei 1000 °C	
		Kieselglas [31]	Borosilicatglas
He	20	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$ [32]
H ₂	25	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$ [33]
Ar	32	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-7}$ [23]
N ₂	34	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-7}$ [23]
O ₂	32	$6,6 \cdot 10^{-9}$	-

2.2 Grundlagen der Lasertechnologie

Im Zuge der Pulverherstellung mittels Laserablation ist die Kenntnis der Grundlagen der Lasertechnologie eine Voraussetzung. Die Bezeichnung LASER steht für „**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation“. Das der Lasertechnologie zu Grunde liegende Prinzip der stimulierten Emission wurde erstmals 1916 von Albert Einstein postuliert. Dieses Prinzip, in dem die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beschrieben wird, soll im Folgenden anhand eines Zweiniveau-Systems nach [34] erläutert werden. Das System besitzt zwei Energieniveaus, einen Grundzustand niedriger Energie E_1 und einen höher energetisch angeregten Zustand E_2 ($E_2 > E_1$). Befinden sich Atome, Ionen oder Moleküle im angeregten Zustand, so kehren diese unabhängig von jeder äußeren Beeinflussung nach einer mittleren Verweilzeit τ in den Grundzustand zurück. Dieser Übergang ist mit einer spontanen Emission eines Photons mit der Frequenz ν gemäß der Plankschen Beziehung

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

verbunden (siehe Abbildung 2.3). Diese Emission eines Photons ist in Zeitpunkt, Phase sowie Emissions- und Polarisationsrichtung statistisch und liefert keine kohärente

Strahlung. Bei Einwirkung eines Strahlungsfeldes können durch induzierte Absorption eines Photons Atome, Ionen oder Moleküle, welche sich im Grundzustand befinden, in einen angeregten Zustand E_2 überführt werden. In Abbildung 2.4 ist schematisch ein angeregter Zustand eines Atoms dargestellt, in dem ein Elektron das höhere Energieniveau E_2 besetzt. Ein einfallendes Photon der Energie $E = h \cdot \nu = E_2 - E_1$ ist nun in der Lage ein Atom, Ion oder Molekül im angeregten Zustand E_2 so zu stimulieren, dass sie unter Energieabgabe in Form eines Photons in den energetisch tieferen Zustand E_1 übergehen. Das entstehende Photon stimmt in Richtung, Frequenz und Phase mit dem einfallenden Photon überein.

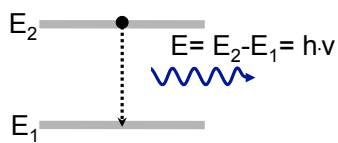


Abbildung 2.3: Spontane Emission

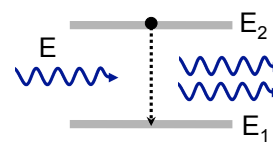


Abbildung 2.4: Stimulierte Emission

Die Verstärkung eines Strahlungsfeldes kann erreicht werden, indem die stimulierte Emission die spontane Emission übersteigt. Eine höhere Besetzung der einzelnen angeregten Zustände als der einzelnen Grundzustände führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon stimuliert wird größer ist, als die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird [35]. Die technische Realisierung der Besetzungsinversion erfolgt in einem Laser durch ein Pumpprinzip. Die drei Komponenten des Lasers, ein laseraktives Medium, ein optischer Resonator und eine Pumpquelle sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

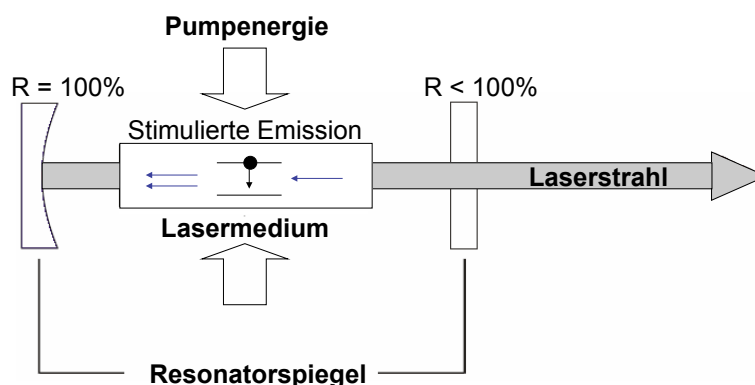


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Lasers

Die benötigte Energie um die Atome oder Moleküle des aktiven Mediums in angeregte Zustände zu versetzen, muss dem System durch „Pumpen“ zugeführt werden. Es kann je nach Art des Lasers durch Stoßanregung der Atome, Ionen oder Moleküle in

Gaslasern, durch Injektion von Ladungsträgern bei Halbleiterlasern, durch chemische Reaktionen in chemischen Lasern oder optisch durch Anregung mittels externer, elektromagnetischer Strahlung in Festkörper- und Farbstofflasern stattfinden [34]. Das laseraktive Medium, in dem die Besetzungsinversion vorherrscht, wird von zwei ebenen parallelen Spiegeln, dem Resonator, begrenzt. Das Licht läuft zwischen diesen beiden Spiegeln hin und her, wird dabei verstärkt und durch den teildurchlässigen Spiegel aus dem Laser ausgekoppelt.

Zur Durchführung der Laserablationsversuche wird in dieser Arbeit ein CO₂-Laser verwendet. Er wird der Gruppe der Molekülgaslaser zugeordnet und besitzt neben einem Wirkungsgrad von 15 % Leistungen von bis zu 80 kW [34]. Als laseraktives Medium kommt ein Gasgemisch bestehend aus CO₂, N₂ und He zum Einsatz. Mit diesem Gemisch sind optimale Laserübergänge und letztlich die Emission von Lichtquanten der Wellenlänge 10,6 μm möglich. Die sich ausbildende Intensitätsverteilung der Laserstrahlung ist abhängig von dem Durchmesser der Resonatorspiegel, deren Abstand und der Wellenlänge des Laserlichtes [36, 37] und wird als transversal elektromagnetische Moden (TEM) bezeichnet. Der Grundmode TEM₀₀ ist durch eine gaußförmige Intensitätsverteilung

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{w_0^2}\right) \quad (2.2)$$

über den Strahlquerschnitt r gekennzeichnet [38] und ist der am meisten verwendete Mode (mit w_0 als Strahlradius und I_0 als Intensität entlang der z -Achse ($r=0$)). Die Laserleistung P ergibt sich unter diesen Bedingungen zu

$$P = 2\pi \int_0^\infty r \cdot I(r) dr = \pi w_0^2 I_0. \quad (2.3)$$

Im Allgemeinen ist es üblich sich zur Vergleichbarkeit auf die Leistungsdichte zu beziehen, die die Gesamtleistung des Laserstrahls auf den verwendeten Strahldurchmesser D beschreibt [35]. Mit der Näherung, dass die Laserenergie homogen über den Strahldurchmesser verteilt ist, ergibt sich die Leistungsdichte E zu:

$$E = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi w_0^2} = \frac{4P}{\pi D^2} \quad (2.4)$$

wobei A die Querschnittsfläche des Laserstrahls ist. Auf die ausführliche Charakterisierung der Laserstrahlung [34, 39, 40] und das genaue Funktionsprinzip des CO₂-Lasers [34, 35] wird hier nicht näher eingegangen.

2.3 Herstellung nanoskaliger Glaspulver

Es existieren verschiedene Möglichkeiten nanoskalige Glaspulver herzustellen. Auf die Einteilung der Syntheseprozesse in Gasphasenabscheidungsverfahren, nasschemische und thermische Verfahren wird in [5, 41] ausführlich eingegangen. Die Synthese eines Pulvers aus der Gasphase kann über direkte Kondensation eines Materialdampfes (PVD: Physical Vapour Deposition) oder über thermisch aktivierte, chemische Gasphasenreaktionen (CVD: Chemical Vapour Deposition) stattfinden. Nasschemische Verfahren umfassen beispielsweise die Fällung von Partikeln aus Lösungen, die Emulsionstechnik und die Sol-Gel-Verfahren, in denen über Kondensations- und Hydrolysereaktionen feinstteilige Pulver erzeugt werden. Zu den thermischen Verfahren werden beispielsweise Verfahren gezählt, in denen eine Pyrolyse gasförmiger Ausgangsstoffe oder thermisch bedingte Lösungsreaktionen stattfinden [5]. Des Weiteren sind elektrochemische und mechanische Verfahren zur Pulverherstellung bekannt [42]. Nanoskalige Mehrkomponentenglaspulver sind derzeit kommerziell nicht verfügbar, da die üblichen Herstellungsverfahren nur bedingt zur Synthese geeignet sind. Ein Überblick über mögliche Herstellungswege eines nanoskaligen BSG-Pulvers ist in Abbildung 2.6 gegeben.

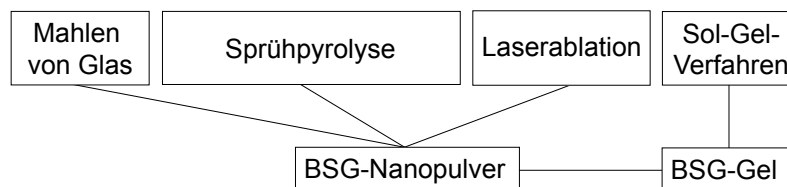


Abbildung 2.6: Überblick möglicher Herstellungswege eines nanoskaligen BSG-Pulvers

Es besteht die Möglichkeit über das Mahlen von Glas Partikelgrößen im Bereich von 100 nm zu erzielen. Nachteilig bei diesem mechanischen Verfahren ist, neben einem immensen Energieaufwand, der Verschleiß der Mahlkugeln und somit mögliche Verunreinigungen des Pulvers. Die prozessbedingte, nicht-sphärische Partikelmorphologie ist im Bezug auf die Weiterverarbeitung ebenfalls nachteilig.

Die Erzeugung des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers über die Flammprühsynthese stellt eine weitere Möglichkeit dar. Die Flammprühsynthese lässt sich prozessbedingt den CVD-Verfahren zuordnen. Eine Synthese von BSG-Nanopulver fand bereits 2009 an der eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt EMPA (Dübendorf, Schweiz) statt. Der schematische Aufbau der verwendeten Flammprühanlage ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Zu Beginn des Flammprühprozesses wird eine hochkonzentrierte, flüssige Metalloxidprecursor-Mischung aus den Komponenten Tetraethylorthosilicat (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), Triethylborat ($\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) und Natriumethoxid

(NaOC_2H_5) vorbereitet. Diese Mischung wird anschließend zerstäubt und in einer Brenngas(C_2H_2)-Sauerstoffflamme verdampft. Die thermische Energie der Flamme wird genutzt, um die gasförmige Precursormischung umzusetzen. Die Oxidation in der Flamme führt unter Abgabe von H_2O und CO_2 zur Ausbildung von SiO_2 , B_2O_3 und Na_2O . Durch eine Übersättigung des Precursordampfes in der Flamme bilden sich über Keimbildung und -wachstum sowie Clusterbildung und anschließende Koagulation Partikel aus. Das sich ausbildende Aerosol wird mit Hilfe einer Absaugung in Filterschläuche befördert, die eine Abscheidung des Nanopulvers ermöglichen. Über Variation der Precursorzusammensetzung sowie Veränderungen in der Flammstöchiometrie oder dem Gas/Precursor-Verhältnis können die Morphologie, die Größe und folglich die spezifische Oberfläche der Partikel leicht beeinflusst werden. Auf diese Weise können Partikel hoher Reinheit im Größenbereich von 5 bis 200 nm mit spezifischen Oberflächen von bis zu $400 \text{ m}^2/\text{g}$ erzeugt werden. Es entstehen Partikel mit einer engen Größenverteilung von einigen Nanometern, wobei sich Sinterhalse zwischen den Partikeln ausbilden können.

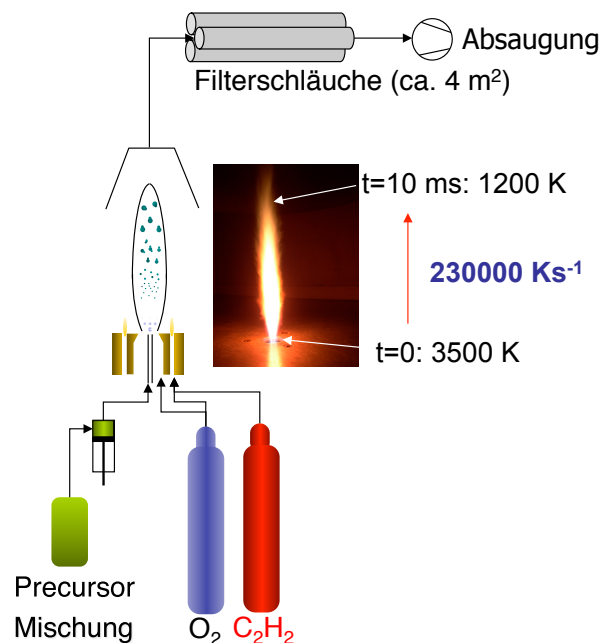


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Flammprühanlage [43]

In [44] und [45] wird erstmals über die Herstellung von BSG-Pulver mittels Ultraschallsprühpyrolyse berichtet. Ähnlich wie bei der Flammprühsynthese wird eine Precursorlösung, hier bestehend aus TEOS, Borsäure (H_3BO_3) und Natriumnitrat (NaNO_3), zur Pulverherstellung benötigt. Die Precursormischung wird mittels Ultraschall zerstäubt. Ein Trägergas transportiert das Aerosol in einen Hochtemperaturreaktor, in dem über Verdampfungs-, Zersetzungs- und Schmelzreaktionen der Flüssigkeitstropfen Glaspulver entsteht. Neben den analogen Vorteilen der Ultraschallsprühpyrolyse im

Vergleich zur Flammpyrolyse, besitzt die Ultraschallsprühpyrolyse den großen Nachteil, dass poröse Pulver aufgrund der gasförmigen Zersetzungsprodukte entstehen können. In [44] konnten bei 900 °C sphärische und dichte mikroskalige BSG-Pulver hergestellt werden.

Ein alternativer, nasschemischer Weg zur Herstellung eines nanoskaligen BSG-Pulvers stellen Sol-Gel-Verfahren dar. Die Erzeugung eines Sols mit der Zusammensetzung eines Natriumborosilicatglases ist bereits seit Dislich (1971) bekannt [46, 47]. Zahlreiche Abwandlungen der vorgeschlagenen Rezeptur wurden seither veröffentlicht [2, 48–52]. Laut Dislich werden Metallalkoholate wie beispielsweise Tetramethylorthosilikat, Aluminiumbutylat, Natriummethylat oder Kaliummethylat in Ethanol gelöst und Borsäure hinzugegeben. Nach Ablauf von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bildet sich eine gelartige Masse aus. Über Trocknung der Gele und Mahlprozesse können feinstteilige, jedoch meist mikroporöse Teilchen hergestellt werden. Eine weitere Problematik besteht bei den Sol-Gel-Verfahren darin, eine exakte Zusammensetzung des Gels entsprechend der Zusammensetzung eines Natriumborosilicatglases zu erzeugen. Häufig wird über einen stark verminderten B_2O_3 -Gehalt des Gels gegenüber der Sol-Ausgangslösung berichtet.

Die Herstellung von Nanopulvern mittels Laserablationsprozess (PVD) wurde bisher hauptsächlich für Keramik- und Metallpulver untersucht [53–55]. Zum ersten Mal wird von der Synthese nanoskaliger Glaspartikel aus mikroskopischen Kalknatronglas-kugeln über Laserablation in [56] berichtet. Eine exakte Untersuchung der Partikel fehlt jedoch. Staupendahl untersuchte die Laserbehandlung von Borosilicatglas, wobei die Strukturierung des Glases und nicht die Herstellung von Nanopartikeln im Vordergrund stand [57]. Im Zuge dessen wurde der Ablationsgrenzwert für BSG bestimmt. Demnach ist zur Laserablation eines plattenförmigen BSG-Targets eine Leistungsdichte von 250 kW/cm² notwendig [57]. Auch in [58] wird die Ablation von BSG beschrieben, wobei auch hier nur der Prozess und nicht das generierte Pulver untersucht wird. Dotierte Kieselglas-Nanopartikel und Nanopartikel aus Neodym-dotiertem Glas werden in [59] und [60] synthetisiert. Zwar ist der Laserablationsprozess bedeutend teurer als beispielsweise die Flammhydrolyse, er bietet aber die Möglichkeit, wohl definierte Partikel auch mit komplizierter Zusammensetzung zu erzeugen [42]. Die Herstellung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers über den Prozess der Laserablation steht daher u.a. im Fokus dieser Arbeit. Der Partikelbildungsmechanismus aus der Dampfphase, das Prinzip der Laserablation, die Abscheidung der Nanopartikel aus der Gasphase und die Eigenschaften laserabladiertes Partikel werden im Folgenden näher betrachtet.

2.3.1 Bildung nanoskaliger Partikel aus der Dampfphase

Die Bildung nanoskaliger Partikel aus der Dampfphase beruht auf dem Erzeugungsprinzip der Partikel aus frei in der Umgebung verteilten Atomen und Molekülen. In einer Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Partikeln werden Nanopartikel nach diesem Prinzip synthetisiert. Zur Erzeugung eines Dampfes werden hochenergetische Quellen, wie beispielsweise Flammreaktoren, Ionen-, Elektronen- oder Laserstrahlung benötigt. [53]

Der Bildungsmechanismus der Partikel aus der Dampfphase beginnt mit einer Übersättigung der Dampfphase beispielsweise durch Abkühlung (siehe Abbildung 2.8). Über Nukleationsprozesse, d.h. durch das Zusammenstoßen von einzelnen Atomen und Molekülen, entstehen Cluster. Diese Cluster führen als Kondensationskeime zu einer weiteren Anlagerung von Elementarteilchen. Die entstandenen, kleinen Tropfen wachsen solange sie noch flüssig sind über Oberflächenkondensation und Koagulation zu größeren, kugelförmigen Tropfen. Durch Temperaturniedrigung erstarren diese Tropfen zu festen Partikeln, die wiederum über Agglomerationsvorgänge wachsen können [61, 62]. Diese Zusammenlagerung von Partikeln im festen Zustand führt zu ketten- oder flockenförmigen unregelmäßigen Agglomeraten.

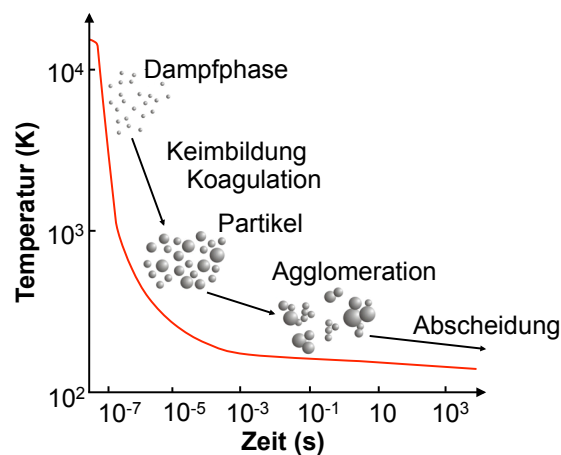


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Partikelbildung aus der Dampfphase nach [61–63]

Die Haftung zwischen den Partikeln kann, je nach Bindungsart und -stärke, unterschiedlich sein. Neben Van-der-Waals-, Coulomb-, Dipol- sowie magnetischen Kräften können kovalente Bindungen in Form von Sinterhälsen für die Haftung verantwortlich sein. Diese bilden sich aus, wenn die Partikel im Moment des Zusammentreffens eine hohe Temperatur besitzen und somit an der Berührungsstelle miteinander zu nichtsphärischen Agglomeraten verschmelzen können. Neben der Ausbildung von Agglomeraten ist eine geringe Produktionsrate ebenfalls nachteilig. Im Gegensatz dazu

sind die geringen Partikelgrößen von wenigen Nanometern und die Möglichkeit der Erzeugung kugelförmiger Partikel hoher Reinheit mittels Partikelbildung aus der Dampfphase für die Weiterverarbeitung von großem Vorteil [53, 54]. Sehr viel ausführlicher beschäftigen sich [64, 65] mit der Partikelkoagulation aus der Gasphase.

2.3.2 Prinzip der Laserablation

Die Laserablation zur Herstellung nanoskaliger Partikel wurde erstmals 1976 von Kato beschrieben [66]. Die Methode hat sich in den Bereichen bewährt, bei denen es weniger auf große Mengen, sondern mehr auf wohldefinierte Eigenschaften der Pulver ankommt [67]. Im Laserablations- oder auch Laserverdampfungsprozess wird Laserstrahlung, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, auf die Oberfläche des zu verdampfenden Materials fokussiert. Die Laserstrahlung wird von dem Material aufgrund der Wechselwirkung der Photonen mit den Elektronen des Targets absorbiert [68] und die Wärme, je nach Wärmeleitfähigkeit, ins Innere des Materials transportiert. Es bildet sich ein Schmelzanteil aus. Die lokale Erhitzung des Materials an der Oberfläche führt zur Überschreitung der Siedetemperatur des Materials und somit zur Bildung einer Dampfphase. In kühleren Bereichen außerhalb der Region des Laserstrahls findet die Rekondensation der Partikel aus der Dampfphase nach Kapitel 2.3.1 statt [53, 67].

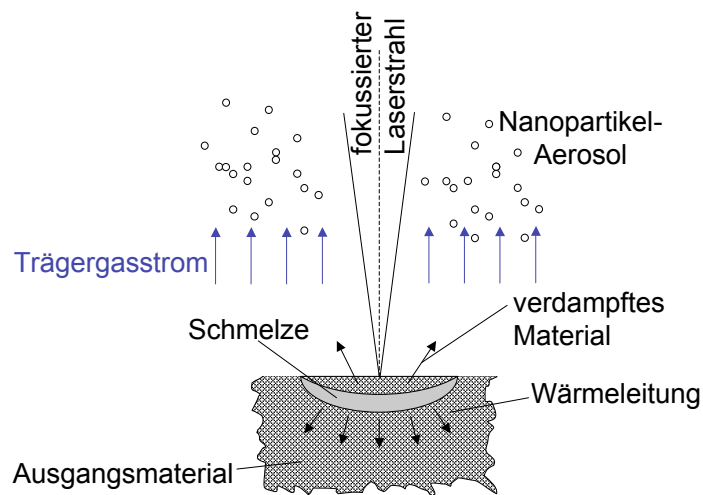


Abbildung 2.9: Prinzip der Laserablation nach [68]

In den meisten Fällen transportiert ein strömendes Trägergas die Partikel aus der Verdampfungszone zur Abscheide- oder Analysevorrichtung [55, 69]. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Ablationsprozesses wird entweder das Target unter dem Laserstrahl oder der Laserstrahl über das Target bewegt. Der Energieeintrag des Lasers in das Material ist abhängig vom Absorptionsvermögen des Materials bei der jeweiligen Wellenlänge des Lasers. Zur Verdampfung von Gläsern eignen sich besonders

CO₂-Laser, deren emittierte Wellenlänge bei 10,6 μm liegt. Laserstrahlung dieser Wellenlänge wird im Glas hauptsächlich durch Anregung der drei Fundamental- und Oberschwingungen der Si-O-Si-Gruppen absorbiert. Diese liegen bei etwa 9 μm , 12 μm und 20 μm [35]. Netzwerk wandler im Borosilicatglas führen durch eine Verbreiterung der Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich zu einer Erhöhung der Absorption auf bis zu 95 % [55]. Allerdings führen maximal 5 % der eingebrachten Energie zur Verdampfung, der restliche Anteil erwärmt das Material [53].

Ausgangsmaterialien der Laserverdampfung können je nach Anlage sowohl Pulver als auch Festkörper sein [55, 67]. Die Strahlungsenergie kann je nach Laser (Nd:YAG-Laser, CO₂-Laser) von einigen Watt bis zu mehreren Kilowatt variieren [53]. Ein wesentlicher Nachteil der Laserablation besteht in der geringen Produktionsrate von einigen Gramm pro Stunde [53]. In [70] wird im Zuge der Ablation mit einem CO₂-Laser (800 W) von Verdampfungsraten von 1,2 g/min für SiO₂, 0,15 g/min für Y₂O₃ und 0,13 g/min für Al₂O₃ berichtet.

Staupendahl beschäftigt sich mit der Laserablation nanoskaliger Keramikpulver mittels CO₂-Laser [55, 67, 71, 72]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde der Einfluss signifikanter Laserparameter auf die Verdampfungsraten bereits untersucht. Demnach wird in [71–73] erläutert, dass die höchste Verdampfungsraten bei exakter Fokussierung der Laserstrahlung auf die Oberfläche erreicht wird. Der maximale Energieeintrag führt dabei zu einer maximalen Verdampfungsraten [72]. Des Weiteren wurde die Verdampfungsraten in Abhängigkeit von der Laserleistung und der Pulslänge bestimmt. In Abbildung 2.10 ist der logarithmische Zusammenhang von Verdampfungsraten und Laserleistung als Trendlinie dargestellt.

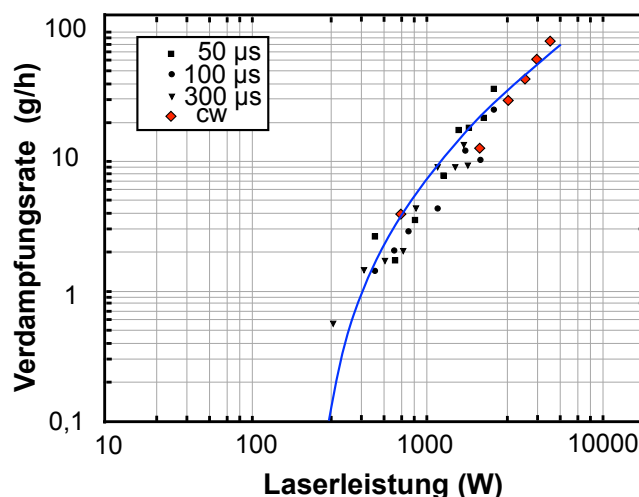


Abbildung 2.10: Verdampfungsraten als Funktion der Laserleistung [71]

Im Fall der gepulsten Laserstrahlung unterschiedlicher Pulslänge (50, 100, 300 μs) ist das Verhältnis von Impulslänge zu Impulspause 1:1. Einen eindeutigen Einfluss

der Pulslänge auf die Verdampfungsrate ist nicht erkennbar. Durch Variation der Impulsform und des Verhältnisses von Impulslänge zu Impulspause lässt sich die Verdampfungsrate beeinflussen. Auf diese Weise werden die Auswirkungen von erzeugtem Plasma und Wärmeleitung auf die Verdampfung modifiziert. Die Verdampfungsrate bei kontinuierlicher Laserstrahlung (cw: continuous wave) zeigt ebenfalls einen nichtlinearen Zusammenhang auf [71]. Diese beobachtete, nicht lineare Abhängigkeit, hängt neben dem Einfluss von Wärmeleitung und laserinduziertem Plasma im Wesentlichen von der gaußförmigen Intensitätsverteilung $I(r)$ des Laserstrahls ab [55]. Die Auswirkung unterschiedlicher Intensitätsprofile eines Lasers auf die Verdampfung ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

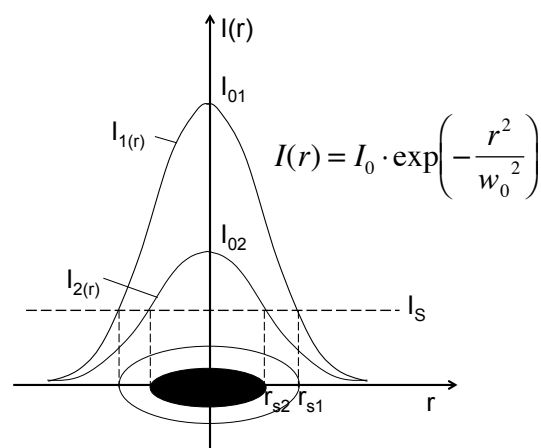


Abbildung 2.11: Einfluss des gaußförmigen Intensitätsprofils auf die Verdampfung [55]

Staupendahl leitet den Zusammenhang zwischen Verdampfungsrate dm/dt und eingestrahelter Laserleistung P unter der Annahme einer charakteristischen Schwellintensität I_s für den Verdampfungsprozess und einem gaußförmigen Intensitätsprofil $I(r)$ her [55]. Die Verdampfungsrate dm/dt kann berechnet werden über

$$\frac{dm}{dt} = 2 \cdot \pi \cdot V \int_0^{r_s} (I(r) - I_s) r dr \quad (2.5)$$

wobei r_s der Radius des Intensitätsprofils bei I_s und V eine Konstante ist, die durch die Materialeigenschaften und die experimentellen Bedingungen bestimmt wird. Die durch I_s festgelegte Abtragsfläche wird von den zentralen Bereichen der Intensitätsverteilung bestimmt. Die Außenbereiche der Gaußverteilung tragen nicht zur Materialverdampfung bei. Je weniger der Wert für I_0 über I_s liegt, umso größer ist die Verlustleistung im Außenbereich der Gaußverteilung. Die Verlustleistung kann somit durch eine Intensitätserhöhung minimiert werden. Diese Intensitätserhöhung wird begrenzt durch die

Bildung laserinduzierter Plasmen über der Oberfläche des Ausgangsmaterials. Das Prinzip der Plasmaentstehung beruht auf der teilweisen Ionisation des abströmenden Materialdampfes. Freie Elektronen sind in der Lage die einfallende Laserstrahlung über den Prozess der inversen Bremsstrahlung zu absorbieren. Durch Stoßionisation können weitere freie Elektronen gebildet werden. Ein Plasma entsteht, wenn die Ionisationsrate die Rekombinationsrate übersteigt. Solange sich dieses Plasma an der Oberfläche des Ausgangsmaterials befindet, kann die Laserenergie komplett in das Material eingekoppelt werden. Bei einer zu hohen Laserintensität verbraucht das Plasma einen Teil der Energie. Die Energie wird in Bewegungsenergie umgewandelt, wodurch eine Ausdehnung des Plasmas und letztlich ein Ablösen des Plasmas von der Materialoberfläche stattfindet. Dieses Ablösen führt zu einer Verringerung des Energieeintrags in das Material und somit zu einer geringeren Abscheiderate. Zur Einstellung einer optimalen Verdampfungsrate muss daher eine Laserintensität gewählt werden, bei der gerade noch kein Ablösen des Plasmas zu erkennen ist [55].

2.3.3 Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase

Im Folgenden werden zur Abscheidung von laserabladierten Nanopartikeln aus der Gasphase drei unterschiedliche Möglichkeiten thematisiert.

Nassabscheidung

Zur Abscheidung eines Pulvers aus einem Aerosol direkt in eine Flüssigkeit wurde in [54] das in der Industrie häufig eingesetzte Prinzip des Venturiwäschers für die Gasreinigung angewendet. Mittels eines Venturiwäschers können Partikel aus einem Aerosol in eine Suspension abgeschieden werden und Abscheidegrade von über 80 % erreicht werden. Dazu wird der Aerosolstrom beschleunigt und bei maximaler Geschwindigkeit mit einer Waschflüssigkeit besprüht. Die Partikel werden an die flüssigen Tropfen gebunden und mit ihnen abtransportiert. Die Separation von flüssiger Phase und Gasphase führt zur Abscheidung der Partikel. Grundlagen der Nassabscheidung und ausführliche Erläuterungen zu Aufbau und Funktionsweise eines Venturiwäschers sind in [54] zu finden. Die Nassabscheidung bietet den Vorteil, dass eine nachträgliche Redispersierung bei der Weiterverarbeitung des Pulvers entfällt [67].

Elektrostatische Abscheidung

Grundlage der elektrostatischen Abscheidung ist die Aufladung von Pulverteilchen im elektrischen Feld über den Mechanismus der Stoßionisation. Das elektrische Feld übt somit auf die ionisierten Partikel eine Kraft aus, wodurch die Teilchen auf einer Niederschlagselektrode beliebiger Geometrie abgeschieden werden. In [74] wird die

elektrostatische Abscheidung von Nanopulvern beschrieben, die mittels CO_2 -Laser ab-ladiert wurden. Bei den Pulvern handelt es sich um Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), sowie Mischungen aus Al_2O_3 und YSZ. Die Abscheideeffizienz der verwendeten Anlage liegt unter 10 % und die Abscheideraten im Bereich von bis zu 130 g/h. Des Weiteren wird in [70] berichtet, dass die elektrostatische Abscheidung eines Partikel-Aerosols über ein anliegendes elektrisches Feld zwischen zwei planaren Elektroden realisiert wurde, aber auch koaxiale Abscheidekessel können durch Anlegen einer Hochspannung zum Einsatz kommen.

Filternde Abscheidung

Im Rahmen der Herstellung keramischer Nanopulver mittels Laserverdampfung wurde unter Staupendahl [55, 67, 71] die in Abbildung 2.12 dargestellte filternde Abscheidungsanlage aufgebaut.

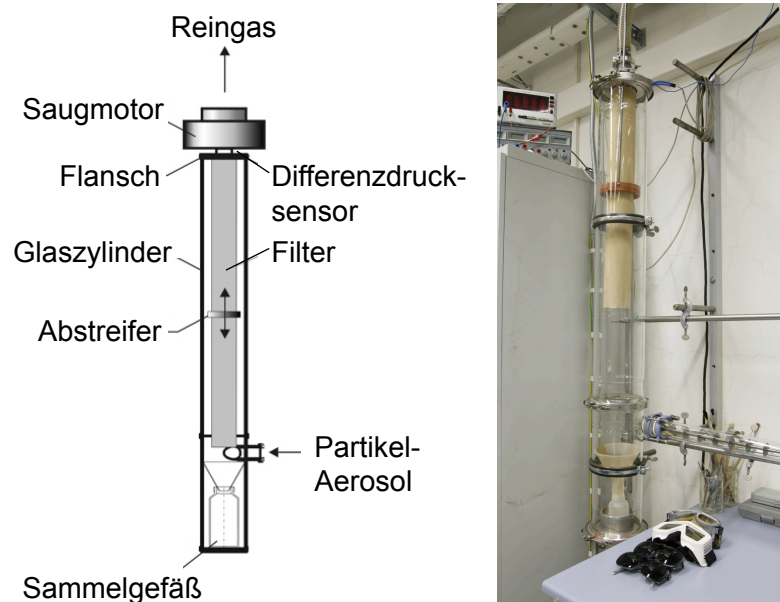


Abbildung 2.12: Schematischer bzw. realer Aufbau der Filterkammer nach [55, 75]

Die Abscheidung des Nanopulvers erfolgt in dieser Laboranlage über einen Schlauchfilter (Metalbag- oder Papierfilter). Es kann eine Abscheiderate von 10 g/h erreicht werden. In einer Pilotanlage, die nach dem selben Prinzip aufgebaut wurde, konnte mittels teflonbeschichtetem GoreTex[®]-Filter eine Abscheiderate von 100 g/h erreicht werden [67]. Diese Filtermaterialien werden wie in einer Filterkerze auf einem grobmaschigen Stützkörper aufgebracht. Während des Abscheidvorgangs steigt die Belegung des Filters mit Nanopartikeln an. Ein konstanter Gasdurchsatz wird mit Hilfe eines kontinuierlich nachregelbaren Saugmotors realisiert. Die Filterreinigung erfolgt in dieser Anlage mit einer mechanischen Abstreifvorrichtung. Das Pulver fällt nach dem Abstreifen

durch einen Trichter in ein Sammelgefäß. Nach der Reinigung kann die Partikelabscheidung fortgesetzt werden. Zusätzlich können Prallbleche zur Pulverabscheidung im Aerosolstrom angebracht werden, um die Standzeit des Filters zu verlängern. In [76] wird ebenfalls von einer filternden Abscheidung mittels metallischem Filter berichtet. Im Gegensatz dazu kam in [77] ein Aluminiumoxid-Membranfilter (Anodisc 47, Fa. Whatman) mit einem Porendurchmesser von 20 nm zum Einsatz. Ferner wird in [78] der Gebrauch eines Mikrofaserfilters zur Abscheidung von Nanopulver erwähnt.

Eine filternde Abscheidung setzt eine Dimensionierung des Gebläses bzw. des Saugmotors zur Erzeugung des benötigten Volumenstroms durch den Filter voraus. Eine Vorausberechnung der Druckverluste in der Anlage, am Filter und am Gebläse ist notwendig. Zur Auslegung eines Gebläses sind stömungstechnische Grundlagen nach [79] erforderlich. Eine Strömung wird durch die Angabe ihrer Geschwindigkeits-, Druck- und Höhenenergie charakterisiert. Die Zustandsgrößen einer idealen Strömung werden über die Bernoullische Gleichung miteinander verbunden:

$$\frac{\rho}{2} \cdot c^2 + p_s + \rho \cdot g \cdot h = \textit{konstant} \quad (2.6)$$

Dabei sind ρ die Dichte, c die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, p_s der statische Druck, g die Erdbeschleunigung und h die geodätische Höhe. Bei Vernachlässigung des Höhenglieds bei Luftströmungen kann die Formel zu

$$p_t = p_d + p_s = \textit{konstant} \quad (2.7)$$

vereinfacht werden. Der Gesamtdruck p_t einer Strömung ergibt sich aus der Summe des dynamischen Drucks p_d und des statischen Drucks p_s . Gegenüber der idealen Strömung treten in einer realen Strömung Druckverluste auf. Diese Druckverluste müssen von einem Gebläse in einer Anlage ebenfalls überwunden werden. Man unterscheidet zwischen Reibungswiderstand und Formwiderstand. Der durch die Reibung der strömenden Luft verursachte Druckverlust Δp_{VR} wird für Kreisrohre über

$$\Delta p_{VR} = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot p_d \quad (2.8)$$

berechnet. Darin entspricht λ dem Reibungsbeiwert, l der Rohrlänge und d dem Rohrdurchmesser. Der Reibungsbeiwert ist aus Diagrammen zu entnehmen (z.B. Moody-Diagramm). Er ist abhängig von der Rauheit der Kanalwand und der Reynoldszahl der

Strömung. Die Reynoldszahl Re wird über den Rohrdurchmesser d , die kinematische Zähigkeit des Fluids γ und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit c als

$$Re = \frac{c \cdot d}{\gamma} \quad (2.9)$$

ausgedrückt. Der Druckverlust der Strömung durch den Formwiderstand kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Beispielsweise kann dieser Druckverlust durch Umlenkungen, Verzweigungen, Querschnittsänderungen im Gasstrom, aber auch durch Bauelemente wie Luftherhitzer, Kühler und Filter in der Anlage verursacht werden. Die Berechnung erfolgt nach

$$\Delta p_{vF} = \zeta \cdot p_d \quad (2.10)$$

worin ζ ein Widerstandsbeiwert ist, der für verschiedenste Bauelemente von den Herstellern experimentell bestimmt werden muss. Die Summe sämtlicher Druckverluste ($\Delta p_{vR} + \Delta p_{vF}$) einer Anlage ergibt die Totaldruckdifferenz Δp_{tx} bei einem bestimmten Volumenstrom v_x . Mit Hilfe dieses Auslegungspunktes (Δp_{tx} , v_x) ist das Erstellen einer Anlagenkennlinie (siehe Abbildung 2.13) möglich, da die Verluste proportional zum Quadrat des Volumenstroms sind. Über $\Delta p_t = kv^2$ mit k als Proportionalitätskonstante ist die Berechnung der Kennlinie durchführbar.

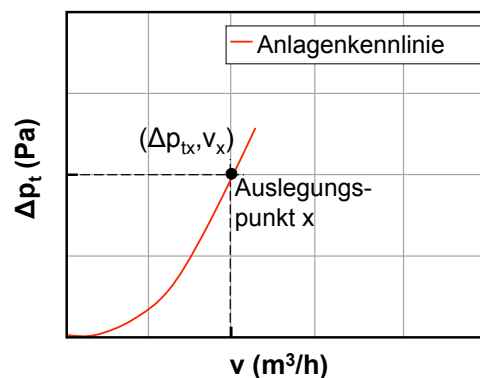


Abbildung 2.13: Anlagenkennlinie nach [79]

Zur Auslegung des Gebläses muss neben der Aufstellung der Anlagenkennlinie die Ventilator Kennlinie des jeweiligen Gebläses betrachtet werden. Diese vom Anbieter angegebenen Kennlinien spiegeln die Charakteristik eines jeden Gebläses wider. Die Bestimmung erfolgt nach DIN 24163 [80–82], indem verschiedene Betriebspunkte durch Reduzierung des Volumenstroms simuliert werden und die jeweiligen Wertepaare (Δp_t , v) in ein Diagramm aufgetragen werden. In Abbildung 2.14 ist exemplarisch ein solches Diagramm dargestellt.

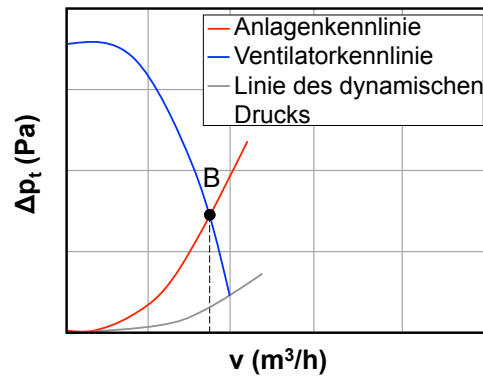


Abbildung 2.14: Ventilator-, Anlagenkennlinie und Linie des dynamischen Drucks nach [79]

Der Schnittpunkt zwischen Anlagen- und Ventilator-kennlinie ergibt den Betriebspunkt B des Ventilators in der Anlage. Das maximale Schluckvermögen eines Ventilators, d.h. die Luftmenge, die ein Ventilator gegen einen Anlagenwiderstand von "Null" fördern würde, entspricht dem Schnittpunkt von Ventilator-kennlinie und der Linie des dynamischen Drucks. In der Anlagenkennlinie wird der Druckverlust am Filter berücksichtigt. Diese Druckdifferenz, die sich an einem Filter einstellt, ist abhängig von dem Volumenstrom, dem Filtermedium, dem Filterkuchen und der Bauart des Filters und wird demnach von den Herstellerfirmen des Filters bestimmt und angegeben. Im Allgemeinen wird die Anfangsdruckdifferenz in Abhängigkeit vom Volumenstrom angegeben. Mit der Kenntnis des Differenzdrucks eines Filters bei einem bestimmten Volumenstrom lässt sich die exakte Anlagenkennlinie mit Filter berechnen (vgl. Abbildung 2.15). Der tatsächliche Betriebspunkt B eines Ventilators und somit der vorliegende Volumenstrom kann dann aus dem Schnittpunkt von Ventilator- und Anlagenkennlinie mit Filter bestimmt werden. Eine Beurteilung, ob dieser Volumenstrom beispielsweise für einen Aerosoltransport ausreicht, kann stattfinden und gegebenenfalls ein anderes Gebläse mit anderer Kennlinie oder ein anderes Filtermaterial ausgewählt werden.

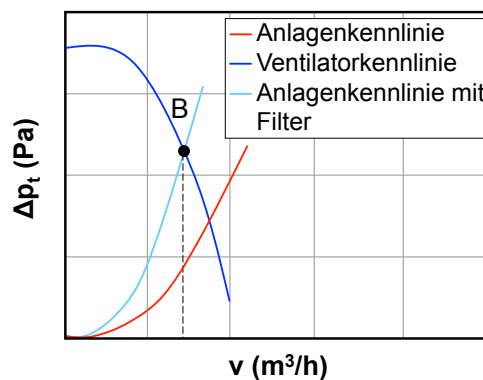


Abbildung 2.15: Verschiebung der Anlagenkennlinie durch den Filtereinbau

2.3.4 Eigenschaften laserabladiertes Pulver

Laserabladiertes Nanopulver besitzen aufgrund ihres Entstehungsprozesses wohl definierte Eigenschaften. In der Literatur werden Eigenschaften wie Partikelgröße und -größenverteilung sowie Morphologie, Agglomeration und chemische Zusammensetzung thematisiert. Mittels Laserablation können Partikel hoher Reinheit synthetisiert werden, d.h. die Reinheit der Partikel entspricht stets der Reinheit des Ausgangsmaterials [53, 83]. Die Partikelgröße hängt laut Staupendahl in [71] von drei Parametern ab: dem Typ des Trägergases, der Strömungsgeschwindigkeit und der Pulslänge der Laserstrahlung. Mit wachsender Wärmeleitfähigkeit des Trägergases verschiebt sich der mittlere Teilchendurchmesser zu kleineren Werten und auch die Halbwertsbreite der Verteilung wird schmaler [84]. Helium eignet sich wegen seiner hohen Leitfähigkeit zur Erzeugung feiner Partikel am besten [55]. Kürzere Wechselwirkungszeiten zwischen der einfallenden Laserstrahlung und den wachsenden Partikeln durch kürzere Pulslängen und höhere Geschwindigkeit des Trägergases führen zu kleineren Partikeln. Die Keimwachstumsrate wird in beiden Fällen verringert [70, 72].

In [73] wird außerdem nachgewiesen, dass eine Erhöhung der Laserleistung keinen offensichtlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche und somit die Größe der Partikel besitzt. Eine Verringerung der Fokusfläche führt jedoch zu einer signifikanten Erhöhung der spezifischen Partikeloberfläche. Dieser Zusammenhang wird in [72] wie folgt interpretiert. Mit zunehmender Laserleistung steigt der Anteil der Dampfphase über der Materialoberfläche an. In diesem Fall nimmt der Dampfdruck simultan zur Temperatur der Dampfphase zu. Da die Übersättigung einer Dampfphase proportional zum Dampfdruck ist, aber mit der Temperaturzunahme abnimmt, ändert sich der Grad an Übersättigung nicht wesentlich. Die Nukleations- und Wachstumsbedingungen bleiben somit trotz Variation der Laserleistung vergleichbar. Eine Veränderung der Fokusfläche bei konstanter Laserleistung, ändert das Volumen der Wechselwirkungszone und folglich den Übersättigungsgrad und den Temperaturgradienten in der Dampfphase. Eine Abnahme der Fläche bedeutet einen Anstieg an Übersättigung und somit der Keimbildungsrate, sowie eine Abnahme der Keimwachstumszeit aufgrund des geringeren Wechselwirkungsbereichs. Das bedeutet, dass mehr Partikel und kleinere Partikel entstehen können [72].

Im Gegensatz zu [73] wird in [78] die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Laserleistung beschrieben. Es wird von einer Zunahme der Partikelgröße mit steigender Laserleistung berichtet. Begründet wird diese Abhängigkeit dadurch, dass eine höhere Laserleistung eine höhere Reaktionstemperatur verursacht, wodurch die Wachstumsrate und somit die Partikelgröße zunehmen kann [78]. Diese Resultate von einem zunehmendem Partikeldurchmesser mit steigender Laserleistungsdichte werden in [85]

bestätigt. Die in [86] vorgestellten Vorversuche zur Laserablation zeigten allerdings, dass die Partikelgröße des laserabladierten nanoskaligen Borosilicatglaspulvers unabhängig von der Laserleistung ist.

Durch eine Variation des Druckes während der Laserverdampfung kann die Partikelgröße ebenfalls beeinflusst werden. Niedrige Drücke führen zu kleinen Partikeln [66, 78]. Die Partikelgrößen, die bei der Laserverdampfung üblicherweise entstehen, liegen zwischen 1 und 50 nm [53, 67]. Zudem kann mittels Laserverdampfung eine enge Größenverteilung der Partikel erzeugt werden [67]. In [68] wird berichtet, dass die Durchmesser d der Partikel, die über Dampf-Kondensationsmethoden synthetisiert werden, immer einer logarithmischen Normalverteilung

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp\left(-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2 \ln^2 \sigma}\right) \quad (2.11)$$

entsprechen. Darin stellen σ die geometrische Standardabweichung und \bar{d} den mittleren Partikeldurchmesser dar. Eine Gauß-Funktion kann die Größenverteilung ebenfalls beschreiben, lediglich im Bereich kleiner Prozentanteile weicht die Näherung von den tatsächlichen Werten geringfügig ab [87]. Eine enge Partikelgrößenverteilung von einigen Nanometern wird durch ein kontinuierlich strömendes Trägergas erreicht, das die entstandenen Partikel aus der Verdampfungszone transportiert [55].

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen der synthetisierten Nanopulver zeigen, wie in Abbildung 2.16 ersichtlich, den sphärischen Charakter der Partikel, welcher aufgrund des Partikelbildungsmechanismus zu erwarten ist [54, 72, 87–89].

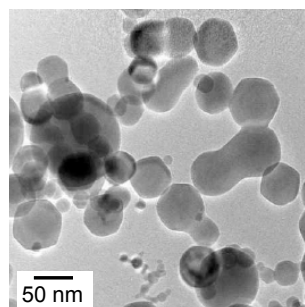


Abbildung 2.16: TEM-Aufnahme eines laserabladierten ZrO_2 -Pulvers [54]

Bei der Rekondensation aus der flüssigen Phase bilden sich kugelförmige Tröpfchen, die zu sphärischen Partikeln erstarren [55]. Materialien wie beispielsweise ZnO , die bei Lasereinstrahlung sofort sublimieren, erstarren aus der Dampfphase direkt zu Kristallen. In diesen Ausnahmefällen wurden auch nichtsphärische Partikel synthetisiert [55]. Wie TEM-Aufnahmen zeigen, lagern sich laserabladierte Partikel häufig zu kettenförmigen Agglomeraten zusammen [66]. Eine Möglichkeit, diese Agglomeration zu

verhindern, wurde in [67] realisiert, indem ein Zusatzgasstrom von 110 m/s unmittelbar in den Bereich eingeblasen wurde, in dem sich Partikel ausbilden. Das Agglomeratwachstum von ZrO_2 bzw. SiO_2 konnte auf diese Weise signifikant reduziert werden [67].

Von Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung von Ausgangsmaterial und synthetisiertem Nanopulver wurden in [72] anhand von stabilisiertem ZrO_2 berichtet. Sowohl Erdalkalioxide als auch Y_2O_3 wurden als stabilisierende Verbindungen zum ZrO_2 gegeben. Es wurde festgestellt, dass der Anteil an Erdalkalioxiden im Nanopulver im Vergleich zum Ausgangsmaterial ansteigt und der Anteil im Restmaterial nach der Verdampfung reduziert ist. Dagegen ist der Anteil an Y_2O_3 im Nanopulver geringer als im Ausgangsmaterial. Diese Unterschiede korrelieren mit den Siedetemperaturen der unterschiedlichen Materialien. Daher wird vermutet, dass die Prozesszeit für manche Komponenten ausreicht, um deren thermodynamisches Gleichgewicht während der Verdampfung zu erreichen [72]. Auch in [70] wird eine Anreicherung der Verbindungen mit geringerem Schmelzpunkt im Nanopulver erwähnt. Solche Variationen in der chemischen Zusammensetzung können durch gepulste Laserstrahlung verhindert werden, indem die Prozesszeiten verringert werden [72]. Bei der Synthese von Keramiknanopartikeln konnte festgestellt werden, dass sowohl die Variation der Laserleistung als auch die der Atmosphäre zu einer Änderung der Zusammensetzung der Partikel führt [85].

2.4 Formgebung nanoskaliger Glaspartikel

In Analogie zur keramischen Formgebung existieren bei der Formgebung nanoskaliger Glaspartikel auf pulvertechnologischem Wege verschiedene Möglichkeiten. Neben dem Trockenpressen steht die Formgebung mittels elektrophoretischer Abscheidung in dieser Arbeit im Fokus der Betrachtungen. Zur Abscheidung eines optimalen Grünkörpers ist eine stabile Suspension die Voraussetzung. Daher liegt das Augenmerk zu Beginn dieses Kapitels auf der Stabilisierung einer kolloidalen Suspension.

2.4.1 Stabilisierung kolloidaler Suspensionen

Eine stabile Suspension liegt vor, wenn zwischen Partikeln in einer Suspension der repulsive Anteil des Wechselwirkungspotenzials statt des attraktiven Van-der-Waals Anteils überwiegt. Dieser repulsive Anteil kann über eine sterische, elektrosterische oder elektrostatische Stabilisierung erzeugt werden. Im Zuge der sterischen Stabilisierung verhindern langkettige, organische Moleküle auf der Oberfläche der Partikel deren Agglomeration [90]. Wechselwirken diese Polymerketten zusätzlich über Ladun-

gen miteinander, spricht man von elektrosterischer Stabilisierung [91]. Die im Zuge der sterischen bzw. elektrosterischen Stabilisierung in den Formkörper eingebrachten Polymere können zur Verunreinigung des Sinterglases und demnach zur Kristallisation während der Sinterung führen. Da in dieser Arbeit ausschließlich mit Glaspulver gearbeitet wird, liegt der Fokus auf der elektrostatischen Stabilisierung. Grundlage der elektrostatischen Stabilisierung ist die Ausbildung von Oberflächenladungen auf Teilchen in einem Dispergiermittel. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Betrachtung wässriger Suspensionen. Bei Kontakt mit Wasser bilden sich auf einer Partikeloberfläche zunächst Hydroxid-Gruppen aus, die dann je nach pH-Wert der Suspension protoniert oder deprotoniert werden. Die sich auf diese Weise ausbildende Oberflächenladung ist in Stärke und Vorzeichen stark abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikeloberfläche und vom pH-Wert der Suspension [92]. Durch die Anlagerung von Gegenionen an die geladene Partikeloberfläche bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus [93]. Das Stern-Modell [94] beschreibt die elektrische Doppelschicht als zweischichtig, bestehend aus einer starr adsorbierten Schicht aus Gegenionen direkt an der Partikeloberfläche nach Helmholtz [95] und einer daran anschließenden diffusen Schicht nach Guy und Chapman [96]. In Abbildung 2.17 ist der Potenzialverlauf von einer negativ geladenen Partikeloberfläche ausgehend in die umgebende Gleichgewichtskonzentration der Suspension in Abhängigkeit des Abstandes von der Partikeloberfläche gezeigt.

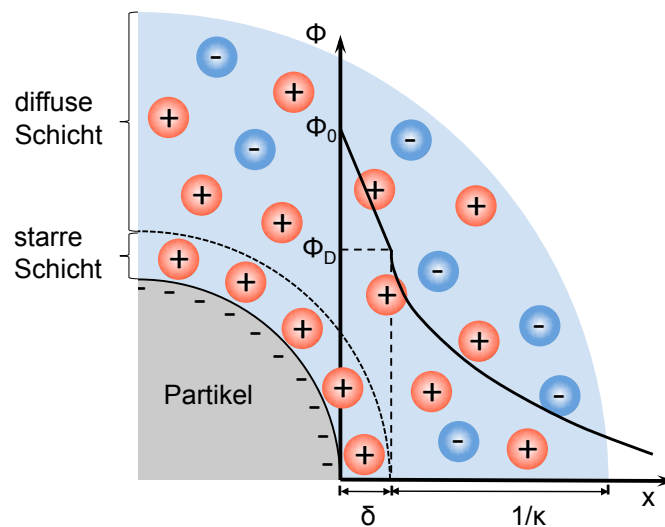


Abbildung 2.17: Potenzialverlauf von der negativ geladenen Oberfläche eines Partikels in die umgebende Elektrolytlösung nach dem Stern-Modell nach [91]

Die Dicke der starren Schicht beträgt ca. 0,5 nm [97]. Die Potenzialabnahme vom Oberflächenpotenzial ϕ_0 bis zum Sternpotenzial ϕ_D erfolgt linear. Die Konzentration an Gegenionen nimmt von der starren Schicht ausgehend über die diffuse Schicht

exponentiell ab bis hin zur Gleichgewichtskonzentration der Suspension. Umgekehrt verhält sich die Anzahl an Anionen. Daraus ergibt sich in der diffusen Schicht eine exponentiell abnehmende Potenzialverteilung. Bei der Bewegung der Partikel in einer Flüssigkeit durch Anlegen eines äußeren Feldes bewegt sich die starre Schicht an Gegenionen mit den Partikeln. Die diffuse Schicht hingegen wird abgestreift und aus der Flüssigkeit sofort wieder aufgebaut. Als Zetapotenzial bezeichnet man die Differenz zwischen dem Potenzial an der Scherebene und dem Potenzial der Elektrolytlösung im Gleichgewicht [91]. Die Scherebene ist nicht identisch mit der Grenze zwischen dem stationären und diffusen Teil der Doppelschicht. Allerdings werden Stern- und Zetapotenzial häufig gleichgesetzt, obwohl das Sternpotenzial immer etwas höher ist. Die DLVO-Theorie (Derjaguin & Landau [98], Verwey & Overbeek [99]) postuliert, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen Partikeln in einer Suspension durch Überlagerung der anziehenden Van-der-Waals Wechselwirkung E_A und der abstoßenden Doppelschicht-Wechselwirkung E_R entsteht. Die Durchdringung zweier Doppelschichten erhöht die Konzentration an Gegenionen zwischen den Partikeln und deren Konzentration steigt über den Gleichgewichtswert der Suspension. Um diese Konzentrationserhöhung auszugleichen strömt Wasser in den Zwischenraum der Partikel [92]. Diese osmotische Abstoßung ist umso höher, je größer die Doppelschichtdicke ist. Die Doppelschichtdicke $1/\kappa$ ist unabhängig von der Oberflächenladung bzw. vom Oberflächenpotenzial und ist lediglich abhängig von der Elektrolytkonzentration. Für monovalente 1:1 Elektrolyte gilt für die Doppelschichtdicke $1/\kappa$:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{c_0}} \quad (2.12)$$

wobei c_0 die molare Konzentration des Elektrolyten darstellt [100]. Ein wichtiger Faktor zur Herstellung einer stabilen Suspension ist daher die Ionenstärke. Die Zugabe an Säure, Basen oder Salzen zur Einstellung des pH-Wertes sollte möglichst gering sein. Eine zu hohe Konzentration an Ionen führt zu einer Verringerung der Dicke der Doppelschicht, zu einer geringen abstoßenden Potenzialbarriere und letztlich zu einer instabilen Suspension. Die Gesamt-Wechselwirkungsenergie E_t besitzt dann, wie in Abbildung 2.18 rechts dargestellt, einen anziehenden Charakter.

Das Abstoßungspotenzial zwischen kolloidalen Partikeln und damit die Stabilität einer Suspension ist außerdem stark abhängig von dem pH-Wert der Suspension. Eine Stabilisierung der Partikel in Wasser wird durch die Wahl eines pH-Wertes erreicht, der eine möglichst hohe Oberflächenladung und somit ein hohes Zetapotenzial ermöglicht. Laut [101] sollte ein Betrag des Zetapotenzials von 40 mV zu einer stabilen Suspension führen, wobei in [102] diese 40 mV als untere Grenze und ein Zetapotenzial zwischen 50 und 70 mV als ideal angesehen wird.

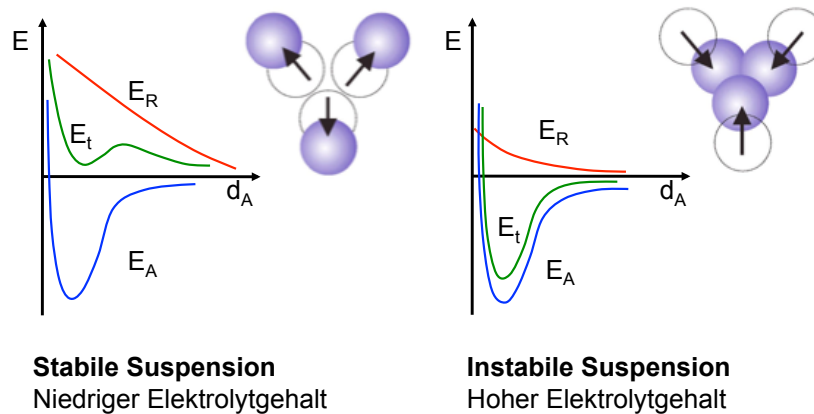


Abbildung 2.18: Energieabstandsfunktion von stabiler und instabiler Suspension [103]

2.4.2 Elektrophoretische Abscheidung

Die elektrophoretische Abscheidung (**ElectroPhoretic Deposition**, EPD) als Formgebungsverfahren bietet im Gegensatz zu Trockenpressverfahren die Möglichkeit homogene Grünkörper mit hohen Gründichten zu erzeugen [91, 104]. Besitzt ein kolloidales Teilchen in einer wässrigen Suspension, wie zuvor in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, eine Oberflächenladung, kann es durch Anlegen eines elektrischen Feldes in Richtung der entgegengesetzten Elektrode bewegt und auf dieser abgeschieden werden. Nach Hamaker [105] bewegen sich die Partikel mit der Geschwindigkeit v :

$$v \approx \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (2.13)$$

wobei ϵ_0 die Permittivität im Vakuum, ϵ_r die Permittivität des Dispergiermediums, ζ das Zetapotenzial, η die Viskosität der Suspension und E das angelegte elektrische Feld sind. Da diese Geschwindigkeit der Partikel unabhängig von deren Durchmesser ist, besitzt die EPD als Formgebungsverfahren von Nanopulvern mit einer breiten Partikelgrößenverteilung große Bedeutung. Im Zuge der Abscheidung findet eine Einlagerung der feineren Partikel in die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln statt. Auf diese Weise bietet die EPD auch die Möglichkeit mit bi- oder trimodalen Pulvermischungen Grünkörper mit optimaler Gründichte, Porengröße und Porengrößenverteilung herzustellen [102]. Da die Zellspannung im Zuge der elektrophoretischen Abscheidung aus wässrigen Systemen meist oberhalb der Zersetzungsspannung des Wassers liegt, findet an den Elektroden eine Gasentwicklung statt [106]. Im Membranverfahren [31] (siehe Abbildung 2.19) koagulieren die Teilchen statt an der Elektrode an einer ionenpermeablen Membran, die die Zelle in eine Suspensions- und eine Ausgleichskammer teilt, zu einem festen Grünkörper. Auf diese Weise werden der Ort der Abscheidung

und der Ort der Blasenbildung räumlich voneinander getrennt und die blasenfreie Qualität des Grünkörpers garantiert.

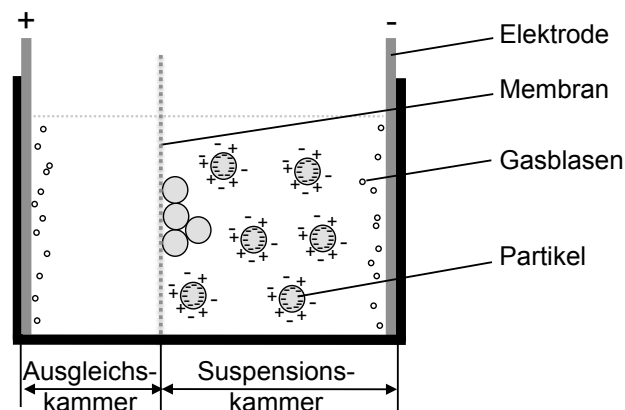


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Membranverfahrens

Parallel zur Elektrophorese können während der elektrophoretischen Abscheidung weitere elektrokinetische Phänomene auftreten und das Ergebnis beeinflussen. Neben Strömungs- und Sedimentationspotenzial ist vor allem die Elektroosmose im Abscheidungsprozess, d.h. die Relativbewegung zwischen den miteinander verbundenen kolloidalen Teilchen im Grünkörper und der Flüssigkeit durch das elektrische Feld [31], von Bedeutung. Laut [91] beeinflussen die elektroosmotischen Strömungen durch die poröse Membran entscheidend den Transport und die Koagulation der Partikel.

Das Leitfähigkeitsverhältnis von Suspension und Ausgleichslösung ist für die Abscheidung von großer Bedeutung. In [91] wurde gezeigt, dass die effektive Feldstärke in der Suspension und somit die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel umso höher ist, je größer der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit σ von Suspension und Ausgleichslösung ist. Als Faustformel für die untere Grenze einer Abscheidung gilt:

$$\frac{\sigma_{\text{Ausgleichslösung}}}{\sigma_{\text{Suspension}}} > 10 \quad (2.14)$$

Mit zunehmender Abscheidedauer findet ein Ausgleich der Leitfähigkeiten aufgrund der osmotischen Strömungen statt. Die Abscheiderate nimmt demnach aufgrund der Verringerung der effektiven Feldstärke und der Abnahme der Partikelkonzentration mit zunehmender Abscheidezeit ab.

2.4.3 Dip-Coating

Das Dip-Coating-Verfahren ist ein apparativ einfaches Verfahren, in dem durch das Eintauchen von Substraten in Suspensionen aus Mikro- oder Nanopulvern eine Grünschicht erzeugt werden kann, die in einem anschließenden Trocken- und Sinterschritt

verdichtet wird. Die Tauchbeschichtung bietet im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren die Möglichkeit, Substrate beliebiger Form und Größe an Luftatmosphäre und Raumtemperatur zu beschichten. Wie in Abbildung 2.20 dargestellt, lässt sich das Prinzip der Beschichtung in fünf Teilschritte gliedern.

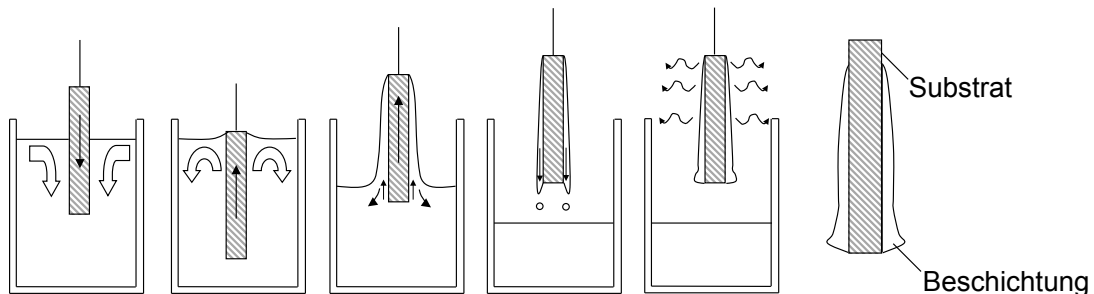


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung nach [107, 108]

Die zu beschichtenden Substrate werden nach dem Eintauchen in eine Suspension und einem kurzzeitigen Verweilen mit einer definierten Geschwindigkeit herausgezogen. Durch die Wartezeit im Gefäß werden die beim Eintauchen erzeugten Turbulenzen, die die spätere Schichtqualität beeinflussen, reduziert. Teilweise läuft während des Herausziehens und der Trocknung des benetzten Substrates Suspension von der Probenoberfläche in die Küvette zurück. Nach der vollständigen Verdampfung des Dispersionsmittels bleibt eine getrocknete Grünschicht auf dem Substrat zurück [108]. Die entstandene Schichtdicke h lässt sich in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität η und der Ziehgeschwindigkeit v nach Landau und Levich beschreiben als

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \gamma_{LV}^{1/6}} \quad (2.15)$$

wobei ρ die Dichte, g die Erdbeschleunigung und γ_{LV} die Oberflächenspannung der Suspension sind. Diese Beziehung gilt nur für einen idealisierten kontinuierlichen Prozess, in dem ein unendlich langes Substrat mit konstanter Geschwindigkeit aus der Suspension herausgezogen wird und sich eine konstante Schichtdicke einstellt [108, 109]. Im Falle des diskontinuierlichen Prozesses wird die Beziehung

$$h = c_1 \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{\rho \cdot g}} \quad (2.16)$$

formuliert [108]. Hierin ist c_1 eine Proportionalitätskonstante. Durch die ständig einwirkende Gravitation und die Nicht-Newtonschen Eigenschaften der Suspensionen entsteht, statt einer homogen dicken Schicht der in Abbildung 2.20 dargestellte typische Dickengradient.

2.5 Sinterung nanoskaliger Glaspulver

2.5.1 Allgemeine Grundlagen

Pulvertechnologisch hergestellte Formkörper aus Glaspulvern können über einen Sinterprozess zu einem transparenten Glas verdichtet werden. Als treibende Kraft F wirkt während der Sinterung die Verringerung der Oberfläche [41]:

$$F = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.17)$$

Eine Steigerung der Sinteraktivität eines Pulvers mit spezifischer Oberflächenspannung σ kann daher durch Verringerung der Teilchengröße r erreicht werden. Durch Erhitzung des porösen Grünkörpers werden während der Sinterung die Poren über viskosen Fluss geschlossen. Kleine Poren verringern den Transportweg entlang dessen Materialfluss zur Schließung der Poren stattfinden muss. Die Sintertemperatur kann demnach bei simultaner Sinterdauer durch Verringerung der Porengröße reduziert werden. Möglichst kleine Poren werden durch maximale Gründichten, im Idealfall dichteste Kugelpackung (74 %), erreicht. Eine enge Porengrößenverteilung und kleine Poren gewährleisten außerdem eine isotrope Schrumpfung des Grünkörpers [31] während der Sinterung. Neben den Poren wird der Sintervorgang im Wesentlichen durch die Viskosität des Glases bestimmt. Die Viskosität des Glases wirkt der treibenden Kraft und dem Massetransport als Reibungskraft entgegen [41]. Nanopulver besitzen, aufgrund ihrer geringen Teilchengröße r , eine hohe treibende Kraft zur Sinterung. Dies führt dazu, dass bereits in einem Viskositätsbereich $\log(\eta)$ von 9,25 bis 11 $\log(\text{dPa} \cdot \text{s})$ gesintert werden kann. Dieser Bereich kann, je nach Zusammensetzung des Glases, durch Erhitzen der Grünkörper in unterschiedliche Temperaturbereiche erreicht werden. Der temperaturabhängige Verlauf der Viskositäten von Borosilicat- und Kieselglas mit den jeweiligen Bereichen der Sintertemperatur ist in Abbildung 2.21 zu erkennen. Eine genügend geringe Viskosität zur Sinterung kann bei nanoskaligen Borosilicatglaspulvern bereits bei 600 bis 700 °C erreicht werden.

Ein Problem der Sinterung ist, dass die Sintertemperaturen, wie in Abbildung 2.22 dargestellt, oberhalb der Transformationstemperatur T_g und somit im Kristallisationsbereich des Glases liegen. Um eine Kristallisation des Glases zu verhindern, dürfen daher entweder keine Keime vorhanden sein oder die Sinterung muss vor dem Erreichen der kritischen Temperatur der Keimbildung abgeschlossen sein. Dies ist nur mit Nanopulvern möglich.

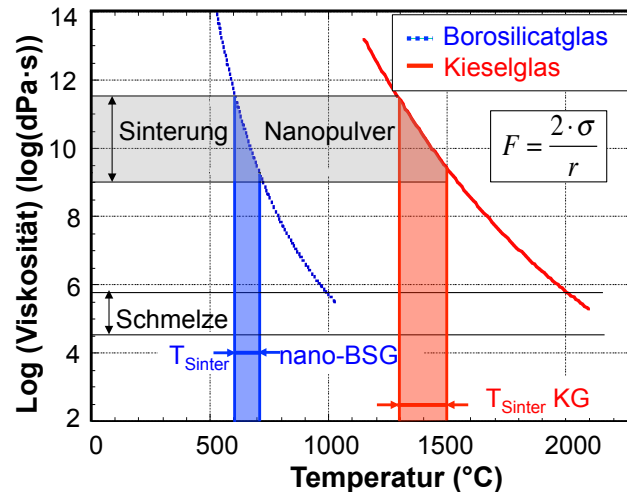


Abbildung 2.21: Vergleich der Viskositäten von Borosilicat- und Kieselglas [4]

Von einer Glasschmelze ausgehend ist der Bereich des Keimwachstums bereits verlassen, bevor eine beachtliche Keimbildung aufkommt. Beim Vergleich von Schmelz- und Sinterroute zur Herstellung eines Glases, ist die Kristallisationsgefahr im Sinterprozess erheblich höher. Die Kinetik der Sinterung wird in verschiedenen Sintermodellen beschrieben, auf die in [41] oder [31] ausführlich eingegangen wird.

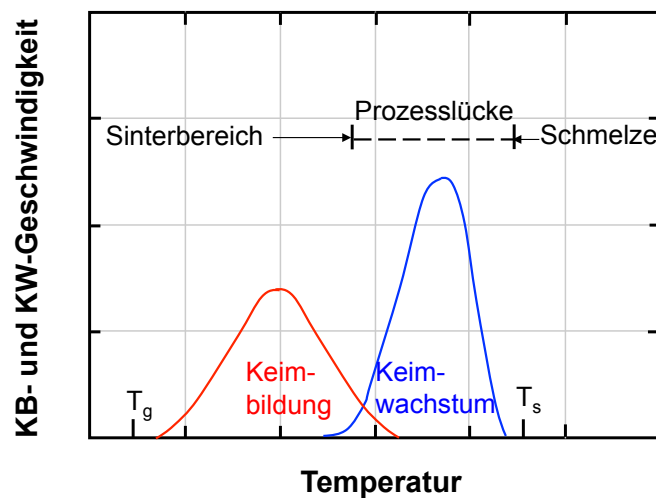


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit [4]

2.5.2 Zonensintern

Im Zonensinterprozess wird ein Grünkörper vertikal in einem Arbeitsrohr durch einen lokal auf Sintertemperatur aufgeheizten Rohrofen gefahren. Abbildung 2.23 verdeutlicht diesen Prozess sowie den schematischen Aufbau der Sinteranlage.

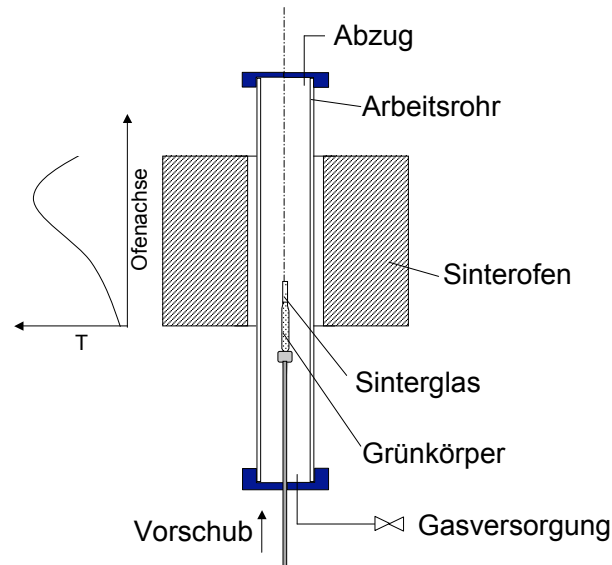


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung eines Zonensinterofens nach [31, 110]

Dem Sinterofen kann ein Reinigungs-ofen vorgeschaltet sein, der zur Dehydratation der Proben vor der Sinterung dient. Das schematische Temperaturprofil des Sinterofens ist im linken Bereich der Abbildung 2.23 dargestellt. Eine zusätzliche Gasversorgung ermöglicht die Sinterung in unterschiedlicher Atmosphäre [111]. Ausführlichere Erläuterungen zum prinzipiellen Aufbau eines Zonensinterofens finden sich in [31] und [110]. Ein definierter Vorschub des Grünkörpers durch den Zonensinterofen ermöglicht eine schrittweise Sinterung der Probe. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, dass die bei der Porenschließung verdrängten Gase der gesinterten Zone über den noch offenporigen Grünkörper in axialer Richtung entweichen können [110]. So wird die Erzeugung eines blasenfreien Sinterglases ermöglicht. Zusätzlich reduziert der kurze Aufenthalt der Probe in der heißen Zone des Ofens die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation [110]. Durch das Zusammensintern einzelner Glasteilchen findet während der Erwärmung im Zonensinterofen ein schrittweiser Sinterschrumpf statt. In Abbildung 2.24 ist dieser Schrumpf in Form einer Sinterzwiebel dargestellt [31]. Anhand dieser Sinterzwiebel können die unterschiedlichen Sinterzonen und die Einkopplung der Ofenwärme in den Grünkörper beschrieben werden. Die hauptsächliche Erwärmung des Grünkörpers findet nicht über eine direkte Erwärmung durch Wärmestrahlung von außen, sondern durch axiale Wärmeleitung aus dem bereits gesinterten Glas statt. Dies wird darin begründet, dass die Wärmeleitfähigkeit des Grünkörpers etwa um den Faktor hundert geringer ist als die des kompakten Glases. Die Sinterfront ist aufgrund der Erwärmung in der Probenmitte zum Grünkörper hin gewölbt [31, 110].

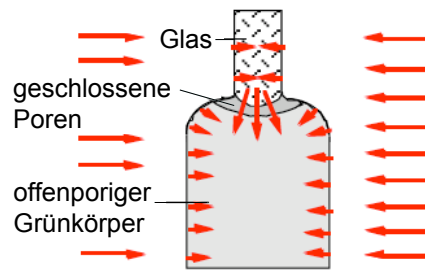


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung einer Sinterzwiebel nach [31]

2.5.3 Lasersintern

In Analogie zum konventionellen Sintern von Pulvern wird auch bei der Lasersinterung durch Temperatureinwirkung ein dichter Verbund hergestellt. Der Sintermechanismus des Lasersinterns beruht jedoch nicht auf viskosem Fluss. Durch Absorption der Laserstrahlung im Material entsteht im Zuge des Lasersinterns lokal thermische Energie, die ein Aufschmelzen und Verdichten der Partikel in kürzester Zeit verursacht [112–114]. Durch die Absorption der Laserstrahlung wird eine gezielte Erwärmung der Materialoberfläche ermöglicht, weswegen sich das Lasersintern hervorragend zum Sintern von Beschichtungen eignet. Die maximale Temperatur im Grünkörper und somit das Sinterergebnis kann durch Variation der bereits in Kapitel 2.2 erwähnten Leistungsdichte E beeinflusst werden. Bei konstanter Scangeschwindigkeit v_{scan} und konstantem Linienabstand LA wächst mit einer steigenden Leistungsdichte der Temperaturgradient im Material. Die auf diese Weise eingebrachten thermomechanischen Spannungen können von einer ersten Rissbildung bis hin zur Beschädigung des Substrates führen. Durch ein vorheriges Aufheizen der Substrate kann die Wahrscheinlichkeit zur Rissbildung reduziert werden [109, 115].

Industriellen Einsatz findet das Lasersintern als additives Rapid-Prototyping-Verfahren. Dabei wird ein Bauteil Lage für Lage aus einem Ausgangspulver aufgebaut. Die einzelnen Lagen werden anschließend durch Laserstrahlung selektiv erhitzt und durch Aufschmelzen des die Pulverteilchen umgebenden Binders oder des Pulvers selbst, verdichtet [35].

Die Lasersinterung von Glas ist in der Literatur vor allem im Bereich des Kieselglases bekannt. So gelang es Heinrich et al. [116] mit Hilfe des Lasersinterns hochreine Kieselglastiegel für die Halbleiterindustrie herzustellen. Dabei wurden mittels Druckguss hergestellte Grünkörper an der Innenseite mit Hilfe eines CO_2 -Lasers verdichtet [116, 117]. Sowohl in den Arbeiten von Heinrich et al. als auch in [114] wurde mit mikroskaligem SiO_2 -Pulver gearbeitet. In [109] wurden erstmals Schichten (1 bis $10\ \mu\text{m}$) aus nanoskaligem SiO_2 -Pulver über ein Dip-Coating-Verfahren hergestellt und lasergesintert. Die lasergesinterten Schichten verbesserten sowohl die mecha-

nischen als auch die chemischen Eigenschaften der Glassubstrate. Die Anwendung der Kieselglasschichten ist jedoch aufgrund des sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten begrenzt. Im Bereich der mikrooptischen Elemente ist die Sinterung von porösem Borosilicatglas bekannt. Aus einem über einen Ätzprozess hergestellten porösen Borosilicatglas werden in [115] über einen Lasersinterprozess optische Linsen, eingebettet in ungesinterte Schutzbereiche, hergestellt.

2.6 Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix

2.6.1 Goldrubinfärbung

Auf dem üblichen Weg werden Goldrubingläser hergestellt, indem Goldsalze gemeinsam mit einem Reduziermittel in die Grundglasschmelze gegeben werden. Das nach der Schmelze vorliegende farblose Glas wird in einem zweiten Schritt getempert und läuft farbig an. Die Farbbildung beruht dabei auf der Ausscheidung und dem Wachstum von Goldkolloiden [1].

Der Farbbildungsmechanismus beruht auf den optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln, deren detaillierte Beschreibung auf Mie zurückgeht [118]. Die optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln lassen sich vereinfacht durch die schematische Darstellung der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem metallischen Nanopartikel erklären (siehe Abbildung 2.25) [119, 120].

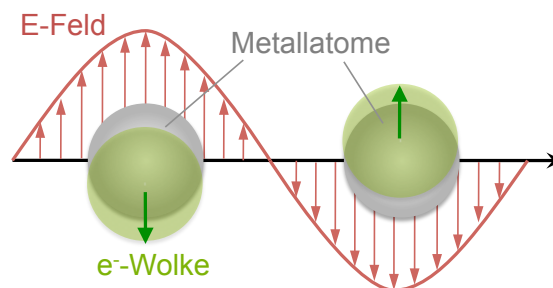


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der Plasmonenresonanz nach [121]

Trifft Licht auf metallische Nanopartikel, lenkt das elektrische Wechselfeld die freien Leitungselektronen des Metalls relativ zum positiv geladenen Atomkern aus, wodurch Polarisationsladungen auf der Partikeloberfläche entstehen. Aufgrund der Coulomb-Anziehung zwischen Kern und Elektronenwolke entsteht eine Rückstellkraft und demnach eine Schwingung des Elektronengases relativ zum Atomkern, die als Plasmonenresonanz bezeichnet wird. Die oszillierenden Elektronen geben Strahlung ab, wobei die spektrale Lage abhängig von der Größe der Nanopartikel und den dielektrischen Funktionen von Partikel- und Umgebungsmaterial ist [122]. Anhand der

Mie-Theorie [118] ist die Berechnung der Lage der Plasmonenbande bei kolloidalen Goldlösungen möglich. Mie stellt den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Lage des Absorptionsmaximums her. Für größer werdende Goldkolloide findet eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen und somit eine Verfärbung von Goldlösungen von rubinrot zu bläulich statt [118, 120, 123, 124].

Ein großer Nachteil der Goldrubingläser ist deren schlechte Reproduzierbarkeit [1]. So besteht die Schwierigkeit bei der traditionellen Herstellung von Rubingläsern in der Kontrolle der Größe, der Form und der Verteilung der Goldkolloide im Glas und damit in der Einstellung der Transmissionseigenschaften des Glases [125]. Außerdem handelt es sich bei diesem Mehrstufen-Prozess zur Färbung um einen energieintensiven Prozess mit Temperaturen über 1300 °C [126]. Diese Schwierigkeiten können über eine Farbdotierung eines Formkörpers mit nanoskaliger Porenstruktur und dessen definierte Sinterung behoben werden. In [125] erfolgt die Einbringung der Dotierung in einen Kieselglasgrünkörper, wie in Abbildung 2.26 schematisch dargestellt, über einen Tränkvorgang in einer Methanol-Goldchlorid-Lösung.

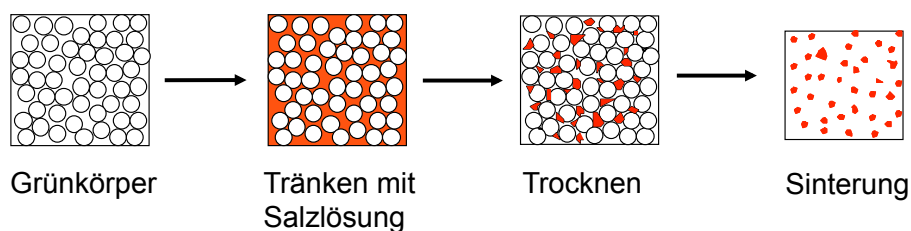


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Dotierung von Formkörpern aus nanoskaligen Teilchen [4]

Im Zuge der Trocknung verdampft Methanol, AuCl_3 bleibt in den Poren zurück und zersetzt sich während der Sinterung ab einer Temperatur von 254 °C. Im Rahmen der Sinterung von Kieselglas verändert sich die Porengrößenverteilung des Grünkörpers und die Schmelztemperatur von Gold wird überschritten. Die nichtbenetzende Schmelzphase füllt bei 1100 °C die 30 nm großen Poren aus. Demzufolge wird die Kolloidbildung des Goldes aufgrund der Verringerung der Oberflächenspannung durch die Porenstruktur beschränkt, d.h. die Goldkolloide werden in Größe, Form und Lage von der Porenstruktur beeinflusst. Neben der Porengröße des Grünkörpers beeinflusst auch die Konzentration der Dotierlösung die Kolloidgröße. Bei einer zu hohen Konzentration akkumuliert das Gold zu großen Kolloiden und verursacht eine lebrige Färbung des Glases. Allerdings wird sowohl in [125] als auch in [126] davon berichtet, dass über diesen Tränkprozess keine homogene Färbung möglich ist, da sich während der Trocknung eine inhomogene Verteilung der Goldkolloide im Grünkörper durch die Anreicherung der Dotierung an der Probenoberfläche einstellt.

2.6.2 Cersulfid

Kommerziell werden Rotgläser über den Schmelzprozess durch Zugabe von Cadmiumsulfo-seleniden und anschließendem Anlaufprozess hergestellt. Diese Anlauffärbung hat den großen Nachteil, dass während der Glasherstellung toxische und krebserregende Halbleiterverbindungen freigesetzt werden und Filteranlagen nachzuschalten sind. Zudem müssen aufgrund der Verdampfung stets 30 % mehr an Dotierstoffen in die Schmelze zugegeben werden [126]. Die Anlaufgläser besitzen im Vergleich zu Rubingläsern eine steilere Absorptionskante zum kurzwelligen Bereich hin und daher eine höhere Farbreinheit. Bis heute existiert kein Ersatz-Dotierstoff für die Cadmiumsulfo-selenide zur Rotfärbung von Gläsern.

Mit Übergangselementen im Bereich der Ionenfärbung ist die Darstellung der Farbe Rot schwierig. Mit den Dotierungen Fe^{3+} oder Mn^{3+} sind lediglich rot-braune bzw. rosa-violette Färbungen von Silicatgläsern möglich. In [127] wird berichtet, dass mit Eu- oder Sm-Dotierung in Silicatgläsern, hergestellt unter reduzierender Bedingung, eine rötliche Farbe möglich ist. Die Färbung mit alternativen Metallkolloiden wie Cu oder Se führt zwar zu einem roten bzw. rosaroten Farbton, jedoch mit einer geringen Farbreinheit.

In dem Bereich der Färbung von Kunststoffen sind Cersulfid-Pigmente unter dem Namen Neolor™ der Firma Rhone-Poulenc kommerziell erhältlich. Diese Pigmente können zur Orange- und Rotfärbung von Kunststoffen eingesetzt werden [128]. Informationen darüber, ob Cersulfid im Falle von Glas für eine Cd-freie Rotfärbung eingesetzt werden könnte, sind in der Literatur nicht vorhanden. Der Färbemechanismus des Cersulfids kann im Gegensatz zur Goldrubin-Färbung mit dem Energiebändermodell erklärt werden. Die dunkelrote Farbe der Cersulfids beruht auf dem Elektronenübergang bei einer Energielücke von 1,9 eV [129, 130].

Problematisch ist, dass Cersulfid in mehreren Phasen vorliegen kann [129, 131, 132]. Die schwarz-braune $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ -Phase ist die orthorhombische Tieftemperaturphase und unterhalb von 900 °C stabil. Oberhalb von 900 °C existiert die burgundfarbene tetragonale β -Phase. Eine rote Farbe besitzt nur die hochtemperaturstabile kubische $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ -Phase. Genau hierin liegt die Problematik des Cersulfides. Zur Rotfärbung muss die rotfarbene γ -Phase bei Raumtemperatur stabilisiert werden [129]. In [133] wird ein Überblick über die Stabilisierungsmethoden gegeben, wie beispielsweise durch den Einbau von Erdalkalitionen oder Kohlenstoff in das Gitter.

In Abbildung 2.27 ist der Vergleich der Transmissionspektren und die Absorptionskanten verschiedener Rottöne dargestellt. Zwar ist Cersulfid trüber als Cadmiumrot, aber deutlich reiner als der bräunliche Rotton, der mit Eisenoxid erzeugt werden kann.

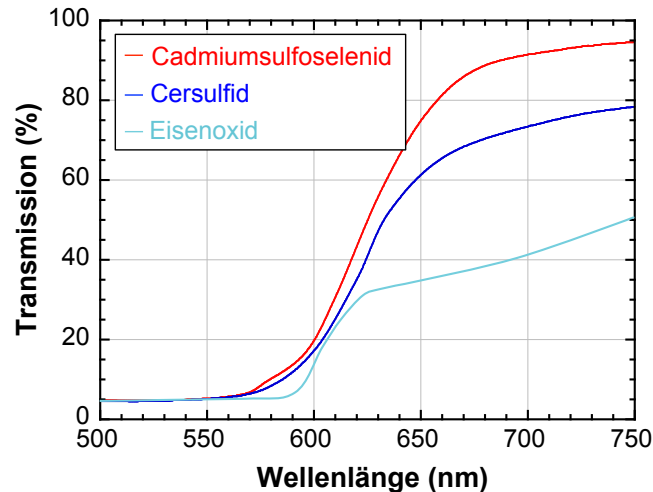


Abbildung 2.27: Transmissionspektrum von Cersulfid- im Vergleich zu Eisenoxid- und Cadmiumrot nach [128]

Bisher nicht gelöst ist die Einbringung von Cersulfid in einen Glas-Formkörper. Im Falle des Cadmiumsulfids wird beispielweise in [134] über den Sol-Gel-Prozess ein CdS-dotiertes SiO_2 -Glas hergestellt. Dies ist nur möglich, weil Metallsalze mit Thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) Komplexe bilden. In [134] wird eine Methanol-Lösung von Cadmiumnitrat und Thiourea zu einem SiO_2 -Sol hinzugegeben. Nach einer Gelbildung bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich ein Cadmiumnitrat-Komplex. Dieser Komplex zersetzt sich bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ zu CdS und färbt das SiO_2 -Glas ein. Es wird berichtet, dass die Verdampfung von Schwefel ein Problem darstellt. Daher muss einerseits mengenmäßig der Anteil an Thiourea hoch sein und andererseits die Temperaturbehandlung in einer Argon-Atmosphäre mit 10 % H_2S -Anteil stattfinden. Eine andere Möglichkeit, CdS-haltige Gläser ohne Durchlaufen der Schmelzphase herzustellen, ist, dass CdO-haltige SiO_2 -Gläser in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre behandelt werden [134].

2.7 Lotgläser

Lotgläser sind Spezialgläser, die eine besonders niedrige Erweichungstemperatur besitzen. Diese Gläser bieten die Möglichkeit, Verbindungen von Gläsern, Keramiken oder auch Metallen herzustellen, ohne dass die zu fügenden Materialien thermisch geschädigt werden. Glaslote werden in stabile und kristallisierende Lote eingeteilt. Die Eigenschaften eines stabilen Glaslotes ändern sich im Zuge des Lötvorganges nicht. Kristallisierende Lote neigen hingegen im Rahmen des Lötprozesses zur Kristallisation. Dadurch wird die Fließfähigkeit aufgrund der zunehmenden Viskosität reduziert [135]. Kristallisierende Glaslote besitzen eine höhere Verbundfestigkeit, stabile Lote hingegen eine geringere Löttemperatur. Alle anderen Eigenschaften wie beispielsweise

die chemische Beständigkeit oder der thermische Ausdehnungskoeffizient sind ähnlich [136, 137]. An die physikalischen Eigenschaften eines Lotglases werden bestimmte Anforderungen gestellt [138]. Die Viskosität eines Lotglases sollte im Temperaturbereich des Lötvorganges zwischen 10^4 und 10^6 dPa · s liegen [135]. Um ein Fügen zu ermöglichen müssen die Gläser eine ausreichende Fließfähigkeit zur Benetzung der Bauteile besitzen [138]. Da die Vorgänge des Fließens und Benetzens zeitabhängig sind, kann durch eine erhöhte Temperatur die erforderliche Zeit für ein ausreichendes Fließen reduziert werden. In umgekehrter Weise kann bei geringen Temperaturen durch sehr lange Zeiten oder durch zusätzliche mechanische Lasten ein Fließen ermöglicht werden [135].

Eine wichtige Größe bei der Auswahl passender Glaslote ist der thermische Ausdehnungskoeffizient. Laut [135] sollte dieser stets $0,5$ bis $1,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K kleiner als der Koeffizient des zu verbindenden Materials sein. Es besteht die Möglichkeit durch Zugabe von inerten Füllstoffen, die einen geringen oder negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wie $ZrSiO_4$, β -Eukryptit oder auch B_4C , die thermische Ausdehnung der Lotgläser bei gleichzeitig niedriger Löttemperatur zu verringern (Komposit-Glaslote) [135, 136].

Zusätzlich müssen die höchst zulässige Löttemperatur, die maximale Einsatztemperatur und die chemische Stabilität der Lotgläser passend zur jeweiligen Anwendung gewählt werden. Kommerziell sind Glaslote in Pulver- oder Granulatform, als Sinterkörper und als Suspension erhältlich. Jedes Lotglas besitzt ein spezielles Lötprogramm in dem sowohl Löttemperatur als auch Lötzeit zur Herstellung einer erfolgreichen Verbindung festgelegt sind.

Die Zusammensetzung der Mehrheit der Lotgläser beruht auf Bleiborat- oder bleihaltigen Borosilicatgläsern [138, 139]. In den meisten Lotglaspulvern wird zu den Hauptbestandteilen PbO und B_2O_3 fallweise ZnO , F , SiO_2 , Al_2O_3 oder auch Bi_2O_3 hinzugegeben [137, 140]. Mehr als 50 Gew.-% an PbO verursacht dabei das Fließverhalten des Lotglases bei geringer Temperatur. Wegen der Toxizität von Blei und wegen gesetzgeberischen Vorgaben, z.B. der ROHS-EG-Richtlinie von 2003, wird der PbO -Anteil in den Lotgläsern zunehmend durch Bismutoxid ersetzt [141] oder es werden Wege gesucht den PbO -Anteil anderweitig zu ersetzen [142, 143]. Es gibt zwar bereits bleifreie Lotgläser, allerdings liegen deren thermische Ausdehnungskoeffizienten stets oberhalb von $7 \cdot 10^{-6}$ 1/K. Mit diesen bleifreien Gläsern ist es daher nicht möglich Glas-Glas- oder Glas-Keramik-Lötverbindungen herzustellen. Der aktuelle Stand in [143] besagt, dass es unmöglich ist, ein Glassystem mit einem geringen toxischen Anteil zu finden, mit dem Keramiken gelötet werden können. Glaslote finden vor allem in der Halbleiterindustrie Anwendung, z.B. in dem Bereich des gasdichten Lötens von AlN-Gehäusen [144].

Bereits 1975 wurde in [138] beschrieben, dass keine Systematik in der Literatur im Bezug auf die chemischen Zusammensetzungen der Glaslote zu finden sei. Oftmals werden die Anteile in den Gläsern je nach spezifischem Problem bis zu den gewünschten Eigenschaften variiert. Ausführliche Informationen über verschiedenste Zusammensetzungen der Glaslote können [137, 138, 141] entnommen werden. Aktuell wird in [145, 146] ein mikroskaliges Borosilicatglaspulver zur Herstellung der Lötverbindung von SiC-Keramiken verwendet. Allerdings wurden Temperaturen von über 1000 °C zur Verbundherstellung verwendet. Im Allgemeinen ist die chemische Beständigkeit der Lotgläser geringer als die der technischen Gläser, weswegen sie nur kurzzeitig aggressiven Medien ausgesetzt werden dürfen. Vor allem in der Halbleiter- und der Mikroelektronikindustrie finden Glaslote als hermetische Lote in Form von Glas-Metall-Verbunden aufgrund ihres hohen elektrischen Widerstandes Einsatz [136, 147].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Versuchsprinzip der Laserablation

Ziel dieser Arbeit war es über den Prozess der Laserablation ein nanoskaliges Borosilicatglaspulver herzustellen, das sich zu einem transparenten Glas sintern lässt. Im Rahmen der Laserablation des Pulvers wurde ein Lasersystem (Fa. Auratech) mit integriertem CO₂-Laser (Fa. Rofin) verwendet. Der Laser verfügt über eine maximale Ausgangsleistung von 100 W. Die emittierte Laserstrahlung besitzt eine Wellenlänge von 10,6 μm . Die Laseranlage mit dem gekennzeichneten Arbeitsbereich ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In diesem Bereich wurde eine Ablationseinheit montiert.



Abbildung 3.1: Foto der Laseranlage

Der schematische Aufbau dieser Laserablationsvorrichtung wird in Abbildung 3.2 veranschaulicht. In eine Halterung aus PVC wurden kommerziell erhältliche Borosilicatglasstäbe (Fa. Gauer Glas) eingespannt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden Stäbe mit einem Durchmesser von 2,3 mm eingesetzt. Vorversuche, in denen kleinere Stabdurchmesser verwendet wurden, führten zu unerwünschten Laserbeugungsphänomenen. Die dementsprechend reduzierte Energieeinbringung in das Targetmaterial führte zu einer Verringerung der Ablationsrate.

Die emittierte Laserstrahlung des CO₂-Lasers wurde über eine elektrische Fokussiereinheit auf die Spitze des Glasstabes fokussiert. Der Brennfleckdurchmesser im Ablationsbereich liegt im Bereich von einem Millimeter, wodurch Leistungsdichten von

bis zu $12,5 \text{ kW/cm}^2$ erreicht werden können. Die Energieeinbringung in die Spitze des Glasstabes durch die hochenergetische Laserstrahlung verursacht nach der Ausbildung einer Schmelzperle die Synthese des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers nach dem Prinzip der Laserverdampfung (vgl. Kapitel 2.3.2). Um während des Materialabtrags eine genaue Positionierung der Spitze des Glasstabes im Laserstrahlengang zu gewährleisten, wurde ein definierter Vorschub des Glasstabes mittels Getriebemotor realisiert. Ein zusätzlicher Positionslaser (HeNe-Laser) wurde dazu auf die Stabspitze gerichtet und an ihr gestreut, solange kein Materialabtrag erfolgt. Verdampft Material am unteren Ende des Stabes, wird der Laserstrahl nicht mehr gebeugt und erzeugt am gegenüberliegenden Detektor ein Signal. Bei der Detektion eines Signals, wird die Lineareinheit mitsamt dem eingespannten Glasstab vorgeschoben. Infolgedessen befindet sich der Glasstab stets im Brennpunkt des Laserstrahls.

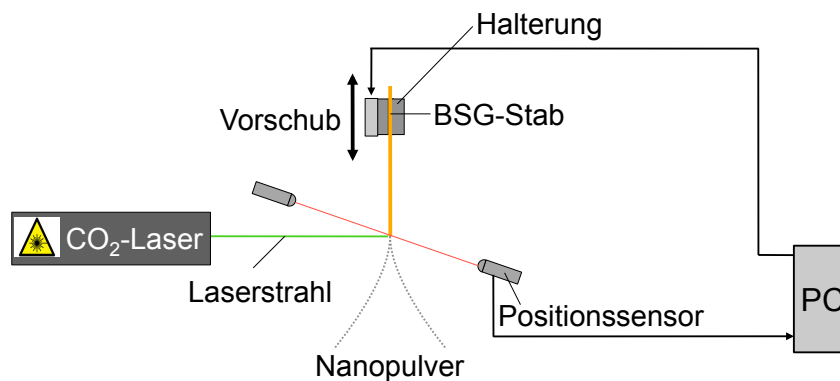


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Laserablationsanlage

Die Versuchsdurchführung wird zentral über einen PC gesteuert und überwacht. Eine Software ermöglicht die Steuerung des Motors und der Lineareinheit sowie das Ein- und Ausschalten des Positionslasers. Zur Steuerung der einzelnen Komponenten wird eine Multi-IO-AD-Einsteckkarte (NI PCI 6010, Fa. National Instruments) verwendet. Mittels implementierter Software erfolgen die Ein-/Ausschaltvorgänge des Motors, die Sollwertvorgabe der Motordrehzahl zur Positionierung, die Auswertung des Positioniersignals des HeNe-Lasers und die Datenaufnahme aller wichtigen Prozessgrößen.

Abscheidung der Nanopartikel aus der Gasphase

Zur Gewinnung des laserabladierten Nanopulvers kamen die feldunterstützte und die filternde Abscheidung zum Einsatz (vgl. Kapitel 3.2 und 3.3). Die Abscheideeffizienz der Laserablation wurde in beiden Fällen gravimetrisch bestimmt. Die Masse des abgeschiedenen Nanopulvers $m_{\text{Nanopulver}}$ bezogen auf die berechnete Masse des verdampften Glasstabes m_{Glasstab} ergibt dabei die Abscheideeffizienz ε des Prozesses. Neben der Effizienz wurde auch die Abscheiderate durch Analyse der abgeschiedenen

Pulvermasse pro Zeiteinheit bestimmt. Auf diese Weise war es möglich, Aussagen über den notwendigen Zeitaufwand zur Pulverherstellung für eine Probe abzuschätzen.

3.2 Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver

Die feldunterstützte Abscheidung des Pulvers erfolgte, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, durch Anlegen einer Hochspannung zwischen einer Ringelektrode um den Glasstab und einer Abscheideplatte. Die Platin-Ringelektrode war ca. 2 mm oberhalb des Laserstrahls positioniert. Ein konstanter Abstand zwischen Ringelektrode und Abscheideplatte wurde durch das kontinuierliche Verschieben des zu verdampfenden Glasstabes durch die Ringöffnung garantiert. Die verwendete Hochspannungsquelle (PNC 40000 - 15 μ m, Fa. Heinzinger) ermöglichte eine maximale Spannung von 40 kV sowie einen Maximalstrom von 15 mA.

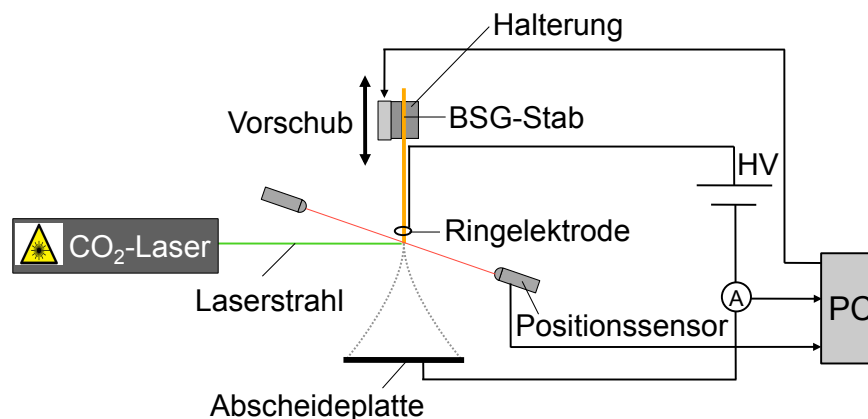


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Laserablation mit feldunterstützter Abscheidung

Sowohl das Ein-/Ausschalten der Hochspannung als auch die Vorgabe der Soll-Abscheidespannung sind mit der Software möglich. Des Weiteren können der Verlauf der Prozesskennwerte wie Stromstärke, Soll- und Ist-Spannung sowie die Positionierungssignale des Detektors aufgezeichnet werden. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurde das Pulver mit einer anliegenden Hochspannung von 1,8 kV elektrostatisch abgeschieden. Die Komponenten der Ablationseinheit im realen Aufbau sind in Abbildung 3.4 ersichtlich. Die Idee zur Abscheidung mittels Ringelektrode und Abscheideplatte geht auf Versuche in dem Bereich des Elektrosprühens [148] von Glasschmelzen zurück.

3.2.1 Charakterisierung des Pulvers

Pulver werden im Allgemeinen über ihre Partikelgröße, -größenverteilung und -morphologie sowie die chemische Zusammensetzung und die spezifische Oberfläche charak-

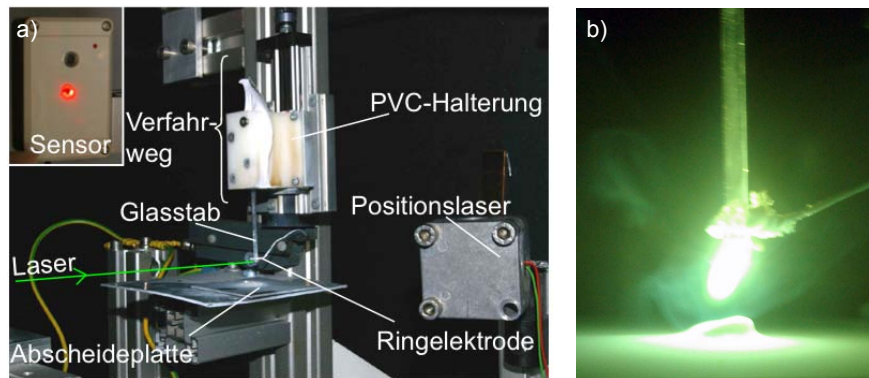


Abbildung 3.4: Feldunterstützte Abscheidung: a) Aufbau; b) In-situ-Abscheidung

terisiert. Um geeignete Sinterbedingungen zu erhalten, sollte das synthetisierte Pulver bestimmte Anforderungen erfüllen (vgl. Kapitel 2.5.1). Eine Erhöhung der Sinteraktivität kann durch die Synthese eines feinstteiligen Pulvers mit Primärpartikeldurchmessern möglichst unterhalb von 100 nm erreicht werden [41]. Die Partikel an sich sollten wenig agglomeriert sein, sodass im Formgebungsprozess ein homogener Grünkörper hoher Dichte mit kleinen Poren und enger Porengrößenverteilung erreichbar ist. An die Form der Pulverpartikel werden keine besonderen Ansprüche gestellt. Kugelförmige Teilchen bringen den Vorteil mit sich, dass sie sich bestmöglich verdichten und modellmäßig beschreiben lassen [31]. Zur exakten Untersuchung der Partikelmorphologie, -größe und -größenverteilung wurde das Mehrkomponentenglaspulver in einem hochauflösenden TEM (2011, Fa. Jeol) analysiert. Es sollte sowohl die Morphologie als auch die Partikelgröße untersucht werden. Außerdem stand das Auffinden von möglicherweise vorhandenen Sinterhälsen im Vordergrund. Des Weiteren galt es mittels Beugungskontrast nachzuweisen, dass es sich bei dem Pulver um ein röntgenamorphes Glaspulver handelt.

Da das Viskositätsverhalten eines Pulvers von der jeweiligen Zusammensetzung abhängt und die erforderliche Sintertemperatur bestimmt, war eine quantitative Bestimmung der Partikelzusammensetzung notwendig. Die energiedispersive Röntgenanalyse mittels REM ermöglicht keine Detektion von Bormengen, weswegen eine Inductively Coupled Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)-Analyse des Pulvers zur elementspezifischen Analyse durchzuführen war. Die Messungen wurden an dem Gerät ICP OES Ultima 2 (Fa. Horiba Jobin Yvon) ausgeführt. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung der Ausgangsglasstäbe, um zu überprüfen, ob diese mit der des synthetisierten Pulvers übereinstimmt. In der ICP-AES-Analyse gilt aufgrund der zufälligen Fehler der einzelnen gemessenen Analysewerte das prozentuale Gesamtergebnis von 100 +/- 2 % als hinreichend gut.

Da die Sinteraktivität mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Pulvers steigt, ist deren Messung ebenfalls von Interesse [41]. Die BET-Untersuchungen wurden an dem

Gerät Autosorb 6b (Fa. Quantachrome) durchgeführt. Durch Auswertung der Absorptionsisothermen bezüglich des absorbierten Volumens wurde die spezifische Oberfläche mittels Software (Autosorb Version 1.23) bestimmt. Des Weiteren müssen die hergestellten Pulverpartikel glasig sein, da kleinste Kristallisationskeime bei einer Sinterung weit unterhalb des Schmelzpunktes zur Kristallisation führen können [31]. Zur Überprüfung wurden Röntgenbeugungsaufnahmen mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers (XPert, Fa. PANalytical) durchgeführt.

Anschließend erfolgten thermische Analysen mit dem Ziel der Untersuchung des Zustandes und des Verhaltens des laserablierten Pulvers innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches. Dazu wurde mittels Thermogravimetrie (TG) die Massenänderung des Pulvers und mittels Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) die Wärmebilanz bei einer Erhitzung mit 10 K/min bis 1200 °C aufgenommen. Eine simultane Messung von TG- und DSC-Kurven des Pulvers wurde mit Hilfe der Apparatur STA 449C Jupiter (Fa. Netzsch) ausgeführt. Gleichzeitig wurden die während der thermischen Analyse entstehenden Gase und Zersetzungprodukte mit einem Massenspektrometer (QMS 403 C Aëolos, Fa. Netzsch) und einem FTIR-Spektrometer (Tensor 27, Fa. Bruker) analysiert. Auf diese Art und Weise sollte es möglich sein, einerseits die entstehenden gasförmigen Produkte zu identifizieren und andererseits die charakteristischen Übergänge des Nanopulvers wie Sinterbereich, Schmelz- oder Glasübergang festzulegen. Die Eigenschaften des synthetisierten Pulvers wurden stets mit denen eines nanoskaligen SiO₂-Pulvers OX50 (Fa. Evonik Degussa) verglichen, da eine transparente Sinterung dieses Einkomponentenpulvers zu einem transparenten Kieselglas bereits seit mehreren Jahrzehnten möglich ist.

3.2.2 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Zum Erreichen einer möglichst niedrigen Sintertemperatur ist es notwendig, einen Formkörper hoher Gründichte und schmaler Porenverteilung herzustellen. Solche Formkörper lassen sich bestmöglich mittels elektrophoretischer Abscheidung realisieren [31]. Da über die elektrostatische Abscheidung in der Regel nur eine kleine laserablierte Pulvermenge entsteht, die für die Elektrophorese nicht ausreichend ist, wurde das uniaxiale Kaltpressen als Formgebungsverfahren ausgewählt. Hierdurch konnten zylindrische Presslinge von 10 mm Durchmesser, 1 mm Höhe und einem Gewicht von 80 mg hergestellt werden. Ziel war es, aus wenig Pulver möglichst viele Grünlinge zur Weiterverarbeitung zu generieren. Nach einer Untersuchung des Verdichtungsverhaltens des BSG-Pulvers durch Ermittlung von Pressdruck-Gründichte-Kurven [149] wurden eine Last von 1,1 kN für eine Presszeit von einer Minute als optimale Pressparameter festgelegt.

Die Charakterisierung der BSG-Grünkörper sollte Auskunft über die tatsächliche Gründichte, Homogenität, Porengröße und Porenverteilung geben. Auf diese Weise konnte die Ausgangsposition für den anschließenden Sinterprozess klar definiert werden [31]. Die Charakterisierung der BSG-Grünkörper wurde auch hier stets im Vergleich zu in gleicher Weise verpressten OX50-Grünkörpern durchgeführt.

Vorab wurde die Gründichte der Presslinge mit Hilfe des Prinzips des Archimedes (Dichtebestimmungs-Set YDK 01, Fa. Sartorius) und anschließend deren Porenverteilung und -größe mittels Quecksilber-Pososimetrie (PASCAL 140 und 440, Fa. Porotec) ermittelt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Presslinge (SEM-7000, Fa. Jeol) sollten zusätzlich Aufschluss über die Porenstruktur und die Homogenität der Grünkörper geben. Die Poren im Formkörper müssen sich während des Sinterprozesses schließen, weswegen die Porenverteilung und -struktur wesentlich die Qualität des gesinterten Glases bestimmen.

Das Sinterverhalten des synthetisierten BSG-Pulvers wurde anhand einer Dilatometrie-Messung (L75, Fa. Linseis) analysiert, indem die Presslinge bei einer Auflage von 100 mN mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt und die Längenänderung während des Sinterns gemessen wurde. Anhand der Schrumpfung sollte der Sinterbeginn der Probe bestimmbar und die zur vollkommenen Dichtsinterung benötigte Temperatur abschätzbar sein. Zur Zonensinterung kam ein SiC-Rohrheizelement (Fa. Kanthal) mit einer 150 mm hohen Heizzone und einem Innendurchmesser von 60 mm zum Einsatz. Es konnte eine maximale Temperatur von 1550 °C erzeugt werden. Das Heizelement, zu dessen Steuerung ein PID-Regler (2070, Fa. West) verwendet wurde, ist in einen 400 mm hohen Isoliermantel (Fiberfrax, Fa. Carborundum) eingesetzt. Mit Hilfe eines Thermoelements vom Typ S (Pt-Pt/Rh) kann die Ofentemperatur ermittelt werden. Die Probensinterung fand in einem Kieselglas-Arbeitsrohr statt, das zentrisch im Heizelement platziert ist. Der Aufbau der Zonensinteranlage mit dem Temperaturprofil des Ofens ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die im Folgenden genannten Sintertemperaturen entsprechen stets der maximalen Ofentemperatur bei der Ofenlänge von 32 cm.

Auf einem Al₂O₃-Führungsstab wurde die zu sinternde Probe in einem Kieselglasprobenhalter (siehe Abbildung 3.5) mit Hilfe eines Getriebemotors (Fa. Halstrup) vertikal durch den Sinterofen verfahren. Sinterungen der Proben fanden mit einer Standardgeschwindigkeit von 10 mm/min und bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 1000 °C statt. Neben der visuellen Betrachtung wurden die Mikrostrukturen der Bruch- und Oberflächen der Sinterproben mittels REM untersucht. In Abhängigkeit von der Sinter Temperatur wurde der Verlauf des Sinterschrumpfes und der relativen Dichte der Sinterkörper bestimmt. Alle Sinterversuche fanden, wenn nicht anders erwähnt, unter Normaldruck an Luftatmosphäre statt.

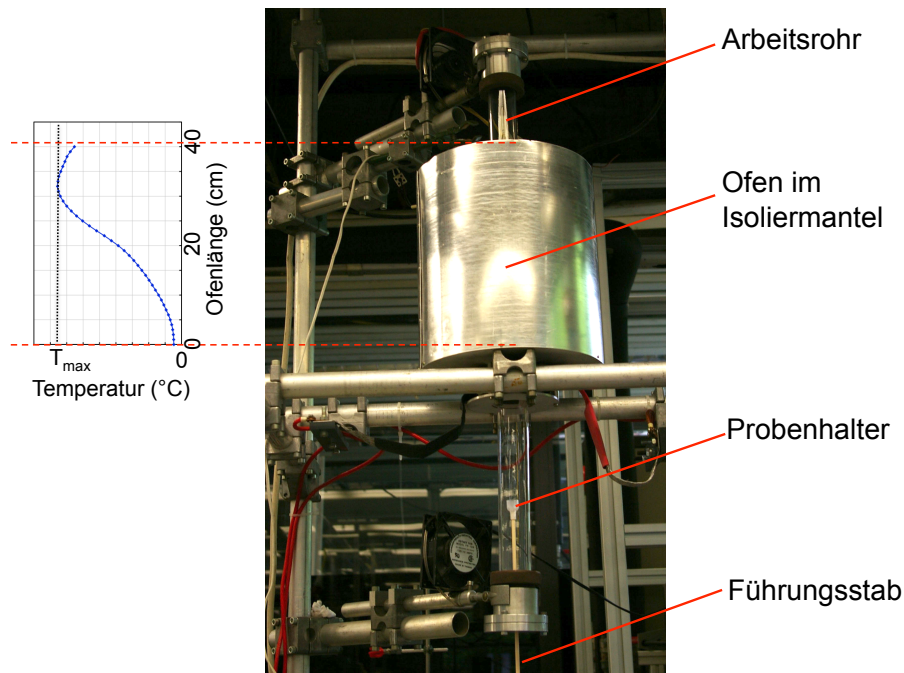


Abbildung 3.5: Aufbau der Zonensinteranlage

3.3 Filternd abgeschiedenes Pulver

Das Konzept zum Aufbau einer filternden Abscheidung zur Erhöhung der Ertragsmenge an Pulver wurde bereits in [86] durch Anpassung an die Anlage der Universität Jena entwickelt. Der in dieser Arbeit realisierte Aufbau dieser Anpassungskonstruktion ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Das Kernstück der Anlage ist eine Filterkammer bestehend aus zwei zylindrischen Glasrohren sowie einem zylindrischen Glas-T-Stück mit einem Innendurchmesser von jeweils 150 mm. Durch diese Dreiteilung der Kammer wird ein Öffnen zur Reinigung und Pulverentnahme ermöglicht. Die genauen Konstruktionsmaße können [86] entnommen werden. Das Reduzier-T-Stück besitzt tangential ein abgehendes Glasrohr mit einem Durchmesser von 40 mm. Über dieses Rohr strömt das Aerosol in die Filterkammer ein. Das Rohrsystem verläuft, wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht, bis an die Wechselwirkungszone von Laserstrahl und Glastarget. Unterhalb der Ablationszone am Eingang des Glassystems befindet sich eine Messstelle zur Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeit (405, Fa. Testo) während der Versuchsreihen. Das komplette Glassystem mit Flanschverbindungen aus Kunststoff wurde nach Maß gefertigt (Fa. QVF Pilot-Tec). Der obere Glaszylinder wird mit einem Metallflansch, an dem ein grobmaschiger Stützkörper mit einem Durchmesser von 85 mm und einer Länge von 700 mm angeschweißt ist, verschlossen. Als Filtermaterial zur Pulverabscheidung kamen ausschließlich zweilagige Papierfilter der Firma Grünperga Papier GmbH zum Einsatz. Papierfilter ermöglichen eine

Oberflächenfiltration und damit eine ideale Rückgewinnung des Nanopulvers. An den Metallflansch am oberen Glaszylinder, d.h. auf die Reingasseite des Filters, wurde der zur Verfügung stehende Radial-Rohrventilator (ERR 10/1 S, Fa. Maico) gasdicht angeschlossen. Das Gebläse kann ein Fördervolumen von $250 \text{ m}^3/\text{h}$ erreichen. Die Partikel scheiden sich auf dem Filtermaterial ab, während das Reingas die Kammer durch das Gebläse verlässt. Mit zunehmender Belegung des Filters sinkt dessen Durchlässigkeit. Um den Volumenstrom durch den Filter konstant zu halten, musste während der Abscheidung die Leistung des Motors mittels stufenlosem Drehzahlsteller (ST 1, Fa. Maico) hochgeregelt werden. Bei vollständiger Belegung des Filters wurde der Filterkuchen mechanisch abgestreift und in einem Gefäß gesammelt. Der untere Glaszylinder wurde ebenfalls mit einem Metallflansch verschlossen.

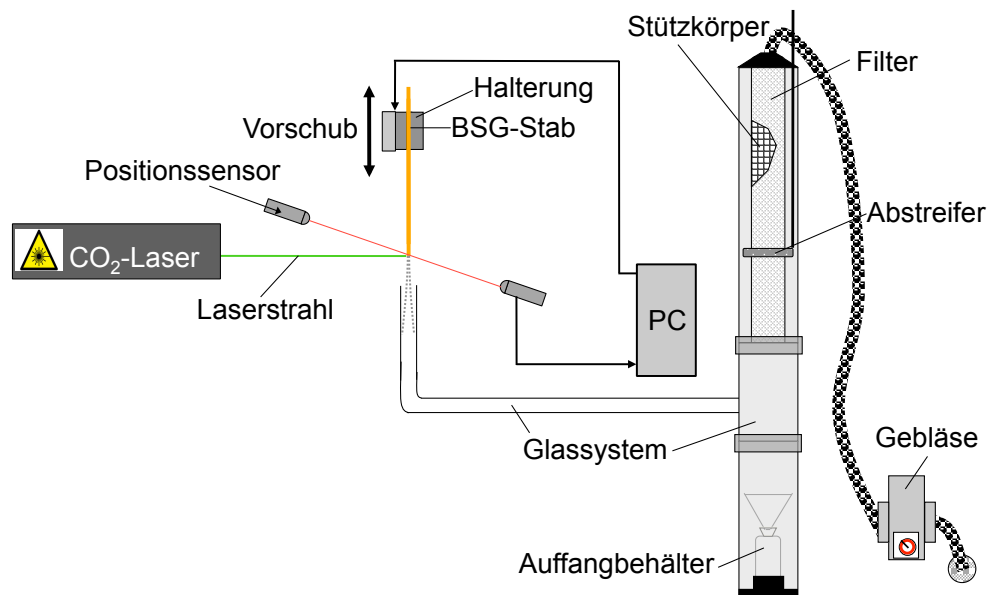


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Laserablation mit filternder Abscheidung

Sowohl Glassystem und Filtermaterial als auch die Ablationszone sind in Abbildung 3.7 a) und b) abgebildet. Die Filterfläche in der Anlage beträgt 1869 cm^2 . Der Betriebspunkt des Gebläses wurde über die Berechnung der Anlagen- und Gebläse-kennlinie nach Kapitel 2.3.3 durchgeführt. Der Schnittpunkt zwischen Anlagen- und Ventilator-kennlinie ergibt einen Volumenstrom in der Anlage ohne Filter von $210 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Berechnung des Kennlinienverlaufs für die eingesetzte Filterfläche führte zu dem in Abbildung 3.8 dargestellten Verlauf. Mit dieser Filterfläche kann ein Volumenstrom von bis zu $28 \text{ m}^3/\text{h}$ erreicht werden. Der Betriebspunkt entspricht dem Schnittpunkt von „Anlagenkennlinie + Filter“ und „Ventilator-kennlinie“ in Abbildung 3.8. Die berechnete Anlagenkennlinie mit Filter verläuft umso flacher je größer die Filterfläche ist. Ein Volumenstrom von $28 \text{ m}^3/\text{h}$ reicht aus, um das Partikelaerosol auf dem Filtermaterial abzuscheiden.

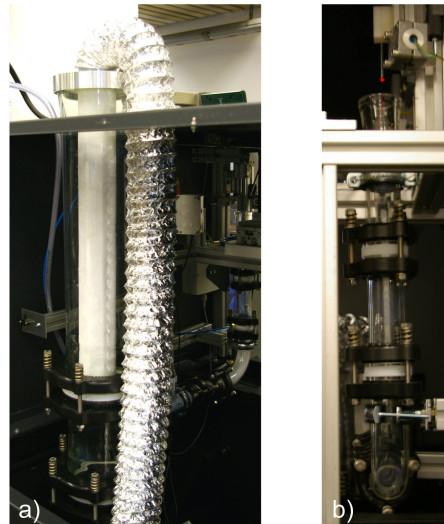


Abbildung 3.7: Foto der Filteranlage: a) Hinteransicht; b) Vorderansicht

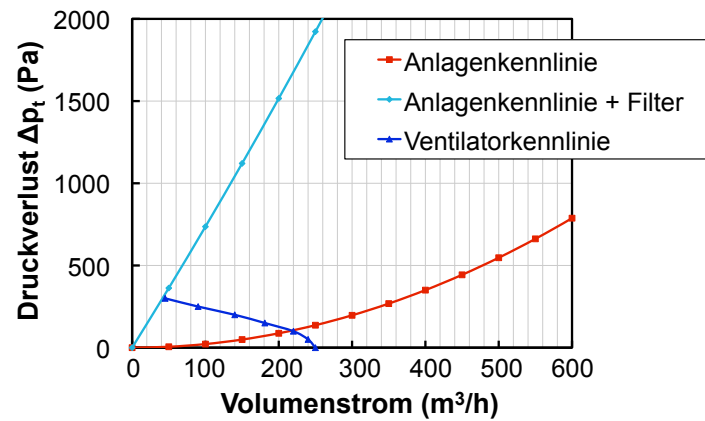


Abbildung 3.8: Kennlinienverläufe der Anlage mit filternder Abscheidung

Die Betrachtung der Ablationszone während der Abscheidung zeigt, wie das Partikel-aerosol aufgrund des Volumenstroms durch das Glassystem abgesaugt wird (vgl. Abbildung 3.9 a) und b)). In Abbildung 3.9 c) ist der Filterkörper mit einem abgeschiedenen Filterkuchen dargestellt.

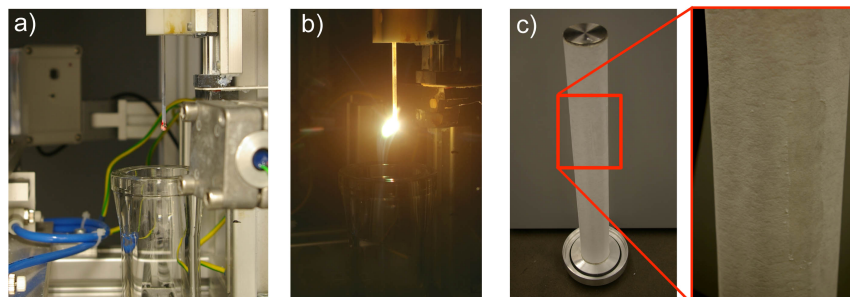


Abbildung 3.9: Filternde Abscheidung: a) Vor Abscheidung; b) In-situ-Abscheidung; c) Filter mit abgeschiedenem Pulver

3.3.1 Charakterisierung des Pulvers

Die Charakterisierung des filternd abgeschiedenen Pulvers erfolgte komplett in Analogie zur Charakterisierung in Kapitel 3.2.1. Ziel war es, die Eigenschaften des Pulvers im Vergleich zu dem elektrostatisch abgeschiedenen Pulver darzustellen. Zur Untersuchung, ob die Zusammensetzung der einzelnen Partikel sich unterscheidet, wurde im TEM auf einzelne Partikel fokussiert und EDX-Analysen an diesen Partikeln durchgeführt.

3.3.2 Variation der Partikelgröße

Eine Variation der Partikelgröße war möglich, indem ein zusätzlicher Luftstrom in der Ablationszone, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, realisiert wurde. Die totale Abzugsgeschwindigkeit des Pulvers v_{tot} entspricht der Summe aus ursprünglicher Gasgeschwindigkeit v und zusätzlicher Gasgeschwindigkeit v_{zus} .

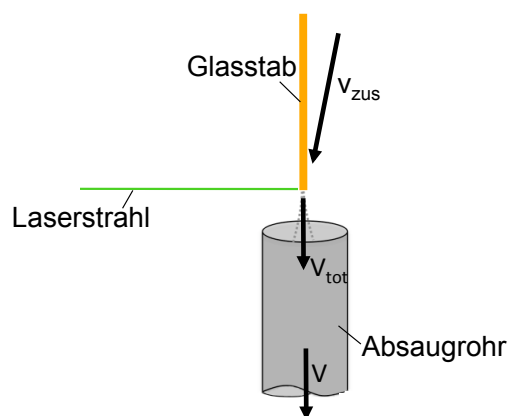


Abbildung 3.10: Schema der Ablation mit zusätzlichem Luftstrom

Die Höhe des zusätzlichen Luftstroms wurde über einen Durchflussmesser (SNAP IN A6100, Fa. ABB) geregelt und mit Hilfe eines Thermo-Anemometers (405, Fa. Testo) am Eingang des Abzugrohres unterhalb der Ablationszone überprüft. Es wurden zusätzliche Strömungsgeschwindigkeiten von 1 m/s, 5 m/s und 10 m/s eingestellt und das jeweils erzeugte Pulver charakterisiert. Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen ermöglichen den Einsatz von bimodalen Pulvermischungen im Zuge der Formgebung mittels EPD. Ziel ist es, durch diesen Einsatz hohe Gründichten der Formkörper zu erreichen.

3.3.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität

Ein entscheidender Einfluss auf die Pulverqualität besitzt die Luftfeuchte der Umgebung. Es existiert eine Grenzfeuchtigkeit der Umgebung, unter der ein einwandfreies

Abstreifen des abgeschiedenen Pulvers von dem Filterkörper nicht möglich ist. Diese Grenze der absoluten Luftfeuchtigkeit musste bestimmt werden. Im Zuge aller Ablationsversuche wurde die Veränderung der Luftfeuchtigkeit mit einem Luftfeuchtigkeits-Messgerät (RH520A, Fa. Extech Instruments) aufgenommen und überprüft. Aus der gemessenen relativen Luftfeuchtigkeit und der gemessenen Temperatur lässt sich über den Sättigungsdampfdruck die absolute Luftfeuchtigkeit berechnen. Sinkt die Luftfeuchtigkeit unter den Grenzwert, kann sie mit einem Ultraschall-Luftbefeuchter (Ultrastar, Fa. Honeywell) erhöht und somit eine optimale Pulverqualität garantiert werden.

3.3.4 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Die Untersuchungen zur Formgebung und Sinterung des filternd abgeschiedenen Pulvers erfolgten analog zu denen in Kapitel 3.2.2. Zusätzlich war im Falle dieses Pulvers ein detailliertes Verständnis der Prozesse während der Sinterung erwünscht. Die Transmission der Sintergläser wurde daher mittels UV-VIS-Spektroskopie (Cary 5E, Fa. Varian) untersucht und die minimal notwendige Temperatur zur transparenten Sinterung bestimmt. Die Untersuchung der gesinterten Gläser auf mögliche Glasfehler hin, wie Kristallisation und Gasblasenbildung, war notwendig. Auskunft über die Entwicklung der Porenverteilung während der Sinterung sollten Quecksilber-Porosimetrie Messungen geben. Weitere topologische Vorgänge während der Sinterung wurden mittels FTIR-Messungen (IFS 66v, Fa. Bruker) bestimmt. Spektroskopische Analysen, wie Raman- (RFS 100, Fa. Bruker) und IR-Spektroskopie, sollten außerdem den Nachweis aller Bindungen im gesinterten Borosilicatglas liefern.

3.4 Reduzierung der Sintertemperatur

Laut Viskositätsverlauf des Borosilicatglases sollte eine Sinterung des Nanopulvers bereits in einem Temperaturbereich zwischen 600 und 700 °C möglich sein (vgl. Abbildung 2.21). Im folgenden Kapitel wird daher die Möglichkeit der Veränderung des Formgebungsverfahrens sowie der Sinteratmosphäre zur Reduzierung der Sintertemperatur aufgezeigt.

3.4.1 Elektrophoretische Abscheidung

Die Nachteile des uniaxialen Kaltpressens als Formgebungsverfahren bestehen einerseits darin, dass durch Abrieb von den Pressformen Verunreinigungen in den Grünkörper gelangen können, andererseits sind keine komplexen Geometrien realisierbar und es treten häufig Dichteinhomogenitäten im Grünkörper auf. Diese Nachteile

können durch die Formgebung mittels elektrophoretischer Abscheidung ausgeschlossen werden. Aufgrund der guten Dispergierung eines Nanopulvers in einer Suspension ist die Herstellung von Formkörpern hoher Gründichte und schmaler Porenverteilung möglich. Die elektrophoretische Abscheidung erfolgte nach dem Prinzip der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Membranmethode. Aufgrund der geringen Pulver- und somit Suspensionsmenge wurde eine verkleinerte Elektrophoresezelle (siehe Abbildung 3.11) mit einem effektiven Querschnitt von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ verwendet. Eine Membran trennt die Zelle in eine jeweils 10 mm lange Suspensions- und Ausgleichskammer. Als Elektroden wurden chemisch inerte Platinbleche verwendet. Die Spannung wurde bei allen Experimenten konstant gehalten und die in der Zelle fließenden Stromstärken jede Sekunde erfasst. Über eine Schnittstelle zur Messdatenerfassung am PC konnten Stromstärken sowie Spannungen kontrolliert und dadurch die Reproduzierbarkeit der Versuche garantiert werden.

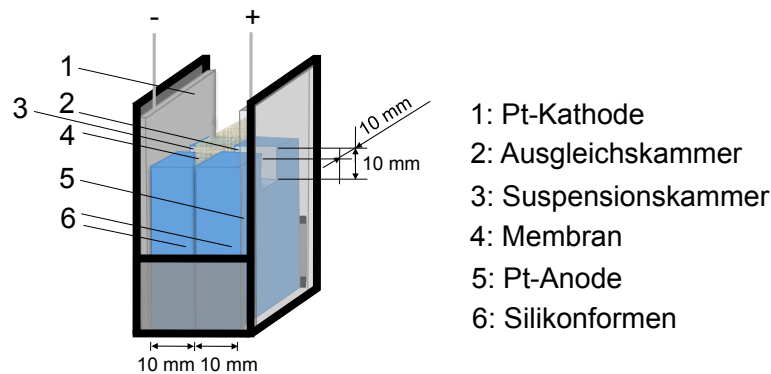


Abbildung 3.11: Schema der verwendeten Elektrophoresezelle

Nach der Abscheidung auf der Membran wurden die Grünkörper durch Abziehen von der Membran entformt und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 24 Stunden getrocknet. Die Sinterung fand anschließend im Zonensinterofen statt.

3.4.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Suspension

Zur Erzeugung einer stabilen Suspension ist das Verständnis der Vorgänge im Zuge der Dispergierung der nanoskaligen Partikel notwendig. Da in dieser Arbeit erstmals nanoskaliges Borosilicatglaspulver dispergiert wurde, waren grundlegende Messungen durchzuführen. Die Messung des pH-Wertes (pH-Elektrode N 64, Fa. Schott) des Pulvers bei Zugabe in deionisiertes Wasser sollte Auskunft über die Ausbildung von Ladungen auf der Pulveroberfläche geben. Um ausschließen zu können, dass Verunreinigungen im Borosilicatglaspulver eine pH-Wert-Verschiebung verursachen, wurde das Pulver auf verschiedene Arten thermisch vorbehandelt bzw. gewaschen und die

pH-Werte überprüft. Der Beweis, dass der pH-Wert von Borosilicatglaspulver in deionisiertem Wasser unabhängig vom jeweiligen Herstellungsverfahren ist, sollte die pH-Wert Messung eines gemahlenden, mikroskaligen BSG-Pulvers erbringen. Als weitere Vergleichspulver kamen ein flammhydrolytisch hergestelltes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Pulver (Fa. Evonik Degussa) und ein reines SiO_2 -Pulver (OX50, Fa. Evonik Degussa) zum Einsatz. Des Weiteren war es notwendig sicherzustellen, dass die einzelnen Komponenten des Borosilicatglaspulvers in Wasser nicht in Lösung gehen. Zur Überprüfung wurde eine spezielle Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Dazu trennte, ähnlich wie im EPD-Versuch, eine ionenpermeable Membran eine Zelle in zwei Kammern. In die eine Kammer wurde eine stark verdünnte Suspension bestehend aus BSG-Pulver in deionisiertem Wasser (Füllgrad: 0,3 Gew.-%) mit einer Ausgangsleitfähigkeit von $242 \mu\text{S}/\text{cm}$ gebracht. Danach wurde die zweite Kammer mit deionisiertem Wasser der Leitfähigkeit $2,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ aufgefüllt und die Änderung der Leitfähigkeit des Wassers über einen Zeitraum von 24 Stunden gemessen. Bei einer Auslösung von Ionen aus der Oberfläche des Nanopulvers sollte aufgrund der Diffusion der Ionen durch die ionenpermeable Membran in die Nachbarkammer ein Anstieg der Leitfähigkeit des deionisierten Wassers beobachtbar sein.

Die Messung des Zetapotenzials der Partikel sollte letztlich Auskunft über die Möglichkeiten der Stabilisierung des Pulvers geben. Die Ermittlung des Zetapotenzials erfolgte sowohl mit einem Zetasizer (3000, Fa. Malvern) als auch mit einem Acoustosizer (DT 120, Fa. Quantachrome). Nach der Analyse des Einflusses verschiedener Titrationslösungen als Dispergierhilfsmittel, wurden als Titriermittel, wenn nicht anders gekennzeichnet, HCl und TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) verwendet. Zur Sicherstellung einer geeigneten Leitfähigkeit der Ausgleichslösung nach Gleichung 2.14 für den Abscheideprozess, ist die Bestimmung der Leitfähigkeit (LF 340/Set, Fa. WTW GmbH) der verwendeten BSG-Suspension notwendig. Zum besseren Verständnis wurden auch hier die im ersten Abschnitt dieses Kapitels genannten Vergleichspulver untersucht.

In einem suspensionsbasierten Formgebungsfahren sind der Füllgrad und die rheologischen Eigenschaften der Suspension in Abhängigkeit von der Dispergierung entscheidend. Es musste eine optimale Dispergiertechnik entwickelt werden, um einen maximalen Füllgrad der Suspension zu erreichen. Bei dem Füllgrad der Suspension ist die Viskosität der begrenzende Faktor, d.h. ein maximaler Füllgrad ist erreicht, wenn die Suspension noch verarbeitbar ist. Demnach sind Füllgrad und Viskosität so einzustellen, dass die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und somit die Abscheiderate maximal sind. Trotz der Realisierung der filternden Abscheidung im Labormaßstab stand nur eine geringe Pulvermenge von einigen Gramm zur Verfügung.

Daher mussten die ersten Abscheideversuche mit Mini-Suspensionen von 1000 μ l durchgeführt werden. In die kleine Menge an deionisiertem Wasser als Dispergiermedium konnte das Pulver mittels Magnetrührer eingebracht und anschließend im Ultraschallbad für 15 min behandelt werden. Anhand dieser Abscheideversuche mit einer kleinen Pulvermenge sollten die Abscheideparameter, wie die angelegte Spannung und die Abscheidezeit, zunächst eingegrenzt werden.

Eine Optimierung der Dispergierung fand anschließend unter Verwendung einer größeren Pulvermenge mit einem Dissolver (Dispermat N1-SIP, VMA-Getzmann GmbH) statt. Durch die schnelle Drehung (30 % der Maximalleistung, 10 min) der Zahnscheibe in einer 10 ml-Suspension und die dadurch entstehende Scherströmung konnte eine mechanische Desagglomeration der Teilchen erreicht werden. Anschließend wurde die Suspension mit einem Ultraschalldesintegrator (Sonifier W-450 D, Fa. G. Heine mann) für eine Minute bei 30 % der Maximalleistung unter Rühren weiter dispergiert. Sowohl während der mechanischen Dispergierung als auch während der Ultraschall-Behandlung wurde die Suspension in Eiswasser gekühlt, um eine Erwärmung und somit einen Anstieg der Viskosität zu verhindern.

3.4.1.2 Ergebnisse der EPD

Im Folgenden war es notwendig den Einfluss der Prozessparameter auf die Abscheiderate und die Eigenschaften des Grünkörpers zu analysieren. Unter Prozessparametern sind sowohl die Abscheideparameter, d.h. neben der angelegten Spannung auch die Abscheidedauer, als auch die Suspensionsparameter, wie Stabilisierung der Suspension, Feststoffanteil der Suspension und Leitfähigkeitsverhältnis von Suspension und Ausgleichslösung zu verstehen. Da die Abnahme der Abscheiderate mit zunehmender Abscheidedauer bereits bekannt ist [91], wird hier auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Die Analyse der Eigenschaften der Grünkörper in Abhängigkeit von den angelegten Spannungen sollte die optimale Abscheidespannung festlegen. Zur Überprüfung der Prozessstabilität wurde der zeitliche Stromstärkeverlauf während der elektrophoretischen Abscheidung aus den wässrigen BSG-Suspensionen bei jeder Abscheidung aufgenommen. Zur reproduzierbaren Herstellung von Formkörpern mit maximaler Ausbeute ist die Kenntnis der Abscheiderate von Bedeutung, weswegen der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die Abscheiderate untersucht wurde. Die Mini-Suspensionen besitzen einen maximalen Füllgrad von 20 Gew.-%, die wässrige TMAH-Ausgleichslösung eine Leitfähigkeit von 200 mS/cm. Die Abscheidedauer beträgt jeweils 10 min. Die abgeschiedenen Grünkörper wurden mittels Quecksilber-Porosimetrie charakterisiert und die Ergebnisse durch Sinterung im Zonensinterofen bei entsprechen-

der Temperatur verifiziert. Nach der Eingrenzung der Prozessparameter mit Hilfe von Abscheidungen aus den Mini-Suspensionen wurden anschließend die BSG-Suspensionen mit größerem Volumen zur Abscheidung verwendet. Hier war es nötig, neben der TMAH-Ausgleichslösung andere Lösungen zur elektrophoretischen Abscheidung mit einer höheren elektrischen Leitfähigkeit auszuwählen und deren Einfluss auf die Grünkörpereigenschaften sowie die Sintertemperatur zu bestimmen.

Anschließend erfolgten verschiedene Versuche, um die Gründichte der Formkörper zu erhöhen, die Porengröße zu verringern und somit die Sintertemperatur weiter zu reduzieren. Es wurden bimodale Pulvermischungen eingesetzt, um auf diese Weise die Porenradienverteilung in den Formkörpern zu verändern.

3.4.2 Sintern unter Helium-Atmosphäre

Eine andere Möglichkeit die Sintertemperatur zu reduzieren, stellt die Veränderung der Ofenatmosphäre dar. Helium besitzt eine höhere Permeation in Glas als Stickstoff (vgl. Kapitel 2.1.2), wodurch die blasenfreie Sinterung unter Helium-Atmosphäre bereits bei niedrigerer Temperatur als an Luftatmosphäre möglich sein sollte. Daher wurden sowohl gepresste als auch über EPD hergestellte Grünkörper an Helium-Atmosphäre gesintert. Der Gasfluss im Zonensinterofen ist über einen Gasdurchflussmesser (PR3000, Fa. MKS Instruments GmbH) kontrollierbar. Die Gasdurchflussmenge während der Sinterung betrug 1 l/min. Zur Kontrolle des Gasflusses wurde das Gas aus dem Ofen durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet.

3.5 Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix

Offenporige Grünkörper bieten die Möglichkeit der Dotierung mit funktionalen Zweitphasen. Es wurde untersucht, inwiefern eine homogene Dotierung mit Gold möglich ist und ob neue Wege zur Herstellung von Cd-freiem Rotglas möglich sind.

3.5.1 Goldrubinfärbung

Eine definierte Dotierung des Borosilicatglases mit Gold soll eine homogene und reproduzierbare Rotfärbung ermöglichen. Zunächst wurden dazu Presslinge aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver in alkoholische Goldchloridlösung getränkt. Alkoholische Lösungen fanden anstelle von Wasser Einsatz, da deren vergleichsweise geringe Oberflächenspannung ($< 25 \text{ mN/m}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) die Neigung zur Rissbildung während der Trocknung verringert. Insgesamt war es notwendig, die möglichen Einflussfaktoren auf die Färbung des Sinterglases, wie Konzentration der Dotierlösung, Tränkzeit, Trocknungsumgebung, -zeit und Sintertemperatur zu untersuchen. An die gefärbten

Gläser werden fünf wesentliche Anforderungen gestellt. Einerseits sollen sie transparent, homogen und rot gefärbt sein. Andererseits sollen die Gläser komplett rissfrei und frei von Cristobalit-Kristallen sein. Die Proben wurden zur besseren Übersicht mit Zahlenwerten von 1 bis 6 bewertet. 1 bedeutet die Probe ist perfekt (erfüllt alle Anforderungen), 3 bedeutet die Probe ist noch akzeptabel (zwei Anforderungen nicht erfüllt) und 6 bedeutet die Probe ist extrem schlecht (keine Anforderung ist erfüllt). Die Zahlenwerte werden in allen Fotografien der Proben angegeben.

Die Korrelation zwischen den Einflussfaktoren auf die Färbung und den Anforderungen an die Färbung des Glases wurden systematisch untersucht. Die jeweiligen Glaseigenschaften wurden in Abhängigkeit von den Einflussfaktoren visuell, mittels UV-VIS-Spektroskopie, TEM- und XRD-Analyse untersucht. Die Farbmeterik bietet die Möglichkeit, die Rotfärbung messtechnisch zu erfassen. Mit Hilfe der Software Cary WinUV Color (Fa. Agilent) können Farbwerte aus den gemessenen UV-VIS-Spektren berechnet und miteinander verglichen werden. Durch Auswertung der UV-VIS-Spektren wurde jeder Glasfarbe eine Farbkoordinate x und y zugeordnet, die dem jeweiligen Anteil an den Primärfarben entspricht. Durch Eintrag in die von der internationalen Beleuchtungskommission CIE (Commission Internationale d'éclairage) eingeführte zweidimensionale Farbtabelle CIE 1931 [150] wurden die berechneten Farbwerte x und y eines Glases visualisiert.

Einfluss der Tränkzeit

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der Tränkzeit auf die Färbung untersucht. Dazu wurden Presslinge über einen Zeitraum von 60 min, 30 min, 10 min und 10 s in eine 0,0025 Gew.-%ige AuCl_3 /Methanol-Lösung getränkt, bei 120 °C für 2 h im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Zonensinterofen gesintert. Das verwendete Methanol besaß eine Reinheit von 98 %. Eine Tränkzeit von 10 s entsprach dabei gerade der Zeit, nach der die komplette Probe mit Tränklösung durchsetzt schien.

Einfluss der AuCl_3 -Konzentration in der Tränklösung

Anschließend sollte durch Variation der Dotierlösungskonzentration die ideale AuCl_3 -Konzentration zur Rotfärbung ermittelt werden. Dazu wurde die Konzentration an AuCl_3 in Methanol von 0,0025 Gew.-% bis 0,45 Gew.-% variiert.

Einfluss der Trocknungsparameter

Auch der Einfluss der Trocknungsparameter auf die Rotfärbung wurde untersucht. Dazu wurden in 0,23 Gew.-%ige AuCl_3 -Lösung getränkte Proben entweder für verschie-

dene Zeitspannen (2 h, 24 h, 48 h) bei Raumtemperatur oder im Trockenofen für 2 h bei 120 °C oder kombiniert bei Raumtemperatur (2 h, 24 h, 48 h) und im Ofen (2 h, 120 °C) getrocknet.

Einfluss des Lösemittels

Abschließend wurde der Einfluss der Art des Lösemittels der Dotierlösung auf die Färbung anhand des Einsatzes von Methanol mit einer Reinheit von 98 %, Methanol mit einer Reinheit von 99,9 % und Ethanol mit einer Reinheit von 99 % überprüft. Ziel war es durch Veränderung des Lösemittels eine homogene Färbung zu erzeugen.

3.5.2 Simulation der Transmission

Zusätzlich wurde mit Hilfe der Software SPRAY (Fa. M. Theiss Hard- and Software) sowohl der Transmissionsverlauf als auch die Absorptionskoeffizienten der golddotierten Borosilicatgläser in Abhängigkeit von der Größe der Goldkolloide simuliert. Die gesamte optische Konfiguration kann in der Software in Analogie zu den Färbeexperimenten ausgewählt werden. Es wurden zylindrische Proben aus Borosilicatglas (Durchmesser: 10 mm, Dicke: 1 mm) mit einem bestimmten Volumenanteil an sphärischen, gaußverteilten Goldteilchen bestimmter mittlerer Größe (10 bis 70 nm) ausgewählt. Die optischen Eigenschaften der Materialien werden über die entsprechende Auswahl der dielektrischen Konstanten festgelegt. Nach Auswahl der Mie-Streuung, der Lichtquelle und des Detektors können die optischen Spektren simuliert werden. Die Simulation wurde nur zur qualitativen Analyse der Transmissionsspektren betrachtet. Um die Übereinstimmung von Experiment und Simulation zu überprüfen, wurde die Größe der Goldkolloide in den Glasproben im TEM analysiert.

3.5.3 Färbung mit Cersulfid

Zur Erzielung einer Cd-freien Rotfärbung eines Glases wurde eine Dotierung eines BSG-Formkörpers mit Cersulfid über einen Tränkprozess durchgeführt. Eine Tränklösung könnte direkt aus kommerziell erhältlichen α - Ce_2S_3 hergestellt werden. Dies ist wenig sinnvoll, da die Phase nur in verdünnter Säure unter Entstehung von H_2S , d.h. unter Verdampfen der Schwefelkomponente, löslich ist. Eine andere Möglichkeit ist ein Cersalz, wie z.B. CeCl_3 in Ethanol zu lösen, den Grünkörper mit der Lösung zu tränken und anschließend unter Schwefel-Atmosphäre zu sintern. Im Rahmen dieser Arbeit bestand jedoch keine Möglichkeit unter Schwefel-Atmosphäre zu sintern. Letztlich blieb daher nur die Möglichkeit in Anlehnung an [134] die Tatsache zu nutzen, dass Metallsalze mit Thiourea Komplexe bilden. Es wurden verschiedene Ethanol-Lösungen aus

Cersalz (Cerium(III)nitrathexahydrat) und Thiourea hergestellt. Die mit den Lösungen getränkten Grünkörper wurden anschließend gesintert und die Ergebnisse analysiert.

3.6 Lasersintern von Glasschichten

Die Temperaturabsenkung zur Glasherstellung ist nicht nur im Bereich der endmaßnahen Formgebung, sondern auch im Bereich der Beschichtungen interessant. Eine Absenkung der Herstellungstemperatur führt im Rahmen der Schichtherstellung zu einer deutlich geringeren thermischen Belastung der Substrate. Es wurde bereits in [35, 109] gezeigt, dass hochreine Kieselglasschichten aus Nanopulvern über Dip-Coaten und anschließendes Lasersintern hergestellt werden können. Da die Anwendung von Kieselglasschichten aufgrund des sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten begrenzt ist, ist es wünschenswert, Glasschichten aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver auf gleiche Weise herzustellen. Die Anwendung des nanoskaligen BSG-Pulvers im Bereich der Schichten bietet sich aus wirtschaftlicher Sicht an, da eine geringere Menge an Pulver Einsatz findet. Bereits in [4] wird darauf hingewiesen, dass mittels Borosilicatglasschichten auf Kalknatronglas dessen chemische Beständigkeit, Biegefestigkeit und mechanische Festigkeit erhöht werden kann.

Zur Herstellung der Schichten mittels Tauchbeschichtung wurden zunächst wässrige BSG-Suspensionen, wie in Kapitel 3.4.1.1 beschrieben, hergestellt. Um die Applikation einer Schicht mittels Dip-Coating zu ermöglichen, wurde Methylcellulose (mittlere Molmasse 14000 g/mol, Fa. Sigma-Aldrich) als Binder zugesetzt. Einerseits konnte so die geeignete Viskosität zur Tauchbeschichtung eingestellt und andererseits die Rissbildung während der Trocknung verhindert werden. Um eine optimale Suspension zur Tauchbeschichtung zu erreichen, wurde der Füllgrad in Gew.-% und der Binderanteil an Methylcellulose in Gew.-% bezogen auf die Pulvermasse variiert. Durch Zugabe des Entschäumers Contraspum KWE (Fa. Zschimmer & Schwarz) wurde eine Blasenfreiheit und durch anschließendes Filtern durch eine Siebfolie mit einer Maschenweite von 27 μm eine Agglomeratfreiheit der Suspension garantiert. Auf eine Viskositätsmessung der Suspension musste aufgrund der geringen Menge verzichtet werden. Im anschließenden Dip-Coating-Prozess wurden gereinigte Flachglasproben (BSG- und KNG-Substrate) in die jeweilige Suspension eingetaucht und nach kurzer Verweilzeit mit einer maximalen Geschwindigkeit von 33 mm/s aus der Suspension herausgezogen. Die als optimal bestimmten Beschichtungsparameter aus [35] wurden übernommen. Die beschichteten Substrate wurden anschließend hängend an Raumatmosphäre getrocknet. Die Dicke der Grünschichten wurde rasterelektronenmikroskopisch bestimmt. Qualitativ wurden die Schichten im Lichtmikroskop (DM LM, Fa. Leica) und optisch im Gegenlicht beurteilt. Vor der Lasersinterung wurden die Grünschichten im Kammer-

ofen bei 500 °C für 20 min entbindert. Zur Lasersinterung wurde der gleiche CO₂-Laser wie zur Pulverherstellung verwendet. Im Falle der Lasersinterung ermöglicht allerdings eine nachgeschaltete Scannereinheit die Umlenkung, die Fokussierung und das Abfahren eines genauen Scanweges des Laserstrahls. Der Brennfleckdurchmesser des Strahls kann je nach Abstand der Probe vom Fokus verändert werden und wurde in den Versuchen auf 1000 µm eingestellt. Um eine Beschädigung der Substrate während der Lasersinterung aufgrund von thermischen Spannungen durch die schnelle lokale Erhitzung und Abkühlung zu verhindern, wurden die Glassubstrate vor der Laserbehandlung mit einer Heizplatte auf eine Temperatur von 540 °C erwärmt. Die Parameter Scangeschwindigkeit v_{scan} und Leistung P wurden in verschiedenen Bereichen, wie in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt, variiert, um eine transparente Schicht zu erzeugen. Um eine homogene Temperaturverteilung über eine große Fläche zu gewährleisten, wurde die in Abbildung 3.12 dargestellte Ansteuerungsmöglichkeit in allen Versuchen gewählt. Während der Lasersinterung wurde die Temperatur mit einer Thermokamera (InfRec Thermo Gear G120, Fa. ebs ATuS GmbH) gemessen und kontrolliert. Die gesinterten Schichten wurden qualitativ im Licht- und Rasterelektronenmikroskop charakterisiert.

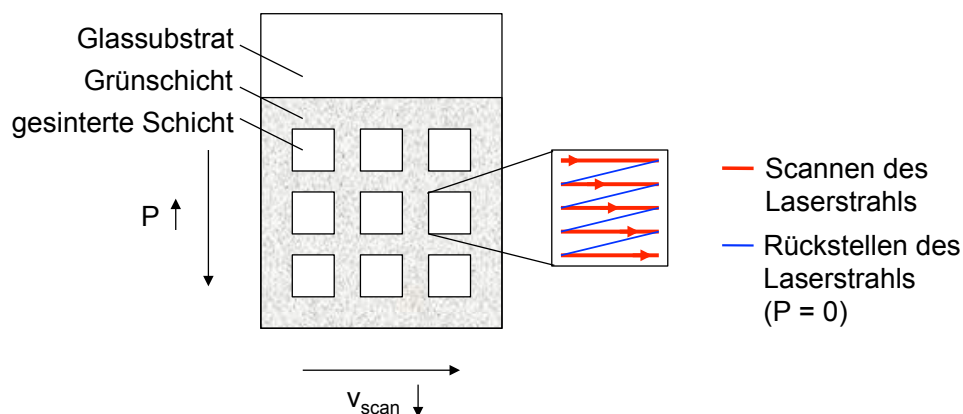


Abbildung 3.12: Schema der Lasersinterung einer beschichteten Probe mit ausgewählter Laseransteuerung

3.7 Perspektive: Lotgläser

Die Motivation war es, die Möglichkeit zur Erzeugung bleifreier Lotgläser aufzuzeigen, die sich zur Herstellung von Glas-Glas- und Glas-Keramik-Verbunden eignen. Optimal wäre ein Lotglas mit einem geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer geringen Löttemperatur. Der Einsatz von sinteraktiven Teilchen anstelle von Flussmitteln könnte zu einer Absenkung der Prozesstemperatur ohne Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten führen. Des Weiteren könnte durch einen Ersatz

bzw. zumindest durch eine Reduktion des PbO-Anteils sowohl die Toxizität gesenkt als auch die chemische Beständigkeit der Glaslote erhöht werden. Gerade im Bereich des Lötens von SiC in der Sensorik [145, 146] bietet nanoskaliges Borosilicatglaspulver die Möglichkeit bei Temperaturen unterhalb der aktuell veröffentlichten 1150 °C [145] zu löten.

Ziel war es zu überprüfen, ob die Möglichkeit besteht, durch den Einsatz des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers das Löten zweier Glasplatten zu ermöglichen. Dazu sollten Glaslote mit Hilfe einer Lötsuspension basierend auf Borosilicatglaspulver hergestellt werden. Zunächst wurde überprüft, inwiefern ein transparentes Sintern der Lötsuspension in einem Kammerofen möglich ist. Anschließend wurde die Suspension durch Dip-Coaten auf die gereinigten Glasplatten aufgebracht. Um eine Lötverbindung zu erzeugen, wurden jeweils zwei Glasplatten zwischen denen sich die Schicht befindet unter Variation der Lötparameter wie Temperatur, Zeit und Druck erhitzt.

3.8 Flammhydrolytisch hergestellte Pulver

In Zusammenarbeit mit Evonik Degussa, dem Hersteller des kommerziell erhältlichen OX50-Pulvers, wurden erste Versuche durchgeführt ein nanoskaliges Borosilicatglaspulver über den Prozess der Flammhydrolyse herzustellen. Nachdem eine transparente Sinterung mit einem laserabladierten Pulver ermöglicht wurde, bestand das Ziel darin, über einen kostengünstigeren Herstellungsprozess ein Pulver mit ähnlichen morphologischen und chemischen Eigenschaften herzustellen. Im Vergleich zur Laserablation bietet die Flammhydrolyse neben einer höheren Energieeffizienz eine höhere Produktionsrate des Pulvers in der Größenordnung von Kilogramm pro Stunde. Die Flamm-sprüh-synthese ist ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von großen Mengen an Nanopulver [151], wobei die Kontrolle der Morphologie der Partikel und deren Größenverteilung sich als schwierig erweist [152]. Betrachtet man nur den Stromverbrauch des in dieser Arbeit verwendeten 100 W-CO₂-Lasers, so kostet die Herstellung 170 Euro pro Kilogramm Pulver. Im Vergleich dazu kostet ein flammhydrolytisch hergestelltes OX50-Pulver nur 10 Euro pro Kilogramm. Der Preis für ein laserabladiertes Pulver kann, wie in [152] gezeigt, durch einen Laser mit höherer Ausgangsleistung und durch die dadurch bedingte höhere Verdampfungsrate von 1 kg/h reduziert werden. An der eidgenössischen Material- und Forschungsanstalt (EMPA) wurde ebenfalls versucht flammhydrolytisch BSG-Nanopulver herzustellen. Die Morphologie, Partikelgrößenverteilung und chemische Zusammensetzung der flammhydrolytisch synthetisierten Pulver wurden im Vergleich zu dem laserabladierten Pulver untersucht. Außerdem wurden Formkörper hergestellt, im Zonensinterofen gesintert und die Sinterergebnisse analysiert.

4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wichtigsten experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Primäres Ziel dieser Arbeit war das transparente Sintern eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers zu ermöglichen. Dabei stand zunächst der Prozess der Laserablation und die Charakterisierung des elektrostatisch abgeschiedenen Pulvers im Vordergrund. Eine Fehleranalyse der anschließend hergestellten und charakterisierten Grün- und Sinterkörper sollte zeigen, ob eine weitere Optimierung des nanoskaligen Pulvers notwendig ist. Neben der elektrostatischen Abscheidung wurde eine Anlage zur filternden Abscheidung des laserabladierten Pulvers realisiert, um eine Optimierung des Pulvers sowie der hergestellten Grün- und Sinterkörper zu erreichen.

Anschließend stand die weitere Reduzierung der Sintertemperatur im Vordergrund der Arbeit. Einerseits wurde überprüft, ob mittels elektrophoretischer Abscheidung der Partikel aus einer wässrigen Suspension eine verbesserte Formgebung möglich ist. Im Zuge dessen sollten die Möglichkeiten und Grenzen der Nassformgebung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers aufgezeigt werden. Andererseits wurde neben der Verbesserung der Formgebung auch der Einfluss einer Helium-Atmosphäre auf die Sintertemperatur untersucht. In einem weiteren Schritt erfolgten Untersuchungen zum Einbau einer nanoskaligen Zweitphase in die Sinterglasmatrix. Neben der Realisierung der Goldrubinfärbung wurde der Einsatz von Cersulfid zur Rotfärbung als Alternative zur cadmiumhaltigen Rotfärbung getestet und kritisch hinterfragt. Des Weiteren wurde überprüft, ob eine transparente Lasersinterung von über Dip-Coaten hergestellten Borosilicatglas-Grünsichten möglich ist. Mit ersten Versuchen in dem Bereich der Glaslote sollte gezeigt werden, dass der Einsatz von Borosilicatglaspulver im Bereich der Lotgläser eine Perspektive zu bleihaltigen Loten oder auch Glasuren sein könnte. Abschließend wurde die alternative Herstellungsmöglichkeit des Pulvers über die Flammhydrolyse untersucht.

4.1 Laserablation von Borosilicatglas

Der nichtlineare Zusammenhang zwischen der einwirkenden Laserleistung und der Verdampfungsrate des Borosilicatglases ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Ein maximaler Energieeintrag führt demnach zu einer maximalen Verdampfungsrate. Laserleistungen unterhalb von 20 W, d.h. unterhalb von einer Leistungsdichte von $2,5 \text{ kW/cm}^2$,

reichen zur Ablation des Glases nicht aus. Die Wahl der Laserleistung ist prozessbedingt durch den maximal möglichen Vorschub des Glasstabes in den Laserstrahlfokus begrenzt. Eine Laserleistung von 40 W gewährleistet durch ein optimales Verhältnis zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Vorschub des Glases einen kontinuierlichen Prozess.

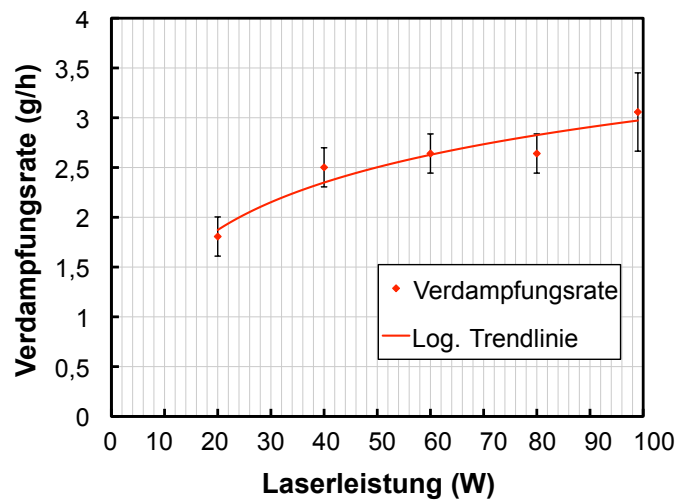


Abbildung 4.1: Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Laserleistung

4.2 Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver

4.2.1 Charakterisierung des Pulvers

Die Morphologie des laserablatierten und feldunterstützt abgeschiedenen nanoskaligen Glaspulvers ist in den TEM-Aufnahmen der Abbildung 4.2 zu erkennen. Zwar ist über den Prozess der Laserablation eine Herstellung von ausnahmslos globularen Teilchen möglich, allerdings findet im Zuge der feldunterstützten Abscheidung eine kettenförmige Agglomeration dieser Primärpartikel statt. Die sich ausbildenden Sinterhalse zwischen den nanoskaligen Teilchen sind in Abbildung 4.2 eindeutig sichtbar.

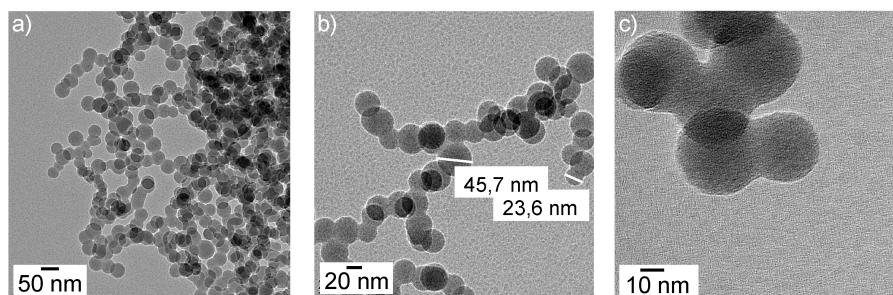


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers

Sowohl das Elektronenbeugungsbild des Pulvers als auch die pulverdiffraktometrische Untersuchung in Abbildung 4.3 zeigen, dass keine kristallinen Phasen im synthetisierten Pulver vorliegen.

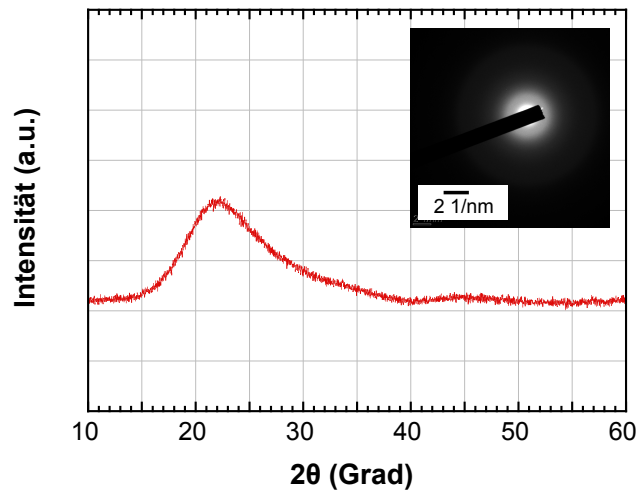


Abbildung 4.3: XRD-Analyse und TEM-Beugungskontrast des feldunterstützt abgeschiedenen Borosilicatpulvers

Das XRD-Spektrum des Pulvers mit einem breiten Peak hoher Intensität zwischen 20 und 30° und einem zweiten Peak geringer Intensität bei 45° ist für ein Borosilicatglas charakteristisch [45]. Die Größenverteilung der Primärteilchen in Abbildung 4.4 konnte mit Hilfe der Software „analySIS“ durch Ausmessen von rund 1000 Teilchen bestimmt werden. Die Bezeichnung BSG (fu) steht im Folgenden stets für feldunterstützt abgeschiedenes Borosilicatpulver. Der mittlere Teilchendurchmesser des Pulvers liegt mit 35 nm unterhalb des mittleren Durchmessers des OX50-Pulvers von 50 nm.

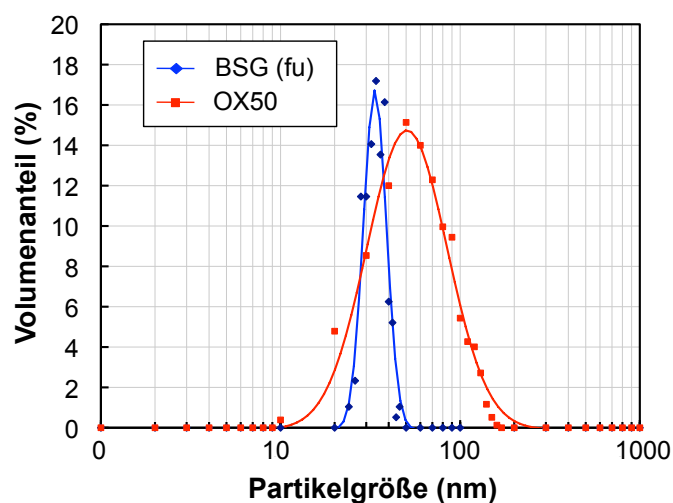


Abbildung 4.4: Partikelgrößenverteilung des synthetisierten Nanopulvers im Vergleich zu OX50-Pulver

Die monomodalen Verteilungen beider Pulver lassen sich mit der in Kapitel 2.3.4 erwähnten logarithmischen Normalverteilung nähern. Im Vergleich zum flammhydrolytisch hergestellten OX50-Pulver zeichnet sich das laserablatierte Pulver durch eine sehr schmale Verteilung mit einer Halbwertsbreite von nur 10 nm aus. Die BET-Messung des elektrostatisch abgeschiedenen Pulvers ergab eine spezifische Oberfläche von 38,5 m²/g.

Die ICP-AES-Analyse des synthetisierten Pulvers im Vergleich zum Referenz-Ausgangsglasstab ergab die in Tabelle 4.1 aufgeführte Zusammensetzung. In den Hauptkomponenten des Borosilicatglases SiO₂, B₂O₃ und Na₂O unterscheiden sich Pulver und Referenzglas nur unwesentlich. Der mittlere Anteil an SiO₂ liegt zwischen 82 und 83 Gew.-%, der an B₂O₃ bei rund 12 Gew.-% und der an Na₂O und K₂O zusammen bei ca. 4 Gew.-%. Lediglich der Al₂O₃-Anteil ist im laserablatierten Pulver mit 0,4 Gew.-% wesentlich geringer als im Ausgangsmaterial.

Tabelle 4.1: Vergleich der Zusammensetzung in Gew.-%

	Ausgangsglas	BSG (fu)
SiO ₂	82,3	82,9
B ₂ O ₃	12,3	12,3
Na ₂ O + K ₂ O	3,0 + 1,0	3,2 + 0,9
Al ₂ O ₃	1,7	0,4

Das Ergebnis der TG-DSC-Messung des feldunterstützt abgeschiedenen Borosilicatglaspulvers in Abbildung 4.5 zeigt, dass die Pulverprobe bis zu einer Temperatur von 400 °C einen Anteil von 3,93 % an Masse verliert bevor das TG-Signal konstant bleibt. Die DSC-Kurve zeigt neben den Effekten unterhalb von 260 °C und zwischen 500 und 780 °C eine starke Drift der Grundlinie insbesondere bei höheren Temperaturen. Um die Richtigkeit der DSC-Messung zu gewährleisten, wurde der horizontale Verlauf der DSC-Grundlinie überprüft und bestätigt (siehe Abbildung 4.5). Die Analyse der Reaktionsgase mittels FTIR ergab bis zu einer Temperatur von 260 °C eine Freisetzung an H₂O. Dies passt zu dem endothermen Signal im Bereich von Raumtemperatur bis 260 °C. Außerdem besitzt die DSC-Kurve des Borosilicatglaspulvers zwischen 500 und 780 °C ein verschmiertes exothermes Signal.

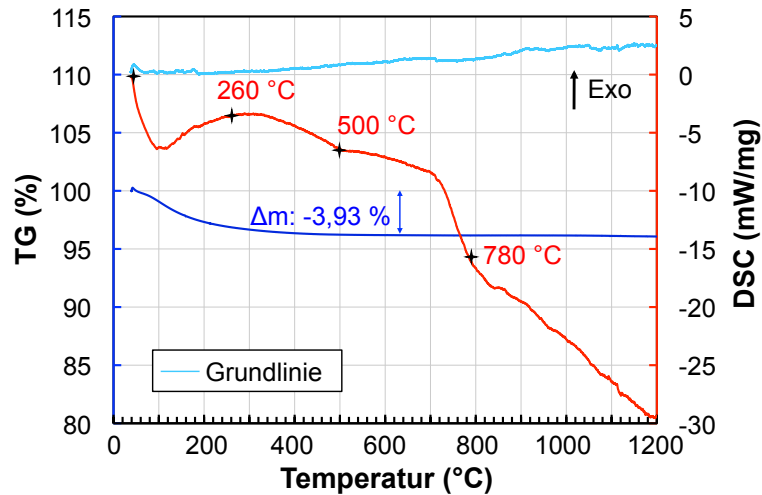


Abbildung 4.5: TG- und DSC-Messkurven des feldunterstützt abgeschiedenen BSG-Pulvers

4.2.2 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Das laserablatierte Nanopulver wurde mit einer zuvor bestimmten, optimalen Presskraft von 1,1 kN für einen Zeitraum von jeweils einer Minute trockengepresst. Die Archimedes-Messung der zylindrischen Presslinge aus Borosilicatglaspulver mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 10 mm ergab eine Gründichte von 39,9 %. In Analogie dazu besitzen äquivalent gepresste OX50-Formkörper eine Gründichte von 40,9 %. Die Quecksilber- porosimetrie (Hg- Porosimetrie) liefert für in gleicher Weise verpresste Grünkörper die in Abbildung 4.6 gezeigte Porenverteilung.

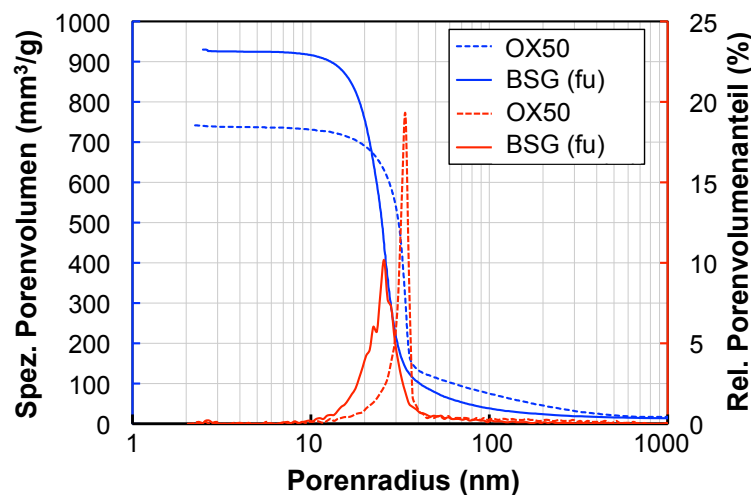


Abbildung 4.6: Porenverteilung eines OX50- und eines BSG (fu)-Presslings

Es ist zu erkennen, dass die monomodale Porenverteilung des BSG-Grünkörpers im Vergleich zu der des OX50-Grünkörpers eine breitere Verteilung mit geringerem Maximum besitzt. Außerdem ist das Maximum der Verteilung zu kleineren Porengrößen

hin verschoben. Die mittlere Porengröße des BSG-Presslings beträgt 25,5 nm, die des OX50-Presslings 33,0 nm. Das spezifische Porenvolumen eines BSG-Presslings liegt mit $930 \text{ mm}^3/\text{g}$ oberhalb des Porenvolumens von $750 \text{ mm}^3/\text{g}$ eines OX50-Presslings. Das Ergebnis der REM-Analyse von identisch gepressten Grünkörpern aus BSG- und OX50-Pulver in Abbildung 4.7 stellt die Unterschiede im Gefüge dar.

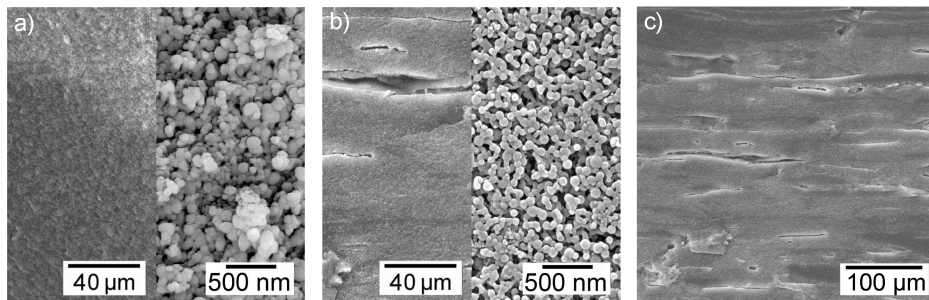


Abbildung 4.7: REM-Gefügeanalyse von a) OX50- und b), c) BSG-Presslingen

Ein OX50-Grünkörper besitzt im Vergleich zu einem BSG-Pressling eine vollkommen homogene Mikrostruktur (siehe Abbildung 4.7 a) bzw. b)). Die aus dem BSG-Pulver gepressten Grünkörper sind vollkommen inhomogen. Die Pressstruktur mit Rissen und Hohlräumen und somit die Dichteschwankungen sind in Abbildung 4.7 c) deutlich sichtbar. Die Betrachtung der Presslinge bei höherer Vergrößerung in Abbildung 4.7 a) und b) zeigt, dass der BSG-Pressling aus kettenförmigen Agglomeraten aufgebaut ist. Auch die aufgrund des Herstellungsprozesses entstandenen Sinterhalse zwischen den Partikeln sind sichtbar. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das nanoskalige Gefüge des OX50-Presslings durch größere Partikel aus, die nicht über Feststoffbrücken agglomeriert sind. In Abbildung 4.8 ist das mittels Dilatometrie bestimmte Sinterverhalten des laserabladierten, nanoskaligen BSG-Pulvers dargestellt.

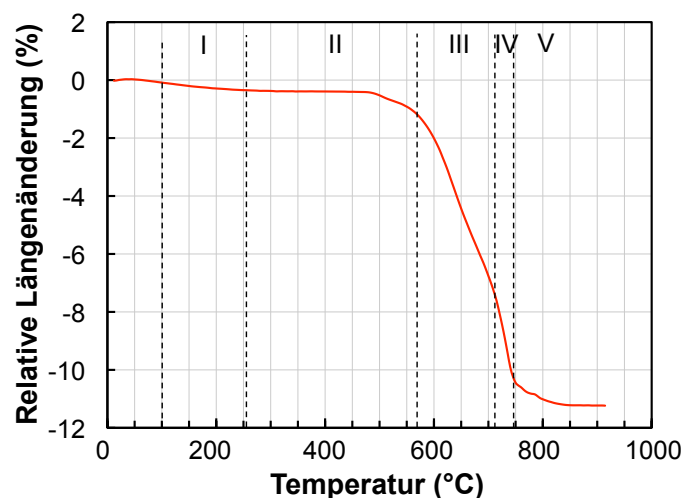


Abbildung 4.8: Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens eines BSG (fu)-Presslings

Die Kurve lässt sich in fünf Bereiche einteilen: Im Temperaturbereich zwischen 100 und 260 °C ist eine erste Schwindung sichtbar. Ab einer Temperatur von 500 °C im Bereich II beginnt die relative Längenänderung sich aus ihrem horizontalen Verlauf herauszuheben. Dieser Bereich des Sinterbeginns geht bei 580 °C in einen Bereich III mit einer starken Zunahme der Schwindung über. Die Bereiche III und IV werden bei 710 °C durch einen Knick getrennt. Oberhalb von 760 °C nimmt der Grad der Längenänderung ab und strebt ab 840 °C einen konstanten Endwert an. Es stellt sich eine relative Enddichte von 63 % ein. In Abbildung 4.9 werden Sinterproben, die mit einer Standardgeschwindigkeit von 10 mm/min bei Temperaturen von 600 bis 1000 °C gesintert wurden, miteinander verglichen.

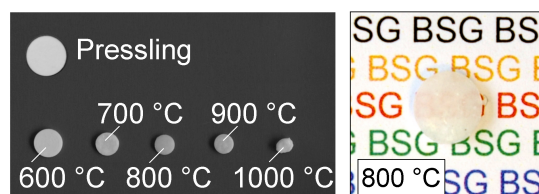


Abbildung 4.9: Links: Vergleich der Sinterproben, rechts: Transluzente Probe

Es ist offensichtlich, dass die Sinterproben nicht optisch transparent sind. Mit zunehmender Sintertertemperatur nimmt der Schrumpf der Sinterproben zu, bis diese schließlich bei einer Sintertertemperatur von 1000 °C vollkommen ihre Formstabilität verlieren. Eine genauere Betrachtung der 800 °C-Sinterprobe in Abbildung 4.9 rechts zeigt, dass die Schrift BSG im Hintergrund erkennbar und somit die Probe zumindest transluzent ist. Außer der Sinterprobe, die bei 600 °C gesintert wurde, besitzen alle Proben glänzende Oberflächen. Die Proben zeigen mit fortschreitender Sinterung eine einheitliche Schrumpfung des Probendurchmessers. In Abbildung 4.10 ist der Sinterschrumpf Δd verschiedener Sinterproben in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur dargestellt. Bei einer Sintertertemperatur von 900 °C ist der maximale Sinterschrumpf erreicht. Die Sinterung bei 1000 °C und die damit verbundene Geometrieänderung der Probe (vgl. Abbildung 4.9) lässt keine geometrische Bestimmung des Sinterschrumpfes zu. In Abbildung 4.10 ist neben dem Sinterschrumpf die relative Dichte der Sinterproben in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur dargestellt. Von 600 bis 800 °C steigt die relative Sinterdichte bis auf eine maximale, relative Dichte von 94,2 % an. Bei einer höheren Sintertertemperatur von 900 °C nimmt die relative Dichte zunächst ab bevor sie bei einer Sintertertemperatur von 1000 °C wieder ansteigt. Um diesen Verlauf zu verstehen und den Grund für die Transluzenz der Probe bei 800 °C zu verstehen, wurden die Bruchflächen der Sinterproben im REM untersucht.

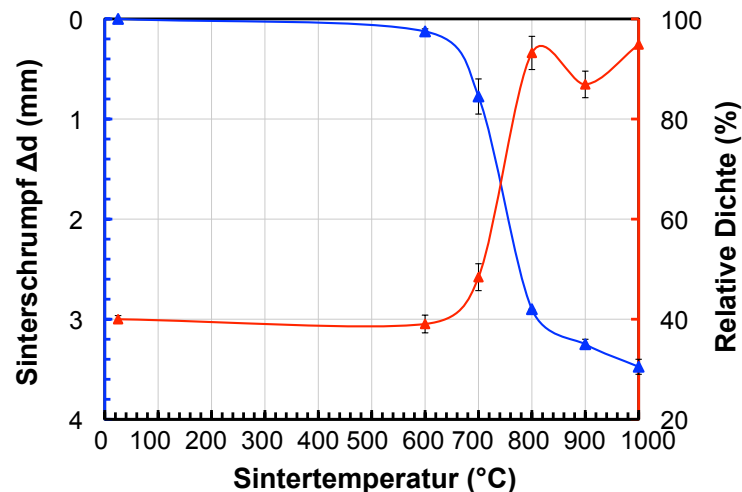


Abbildung 4.10: Sinterschrumpf und relative Dichte der Sinterproben

In Abbildung 4.11 sind die REM-Aufnahmen der Bruchflächen der gesinterten Proben gezeigt. Die Aufnahmen bei identischer Vergrößerung belegen den wesentlichen Unterschied in der Mikrostruktur der Sinterproben. Aus Abbildung 4.11 a) und b) geht hervor, dass eine Sinterung bei 600 °C zur vollständigen Verdichtung eines Grünkörpers nicht ausreichend ist, da durchweg einzelne Partikel in dem Gefüge der Sinterprobe ersichtlich sind. Zusätzlich ist die gesamte Bruchfläche von länglichen Poren durchsetzt. Die REM-Aufnahme der bei 700 °C gesinterten Bruchfläche in Abbildung 4.11 c) zeigt helle und dunkle, streifenförmige Bereiche auf. Eine nähere Betrachtung dieser Streifen in Abbildung 4.11 e) bis f) verdeutlicht, dass es sich bei den hellen Streifen um ungesinterte Stellen und bei den dunklen Bereichen um bereits gesinterte Bereiche der Probe handelt. Die Poren besitzen sowohl elliptische als auch sphärische Formen und erscheinen insgesamt größer als in der Bruchfläche in Abbildung 4.11 a). Bei einer Sinterung bei 800 °C sind keine ungesinterten Bereiche mehr in den Proben vorhanden (siehe Abbildung 4.11 d)). Das homogene Gefüge ist von Blasen mit ausschließlich runder Geometrie durchsetzt. Die maximale Blasengröße erscheint größer als in der Bruchfläche bei 700 °C in Abbildung 4.11 c). Die Blasengröße variiert von wenigen μm bis hin zu einer maximalen Größe von 30 μm .

Die Bruchfläche einer Probe, die bei 900 °C gesintert wurde, in Abbildung 4.11 g) und h) zeigt eine höhere Anzahl an großen Blasen. Zusätzlich durchsetzen Streifen mit sehr vielen kleinen, wenige μm -großen Blasen die gesamte Bruchfläche (siehe Abbildung 4.11 g)). In Abbildung 4.11 h) sind diese Streifen bestehend aus Blasen bei höherer Vergrößerung zu sehen. Schließlich geht aus Abbildung 4.11 i) hervor, dass diese Blasen in den Streifen bei einer höheren Sintertemperatur von 1000 °C größer werden.

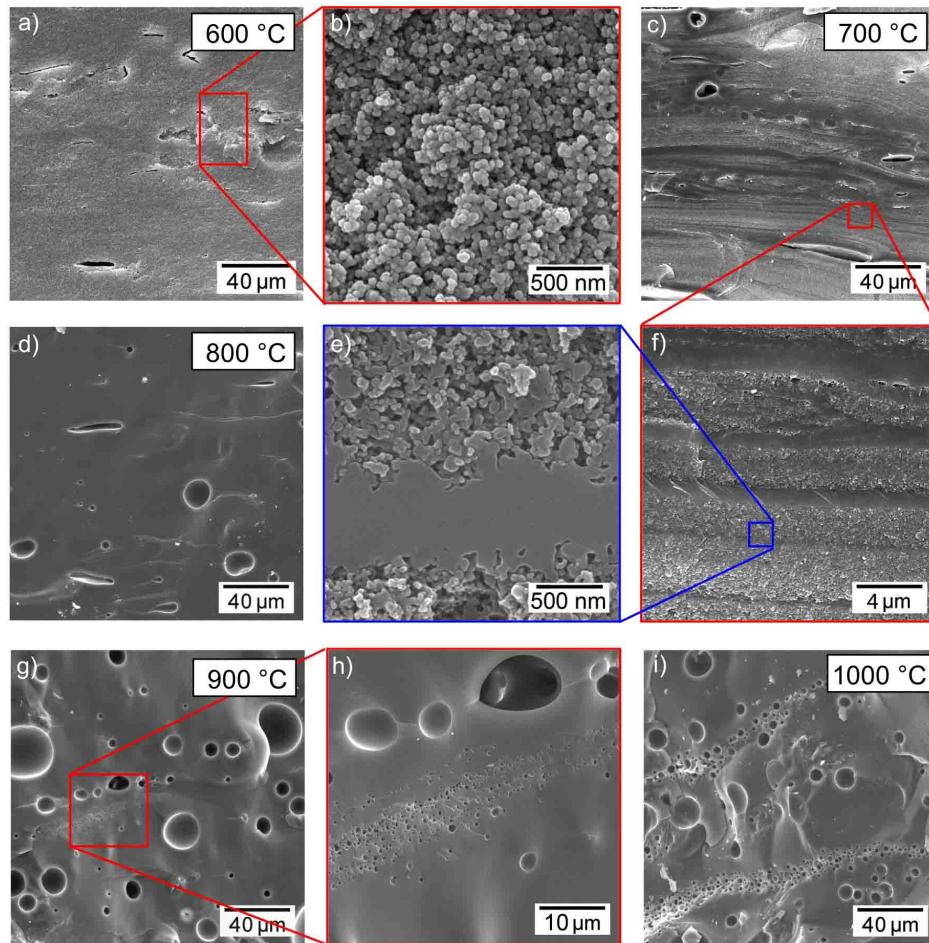


Abbildung 4.11: Gefüge der Bruchflächen bei verschiedener Sintertemperatur

Eine nähere Betrachtung der Poren, die sich bei einer Sinterung bei 600 °C bereits ausbilden, wird in Abbildung 4.12 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Sinterung der Nanopartikel am Rand der Poren beginnt. Um die Poren herum hat sich eine mehrere 100 nm-breite Zone ausgebildet, in der die Nanopartikel bereits zu einem Glas gesintert sind. Der Übergang von gesintertem zu ungesintertem Bereich wird in Abbildung 4.12 b) bei höherer Vergrößerung gezeigt.

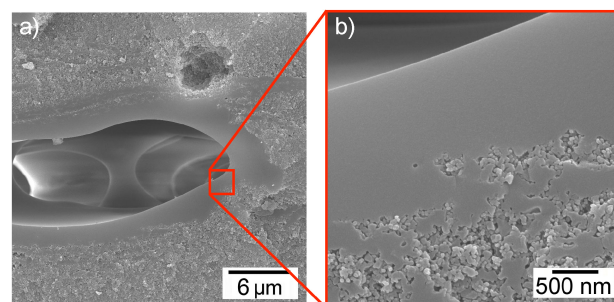


Abbildung 4.12: Porenbildung bei der Sinterung bei 600 °C

4.3 Fehleranalyse

Im Rahmen der Fehleranalyse galt es zu klären, welche Glasfehler eine transparente Sinterung des Nanopulvers verhindern. Die Entstehung glastechnischer Fabrikationsfehler erstreckt sich häufig über die verschiedenen Stufen der Glasherstellung. Die Verhinderung dieser Fehler durch die sichere Identifizierung des Entstehungsorts erweist sich daher häufig als schwierig. Oftmals bestehen während der Glasherstellung in verschiedenen Stufen Bedingungen, die kollektiv die Ausbildung eines Fehlers begünstigen. Im Rahmen der Fehleranalyse sollten nun einerseits die während der Herstellung der Borosilicat-Sintergläser auftretenden Fehler diagnostiziert und andererseits deren Fehlerherd festgestellt werden. Zur Bestimmung des Fehlerherdes wurden die Störungsquellen in den Bereichen Pulverherstellung, Formgebung und Sinterung eingehend untersucht. Der erste Schritt der Fehleranalyse besteht in der Identifikation der Glasfehler. Die bei 800 °C gesinterten Proben besitzen zwar keine Transparenz, eine genaue Betrachtung in Abbildung 4.13 a) zeigt aber zumindest eine Transluzenz. Die Analyse der Bruchflächen der Sinterproben mittels REM ergab, dass in dem transluzenten Glas sowohl Blasen (siehe Abbildung 4.13 c)) als auch sphärolithische Kristallite (siehe Abbildung 4.13 b)) enthalten sind. Außerdem bilden sich die Kristallite bevorzugt in der Umgebung der Gasblasen aus.

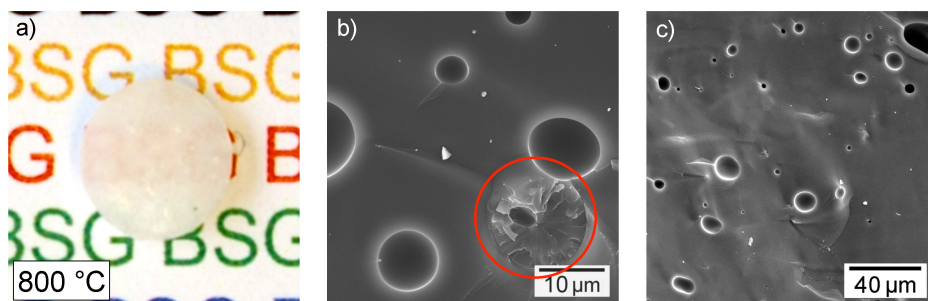


Abbildung 4.13: Fehleranalyse: a) Transluzente Sinterprobe; REM-Analyse der Bruchkante der Probe aus a) mit b) Sphärolithen und c) Gasblasen

4.3.1 Fehlerdiagnose

Sowohl die Gasblasen als auch die Kristallite im Glas verursachen eine Lichtstreuung und damit den Verlust der Transparenz des Sinterglases. Im Rahmen der Fehlerdiagnose werden diese beiden Glasfehler nun ausführlich untersucht.

Gasblasenproblematik

Der Inhalt der Gasblasen in den Sintergläsern wurde zerstörungsfrei mit Hilfe der Mikro-Ramanspektroskopie bestimmt. Dabei wird ein Nd:YAG-Laserstrahl mit einer

Wellenlänge von 523 nm und einer Leistung von 1,5 W in eine Blase fokussiert und das Ramanspektrum gemessen. Die Peaks des Blaseninhaltes überlagern das eigentliche Ramanspektrum des Glases. Anhand der Peaklage lässt sich der Blaseninhalt identifizieren und mit einem Auswerteprogramm die Gasgehalte quantifizieren. Eine andere Möglichkeit, den Blaseninhalt zu bestimmen, ist das Aufbrechen der Probe im Vakuum und die Analyse des aus der Probe entweichenden Gases mittels Massenspektroskopie [31, 153]. Die Analyse von mehreren Gasblaseninhalten wurde zerstörungsfrei in Zusammenarbeit mit der Schott AG durchgeführt. In Abbildung 4.14 ist exemplarisch ein Ramanspektrum des Gasinhaltes einer Blase dargestellt.

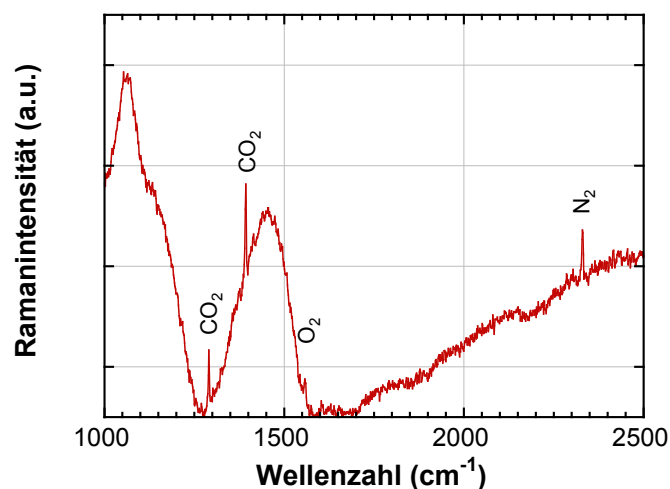


Abbildung 4.14: Ramanspektrum des Gasinhaltes einer Blase

Das Ramanspektrum ist aufgrund der schwachen Signale der Gase stark vergrößert dargestellt. Die Ramanbanden zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} sind in einem Borosilicatglas erst bei einer fünffachen Vergrößerung des Ramansignals zu erkennen. Die Bande im Bereich zwischen 1460 und 1470 cm^{-1} entspricht der Dehnungsschwingung der B-O-Bindung [154, 155]. Im Bereich zwischen 1080 und 1100 cm^{-1} tritt ein Peak aufgrund der Dehnung von ebenen $\text{SiO}_{5/2}$ -Einheiten, d.h. SiO_4 -Tetraedern mit einem nicht-brückengebundenen Sauerstoff auf [156, 157]. Die Peaks, die das eigentliche Ramanspektrum des Glases überlagern, konnten eindeutig identifiziert werden. Die Schwingungen bei Wellenzahlen von 1284 und 1387 cm^{-1} können CO_2 -Molekülen zugeordnet werden. Ein Signal bei der Wellenzahl von 1555 cm^{-1} wird durch die O_2 -Schwingung verursacht, das bei 2330 cm^{-1} entspricht der N_2 -Schwingungsbande. Die quantitative Gasanalyse erfolgte am Beispiel von fünf Blasen (siehe Tabelle 4.2). Es ist offensichtlich, dass in den Blasen die Luftbestandteile enthalten sind. Es liegt allerdings kein einheitlicher Inhalt und keine stöchiometrische Luftzusammensetzung vor. Der Anteil an O_2 , N_2 und CO_2 variiert zwischen 0 und 61,9 %, 38,2 und 75,4 % und 0 und 44,7 %.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der quantitativen Blasenanalyse in Gew.-%

	Blase 1	Blase 2	Blase 3	Blase 4	Blase 5
N ₂	55,3	55,4	75,4	63,6	38,2
CO ₂	44,7	30,2	9,0	-	-
O ₂	-	14,4	15,7	36,4	61,9

Aus den EDX-Mapping-Aufnahmen in Abbildung 4.15 geht hervor, dass der Sauerstoffanteil im Randbereich der Blasen im Zuge der Sinterung zunimmt, wohingegen der Anteil an Silizium im Glasnetzwerk homogen verteilt bleibt.

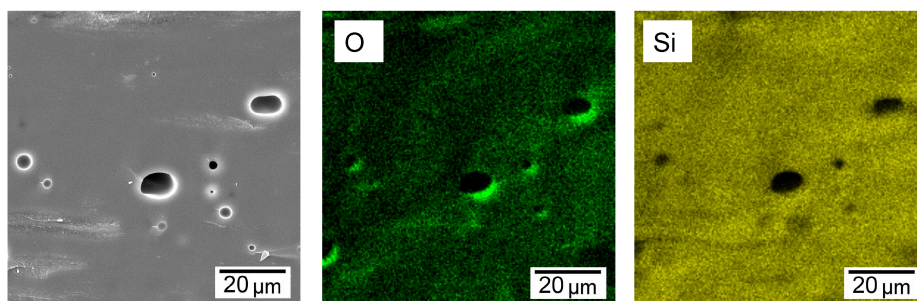


Abbildung 4.15: EDX-Mappings von Sauerstoff und Silizium im Bereich der Gasblasen

Kristallisationsproblematik

Zur Identifikation der kristallinen Phase im Sinterglas wurden XRD-Spektren der Sintergläser bei unterschiedlichen Sintertemperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 4.16). Bereits bei der Sinterung bei 800 °C liegt α -Cristobalit als kristalline Phase im Glas vor. Mit zunehmender Sintertemperatur nimmt die Signalhöhe des α -Cristobalits zu. Neben Cristobalit tritt keine weitere kristalline Phase auf. Die Kristallisation findet sowohl im Volumen des Glases (vgl. Abbildung 4.13) als auch an der Oberfläche (siehe Abbildung 4.17) statt. Die REM-Aufnahmen der Bruchkanten zeigen, dass die Kristallisation im Volumen an den Störstellen, den Blasen, beginnt und es sich daher im Volumen um heterogene Keimbildung handelt. In Abbildung 4.17 wird deutlich, dass nach einer Sinterung bei einer Temperatur von 600 °C und 700 °C nach wie vor eine Mikrostruktur aus Nanopartikeln vorhanden ist. Bei höherer Auflösung ist zu erkennen, dass bei 700 °C in bestimmten Bereichen der Oberfläche ein Ansintern der Nanopartikel stattgefunden hat. Eine vollständige Sinterung der Nanopartikel an der Oberfläche ereignet sich erst ab einer Sintertemperatur von 800 °C.

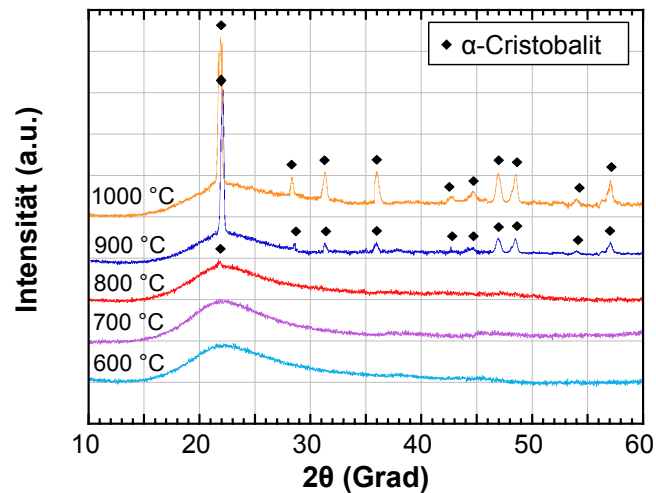


Abbildung 4.16: XRD-Diagramme der Sinterproben bei verschiedener Sintertertemperatur

Allerdings sind bei dieser Sinterung bereits erste sphärolithische Kristallite (kreisförmige Markierung in Abbildung 4.17 c)) zu erkennen. Sintertemperaturen von 900 °C (siehe Abbildung 4.17 d)) verursachen größere und zahlenmäßig mehr Kristallite auf der Oberfläche. Bei 1000 °C wächst sowohl die Anzahl als auch die Größe der Kristallite und die Oberflächen der Sinterproben sind zusätzlich von Rissen durchsetzt.

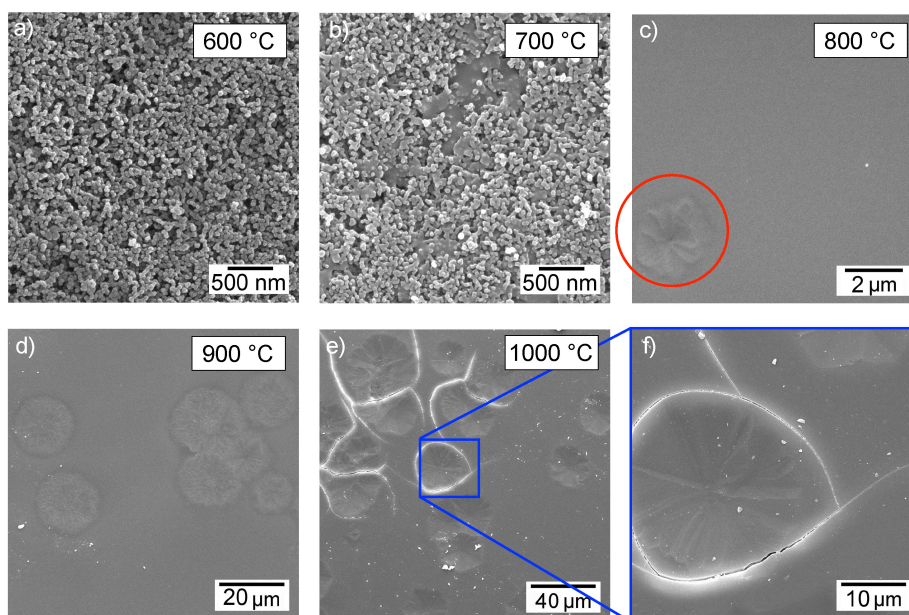


Abbildung 4.17: Gefüge der Oberflächen bei unterschiedlicher Sintertertemperatur

Die Diffusionsvorgänge während der Kristallisation werden in den EDX-Mapping-Aufnahmen in Abbildung 4.18 deutlich. Im Bereich des Kristallits befindet sich kaum Natrium, um den Kristallit herum ist hingegen eine Anreicherung an Natrium zu erkennen. Im Vergleich dazu bleibt Silizium homogen im Glas verteilt.

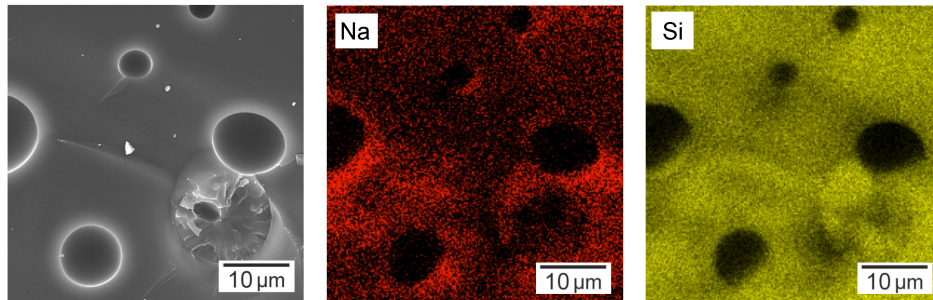


Abbildung 4.18: EDX-Mappings von Natrium und Silizium im Bereich eines Sphäroliths

Ziel war es nun, sowohl die Blasenbildung als auch die Kristallisation zu verhindern. Da offenbar die Kristallisation über heterogene Keimbildung an den Gasblasen entsteht, sollte eine Eliminierung der Blasen zu einer Unterdrückung der Kristallisation führen. Die Gasblasen selbst sollten durch Verbesserung der Homogenität der Formkörper, durch höhere Gründichten sowie eine schmale Porenverteilung und geringe Porengröße im Grünkörper verhindert werden.

4.3.2 Bestimmung des Fehlerherdes

Primär war es notwendig herauszufinden, wo der Entstehungsort der Glasfehler im Laufe der Glasherstellung liegt. In Abbildung 4.19 sind die möglichen Störungsquellen der Blasenbildung und der Entglasung, das bedeutet der Kristallitbildung im Glas, tabellarisch dargestellt. Der Einfluss der Störungsquellen auf die Glasfehler, d.h. die einzelnen Felder der Tabelle, wurden untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen wird in Kapitel 5.3.2 tabellarisch zusammengefasst.

Glasfehler und ihre möglichen Ursachen			Störungsquellen							
			I		II		III			
			Pulverherstellung		Formgebung		Sinterung			
			chemisch	morphologisch	Pressen	EPD	Ofenatm.	Temperatur	Geschw.	
Glasfehler	A	Blasen (Gase im Glas)								
	B	Entglasung (Kristallite im Glas)								

Abbildung 4.19: Mögliche Ursachen der Glasfehler in den Stufen der Glasherstellung

Zunächst wurden die Sinterparameter variiert und deren Einfluss auf die Kristallisation und Blasenausbildung untersucht. Durch Variation von Sintertemperatur, Sinter-

geschwindigkeit und -atmosphäre sind Gasblasen und Kristallisation beeinflussbar. Wie bereits bei der Sinterung mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min festgestellt wurde (vgl. Abbildung 4.11), steigt die Blasengröße mit zunehmender Temperatur an (siehe Abbildung 4.20). Eine geringere Sintergeschwindigkeit von 3 mm/min führt bei allen Sinter Temperaturen zu größeren Gasblasen, eine höhere Geschwindigkeit von 33 mm/min verringert hingegen die Blasengröße.

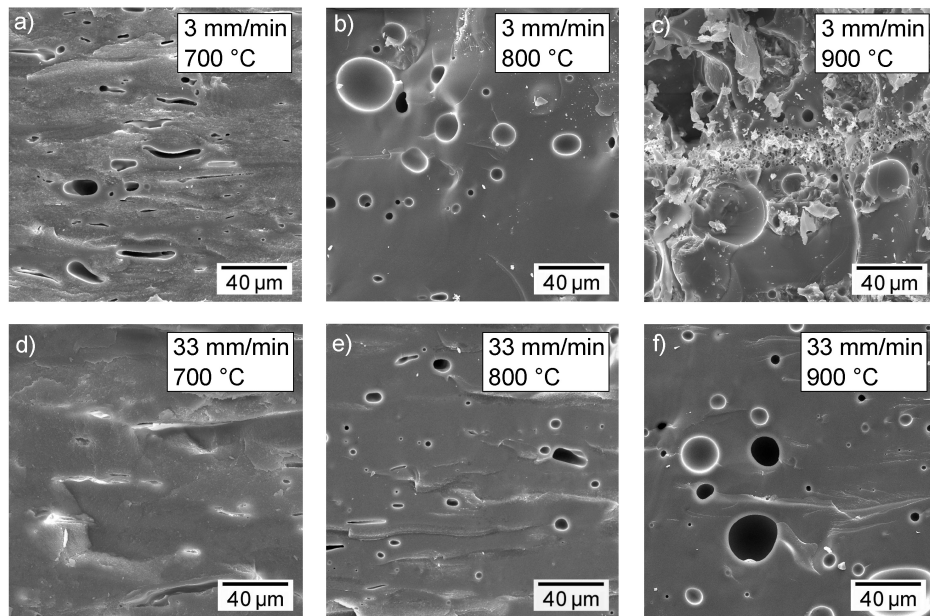


Abbildung 4.20: Bruchflächen in Abhängigkeit von Temperatur und Geschwindigkeit

Die Bruchfläche der Sinterprobe in Abbildung 4.20 c) zeigt ein stark zerklüftetes Gefüge. Die XRD-Analyse dieser Proben in Abbildung 4.21 und 4.22 zeigt, dass bei einer langsameren Geschwindigkeit von 3 mm/min bereits bei 800 °C kristalline Peaks hoher Intensität auftreten.

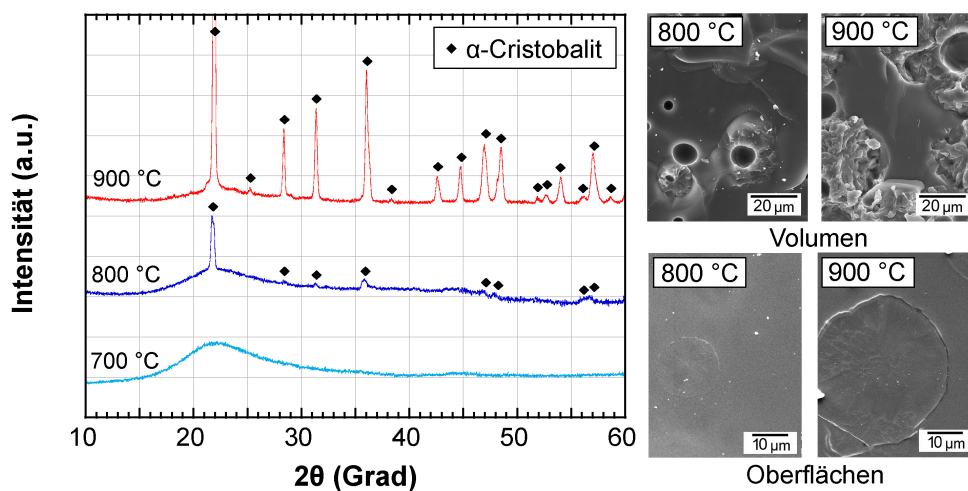


Abbildung 4.21: XRD-Diagramme der Proben bei einer Geschwindigkeit von 3 mm/min

Bei einer 800 °C- und 900 °C-Sinterung ist sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche eine starke Kristallitbildung zu beobachten. Bei einer höheren Sintergeschwindigkeit von 33 mm/min kann die Kristallisation bei 800 °C verhindert werden. Erst bei einer Sinterung bei einer Temperatur von 900 °C bilden sich an der Oberfläche vereinzelt Kristallite aus, wie in Abbildung 4.22 zu erkennen ist. Im Volumen waren keine Kristallite feststellbar.

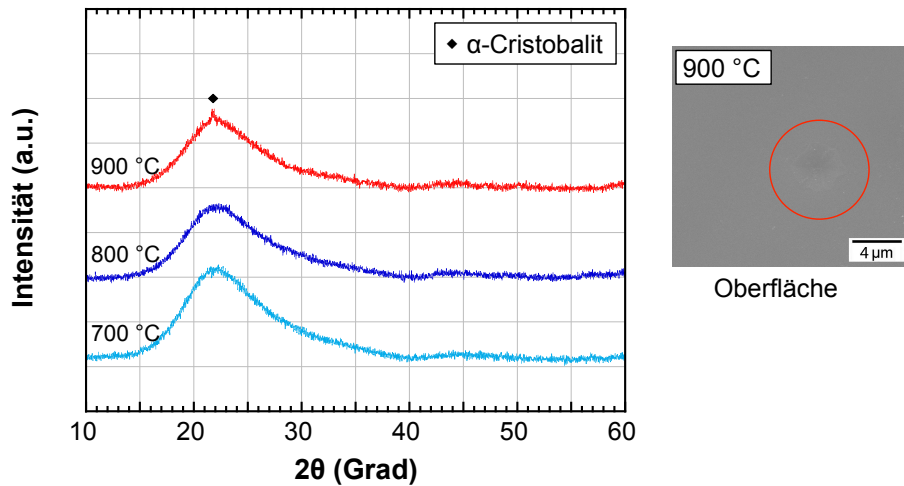


Abbildung 4.22: XRD-Diagramme der Proben bei einer Geschwindigkeit von 33 mm/min

Die Messung der Sphärolithgröße bestätigt das Kristallitwachstum mit steigender Temperatur und abnehmender Sintergeschwindigkeit:

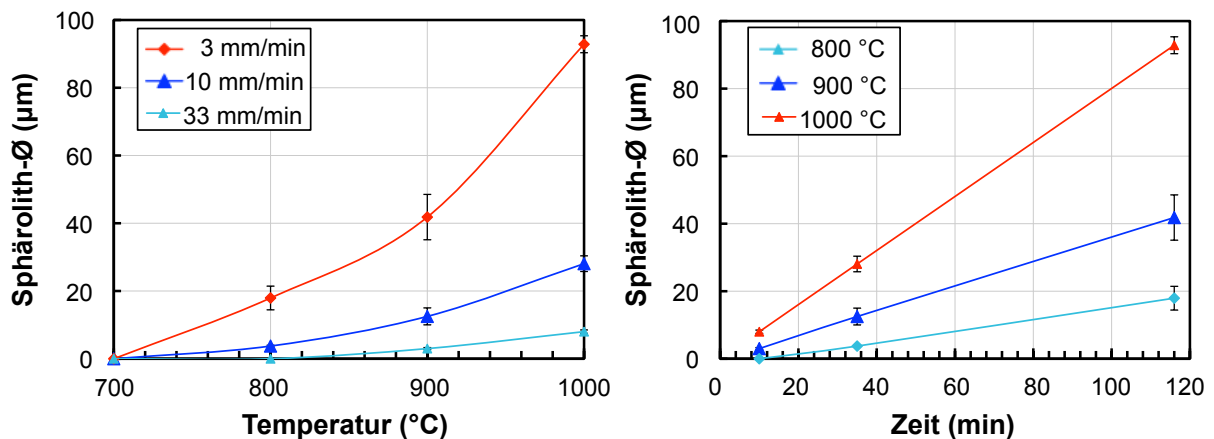


Abbildung 4.23: Sphärolithgrößen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Bei einer Sintergeschwindigkeit niedriger als 10 mm/min steigen sowohl die Blasengrößen als auch die Kristallisationsneigung. Eine höhere Geschwindigkeit kann die Kristallisation bei 800 °C verhindern und die Blasengröße verringern. Letztlich kann eine Variation der Sintergeschwindigkeit die Gasblasen zwar verändern aber nicht eliminieren. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit führt gleichzeitig, wie in Abbildung 4.24 zu

erkennen ist, zu einer Reduzierung des Sinterfortschrittes. Die einheitliche Schrumpfung des Probendurchmessers mit fortschreitender Sinterung ist bei kleinen Geschwindigkeiten, d.h. längeren Sinterzeiten, höher. Eine schnellere Sintergeschwindigkeit von 33 mm/min führt dazu, dass das Maximum der relativen Sinterdichte zu höheren Temperaturen verschoben wird. Im Bezug auf das Sinterverhalten kann ein Faktor von drei in der Geschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung um etwa 40 °C kompensiert werden. Weder eine geringere noch eine höhere Sintergeschwindigkeit als 10 mm/min verbessert die maximale relative Dichte.

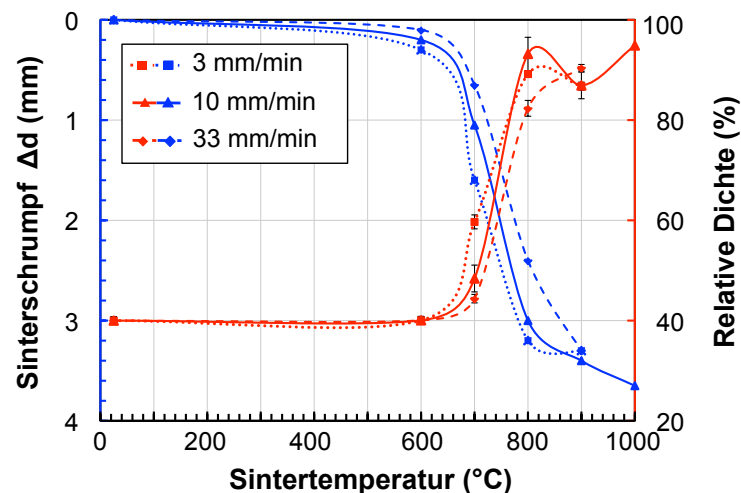


Abbildung 4.24: Sinterdichte und -schrumpfung der Sinterproben in Abhängigkeit von der Sintergeschwindigkeit

Anschließend wurde die Ofenatmosphäre während der Sinterung variiert und der Einfluss auf die Glasfehler untersucht. Da Helium den größten Gasdiffusionskoeffizienten in Borosilicatglas besitzt (vgl. Tabelle 2.2) und damit die Möglichkeit besteht, dass auch größere Gasblasen während der Sinterung kollabieren, wurde unter Helium-Atmosphäre gesintert. In Abbildung 4.25 werden Proben, die bei 800 °C jeweils an Luft und unter Helium-Atmosphäre gesintert wurden, miteinander verglichen. Die Sinterung unter Helium-Atmosphäre ergab ein inhomogenes graues, nicht transparentes Sinterglas.



Abbildung 4.25: Sinterung bei 800 °C, 10 mm/min: a) Pressling an Luft, b) Pressling in He-Atmosphäre, c) ausgeheizter Pressling in He-Atmosphäre, d) Probe aus a) (links) und c) (rechts) im Durchlicht

Eine Möglichkeit war es, das Sinterglas durch eine zweistufige Sinterung zu verbessern. In der ersten Stufe wurde bis zu einer Temperatur von 600 °C unter Luftatmosphäre gesintert, um mögliche Verunreinigungen aus dem Pressling zu entfernen. Die zweite Stufe von 600 °C bis zur gewollten Sintertemperatur wurde danach unter Helium-Atmosphäre durchgeführt, um eine optimierte Verdichtung und damit ein transparentes Sinterglas zu erreichen. Das Ergebnis der Zwei-Stufen-Sinterung in Abbildung 4.25 c) zeigt, dass die Verunreinigungen aus dem Pressling entfernt werden können. Ein transparentes Sinterglas konnte jedoch trotzdem nicht hergestellt werden. Bei Betrachtung der beiden Proben aus Abbildung 4.25 a) und c) im Durchlicht in Abbildung 4.25 d), wird allerdings deutlich, dass die unter Helium-Atmosphäre gesinterte Probe (rechts) eine höhere Transluzenz und Homogenität besitzt als die an Luft gesinterte Probe. Außerdem zeigten XRD-Messungen, dass die unter Helium-Atmosphäre gesinterte Proben bei 800 °C keinerlei Kristallisation aufweisen.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des Formgebungsprozesses auf die Blasenbildung und Kristallisation im Sinterglas untersucht. Die REM-Aufnahmen der Pulverpresslinge (vgl. Abbildung 4.7) zeigen eindeutig die Pressstruktur und die schlechte Homogenität der Grünkörper, wodurch die Blasenbildung begünstigt wird. Die Mikroskopieaufnahmen der Presslinge zeigen, dass sowohl Abrieb der Pressstempel, Verunreinigungen wie Mikrofasern als auch Pulver-Agglomerate in den Grünkörpern vorhanden sind (siehe Abbildung 4.26). Diese Störstellen können zusätzlich zu den Gasblasen als Kristallisationskeime dienen und begünstigen demnach die Kristallisation im Glas. Ziel war es daher die elektrophoretische Abscheidung als Formgebungsverfahren einzusetzen, um diese Störstellen im Grünkörper zu eliminieren.

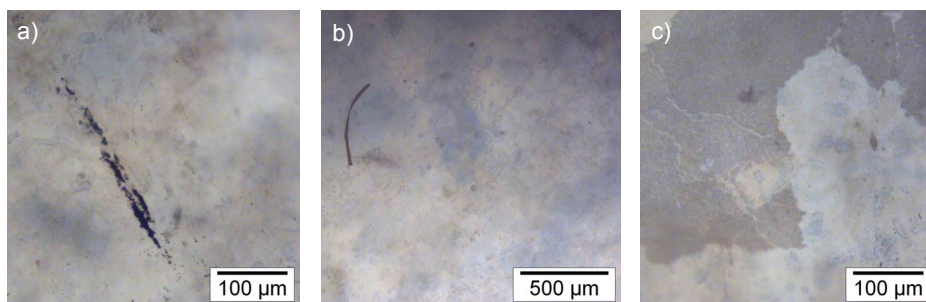


Abbildung 4.26: Mikroskopieaufnahmen der Presslinge: a) Abrieb; b) Mikrofaser; c) Agglomerate

Im Rahmen der Pulverherstellung können sowohl die chemischen als auch die morphologischen Eigenschaften des Pulvers einen Einfluss auf die Glasfehler besitzen. Die Optimierung der morphologischen Eigenschaften des Pulvers über den Aufbau einer filternden Abscheidung im Laserablationsprozess stand im Vordergrund. Durch Reduktion der Sinterhalse zwischen den Partikeln sollten homogenere Grünkörper mit

höheren Gründichten und verbessertem Verdichtungsverhalten hergestellt werden. Die Optimierung im Bereich der Pulverherstellung und Formgebung wird in den folgenden Kapiteln 4.4 und 4.5.1 thematisiert.

4.4 Filternd abgeschiedenes Pulver

Eine erhöhte Abscheiderate wurde mit Hilfe einer filternden Abscheidung im Ablationsprozess erreicht. Die Effizienz der Abscheidung konnte von 20 % (feldunterstützt) auf über 90 % gesteigert werden (siehe Abbildung 4.27). Ohne einen zusätzlichen Volumenstrom (0 m/s) konnte bei der filternden Abscheidung, je nach Standzeit des Filters, eine Abscheideeffizienz zwischen 50 und 90 % erreicht werden. Bei jeder filternden Abscheidung wurde die Effizienz gemessen und somit die Filterqualität überprüft. Sobald eine Effizienz von 85 % unterschritten wurde, fand ein Filterwechsel statt. Auf diese Weise konnten stets Effizienzwerte von über 85 % garantiert werden. Durch einen zusätzlichen Volumenstrom unterschiedlicher Geschwindigkeit von 0,5 bis hin zu 10 m/s, eingesetzt zur Variation der Partikelgröße, kann die Effizienz der Abscheidung konstant über 90 % gehalten werden.

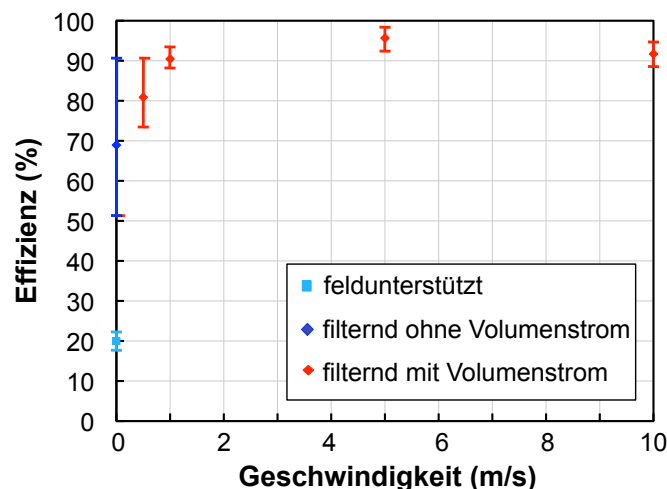


Abbildung 4.27: Abscheideeffizienz der Anlage in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des zusätzlichen Volumenstroms

Im Folgenden werden die Eigenschaften des filternd abgeschiedenen Pulvers und der daraus hergestellten Form- und Sinterkörper im Vergleich zu dem bereits bekannten elektrostatisch abgeschiedenen Pulver sowie dessen Form- und Sinterkörpern analysiert. Die Abkürzungen „fil“ und „fu“ stehen dabei stets für das filternd und feldunterstützt abgeschiedene Pulver.

4.4.1 Charakterisierung des Pulvers

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.28 zeigen den Vergleich zwischen dem laserablatierten feldunterstützt und filternd abgeschiedenen nanoskaligen Glaspulver im Bezug auf deren Morphologie. Es ist offensichtlich, dass sich die beiden ausnahmslos globularen Pulver in ihrer Größe unterscheiden (Aufnahmen a) und b)). Im Vergleich zu den Partikeln in den Abbildungen 4.2 b) und 4.28 a) besitzt das filternd abgeschiedene Pulver keine Sinterhalse. Die Partikel in Abbildung 4.28 b) liegen zwar locker agglomeriert vor, Feststoffbrücken zwischen den Partikeln sind allerdings nicht vorhanden. Auch einzelne, nicht agglomerierte Partikel, wie in Abbildung 4.28 c) zu sehen, konnten gefunden werden. Sowohl im Elektronenbeugungskontrast als auch pulverdiffraktometrisch konnte gezeigt werden, dass auch das filternd abgeschiedene Pulver keine kristalline Phase enthält.

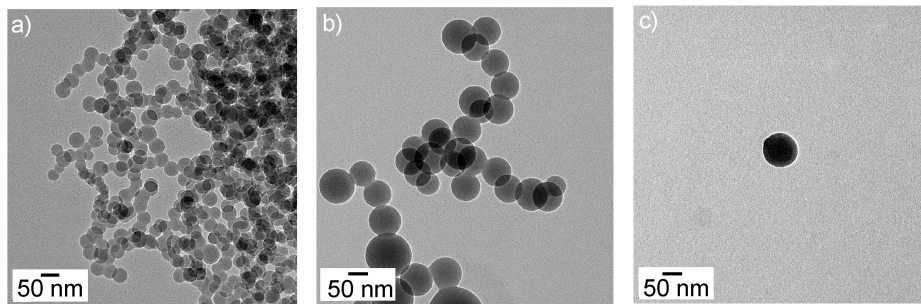


Abbildung 4.28: Vergleich der Pulver: a) feldunterstützt, b) und c) filternd abgeschieden

Das Ergebnis der Messung der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 4.29 bestätigt den Größenunterschied der unterschiedlich abgeschiedenen Glaspulver.

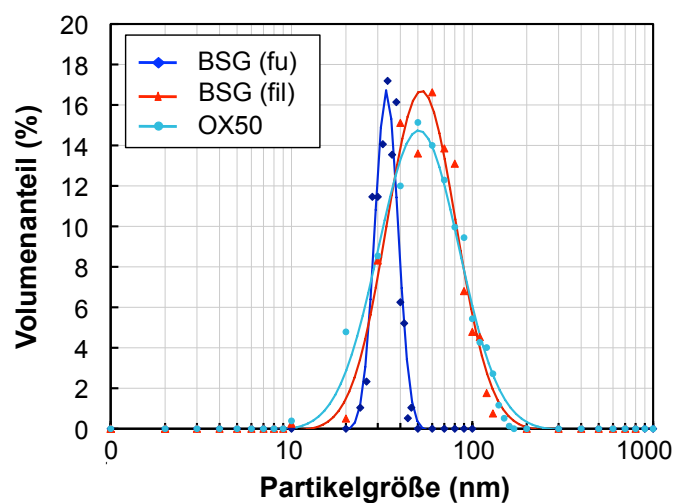


Abbildung 4.29: Partikelgrößenverteilung des filternd abgeschiedenen Nanopulvers im Vergleich zu dem feldunterstützt abgeschiedenen Pulver und zu OX50-Pulver

Die monomodale Partikelgrößenverteilung des filternd abgeschiedenen Pulvers ist im Vergleich zum elektrostatisch abgeschiedenen Pulver zu größeren Durchmessern verschoben und besitzt eine größere Halbwertsbreite. Der mittlere Durchmesser ist mit 50,2 nm 1,4-mal so groß wie der des feldunterstützt abgeschiedenen Pulvers von 35 nm. Die neue Abscheidemethode führt zu einem Pulver, dessen Größenverteilung sowohl in der Breite als auch in der Position dem flammhydrolytisch hergestellten OX50-Pulver sehr ähnlich ist. Die spezifische BET-Oberfläche des filternd abgeschiedenen Pulvers beträgt 36,1 m²/g. Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Pulver sind minimal (vgl. Tabelle 4.3). In den Hauptkomponenten des Borosilicatglases unterscheiden sich die Pulver und das Ausgangsglas nur unwesentlich. Lediglich der Al₂O₃-Anteil ist auch hier wieder im laserabladierten Pulver wesentlich geringer als im Ausgangsglas.

Tabelle 4.3: Vergleich der Zusammensetzungen in Gew.-%

	Duran [®]	Ausgangsglas	BSG (fu)	BSG (fil)	Transparentes Sinterglas
SiO ₂	81,0	82,3	82,9	82,8	83,2
B ₂ O ₃	13,0	12,3	12,3	12,3	11,6
Na ₂ O + K ₂ O	4,0	3,0 + 1,0	3,2 + 0,9	2,8 + 0,7	2,8 + 0,7
Al ₂ O ₃	2,0	1,7	0,4	0,2	0,2

Beim Erhitzen verliert das filternd abgeschiedene Pulver bis zu einer Temperatur von 400 °C eine Masse von 5,0 % (siehe Abbildung 4.30). Die Effekte in der DSC-Kurve ähneln denen der Messkurve des elektrostatisch abgeschiedenen Pulvers. Das endotherme Signal bis 260 °C entspricht laut FTIR-Analyse der Freisetzung von Wasser. Zwischen 620 und 760 °C gibt es auch hier ein verschmiertes exothermes Signal.

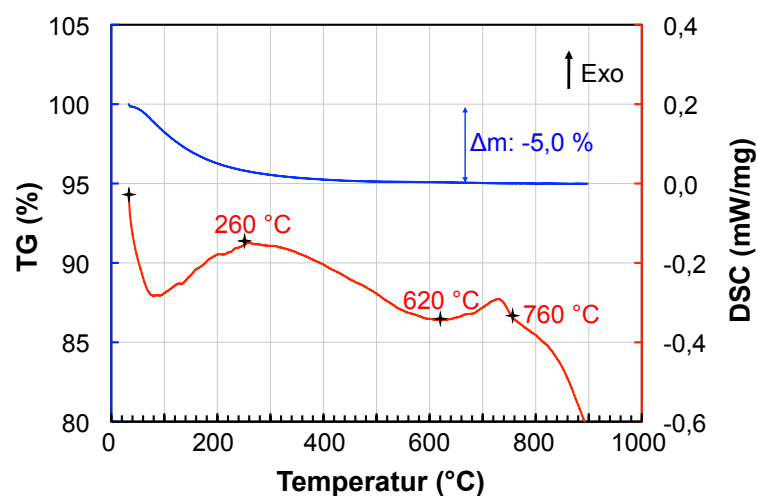


Abbildung 4.30: TG- und DSC-Messkurven des filternd abgeschiedenen Pulvers

Um zu überprüfen, ob die chemische Zusammensetzung jedes einzelnen Partikels der eines Borosilicatglases entspricht, wurden einzelne Partikel lokal im TEM mittels EDX-Analyse untersucht. Es wird deutlich, dass die Partikel zwar eine ähnliche, aber keineswegs eine identische Zusammensetzung besitzen.

Tabelle 4.4: Zusammensetzungen einzelner Partikel im Vergleich zur Referenz in At.-%

	Referenz	Partikel 1	Partikel 2	Partikel 3	Partikel 4
O	71,4	66,2	66,9	66,1	63,1
Si	27,1	32,9	33,5	32,8	29,8
Na	1,2	0,0	0,0	0,8	6,1
K	0,2	0,8	0,0	0,3	1,1
Al	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

4.4.2 Variation der Partikelgröße

Die Auswirkung des zusätzlichen Luftstroms auf die Partikelgröße ist in Abbildung 4.31 zu erkennen. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit des Pulvers nimmt die Größe der Partikel deutlich ab.

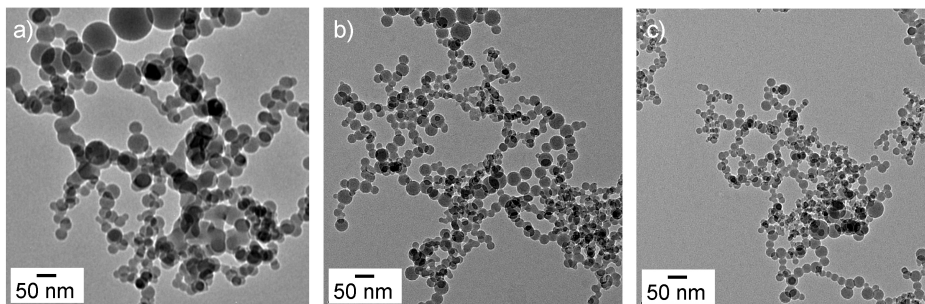


Abbildung 4.31: TEM-Aufnahme des abladierten Pulvers mit zusätzlichem Luftstrom: a) 1 m/s; b) 5 m/s und c) 10 m/s

Die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung im Vergleich zu dem filternd abgeschiedenen Pulver ohne zusätzlichen Luftstrom ist in Abbildung 4.32 zu erkennen. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Luftstroms verschiebt sich der mittlere Teilchendurchmesser zu kleineren Werten und die Halbwertsbreite der Verteilung wird kleiner. Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt bei den Geschwindigkeiten von 10 m/s, 5 m/s und 1 m/s jeweils 16 nm, 22 nm und 30 nm. Helium wurde aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit auch als zusätzliches Trägergas eingesetzt. Es konnte allerdings bei gleicher Geschwindigkeit kein Unterschied in der Partikelgröße festgestellt werden.

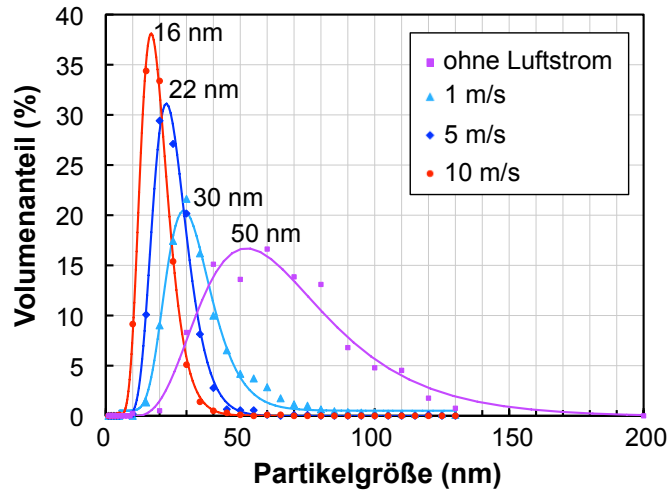


Abbildung 4.32: Partikelgrößenverteilungen des filternd abgeschiedenen Pulvers mit zusätzlichem Luftstrom

4.4.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität

In Abbildung 4.33 sind zwei Verläufe der gemessenen Temperatur, der gemessenen relativen und der berechneten absoluten Luftfeuchtigkeit während einer zehnmütigen Ablation dargestellt. In beiden Fällen nimmt die Umgebungstemperatur mit zunehmender Ablationszeit bis auf über 25 °C zu und die relative Luftfeuchtigkeit demnach ab.

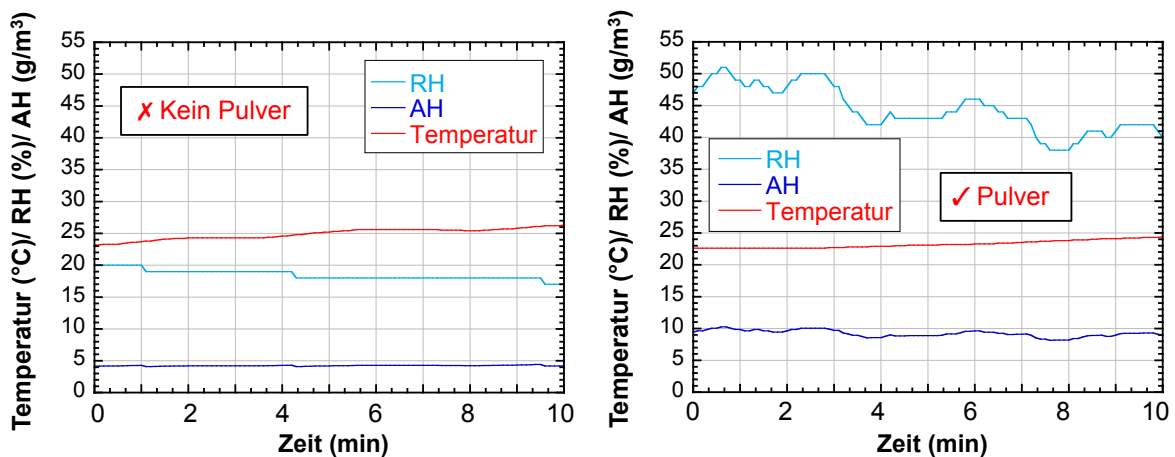


Abbildung 4.33: Verläufe der relativen Luftfeuchtigkeit (RH), der absoluten Luftfeuchtigkeit (AH) und der Temperatur während der zehnmütigen Ablation

Um einen über den Ablationsprozess konstanten Grenzwert der Feuchtigkeit bestimmen zu können, wurde die absolute Luftfeuchtigkeit berechnet. Das linke Diagramm zeigt den Verlauf bei sehr trockener Umgebungsluft. In diesem Fall beträgt die absolute Luftfeuchtigkeit 5 g/m³. Zur problemlosen Pulverherstellung ist dieser Wert zu gering, das Pulver lädt sich elektrostatisch auf und kann nicht verwendet werden. Das rechte

Diagramm zeigt das Ergebnis nach der Optimierung der Umgebungsbedingungen. Mit einem Luftbefeuchter konnte die Feuchtigkeit der Umgebung so erhöht werden, dass eine absolute Luftfeuchtigkeit von 10 g/m^3 einstellbar war. Auf diese Weise lies sich das Pulver problemlos herstellen und vom Filtermaterial abstreifen. Der Grenzwert der absoluten Luftfeuchtigkeit während des Ablationsprozesses liegt bei 8 g/m^3 . Während jedes Ablationsprozesses wurde die Luftfeuchtigkeit gemessen und bei Bedarf mittels Luftbefeuchter erhöht.

4.4.4 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Die Analyse der Sinterkinetik im Falle des Pulvers ohne Feststoffbrücken ist für das Prozessverständnis entscheidend. Nach dem Pressen des filternd abgeschiedenen Pulvers wurden die Bruchflächen analysiert. Der Vergleich identisch gepresster Grünkörper ($1,1 \text{ kN}$, 1 min) in Abbildung 4.34 zeigt die Unterschiede in den Gefügen. Ähnlich wie bei einem OX50-Grünkörper in Abbildung 4.34 a) besitzt der Pressling in c) eine vollkommen homogene Mikrostruktur. Es sind weder Presstruktur noch Dichteschwankungen, d.h. keine Risse und Hohlräume, sichtbar. Bei höherer Vergrößerung zeigt sich außerdem, dass der Pressling in Abbildung 4.34 c) im Gegensatz zu dem Gefüge in b) nicht aus kettenförmigen Agglomeraten aufgebaut ist.

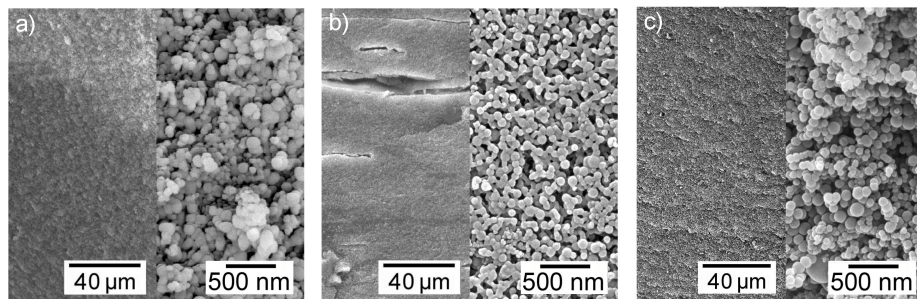


Abbildung 4.34: REM-Gefügeanalyse: a) OX50-Pressling; b) BSG-Pressling (feldunterstützt abgeschiedenes Pulver); c) BSG-Pressling (filternd abgeschiedenes Pulver)

Die Gründichte der Presslinge aus dem Pulver, das in der Filteranlage abgeschieden wurde, ist mit $46,2 \%$ höher als die eines identisch gepressten OX50-Grünkörpers ($40,9 \%$) und als die eines Presslings aus dem elektrostatisch abgeschiedenen Pulver ($39,9 \%$). Statt einer breiten Porenverteilung zeigt die Hg-Porosimetrie eines Presslings aus dem filternd abgeschiedenen Pulver BSG (fil) eine schmale Verteilung, wobei das Maximum der Verteilung zu größeren Porenradien von 42 nm verschoben ist (siehe Abbildung 4.35). Das spezifische Porenvolumen eines BSG (fil)-Presslings liegt mit $560 \text{ mm}^3/\text{g}$ unterhalb des Porenvolumens von $930 \text{ mm}^3/\text{g}$ eines BSG (fu)-Presslings und unterhalb des Volumens von $750 \text{ mm}^3/\text{g}$ eines OX50-Presslings.

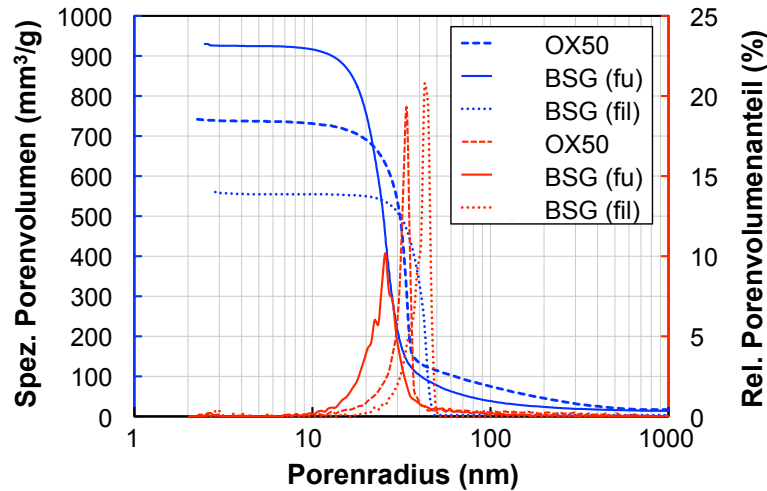


Abbildung 4.35: Porenverteilung eines BSG (fil)-Presslings im Vergleich zu einem OX50- und einem BSG (fu)-Pressling

Das Sinterverhalten des Pulvers, das frei von Sinterhalsen ist, wurde ebenfalls mittels Dilatometrie bestimmt (siehe Abbildung 4.36). Das optimierte Pulver zeigt, genau wie das feldunterstützt abgeschiedene Pulver, fünf Bereiche in der relativen Längenänderung. Oberhalb von 100 °C bis zu einer Temperatur von 260 °C ist eine Schwindung sichtbar. Oberhalb von 260 bis 580 °C ist die Variation der Längenänderung nur minimal bis sie dann ab 580 °C im Bereich III und IV stark zunimmt. Diese Bereiche werden in beiden Dilatometerkurven durch eine Knick bei einer Temperatur von 710 °C getrennt. Bei 760 °C erreicht die Schwindung ihren maximalen Wert.

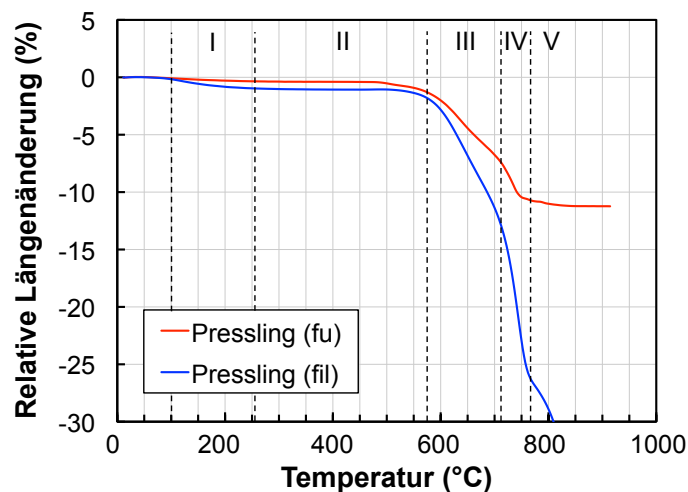


Abbildung 4.36: Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens der Presslinge aus filternd abgeschiedenen und feldunterstützt abgeschiedenem Pulver

Betragsmäßig ist die Schwindung des Presslings aus dem filternd abgeschiedenen Pulver mehr als doppelt so groß wie die des Presslings aus dem elektrostatisch

abgeschiedenen Pulver. Die Schwindung des filternd abgeschiedenen Pulvers nimmt oberhalb von 760 °C stark zu, weswegen die Messung abgebrochen werden musste. Die Sinterung eines optimierten Formkörpers gepresst aus diesem optimierten Pulver ermöglichte die Herstellung des weltweit ersten Borosilicat-Sinterglases bei einer Temperatur von nur 800 °C. Die chemische Zusammensetzung des transparenten Sinterglases wurde mittels ICP-AES-Analyse (siehe Tabelle 4.3) bestimmt und entspricht der eines Borosilicatglases.



Abbildung 4.37: Erstes transparentes Sinterglas bei 800 °C

Den Unterschied des Sinterverhaltens der verschieden abgeschiedenen laserabladierten Pulver ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Der Pressling aus dem filternd abgeschiedenem Pulver besitzt zu Beginn eine höhere Gründichte und erreicht nach einem Anstieg bei 800 °C die maximale relative Sinterdichte von 100 %. In Analogie zu den Proben aus dem feldunterstützt abgeschiedenem Pulver nimmt die Dichte der Proben nach Durchlaufen dieses Maximums wieder ab. Um die Sinterproben bestehend aus den verschiedenen Pulvern miteinander vergleichen zu können, wurden die relative Schrumpfungen $\Delta d/\Delta d_{\max}$ aufgetragen. Der Sinterschrumpf ist bei dem weniger agglomerierten Pulver bei niedrigerer Temperatur höher.

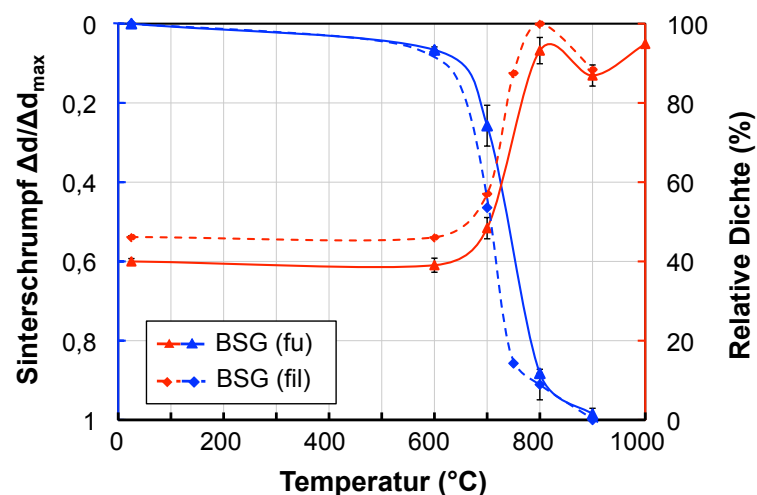


Abbildung 4.38: Sinterschrumpf und relative Dichte der Sinterproben

Der Sinterfortschritt wurde durch die Analyse der Bruchflächen bei Sintertemperaturen von 600 bis 1000 °C verdeutlicht. Die REM-Aufnahmen des Gefüges der Sinterproben

zeigen qualitativ die Veränderungen während des Sintervorganges. Die Gefüge der Proben nach einer Sinterung bei 600 °C und 700 °C in Abbildung 4.39 sehen bei kleiner Vergrößerung im Vergleich zum Ausgangspressling vollkommen unverändert aus. Eine nähere Betrachtung zeigt allerdings, dass die Sinterung bereits bei 600 °C begonnen hat und erste Partikel ihre Individualität verlieren. Durch Sinterung bei 700 °C sind im Gefüge Bereiche zu erkennen, in denen keine einzelnen Partikel mehr vorliegen. Die 800 °C-Sinterung liefert ein komplett gesintertes, homogenes und fehlerfreies Glas, wohingegen bei 900 °C sowohl kleine Blasen als auch erste Kristallite zu erkennen sind. Diese Blasen und Kristallite wachsen bei einer Sintertemperatur von 1000 °C größen- und zahlenmäßig weiter an (siehe Abbildung 4.39).

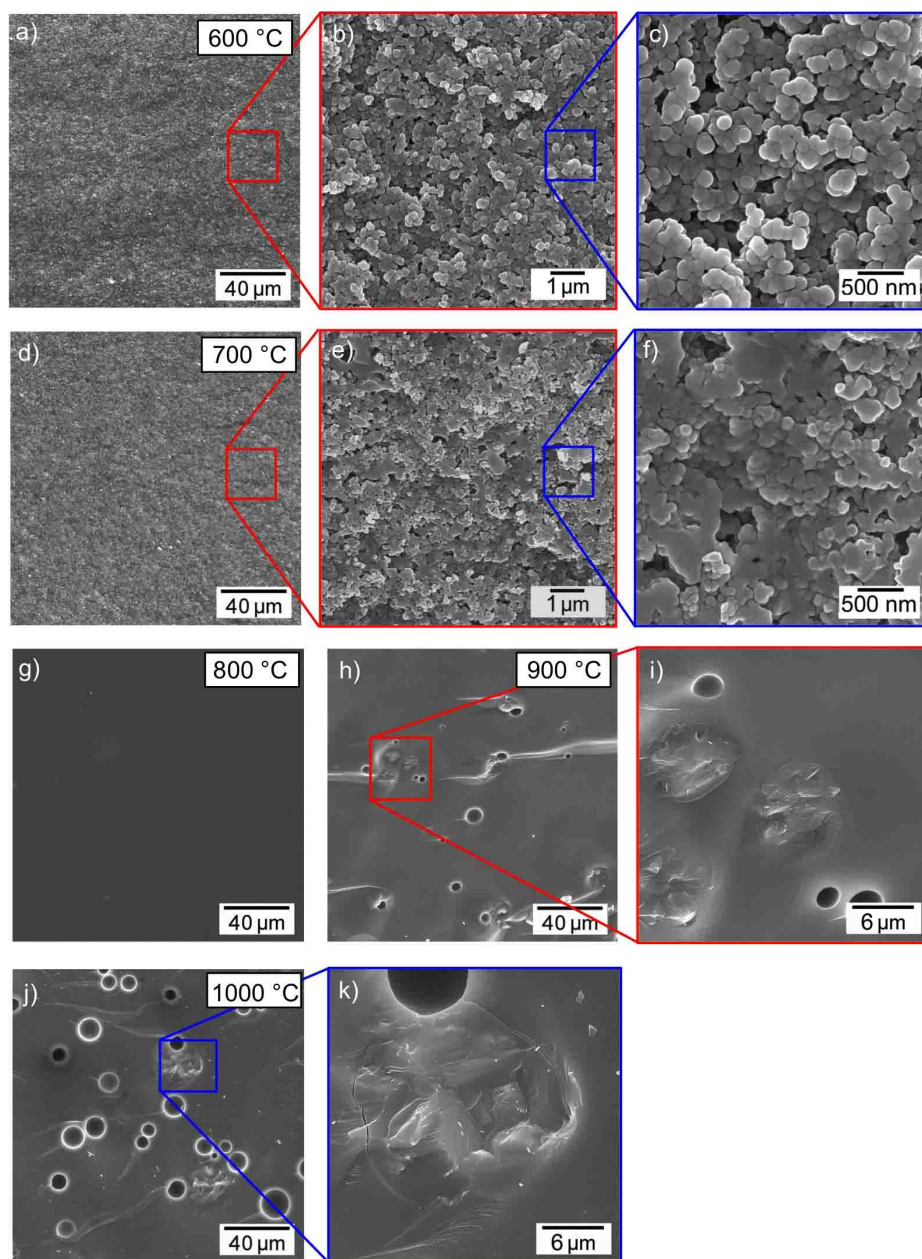


Abbildung 4.39: Gefüge der Bruchflächen bei verschiedener Sintertemperatur

Um zu zeigen, dass bei 800 °C tatsächlich ein kristallitfreies Glas vorliegt, wurden XRD-Messungen, deren Ergebnisse in Abbildung 4.40 dargestellt sind, durchgeführt. Es ist offensichtlich, dass die Kristallisation erst bei einer Sintertemperatur von 900 °C auftritt.

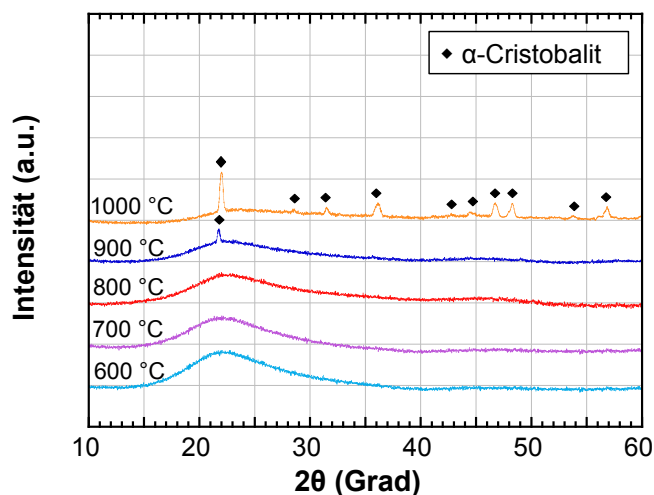


Abbildung 4.40: XRD-Diagramme der Sinterproben bei verschiedener Sintertemperatur

Außerdem war es notwendig die Ursache der Blasenbildung bei Temperaturen oberhalb von 900 °C zu bestimmen. Die quantitative Gasanalyse mittels Mikro-Ramanspektroskopie erfolgte sowohl an den Blasen in Gläsern der 900 °C-Sinterung als auch in Gläsern der 1000 °C-Sinterung. In Tabelle 4.5 sind die Gasinhalte von fünf Blasen dargestellt, deren Inhalte repräsentativ für die Blasen bei der jeweiligen Sintertemperatur sind. Die Blasen, die sich bei einer Sinterung bei 900 °C ausbilden, enthalten neben Stickstoff und CO₂ teilweise auch SO₂. Sauerstoff konnte in keiner der Blasen nachgewiesen werden. Die Analyse der Blasen in Gläsern der 1000 °C-Sinterung ergab, dass in ihnen neben Stickstoff und CO₂ auch Sauerstoff enthalten ist. Auch bei dieser Blasenanalyse lag kein einheitlicher Gasinhalt in den Blasen vor.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der quantitativen Blasenanalyse in Gew.-%

	Blase 1	Blase 2	Blase 3	Blase 4	Blase 5
Sintertemperatur	900 °C			1000 °C	
N ₂	44,0	40,1	30,2	57,5	85,3
CO ₂	56,0	43,5	69,8	29,1	-
O ₂	-	-	-	13,4	14,7
SO ₂	-	16,4	-	-	-

Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine Sinter Temperatur von 800 °C die minimale Temperatur für eine transparente Sinterung darstellt, wurden Proben im Bereich zwischen 750 und 800 °C gesintert und deren Transparenz mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Visuell erkennt man in Abbildung 4.41 eindeutig bei den Sinterproben der 750 und 760 °C-Sinterung eine geringere Transparenz im Vergleich zur 800 °C-Sinterprobe.

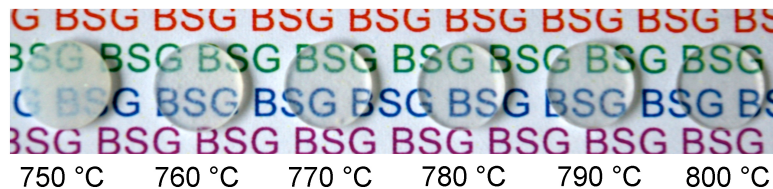


Abbildung 4.41: Fotos der Proben bei einer Sinterung zwischen 750 und 800 °C

Eine präzise Aussage über die Transparenz der Sinterproben aus Abbildung 4.41 liefern die Ergebnisse der UV-VIS-Messungen in Abbildung 4.42. Tatsächlich kann erst bei einer Sinter Temperatur von 800 °C eine maximale Lichtdurchlässigkeit erreicht werden.

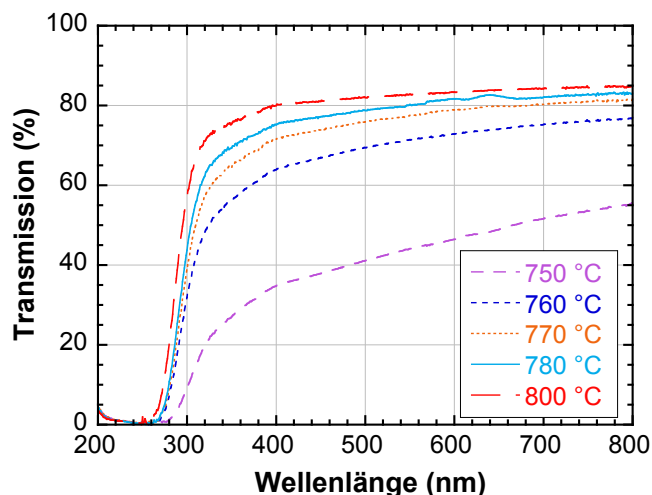


Abbildung 4.42: UV-Vis-Spektren der Proben bei einer Sinterung zwischen 750 und 800 °C

Die Veränderungen der Porenverteilung mit fortschreitender Sinterung kann durch Messung mittels Hg-Porosimetrie gezeigt werden. Mit zunehmender Sinter Temperatur findet eine einheitliche Schrumpfung der Poren, d.h. Verkleinerung der Porenradien, statt, bis schließlich bei einer Sinter Temperatur von 750 °C kaum noch Poren messbar sind.

Zum detaillierten Verständnis und zur Kontrolle der Vorgänge während der Sinterung des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers sind optische Spektroskopie-Verfahren von Bedeutung. Vorhandene Bindungen können mittels Raman- und FTIR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden.

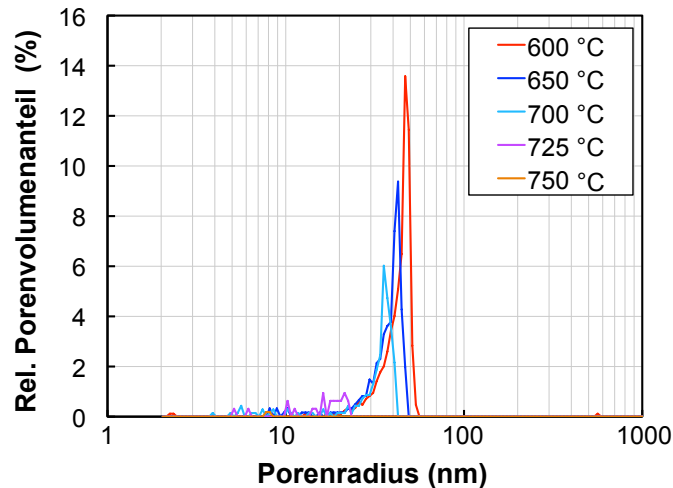


Abbildung 4.43: Entwicklung der Porenverteilung während der Sinterung

Die IR-aktiven Vibrationsbanden eines Borosilicatglases sind in Abbildung 4.44 zu erkennen [50, 158, 159]. Neben den Banden des SiO_2 -Netzwerkes, d.h. der Deformationsschwingung der O-Si-O-Bindungen bei 470 cm^{-1} , der asymmetrischen Si-O-Dehnungsschwingung im transversalen Mode bei 1090 cm^{-1} , der asymmetrischen Si-O-Dehnungsschwingung im longitudinalen Mode bei 1198 cm^{-1} und der Schwingung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder-Ringe bei 804 cm^{-1} , sind die Schwingungen der Bindungen der Boratome im Netzwerk sichtbar. Sowohl die Deformations- und die Dehnungsschwingung der Si-O-B-Bindung bei 672 cm^{-1} und 898 cm^{-1} als auch die B-O-Dehnungsschwingung bei 1396 cm^{-1} konnten in den IR-Spektren identifiziert werden.

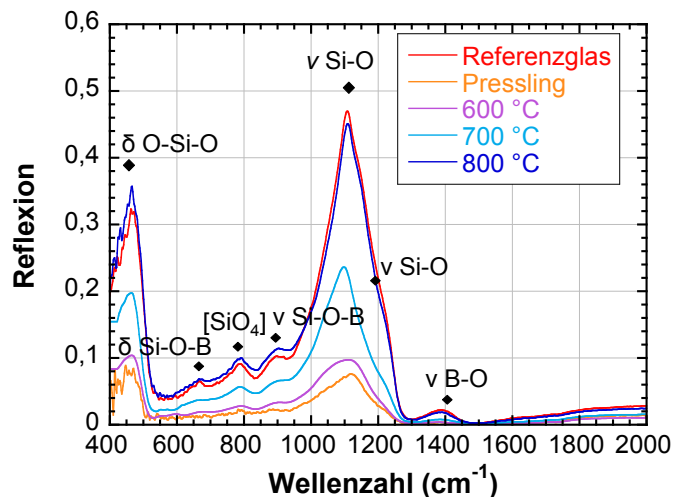


Abbildung 4.44: FTIR-Messungen der BSG-Proben im Vergleich zu einem Referenzglas

Zudem wird die Entwicklung während der Sinterung von einem porösen Grünkörper zu einer transparenten Glasprobe in den FTIR-Spektren sichtbar, da die mikroskopische Topologie in porösen Glasproben einen Einfluss auf die Spektren besitzt [160].

Die Spektren des Presslings sowie der bei 600 °C und 700 °C gesinterten Proben in Abbildung 4.44 zeigen das mittlere optische Verhalten von Glas- und Luftphase. Mit zunehmender Sinter Temperatur wird der Reflexionspeak der Deformationsschwingung der O-Si-O-Bindung stärker und schmaler. Außerdem gibt es in dem Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} strukturelle Veränderungen. Im Pressling liegt der dominante Peak bei 1130 cm^{-1} . Bei der Sinterung einer Probe bei 600 °C bildet sich bei 1050 cm^{-1} eine wachsende Schulter aus. Mit zunehmender Temperatur baut sich diese Schulter wieder ab und ein Reflexionspeak bei Wellenzahlen über 1050 cm^{-1} bildet sich wieder aus. Bei der Sinterung der BSG-Presslinge bei 800 °C erreicht dieser Peak die Position von einem dichten über die Schmelzphase hergestellten BSG-Referenzglas bei 1130 cm^{-1} . Eine zu hohe Sinter Temperatur wird ebenfalls in den FTIR-Messungen sichtbar (siehe Abbildung 4.45). Die Intensität des Reflexionssignals nimmt bei einer 900 und 1000 °C-Sinterung wieder ab. Bei einer Sinter Temperatur von 1000 °C sind einerseits die Reflexionspeaks der gebundenen Boratome im Netzwerk fast vollkommen verschwunden. Andererseits sind erste kristalline Peaks sichtbar, die das Glasspektrum überlagern. Die Schulter des Referenzglases bei 1198 cm^{-1} verschiebt sich bei einer Sinterung bei 1000 °C zu einer kleineren Wellenzahl von 1160 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu verschiebt sich der Peak der asymmetrischen Si-O-Dehnungsschwingung im transversalen Mode bei 1090 cm^{-1} zu einer höheren Wellenzahl von 1100 cm^{-1} . Eine Verschiebung des Signals der Schwingung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder-Ringe bei 804 cm^{-1} ist nicht feststellbar. Bei einer Wellenzahl von 620 cm^{-1} entsteht ein neuer Peak. Das Signal der Deformationsschwingung der O-Si-O-Bindungen bei 470 cm^{-1} verschiebt sich in Richtung der Wellenzahl von 480 cm^{-1} .

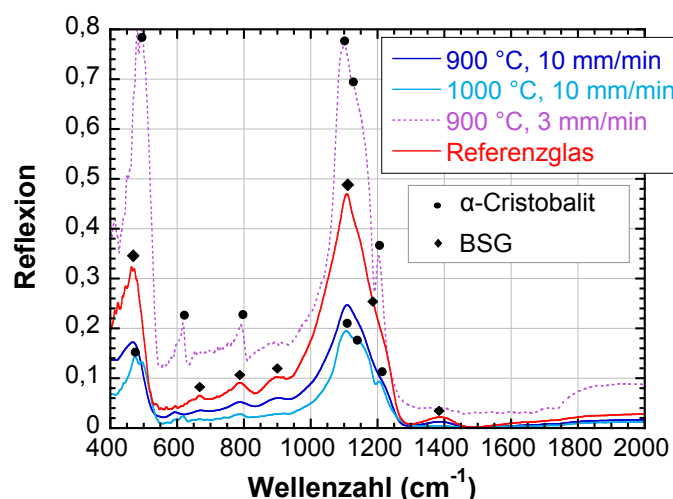


Abbildung 4.45: FTIR-Messungen kristalliner BSG-Proben im Vergleich zu einem Referenzglas

Um zu zeigen, wie sich das Glasspektrum mit zunehmenden Anteil an kristalliner Phase weiterentwickelt, ist ein Sinterglas, das bei 900 °C mit einer geringen Geschwindigkeit von 3 mm/min gesintert wurde, mit den Peaks der kristallinen α -Cristobalit-Phase aufgeführt. Die Ramanspektroskopie lieferte aufgrund der starken Fluoreszenz des Glases kein ergänzendes Messergebnis. Der eindeutige Nachweis, dass es sich bei dem Sinterglas um Borosilicatglas handelt konnte jedoch mittels FTIR-Spektroskopie und ICP-AES-Analyse erbracht werden.

4.5 Reduzierung der Sintertemperatur

4.5.1 Elektrophoretische Abscheidung

4.5.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Suspension

Da erstmalig nanoskaliges Borosilicatglaspulver dispergiert wurde, war die Bestimmung grundlegender Größen, wie die Oberflächenladung und das Zetapotenzial der Partikel, sowie der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Suspension für eine erfolgreiche Formgebung notwendig.

Um eine Auskunft über die Ausbildung der Oberflächenladung auf den Borosilicatglaspartikeln zu erlangen, wurden verschiedene pH-Wert-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 4.46). Bei Zugabe des laserabladierten, nanoskaligen BSG-Pulvers in deionisiertes Wasser stellt sich ein basischer pH-Wert von 8,8 ein. Im Vergleich dazu besitzt ein nanoskaliges SiO_2 -Pulver (OX50) einen sauren pH-Wert von 6,6.

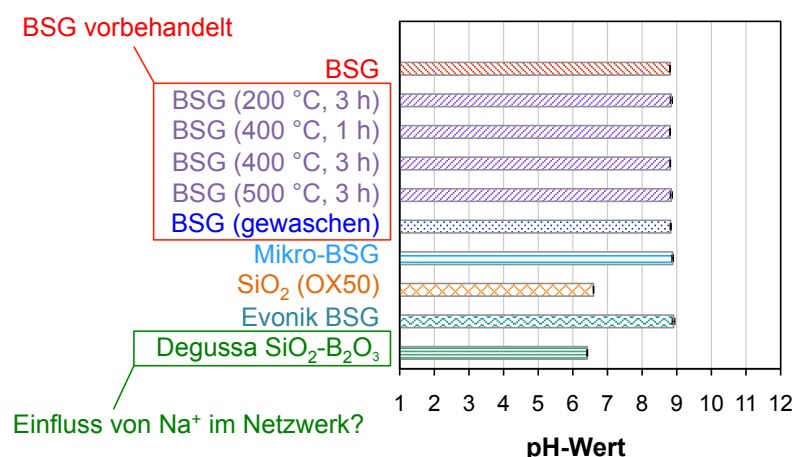


Abbildung 4.46: Ergebnisse der pH-Wert-Messungen

Weder eine thermische Vorbehandlung noch mehrere Waschvorgänge verändern den pH-Wert des BSG-Pulvers. Das gemahlene, mikroskalige BSG-Pulver und das flammhydrolytisch hergestellte, nanoskalige Evonik BSG-Pulver weisen den selben basischen pH-Wert von 8,8 auf. Das flammhydrolytisch hergestellte Evonik BSG-Pulver

wird in Kapitel 4.9 ausführlich vorgestellt. Offensichtlich besitzt die Na_2O -Komponente im Glasnetzwerk des Pulvers einen entscheidenden Einfluss auf den basischen pH-Wert der Suspension, da ein zweikomponentiges Degussa $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Pulver bei Zugabe in deionisiertes Wasser einen sauren pH-Wert von 6,4 zeigt.

Um eine Diffusion der Na^+ -Ionen aus dem Pulver zu kontrollieren, wurde die Veränderung der Leitfähigkeit einer Suspension über die Zeit untersucht. In Abbildung 4.47 ist die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit der Suspension und des deionisierten Wassers, die durch eine ionenpermeable Membran getrennt waren, gezeigt. Der anfänglich fast lineare Anstieg der Leitfähigkeit des deionisierten Wassers wird mit zunehmender Zeit langsamer. Nach 24 Stunden konnte eine Leitfähigkeit von $110 \mu\text{S/cm}$ gemessen werden. Die Leitfähigkeit der Suspension sinkt in diesem Zeitraum von anfänglich 242 auf $145 \mu\text{S/cm}$ ab. Es wird deutlich, dass sich die Leitfähigkeiten mit zunehmender Zeit annähern. Sowohl das Wasser als auch die Suspension besitzen nach 24 Stunden den selben pH-Wert von 8,7.

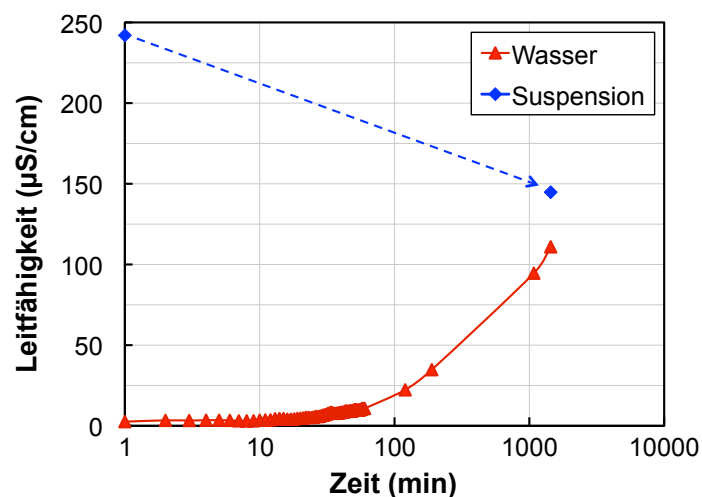


Abbildung 4.47: Änderung der Leitfähigkeiten über die Zeit

In Abbildung 4.48 sind die Ergebnisse der Zetapotenzial-Messungen dargestellt. Die vertikal gestrichelte Linie kennzeichnet den basischen pH-Wert der Suspension ohne Zugabe von Säure oder Base. Die Zetasizer-Messkurve (ZS) zeigt, dass der Zetapotenzialwert von BSG-Pulver bei Zugabe in deionisiertes Wasser mit -50 mV betragsmäßig höher ist, als der eines OX50-Pulvers in Wasser (pH-Wert: 5, Zetapotenzial: -20 mV). Außerdem wird deutlich, dass sich der Wert des Zetapotenzials weder mit der Säure HCl noch mit der Base TMAH zu betragsmäßig höheren Werten verschieben lässt. Auf eine Stabilisierung der Suspension durch deren Zugabe kann daher verzichtet werden. Im Gegensatz dazu kann bei einer OX50-Suspension durch Zugabe von TMAH und durch Verschiebung des pH-Wertes ins Basische eine betragsmäßige Erhöhung des Potentials auf bis zu 80 mV erreicht werden. Die Messung

mittels Acoustosizer (AS) führt zu einem höheren Zetapotenzialwert des BSG-Pulvers in deionisiertem Wasser und läuft bei hohen basischen pH-Werten auf den gleichen betragsmäßigen Zetapotenzialwert wie bei OX50 hinaus.

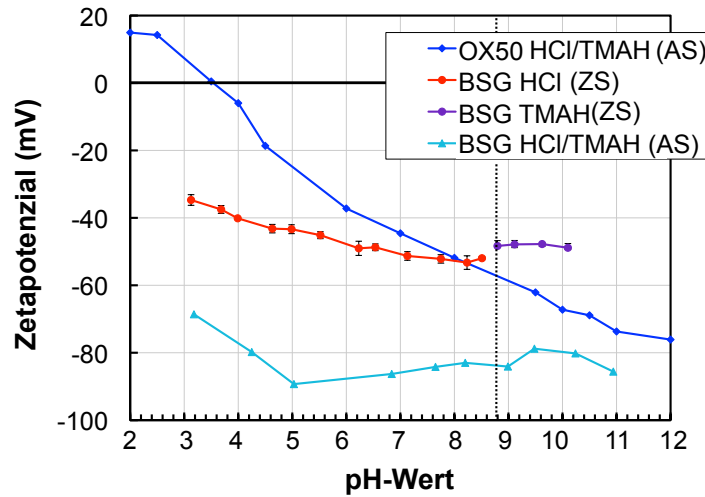


Abbildung 4.48: Zetapotenzial-Messungen von nanoskaligem OX50- und BSG-Pulver

Die gemessenen Leitfähigkeiten stark verdünnter Suspensionen mit einem Füllgrad von 0,3 Gew.-% sind in Abbildung 4.49 zu erkennen. Das nicht vorbehandelte BSG-Pulver besitzt in deionisiertem Wasser mit $256 \mu\text{S}/\text{cm}$ im Vergleich zu einem SiO_2 (OX50)-Pulver mit einer Leitfähigkeit von $1,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ eine extrem hohe Leitfähigkeit. Sowohl durch eine thermische Vorbehandlung als auch durch einen Waschvorgang konnte die Leitfähigkeit des Pulvers auf einen Bereich zwischen 130 und 165 $\mu\text{S}/\text{cm}$ reduziert werden. Im Vergleich zu der Leitfähigkeit des flammhydrolytisch hergestellten Evonik BSG-Pulvers von $62 \mu\text{S}/\text{cm}$ ist auch die Leitfähigkeit des vorbehandelten BSG-Pulvers immer noch hoch. Das Mikro-BSG-Pulver und das zweikomponentige Degussa $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Pulver besitzen eine ähnlich geringe Leitfähigkeit wie das OX50-Pulver.

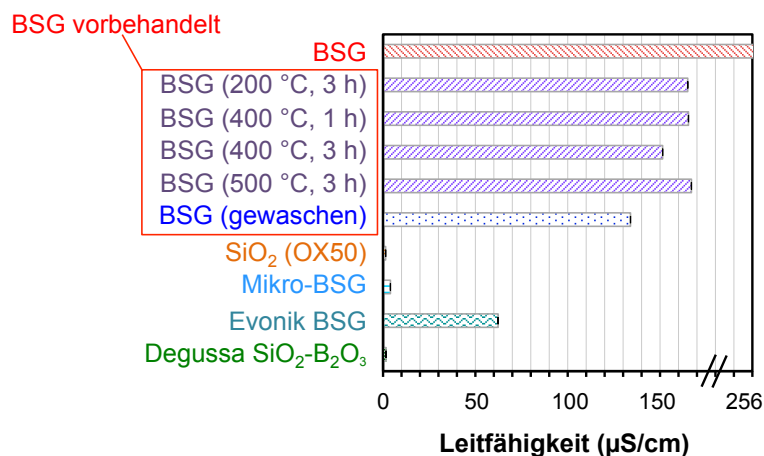


Abbildung 4.49: Ergebnisse der Leitfähigkeits-Messungen

Unter Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Füllgrad und Leitfähigkeit der Suspension, kann die Leitfähigkeit einer BSG-Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% auf 17 mS/cm abgeschätzt werden. Laut Gleichung 2.14 müsste die Ausgleichslösung, die im Zuge der EPD Einsatz findet, mindestens eine Leitfähigkeit von 170 mS/cm besitzen, um eine elektrophoretische Abscheidung zu ermöglichen. Im Vergleich zur BSG-Suspension hat eine OX50-Suspension gleichen Füllgrades eine rund zehnfach geringere Leitfähigkeit von nur 1,3 mS/cm.

Nach der Optimierung der Dispergiertechnik war bei einem Füllgrad der BSG-Suspension von 20 Gew.-% das Maximum erreicht. Eine Dispergierung nur mittels Dissolver führte zu einem strukturviskosen Verhalten der Suspension. Erst durch die zusätzliche Behandlung der Suspension mit Ultraschall-Pulsen konnte ein newtonsches Verhalten, was ein Zeichen für eine stabile Suspension ist, festgestellt werden.

4.5.1.2 Ergebnisse der EPD

Zur Überprüfung der Prozessstabilität wurde der zeitliche Verlauf der elektrischen Stromstärke bei konstanter Spannung während jeder elektrophoretischen Abscheidung aus den wässrigen BSG-Suspensionen, wie in Abbildung 4.50 zu erkennen ist, aufgenommen. Unabhängig von allen anderen Prozessparametern nimmt die Stromstärke in allen Abscheideversuchen nahezu linear über die Zeit zu.

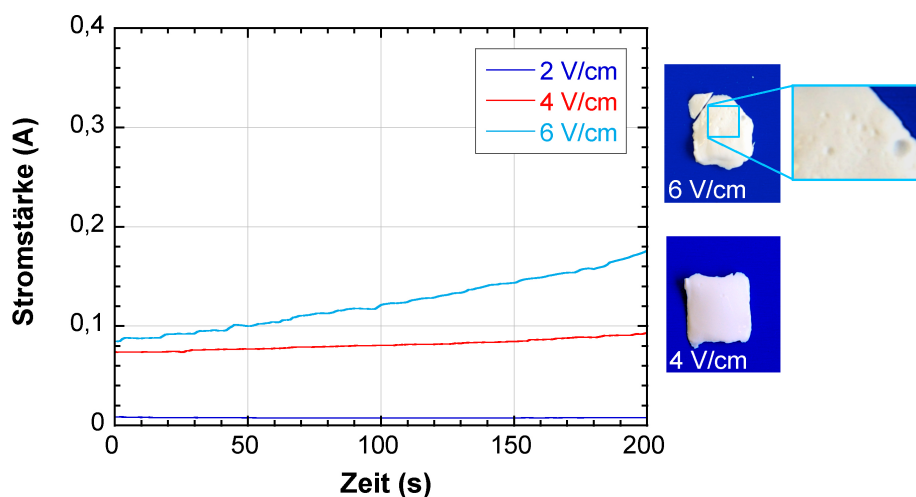


Abbildung 4.50: Zeitlicher Verlauf der Stromstärke mit abgeschiedenen Grünkörpern

Bei einer angelegten, mittleren Feldstärke von 5 und 6 V/cm waren bereits visuell im abgeschiedenen Formkörper Blasen zu erkennen (siehe Abbildung 4.50). Dagegen konnte bei einer Feldstärke von 2 bis 4 V/cm ein homogener, blasenfreier Formkörper erzeugt werden. Da mit zunehmender Feldstärke, wie in Tabelle 4.6 gezeigt, die Abscheiderate ansteigt, wurde eine mittlere Feldstärke von 4 V/cm als Optimum gewählt.

Tabelle 4.6: Abscheiderate in Abhängigkeit von angelegter Feldstärke (Füllgrad: 20 Gew.-%)

E (V/cm)	2	4	6
Abscheiderate (mg/(cm ² · min))	1,74 ± 0,08	4,85 ± 0,29	8,2 ± 0,13

Alle elektrophoretischen Abscheidungen erfolgten über einen Zeitraum von zwei Minuten. Den Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften der Grünkörper zeigen die Sinterergebnisse in Abbildung 4.51. Die Sinterung einer bei 4 V/cm aus einer Mini-Suspension abgeschiedenen Probe zeigt, dass eine transparente Sinterung im Zonensinterofen erst bei einer Temperatur von 900 °C möglich ist. Die Untersuchung mittels Hg-Porosimetrie (siehe Abbildung 4.52) gibt Aufschluss über die Porenverteilung der EPD-Probe im Vergleich zu der eines Presslings.



Abbildung 4.51: Sinterergebnisse der aus den Mini-Suspensionen abgeschiedenen Grünkörper

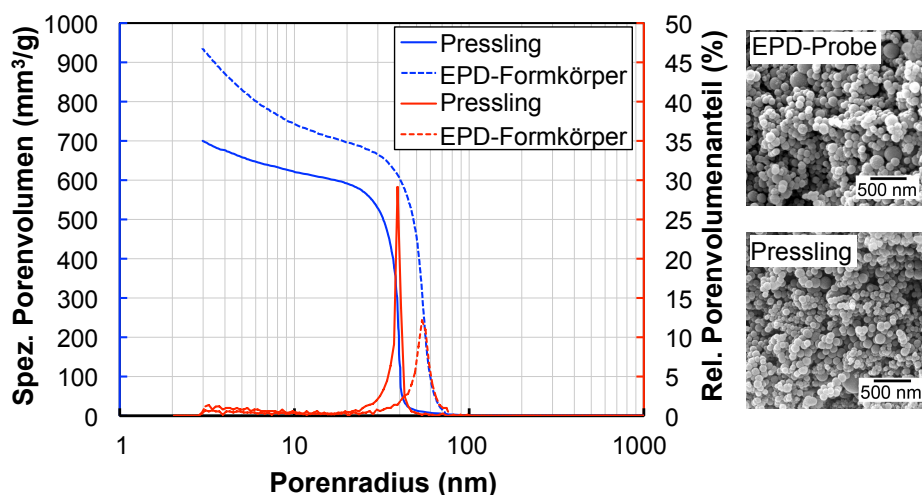


Abbildung 4.52: Porenverteilung eines EPD-Formkörpers und eines Presslings im Vergleich; REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der jeweiligen Proben

Beide Porenradienverteilungen sind monomodal, wobei die Verteilung des Presslings im Vergleich zu der des EPD-Formkörpers eine geringere Breite besitzt. Der mittlere Porenradius liegt mit 50 nm bei der EPD-Probe über dem Porenradius von 40 nm des

Presslings. Auch das spezifische Porenvolumen der EPD-Probe ist höher als das des Presslings. Die Ergebnisse der REM-Analyse in Abbildung 4.52 lässt keine qualitative Aussage über die Mikrostruktur zu. In beiden Fällen weisen die Bruchkanten der Formkörper eine ähnliche Mikrostruktur auf.

Um die Eigenschaften der EPD-Grünkörper zu verbessern, mussten die Suspensionsparameter optimiert werden. Da durch die Optimierung der Dispergiertechnik, d.h. die vollständige Desagglomeration der Pulverpartikel, die Leitfähigkeit der BSG-Suspension auf über 25 mS/cm anstieg, erwies sich der Einsatz dieser optimierten BSG-Suspensionen als problematisch. Es musste eine Ausgleichslösung gefunden werden, deren Leitfähigkeit hoch genug ist um Gleichung 2.14 zu erfüllen. Es wurden verschiedene Ausgleichslösungen getestet, indem die Abscheideraten und Grünkörper-eigenschaften in Abhängigkeit von den Leitfähigkeiten ermittelt wurden (siehe Abbildung 4.53). Nach der Optimierung der Suspension reicht die Leitfähigkeit von 200 mS/cm der TMAH-Lösung zur Erzeugung einer Abscheidung nicht mehr aus. Im Vergleich zu den Abscheideergebnissen vor der Optimierung sinkt die Abscheiderate auf unter 1 mg/(cm² · min) ab. Erst ab einer Leitfähigkeit von 250 mS/cm konnte eine nennenswerte Abscheidung erzeugt werden. Statt TMAH- wurden NaOH- und KOH-Lösungen als Ausgleichslösungen verwendet und durch deren Einsatz fünffach höhere Abscheideraten ermöglicht. Mit zunehmender Leitfähigkeit der Lösung steigt die Abscheiderate an. Allerdings konnte bei einer Leitfähigkeit der Ausgleichslösung von 500 mS/cm kein Formkörper mehr abgeschieden werden. Trotz der optimierten Dispergierung konnte der Füllgrad nicht über 20 Gew.-% erhöht werden, da die Viskosität der Suspension mit zunehmender Pulvermenge zu stark anstieg.

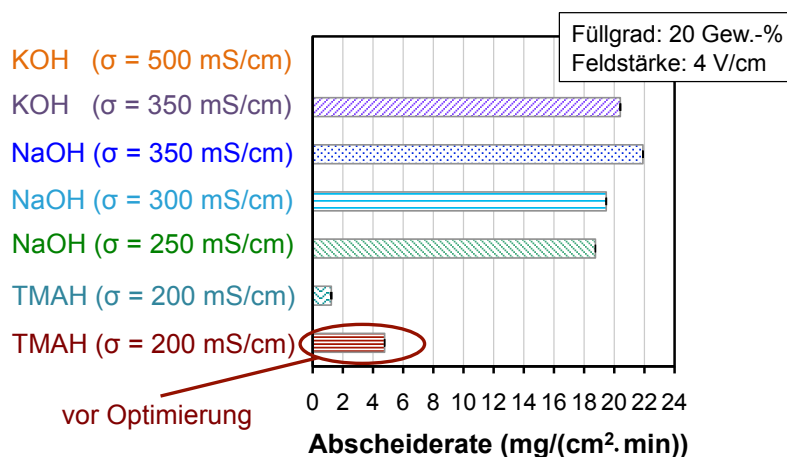


Abbildung 4.53: Abscheiderate in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit σ der Ausgleichslösungen

Falls nicht anders gekennzeichnet, wurde die NaOH-Ausgleichslösung mit der höchsten Leitfähigkeit von 350 mS/cm zur Abscheidung verwendet. Die Formkörper wurden über einen Zeitraum von zwei Minuten abgeschieden. Da laut [91] das Leitfähigkeits-

verhältnis von Suspension und Ausgleichslösung Einfluss auf die Abscheiderate sowie auf die Porenradienverteilung im Grünkörper und damit auf dessen Sintertemperatur hat, wurden Grün- und Sinterkörper ausführlich analysiert. Die auf diese Weise hergestellten Grünkörper können ab einer Sintertemperatur von 770 °C transparent gesintert werden (siehe Abbildung 4.54). Eine Sintertemperatur von 760 °C reicht zur vollkommen transparenten Sinterung nicht mehr aus.

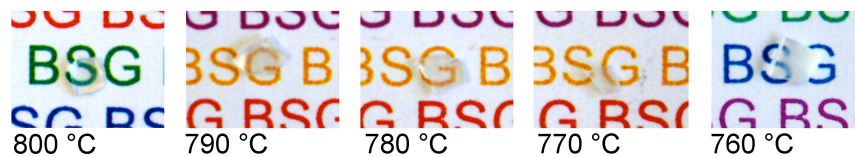


Abbildung 4.54: Sinterung der optimierten EPD-Grünkörper

Die Bestimmung des Porenvolumens zeigte, dass durch eine optimierte Dispergierung der Suspension das Volumen von über 900 auf 300 mm³/g reduziert werden kann (siehe Abbildung 4.55). Außerdem wird die monomodale Porengrößenverteilung verschmälert und zu kleineren Radien von unter 40 nm verschoben. Durch die Optimierung konnte eine Gründichte von 44,1 % erreicht werden. In den REM-Aufnahmen der Bruchkanten ist kein Unterschied in der Struktur festzustellen. Es war zu überprüfen, ob tatsächlich die Verbesserung der Eigenschaften des Grünkörpers für die Reduzierung der Sintertemperatur verantwortlich sind oder ob sich die chemische Zusammensetzung des Grünkörpers verändert hat. In Tabelle 4.7 ist die mittels ICP-AES-Analyse bestimmte Zusammensetzung der gesinterten EPD-Probe im Vergleich zum nanoskaligen Ausgangspulver dargestellt.

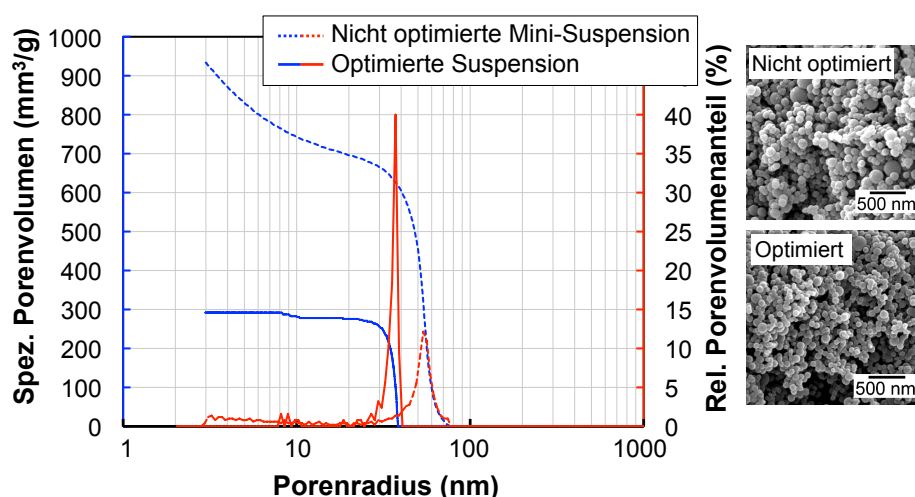


Abbildung 4.55: Porenverteilung von optimierter und nicht optimierter EPD-Probe im Vergleich; REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der jeweiligen Proben

Tabelle 4.7: Zusammensetzung der gesinterten EPD-Proben in Gew.-% im Vergleich zum Ausgangspulver

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
Ausgangspulver BSG (fil)	82,8	12,3	2,8	0,7	0,2
EPD-Probe (NaOH-Ausgleichslösung)	82,3	8,7	7,6	0,4	0,2
EPD-Probe (KOH-Ausgleichslösung)	84,6	7,8	1,4	4,4	0,4

Es wird deutlich, dass mit einer NaOH-Lösung als Ausgleichslösung der Anteil an Na₂O im Glas von 2,8 auf 7,6 Gew.-% ansteigt und sich dadurch die Anteile der anderen Komponenten verringern. Eine Kristallisation der Sintergläser aufgrund des höheren Na₂O-Anteils konnte nicht festgestellt werden. Im Vergleich dazu wurden KOH-Ausgleichslösungen mit der selben Leitfähigkeit von 350 mS/cm zur Abscheidung verwendet. Es musste festgestellt werden, dass keine transparente Sinterung der Abscheidungen bei 800 °C mehr möglich war (siehe Abbildung 4.56). Die Bestimmung der Zusammensetzung mittels ICP-AES-Analyse zeigte, dass sich der Anteil an Kalium im Sinterglas gegenüber dem im Ausgangspulver mehr als versechsfacht hat (siehe Tabelle 4.7). Dieser erhöhte Kaliumanteil im Glas verursachte, wie XRD-Messungen zeigten, bereits eine frühzeitige Kristallisation bei 800 °C.



Abbildung 4.56: Foto eines mit einer KOH-Ausgleichslösung abgeschiedenen Sinterkörpers

Um die Porenradienverteilung in den Formkörpern zu optimieren und somit die Sintertemperatur zu reduzieren, wurden Suspensionen aus bimodalen nanoskaligen Pulvern zur elektrophoretischen Abscheidung verwendet. Ein optimales Mischungs- und Größenverhältnis der Partikel führt im Vergleich zur Verwendung monomodal verteilter Pulver zu höheren Gründichten. Das im Zuge der Laserablation durch einen zusätzlichen Volumenstrom von 10 m/s hergestellte Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 16 nm wurde neben dem ohne zusätzlichen Volumenstrom hergestellten Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 nm eingesetzt. Die kleineren Partikel sollten sich während des Abscheideprozesses in die Hohlräume zwischen den größeren Partikeln einlagern. In Analogie zu Versuchen mit OX50-Pulver in [91] wurden verschiedene Gewichtsverhältnisse der Partikel (50 nm/16 nm) in der Suspen-

sion von 90/10 und 75/25 gewählt. Noch kleinere Verhältnisse, wie beispielsweise 50/50, wurden aufgrund des zu hohen Schrumpfes der Grünkörper nach der Formgebung und der damit verbundenen geringen Formstabilität nicht weiter betrachtet. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Suspension musste erneut mit NaOH-Ausgleichslösungen abgeschieden werden. Sowohl die REM-Analysen als auch die Porosimeter-Messungen bestätigen, dass sich kleinere Partikel in den Hohlräumen der 50 nm großen Teilchen anlagern (siehe Abbildungen 4.57 und 4.58). Allerdings ist aus Abbildung 4.57 auch ersichtlich, dass das gesamte Porenvolumen durch die bimodale Pulvermischung nur geringfügig verändert werden konnte. Außerdem ist zwar die Porenradiusverteilung zu kleineren Werten verschoben, die breite Verteilung deutet aber auf Agglomerate hin. In den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.58) wird diese Vermutung bestätigt. Der Grünkörper, hergestellt aus einer bimodalen Pulvermischung, erscheint zwar auf den ersten Blick dichter, eine höhere Vergrößerung zeigt allerdings, dass die kleineren Partikel die Hohlräume nicht homogen auffüllen. Auch mit den bimodalen Pulvermischungen konnten die Gründichten der EPD-Formkörper nicht über 44 % gesteigert und somit die Sintertemperatur nicht reduziert werden.

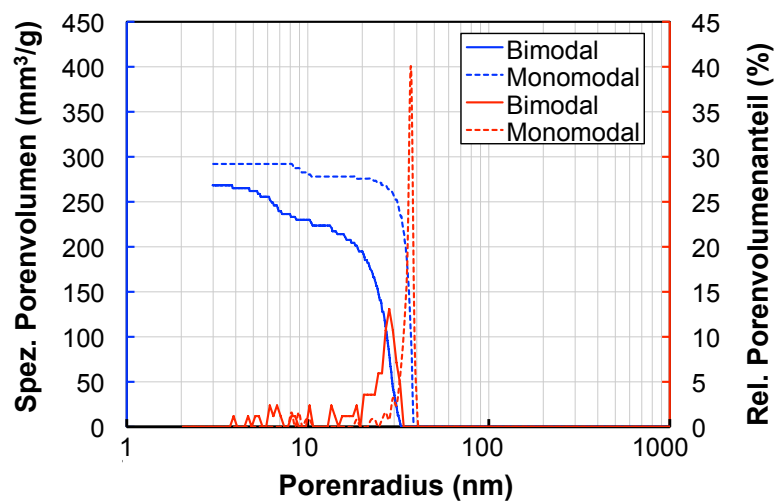


Abbildung 4.57: Porenverteilung von EPD-Proben aus mono- und bimodalen Pulvern (90/10)

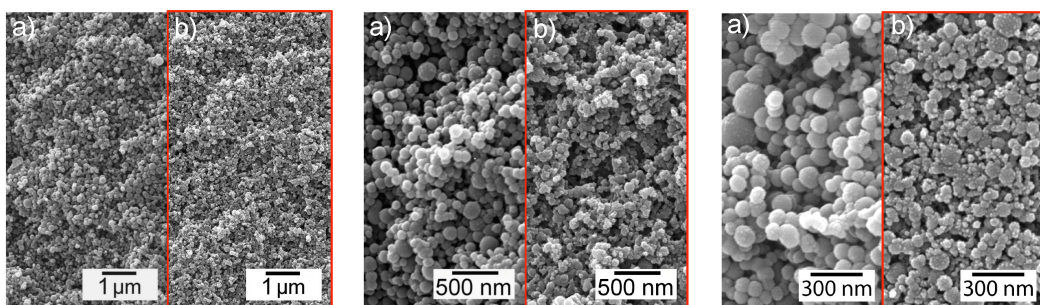


Abbildung 4.58: REM-Analyse der EPD-Formkörper: a) Mono- und b) Bimodales Pulver (90/10)

Ein weiteres Ziel war es nun, die Leitfähigkeit der BSG-Suspension zu senken, um erneut TMAH in der Ausgleichslösung zu verwenden und somit eine Modifikation der Grünkörper verhindern zu können. Zunächst wurde das BSG-Pulver bei 400 °C für drei Stunden thermisch vorbehandelt und eine Suspension hergestellt. Mit dieser Suspension wurden Abscheideversuche durchgeführt. Anschließend wurde die Suspension für 24 und 48 h in eine Zelle gefüllt, die durch eine ionenpermeable Membran von einer mit deionisiertem Wasser gefüllten Nachbarzelle getrennt wurde. Wie bereits in Kapitel 4.5.1.1 beschrieben, nimmt die Leitfähigkeit der Suspension mit zunehmender Na⁺-Diffusion ab. Es wurde überprüft, ob die Leitfähigkeit so sehr absinkt, dass durch diese Vorbehandlung der Suspension eine Abscheidung mit einer TMAH-Ausgleichslösung noch einmal möglich ist. Tatsächlich konnten durch diese Vorbehandlung der Suspension Formkörper mit TMAH als Ausgleichslösung elektrophoretisch abgeschieden werden. Wie in Tabelle 4.8 gezeigt, hat die Vorbehandlung der Suspension einen Einfluss auf die Abscheiderate.

Tabelle 4.8: Abscheideraten nach der Vorbehandlung des Pulvers (4 V/cm (TMAH), 10 min)

	Abscheiderate (mg/(cm ² · min))
Therm. Vorbehandlung	4,12 ± 0,06
Ionendiffusion (24 h)	8,3 ± 0,08
Ionendiffusion (48 h)	7,9 ± 0,78

Die Leitfähigkeit der Suspension konnte von 25 mS/cm auf 600 µS/cm reduziert werden. Das Sinterergebnis, das in Abbildung 4.59 dargestellt ist, zeigt jedoch, dass eine Sintertemperatur von 800 °C zur transparenten Sinterung der auf diese Weise hergestellten EPD-Grünkörper nicht mehr ausreichend ist. Selbst nach einer Sinterung bei einer Temperatur von 900 °C liegt kein vollkommen transparentes Sinterglas vor.

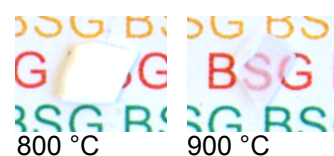


Abbildung 4.59: Sinterung der Grünkörper aus vorbehandeltem Pulver

Die REM-Analyse der Bruchfläche der Sinterprobe nach einer Sinterung bei 800 °C zeigt, dass die gesamte Probe noch eine partikuläre Mikrostruktur besitzt (siehe Abbildung 4.60 c)). Die Partikel sind nur teilweise miteinander versintert, d.h. der Sinterfortschritt in der Sinterprobe ist gering. In Abbildung 4.60 a) und b) wird der Grünkörper,

der aus der vorbehandelten Suspension und mit einer TMAH-Lösung als Ausgleichslösung abgeschieden wurde, mit dem Grünkörper verglichen, der aus einer optimierten Suspension und mit einer NaOH-Lösung als Ausgleichslösung abgeschieden wurde. Im Grünkörper a) sind die einzelnen Partikel sehr viel dichter angeordnet als im Grünkörper b).

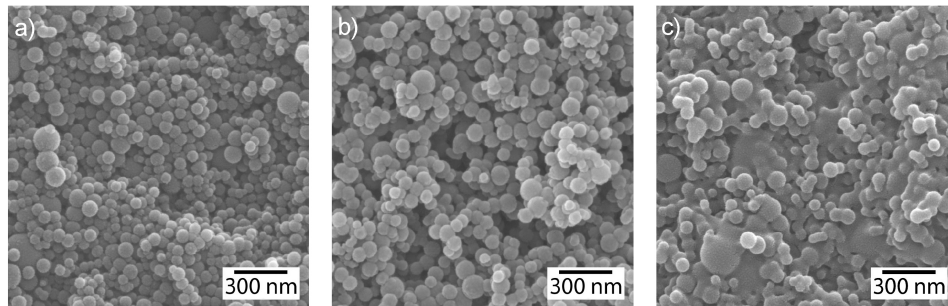


Abbildung 4.60: REM-Analyse: a) EPD-Grünkörper aus vorbehandelter Suspension mit TMAH in der Ausgleichslösung; b) EPD-Grünkörper aus optimierter Suspension mit NaOH in der Ausgleichslösung; c) EPD-Grünkörper aus a) gesintert bei 800 °C

Das Ergebnis der Hg-Porosimetermessung in Abbildung 4.61 bestätigt den Eindruck der REM-Analyse. Das Maximum der Porengrößenverteilung ist bei dem Grünkörper aus Abbildung 4.60 a) zu einem kleineren mittleren Porenradius von 22 nm verschoben, d.h. die Partikel sind dichter gepackt. Durch die Reduzierung der Leitfähigkeit der Suspension konnte außerdem das spezifische Porenvolumen der Grünkörper von 300 auf 270 mm³/g reduziert werden. Statt einer Gründichte von zuvor 44,1 % konnte mit TMAH als Ausgleichslösung eine Dichte der Grünkörper von 56,2 % erreicht werden.

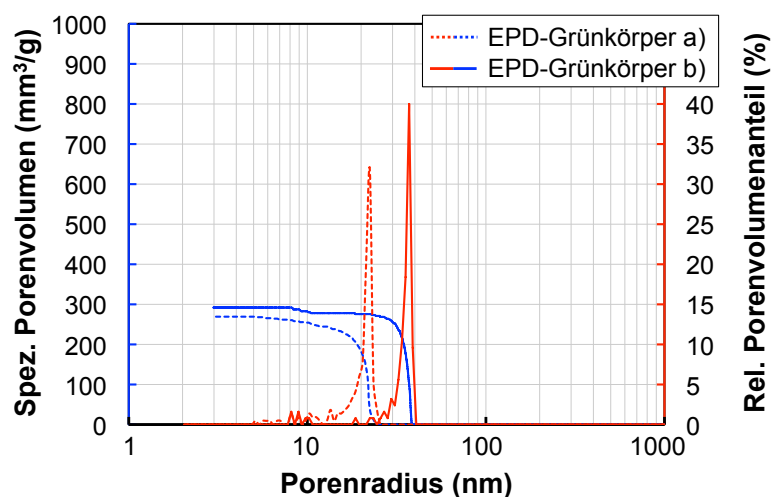


Abbildung 4.61: Porenverteilung der Grünkörper aus Abbildung 4.60 a) und b) im Vergleich

Trotz dieser optimierten Eigenschaften der EPD-Formkörper verschiebt sich die Sintertemperatur zu höheren Werten. Um zu überprüfen, ob die Ursache dieser Verschiebung in einer Veränderung der Zusammensetzung der Grünkörper liegt, wurde diese mittels ICP-AES-Analyse bestimmt. Die Zusammensetzung der Sinterproben entspricht nicht mehr der Zusammensetzung des Ausgangspulvers (siehe Tabelle 4.9). Im Fall dieser Probe ist der Anteil an K_2O und Al_2O_3 im Glas mit 0,7 und 0,2 Gew.-% im Vergleich zum Ausgangspulver unverändert. Stark verändert sind hingegen die Anteile an SiO_2 , B_2O_3 und Na_2O . Der Na_2O - und der B_2O_3 -Anteil sind mit 1,0 und 4,2 Gew.-% im Sinterglas im Vergleich zum Ausgangspulver um zwei Drittel gesunken. Die Reduktion an Na_2O und B_2O_3 führt dazu, dass sich die Menge an SiO_2 im Sinterglas von 82,8 im Pulver auf 93,6 % erhöht. Die Ionendiffusion aus dem Pulver ist mengenmäßig so hoch, dass die erwünschte Borosilicatglas-Zusammensetzung nach der elektrophoretischen Abscheidung nicht mehr vorliegt und daher das Sinterverhalten der Formkörper verändert ist.

Tabelle 4.9: Zusammensetzung des Ausgangspulvers und der gesinterten EPD-Probe in Gew.-% aus vorbehandeltem Pulver

	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	Al_2O_3
Ausgangspulver BSG (fil)	82,8	12,3	2,8	0,7	0,2
EPD-Probe (vorbehandeltes Pulver)	93,6	4,2	1,0	0,7	0,2

Da es im Zuge der Nassformgebung des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers zu einem Herauslösen der Bor- und Natriumkomponenten kam, wurden keine weiteren EPD-Untersuchungen durchgeführt.

4.5.2 Sinterung unter Helium-Atmosphäre

Die Sinterung unter Helium-Atmosphäre sollte aufgrund der höheren Permeation von Helium im Glas eine Reduktion der Sintertemperatur unter 800 °C ermöglichen. Die Sinterung eines optimal verpressten Pulvergrüнкörpers bei 800 °C unter Helium-Atmosphäre zeigt jedoch, dass das Pulver Verunreinigungen beinhaltet und das transparente Glas von Mikrofasern durchsetzt ist (siehe Abbildung 4.62 b)). Eine thermische Vorbehandlung des Pulvers für zwei Stunden bei 400 °C (Ausheizen nach Verlauf in Abbildung 4.62 rechts) sollte die Fasern entfernen. Eine anschließende Sinterung von Grüнкörpern aus diesem thermisch vorbehandelten Pulver führte allerdings sowohl unter Helium-Atmosphäre als auch an Luft zu nicht vollständig transparenten Sintergläsern (vgl. Abbildung 4.62 c) und d)).



Abbildung 4.62: Sinterung: a) Unbehandeltes Pulver an Luft, b) Unbehandeltes Pulver in Helium-Atmosphäre, c) Thermisch vorbehandeltes Pulver (2 h, 400 °C) in Heliumatmosphäre, d) Thermisch vorbehandeltes Pulver (2 h, 400 °C) an Luft gesintert

Die UV-Vis-Spektren in Abbildung 4.63 der Proben aus Abbildung 4.62 zeigen den Vergleich der Proben in ihrer Transparenz. Nach der Temperaturbehandlung des Pulvers sind die Verunreinigungen im Glas makroskopisch nicht mehr zu erkennen. Allerdings verbessert sich die Transmission des Sinterglases c) im Vergleich zu der des Sinterglases aus thermisch unbehandeltem Pulver nicht. Bei einer Wellenlänge von 500 nm besitzt dieses Glas nur eine Transmission von 55 %. Die Sinterung des vorbehandelten Pulvers an Luft führt zu einem Glas mit einer etwas höheren Transparenz von 58 % bei einer Wellenlänge von 500 nm. Eine thermische Vorbehandlung des Pulvers entfernt die Verunreinigungen makroskopisch, die Transmission erreicht allerdings nicht die des Sinterglases a).

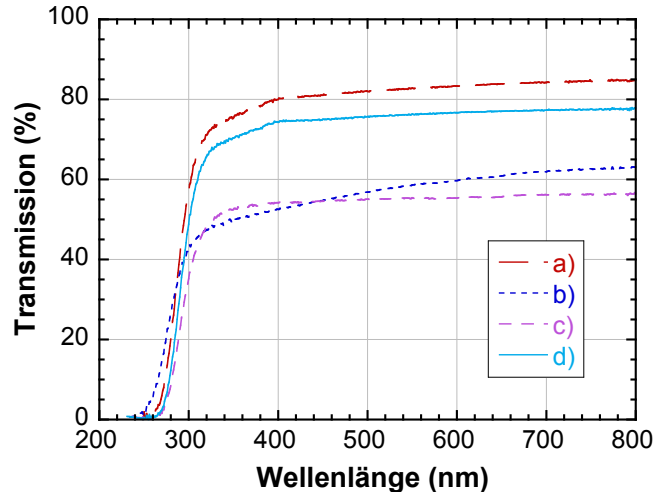


Abbildung 4.63: UV-Vis-Spektren der Proben aus Abbildung 4.62

Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde nun eine zweistufige Sinterung durchgeführt. In der ersten Stufe wird bis zu einer Temperatur von 600 °C unter Luftatmosphäre gesintert, um die Verunreinigungen aus dem Pressling zu entfernen. Die zweite Stufe von 600 °C bis zur endgültigen Sintertemperatur wird dann unter Helium-Atmosphäre durchgeführt, um eine schnellere Verdichtung und damit eine Reduktion der Sintertemperatur zu erreichen.

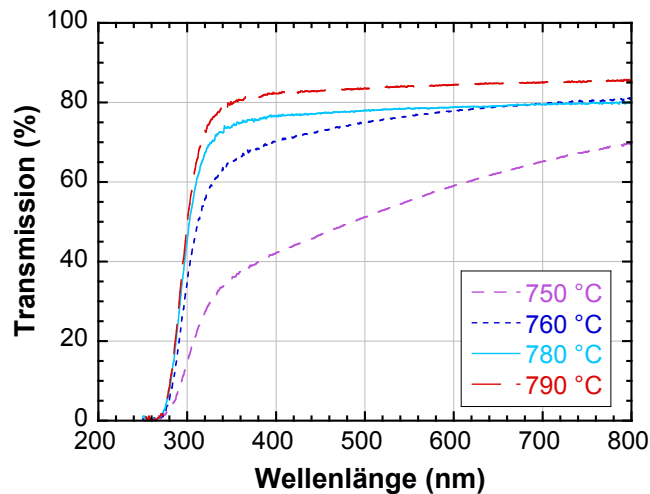


Abbildung 4.64: UV-Vis-Spektren der zweistufig gesinterten Proben

Es wird deutlich, dass durch die Sinterung in Helium-Atmosphäre die Sintertertemperatur um 10 °C gesenkt werden kann. Lediglich die Probe der Sinterung bei 790 °C erreicht eine optimale Transparenz. Eine geringere Sintertertemperatur verschlechtert die Transmission der Gläser.

Die Sinterung der EPD-Grünkörper in Helium-Atmosphäre führt bei 750 °C zu einem homogen dunklen, aber transparenten Glas (siehe Abbildung 4.65 links). Die zweistufige Sinterung einer EPD-Probe führt hingegen bei einer Sintertertemperatur von 750 °C zu einem transparentes Glas in qualitativer Analogie zu Probe a) in Abbildung 4.63. Diese Probe (siehe Abbildung 4.65 rechts) wurde bis zu einer Temperatur von 600 °C an Luft und ab 600 bis 750 °C unter Helium-Atmosphäre gesintert.

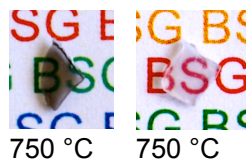


Abbildung 4.65: Sinterung der EPD-Proben unter He-(links) und Luft-/He-Atmosphäre (rechts)

4.6 Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix

4.6.1 Goldrubinfärbung

Alle experimentellen Schwierigkeiten der Rotfärbung der nanoporösen Glasgrünkörper über den Tränkprozess werden bei Betrachtung der Probe in Abbildung 4.66 deutlich. Diese Probe weist weder eine homogene noch eine intensive Rotfärbung auf. Zusätzlich sind Risse im transparenten Glas sichtbar, an deren Ende eine intensivere Färbung zu erkennen ist. Auf den ersten Blick erfüllt diese Probe bereits drei der fünf

Anforderungen an eine gelungene Färbung nicht. Aus diesem Grund war es notwendig, die Einflussfaktoren auf die Rotfärbung zu untersuchen.

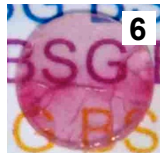


Abbildung 4.66: „Extrem schlechte (6)“ Probe getränkt in 0,0025 Gew.-%ige AuCl_3 -Lösung

Einfluss der Tränkzeit

In Abbildung 4.67 sind Proben gezeigt, die in einer 0,025 Gew.-%igen AuCl_3 /Methanol-Lösung über verschiedene Zeiträume getränkt wurden. Probe a) zeigt, dass eine Sinteremperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ zur transparenten Sinterung in diesem Fall der Tränkung nicht mehr ausreichend ist. Erst bei einer Erhöhung der Temperatur auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ können transparente Sintergläser hergestellt werden. Entscheidend ist hier allerdings, dass optisch kein Unterschied zwischen den Proben b) und c) zu erkennen ist und demnach die unterschiedliche Tränkzeit keinen Einfluss auf die Färbung besitzt. Die fast deckungsgleichen UV-VIS-Spektren der Sintergläser bei Tränkzeiten von 10 s bis 60 min in Abbildung 4.68 bestätigen den optisch visuellen Eindruck. Die berechneten xy-Farbwerte der Gläser sind alle identisch (x-Farbwert: 0,45; y-Farbwert: 0,40).



Abbildung 4.67: Variation der Tränkzeit: a) 60 min ($800\text{ }^\circ\text{C}$); b) 60 min und c) 30 min (je $900\text{ }^\circ\text{C}$)

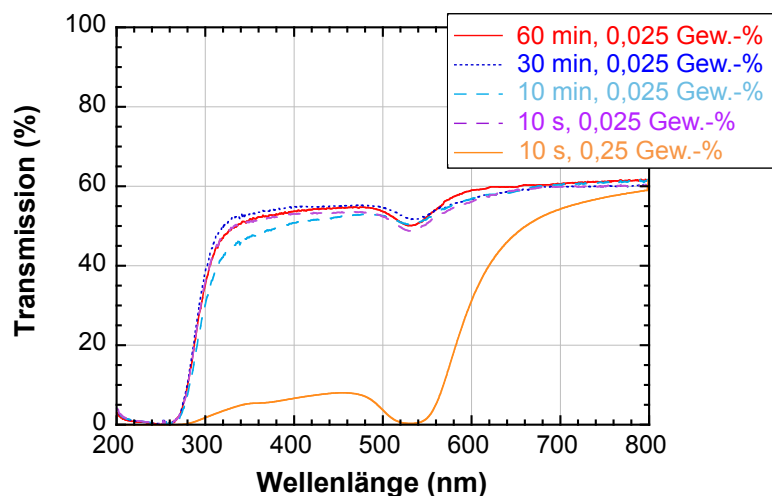


Abbildung 4.68: UV-VIS-Spektren von Sinterproben, die bei unterschiedlicher Tränkzeit in verschiedenen AuCl_3 -Lösungen getränkt wurden

Um den Färbemechanismus zu verstehen, wurden die rosafarbenen Proben im TEM analysiert. Die Aufnahme in Abbildung 4.69 a) zeigt einerseits, dass die Kolloidpartikel in einem Größenordnungsbereich von 20 nm liegen und andererseits in b), dass die Konzentration an Goldpartikeln in der Glasmatrix sehr gering ist.

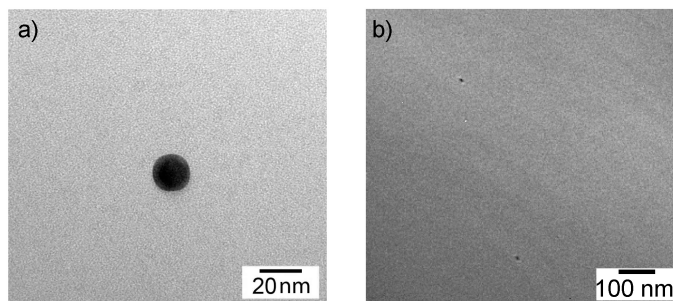


Abbildung 4.69: TEM-Aufnahmen einer rosafarbenen Probe

Einfluss der AuCl_3 -Konzentration in der Tränklösung

In Abbildung 4.70 sind die wesentlichen Ergebnisse der Färbung im Bezug auf die Variation der Konzentration dargestellt. Visuell ist zu erkennen, dass eine Verdoppelung der AuCl_3 -Konzentration von 0,0025 Gew.-% auf 0,005 Gew.-% keinen Unterschied auf die Färbung hat. Eine intensive Rotfärbung kann bei einer Konzentration von 0,25 Gew.-% erzeugt werden. Die Konzentration der Tränklösung von 0,45 Gew.-% führt zu einem lebrigen, nicht transparenten Glas. Die Grenzkonzentration der Lebzigkeit liegt bei 0,4 Gew.-%. Auffällig ist die inhomogene Färbung der Probe c), die einen dunkelrot gefärbten Randbereich und eine rubinrote Mitte besitzt. Das UV-VIS-Spektrum der Probe c) ist ebenfalls in Abbildung 4.68 dargestellt. Die Probe zeigt eine geringe Transmission im violetten Bereich, eine komplette Absorption im Wellenlängenbereich von 520 bis 540 nm und eine Transmission oberhalb der Wellenlänge von 550 nm. Bei allen Proben in Abbildung 4.70 ist außerdem ein aufgeschäumter, risiger Rand zu erkennen. Die AuCl_3 -Konzentration von 0,23 Gew.-% wurde als ideale Konzentration zur Goldrubinfärbung festgelegt.

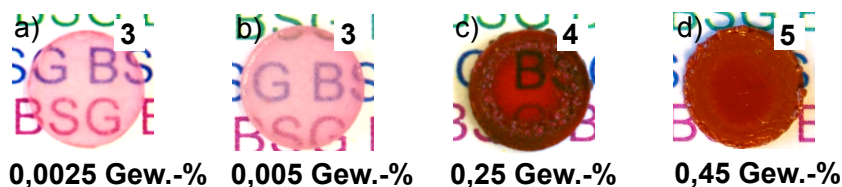


Abbildung 4.70: Rotfärbung in Abhängigkeit von der AuCl_3 -Konzentration

Die TEM-Aufnahme der lebrigen Probe in Abbildung 4.71 zeigt, dass die Kolloidgröße stark variiert. Neben den üblichen Kolloiden in einem Größenordnungsbereich von 20 nm sind größere Kolloide von bis zu 60 nm zu erkennen.

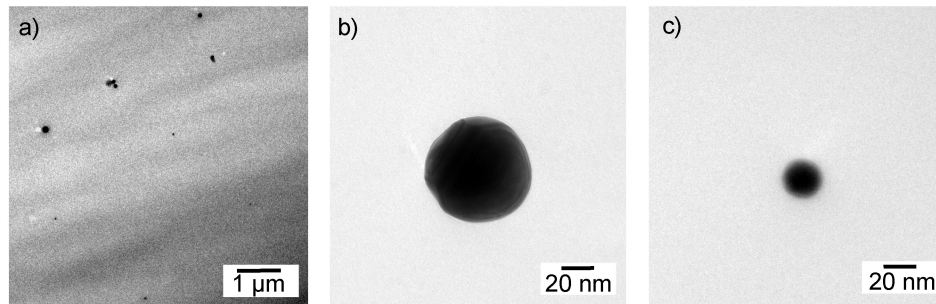


Abbildung 4.71: TEM-Aufnahmen einer lebrigen Probe: a) Übersicht; b) und c) Goldkolloide

Einfluss der Trocknungsparameter

Trotz Variation der Trocknungsparameter konnte keine Veränderung der Proben festgestellt werden. In allen Fällen waren die selben Farbwerte und auch die selben Inhomogenitäten im Randbereich der Proben beobachtbar.

Einfluss des Lösemittels

Eine Problematik, die in Abbildung 4.72 a) dargestellt ist, ist die zeitliche Instabilität einer AuCl_3 /Methanol-Tränklösung. Sie kann nicht über einen längeren Zeitraum zur Tränkung verwendet werden, da bereits nach einem Tag keine Rotfärbung mehr möglich ist. Die gesinterte Probe a) ist grau-schwarz und inhomogen gefärbt. Probe b) ist zwar rosafarben, besitzt allerdings einen schwarzen, punktförmigen Rand.

Bei dem Versuch das Methanol mit einer Reinheit von 99,9 % als Lösemittel zu verwenden, stellte sich heraus, dass sowohl bei der Trocknung als auch bei der Sinterung Probleme auftreten. Die Proben neigten unabhängig von der Trocknungsart zu einer starken Rissbildung bzw. zum Bruch (siehe Probe c)).

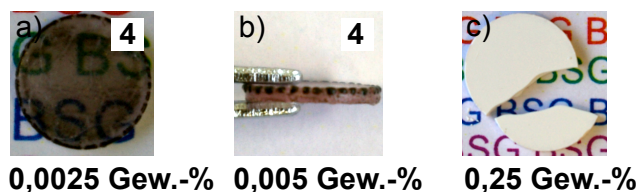


Abbildung 4.72: Einfluss des Lösungsmittels auf den Färbeprozess

Letztlich wurde Ethanol als Lösemittel eingesetzt. Wie in Abbildung 4.73 gezeigt, kann nach einer Tränkung von 10 s in einer 0,23 Gew.-%-igen AuCl_3 /Ethanol-Lösung, nach einer Trocknung für 2 h bei 120 °C und nach einer Sinterung bei 800 °C eine homogene, transparente, goldrubinrote und rissfreie Glasprobe hergestellt werden.

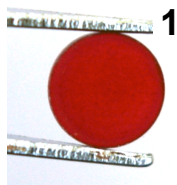


Abbildung 4.73: „Perfekte (1)“ Goldrubinprobe getränkt in 0,23 Gew.-%ige AuCl_3 /Ethanol-Lösung und gesintert bei 800 °C

Durch Variation der Konzentration der AuCl_3 /Ethanol-Lösung kann der Farbwert der Sintergläser verändert werden (siehe Abbildung 4.74). Die Trocknungsparameter haben auch im Falle des Ethanols als Lösemittel keinen Einfluss auf das Farbergebnis. Mit steigender Konzentration an AuCl_3 in der alkoholischen Lösung sinkt die Transmission der Sintergläser im violetten Bereich. Die Probe, die in einer 0,23 Gew.-%igen Lösung getränkt wurde, zeigt, nachdem das Minimum bei 530 nm im Spektrum erreicht ist, kaum mehr einen Anstieg bei kleineren Wellenlängen.

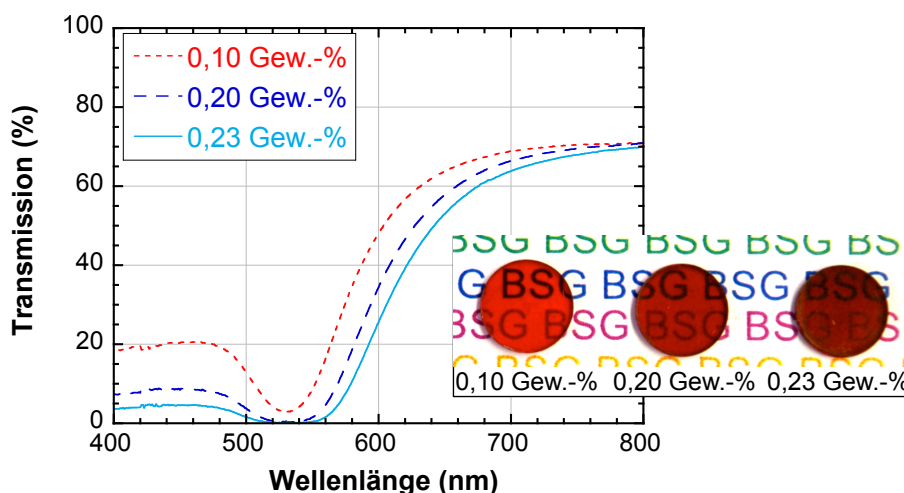


Abbildung 4.74: UV-VIS-Spektren der Goldrubingläser bei verschiedener Konzentration der verwendeten AuCl_3 /Ethanol-Tränklösung

Die Farbwerte dieses rubinroten Glases kommen, wie in der Farbtabelle in Abbildung 4.75 dargestellt, am nächsten an den Farbwert eines Cadmiumsulfoselenid-Rotglases heran. Mit steigendem Transmissionsmaximum im violetten Spektralbereich geht die rubinrote Farbe in ein Magentarot über und die Farbwerte der Gläser verschieben sich entsprechend. Die Konzentration an Gold in den Sintergläsern aus Abbildung 4.74 und in einem lebrigen Sinterglas wurde mittels ICP-AES-Analyse bestimmt. Die mit einer 0,1, 0,23 und einer 0,45 Gew.-%igen AuCl_3 /Ethanol-Lösung getränkten Proben besitzen eine Goldkonzentration von 0,002, 0,004 und 0,028 Gew.-%.

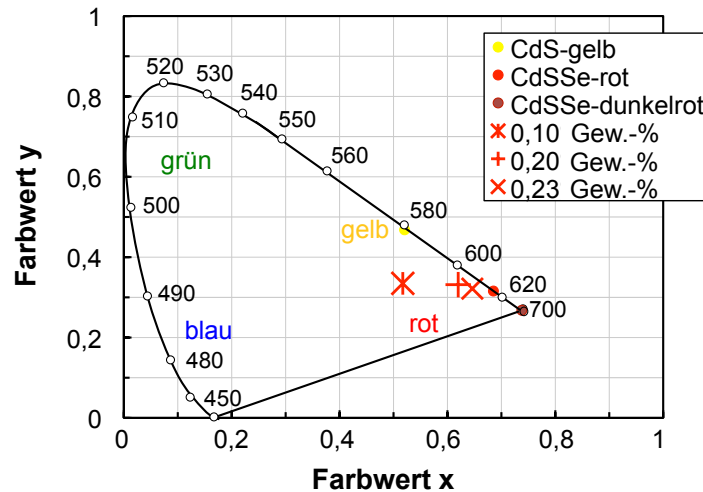


Abbildung 4.75: xy-Farbwerte der Goldrubingläser im Vergleich zu mit Cadmiumsulfoselenid gefärbten Rotgläsern in der CIE 1931 Farbtabelle

Die XRD-Spektren der Goldrubin-Sintergläser sind in Abbildung 4.76 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit erhöhter Konzentration der AuCl_3 -Lösung die Intensität der Goldpeaks, die das Glasspektrum überlagern, zunimmt.

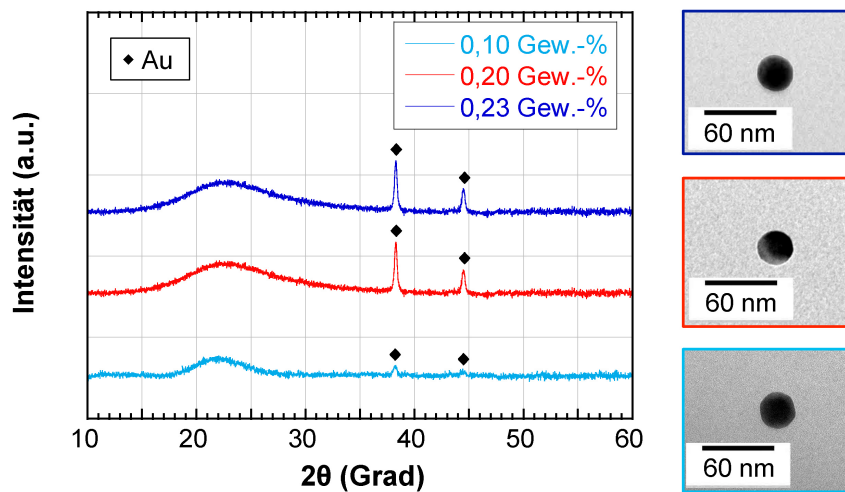


Abbildung 4.76: XRD-Spektren der Goldrubingläser mit TEM-Aufnahmen der Goldkolloide

Um zu zeigen, dass mit einer steigenden Konzentration an Gold lediglich die Dichte der Kolloide zunimmt und nicht deren Größe, wurden die Gläser im TEM analysiert. Ein wesentlicher Unterschied in der Kolloiddichte konnte nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 4.77). Die Abstände der Kolloide wurden in Abhängigkeit von der Goldkonzentration im Glas unter Annahme eines äquidistanten Abstandes der Kolloide berechnet. Demnach unterscheiden sich die Abstände der Kolloide in den beiden betrachteten Gläsern nur um $0,1 \mu\text{m}$. Dieser Unterschied ist so gering, dass er auf diese Weise nicht feststellbar ist.

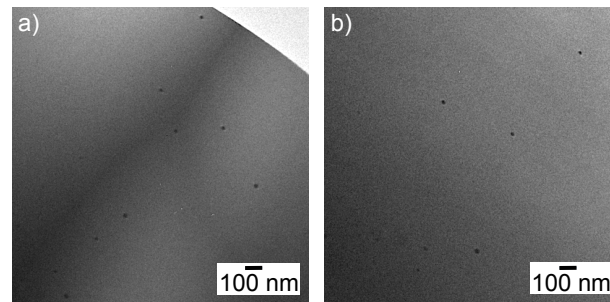


Abbildung 4.77: TEM-Aufnahmen der Goldkolloide: a) 0,10 Gew.-%-Lösung, b) 0,23 Gew.-%-Lösung

4.6.2 Simulation der Transmission

In den Abbildungen 4.78 und 4.79 sind die Ergebnisse der Simulation der spektroskopischen Eigenschaften der Goldrubin-Borosilicatgläser dargestellt. Das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 530 nm nimmt mit zunehmender Kolloidgröße ab. Eine charakteristische Rotfärbung wird durch eine hohe Absorption erreicht, weswegen eine Kolloidgröße von maximal 20 nm in der Glasmatrix vorliegen sollte. Bei größeren Kolloiden sinkt die Absorption, was eine Verschiebung der Färbung von rot nach violett zur Folge hat.

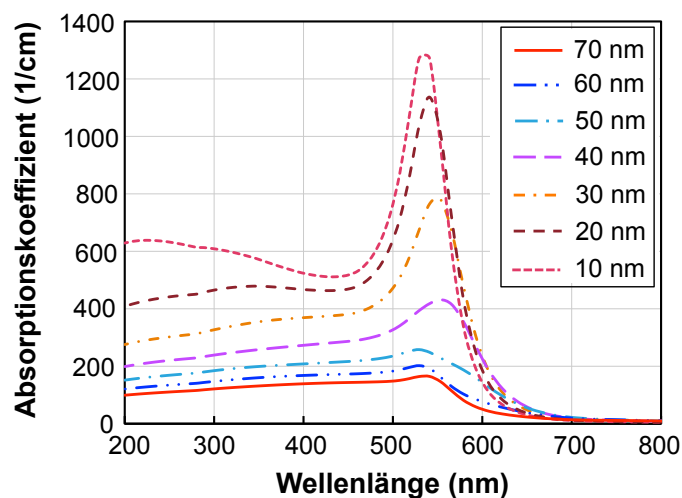


Abbildung 4.78: Simulation der Absorptionskoeffizienten von Goldkolloiden in einer BSG-Matrix

Im Falle von 70 nm großen Kolloiden ist eine maximale Transmission bei einer Wellenlänge von 700 nm von 10 % möglich. Im Falle von 40 nm großen Kolloiden in einer BSG-Matrix erhöht sich dieser Wert auf 30 %. Allerdings wird dieses Glas einen Violetstich haben, da die Transmission nach dem Minimum bei 530 nm im violetten Bereich (400-500 nm) wieder bis auf 10 % ansteigt. Für Kolloide, die kleiner als 20 nm sind, liegt eine relativ steile Absorptionskante, eine geringe Transmission im violetten Bereich (< 10 %) und somit eine Rotfärbung vor.

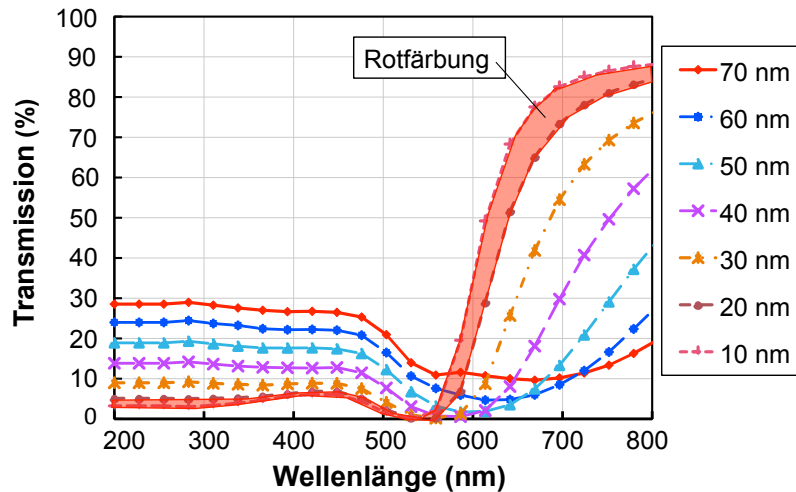


Abbildung 4.79: Simulierte Transmission von Goldrubin-Borosilicatgläsern mit unterschiedlich großen Goldkolloiden

Bei dem Vergleich des gemessenen UV-VIS-Spektrums des optimalen Rubinglases (0,23 Gew.-%-Lösung) mit den simulierten Transmissionen in Abbildung 4.80, kann die Größe der Goldkolloide in der Glasmatrix auf zwischen 10 und 20 nm abgeschätzt werden.

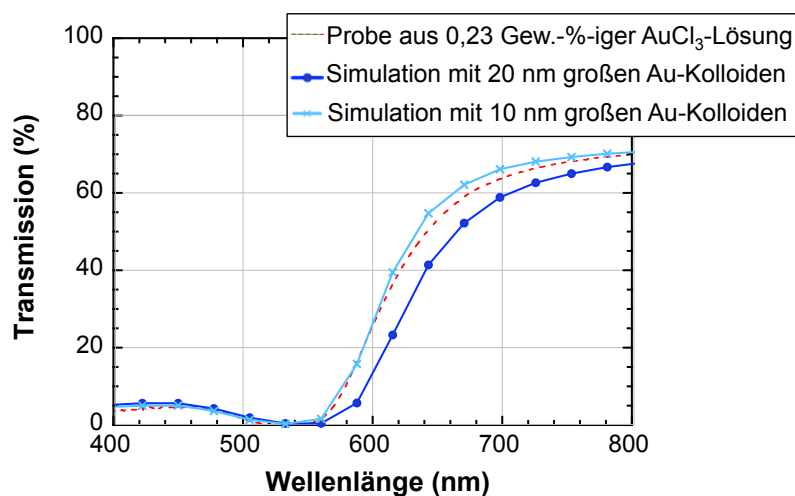


Abbildung 4.80: Vergleich von gemessener und simulierter Transmission

4.6.3 Färbung mit Cersulfid

Das Farbergebnis nach der Sinterung eines in Cerium(III)nitrathexahydrat/Ethanol-Lösung getränkten Grünkörpers bei 800 °C ist in Abbildung 4.81 dargestellt. Statt der erwünschten Rotfärbung des Glases ist ein gelblicher Farbton entstanden.



Abbildung 4.81: Vergleich eines gefärbten Glases (rechts) mit einem Transparenten (links)

Das gemessene XRD-Spektrum der gelblichen Probe zeigt, dass neben einigen nicht zuzuordnenden Peaks vor allem CeO_2 -Peaks das Glasspektrum überlagern (siehe Abbildung 4.82). Es besteht demnach die Problematik, dass die Schwefelkomponente während der Sinterung verdampft, was auch durch eine strenge Geruchsentwicklung der Probe während des Sintervorganges bestätigt wurde.

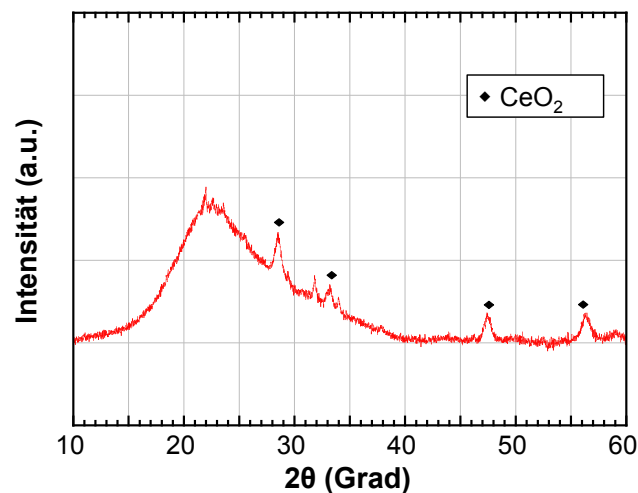


Abbildung 4.82: XRD-Spektrum der gelblichen Sinterprobe

Wie in Abbildung 4.83 gezeigt, kann weder eine Sinterung bei einer höheren Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$, noch eine Sinterung unter Helium-Atmosphäre das Farbergebn verbessern.



Abbildung 4.83: Sinterproben: a) $800\text{ }^\circ\text{C}$; b) $900\text{ }^\circ\text{C}$; c) an He-Atmosphäre bei $800\text{ }^\circ\text{C}$

4.7 Lasersintern von Glasschichten

In Abbildung 4.84 sind beschichtete Substrate, die mit unterschiedlichen BSG-Suspensionen bei gleichen Beschichtungsparametern hergestellt wurden, dargestellt. Die

Schicht in Abbildung 4.84 a) wurde mit einer Suspension erzeugt, die einen Füllgrad von 13 Gew.-% und einen Binderanteil von 10 % besitzt. Durch Erhöhung des Binderanteils der Suspension auf 20 % kann die Schicht in Abbildung b) hergestellt werden, die aufgrund ihrer ausreichenden Dicke und Homogenität die Ansprüche für eine Weiterverarbeitung mittels Laser erfüllt. Eine Erhöhung des Füllgrades der Suspension auf 20 Gew.-% war nur unter Reduktion des Binderanteils auf 5 % möglich, was allerdings zu inhomogenen Schichten führte (siehe Abbildung 4.84 c)). Eine Erhöhung des Binderanteils war aufgrund des starken Viskositätsanstiegs der Suspension nicht möglich. Die Grünschicht in Abbildung 4.84 d), gedippt aus einer Suspension mit einem Füllgrad von 15 Gew.-% bei einem Binderanteil von 20 %, zeigt Blasen und Risse.

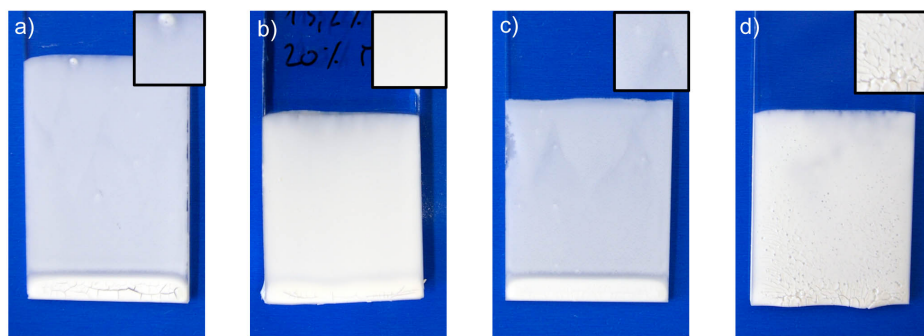


Abbildung 4.84: Grünschichten gedippt aus unterschiedlichen BSG-Suspensionen

Weitere Untersuchungen und letztlich die Lasersinterung fanden an Schichten statt, die in Analogie zu der Schicht in Abbildung 4.84 b) hergestellt wurden. Die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Schicht in Abbildung 4.85 zeigen, dass rissfreie und homogene Grünschichten aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver über das Dip-Coating Verfahren herstellbar sind.

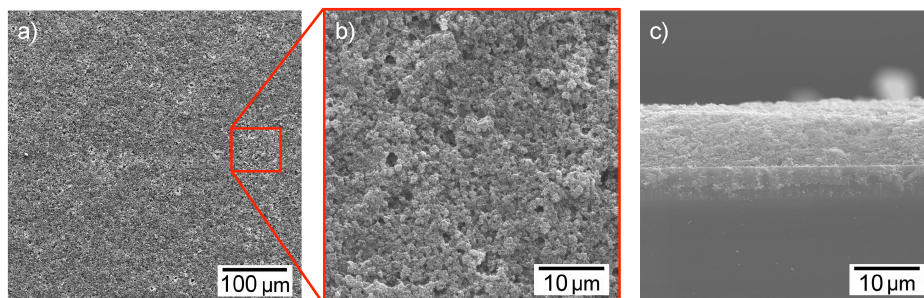


Abbildung 4.85: REM-Aufnahmen einer BSG-Grünschicht: a), b) Oberflächen; c) Bruchkante

Die Dicke der Grünschichten ist entscheidend für die Wahl der Parameter im Zuge der Lasersinterung. Die Dicke der Grünschichten, die aus einer Suspension mit einem Füllgrad von 13 Gew.-% und einem Binderanteil von 20 % hergestellt wurden, sind in Abbildung 4.86 als Funktion des Abstandes von der Probenunterkante aufgetragen.

Zum Vergleich dazu ist der Schichtdickenverlauf einer OX50-Grünschicht, für die die optimalen Laserparameter bereits in [35] bestimmt wurden, aufgetragen. Die Schichtdicke nimmt mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkante ab. Die Dicke der BSG-Grünschicht liegt aufgrund des geringeren Füllgrades der Suspension im Vergleich zur OX50-Suspension mit rund 10 μm unterhalb der der OX50-Grünschicht.

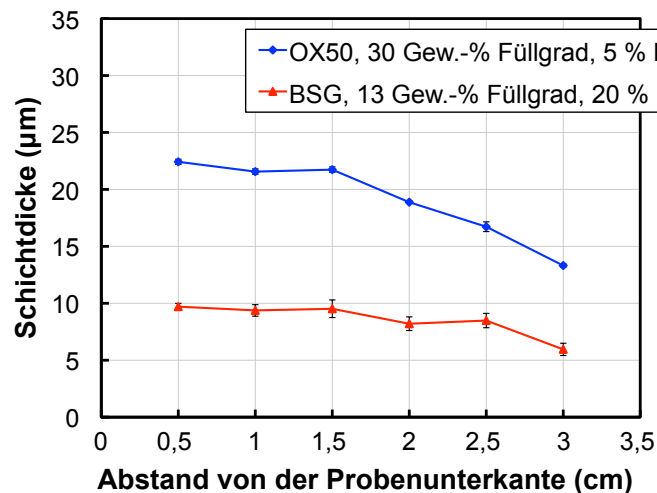


Abbildung 4.86: Schichtdickenverlauf einer BSG-Grünschicht mit 13 Gew.-% Füllgrad

In einem nächsten Schritt wurden die optimalen Laserparameter zur Sinterung einer OX50-Grünschicht aus [35] auf die BSG-Grünschichten übertragen. Eine Leistungsdichte von 3500 W/cm^2 bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mm/s führt bereits zu einer Verdampfung der BSG-Grünschicht. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser laserbehandelten Bruchkante in Abbildung 4.87 a) zeigt das unbeschichtete Substrat. Da das nanoskalige Borosilicatglaspulver einen geringeren Anteil an Al_2O_3 besitzt als das Substrat, müsste die Schicht in der EDX-Mapping-Aufnahme in Abbildung 4.87 b) sichtbar sein. Durch eine Verringerung der Leistungsdichte auf 2300 W/cm^2 konnte das Verdampfen der Schicht verhindert werden (siehe Abbildung 4.87 c) bis f). Die Schicht aus Abbildung 4.87 c) ist von Gasblasen durchsetzt. Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit von 200 auf 300 mm/s reduziert die Temperatur in der Schicht während der Lasersinterung und verhindert die Ausbildung der Gasblasen. Bei dieser höheren Scangeschwindigkeit bleibt eine Restporosität in der Schicht erhalten (siehe Abbildung 4.87 d) und e)). Die EDX-Aufnahme von Aluminium in Abbildung 4.87 f) zeigt deutlich den Unterschied zwischen Schicht und Substrat. Um eine transparente Lasersinterung der Grünschichten zu ermöglichen, war eine Anpassung der Sinterparameter notwendig. Eine vollständige blasen- und porenfreie Schicht ergibt sich bereits bei geringeren Leistungsdichten. Bei einer Leistungsdichte von 1300 W/cm^2 und einer Scangeschwindigkeit von 30 mm/s konnte ein transparentes Sinterglas erzeugt werden.

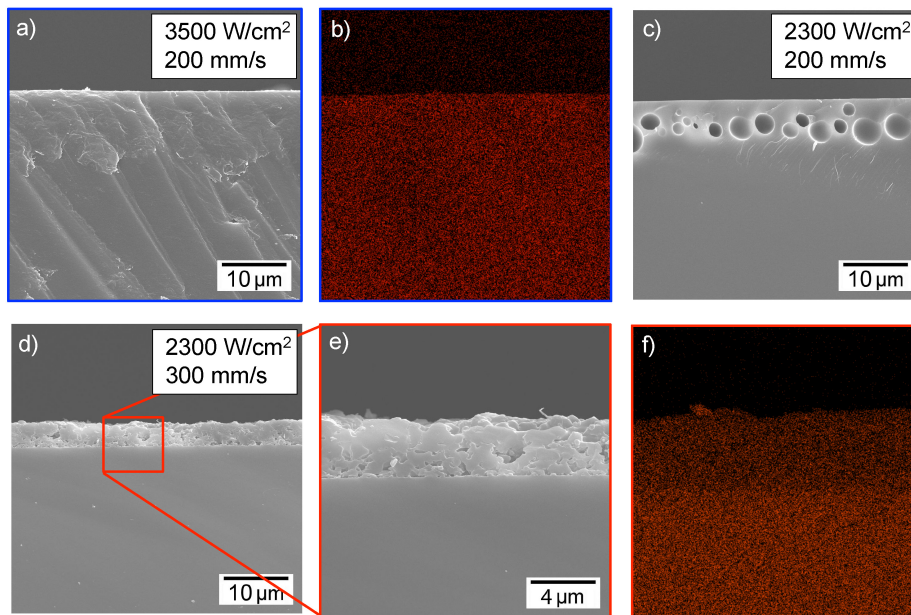
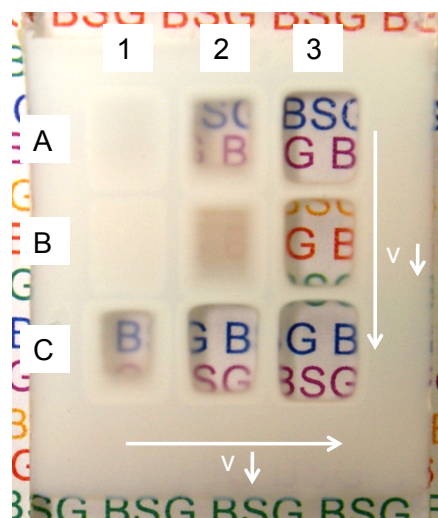


Abbildung 4.87: REM-Aufnahmen und EDX-Mappings der gesinterten BSG-Schichten

In Abbildung 4.88 ist ein beschichtetes Substrat zu erkennen in dem neun Bereiche mit verschiedenen kombinierten Parametern laserbehandelt wurden. In den Zeilen wurde die Leistungsdichte E konstant gehalten und die Scangeschwindigkeit variiert. Bei niedrigeren Leistungsdichten ist eine geringere Scangeschwindigkeit zur transparenten Sinterung nötig. So waren die Scangeschwindigkeiten der transparenten Proben A3, B3 und C3 500 mm/s, 200 mm/s und 30 mm/s.



Laserparameter:

$$E_A = 2500 \text{ W/cm}^2$$

$$E_B = 1900 \text{ W/cm}^2$$

$$E_C = 1300 \text{ W/cm}^2$$

Abbildung 4.88: Transparente Lasersinterung der Borosilicatglasschichten

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schichten B1, B2 und B3 zeigen den Sinterfortschritt mit abnehmender Scangeschwindigkeit von 1000 mm/s bei B1

über 600 mm/s bei B2 bis 200 mm/s bei B3 (siehe Abbildung 4.89). Die Schicht in Quadrat B1 ist zwar an der Oberfläche angeschmolzen, unter dieser Oberflächenschicht bleibt aber eine partikuläre Struktur erhalten. Durch eine Reduzierung der Scangeschwindigkeit auf 600 mm/s kann die partikuläre Struktur reduziert werden, eine Restporosität bleibt allerdings erhalten (siehe Abbildung 4.89 c) und d)). Im Gegensatz dazu zeigt die Schicht B3 bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mm/s eine blasen- und porrenfreie Oberfläche. Durch die EDX-Mapping Aufnahme des Aluminiums der Schicht B3 in Abbildung 4.89 wird die transparent gesinterte Borosilicatglasschicht sichtbar.

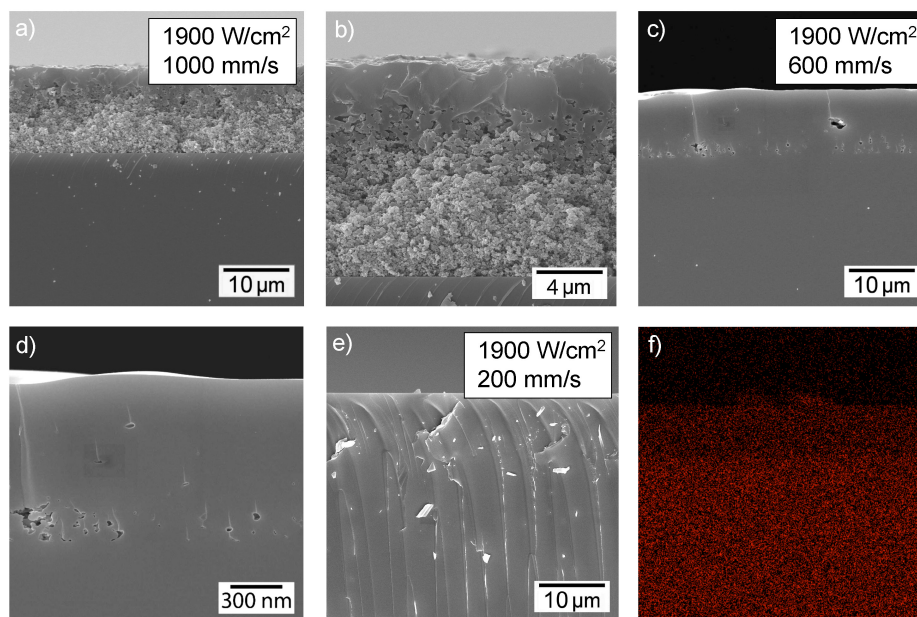


Abbildung 4.89: Verdichtungsstadien der Schichten: a), b) B1; c), d) B2; e), f) B3

4.8 Perspektive: Lotgläser

Die Glasplatten in Abbildung 4.90 wurden homogen mit Suspension beschichtet und bei 800 °C für 15 min im Kammerofen wärmebehandelt. Es wird deutlich, dass die Zwischenschicht zwar transparent ist, aber bereits eine Verformung der Glassubstrate stattgefunden hat. Aus diesem Grund wurden weitere Proben bei geringeren Temperaturen von 700 °C und 750 °C über längere Zeiträume von 30 und 60 min erhitzt und zusätzlich eine Presskraft von 5 N aufgebracht (siehe Abbildung 4.91). Eine Temperatur von 700 °C reicht unabhängig von der Lötzeit und dem Lötdruck nicht zur Herstellung eines transparenten Lotglases aus. Ein Verbund konnte bei dieser Temperatur nur unter einem appliziertem Druck hergestellt werden. Eine Löttdauer von 30 min bei einer Presskraft von 5 N führt zu einem Verbund, eine Löttdauer von 60 min bei dieser Presskraft verformt bereits das Glassubstrat.

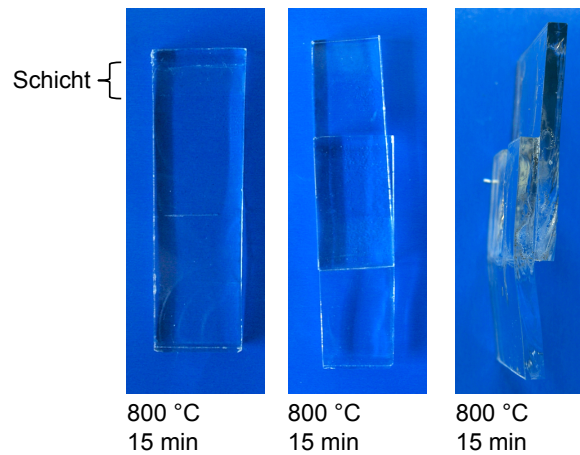


Abbildung 4.90: Glasverbund bei 800 °C und einer Haltezeit von 15 min ohne Presskraft

Bei einer Temperatur von 750 °C über eine Lötdauer von 30 min ohne zusätzliche Presskraft wurde ein transluzenter Glas-Glas-Verbund erreicht. Ein zusätzlicher Druck führte bei 750 °C zu einer Verformung der Glassubstrate.

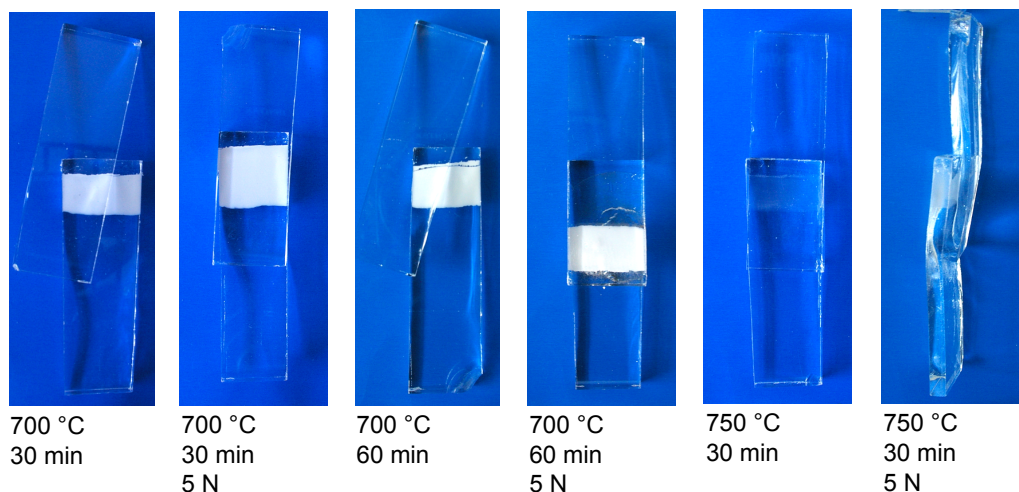


Abbildung 4.91: Glasverbunde bei verschiedenen Lötparametern

4.9 Flammhydrolytisch hergestellte Pulver

Im Folgenden werden auszugsweise die Ergebnisse der ersten Versuche, nanoskalige Borosilicatglaspulver über den Prozess der Flammhydrolyse herzustellen, aufgezeigt. In Abbildung 4.92 sind die Morphologien der besten Pulver dargestellt. Unabhängig voneinander konnten sowohl bei Evonik Degussa als auch an der Empa nanoskalige Pulver synthetisiert werden. Die Morphologien waren allerdings weder vollkommen globular noch agglomeratfrei. Zwischen den Partikeln sind in Abbildung 4.92 c) Sinterhalse zu erkennen.

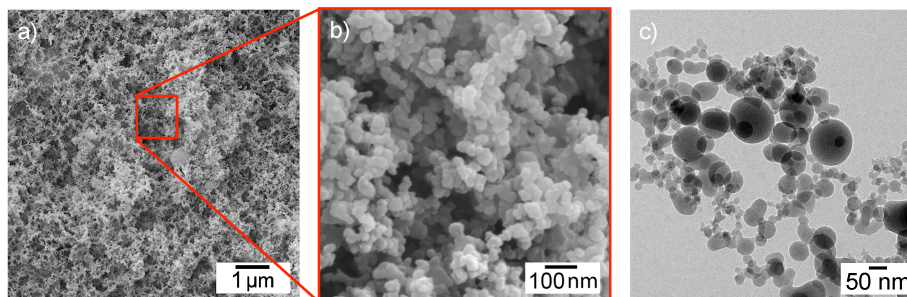


Abbildung 4.92: REM- und TEM-Aufnahmen der flammhydrolytisch hergestellten Pulver: a), b) Evonik-Pulver; c) Empa-Pulver

Die Ergebnisse der chemischen Analyse in Tabelle 4.10 zeigen, dass es sich bei den Pulvern um Mehrkomponenten-Pulver handelt. Die Zusammensetzungen entsprachen allerdings nicht der eines kommerziell erhältlichen Borosilicatglases.

Tabelle 4.10: Vergleich der Zusammensetzung in Gew.-%

	Duran [®]	BSG (fil)	Evonik-Pulver	Empa-Pulver
SiO ₂	81,0	82,8	84,7	75,3
B ₂ O ₃	13,0	12,3	7,8	13,1
Na ₂ O + K ₂ O	4,0	2,8 + 0,7	4,0 + 0	11,2 + 0
Al ₂ O ₃	2,0	0,2	2,0	0

Neben der chemischen Zusammensetzung zeigten die Untersuchungen in den Abbildungen 4.93, 4.94 und 4.95 weitere Probleme auf. Die Pulver von Evonik Degussa besitzen eine sehr schmale Partikelgrößenverteilung und in einigen Fällen eine bimodale Verteilung. Außerdem wurde festgestellt, dass in diesen Pulvern fast immer kristalline Phasen enthalten sind. Das Empa-Pulver, in dem keine kristalline Phasen festgestellt werden konnten, zeigte hingegen eine recht breite Partikelgrößenverteilung bei einem mittleren Durchmesser von 30 nm. Die Formkörper aus den flammhydrolytisch hergestellten Pulvern besitzen im Vergleich zu denen aus laserablatiertem Pulver eine breitere Porengrößenverteilungen und höhere Porenvolumen.

Auch mit den jeweils optimalen Pulvern konnte keine transparente Sinterung erreicht werden. In Abbildung 4.95 a) ist die Bruchfläche einer Sinterprobe von sehr vielen kleinen Blasen durchsetzt. Die Bruchfläche in Abbildung 4.95 b) zeigt eine sehr inhomogene Struktur mit ungesinterten Bereichen, Blasen und eingeschlossenen Verunreinigungen. In diesem Pulver konnten mittels EDX-Analyse Eisenverunreinigungen nachgewiesen werden. Visuell beobachtet ist die Probe zwar transluzent, allerdings gelblich verfärbt und inhomogen.

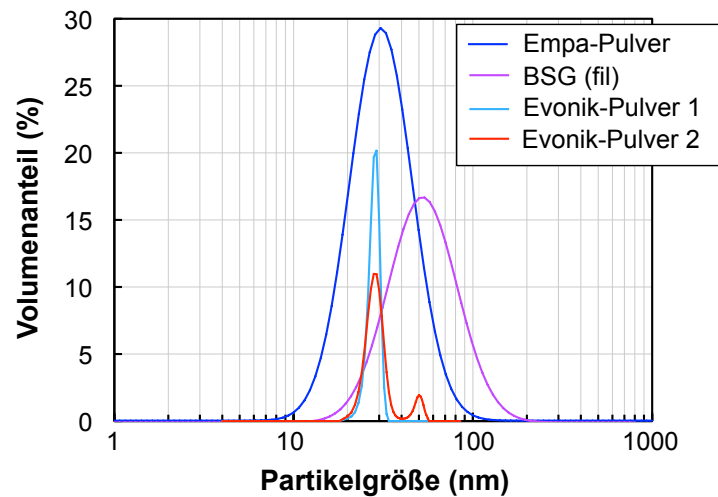


Abbildung 4.93: Partikelgrößenverteilung der flammhydrolytisch hergestellten BSG-Pulver

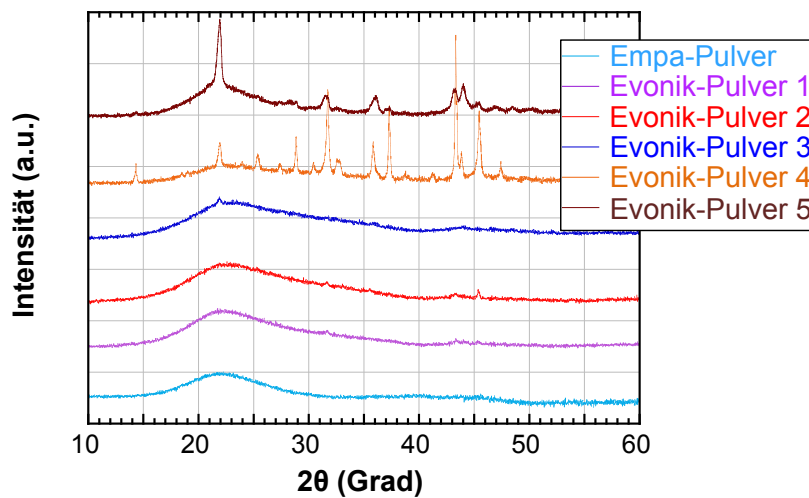


Abbildung 4.94: XRD-Diagramme der flammhydrolytisch hergestellten BSG-Pulver

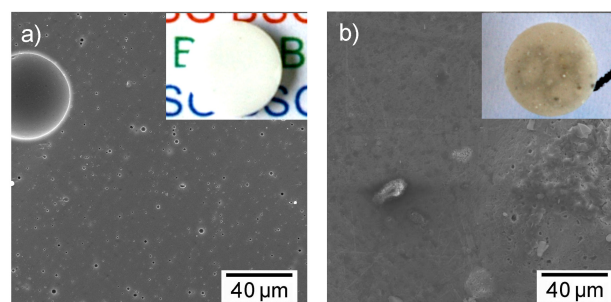


Abbildung 4.95: REM-Analyse der bei 800 °C gesinterten Proben: a) Empa-Pulver; b) Evonik-Pulver

5 Diskussion

5.1 Laserablation von Borosilicatglas

Auch im Falle der Laserablation von nanoskaligem BSG-Pulver tritt der in Kapitel 2.3.2 erläuterte logarithmische Zusammenhang zwischen Verdampfungsrate und Laserleistung auf. Eine ausreichende Intensität zur Laserablation des BSG-Stabes wird ab einer Leistungsdichte von $2,5 \text{ kW/cm}^2$ erreicht. Dieser Wert liegt um den Faktor 100 unterhalb des von Staupendahl festgestellten Grenzwertes von 250 kW/cm^2 zur Laserablation einer BSG-Platte. Die Geometrie des Targets kann ausschlaggebend für diese Differenz sein. In [56] wird beispielsweise erwähnt, dass der Ablationsgrenzwert für ein flaches Substrat höher ist als der für Mikrokugeln.

Die maximale Verdampfungsrate liegt bei einer maximalen Laserleistung von 99 W. Die Differenz zwischen der Intensität I_0 und der Schwellintensität I_s ist in diesem Fall am größten, wodurch die Verlustleistungen minimiert werden können. Leistungen bis zu 100 W sind für das in Kapitel 2.3.2 erwähnte Phänomen des Ablösens eines Plasmas zu gering. Dessen Beachtung kann daher, im Bezug auf die Bestimmung der optimalen Verfahrensparameter, vernachlässigt werden. Wie Kato in [66] erwähnte, wäre eine höhere Verdampfungsrate mit einem CO_2 -Laser mit Leistungen im kW-Bereich zu erwarten. Allerdings stand ein Gerät höherer Ausgangsleistung nicht zur Verfügung.

Die Verdampfungsrate des Glasstabes, d.h. die Laserleistung, muss der maximalen Vorschubgeschwindigkeit des Glasstabes angepasst werden, um einen kontinuierlichen Ablationsprozess zu gewährleisten. In allen Versuchen wurde die für den vorliegenden Prozess optimale Laserleistung von 40 W zur Pulversynthese eingesetzt.

Der Laserstrahl wird im System über Linsen so fokussiert, dass er einen konstanten Strahldurchmesser von einem Millimeter besitzt. Eine Steigerung der Verdampfungsrate durch Veränderung des Fokus des Laserstrahls ist somit nicht möglich.

5.2 Feldunterstützt abgeschiedenes Pulver

Auch nach der Optimierung der Abscheideparameter ist die Effizienz der Anlage bei Nutzung der elektrostatischen Abscheidung des Pulvers mit 20 % gering. Ein Großteil des Pulvers wird trotz anliegender Hochspannung nicht elektrostatisch abgeschieden. Sobald die Abscheideplatte mit einer Pulverschicht bedeckt ist, wirkt die Schicht als

Isolator. Durch die Unterbrechung des elektrischen Feldes kann kein weiteres Pulver feldunterstützt abgeschieden werden.

Bei der Wahl der Abscheidespannung sind zwei Dinge zu beachten. Einerseits soll die Spannung so hoch wie möglich sein, da mit zunehmender Spannung die Abscheidemenge zunimmt. Je höher die Spannung ist, umso stärker ist die wirkende Feldstärke und somit die Kraft, mit der die Teilchen zum Abscheideblech hinbewegt werden. Demnach können mehr Teilchen elektrostatisch abgeschieden werden. Gleichzeitig wird auch die Anzahl der über Stoßionisation ionisierten Teilchen mit wachsender Spannung größer, d.h. es sind mehr geladene Teilchen vorhanden, die abgeschieden werden können. Andererseits wird die maximal mögliche Spannung durch eine auftretende Funkenentladung begrenzt. Bei einer Laserleistung von 40 W führt eine Spannung oberhalb von 1,8 kV zu einem Zusammenbruch der Spannung.

Es kann ein Zusammenhang zwischen Laserleistung, anliegender Hochspannung und Funkenentladung beobachtet werden. Je höher die anliegende Hochspannung ist, umso geringer ist die Laserleistung bei der bereits eine Funkenentladung auftritt. Höhere Abscheidespannungen führen zu einer erhöhten Stoßionisation von Partikeln durch freie Elektronen. Das bedeutet, dass bei einer gleichen Anzahl an Partikeln im Materialdampf bei höherer anliegender Spannung mehr geladene Partikel erzeugt werden können. Aus diesem Grund sinkt mit wachsender Spannung die Grenze der Funkenentladung bezüglich der Laserleistung.

Mit den optimierten Verfahrensparametern konnte insgesamt eine Pulvermenge von 5 g zur Weiterverarbeitung elektrostatisch abgeschieden werden. Zur Herstellung der Pulvermenge eines Presslings von 10 mm Durchmesser und 5 mm Höhe wurde ein Zeitraum von fünf Stunden benötigt.

5.2.1 Charakterisierung des Pulvers

Die signifikanten Eigenschaften des laserabladierten und feldunterstützt abgeschiedenen Pulvers wurden bestimmt. Mit Hilfe der TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.2) kann gezeigt werden, dass sich im Falle der Laserablation eines BSG-Stabes nanoskalige und nicht kristalline Partikel ausbilden. Der Partikelbildungsmechanismus im Zuge der Laserablation über Verdampfung und Rekondensation führt, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, zu einer globularen Morphologie der Partikel.

Die Agglomeratbildung der Nanopartikel (siehe Abbildung 4.2) deutet darauf hin, dass die erzeugten Teilchen zum Zeitpunkt des Zusammenstoßens hochviskos und nicht mehr fließfähig sind. Die Sinterhalsbildung zwischen den Pulverpartikeln kann dazu führen, dass Inhomogenitäten im späteren Formkörper entstehen und dementsprechend das Sinterverhalten beeinträchtigt wird. Die enge monomodale Partikel-

größenverteilung des ablatierten Pulvers spricht für die Stabilität des Ablationsprozesses und dessen Betriebsparameter. Es kann davon ausgegangen werden, dass keine Temperatur- oder Druckschwankungen im Ablationsbereich auftreten, die zu einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung führen würden. Eine schwankende Laserleistung würde beispielsweise zu Temperaturunterschieden führen. Die Größenverteilung kann, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, mittels logarithmischer Normalverteilung abgebildet werden. Die gemessene mittlere Partikelgröße von rund 35 nm mit der ermittelten spezifischen Oberfläche von $38 \text{ m}^2/\text{g}$ (vgl. Kapitel 4.2.1) sollte eine hohe treibende Kraft zur Sinterung bieten. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche eines 35 nm großen, sphärischen Teilchens ergibt allerdings einen Wert von $77 \text{ m}^2/\text{g}$. Demnach besäßen sehr viel größere Partikel eine spezifische Oberfläche von $38 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies zeigt, dass die Messung der spezifischen Oberfläche durch die Sinterhalse zwischen den Teilchen verfälscht wird.

Sowohl die EDX-Analyse als auch die ICP-AES-Analyse geben Auskunft über die chemische Zusammensetzung des synthetisierten Pulvers. Die ICP-AES-Analyse ist aufgrund der Möglichkeit der Borddetektion zur quantitativen Oxidbestimmung verlässlicher. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des Nanopulvers in Tabelle 4.1 wird deutlich, dass ein BSG-Pulver hergestellt wurde, das in seiner Zusammensetzung dem kommerziell erhältlichen Borosilicatglas sehr ähnlich ist. In Tabelle 5.1 ist ein Vergleich der Zusammensetzungen des hergestellten, nanoskaligen BSG-Pulvers und eines kommerziell erhältlichen Duran[®]-Glases aufgeführt.

Tabelle 5.1: Vergleich der Zusammensetzung von BSG-Nanopulver und Duran[®]-Glas

	Duran [®] (Gew.-%)	Nanopulver (Gew.-%)
SiO ₂	81,0	82,9
B ₂ O ₃	13,0	12,3
Na ₂ O + K ₂ O	4,0	4,2
Al ₂ O ₃	2,0	0,4

Es ist anzunehmen, dass aufgrund der Vergleichbarkeit der Zusammensetzung die Viskositätsverläufe des Nanopulvers und des kommerziellen Borosilicatglases ähnlich sind. Die erforderliche Sintertemperatur für ein Nanopulver dieser Zusammensetzung kann aus der Viskositätskurve eines Duran[®]-Glases (vgl. Abbildung 2.21) auf den Temperaturbereich zwischen 600 und 700 °C abgeschätzt werden. Die geringen Abweichungen in der Zusammensetzung von Nanopulver und Duran[®]-Glas lassen eine Verschiebung der Viskositätskurve vermuten. Der geringere B₂O₃-Anteil spricht für eine

höhere Viskosität, der größere Anteil an Alkalioxiden und der geringere Anteil an Al_2O_3 hingegen für eine niedrigere Viskosität des Nanopulvers (vgl. Kapitel 2.1). Die Bestimmung dieses genauen Viskositätsverlaufes lag nicht im Fokus dieser Arbeit. Trotzdem kann durch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung tendenziell die Lage des Sintertemperaturbereichs festgelegt werden.

Die Zusammensetzungen von Targetmaterial und synthetisiertem Pulver unterscheiden sich ebenfalls nur wenig. Es kann demnach ein Pulver hergestellt werden, das verglichen mit dem Ausgangsmaterial fast identische Oxidanteile besitzt. Der deutlich geringere Anteil an Al_2O_3 im Glaspulver kann unter Berücksichtigung der Siedetemperaturen der einzelnen Komponenten erklärt werden. So ist festzustellen, dass Al_2O_3 mit einer Siedetemperatur von 2980 °C weit über denen der anderen Oxide liegt (SiO_2 : 2200 °C , B_2O_3 : 2250 °C , Na_2O : 1950 °C , K_2O zersetzt bei 350 °C). Die Korrelation von Oxidanteil im Nanopulver und Siedetemperatur (vgl. Kapitel 2.3.4) besagt, dass der Anteil des Bestandteils mit der höchsten Siedetemperatur, hier Al_2O_3 , im Pulver geringer als im Ausgangsmaterial ist. Das Messergebnis der chemischen Analyse zeigt deutlich, dass im Rahmen der Laserablation kein Verlust an Boroxid auftritt und reines Borosilicatglas ohne Verunreinigungen synthetisiert werden kann.

Die irreversiblen Effekte in der DSC-Kurve beim Erwärmen des Pulvers können unabhängig von der Drift interpretiert werden, da auch bei Vergleichsmessungen an aufgeschmolzenen BSG-Proben die zuvor beobachtete Drift auftrat. Bis 260 °C findet eine Freisetzung von physikalisch adsorbiertem Wasser statt. Zwischen 500 und 780 °C ist ein verschmiertes exothermes Signal zu erkennen. Dieses Signal kann dem Bereich der Sinterung des Presslings zugeordnet werden. Das Ergebnis der DSC-Messungen an Proben des abladierten Pulvers ist demnach, dass bei deren Erwärmung neben Wasserdampf keine weiteren gasförmigen Produkte freigesetzt werden. Außerdem kann auf einen Sinterbereich von 500 bis 780 °C geschlossen werden.

Die charakteristischen Eigenschaften des laserabladierten Pulvers erfüllen im Bereich der feinstteiligen Partikel, der monomodalen Partikelgrößenverteilung und der chemischen Zusammensetzung die Anforderungen für eine erfolgreiche Formgebung und Sinterung. Die morphologisch festgestellten Sinterhalse können hingegen zu Problemen im Formgebungs- und Sinterprozess führen.

5.2.2 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Eine Voraussetzung für das Trockenpressen ist ein gut rieselfähiges Pulver. Diese Anforderung erfüllt das laserabladierte, elektrostatisch abgeschiedene Pulver nur bedingt. Einerseits behindern die vorhandenen Agglomerate im Pulver die freie Beweglichkeit der Partikel. Andererseits führen die aufgrund der elektrostatischen Abscheidung vor-

handenen Oberflächenladungen im Pulver zu einer schlechten Rieselfähigkeit. Zusätzlich kann mit dem laserablatierten Pulver keine hohe Schüttdichte erzeugt werden. Die Schüttdichte ist abhängig von der Partikelform, d.h. mit runden Partikeln sind höhere Schüttdichten als mit kantigen Partikeln gleichen Volumens erreichbar. Die Sinterhalse zwischen den Partikeln und somit die komplexen Agglomerate im Pulver führen dazu, dass die Masse der Schüttung pro Schüttvolumen nur gering ist. Eine kleine Masse von 80 mg füllt daher bereits die gesamte Pressform von 10 mm Durchmesser und 100 mm Höhe aus. Durch Nachpressen beim Befüllen der Form kann die Masse an Pulver in der Form erhöht werden. Allerdings werden durch Nachpressen Spannungen in das Pulver eingebracht, die sich bei der anschließenden Sinterbehandlung in Form einer inhomogenen Schichtbildung im Sinterkörper zeigen. Demnach wurde auf ein Nachpressen des Pulvers verzichtet und infolgedessen 1 mm dünne Proben hergestellt.

Es besteht eine Proportionalität zwischen Sinterrate und Gründichte. Eine Abweichung von der maximalen Gründichte muss demnach durch eine Temperaturerhöhung kompensiert werden. Um bei möglichst niedriger Temperatur sintern zu können, ist daher die Einstellung der maximalen Gründichte notwendig. Durch uniaxiales Pressen von OX50-Pulver wird eine maximale Gründichte von 40,9 % erreicht. Die maximale Gründichte eines BSG-Presslings liegt bei 39,9 %. Diese unterschiedlichen Gründichten spiegeln sich in der gemessenen Porenverteilung wider. Die mittlere Porengröße wird sowohl von der Gründichte als auch von der Teilchengröße bestimmt [31]. Eine geringe Gründichte lässt eine höhere, eine geringere Teilchengröße eine niedrigere mittlere Porengröße vermuten. Die geringere Gründichte und die geringere Teilchengröße des BSG-Presslings im Vergleich zum OX50-Pressling führen im Zusammenspiel zu einer kleineren mittleren Porengröße. Die breitere Porengrößenverteilung des BSG-Presslings deutet auf einen großen Anteil an Agglomeraten hin. Diese Annahme wird durch die REM-Aufnahmen des BSG-Presslings bestätigt. Es sind fast ausnahmslos kettenförmige Partikel zu einem Pressling verpresst. Laut [31] führen OX50-Presslinge mit Poren von 0,3 bis 1 μm durch Sinterung zu visuell klaren Gläsern. Die Porengröße des BSG-Presslings befindet sich demnach in einem Bereich, in dem das Sintern zu visuell transparenten Gläsern möglich sein sollte. Das geringere spezifische Porenvolumen eines OX50-Grünkörpers im Vergleich zum BSG-Pressling bedeutet, dass die Porosität des Formkörpers aus OX50-Pulver geringer ist. Es ist anzunehmen, dass die kettenförmigen Agglomerate des BSG-Pulvers keine geringere Porosität im Pressvorgang ermöglichen.

Die in Abbildung 4.8 dargestellte Dilatometerkurve des BSG-Pulvers verschafft einen Eindruck vom Sinterverhalten des Pulvers. Ab 500 °C beginnt die Sinterung mit einer Teilchenumordnung im Grünkörper. In dem Bereich zwischen 600 und 760 °C

versintern die Pulverteilchen miteinander und verlieren sukzessiv ihre Individualität. Ab 840 °C ist die Längenänderung und somit auch die Sinterung abgeschlossen. Die Enddichte von 63 % deutet auf eine hohe Restporosität hin. Die Temperaturen, bei denen die Sinterversuche des Pulvers durchgeführt werden müssen, können auf einen Bereich von 600 bis 900 °C eingeschränkt werden. Aus der chemischen Analyse des BSG-Pulvers kann die erforderliche Sintertemperatur auf einen Bereich zwischen 600 und 700 °C abgeschätzt werden. Das exotherme Signal der DSC-Kurve des Pulverpresslings lässt auf einen Temperaturbereich der Sinterung zwischen 500 und 820 °C schließen. Diese Ergebnisse hatten zur Folge, dass Sinterungen bei 600, 700, 800 und 900 °C zur Analyse des Sinterverhaltens des Pulvers durchgeführt wurden. Zusätzlich wurde zum besseren Verständnis bei einer Temperatur von 1000 °C gesintert. Die Sinterergebnisse bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 10 mm/min wurden analysiert. Die glänzenden Oberflächen ab einer Sintertemperatur von 700 °C deuten bereits auf zu Glas gesinterte Oberflächen hin. Die Vermutung, dass die Glanzlosigkeit der Probe nach einer Sinterung bei 600 °C darauf beruht, dass die Temperatur zur Sinterung der Nanopartikel nicht ausreichend ist, wird durch die REM-Analyse der Proben bestätigt. Nach einem Minimum der relativen Dichte bei 900 °C kommt es bei einer Sinterung bei 1000 °C zu einem erneuten Anstieg (vgl. Abbildung 4.10). Die Ausdehnung der Gasblasen mit erhöhter Temperatur vergrößert das Volumen der Probe und senkt die Dichte. Neben der Vergrößerung von bereits vorhandenen Blasen entstehen, wie in Abbildung 4.11 zu erkennen, neue Gase, die zu einem Aufschäumen des Glases und zu einem Absenken der Sinterdichte führen. Die Ursache für dieses Aufschäumen wird in Kapitel 4.3.1 und 5.3.1 und der erneute Anstieg der Dichte in Kapitel 4.4.4 und 5.4.4 thematisiert. Um die Vorgänge während der Sinterung zu verstehen, wurden neben der Schrumpfung und der relativen Dichte, auch die Bruchflächen der Proben mittels REM untersucht. Eine eindeutige Interpretation konnte allerdings erst nach der Analyse des Gasblaseninhaltes in Kapitel 4.3 und 4.4 erfolgen.

5.3 Fehleranalyse

5.3.1 Fehlerdiagnose

Gasblasenproblematik

Bei dem Inhalt der Blasen handelt es sich um eingeschlossene Luft. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Ursache der Blasenbildung die Restporosität ist. Zwar liegt keine stöchiometrische Luftzusammensetzung in den Blasen vor, aber wie bereits in [153] beschrieben, kann es durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Gase im Glas zu einer starken Verschiebung der Gasinhalte kommen.

Die Betrachtung der Pulvereigenschaften einerseits macht deutlich, dass die Partikel aufgrund der vorhandenen Sinterhalse während des Sintervorganges in ihrer Bewegung gehemmt sind. Das bedeutet, dass eine vollkommen homogene Schließung des Grünkörpers nicht möglich ist. Andererseits verhindern die starken Dichteschwankungen im Grünkörper ein gleichmäßiges Schließen des Grünkörpers. Um die Porenbildung aufgrund vorhandener Restporosität zu verhindern, müssen sowohl Pulver- als auch Grünkörpereigenschaften verbessert werden.

Ein einheitlicher Gasinhalt in den Blasen war nicht zu erwarten. Aus [30] ist bekannt, dass unabhängig von der Blasenart, d.h. egal ob Läuter-, Reboilblasen oder Blasen aus Verunreinigungen, ein bestimmter Fehler nie einen einheitlichen Gasinhalt hervorruft, sondern immer bestimmte Häufigkeitsverteilungen von Inhalten vorliegen. Außerdem findet eine zeitliche Veränderung des Blaseninhalts als Funktion der Blasengröße und Temperatur statt. In Tabelle 4.2 tritt in drei von fünf Blasen ein recht hoher CO_2 -Anteil auf, was durch die Diffusionsvorgänge von CO_2 erklärt werden kann. Bereits in [30] wird von der zeitlichen Veränderung des Blaseninhalts von Blasen in einem Glas berichtet. Sowohl der N_2 - als auch die O_2 -Anteil in Blasen verändern sich mit der Zeit. Die Löslichkeit von Stickstoff in Glas ist sehr gering und daher auch dessen Permeationsstrom von einer Blase in die Glasmatrix. Allerdings diffundiert CO_2 in die Blase hinein. Die hohe Löslichkeit des Sauerstoffs in Glas führt dazu, dass Sauerstoff aus den Blasen in das Glas diffundiert und sowohl der N_2 - als auch der CO_2 -Anteil ansteigt. [30]

Dass diese Diffusionsvorgänge tatsächlich um die Blasen herum stattfinden, zeigt die EDX-Mapping-Aufnahme der Sauerstoff-Verteilung in Abbildung 4.15. Es wird deutlich, dass an den Blasenrändern ein erhöhter Sauerstoffanteil feststellbar ist. Das deutet darauf hin, dass Sauerstoff je nach Blasengröße aus den Blasen diffundiert, die Blaseninhalte verschoben werden und daher von der stöchiometrischen Luftzusammensetzung abweichen. Dass die Ursache für das intensive O_2 -Signal am Rande der Blasen nicht in einer Kantenüberhöhung liegt, zeigt die SE-Kontrast-Aufnahme und auch die gleichmäßige Verteilung von Silizium an gleicher Stelle in der Umgebung der Blasen in der EDX-Mapping-Aufnahme. Die Möglichkeit, dass kohlenstoffhaltige Verunreinigungen aus dem Ablations- oder Formgebungsprozess zu einem erhöhten CO_2 -Anteil führen, kann ausgeschlossen werden, da die TG-DSC-MS-FTIR-Messungen an Pulver und Pressling (vgl. Abbildung 4.5) keine Abgabe von CO_2 zeigen.

Mit diesen Kenntnissen lassen sich auch die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.11 und 4.12 interpretieren. Die treibende Kraft der Vorgänge während der Sinterung ist die Verringerung der Oberflächenspannung der Partikel. Durch die Umlagerung und Zusammenlagerung der Nanopartikel bilden sich im Sinterkörper bei tiefen Temperaturen Bereiche aus, in denen sich die bei der Porenschließung des Grünkörpers

verdrängten Gase ansammeln. Dadurch entstehen bei einer Sinterung bei 600 °C Blasen, die eine längliche, nicht sphärische Form besitzen und auf die Restporosität des Grünkörpers zurückzuführen sind. Durch Erhöhung der Sinter Temperatur verändern diese Blasen ihre Form. Diese Formänderung geschieht durch die Bewegung ihrer Umgebung durch Sinterung oder durch Umlagerung von noch vorhandenen Teilchen. Die Blasen können elliptische und rundliche Gestalten annehmen. Bei weiterer Temperaturerhöhung und vollständiger Sinterung bei 800 °C sind ausschließlich kugelförmige Gasblasen im Glas vorhanden. Eine weitere Temperaturerhöhung der Sinterung verursacht ein gasförmiges Reaktionsprodukt im Glas (vgl. Abbildung 4.11). Da diese Gase bei einer Temperatur entstehen, bei der der Sinterkörper schon soweit gesintert ist, dass keine offenen Poren mehr vorhanden sind, können diese Gase nicht mehr entweichen und führen in Form von kleinen Blasen zu einem Aufschäumen des Glases. Der Inhalt und die Ursache dieser Blasen wird in Kapitel 4.4.4 und 5.4.4 thematisiert. Durch eine Erhöhung der Sinter Temperatur auf 900 und 1000 °C dehnt sich die Luft in den Restporositäts-Poren weiter aus, was eine Vergrößerung der Blasen verursacht. Eine Sinterung bei 1000 °C reicht noch nicht aus, um die Viskosität des Glases so abzusenken, dass eingeschlossene Gase entweichen können und ein transparentes Glas entstehen kann.

Da sich die Poren bereits bei 600 °C ausbilden und in diesem Temperaturbereich der Sinterkörper noch eine offene Porosität besitzt, stellt sich die Frage, warum das in den Poren vorhandene Gas nicht wie in Kapitel 2.5.2 theoretisch beschrieben entweicht. Eine Erklärung wäre, dass es an den Poren, wie in Abbildung 5.1 veranschaulicht, aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft im Vergleich zu Borosilicatglas zu einem Wärmestau kommt.

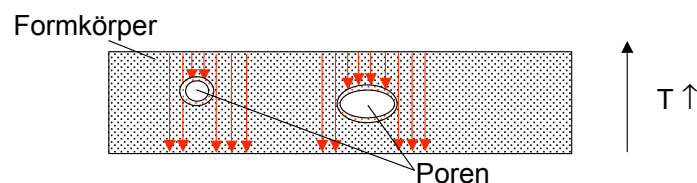


Abbildung 5.1: Wärmestau an den Poren

Durch diesen Wärmestau kann an den Poren die Sinterung beginnen. Ist also die axiale Erwärmung schneller als das Entweichen des Gases, entwickelt sich ein Wärmestau an den Poren, wodurch an diesen Stellen die Sinterung beginnt. Dieser in Abbildung 4.12 belegte Sinterbeginn an den Poren verhindert das Entweichen der Gase aus dem Sinterkörper. Im Gegensatz zu einem OX50-Pressling wird bei einem BSG-Pressling die Umlagerung der Pulverpartikel durch die Sinterhalse behindert. Dementsprechend ist die Verdichtung des BSG-Presslings im Anfangsstadium der Sinterung

geringer. Es bilden sich längliche Poren durch Umlagerung der agglomerierten Pulverkette aus, die nicht geschlossen werden können. Dies erklärt, warum im Gegensatz zum BSG-Pressling ein OX50-Pressling ohne die Problematik der Bildung von Blasen gesintert werden kann.

Kristallisationsproblematik

Die charakteristische Inkubationszeit der Kristallitbildung von Cristobalit sinkt mit steigender Temperatur [12]. Daher nimmt der Anteil an Cristobalit-Phase im Glas mit steigender Sintertemperatur über 800 °C zu, wie die Untersuchungen zur Kristallisation zeigen. Ein Auflösen der Kristallite, also eine erneute Abnahme der Intensität des XRD-Signals bei erhöhter Sintertemperatur, kann nicht festgestellt werden (vgl. Abbildung 4.16). Die Inkubationszeit wird durch die Diffusion der Atome, die nicht in die kristalline Phase eingebaut werden können, bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass Natrium aus dem Bereich, an dem es zu einer Kristallitbildung kommt, herausdiffundiert, der Kristallisation also eine Entmischung vorausgeht [12]. Mit steigender Sintertemperatur ändern sich die Keimbildungs- und -wachstumsbedingungen im Glas, was zu einem Anstieg der Anzahl und Größe an Kristalliten führt.

Die Rissbildung auf der Glasoberfläche durch Sinterung bei 1000 °C wird durch das unterschiedliche Wärmeausdehnungsverhalten von α -Cristobalit und Glasmatrix hervorgerufen. Der höhere thermische Ausdehnungskoeffizient von Cristobalit führt bei der Abkühlung des Glases zu einem größeren Schrumpf der Kristallite im Vergleich zur Glasmatrix. Lokal um die Kristallite herum entstehen Spannungen, die eine Rissbildung verursachen (vgl. Abbildung 4.17 f)). Zusätzlich führt die mit einer Volumenabnahme verbundene Umwandlung von β - zu α -Cristobalit im Zuge der Abkühlung zu Spannungen im GPa-Bereich [161] und letztlich zur Rissbildung.

5.3.2 Bestimmung des Fehlerherdes

Durch die Sinterung mit einer geringeren Sintergeschwindigkeit sollte eine homogene Schließung der Grünkörper erreicht werden. Die langsamere Erwärmung sollte der restlichen Luftmasse in den Poren des Formkörpers mehr Zeit zum Entweichen geben und die Blasenbildung verhindern. Die größeren Blasen im Sinterkörper zeigen allerdings, dass die Restgase sich ansammeln und nicht durch eine gleichmäßige Umordnung die Partikel entweichen können. Eine höhere Sintergeschwindigkeit bietet im Gegenzug dazu weniger Zeit zur Umordnung der Partikel und des Restgases im Grünkörper, was die Ausbildung vieler kleiner Blasen im Sinterglas zur Folge hat. Wie bereits festgestellt, führt auch im Falle dieser Proben eine Erhöhung der Sintertemperatur stets zu größeren Blasen im Glas aufgrund der Ausdehnung der Gase.

Die Variation der Sintergeschwindigkeit beeinflusst auch die Kristallisation. Die Wachstumsrate der Kristallite steigt mit zunehmender Sintertertemperatur an. Bei gleicher Sintertertemperatur führt eine Reduzierung der Geschwindigkeit zu einer Erhöhung der Intensität des XRD-Signals des Cristobalits (vgl. Abbildung 4.21 und 4.22). Die Kristallitdichte ändert sich über die Zeit nicht, d.h. es findet keine Veränderung in den Keimbildungs- und -wachstumsbedingungen während der Kristallisation statt [13]. Die Anzahl an Kristalliten bleibt daher gleich, lediglich die Größe der Kristallite nimmt mit zunehmender Sinterzeit zu. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Sinterzeit gefunden werden (vgl. Abbildung 4.23). Die Wachstumsrate steigt mit der Sintertertemperatur von 0,17 $\mu\text{m}/\text{min}$ bei 800 °C bis auf 0,79 $\mu\text{m}/\text{min}$ bei 1000 °C an. Da die OH- und O-Gruppen sowohl in der Umgebung als auch im Glasnetzwerk die Kristallisation begünstigen [13], liegen diese Werte zwei bis drei Größenordnungen über den theoretisch berechneten Werten für Cristobalit in Borosilicatglas nach Turnbull et al. in [13].

Die Sinterdichte der Gläser wird von gegenläufigen Mechanismen beeinflusst. Einerseits vergrößert die Ausdehnung der Gasblasen und das Aufschäumen des Glases mit erhöhter Temperatur das Volumen der Probe und senkt die Dichte. Andererseits führt die Ausbildung der Cristobalit-Kristallite mit einer hohen Dichte (Cristobalit: 2,32 g/cm^3 und BSG: 2,23 g/cm^3 [7]) zu einer Verringerung des Probenvolumens und damit bei gleichbleibender Masse zu einer höheren Dichte der Gesamtprobe. Bei der Sinterung bei 1000 °C überwiegt die Dichteerhöhung aufgrund der Kristallisation, was zu einem erneuten Anstieg der relativen Dichte in Abbildung 4.24 führt.

Die Änderung der Ofenatmosphäre verbessert zwar das Verdichtungsverhalten des Pulvers, eine vollkommene Transparenz kann allerdings nicht erreicht werden. Die Idee, dass eine Sinterung der Proben unter Helium-Atmosphäre sowohl den Wärmerestau als auch die Sinterung um die Poren herum verhindert und somit ein vollkommenes Entweichen des Restgases ermöglicht, konnte nicht realisiert werden. In Helium-Atmosphäre kann allerdings der katalytische Effekt durch OH- und O-Gruppen der Umgebungsatmosphäre [7] verhindert und damit die heterogene Keimbildung und Kristallisation des Glases bei 800 °C vollkommen unterdrückt werden.

Nachdem der Einfluss aller Störungsquellen auf die Glasfehler untersucht wurde, liegt der Fehlerherd weder im Bereich der Sinterung noch im Bereich der Formgebung, sondern im Bereich der Pulverherstellung. Die schlechten morphologischen Eigenschaften des feldunterstützt abgeschiedenen Borosilicatglaspulvers begünstigen die Blasenbildung und Kristallisation im Zuge der Sinterung. Das Ergebnis der Untersuchung des Einflusses der Störungsquellen auf die Glasfehler ist in Abbildung 5.2 zusammengefasst. Eine Möglichkeit das feldunterstützt abgeschiedene Pulver zu einem transparenten Glas zu sintern könnte die druckunterstützte Sinterung darstellen. Sowohl Sintern

unter uniaxialem Druck als auch heißisostatisches Pressen sollten trotz der schlechten Morphologie des Pulvers zu einer transparenten Sinterung führen.

Glasfehler und ihre möglichen Ursachen			Störungsquellen						
			I		II		III		
			Pulverherstellung		Formgebung		Sinterung		
			chemisch	morphologisch	Pressen	EPD	Ofenatm.	Temperatur	Geschw.
Glasfehler	A	Blasen (Gase im Glas)	nicht betrachtet			Kap. 4.5.1 und 5.5.1			
	B	Entglasung (Kristallite im Glas)	nicht betrachtet			Kap. 4.5.1 und 5.5.1			

Starker Einfluss auf Glasfehler
 Einfluss auf Glasfehler

Abbildung 5.2: Ergebnis der Untersuchung des Fehlerherdes

5.4 Filternd abgeschiedenes Pulver

5.4.1 Charakterisierung des Pulvers

Die Ausbildung der Sinterhalse zwischen den Pulverpartikeln kann durch eine Optimierung der Synthesemethode verhindert werden. So ist es möglich, durch ein Absaugen einen Abtransport der Teilchen zu erzwingen. Auf diese Weise wird den viskosen Teilchen, wie in Kapitel 2.3.4 erläutert, die Zeit zur Sinterhalsbildung genommen. Trotz dieses schnellen Abtransports der Teilchen entstehen auf dem Wege der filternden Abscheidung Nanopartikel mit größerem Partikeldurchmesser als bei der feldunterstützten Abscheidung. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Effizienzen der Abscheidungen. Die hohe Abscheideeffizienz der Filteranlage von über 85 % bedeutet, dass im Vergleich zur feldunterstützten Abscheidung mit 20 % Effizienz mehr Materialdampf in eine Richtung abgesaugt wird. Bei einem höheren Anteil an Dampfphase ist die Möglichkeit des Zusammenstoßens von Clustern und des Anlagerns von weiteren Elementarteilchen sehr viel größer, was zu einer Ausbildung von Partikeln mit größerem Durchmesser führt. Die breite Partikelgrößenverteilung in Analogie zu der des OX50-Pulvers entsteht durch den veränderten Partikelbildungsmechanismus bei der filternden Abscheidung. Einerseits können durch die Absaugung kleine Partikel andererseits durch die gesteigerte Effizienz und den damit verbundenen hohen Anteil an Gasphase größere Partikel, also insgesamt eine breite Größenverteilung, entstehen.

Die gemessene spezifische Oberfläche des Pulvers von 36,1 m²/g entspricht ungefähr dem berechneten Wert von 36,82 m²/g der spezifischen Oberfläche eines Partikels mit

einem Durchmesser von 73 nm. Der Wert von 73 nm entspricht gerade dem Mittelwert aller gemessenen Teilchendurchmesser. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die BET-Messung nicht, wie im Fall des elektrostatisch abgeschiedenen Pulvers, durch Sinterhalse verfälscht wird. Das beweist wiederum, dass tatsächlich keine kettenförmigen Agglomerationen der Partikel im Zuge der filternden Abscheidung entstehen. Die Partikelgröße unterhalb von 100 nm und eine spezifische Oberfläche von 36,1 m²/g sollten eine optimale treibende Kraft zur Sinterung bieten.

Die chemische Analyse mittels ICP-AES zeigt, dass auch in diesem Fall der Abscheidung ein nanoskaliges Glaspulver mit der Zusammensetzung eines Borosilicatglases hergestellt werden kann. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial kann, wie schon bei dem laserabladierten elektrostatisch abgeschiedenen Pulver, ein geringerer Al₂O₃-Anteil festgestellt werden. Grund hierfür ist die bereits in Kapitel 5.2.1 beschriebene Korrelation zwischen Oxidanteil im Glaspulver und Siedetemperatur der jeweiligen Komponente. Der Unterschied der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Partikel ist gering und kann im Gesamtergebnis der Sinterung, nämlich der Zusammensetzung des Sinterglases, vernachlässigt werden.

Das Verhalten des Pulvers im Zuge der thermischen Analyse in Abbildung 4.30 zeigt, dass bis zu einer Temperatur von 260 °C physikalisch adsorbiertes Wasser frei wird. Das exotherme Signal zwischen 620 und 760 °C kann auch hier dem Bereich der Sinterung des Presslings zugeordnet werden. Ein Signal aufgrund der Kristallisation des Glases kann nicht festgestellt werden. Da die Aufheizrate mit 10 °C/min im Dilatometer geringer ist als die Aufheizrate eines Presslings im Zonensinterofen bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/min, können sich die Sintertemperaturen beim Zonensintern zu höheren Werten verschieben.

Die charakteristischen Eigenschaften des laserabladierten und filternd abgeschiedenen BSG-Pulvers erfüllen in allen Bereichen die Anforderungen für eine erfolgreiche Formgebung und Sinterung. Es können feinstteilige Partikel mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung, die frei von Sinterhälsen sind und die die erwünschte chemische Zusammensetzung eines Borosilicatglases besitzen, hergestellt werden.

5.4.2 Variation der Partikelgröße

Eine Verschiebung der Verteilungskurve der Partikelgröße entlang der x-Achse ist möglich, indem die Teilchen mit einem zusätzlichen Gasstrom abtransportiert werden. Über eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kann die Wachstumszeit der Partikel verringert und die Größenverteilung zu kleineren Durchmessern hin verschoben werden. Eine exakte Einstellung der mittleren Partikelgröße ist somit durch Variation eines zusätzlichen Gasstroms möglich. Helium als Trägergas höherer Wärmeleitfähigkeit

sollte im Vergleich zu Luft zu einer geringeren Partikelgröße führen. Diese Vermutung kann im Rahmen der Ablation von Borosilicatglas nicht bestätigt werden. Eine Partikelgröße kleiner als 16 nm sollte durch eine noch höhere Absaugleistung erreichbar sein. Die Herstellung von Nanopartikeln in dieser Größenordnung war jedoch nicht Ziel der Arbeit.

5.4.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Pulverqualität

Während des Laserablations-Prozesses darf die absolute Luftfeuchtigkeit von 8 g/m^3 nicht unterschritten werden. Die zunehmende Temperatur der Umgebung während des Prozesses wird durch die Abwärme verursacht, die bei der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Glasstab entsteht.

Wie in Kapitel 4.5.1.1 gezeigt, besitzt das nanoskalige BSG-Pulver eine sehr hohe Oberflächenladung, weswegen das Pulver extrem empfindlich gegenüber der Luftfeuchtigkeit der Umgebung ist. Im Normalfall sind die freien Sauerstoffleerstellen an der Glasoberfläche mit OH-Gruppen abgesättigt [162, 163]. Ist die relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft zu gering, sind weniger Leerstellen abgesättigt. Demnach ist die Oberflächenladung erhöht, die Partikel sind elektrostatisch geladen und stoßen sich gegenseitig ab. Ein effizientes Abstreifen des nanoskaligen Pulvers vom Filtermaterial wird dadurch unmöglich.

5.4.4 Formgebung und Sinterung des Pulvers

Die optimierte Pulverqualität zeigt sich im Zuge einer verbesserten Formgebung. Aufgrund der Verringerung der Agglomeration ist das Pulver rieselfähiger und erlaubt eine höhere Schüttdichte als das elektrostatisch abgeschiedene Pulver.

Trotz des größeren mittleren Partikelradius im Vergleich zum elektrostatisch abgeschiedenen Pulver kann mit dem filternd abgeschiedenen Pulver eine höhere Gründichte von 46,2 % erzeugt werden. Dies liegt an der breiteren Partikelgrößenverteilung des Pulvers, da während der Formgebung kleine Partikel die entstehenden Hohlräume zwischen den größeren Partikel auffüllen können und somit eine höhere Packungsdichte erreichbar ist. Da Gründichte und Sinterrate proportional sind, sollte das filternd abgeschiedene Pulver im Vergleich zum feldunterstützt abgeschiedenen Pulver eine höhere Sinterrate besitzen.

Die Veränderung der Pulverqualität und der Qualität der Presslinge spiegelt sich auch in der gemessenen Porenverteilung wider (vgl. Abbildung 4.35). Der größere Teilchendurchmesser lässt eine höhere, die höhere Gründichte eine niedrigere mittlere Porengröße vermuten. Tatsächlich führen die höhere Gründichte und höhere Teilchengröße des optimierten Presslings im Zusammenspiel zu einer höheren mittleren Porengröße.

Die sehr schmale Porengrößenverteilung deutet darauf hin, dass keine Agglomerate im Pressling vorhanden sind und eine Verbesserung des Sinterverhaltens mit dem filternd abgeschiedenen Pulver möglich ist. Die Porenverteilung wird demnach schmaler, sobald die Agglomeration der Nanopartikel durch eine Absaugung verhindert wird. Die Agglomeratfreiheit des Presslings wird durch die homogene Struktur der Bruchkante in der REM-Aufnahme bestätigt (vgl. Abbildung 4.34). Insgesamt liegt die Porengröße, wie in Kapitel 5.2.2 erwähnt, in einem Bereich, in dem eine transparente Sinterung möglich sein sollte. Es kann mit dem optimierten Pulver ein geringeres spezifisches Porenvolumen als mit einem OX50-Pulver und dem feldunterstützt abgeschiedenen Pulver erreicht werden, was wiederum bestätigt, dass eine geringere Porosität und eine höhere Gründichte vorliegen.

Die unterschiedlichen Bereiche der Dilatometerkurve in Abbildung 4.36 können den verschiedenen Verdichtungsmechanismen zugeordnet werden. Die Schwindung in Bereich I entsteht passend zum Ergebnis der DSC-Analyse des Pulvers durch kapillare Kontraktion aufgrund des Verlustes des physikalisch adsorbierten Wassers. Im Bereich II reicht die Temperatur nicht aus, um die Aktivierungsenergie zur Umordnung der Teilchen zu liefern, weswegen die Länge der Probe sich nicht verändert. Im Bereich III reicht die Temperatur zur Verdichtung des Presslings durch Umordnen der Partikel aus, bis schließlich im Bereich IV das viskose Fließen eintritt. Die unterschiedlichen Steigungen in den Bereichen III und IV können durch diese unterschiedlichen Mechanismen während der Sinterung erklärt werden. Im Bereich V ist die Sinterung abgeschlossen. Allerdings wird bei dem agglomeratfreien Pulver unter diesen Bedingungen die Fließtemperatur überschritten, weswegen die Schwindung stark ansteigt. Da auch hier mit 10 K/min aufgeheizt wird und bei der Standardgeschwindigkeit im Zonensinterofen eine höhere Heizrate vorliegt, ist diese Kurve während des Zonensinterns zu höheren Temperaturen verschoben.

Die drei Bereiche III, VI und V lassen sich eindeutig den REM-Aufnahmen der Bruchflächen bei 600, 700 und 800 °C in Abbildung 4.39 zuordnen. Bei 800 °C kann, wie Abbildung 4.38 bestätigt, ein dichtes transparentes Borosilicat-Sinterglas mit einer relativen Dichte von 100 % erzeugt werden. Wie bereits vermutet, führt die höhere Gründichte der BSG-Presslinge (fil) zu einer höheren Sinterrate, d.h. zu einer Verschiebung der Kurven der relativen Dichte und des Sinterschrumpfes zu kleineren Temperaturwerten. Die Verbesserung des Sinterverhaltens war möglich. Die Schrumpfung zeigt eine bessere Verdichtung, d.h. die Umordnung der filternd abgeschiedenen Partikel ist nicht durch Agglomerate gehemmt, was schließlich zu einer 100 %-igen Verdichtung der Formkörper führt.

Die beiden Glasfehler Kristallisation und Gasblasenbildung treten bei dem optimierten Pulver erst oberhalb von einer Sinter Temperatur von 900 °C auf. Im Zuge der ho-

mogenen Schließung der Poren während der Sinterung sind keine Fehlstellen vorhanden, an denen es zu einer heterogenen Keimbildung und somit zur Kristallisation kommen kann. Es blieb zu klären, warum trotz der transparenten Sinterung bei 800 °C bei erhöhter Sintertemperatur erneut Blasen auftreten. Die Analyse des Gasinhaltes der Blasen zeigt, dass die Ursache der Blasenbildung im thermischen Reboileffekt liegt. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der chemisch gelösten Gase mit Ausnahme von Wasserstoff in einem Glas ab [30]. In einem geläuterten Glas sollte daher der Anteil an gelösten Gasen so gering wie möglich sein, er liegt üblicherweise zwischen 0,01 bis 0,5 Gew.-% [30]. Rückstände an CO₂, Stickstoff, Sauerstoff und SO₂ im Glas können aus Karbonat-, Nitrat- oder Sulfatzersetzungsreaktionen im Schmelz- und Läuterprozess herrühren. Der Konzentrationsunterschied gegenüber dem durch Temperatur, Druck oder Zusammensetzung vorgegebenen Gleichgewichtswert [30] führt zu einer Diffusion der Gase aus dem Glas und somit zu einer Blasenbildung. Bei einer 900 °C-Sinterung wird die Löslichkeit von Stickstoff, CO₂ und SO₂ im Glas überschritten, weswegen sich diese Gase in den Blasen befinden. Im Gegensatz zu Stickstoff, der für seine geringe Löslichkeit bekannt ist, führt die hohe Löslichkeit von Sauerstoff im Borosilicatglas dazu, dass eine Übersättigung erst bei 1000 °C stattfindet und Sauerstoff erst dann in den Blasen vorhanden ist. Es ist anzunehmen, dass auch das Aufschäumen der Sintergläser (vgl. Abbildung 4.39), die mit dem feldunterstützt abgeschiedenen Pulver hergestellt wurden, auf dem thermischen Reboileffekt beruht.

Die Veränderung der Porenverteilung mit fortschreitender Sinterung zeigt eindeutig, dass oberhalb von 700 °C die offene Porosität drastisch abnimmt (vgl. Abbildung 4.43). Passend zu den vorherigen Untersuchungen der Sintervorgänge mittels Dilatometrie und REM, findet ab 710 °C eine Verdichtung durch viskosen Fluss statt. Die Tatsache, dass während der Sinterung keine bimodalen Porenverteilungen entstanden sind spricht dafür, dass kein Zusammenwachsen von Poren stattfindet. Die hohe Gründichte und die gute Homogenität der Formkörper führen zu einer homogenen Sinterung mit größtmöglicher Geschwindigkeit [31].

Die FTIR-Messungen in Abbildung 4.44 von Grünkörper und Glasproben nach Durchlaufen verschiedener Sintertemperaturen zeigen, dass die neuen Peaks und Verschiebungen in den Reflexionsspektren während der Sinterung hauptsächlich durch topologische Effekte verursacht werden. Die Spektren zeigen das mittlere optische Verhalten von Glas- und Luftphase in den Proben [160]. Im Laufe der Sinterung verlieren die Glaspartikel mehr und mehr ihre Individualität. Eine Verdichtung der Struktur über den viskosen Fluss findet statt. Mit steigendem Anteil an Glasphase und abnehmendem Anteil an Poren wird der Reflexionspeak der Deformationsschwingung der O-Si-O-Bindung daher stärker und schmaler. Die Veränderungen im Wellenzahlbereich

zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} können ebenfalls anhand morphologischer Effekte erklärt werden. Die lose Packung der Partikel im Pressling und der große Volumenanteil an Poren führen zu einem dominanten Peak bei 1130 cm^{-1} . Mit abnehmender Porosität bei der Sinterung einer Probe bei 600 °C bildet sich bei 1050 cm^{-1} eine wachsende Schulter aus. Die Umordnung und Koagulation der Partikel, gewinnt mehr und mehr an Bedeutung. Mit einem zunehmenden Volumenanteil der Glasphase, d.h. zunehmender Stärke der Schwingungen, baut sich diese Schulter wieder ab und ein Reflexionspeak bei Wellenzahlen über 1050 cm^{-1} bildet sich wieder aus. Bei der kompletten Dichtsinterung des Presslings bei 800 °C, d.h. der kompletten Schließung der Poren, entspricht das Spektrum des Sinterglases exakt dem eines dichten über die Schmelzphase hergestellten Referenzglases.

Die FTIR-Spektren der bei 900 und 1000 °C gesinterten Proben zeigen aufgrund der Blasen und der damit vorhandenen Luftphase in den Sintergläsern erneut topologische Effekte und eine geringere Reflexionsintensität (vgl. Abbildung 4.45). Bei einer 1000 °C-Sinterung sind erste Peaks der kristallinen α -Cristobalit-Phase im Spektrum zu erkennen. Da die Boratome im Netzwerk im Zuge der Kristallisation von α -Cristobalit aus dem Netzwerk diffundieren, nehmen die entsprechenden Signale der Borbindungen ab. Je größer der Anteil an kristalliner Phase im Glas ist umso intensiver überlagern die kristallinen Reflexionssignale das Glasspektrum und umso mehr nähern sich die Peaks einem reinen α -Cristobalit an.

Die FTIR-Analyse zeigt, dass topologische Effekte und keine Veränderungen in der Glasstruktur die IR-Spektren verändern. Es ist bekannt, dass im Spektrum von Glas aufgrund der starken Schwingungen im IR-Bereich eine Verschiebung des Reflexionsmaximums zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zur eigentlichen Schwingungsfrequenz vorliegt. Um diese Verschiebung zu eliminieren, müsste eine Kramers-Kronig-Analyse (KK-Analyse), d.h. eine Berechnung der dielektrischen Funktion aus den Reflexionsspektren durchgeführt werden. Diese KK-Analyse ist häufig in IR-Software-Paketen enthalten, eine Anwendung führt jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen und eine eigene Festlegung der Extrapolation ist unumgänglich [160]. Zur Interpretation der topologischen Effekte im Zuge der Sinterung sind die Reflexionsspektren allerdings ausreichend.

5.5 Reduzierung der Sintertemperatur

5.5.1 Elektrophoretische Abscheidung

Nachdem eine ausreichende Pulvermenge durch die Optimierung der Abscheidung des laserabladierten Nanopulvers und infolgedessen Suspensionen hergestellt wer-

den konnten, wurde versucht, mittels elektrophoretischer Abscheidung Gründichten von über 46,2 % und homogenere Formkörper zu erreichen.

5.5.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Suspension

Die pH-Wert-Messungen des BSG-Pulvers zeigen deutlich, dass während der Dispergierung in deionisiertem Wasser keine Verunreinigungen im Pulver den pH-Wert verfälschen. Die Tatsache, dass ein gemahlenes mikroskaliges BSG-Pulver den selben basischen pH-Wert aufweist, bestätigt diese Feststellung. Laut [92] müsste sich auf den BSG-Partikeln aufgrund des basischen pH-Wertes eine positive Oberflächenladung ausbilden. Sowohl die Zetapotenzial-Messungen, als auch die Wanderung der Partikel zur Anode während der Abscheideversuche, sprechen allerdings für eine negative Oberflächenladung. Die Frage, wie ein basischer pH-Wert der Suspension und eine negative Oberflächenladung der Partikel zusammenpassen, muss geklärt werden.

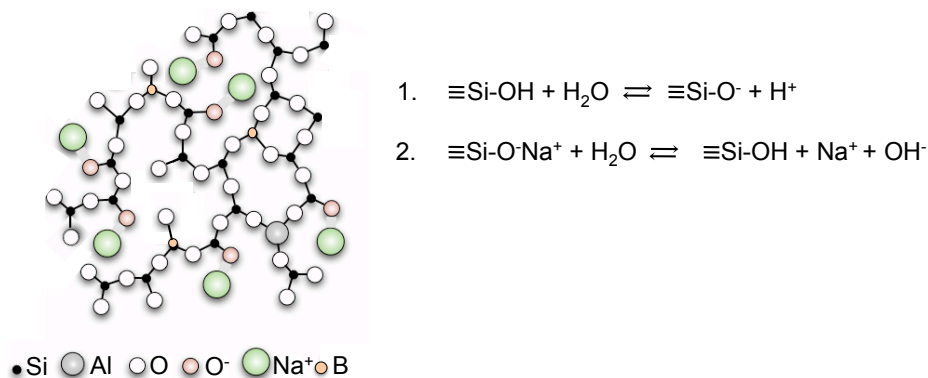


Abbildung 5.3: Schematische Netzwerkstruktur des Borosilicatglases nach [164]

Eine Erklärungsmöglichkeit bietet die Betrachtung der schematischen Netzwerkstruktur des Borosilicatglases zusammen mit den Gleichungen in Abbildung 5.3. In Wasser befinden sich an der Oberfläche in Analogie zum reinen SiO_2 -Pulver Hydroxidgruppen, die durch Deprotonierung eine negative Oberflächenladung ausbilden und den H_3O^+ -Anteil im deionisiertem Wasser erhöhen. Eigentlich müsste sich daher ein saurer pH-Wert der Suspension einstellen. Die Messung des pH-Wertes des SiO_2 - B_2O_3 -Pulvers in Abbildung 4.46 zeigt, dass Bor keinen Einfluss auf die Verschiebung des pH-Wertes ins Basische hat. Eine Erklärung, warum sich bei dem SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O -Pulver ein basischer pH-Wert einstellt, kann im Bereich der Korrosion von Glasoberflächen gefunden werden [165]. Dort wird das Auslösen von Alkaliionen an der Glasoberfläche thematisiert. Demnach ist es bekannt, dass Na^+ -Ionen an der Oberfläche durch H^+ -Ionen ersetzt werden. Na^+ -Ionen gehen in Lösung, der Anteil an OH^- -Gruppen und demnach auch der pH-Wert in der Lösung steigen an [166–168]. Demnach besteht

die Möglichkeit, dass Na^+ -Ionen an der Oberfläche der Nanopartikel in einer Suspension in Lösung gehen. Diese Auflösung wurde durch das Messergebnis in Abbildung 4.47 bestätigt. Na^+ -Ionen lösen sich aus der Partikeloberfläche heraus und diffundieren aufgrund des Konzentrationsgefälles durch die ionenpermeable Membran in die mit Wasser gefüllte Kammer. Daraufhin steigt die Leitfähigkeit des Wassers an und die der Suspension sinkt. Dies müsste solange der Fall sein, bis sich ein Gleichgewicht der Na^+ -Ionen in beiden Kammern einstellt. Aufgrund des Diffusionsausgleiches stellt sich nach 24 Stunden in beiden Kammern die selbe Konzentration an OH^- und H_3O^+ und somit der selbe mittlere pH-Wert von 8,7 ein.

Das höhere Zetapotenzial des BSG-Pulvers bei Zugabe in deionisiertes Wasser lässt sich durch den höheren OH^- -Anteil in der Lösung erklären, d.h. das Pulver verschiebt den pH-Wert ins Basische. Je mehr OH^- -Ionen in der Lösung sind, umso mehr O^- -Stellen können sich an der Oberfläche ausbilden, umso höher ist die Oberflächenladung und umso höher das Zetapotenzial. Daher ist die Ausgangsoberflächenladung des nanoskaligen BSG-Pulvers höher als die des nanoskaligen OX50-Pulvers. Bei dem OX50-Pulver benötigt man eine OH^- -Zugabe in Form von TMAH, um mehr O^- -Stellen an der Oberfläche zu bilden. Bei Zugabe von TMAH zur BSG-Suspension kann keine Erhöhung des Zetapotenzials stattfinden, da bereits alle O^- -Stellen an der Oberfläche ausgebildet sind. Dass das OX50-Pulver ein höheres Zetapotenzial im basischen pH-Bereich besitzt, kann in der Dispergierung begründet liegen. Diese Vermutung wird durch die Vergleichsmessung mit dem Acoustosizer bestätigt, die zeigt, dass bei Dispergierung des BSG-Pulvers mittels Ultraschall die Zetapotenzialwerte im Größenordnungsbereich derer des OX50-Pulvers liegen (vgl. Abbildung 4.48). Auch die Verwendung von anderen Basen führt zu keiner betragsmäßigen Erhöhung des Zetapotenzials. Auf eine Stabilisierung der BSG-Suspension mit einer Base kann daher verzichtet werden. Durch Zugabe des laserabladierten, nanoskaligen Borosilicatglaspulvers in Wasser ergibt sich bereits eine stabile Suspension aufgrund der hohen Oberflächenladung der Partikel. Im Vergleich dazu ist OX50-Pulver in Wasser nicht stabil und muss mit TMAH stabilisiert werden.

Eine höhere Leitfähigkeit einer Suspension bedeutet im Normalfall, dass die dispergierten Partikel eine höhere Oberflächenladung besitzen und im Zuge der Leitfähigkeitsmessung mehr Ladungen an die Elektroden abgeben können. Im Falle des laserabladierten BSG-Pulvers spielt allerdings die Tatsache, dass sich Alkaliionen aus der Partikeloberfläche herauslösen, eine entscheidende Rolle, denn durch diese freien Ionen wird die Leitfähigkeit der Suspension erhöht. Das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Abbildung 4.49) zeigt, dass durch einen Waschvorgang und eine thermische Vorbehandlung des Pulvers die Leitfähigkeit der Suspension verringert werden kann. Der Waschvorgang verringert den Anteil an Alkaliionen in der Sus-

pension und damit die Leitfähigkeit. Die thermische Vorbehandlung scheint die Netzwerkstruktur im Pulver zu stabilisieren, so dass weniger Na^+ -Ionen in Lösung gehen. Weitere Untersuchungen inwiefern dies der Fall ist erscheinen lohnenswert. Die hohe Leitfähigkeit der BSG-Suspension stellt ein Problem für die elektrophoretische Abscheidung dar. Laut Gleichung 2.14 wird zur Durchführung einer erfolgreichen Abscheidung der Partikel aus einer Suspension eine Ausgleichslösung mit einer Leitfähigkeit von über 170 mS/cm benötigt. Die im Rahmen der EPD von OX50-Partikeln erfolgreich verwendete TMAH-Ausgleichslösung [31] kann aufgrund der geringen Leitfähigkeit zur Abscheidung der BSG-Partikel nicht eingesetzt werden. Wie die Untersuchungen in Kapitel 4.5.1.2 zeigen, war es nicht möglich eine Ausgleichslösung zu finden, die den Grünkörper nicht modifiziert.

Die Frage, ob die EPD als nasschemisches Formgebungsverfahren für das nanoskalige BSG-Pulver trotz des Herauslösens der Alkaliionen sinnvoll ist, wird in Kapitel 5.5.1.2 thematisiert. Dies wäre nur dann der Fall, wenn das Auslösen der Ionen anteilmäßig so gering ist, dass die exakte Glaszusammensetzung nach der Formgebung noch gewährleistet ist.

5.5.1.2 Ergebnisse der EPD

Die Untersuchung der Veränderung der Stromstärke mit der Zeit während der Abscheidung aus einer BSG-Suspension in Abbildung 4.50 zeigt, dass auch hier im Zuge der Membranmethode ein nahezu linearer Anstieg der Stromstärke erfolgt. Eine Abnahme der Permittivität durch die Bildung des Grünkörpers wird in [91] als Ursache für diesen Stromstärkeverlauf genannt. Die Aufnahme des Verlaufs der Stromstärke während jeder Abscheidung ist zur Prozesskontrolle notwendig.

Die Mini-Suspensionen mit einem Volumen von 1000 μl dienen der Eingrenzung der Prozessparameter. Als Standard-Feldstärke zur Abscheidung wurde 4 V/cm gewählt. Bei einer Feldstärke von 6 V/cm ist die Zersetzung des Wassers und die damit verbundene Blasenentwicklung in dem kleinen Zellenvolumen zu stark, so dass keine blasenfreien Formkörper herzustellen sind. Die Sinterung der aus den Mini-Suspensionen hergestellten Grünkörpern zeigt, dass die Gründichten der EPD-Proben geringer sind als die eines Presslings und eine Dispergierung ohne Ultraschall-Sonotrode nicht ausreichend ist. Die EPD-Proben besitzen ein größeres spezifisches Porenvolumen und demnach eine größere Porosität. Die höhere Porengröße bedeutet, dass der Transportweg des Materials während der Sinterung größer und eine höhere Sintertemperatur zur Schließung der Poren notwendig ist. Die breitere Verteilung der Porengröße der EPD-Proben im Vergleich zum Pressling weist darauf hin, dass es in der EPD-Probe einen größeren Anteil an Agglomeraten gibt. Da dies ein Zeichen für ei-

ne zu schlechte Dispergierung ist, war eine Optimierung der Dispergierung in einem nächsten Schritt zwingend notwendig. Erst nach einer mechanischen Dispergierung und einer zusätzlichen Ultraschall-Behandlung (US-Sonotrode) kann ein Newtonsches Verhalten der Suspension erzeugt werden. Allerdings ist diese Optimierung der Dispergierung mit einem Anstieg der Leitfähigkeit der Suspension verbunden. Die Zerstörung der Agglomerate in der Suspension bedeutet mehr freie Oberfläche, die elektrische Ladungen abgeben kann. Dies wurde im Zuge der Leitfähigkeitsmessung bestätigt. Da die Suspension eine elektrische Leitfähigkeit von 25 mS/cm besitzt, kann erst eine Ausgleichslösung ab einer Leitfähigkeit von 250 mS/cm zu einer Abscheidung führen. Der Anstieg der Abscheiderate mit zunehmendem Leitfähigkeitsverhältnis von Suspension und Ausgleichsflüssigkeit wird durch den Anstieg der effektiven Feldstärke in der Suspension vor der Membran verursacht [91]. Bei einer zu hohen Leitfähigkeit der Ausgleichslösung sind allerdings die jouleschen Verluste bei konstanter Spannung und steigender Stromstärke zu hoch, so dass eine Erwärmung der Suspension stattfindet. Der abgeschiedene Grünkörper ist von Blasen durchsetzt. Bei einer Leitfähigkeit der Ausgleichslösung von 500 mS/cm tritt sogar eine vollkommene Zerstörung des Grünkörpers auf. Ein Optimum zwischen maximaler Abscheiderate und optimaler Grünkörpereigenschaften wurde bei einer Leitfähigkeit von 350 mS/cm gefunden.

Mit der optimierten Dispergierung der Suspension können die Eigenschaften der Grünkörper optimiert und die Sintertemperatur auf 770 °C reduziert werden. Die optimierten EPD-Formkörper besitzen eine geringe Porosität, d.h. eine hohe Gründichte. Die monomodale, sehr schmale Porenradienverteilung bei einem mittleren Porenradius von 40 nm weist auf eine homogene Struktur frei von Agglomeraten hin. Die Reduzierung der Sintertemperatur kann einerseits durch diese Verbesserung der Grünkörpereigenschaften bedingt sein. Andererseits wurde gezeigt, dass der Anteil an Natrium im Borosilicatglas durch Verwendung von NaOH-Ausgleichslösungen ansteigt. Dieser Anstieg an der Netzwerkwanter-Komponente und die damit verbundene Reduzierung der Viskosität des Glases kann ebenfalls die Ursache für die reduzierte Sintertemperatur sein. Der Einsatz von KOH-Lösungen als Ausgleichslösung ist aufgrund der Modifikation des Grünkörpers, der damit verbundenen Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Glases und der darauffolgenden Kristallisation des Glases ungeeignet.

Eine Gründichte der optimierten EPD-Formkörper von 44,1 % entspricht nicht der mittels EPD zu erwartenden Gründichte. Die geringe Gründichte kann in dem geringen Leitfähigkeitsverhältnis von Suspension und NaOH-Ausgleichslösung von 20 begründet liegen. Da kein höheres Verhältnis einstellbar war, konnte die Gründichte auf diese Weise nicht weiter erhöht werden. Außerdem können die Ionenströme aus den Ausgleichslösungen in den Formkörper die Koagulation der Partikel und damit die Gründichte der Formkörper verringern.

Mit bimodalen Pulvermischungen sollten höhere Gründichten und kleinere Poren erreicht werden. Die Porengröße kann von 40 auf 30 nm verringert werden. Die breitere Porenverteilung der Probe aus bimodalem Pulver deutet jedoch darauf hin, dass keine homogene, dichte Struktur sondern Agglomerate vorliegen. Die Porosität des Grünkörpers kann nur minimal verringert werden. Die Annahme, dass durch die kleineren Poren der Transportweg des Materials kleiner wird, eine schnellere Schließung der Poren während der Sinterung stattfinden kann und daher die Sintertemperatur reduziert wird, hat sich nicht bestätigt. Es bleibt z.B. mittels BET-Messung zu überprüfen, ob die Partikel mit dem kleineren Durchmesser von 16 nm tatsächlich frei von Sinterhälsen sind oder ob deren Bewegung während der Sinterung durch Feststoffbrücken behindert wird.

Um eine Modifikation der Zusammensetzung des Formkörpers während der EPD vollkommen zu vermeiden, war das Ziel, erneut eine TMAH-Lösung als Ausgleichslösung zu verwenden. Die Reduktion der Leitfähigkeit der Suspension kann durch die Diffusion der in Lösung gegangenen Na^+ -Ionen aus der Suspension erreicht werden. Nach Diffusionsvorgängen über 24 Stunden kann keine weitere Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mehr festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass sich ein Gleichgewicht der Ionenverteilung eingestellt hat. Bereits eine thermische Vorbehandlung des Pulvers reduziert die Leitfähigkeit und erhöht die Abscheiderate. Die Untersuchung der genauen Ursache hierfür war nicht Ziel dieser Arbeit.

Eine geringe Leitfähigkeit der Suspension und die Verwendung der TMAH-Lösung als Ausgleichslösung verbessert die Eigenschaften der EPD-Grünkörper. Einerseits kann diese Verbesserung durch das hohe Leitfähigkeitsverhältnis von TMAH-Ausgleichslösung und Suspension von 300 bedingt sein. Im Vergleich dazu kann mit einer NaOH-Ausgleichslösung und einer unbehandelten Suspension nur ein Verhältnis von 20 erreicht werden. Ein hohes Leitfähigkeitsverhältnis verursacht laut [91] eine hohe effektive Feldstärke vor der Membran. Eine hohe effektive Feldstärke führt zu erhöhten elektroosmotischen Strömungen, die den Transport und die Koagulation der Partikel beeinflussen. Erhöhte elektroosmotische Strömungen führen zu einer stärkeren Koagulation der Pulverteilchen und demnach zu einer Erhöhung der Gründichte [91]. Andererseits ist bei dem Einsatz der TMAH-Lösung garantiert, dass keine Modifikation des Grünkörpers stattfindet. Im Falle der NaOH- und KOH-Lösungen finden Ionenströme aus der Lösung in den Grünkörper statt, die eine Verringerung der Gründichte der Formkörper verursachen.

Die Formkörper besitzen eine geringere Porosität und damit eine höhere Gründichte, was beides zu einer geringeren Sintertemperatur führen müsste. Allerdings hat die Vorbehandlung der Suspension, d.h. die Ionen-Diffusion, einen erheblichen Einfluss auf

die Zusammensetzung des Formkörpers. Sowohl die Reduktion der Netzwerk-wandler-Komponente Na_2O als auch die Reduktion an B_2O_3 im Glas führen zu einer Erhöhung der Viskosität. Eine höhere Viskosität verringert die Sinteraktivität des Pulvers und erhöht damit die für eine transparente Sinterung notwendige Temperatur.

Die Auflösung des Glases, d.h. die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Pulvers, ist ein sehr komplexer Prozess. Sie ist unter anderem abhängig vom pH-Wert der Lösung, der Zusammensetzung und auch der Mikrostruktur des Glases. So wurde in [166] gezeigt, dass die Auflösung des Glases stark abhängig von der spezifischen Oberfläche ist. Es ist zu vermuten, dass die Auflösung des BSG-Pulvers aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche gegenüber einem Bulk-Glas stark beschleunigt ist. Die Bestimmung der genauen Lösungsvorgänge bei der Zugabe des nanoskaligen BSG-Pulvers in deionisiertes Wasser bieten viel Potenzial für zukünftige Untersuchungen. Die Tatsache, dass Natrium und Bor eine recht hohe, hingegen Aluminium und Silizium eine geringe Tendenz zum Herauslösen aus Borosilicatglas besitzen, wurde bereits in [169] festgestellt und spiegelt sich in der chemischen Zusammensetzung des EPD-Glases wider. Im Allgemeinen sind die Si-O-B- und B-O-B-Bindungen weniger resistent gegenüber hydrolytischen Vorgängen als Si-O-Si-Bindungen. K^+ -Ionen sind im Netzwerk zwar schwächer gebunden als Na^+ -Ionen, besitzen aber einen größeren Radius und damit einen höheren Diffusionswiderstand im Netzwerk. Das Herauslösen des Natriums und des Bors wird in der Abnahme der Na_2O - und B_2O_3 -Anteile im Glas deutlich.

Die chemischen Analysen der EPD-Formkörper aus Borosilicatglaspulver zeigen, dass es im Zuge der elektrophoretischen Abscheidung zu Veränderungen in der Zusammensetzung der Gläser kommt. Die EPD erscheint als Formgebungsverfahren für das nanoskalige Borosilicatglaspulver daher nicht geeignet. Um eine erfolgreiche Abscheidung zu gewährleisten, müsste das Pulver stabilisiert oder Ausgleichslösungen mit höheren Leitfähigkeiten, die keine Modifikation der Zusammensetzung des Formkörpers verursachen, gefunden werden.

5.5.2 Sinterung unter Helium-Atmosphäre

Die Sinterung unter Helium-Atmosphäre zeigt, dass faserartige Verunreinigungen im Pulver enthalten sind. Diese Verunreinigungen können im Ablationsprozess durch das Abstreifen vom Papierfilter oder auch allgemein durch die Absaugung unter Luftatmosphäre in das Pulver eingebracht werden.

Zwar kann eine thermische Vorbehandlung des Pulvers die Verunreinigungen makroskopisch entfernen, die Transmission des unter Luftatmosphäre gesinterten Glases wird allerdings nicht erreicht. Dies deutet darauf hin, dass die thermische Behandlung

das Pulver bereits in seiner Morphologie modifiziert und die Sinterkinetik verändert. Eine zweistufige Sinterung führt letztlich zu einer transparenten Sinterung bei 790 °C. Die homogenen und dunklen Sintergläser nach der Sinterung der EPD-Formkörper unter Helium-Atmosphäre lassen sich bei Betrachtung der Formgebung erklären. Durch die Ultraschall-Behandlung der Suspension werden nicht nur Agglomerate zerstört, sondern auch die faserartigen Verunreinigungen zerschlagen. Die fein verteilten Verunreinigungen können in Helium-Atmosphäre nicht entweichen und verursachen daher eine Eindunklung des Glases. Der zweistufige Sinterprozess an Luft- und Helium-Atmosphäre entfernt alle Verunreinigungen und die höhere Permeation von Helium verringert die Sintertemperatur von ursprünglich 770 auf 750 °C.

5.6 Einbau funktionaler Nanopartikel in die Glasmatrix

5.6.1 Goldrubinfärbung

Um die Rotfärbung des Borosilicatglases über den Tränkprozess zu verstehen, muss die Kolloidbildung des Goldes in Abhängigkeit von der Porengröße verstanden werden. Die Vorgänge in einem BSG-Grünkörper müssen dabei von den Vorgängen in einem OX50-Grünkörper unterschieden werden. In Abbildung 5.4 sind die Unterschiede schematisch dargestellt.

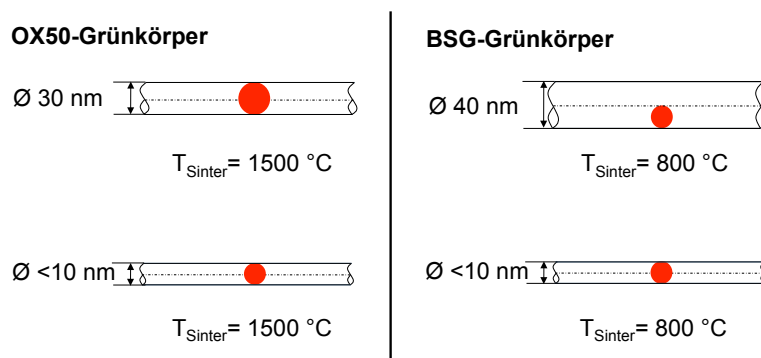


Abbildung 5.4: Kolloidbildung in OX50- und BSG-Grünkörpern

Ein OX50-Grünkörper besitzt eine mittlere Porengröße von 30 nm. Mit Erhöhung der Temperatur zersetzt sich AuCl_3 und Gold bleibt in den Poren zurück. Das Gold in den Poren lagert sich aufgrund der Verringerung seiner Oberflächenenergie zusammen. Je höher die Temperatur ist, umso größer ist die treibende Kraft zur Zusammenlagerung und umso größer sind die Goldkolloide. Wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben wird bei der Sinterung von OX50-Grünkörpern allerdings bei 1064 °C die Schmelztemperatur von Gold überschritten. Zu diesem Zeitpunkt hat sich die Porenstruktur des OX50-Grünkörpers noch nicht verändert [30] und die nichtbenetzende Schmelzphase füllt

die kompletten 30 nm großen Poren aus. Die Goldkolloidgröße wird in Lage, Form und Größe durch die Porenstruktur beschränkt. Die 30 nm großen Goldkolloide sind allerdings für eine ideale Rotfärbung zu groß. Um eine Rubinfärbung der OX50-Probe über den Tränkprozess zu erreichen, wird die Porengröße im Grünkörper durch eine bimodale Pulvermischung auf 10 nm verringert. Auf diese Weise können 10 nm große Kolloide und somit eine Rubinfärbung erzeugt werden.

Im Falle des BSG-Grünkörpers wachsen die Goldkolloide ebenfalls mit steigender Temperatur. Da die Sintertemperatur hier allerdings geringer ist als die Sintertemperatur von Kieselglas, ist auch die treibende Kraft des Wachstums der Goldkolloide geringer. Das bedeutet, es bilden sich allein aufgrund der geringeren Sintertemperatur kleinere Kolloide als die Porengröße vorgibt. Eine Sintertemperatur von 800 °C führt zu Kolloiden im Größenbereich von 20 nm. Außerdem wird bei einer Sinterung bei 800 °C keine Schmelzphase des Goldes erzeugt. Zwar nimmt die Schmelztemperatur von Goldpartikeln in Abhängigkeit von der Größe ab, vor allem unterhalb von 20 nm [170], allerdings kann im Falle der Sinterung des Borosilicatglases davon ausgegangen werden, dass keine Schmelzphase entsteht. Eine Schmelzphase würde nämlich bedeuten, dass wie bei den OX50-Sinterproben der komplette Porendurchmesser ausgefüllt wird und Kolloidgrößen in Analogie zur Porengröße vorliegen. Die Porengröße spielt bei der Rubinfärbung über das Tränkverfahren bei einem BSG-Grünkörper keine Rolle. Die Kolloidgröße ist in diesem speziellen Fall unabhängig von der Lage, der Form und der Größe der Poren. Den Beweis dafür liefern die TEM-Analysen der gefärbten BSG-Proben, in denen stets 20 nm große Kolloide gemessen werden konnten.

Die AuCl_3 -Konzentration der Dotierlösung beeinflusst die Färbung der Probe (vgl. Abbildung 4.70). Laut [127] beeinflusst die Konzentration die Größe der Kolloide in einem OX50-Sinterkörper. Im Falle des Borosilicatglases zeigen die TEM-Aufnahmen, dass die Konzentration nicht die Größe der Kolloide, sondern lediglich die Anzahl der Kolloide in der Glasmatrix beeinflusst (vgl. Abbildung 4.76). So besitzen alle rosagefärbten Proben in der TEM-Analyse Goldkolloide im Größenbereich von 20 nm. Lediglich die geringe Anzahl an Kolloiden in der Probe verursacht die Rosafärbung. Dafür sprechen die UV-VIS-Spektren der Proben (vgl. Abbildung 4.68), in denen die geringe Zahl an Kolloiden nur eine geringe Absorption bei 530 nm verursachen kann.

Auch in allen Goldrubin-Borosilicatsintergläsern liegen 20 nm große Goldkolloide vor (vgl. Abbildung 4.76). Der unterschiedliche Verlauf der UV-VIS-Spektren in Abbildung 4.74 entsteht durch die unterschiedliche Anzahl an Goldkolloiden in den Gläsern. Die zunehmende Intensität der Goldpeaks in den XRD-Spektren der Rubingläser in Abbildung 4.76 spricht für eine erhöhte Konzentration an Gold, d.h. eine höhere Anzahl an Kolloiden in der Glasmatrix. Es kann keine Vergrößerung der Kolloide mit steigender Konzentration festgestellt werden. Lediglich die lebrigen Proben zeigen Kolloide

im Größenbereich von 20 bis 60 nm. Die Vermutung in [125], dass die Eintrübung des Glases von einer zu hohen Konzentration an Gold in einer Pore und demnach von einer Akkumulation der kleinen Kolloiden zu großen Kolloiden herrührt, kann im Falle des Borosilicatglases bestätigt werden. Der wesentliche Unterschied der Kolloidbildung während der Sinterung von OX50- und BSG-Grünkörpern ist, dass bei der Sinterung des OX50-Pulvers eine Schmelzphase des Goldes entsteht und bei der des BSG-Pulvers nicht.

Die Wahl des Lösemittels der Dotierlösung beeinflusst die Rotfärbung des Glases erheblich. Zunächst wurde Methanol in Analogie zu dem Verfahren in [125] als Lösemittel verwendet. Es stellte sich heraus, dass Ethanol aufgrund seines Verdunstungsverhaltens besser als Lösemittel geeignet ist. Mit Methanol als Lösemittel können nur inhomogene Färbungen mit intensiv gefärbten Randbereichen erreicht werden (vgl. Abbildung 4.70 c)). Mit AuCl_3 /Ethanol-Lösungen sind hingegen homogene Färbungen, wie die Probe in Abbildung 4.73 zeigt, möglich. Ein Grünkörper trocknet zunächst an den Ecken und Kanten der Oberfläche, dann auf den Flächen der Oberfläche und letztlich im Volumen [171]. Das Lösemittel wird vom Volumen des Grünkörpers an die Oberfläche transportiert und verdampft. Im Falle der Trocknung einer Dotierlösung kann mit der Bewegung des Lösemittels an die Probenoberfläche eine Migration des gelösten Dotierstoffes zur Oberfläche stattfinden und zu einer inhomogenen Färbung führen. Da Methanol eine höhere Verdunstungsgeschwindigkeit als Ethanol besitzt [172], reißt es bei der Trocknung einen Großteil des Goldchlorides mit sich an die Oberfläche, weswegen die Kanten stets intensiver gefärbt sind als das Volumen. Ethanol erweist sich als optimales Lösemittel: Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist gering genug, so dass der Dotierstoff während der Trocknung nicht mittransportiert wird und die geringe Oberflächenspannung verhindert im Vergleich zu Wasser als Lösemittel die Rissbildung während der Trocknung. Bei der Wahl des reineren Methanols mit 99,9 % Reinheit als Lösemittel ist die Verdunstungsgeschwindigkeit zu hoch, so dass es bei der Trocknung zu einer Rissbildung kommt (vgl. Abbildung 4.72). Die Untersuchung, warum mit Methanol als Lösemittel die Sinterung verzögert wird und erst bei 900 °C eine transparente Sinterung möglich ist, war nicht Ziel der Arbeit. Die Trocknung selbst ist innerhalb von wenigen Minuten abgeschlossen, weswegen die Variation der Trocknungsparameter wie Trocknungszeit und -temperatur zu keiner Variation in der Färbung führen kann. Noch schneller als die Trocknung verläuft die Tränkung. Innerhalb von 10 s ist der gesamte Grünkörper getränkt und ein Gleichgewicht erreicht, weswegen auch durch eine längere Tränkzeit keine erhöhte AuCl_3 -Konzentration im Grünkörper erzeugt werden kann.

Die Instabilität der Dotierlösungen führt sowohl bei Methanol als auch bei Ethanol als Lösemittel zu einer inhomogenen Färbung (vgl. Abbildung 4.72). Die gräuliche Färbung

deutet drauf hin, dass sich in den Dotierlösungen bereits Goldkolloide, die sehr viel größer als 20 nm sind, ausscheiden und durch die Tränkung in den Grünkörper eingebracht werden.

5.6.2 Simulation der Transmission

Anhand der simulierten Transmission kann die Kolloidgröße in den gefärbten Gläsern anhand ihrer UV-VIS-Spektren vorhergesagt werden. Für das Spektrum der optimalen Rubinprobe kann die Kolloidgröße auf zwischen 10 und 20 nm vorhergesagt werden. Diese theoretische Vorhersage entspricht der in der TEM-Analyse bestimmten Kolloidgröße.

Die Tatsache, dass bei einer konstanten Konzentration an Gold in der BSG-Matrix die Intensität der Absorption bei einer Wellenlänge von 530 nm mit zunehmender Kolloidgröße abnimmt, kann mit dem effektiven Volumenanteil der Goldkolloide beschrieben werden. Mit zunehmender Kolloidgröße nimmt das Verhältnis Volumen zu Oberfläche zu. Derselbe Anteil an Gold kann bei größerer Kolloidgröße ein kleineres effektives Volumen abdecken, was zu einer geringeren Absorption und einer höheren Transmission führt.

5.6.3 Färbung mit Cersulfid

In persönlichen Gesprächen mit Anbietern von Pigmenten zur Färbung von Kunststoffen wurde erwähnt, dass es bei der Verwendung von Cersulfid-Pigmenten zu einer unangenehmen Geruchsbildung kommt und daher organische Pigmente zur Rotfärbung von Kunststoffen bevorzugt werden. Es ist bekannt, dass sich Cersulfid in feuchter Umgebung unter Bildung von SO_x oder H_2S zersetzen kann [128]. Bei der Reaktion mit Restwasser in den Kunststoffen kann es daher zu Geruchsproblemen kommen. Nach den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen Cersulfid zur Rotfärbung von Glas einzusetzen, wird deutlich, dass vor allem die Mehrphasigkeit des Cersulfids und die Flüchtigkeit von Schwefel zu Problemen führen. Eine Möglichkeit wäre zukünftig unter Schwefel-Atmosphäre zu sintern, um statt einer Ceroxid- tatsächlich eine Cersulfid-Phase im Glas zu erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit war die Sinterung an Schwefel-Atmosphäre nicht möglich. Allerdings stellt sich noch die kritische Frage, wie eine Stabilisierung der Hochtemperatur γ - Ce_2S_3 -Phase realisiert werden könnte. In dieser Thematik liegt Potenzial für weiterführende Untersuchungen.

Die transparente Sinterung des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers bei 800 °C bietet die Möglichkeit ein Rotglas dotiert mit Cadmiumchalkogeniden herzustellen. Der Vorteil hierbei ist, dass im Gegensatz zur Färbung im Schmelzprozess bei einer Sinterung

bei 800 °C die Sublimationstemperatur der Cadmiumchalkogenide von 780 °C nur geringfügig überschritten wird und somit die Entstehung der toxischen Dämpfe minimiert werden kann.

5.7 Lasersintern von Glasschichten

Die bereits in Kapitel 2.4.3 prognostizierte Abnahme der Dicke der BSG-Grünschicht mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkante aufgrund des nicht kontinuierlichen Dip-Coating Prozesses kann auch im Fall der BSG-Grünschichten festgestellt werden. Die geringere Dicke der Grünschicht im Vergleich zu den OX50-Grünschichten entsteht, da die BSG-Suspension im Vergleich zu OX50-Suspension einen geringeren Füllgrad besitzt. Die Viskosität der BSG-Suspension ist trotz des geringeren Füllgrades höher. Dies zeigt sich in der geringen Schichtdickenabnahme in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenunterkante. Der Schichtdickenverlust durch ablaufende Suspension kommt weniger zum tragen.

Im Vergleich zu OX50-Grünschichten ist eine transparente Sinterung der BSG-Grünschichten bereits bei einem geringeren Energieeintrag pro Zeit möglich. Dies liegt einerseits an der geringen Sintertemperatur der nanoskaligen Borosilicatglaspartikel von 800 °C, die bereits bei einer geringeren Leistungsdichte erreicht wird. Andererseits ist aufgrund der geringen Schichtdicke von 10 µm ein geringerer Energieeintrag notwendig. Das nanoskalige Borosilicatglaspulver der Grünschicht kann unter Einwirkung einer Leistungsdichte über 3000 W/cm² verdampfen und gegebenenfalls auf der Substratoberfläche wieder punktuell rekondensieren. Vollständig transparente Schichten können bereits bei einer Leistungsdichte von 1300 W/cm² und einer Scangeschwindigkeit von 30 mm/s erzeugt werden. Eine Erhöhung des Energieeintrages pro Zeit führt zu einem kontinuierlichen Verdichten der Pulverschicht (vgl. Abbildung 4.89). Die Blasenbildung bei zu hoher Energieeinbringung ist erneut mit dem Reboileffekt zu erklären. Sobald Sintertemperaturen über 900 °C erreicht werden, wird die Grenze der Löslichkeit der im Glas gelösten Gase überschritten, was zu einer Blasenbildung führt. Es konnte gezeigt werden, dass die transparente Lasersinterung von Dick-schichten aus nanoskaligem Borosilicatglaspulver realisierbar ist. Es bleibt zu zeigen, dass die Herstellung von BSG-Schichten auf KNG-Substraten oder thermisch weniger beständigen Substraten und die Verbesserung der Eigenschaften der Substrate durch diese Beschichtung möglich ist.

5.8 Perspektive: Lotgläser

Es wurde gezeigt, dass ein transparenter Glas-Glas-Verbund mit Hilfe einer Suspension basierend auf nanoskaligem Borosilicatglaspulver bei 800 °C möglich ist. Ein transluzenter Verbund konnte bereits bei 750 °C hergestellt werden (vgl. Abbildung 4.91).

Ein niedrigschmelzendes, bleifreies Glaslot, d.h. ein Glaslot mit Löttemperaturen unterhalb von 750 °C, mit nanoskaligem Borosilicatglaspulver als Flussmittel kann nur durch Variation der chemischen Zusammensetzung des Glaslotes erreicht werden. Unter Beachtung der Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Verbesserung der chemischen Beständigkeit und der Erweichungstemperatur der Glaslotmasse sollte es möglich sein, die Zusammensetzung einzustellen. Beispielsweise dient laut [141] ZnO in einem Anteil von 10 bis 12 Gew.-% dazu, die Verarbeitungstemperatur zu reduzieren. Der Anteil an B₂O₃ sollte nicht über 10 Gew.-% liegen, da sonst die Löttemperatur steigt. Eine optimale Zusammensetzung des Glaslotes mit einem geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und geringer Kristallisationsneigung zu finden, war nicht Ziel der Arbeit. Ziel war es stattdessen, diesen möglichen Weg aufzuzeigen und einen Ansporn für zukünftige Untersuchungen zu geben. In [173] wurde bereits die Idee geäußert, Glaslote mittels Laser zu schmelzen und auf diese Weise auch Reparaturen an Glasloten beispielsweise in Brennstoffzellen gezielt durchzuführen, um die Ausschusszahl zu reduzieren. Es ist durchaus denkbar mittels Lasersintern von nanoskaligem Mehrkomponentenglaspulver zukünftig Glaslotverbindungen herzustellen. Vorteilhaft ist, dass durch das lokale selektive Erhitzen mittels Laser die Erweichungstemperatur des Glaslotes höher als die der zu verbindenden Materialien sein kann.

5.9 Flammhydrolytisch hergestellte Pulver

Die erstmals flammhydrolytisch hergestellten, nanoskaligen Borosilicatglaspulver wurden untersucht. Um die Zusammensetzung des kommerziell erhältlichen Borosilicatglases zu erreichen, muss zukünftig eine weitere Optimierung im Bezug auf die Verhältnisse der chemischen Ausgangsverbindungen stattfinden. Ein größeres Problem stellt die Veränderung von Morphologie und Partikelgröße dar. Die Prozessbedingungen in der Flammhydrolyse müssen sowohl bei den Evonik-Pulvern als auch bei dem Pulver der Empa optimiert werden, um eine globulare Partikelmorphologie sowie eine Partikelgrößenverteilung in Analogie zum laserabladierten Pulver herzustellen. Die kristallinen Verunreinigungen, die zur Verfärbung der Sinterproben führen, müssen außerdem aus den Pulvern entfernt werden. Die Agglomerate in den Pulvern, die sich auch in der

breiten Porengrößenverteilung der Grünkörper zeigen, verhindern die Herstellung homogener Grünkörper. Im Zuge der Sinterung kann keine homogene Schließung der Poren im Grünkörper stattfinden. Nach einer Prozessoptimierung sollte die flammhydrolytische Herstellung eines nanoskaligen Borosilicatglapulvers, das sich bei einer Sintertemperatur unterhalb von 800 °C transparent sintern lässt, möglich sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Herstellung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers und dessen pulvertechnologischer Weiterverarbeitung zu einem Sinterglas. Zur Herstellung des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers wurde die Laserablation gewählt, da dieser Prozess die Möglichkeit zur Herstellung kleiner Pulvermengen mit definierten Eigenschaften bietet. Mittels eines CO₂-Lasers wurden nanoskalige, sphärische und chemisch reine Borosilicatglaspulver abladiert. Die Abscheidung der laserabladierten Nanopartikel aus der Gasphase erfolgte zunächst feldunterstützt. Um optimale Sinterergebnisse zu erhalten, fand eine umfassende Charakterisierung des elektrostatisch abgeschiedenen Nanopulvers statt. Mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 35 nm, einer engen monomodalen Partikelgrößenverteilung mit einer Halbwertsbreite von 10 nm und der chemisch reinen Zusammensetzung eines Borosilicatglases erfüllte das elektrostatisch abgeschiedene Glaspulver wesentliche Anforderungen für eine erfolgreiche Formgebung und Sinterung. Trotzdem führte die Sinterung der Grünkörper bei einer Temperatur von 800 °C nicht zu einem transparenten sondern zu einem transluzenten Glas. Die Effizienz der elektrostatischen Abscheidung lag auch nach der Optimierung der Abscheideparameter bei nur 20 %.

Im Rahmen einer Fehleranalyse stellte sich heraus, dass sowohl Gasblasen als auch eine Kristallitbildung im Glas ursächlich für den Verlust der Transparenz des Sinterglases sind. Die Analyse des Gasblaseninhaltes mittels Mikro-Ramanspektroskopie führte zu dem Ergebnis, dass die Luftbestandteile Stickstoff, Sauerstoff und CO₂ in den Blasen enthalten sind und demnach die Restporosität die Ursache der Blasenbildung darstellte. Außerdem zeigte sich, dass die Kristallitbildung über heterogene Keimbildung an den Gasblasen entstand. Da sich die Entstehung solcher Glasfehler häufig über die verschiedenen Stufen der Glasherstellung erstreckt, wurde der Einfluss der drei Prozessschritte Pulverherstellung, Formgebung und Sinterung auf die Glasfehler untersucht. Durch Variation der Sinterparameter, wie Geschwindigkeit, Sinter Temperatur und Sinteratmosphäre, konnten die Glasfehler zwar beeinflusst jedoch nicht eliminiert werden. Die durch das uniaxiale Pressen als Formgebungsverfahren in den Grünkörper eingebrachten Fehler, wie Abrieb, Agglomerate oder Mikrofasern, begünstigten die Ausbildung der Glasfehler. Den größten Einfluss auf die Ausbildung der Gasblasen und die Kristallisation im Sinterglas besaß allerdings die Pulverherstellung. Die Sinterhalse zwischen den Partikeln, die prozessbedingt im Zuge der feldun-

terstützten Abscheidung entstanden sind, wirkten sich nachteilig auf die pulvertechnologische Weiterverarbeitung aus. Sie verursachten eine breite Porenverteilung und eine inhomogene Porenstruktur im Grünkörper.

Die Optimierung der morphologischen Eigenschaften des Pulvers erfolgte über eine filternde Abscheidung der nanoskaligen Partikel aus der Gasphase. Durch den Einsatz einer Absaugvorrichtung konnte die Ausbildung der Sinterhalse zwischen den Partikeln unterbunden werden, indem ihnen die Zeit zur Agglomeration genommen wurde. Die ausführliche Charakterisierung des filternd abgeschiedenen Pulvers zeigte ein Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 nm bei einer monomodalen, im Vergleich zum feldunterstützten Pulver breiteren Partikelgrößenverteilung. Es konnte ein chemisch reines nanoskaliges Glaspulver mit der Zusammensetzung eines kommerziell erhältlichen Borosilicatglases hergestellt werden. Durch die Eliminierung der Sinterhalse zwischen den Nanopartikeln konnten homogenere Formkörper mit höheren Gründichten mit enger Porengrößenverteilung, kleinstmöglichen Poren und einem verbessertem Verdichtungsverhalten während der Sinterung gepresst werden. Die Optimierung des laserabladierten Pulvers und infolgedessen der Grünkörpereigenschaften ermöglichte die weltweit erste transparente Sinterung eines Borosilicatglases bei einer Temperatur von 800 °C. Weder eine Ausbildung von Gasblasen noch eine Kristallisation des Glases trat im Falle des filternd abgeschiedenen Pulvers bei dieser Temperatur auf. Mit Hilfe der filternden Abscheidung im Ablationsprozess konnte außerdem die Effizienz der Abscheidung auf über 90 % erhöht und somit die Gewinnung einer größeren Pulvermenge zur Weiterverarbeitung ermöglicht werden.

Nachdem eine transparente Sinterung realisiert wurde, stand die weitere Reduzierung der Sintertemperatur im Fokus der Arbeit. Es wurde überprüft, ob mittels elektrophoretischer Abscheidung der Partikel aus einer wässrigen Suspension eine verbesserte Formgebung erreichbar ist. Da in dieser Arbeit erstmals ein nanoskaliges Borosilicatglaspulver dispergiert wurde, mussten zur Herstellung einer stabilen Suspension grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden. Es stellte sich heraus, dass auf eine Stabilisierung der Suspension mit einer Base verzichtet werden kann. Durch Zugabe des laserabladierten, nanoskaligen Borosilicatglaspulvers in Wasser ergab sich bereits eine stabile Suspension aufgrund der hohen Oberflächenladung der Partikel. Allerdings kam es im Rahmen der Dispergierung zu einem Herauslösen der Alkaliionen. Dadurch besaß die Suspension eine hohe Leitfähigkeit, weswegen alternative Ausgleichslösungen zur üblichen TMAH-Lösung mit höheren Leitfähigkeiten, wie NaOH- oder KOH-Lösungen, Einsatz fanden, um eine Abscheidung zu erreichen. Auf diese Weise konnte ein Sinterglas bei 770 °C transparent gesintert werden. Zusätzlich konnte durch den Einsatz einer Helium-Atmosphäre während der Sinterung eine Reduktion der Sintertemperatur auf 750 °C erreicht werden. Allerdings fand im Zuge

der elektrophoretischen Abscheidung eine Veränderung in der Zusammensetzung der Gläser statt. Somit konnten die Grenzen der Nassformgebung eines nanoskaligen Borosilicatglaspulvers eindeutig aufgezeigt werden. Gleichzeitig bieten diese Grenzen Potenzial für zukünftige Untersuchungen. Durch eine Stabilisierung des Pulvers in Wasser oder durch den Einsatz einer Ausgleichslösung höherer Leitfähigkeit, die keine Modifikation der Zusammensetzung der Grünkörper verursacht, könnte die Herstellung homogener Formkörper hoher Gründichte mittels elektrophoretischer Abscheidung und somit eine Reduktion der Sintertemperatur ermöglicht werden.

In einem weiteren Schritt wurde der Einsatz der Formkörper im Bereich der Nanokomposite überprüft. Durch den kontrollierten Einbau einer nanoskaligen Zweitphase in die Sinterglasmatrix konnte eine homogene Goldrubinfärbung erreicht werden. Der Einsatz von Cersulfid zur Rotfärbung als Alternative zur cadmiumhaltigen Rotfärbung wurde getestet und kritisch hinterfragt. Weiterhin sollte zukünftig das Ziel ein Cd-freies Rotglas mit einer steilen Absorptionskante herzustellen verfolgt werden.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass eine transparente Lasersinterung von Grünschichten aus Borosilicatglaspulver möglich ist. Die Schichten wurden über das Dip-Coating Verfahren hergestellt, wozu der Füllgrad und der Binderanteil der verwendeten Suspension optimiert wurden. Aufgrund des hohen Binderanteils der Suspension von 20 % musste die verwendete Methylcellulose in einem separaten Schritt entbindert werden. In der nachfolgenden Lasersinterung hat sich gezeigt, dass bei einem zu geringen Energieeintrag pro Zeit keine vollständige Verdichtung der Schicht erzeugt werden kann. Ein zu hoher Energieeintrag hingegen führte zur Verdampfung der Grünschicht. Bei einer Leistungsdichte von 1300 W/cm^2 und einer Scangeschwindigkeit von 30 mm/s wurde eine geschlossene Schicht mit optischen Eigenschaften in Analogie zum Substrat erzeugt. Auch diese Ergebnisse bieten Potenzial für zukünftige Untersuchungen. Weitere Untersuchungen im Bereich der Herstellung von lasergesinterten Borosilicatglasschichten auf thermisch empfindlichen Substraten und der Verbesserung der Substrateigenschaften durch die Beschichtung aufgrund der hohen thermischen Stabilität und der hohen Resistenz des Borosilicatglases gegen Temperaturwechselbeanspruchung erscheinen lohnend.

Mit ersten Versuchsergebnissen in dem Bereich der Glaslote sollte darauf hingewiesen werden, dass der Einsatz von Borosilicatglaspulver im Bereich der Lotgläser eine Perspektive zu bleihaltigen Loten oder auch Glasuren darstellen könnte. Ein transparenter Glas-Glas-Verbund konnte bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, ein transluzenter Verbund bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Die Herstellung eines niedrigschmelzenden, bleifreien Glaslotes mit Löttemperaturen unterhalb von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem nanoskaligem Borosilicatglaspulver als Flussmittel und veränderter chemischer Zusammensetzung des Glaslotes ist denkbar. Bei ausreichender Verfügbarkeit dieses Borosilicatglaspulvers könnte eine Gla-

surreparatur durch Auffüllen der Fehler mit einer pulverhaltigen Masse und anschließender punktueller Lasersinterung erfolgen. Gerade vor dem Hintergrund steigender Energiepreise würde dieses Verfahren die derzeit verwendeten Verfahren in ihrer Wirtschaftlichkeit übertreffen.

Letztlich wurde ein alternativer Herstellungsweg des Pulvers zur Laserablation untersucht. Die Flammhydrolyse bietet die Möglichkeit kostengünstiger nanoskalige Pulver herzustellen. Die morphologische und chemische Qualität des in dieser Arbeit laserablatierten, filternd abgeschiedenen Borosilicatglaspulvers konnte bisher jedoch flammhydrolytisch nicht erreicht werden. Auch in diesem Fall erscheint eine zukünftige Prozessoptimierung der Flammhydrolyse lohnenswert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] VOGEL, W.: *Glaschemie*. 1. VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, 1979
- [2] VILLEGAS, M. A. ; NAVARRO, J. M. F.: Characterization and study of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses prepared by the sol-gel method. In: *J. Mater. Sci.* 23 (1988), S. 2142–2152
- [3] SCHOLZE, H.: *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer Verlag, 1977
- [4] CLASEN, R.: Verfahren zur Herstellung von dotierten Gläsern. In: *Fortschrittsber. Dtsch. Keram. Ges.* 17 (2002), Nr. 1, S. 118–126
- [5] FROHMANN, A.: *Herstellung von nanoskaligen Borosilikatglas-Pulver über die Pyrolyseroute*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 1994
- [6] BANSAL, N. P. ; DOREMUS, R. H.: *Handbook of glass Properties*. Academic Press, 1986
- [7] JEAN, J. H. ; GUPTA, T. K.: Crystallization kinetics of binary borosilicate glass composite. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), Nr. 11, S. 3103–3111
- [8] LIMA, M. M. ; MONTEIRO, R. C. C.: Crystallization of a borosilicate glass during sintering studied by dilatometry and XRD analysis. In: *Mat. Sci. Forum* 455-456 (2004), S. 212–215
- [9] LIMA, M. M. ; FERNANDES, F. M. B. ; MONTEIRO, R. C. C.: Study of the crystallization of a borosilicate glass. In: *Key Eng. Mat.* 230-232 (2002), S. 157–160
- [10] MOGULKOC, B. ; KNOWLES, K. M. ; JANSEN, H. V.: Surface devitrification and growth of cristobalite in Borofloat. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010), Nr. 9, S. 2713–2719
- [11] COX, S. M. ; KIRBY, P. L.: Rate of crystal growth in glass. In: *Nature* 159 (1949), Nr. 4031, S. 162–163
- [12] JEAN, J. H. ; GUPTA, T. K.: Alumina as a devitrification inhibitor during sintering of borosilicate glass powders. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1993), S. 2010–2016
- [13] JEAN, J.-H. ; FANG, Y.-C.: Devitrification kinetics and mechanism of Pyrex borosilicate glass. In: *J. Mater. Res.* 16 (2001), Nr. 6, S. 1752–1758
- [14] JEAN, J. H. ; GUPTA, T. K.: Cristobalite growth inhibitor in Pyrex borosilicate glass-gallium oxide. In: *J. Mater. Res.* 8 (1993), Nr. 8, S. 1767–1769
- [15] LIMA, M. M. ; MONTEIRO, R.: Characterization and thermal behaviour of a borosilicate glass. In: *Thermochimica Acta* 373 (2001), S. 69–74

- [16] ZHANG, G. ; XU, Y. ; XU, D.: Pressure-induced crystallization of amorphous SiO₂ with silicon-hydroxy group and the quick synthesis of coesite under low temperature. In: *High Pressure Research* 28 (2008), Nr. 4, S. 641–650
- [17] KEEN, D. A. ; DOVE, M. T.: Local structure of amorphous and crystalline phases of silica, SiO₂, by neutron total scattering. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9263–9273
- [18] REIJNEN, P.: Pore growth and elimination during sintering of silicate ceramics. In: *cfi/Ber. DKG* 73 (1996), Nr. 10, S. 594–598
- [19] LASKA, H. M. ; DOREMUS, R. H.: Effect of stress on the permeation of Helium through borosilicate glass. In: *J. of chem. Physics* 51 (1969), Nr. 5, S. 1934–1938
- [20] SHACKELFORD, J. F.: Gas solubility in glasses - principles and structural implications. In: *J. of non.-cryst. solids* 253 (1999), S. 231–241
- [21] SHELBY, J. E.: Helium, deuterium, and neon migration in a common borosilicate glass. In: *J. Appl. Phys.* 45 (1973), Nr. 5, S. 2146–2149
- [22] CLASEN, R.: Preparation of high-purity silica glasses by sintering of colloidal particles. In: *Glastechn. Ber.* 60 (1987), Nr. 4, S. 125–132
- [23] OPYD, M. ; FRISCHAT, G. H. ; AIGNER, M.-L. ; KÖPSEL, D.: Determination of inert gas solubilities in borosilicate glass melts. In: *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A* 48 (2007), Nr. 1, S. 31–34
- [24] ALTMOSE, V. O.: Effect of alkali oxides on the diffusion of Helium in a simple Borosilicate glass. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973), Nr. 1, S. 1–4
- [25] DOREMUS, R. H.: Physical solubility of gases in fused silica. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966), Nr. 9, S. 461–462
- [26] CARROLL, M. R. ; STOLPER, E. M.: Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), S. 5039–5051
- [27] MESKO, M. G. ; NEWTON, K. ; SHELBY, J. E.: Helium solubility in sodium silicate glasses and melts. In: *Phys. Chem. Glasses* 41 (2000), Nr. 3, S. 111–116
- [28] MESKO, M. G. ; KENYON, B. E. ; SHELBY, J. E.: Helium solubility in commercial borosilicate glasses and melts. In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000), Nr. C2, S. 33–42
- [29] MESKO, M. G. ; SHELBY, J. E.: Helium solubility in ternary soda-lime-silica glasses and melts. In: *Phys. Chem. Glasses* 43 (2002), Nr. 2, S. 91–96
- [30] JEBSEN-MARWEDEL, H. ; BRÜCKNER, R.: *Glastechnische Fabrikationsfehler*. Springer Verlag, 1980
- [31] CLASEN, R.: *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*, Fakultät Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften an der RWTH Aachen, Habilitationsschrift, 1989

- [32] WOODS, K. N. ; DOREMUS, R. H.: Measurement of inert gas diffusion in glasses by the powder method. In: *Phys. Chem. Glasses* 12 (1971), Nr. 3, S. 69–74
- [33] KURITA, N. ; FUKATSU, N. ; OTSUKA, H. ; OHASHI, T.: Measurements of hydrogen permeation through fused silica and borosilicate glass by electrochemical pumping using oxide protonic conductor. In: *Solid State Ionics* 146 (2002), S. 101–111
- [34] KNEUBÜHL, F. K. ; SIGRIST, M. W.: *Laser*. 6. Auflage. Teubner Verlag, 2005
- [35] RIVINIUS, C.: *Untersuchungen zur Veredlung nichtmetallisch-anorganischer Oberflächen mittels CO₂-Lasertechnologie*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2009
- [36] BÄUERLE, D.: Measurement Techniques. In: *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2000, S. 619–629
- [37] BÄUERLE, D.: Lasers, Experimental Aspects, Spatial Confinement. In: *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2000, S. 81–97
- [38] BOYD, I. W.: Experimental Considerations. In: *Laser Processing of Thin Films and Microstructures - Oxidation, Deposition and Etching of Insulators*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1987, S. 100–133
- [39] ALLMEN, M. v. ; BLATTER, A.: Absorption of Laser Light. In: *Laser-Beam Interactions with Materials - Physical Principles and Applications*. Springer Verlag, 1998, S. 5–40
- [40] BUERHOP, C.: *Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern*, Univeristät Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1994
- [41] BLASIG, R.: *Herstellung von Borosilikatglasschichten auf Glasformkörpern über einen Sinterprozess nanoskaliger Pulver*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1997
- [42] CLASEN, R.: High-purity glasses and ceramics prepared by sintering compacts of nanosized particles: advantages and perspectives. In: *Key Engineering Materials* 206-213 (2002), S. 235–238
- [43] GRAULE, T. ; HEEL, A.: Flammprühsynthese von nanoskaligen Mischoxiden. In: *DGG-Jahrestagung* (2009)
- [44] ÖZGÜR, C. ; SAN, O.: Preparation of spherical and dense Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass powders by ultrasonic spray pyrolysis technique. In: *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010), Nr. 50-51, S. 2794–2798
- [45] ÖZGÜR, C. ; COLAK, F. ; SAN, O.: Preparation, characterization and antimicrobial property of micro-nano sized Na-borosilicate glass powder with spherical shape. In: *J. Non-Cryst. Solids* in press (2010)

- [46] DISLICH, H.: Darstellung von Mehrkomponentengläsern ohne Durchlaufen der Schmelzphase. In: *Glastechn. Ber.* 44 (1971), Nr. 1, S. 1–8
- [47] DISLICH, H.: New routes to multicomponent oxide glasses. In: *Angew. Chemie* 10 (1971), Nr. 6, S. 363–370
- [48] GÜNAY, V.: Hot-pressing behaviours of the gel and melt-derived sodium-borosilicate glass powders. In: *Ceram. Intern.* 23 (1996), S. 291–296
- [49] VILLEGAS, M. A. ; CAPEL, F. ; NAVARRO, J. M. F.: Microhardness and toughness of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ materials prepared by the sol-gel procedure. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988), S. 791–792
- [50] VILLEGAS, M. A. ; NAVARRO, J. M. F.: Hydrolytic resistance of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ gels prepared by sol-gel process. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988), S. 453–460
- [51] TOHGE, N. ; MOORE, G. S. ; MACKENZIE, J. D.: Structural developments during the gel to glass transition. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 63 (1984), S. 95–103
- [52] MUKHERJEE, S. P.: Sol-gel process in glass science and technology. In: *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980), S. 477–488
- [53] KERBER, C.: *Erzeugung von Nanopartikeln durch Laserverdampfung*, Technische Universität Clausthal, Dissertation, 1998
- [54] HÖCHE, D.: *Untersuchungen zur Nassabscheidung und Struktur mittels Laserverdampfung hergestellter nanoskaliger keramischer Pulver*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, 2004
- [55] STAUPENDAHL, G. ; KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; OESTREICH, C. ; LOOGK, M. ; MÜLLER, E.: Herstellung nanoskaliger Keramikpulver durch Laserverdampfung. In: *DVS-Berichte* 221 (2002), S. 77–86
- [56] JUANG, C.-B. ; CAI, H. ; BECKER, M. F. ; KETO, J. W. ; BROCK, J. R.: Synthesis of ultrafine glass particles by laser ablation of microspheres. In: *NanoStructured Materials* 4 (1994), Nr. 5, S. 569–575
- [57] STAUPENDAHL, G.: Laser material processing of glasses with CO₂-lasers. In: *Proc. SPIE* 3097 (1997), S. 670–676
- [58] BEN-YAKAR, A. ; BYER, R. L.: Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. In: *J. Appl. Phys.* 96 (2004), Nr. 9, S. 5316–5323
- [59] KETO, J. W. ; BECKER, M. F. ; KOVAR, D.: Nanoparticles of Er-doped glass produced by laser ablation of microparticles. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 23 (2006), Nr. 8, S. 1581–1585
- [60] ZHENG, J. ; LOU, Q. ; DONG, J. ; LI, J. ; WEI, Y.: Synthesis of nanometer Nd glass particles by excimer laser ablation and research on its spectrum. In: *Opt. Commun.* 132 (1996), S. 285–288

- [61] ULLMANN, M. ; FRIEDLANDER, S. K. ; SCHMIDT-OTT, A.: Nanoparticle formation by laser ablation. In: *J. Nanopart. Res.* 4 (2002), S. 499–509
- [62] KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; MÜLLER, F. A.: Preparation of ceramic nanospheres by CO₂ laser vaporization (LAVA). In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011), S. 2559–2568
- [63] KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; MÜLLER, F. A.: *Preparation of ceramic nanospheres by CO₂ laser vaporization (LAVA)*. 2011. – pdf
- [64] KURODA, S. ; KAIHARA, S. ; FUJII, Y.: Modeling of particle generation in laser ablation plasma. In: *J. Aerosol. Sci.* 50 (2012), S. 38–56
- [65] FRIEDLANDER, S. K. ; WINDELER, R. S. ; WEBER, A. P.: Ultrafine particle formation by aerosol processes in turbulent jets: mechanisms and scale-up. In: *NanoStructured Materials* 4 (1994), Nr. 5, S. 521–528
- [66] KATO, M.: Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976), Nr. 5, S. 757–760
- [67] STAUPENDAHL, G. ; KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; HÖCHE, D. ; OESTREICH, C. ; LOOGK, M.: Nanopulver hergestellt durch Laserverdampfung. In: *DVS- Bericht* 241 (2006), S. 232–240
- [68] YANG, X. C. ; RIEHEMANN, W. ; DUBIEL, M. ; HOFMEISTER, H.: Nanoscaled ceramic powders produced by laser ablation. In: *Mat. Sci. Eng. B* 95 (2002), S. 299–307
- [69] KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; STAUPENDAHL, G.: Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO₂ laser evaporation - In situ coating and particle embedding in a ceramic matrix. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009), S. 1381–1385
- [70] GÄRTNER, G. F. ; LYDTIN, H.: Review of ultrafine particle generation by laser ablation from solid targets in gas flows. In: *NanoStructured Materials* 4 (1994), Nr. 5, S. 559–568
- [71] STAUPENDAHL, G. ; MICHEL, G.: Erzeugung nanoskaliger ZrO₂-Pulver durch CO₂-Laser-Verdampfung. In: *Freiberger Forschungshefte* 841 (1998), S. 267–280
- [72] MICHEL, G. ; MÜLLER, E. ; OESTREICH, C. ; STAUPENDHAL, G. ; HENNEBERG, K. H.: Ultrafine ZrO₂ Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties. In: *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech.* 27 (1996), S. 345–349
- [73] MÜLLER, E. ; OESTREICH, Ch. ; MICHEL, G. ; STAUPENDAHL, G.: Characterization of nanocrystalline oxide powders prepared by CO₂ laser evaporation. In: *KONA* 13 (1995), S. 79–90
- [74] KOTOV, Yu. A. ; OSIPOV, V. V. ; IVANOV, M. G. ; SAMATOV, O. M. ; PLATONOV, V. V. ; AZARKEVICH, E. I. ; MURZAKAEV, A. M. ; MEDVEDEV, A. I.: Properties of Oxide Nanopowders Prepared by Target Evaporation with a Pulse-Periodic CO₂ Laser. In: *Technical Physics* 47 (2002), Nr. 11, S. 1420–1426

- [75] KURLAND, H.-D. ; GRABOW, J. ; STAUPENDAHL, G.: Magnetic iron oxide nanoparticles produced by CO₂ laser evaporation. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007), S. 73–77
- [76] LUCE, M. ; HERLIN, N. ; MUSSET, E. ; CAUCHETIER, M.: Laser synthesis of nanometric silica powders. In: *NanoStructured Materials* 4 (1994), Nr. 4 pp, S. 403–408
- [77] HOURIET, R. ; VACASSY, R. ; HOFMANN, H.: Synthesis of powders and films using a new laser ablation technique. In: *NanoStructured Materials* 11 (1999), Nr. 8, S. 1155–1163
- [78] SUYAMA, Y. ; MARRA, R. M. ; HAGGERTY, J. S. ; BOWEN, H. K.: Synthesis of ultrafine SiC powders by laser-driven gas phase reactions. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985), Nr. 10, S. 1356–1359
- [79] GRUNDMANN, R. ; SCHÖNHOLTZ, F. ; EIDAM, H. ; RAHN, B.: Grundlagen der Ventilatorentechnik. – Forschungsbericht
- [80] *Ventilatoren: Leistungsmessung, Normkennlinien.* 1985
- [81] *Ventilatoren: Leistungsmessung, Normprüfstände.* 1985
- [82] *Ventilatoren: Leistungsmessung an Kleinventilatoren, Normprüfstände.* 1985
- [83] LI, L. ; HONG, M. ; SCHMIDT, M.: Laser nano-manufacturing - State of the art and challenges. In: *CIRP Annals* 60 (2011), S. 735–755
- [84] KURLAND, H.-D. ; STÖTZEL, C. ; GRABOW, J.: Preparation of spherical titania nanoparticles by CO₂ laser evaporation and process-integrated particle coating. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010), Nr. 5, S. 1282–1289
- [85] LIN, S.-C. ; CHEN, S.-Y. ; CHENG, S.-Y.: Characterization and composition evolution of multiple-phase nanoscaled ceramic powders produced by laser ablation. In: *Powder technology* 148 (2004), S. 28–31
- [86] WENDEL, M.: *Herstellung und Verarbeitung von nanoskaligem Mehrkomponentenglaspulver*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2010
- [87] YANG, X. C. ; RIEHEMANN, W.: Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite powders prepared by laser ablation. In: *Acta materialia* 45 (2001), S. 435–440
- [88] HAGGERTY, J. S.: Synthesis of powders and thin films by laser induced gas phase reactions. In: DAVIES, R. (Hrsg.) ; PALMOUR, H. (Hrsg.) ; PORTER, R. L. (Hrsg.): *Emergent process methods for high-technology ceramics*. Bd. 17. New York : Plenum Press, 1984, S. 137–154
- [89] HAGGERTY, J. S.: Growth of Precisely Controlled Powders from Laser Heated Gases. In: HENCH, L. L. (Hrsg.) ; ULRICH, D. R. (Hrsg.): *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*. New York : J. Wiley & Sons, 1984, S. 353–366

- [90] NAPPER, D. H.: Steric Stabilization. In: *J. Colloid Interface Sci.* 58 (1977), Nr. 2, S. 390–407
- [91] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004
- [92] GAUCKLER, L. J.: *Herstellung von Keramik Band 1 / ETH Zürich, Nichtmetallische Werkstoffe. 2000/2001. – Vorlesungsskript*
- [93] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 3. Auflage. Wiley-Vch Verlag GmbH, 1998
- [94] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Z. Elektrochem.* 30 (1924), S. 508–516
- [95] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Ann. Phys. Chem.* 7 (1879), S. 337–382
- [96] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [97] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- [98] DERJAGUIN, B.: On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215
- [99] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. Th. G.: *Theory of the stability of lyophobic colloids the interaction of sol particles having an electric double layer*. Amsterdam-New York : Elsevier Publishing Company, 1948
- [100] CHAPMAN, D. L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481
- [101] HUNTER, R. J.: *Zeta potential in colloid science, Principles and Applications*. London, San Diego, New York, Berkeley, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto : Academic Press, 1981
- [102] ZEINER, J.: *Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen aus nanoskaligen Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007
- [103] DÖRFLER, H.-D.: 10.6.1 Grundlagen und Voraussetzungen. In: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim : VCH, 1994, S. 328–333
- [104] NOLD, A.: *Untersuchungen zu orts aufgelösten EPD-Formgebungsverfahren in wässrigen Suspensionen*, Universität des Saarlandes, Doktorarbeit, 2012
- [105] HAMAKER, H. C. ; VERWEY, E. J. W.: The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 180–185

- [106] CLASEN, R.: Preparation of structured powder coatings via electrophoretic deposition. In: *Proceeding of the 11th ECERS Conference*. Krakow, 2009, S. 1050–1054
- [107] SCRIVEN, L.E.: Physics and applications of dip coating and spin coating. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988), S. 717–729
- [108] CASPER, M.: *Herstellung von dicken Glasschichten aus Nanopulvern mittels Dip-Coating und Lasersinterung*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2008
- [109] FEHRINGER, G.: *Herstellung von Schichten aus Nanopulvern über das Dip-Coating Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und Elektroschmelzsprühen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [110] FENSKE, K.: *Herstellung und Charakterisierung farbiger Kieselgläser*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1995
- [111] HORNFECK, M.: *Der Einfluss der Stöchiometrie und refraktären Dotierung auf die Viskosität synthetischer Kieselgläser*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1998
- [112] TOLOCHKO, N. K. ; MYALDUN, A. S. ; ARSHINOV, M. K. ; SHIENOK, Y. A. ; KRUTH, J.-P.: Laser Processing of Ceramic Nanopowders. In: *Polish Ceram. Bull.* 79 (2003), S. 110–114
- [113] SUBRAMANIAN, K. ; VAIL, N. ; BARLOW, J. ; MARCUS, H.: Selective laser sintering of alumina with polymer binders. In: *Rapid Prototyping J.* 1 (1995), Nr. 2, S. 24–35
- [114] TOLOCHKO, N. K. ; ARSHINOV, M. K. ; RAGULYA, A. V.: Laser Sintering of SiO₂ Powder Compacts. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (2004), Nr. 1-2, S. 10–16
- [115] PETROV, D. V. ; DYUKAREVA, A. S. ; ANTROPOVA, T. V. ; VEIKO, V. P. ; KOSTYUK, G. K. ; YAKOVLEV, E. B.: Surface sintering of porous glass plates under laser radiation. In: *Glass Physics and Chemistry* 29 (2003), Nr. 5, S. 456–460
- [116] GÜNSTER, J. ; ENGLER, S. ; HEINRICH, H. J. ; SCHWERTFEGER, F.: A novel route for the production of ultrapure SiO₂ crucibles. In: *Glass Sci. Technol.* 78 (2005), Nr. 1, S. 18–22
- [117] GÜNSTER, J. ; HEINRICH, J. G. ; SCHWERTFEGER, F.: Laser sintering of ultrapure SiO₂ crucibles. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006), Nr. 1, S. 68–74
- [118] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 25 (1908), Nr. 3, S. 377–445
- [119] RASCHKE, G.: *Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2005

- [120] SCHÄFER, A.: *Über neue Synthesewege für ultrakleine, fluoreszente Gold-Nanopartikel und deren Einbau in Materialien*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2008
- [121] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. L. ; SCHATZ, G. C.: The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 668–677
- [122] HASLBECK, S.: *Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an Goldrubinglas*, Technische Universität München, Diss., 2004
- [123] BORN, M.: Beugung an leitenden Kugeln. In: BORN, M. (Hrsg.): *Optik*. Springer Verlag, 1981, S. 274–285
- [124] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: Theoretical considerations. In: KREIBIG, U. (Hrsg.) ; VOLLMER, M. (Hrsg.): *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995, S. 12–77
- [125] SMEETS, K. ; FREUND, J. ; CLASEN, R. ; KRAJEWSKI, T.: Optical properties of sintered red vitreous silica. In: BANSAL, N. P. (Hrsg.) ; SINGH, J. P. (Hrsg.): *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses, and Composites IV*. Bd. 115. Westerville : Am. Ceram. Soc., 2000, S. 601–610
- [126] ZEINER, J. ; CLASEN, R.: Fabrication of colored silica glasses by incorporation of nano-sized colloids via reactive electrophoretic deposition (REPD). In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 115–120
- [127] SMEETS, K.: *Pulvertechnologischer Herstellung und Charakterisierung von Grünkörpern und Gläsern mit nanoskaligen Zweitphasen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004
- [128] ENDRISS, H.: *Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente*. Vincentz Verlag, 1997
- [129] FAULKNER, E.B. ; SCHWARTZ, R.J.: *High Performance Pigments*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009 (Cerium Pigments)
- [130] WINDIKS, R. ; WIMMER, E. ; POUROVSKII, L.: Structure and optical properties of Alfa- and Gamma-Cerium sesquisulfide. In: *J. Alloys. Compd.* 459 (2008), S. 438–446
- [131] D'ANS-LAX: *Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. Bd. 1: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 3. Springer - Verlag, 1967
- [132] LIDE, D. R.: *Handbook of chemistry and physics*. 80. Auflage. CRC Press LLC, 1999
- [133] TOMBE, J.C. ; VERELST, M.: Stabilization of the Gamma-Ce₂S₃ phase. In: *J. Alloys. Compd.* 323-324 (2001), S. 66–69
- [134] TOHGE, N. ; ASUKA, M. ; MINAMI, T.: Preparation of CdS-doped glasses by the sol-gel method. In: *Sol-Gel Optics* Bd. 1328. San Diego, California, 1990, S. 125–132

- [135] AG, Schott: Physical and technical properties. In: *Schott Technical Glasses*
- [136] UHLMANN, D. R. ; KREIDL, N. J.: *Glass: Science and Technology*. Bd. 2. Orlando : Academic Press, 1984
- [137] SIEBERS, F. ; MUND, D. ; PASCHKE, H. ; BEUDT, H.-W.: *Komposit-Lotglas mit niedriger Aufschmelztemperatur, ein Füllstoff hierfür, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie deren Verwendung*. 2002. – pdf
- [138] FRIESER, R.G.: A review of solder glasses. In: *Electrocomponent Science and Technology 2* (1975), S. 163–199
- [139] GEODAKYAN, D. A. ; PETROSYAN, B. V. ; GEODAKYAN, K. V.: Design and synthesis of fusible glass solder with previously assigned properties. In: *Glass and Ceramics 64* (2007), Nr. 9-10, S. 326–332
- [140] LEE, J.-S. ; HSU, C.-K. ; LIN, L.-K.: A study on the thermal behaviour of solder glass. In: *J. Therm. Anal. Cal.* 56 (1999), S. 131–136
- [141] GÖDEKE, D. ; BRIX, P.: *Niedrig aufschmelzendes bleifreies Lotglas und dessen Verwendung*. 2008. – pdf
- [142] MOSNER, P. ; KOUDELKA, L. ; PETRIK, J.: Study of potassium-lead borophosphate glasses. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 7019–7022
- [143] GEODYKYAN, D. A. ; PETROSYAN, B. V. ; STEPANYAN, S. V. ; GEODAKYAN, K. D.: Investigation of the possibility of replacing high-lead glasses in fusible glass solders by less toxic glasses. In: *Glass and Ceramics 66* (2009), Nr. 11-12, S. 381–384
- [144] KRÜGER, R. ; ROOSEN, A. ; SCHAPER, W.: Hermetic glass sealing of AlN packages for High temperature applications. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999), S. 1067–1070
- [145] LUO, Z.: Joining of sintered silicon carbide ceramics using sodium borosilicate glass as the solder. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9 (2012), Nr. 4, S. 742–750
- [146] LUO, Z.: Investigation of interfacial bonding between $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ solder and silicon carbide substrate. In: *Science and Technology of Welding and Joining 16* (2011), Nr. 7, S. 592–596
- [147] SUN, Z. ; PAN, D. ; WEI, J. ; WONG, C. K.: Ceramics bonding using solder glass frit. In: *J. Electronic Mat.* 33 (2004), Nr. 12, S. 1516–1523
- [148] MICHELSON, D.: *Electrostatic Atomization*. Adam Hilger, 1990
- [149] BARTSCHERER, E.: *Entwicklung eines biochemisch sensitiven Transducers für einen intereometrischen Affinitätssensor*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2006
- [150] DOHLUS, R.: Messung und Bewertung von Strahlung. In: *Photonik*. München, 2010, S. 87–114

- [151] MUELLER, R. ; KAMMLER, H. K. ; PRATSINIS, S. E. ; VITAL, A. ; BEAUCAGE, G. ; BURTSCHER, P.: Non-agglomerated dry silica nanoparticles. In: *Pow. Tech.* 140 (2004), S. 40–48
- [152] GOMES, C. M. ; R., Müller ; J., Günster: Silica nano-spheres generated by laser fuming. In: *J. Ceram. Sci and Tech.*
- [153] FREUND, J.: *Herstellung von CdS_xSe_{1-x}-gefärbten Anlaufgläsern durch einen Sinterprozess*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2003
- [154] FURUKAWA, T. ; WHITE, W. B.: Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure. In: *J. Mater. Sci.* 16 (1981), S. 2689–2700
- [155] MUSIC, S. ; FURIC, K. ; BAJIS, Z.: Spectroscopic characterization of alkali borosilicate glasses containing iron ions. In: *J. Mater. Sci.* 27 (1992), S. 5269–5275
- [156] KOROLEVA, O. N. ; SHABUNINA, L. A. ; BYKOV, V. N.: Structure of borosilicate glass according to raman spectroscopy data. In: *Glass and Ceramics* 67 (2011), Nr. 11-12, S. 340–342
- [157] KONIJNENDIJK, W. L. ; STEVELS, J. M.: The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering. In: *J. Non-Crystalline Solids* 20 (1976), S. 193–224
- [158] TOHGE, N. ; MACKENSIE, J. D.: Preparation of 20 Na₂O 80 B₂O₃ glasses by sol-gel method. In: *J. Non-Cryst. Sol.* 68 (1984), S. 411–419
- [159] VILLEGAS, M. A. ; NAVARRO, J. M. F.: Characterization of B₂O₃-SiO₂ glasses prepared via sol-gel. In: *J. Mater. Sci.* 23 (1988), S. 2464–2478
- [160] CLASEN, R. ; HORNFECK, M. ; THEISS, W.: IR-spectroscopical investigations on the glass structure of porous and sintered compacts of colloidal silica gels. In: *SPIE* 1513 (1991), S. 243–254
- [161] SHIN, D.-W. ; AUH, K. H. ; KNOWLES, K. M.: SiC Fibre/Borosilicate glass composite (Part 1) - Matrix devitrification. In: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995), Nr. 4, S. 319–324
- [162] YAGER, W. A. ; MORGAN, S. O.: Surface leakage of pyrex glass. In: *J. of phys. Chem.* 35 (1931), Nr. 7, S. 2026–2042
- [163] MURAY, J. J.: Volume conductivity of borosilicate glass. In: *J. Appl. Phys.* 32 (1961), S. 1517–1524
- [164] SCHOLZE, H.: Chemical durability of glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 52 (1982), S. 91–103
- [165] LEDIEU, A. ; DEVREUX, F. ; BARBOUX, P.: The role of aluminium in the durability of alumino-borosilicate glasses. In: *Phys. Che. Glasses* 46 (2005), Nr. 1, S. 12–20

- [166] BUCKWALTER, C. Q. ; PEDERSON, L. R. ; MCVAY, G. L.: The effects of surface area to solution volume ratio and surface roughness on glass leaching. In: *J. non-crystalline Solids* 49 (1982), S. 397–412
- [167] WICKS, G. G. ; MOSLEY, W. C. ; WHITKOP, P. G. ; SATURDAY, K. A.: Durability of simulated waste glass- effects of pressure and formation of surface layers. In: *J. non-crystalline Solids* 49 (1982), S. 413–428
- [168] AHMED, A. A. ; YOUSSEF, I. M. ; SHAABAN, M. H.: Corrosion of dealkalised soda-lime-silica glass bottles by different aqueous solutions. In: *Glass Technol.* 36 (1995), Nr. 5, S. 171–179
- [169] BUNKER, B. C. ; ARNOLD, G. W.: The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. In: *J. Non-Cryst. Solids* 87 (1986), S. 226–253
- [170] BUFFAT, Ph. ; BOREL, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Phys. Rev. A* 13 (1976), Nr. 6, S. 2287–2297
- [171] MÜLLER, M.: *Verbesserung der keramischen Prozessroute durch feldgestützte Transportmechanismen*, Universität des Saarlandes, Doktorarbeit, 2012
- [172] BROCK, T. ; GROTEKLAES, M. ; MISCHKE, P.: Lösemittel. In: BROCK, T. (Hrsg.) ; GROTEKLAES, M.I (Hrsg.) ; MISCHKE, P. (Hrsg.): *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Vincentz Verlag, 1998, S. 92–109
- [173] FAIDEL, D. ; BEHR, W. ; GROSS, S. ; REISGEN, U.: Glass sealing materials and laser joining process development for fuel cell stack manufacturing. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 41 (2010), Nr. 11, S. 914–924

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ternäres Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nach [2]	4
2.2	Löslichkeiten von He in Kiesel- [27], Borosilicat- [28] und Kalknatronglas [29] .	8
2.3	Spontane Emission	10
2.4	Stimulierte Emission	10
2.5	Schematischer Aufbau eines Lasers	10
2.6	Überblick möglicher Herstellungswege eines nanoskaligen BSG-Pulvers . . .	12
2.7	Schematische Darstellung der Flammprühanlage [43]	13
2.8	Schematische Darstellung der Partikelbildung aus der Dampfphase nach [61–63]	15
2.9	Prinzip der Laserablation nach [68]	16
2.10	Verdampfungsrate als Funktion der Laserleistung [71]	17
2.11	Einfluss des gaußförmigen Intensitätsprofils auf die Verdampfung [55]	18
2.12	Schematischer bzw. realer Aufbau der Filterkammer nach [55, 75]	20
2.13	Anlagenkennlinie nach [79]	22
2.14	Ventilator-, Anlagenkennlinie und Linie des dynamischen Drucks nach [79] . .	23
2.15	Verschiebung der Anlagenkennlinie durch den Filtereinbau	23
2.16	TEM-Aufnahme eines laserabladierten ZrO_2 -Pulvers [54]	25
2.17	Potenzialverlauf von der negativ geladenen Oberfläche eines Partikels in die umgebende Elektrolytlösung nach dem Stern-Modell nach [91]	27
2.18	Energieabstandsfunktion von stabiler und instabiler Suspension [103]	29
2.19	Schematische Darstellung des Membranverfahrens	30
2.20	Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung nach [107, 108]	31
2.21	Vergleich der Viskositäten von Borosilicat- und Kieselglas [4]	33
2.22	Schematische Darstellung der Keimbildung- und Keimwachstumsgeschwindigkeit [4]	33
2.23	Schematische Darstellung eines Zonensinterofens nach [31, 110]	34
2.24	Schematische Darstellung einer Sinterzwiebel nach [31]	35
2.25	Schematische Darstellung der Plasmonenresonanz nach [121]	36
2.26	Schematische Darstellung der Dotierung von Formkörpern aus nanoskaligen Teilchen [4]	37
2.27	Transmissionspektrum von Cersulfid- im Vergleich zu Eisenoxid- und Cadmi- umrot nach [128]	39
3.1	Foto der Laseranlage	42
3.2	Schematischer Aufbau der Laserablationsanlage	43
3.3	Schematischer Aufbau der Laserablation mit feldunterstützter Abscheidung . .	44
3.4	Feldunterstützte Abscheidung: a) Aufbau; b) In-situ-Abscheidung	45
3.5	Aufbau der Zonensinteranlage	48
3.6	Schematischer Aufbau der Laserablation mit filternder Abscheidung	49
3.7	Foto der Filteranlage: a) Hinteransicht; b) Vorderansicht	50
3.8	Kennlinienverläufe der Anlage mit filternder Abscheidung	50

3.9	Filternde Abscheidung: a) Vor Abscheidung; b) In-situ-Abscheidung; c) Filter mit abgedehntem Pulver	50
3.10	Schema der Ablation mit zusätzlichem Luftstrom	51
3.11	Schema der verwendeten Elektrophoresezelle	53
3.12	Schema der Lasersinterung einer beschichteten Probe mit ausgewählter Laseransteuerung	60
4.1	Verdampfungsrate in Abhängigkeit von der Laserleistung	63
4.2	TEM-Aufnahmen des nanoskaligen Borosilicatglaspulvers	63
4.3	XRD-Analyse und TEM-Beugungskontrast des feldunterstützt abgedehnten Borosilicatglaspulvers	64
4.4	Partikelgrößenverteilung des synthetisierten Nanopulvers im Vergleich zu OX50-Pulver	64
4.5	TG- und DSC-Messkurven des feldunterstützt abgedehnten BSG-Pulvers	66
4.6	Porenverteilung eines OX50- und eines BSG (fu)-Presslings	66
4.7	REM-Gefügeanalyse von a) OX50- und b), c) BSG-Presslingen	67
4.8	Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens eines BSG (fu)-Presslings	67
4.9	Links: Vergleich der Sinterproben, rechts: Transuzente Probe	68
4.10	Sinterschrumpf und relative Dichte der Sinterproben	69
4.11	Gefüge der Bruchflächen bei verschiedener Sintertemperatur	70
4.12	Porenbildung bei der Sinterung bei 600 °C	70
4.13	Fehleranalyse: a) Transuzente Sinterprobe; REM-Analyse der Bruchkante der Probe aus a) mit b) Sphärolithen und c) Gasblasen	71
4.14	Ramanspektrum des Gasinhaltes einer Blase	72
4.15	EDX-Mappings von Sauerstoff und Silizium im Bereich der Gasblasen	73
4.16	XRD-Diagramme der Sinterproben bei verschiedener Sintertemperatur	74
4.17	Gefüge der Oberflächen bei unterschiedlicher Sintertemperatur	74
4.18	EDX-Mappings von Natrium und Silizium im Bereich eines Sphäroliths	75
4.19	Mögliche Ursachen der Glasfehler in den Stufen der Glasherstellung	75
4.20	Bruchflächen in Abhängigkeit von Temperatur und Geschwindigkeit	76
4.21	XRD-Diagramme der Proben bei einer Geschwindigkeit von 3 mm/min	76
4.22	XRD-Diagramme der Proben bei einer Geschwindigkeit von 33 mm/min	77
4.23	Sphärolithgrößen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit	77
4.24	Sinterdichte und -schrumpf der Sinterproben in Abhängigkeit von der Sintergeschwindigkeit	78
4.25	Sinterung bei 800 °C, 10 mm/min: a) Pressling an Luft, b) Pressling in He-Atmosphäre, c) ausgeheizter Pressling in He-Atmosphäre, d) Probe aus a) (links) und c) (rechts) im Durchlicht	78
4.26	Mikroskopieaufnahmen der Presslinge: a) Abrieb; b) Mikrofasern; c) Agglomerate	79
4.27	Abscheideeffizienz der Anlage in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des zusätzlichen Volumenstroms	80
4.28	Vergleich der Pulver: a) feldunterstützt, b) und c) filternd abgedehnt	81
4.29	Partikelgrößenverteilung des filternd abgedehnten Nanopulvers im Vergleich zu dem feldunterstützt abgedehnten Pulver und zu OX50-Pulver	81
4.30	TG- und DSC-Messkurven des filternd abgedehnten Pulvers	82
4.31	TEM-Aufnahme des ablatierten Pulvers mit zusätzlichem Luftstrom: a) 1 m/s; b) 5 m/s und c) 10 m/s	83

4.32	Partikelgrößenverteilungen des filternd abgeschiedenen Pulvers mit zusätzlichem Luftstrom	84
4.33	Verläufe der relative Luftfeuchtigkeit (RH), der absoluten Luftfeuchtigkeit (AH) und der Temperatur während der zehnminütigen Ablation	84
4.34	REM-Gefügeanalyse: a) OX50-Pressling; b) BSG-Pressling (feldunterstützt abgeschiedenes Pulver); c) BSG-Pressling (filternd abgeschiedenes Pulver) . . .	85
4.35	Porenverteilung eines BSG (fil)-Presslings im Vergleich zu einem OX50- und einem BSG (fu)-Pressling	86
4.36	Dilatometrische Bestimmung des Sinterverhaltens der Presslinge aus filternd abgeschiedenen und feldunterstützt abgeschiedenem Pulver	86
4.37	Erstes transparentes Sinterglas bei 800 °C	87
4.38	Sinterschrumpf und relative Dichte der Sinterproben	87
4.39	Gefüge der Bruchflächen bei verschiedener Sintertemperatur	88
4.40	XRD-Diagramme der Sinterproben bei verschiedener Sintertemperatur	89
4.41	Fotos der Proben bei einer Sinterung zwischen 750 und 800 °C	90
4.42	UV-Vis-Spektren der Proben bei einer Sinterung zwischen 750 und 800 °C . .	90
4.43	Entwicklung der Porenverteilung während der Sinterung	91
4.44	FTIR-Messungen der BSG-Proben im Vergleich zu einem Referenzglas	91
4.45	FTIR-Messungen kristalliner BSG-Proben im Vergleich zu einem Referenzglas	92
4.46	Ergebnisse der pH-Wert-Messungen	93
4.47	Änderung der Leitfähigkeiten über die Zeit	94
4.48	Zetapotenzial-Messungen von nanoskaligem OX50- und BSG-Pulver	95
4.49	Ergebnisse der Leitfähigkeits-Messungen	95
4.50	Zeitlicher Verlauf der Stromstärke mit abgeschiedenen Grünkörpern	96
4.51	Sinterergebnisse der aus den Mini-Suspensionen abgeschiedenen Grünkörper	97
4.52	Porenverteilung eines EPD-Formkörpers und eines Presslings im Vergleich; REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der jeweiligen Proben	97
4.53	Abscheiderate in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit σ der Ausgleichslösungen	98
4.54	Sinterung der optimierten EPD-Grünkörper	99
4.55	Porenverteilung von optimierter und nicht optimierter EPD-Probe im Vergleich; REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der jeweiligen Proben	99
4.56	Foto eines mit einer KOH-Ausgleichslösung abgeschiedenen Sinterkörpers . .	100
4.57	Porenverteilung von EPD-Proben aus mono- und bimodalen Pulvern (90/10) .	101
4.58	REM-Analyse der EPD-Formkörper: a) Mono- und b) Bimodales Pulver (90/10)	101
4.59	Sinterung der Grünkörper aus vorbehandeltem Pulver	102
4.60	REM-Analyse: a) EPD-Grünkörper aus vorbehandelter Suspension mit TMAH in der Ausgleichslösung; b) EPD-Grünkörper aus optimierter Suspension mit NaOH in der Ausgleichslösung; c) EPD-Grünkörper aus a) gesintert bei 800 °C	103
4.61	Porenverteilung der Grünkörper aus Abbildung 4.60 a) und b) im Vergleich . .	103
4.62	Sinterung: a) Unbehandeltes Pulver an Luft, b) Unbehandeltes Pulver in Helium-Atmosphäre, c) Thermisch vorbehandeltes Pulver (2 h, 400 °C) in Heliumatmosphäre, d) Thermisch vorbehandeltes Pulver (2 h, 400 °C) an Luft gesintert . .	105
4.63	UV-Vis-Spektren der Proben aus Abbildung 4.62	105
4.64	UV-Vis-Spektren der zweistufig gesinterten Proben	106
4.65	Sinterung der EPD-Proben unter He-(links) und Luft-/He-Atmosphäre (rechts) .	106
4.66	„Extrem schlechte (6)“ Probe getränkt in 0,0025 Gew.-%-ige AuCl ₃ -Lösung . .	107
4.67	Variation der Tränkzeit: a) 60 min (800 °C); b) 60 min und c) 30 min (je 900 °C)	107

4.68	UV-VIS-Spektren von Sinterproben, die bei unterschiedlicher Tränkzeit in verschiedene AuCl_3 -Lösungen getränkt wurden	107
4.69	TEM-Aufnahmen einer rosafarbenen Probe	108
4.70	Rotfärbung in Abhängigkeit von der AuCl_3 -Konzentration	108
4.71	TEM-Aufnahmen einer lebrigen Probe: a) Übersicht; b) und c) Goldkolloide	109
4.72	Einfluss des Lösungsmittels auf den Färbeprozess	109
4.73	„Perfekte (1)“ Goldrubinprobe getränkt in 0,23 Gew.-%-ige AuCl_3 /Ethanol-Lösung und gesintert bei 800 °C	110
4.74	UV-VIS-Spektren der Goldrubingläser bei verschiedener Konzentration der verwendeten AuCl_3 /Ethanol-Tränklösung	110
4.75	xy-Farbwerte der Goldrubingläser im Vergleich zu mit Cadmiumsulfo-selenid gefärbten Rotgläsern in der CIE 1931 Farbtafel	111
4.76	XRD-Spektren der Goldrubingläser mit TEM-Aufnahmen der Goldkolloide	111
4.77	TEM-Aufnahmen der Goldkolloide: a) 0,10 Gew.-%-Lösung, b) 0,23 Gew.-%-Lösung	112
4.78	Simulation der Absorptionskoeffizienten von Goldkolloiden in einer BSG-Matrix	112
4.79	Simulierte Transmission von Goldrubin-Borosilicatgläsern mit unterschiedlich großen Goldkolloiden	113
4.80	Vergleich von gemessener und simulierter Transmission	113
4.81	Vergleich eines gefärbten Glases (rechts) mit einem Transparenten (links)	114
4.82	XRD-Spektrum der gelblichen Sinterprobe	114
4.83	Sinterproben: a) 800 °C; b) 900 °C; c) an He-Atmosphäre bei 800 °C	114
4.84	Grünschichten gedippt aus unterschiedlichen BSG-Suspensionen	115
4.85	REM-Aufnahmen einer BSG-Grünschicht: a), b) Oberflächen; c) Bruchkante	115
4.86	Schichtdickenverlauf einer BSG-Grünschicht mit 13 Gew.-% Füllgrad	116
4.87	REM-Aufnahmen und EDX-Mappings der gesinterten BSG-Schichten	117
4.88	Transparente Lasersinterung der Borosilicatglasschichten	117
4.89	Verdichtungsstadien der Schichten: a), b) B1; c), d) B2; e), f) B3	118
4.90	Glasverbund bei 800 °C und einer Haltezeit von 15 min ohne Presskraft	119
4.91	Glasverbunde bei verschiedenen Lötparametern	119
4.92	REM- und TEM-Aufnahmen der flammhydrolytisch hergestellten Pulver: a), b) Evonik-Pulver; c) Empa-Pulver	120
4.93	Partikelgrößenverteilung der flammhydrolytisch hergestellten BSG-Pulver	121
4.94	XRD-Diagramme der flammhydrolytisch hergestellten BSG-Pulver	121
4.95	REM-Analyse der bei 800 °C gesinterten Proben: a) Empa-Pulver; b) Evonik-Pulver	121
5.1	Wärmestau an den Poren	129
5.2	Ergebnis der Untersuchung des Fehlerherdes	132
5.3	Schematische Netzwerkstruktur des Borosilicatglases nach [164]	138
5.4	Kolloidbildung in OX50- und BSG-Grünkörpern	144

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung kommerziell erhältlicher Borosilicatgläser in Gew.-% . . .	4
2.2	Helium-Löslichkeiten im Bereich der Sintertemperatur	8
2.3	Diffusion von Gasen in Glas	9
4.1	Vergleich der Zusammensetzung in Gew.-%	65
4.2	Ergebnisse der quantitativen Blasenanalyse in Gew.-%	73
4.3	Vergleich der Zusammensetzungen in Gew.-%	82
4.4	Zusammensetzungen einzelner Partikel im Vergleich zur Referenz in At.-% . .	83
4.5	Ergebnisse der quantitativen Blasenanalyse in Gew.-%	89
4.6	Abscheiderate in Abhängigkeit von angelegter Feldstärke (Füllgrad: 20 Gew.-%)	97
4.7	Zusammensetzung der gesinterten EPD-Proben in Gew.-% im Vergleich zum Ausgangspulver	100
4.8	Abscheideraten nach der Vorbehandlung des Pulvers (4 V/cm (TMAH), 10 min)	102
4.9	Zusammensetzung des Ausgangspulvers und der gesinterten EPD-Probe in Gew.-% aus vorbehandeltem Pulver	104
4.10	Vergleich der Zusammensetzung in Gew.-%	120
5.1	Vergleich der Zusammensetzung von BSG-Nanopulver und Duran [®] -Glas . . .	124