

HERSTELLUNG SEHR REINER KIESELGLÄSER DURCH SINTERN SUB-
MIKROSKOPISCHER GLASTEILCHEN

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
A a c h e n

zur Erlangung der Venia legendi für das Lehrgebiet

Glaskunde

genehmigte Habilitationsschrift
vorgelegt von

Dr. rer. nat. Rolf Clasen

aus Hamburg

Tag der Habilitation: 21. Juni 1989

Referenten: Prof. Dr. G. Ondracek, Aachen
Prof. Dr. H. Scholze, Würzburg
Prof. Dr. W. Vogel, Jena

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Bekannte Verfahren zur Herstellung von Kieselgläsern	4
2.1	Konventionelle Schmelzverfahren	4
2.2	Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern	9
2.2.1	PCVD-Verfahren	11
2.2.2	MCVD-Verfahren	12
2.2.3	OVD-Verfahren	14
2.2.4	VAD-Verfahren	15
2.2.5	Weitere Verfahren	17
2.2.6	Fluoridglasfasern	18
2.3	Sol-Gel Verfahren	19
2.3.1	Ausgangsmaterialien	20
2.3.2	Darstellungsverfahren	21
2.3.3	Reinigung und Sinterung der Gele	23
2.3.4	Anwendungen	24
2.4	Kolloidale Gele	25
3	Verfahren zur Darstellung submikroskopischer Glasteilchen	29
3.1	Pyrogene Kieselsäuren	30
3.1.1	Darstellungsprozeß	31
3.1.2	Verunreinigungen in pyrogenen Kieselsäuren	34
3.1.3	Messungen der Teilchengröße	36
3.1.4	Ostwald - Reifung der Teilchen	39
3.1.5	Weitere Eigenschaften und Anwendungen	43
3.2	Fällungskieselsäuren	45
3.3	Weitere Verfahren	47
3.3.1	Microsilica	47

3.3.2	SiO ₂ -Sublimation	49
3.3.3	Abfall Düngemittelherstellung	51
3.3.4	Raumtemperaturverfahren	53
3.4	Monodisperse Teilchen nach dem Sol-Gel Verfahren	53
3.5	Laserabscheidung	56
4	Formgebungsprozesse für submikroskopische Teilchen	58
4.1	Pressen von Pulvern	61
4.1.1	Isostatisches Pressen	62
4.2	Strangpressen	64
4.2.1	Binde- und Gleitmittel für das Strangpressen	66
4.3	Zentrifugieren	71
4.4	Kolloidale Filterung	75
4.4.1	Herstellung von Filterelementen und Formkörpern	79
4.5	Formgebung durch Vernetzung	86
4.5.1	Kolloidchemische Grundlagen	86
4.5.2	Grundlagen des Vernetzungsprozesses	92
4.5.3	Herstellung und Eigenschaften der Suspensionen	96
4.5.4	Formung von Stäben	101
4.5.5	Rohrherstellung durch Schleuderguß	103
4.6	Elektrophoretische Abscheidung	106
4.6.1	Theoretische Grundlagen	107
4.6.2	Abscheidung aus organischen Dispergiermitteln	110
4.6.3	Abscheidung aus wässrigen Suspensionen	112
4.6.3.1	Filtermethode	115
4.6.3.2	Elektrolytoxidation	125
4.6.4	Dielektrophorese	128
4.6.5	Elektroosmotische Entwässerung	129
4.6.6	Weitere Möglichkeiten	129

5	Trocknung	131
5.1	Grundlagen der konventionellen Trocknung	132
5.2	Alternative Verfahren	136
5.2.1	Lösungsmittelaustausch	136
5.2.2	Überkritische Trocknung	138
5.3	Technische Durchführung der Trocknung	140
5.3.1	Elastische Formen	142
5.3.2	Luftkissentrocknung	147
5.4	Messungen zur Trocknung	148
5.4.1	Trockenschrumpfung	148
5.4.2	Trockenstrukturen	151
6	Charakterisierung der Grünkörper	153
6.1	Verfahren zur Porenmessung	153
6.1.1	Porenmessung durch Kapillarkräfte	153
6.1.2	Röntgenaufnahmen	159
6.1.3	Quecksilberporosimetrie	160
6.1.4	BET-Oberflächenmessung	171
6.2	Geometrie	173
6.3	Inhomogenitäten in Grünkörper	177
6.4	Messung der Grünkörperdichte	182
6.5	Mechanische Eigenschaften	187
7	Reinigung offenporiger Grünkörper	193
7.1	Thermodynamische Grundlagen	194
7.2	Diffusion von Gasen und Verunreinigungen im Kieselglas	195

7.3	Analyseverfahren	198
7.3.1	Atomabsorptionsspektroskopie	199
7.3.2	Neutronenaktivierungsanalyse	200
7.3.3	Optische Absorption an Gläsern	202
7.3.3.1	OH-Bande bei 2,7 μm	203
7.3.3.2	Banden an der elektronischen Bandkante	209
7.4	Reinigungsverfahren	211
7.4.1	Binderausheizen	212
7.4.2	Entfernung der OH-Gruppen	214
7.4.3	Entfernung der Nebengruppenelemente	217
7.5	Ergebnisse	220
7.5.1	Reinheit Ausgangsmaterial	221
7.5.2	Reinheit Formkörper	230
7.5.3	Spektroskopische Untersuchungen	241
7.5.4	Einfluß der Teilchen- und Probengröße	246
8	Sinterung poröser Glaskörper	256
8.1	Grundlagen und Modellbeschreibungen des Sinterns	257
8.1.1	Frenkel Modell	258
8.1.2	Scherer Modell	260
8.1.3	Modell der geschlossenen Poren	266
8.1.4	Neue Modellrechnungen	271
8.2	Apparaturen zur Sinterung	283
8.2.1	Konventionelle Öfen	284
8.2.2	Strahlungssinterung	286
8.2.3	HF- und Plasmasinterung	290
8.3	Ergebnisse des Zonensinterns	293
8.3.1	Betrachtungen zur Sinterkinetik	295
8.3.2	Porenmessungen	303
8.3.3	Schrumpfungsmessungen	305
8.3.4	Gesinterte Gläser	310
8.3.5	Rekristallisation	315

8.3.6	Blasenbildung	317
8.4	Isothermes Sintern	320
8.5	Vergleich Modell-Experiment und Ausblick	321
9	Dotierung von Kieselglas	324
9.1	Einfluß verschiedener Dotiermaterialien	325
9.1.1	Absorption	327
9.1.2	Streuung	335
9.1.3	Materialdispersion	338
9.1.4	Mechanische und thermische Eigenschaften	345
9.2	Möglichkeiten zur Herstellung	348
9.2.1	Dotierung des Ausgangsmaterials	349
9.2.2	Dotierung des Formkörpers vor der Sinterung	352
9.3	Fluordotierung	355
9.3.1	Fluordotierung für Lichtleitfasern	359
9.3.2	Thermodynamische Berechnungen	361
9.3.3	Fluordotierung von Sinterkörpern	366
10	Eigenschaften des gesinterten Glases	377
10.1	Streuzentren im Kieselglas	377
10.2	Geometrie der Glaskörper	381
10.3	Herstellung von Lichtleitfasern	386
10.4	Mechanische Eigenschaften der Lichtleitfasern	392
11	Zusammenfassung und Ausblick	398
	Literaturverzeichnis	405
	Anhang	462

1 EINLEITUNG

Für eine Reihe von Anwendungen zeichnet sich ein Markt für hochreine Kieselgläser ab, die auf konventionelle Weise nicht mehr hergestellt werden können. Auf der anderen Seite gibt es Verfahren (z.B. bei Lichtleitfasern), die zwar die Herstellung von Gläsern höchster Reinheit im technischen Maßstab ermöglichen, aber auf Grund der relativ geringen Abscheideraten sehr teuer sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Lücke zwischen den konventionellen Schmelzverfahren und den Lichtleitfaserherstellungsverfahren zu schließen und ein neues, kostengünstiges Verfahren vorzustellen, das die Herstellung von Kieselglas höchstmöglicher Reinheit ermöglicht.

Der Grundgedanke bei dem neuen Verfahren ist, die Vorteile der guten Reinigungsmöglichkeiten von offenporigen Formkörpern aus submikroskopischen Kieselglasteilchen auszunutzen. Dies ist von verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern bekannt. Die Nachteile der geringen Abscheideraten bei diesen Verfahren werden durch die Trennung von Materialdarstellung und Formgebung überwunden. Dadurch gelingt ein entscheidender Schritt in Richtung Wirtschaftlichkeit.

Zur Formgebung des submikroskopischen Ausgangsmaterials bieten sich die aus der keramischen Technologie zur Herstellung von Stäben und Röhren bekannten Verfahren an. Da aber in der Feinkeramik, bedingt durch die begrenzten Mahlmöglichkeiten, nur Teilchengrößen des Ausgangsmaterials bis herab zu etwa 1 μm eingesetzt werden, ist die bekannte Technologie nicht ohne weiteres auf die hier vorliegenden, submikroskopischen Glasteilchen zu übertragen. Hier liegt ein wesentlicher Teil der Problematik.

Bei den folgenden Prozeßschritten, dem Trocknen und Sintern, treten ebenfalls neue Schwierigkeiten auf Grund der geringen Teilchengröße auf, die es zu überwinden gilt und auf die

anschließend in dieser Arbeit eingegangen wird.

Das Nahziel der gesamten Aktivität war die Herstellung hochreiner Kieselglasrohre, die als Substratrohre zur Herstellung von Lichtleitfasern mit einer PCVD-Innenbeschichtung (plasma activated chemical vapor deposition) eingesetzt werden können. Da die zur Zeit käuflichen Rohre noch OH-Gehalte bis zu einigen hundert ppm aufweisen, muß vor der eigentlichen Abscheidung des lichtführenden Materiales noch eine Zwischenschicht abgeschieden werden, die als Barrierschicht gegen die Eindiffusion von Wasser in das Kernglas während des Kollabierens und Faserziehens notwendig ist. Diese zusätzliche Abscheidung einer Schicht aus undotiertem Kieselglas verteuert die Lichtleitfaser. Aber nicht nur ökonomische Gründe gaben einen Anlaß für diese Untersuchungen, sondern auch die nicht ausreichende Geometrie der über einen modifizierten Schmelzprozeß gezogenen Substratrohre aus Kieselglas. Besonders bei Lichtleitfasern mit flacher Dispersionskurve machen sich schon geringe Abweichungen der radialen Massenbelegung (cross sectional area) sehr störend in den optischen Eigenschaften der Faser bemerkbar.

Die Forschungsarbeiten zur Herstellung dieser Substratrohre wurden von 1983 bis 1985 vom Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) gefördert. Die Ergebnisse wurden in einem Abschlußbericht [1] zusammengefaßt. Zur gleichen Zeit wurden Arbeiten mit ähnlicher Zielsetzung bei den Firmen AEG, Heraeus und SEL [2-4] ebenfalls vom BMFT gefördert. Bei der AEG wurden Arbeiten mit mehr grundsätzlichen Überlegungen zu einem modifizierten OVD-Verfahren (outside vapor deposition) durchgeführt, während bei SEL in Zusammenarbeit mit der Degussa die Möglichkeit der Herstellung von reinen und definiert dotierten Kieselglasrohren über das isostatische Pressen von hochdispersen Kieselglaspulvern untersucht wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von hochreinen Kieselgläsern durch Sintern hochdisperser Kieselglaspartikel in einem wesentlich erweiterten Rahmen als in dem oben genannten BMFT-Projekt abgehandelt. So werden beispiels-

weise neben dem Strangpressen noch weitere Formgebungsprozesse wie Schlickerguß, Vernetzung (kolloidales Gel) und elektrophoretische Abscheidung, bei denen neue, sehr interessante Verfahrensvarianten entwickelt wurden, ausführlich beschrieben sowie die damit erzielten experimentellen Ergebnisse dargestellt.

Ebenfalls wurden die bekannten Verfahren und grundlegenden Erkenntnisse aus der Literatur in einem sehr großen Umfang zusammengetragen, so daß eine geschlossene Darstellung der pulvertechnologischen Herstellung von hochreinen Kieselgläsern von dem hochdispersen Ausgangspulver bis zur fertig gezogenen Lichtleitfaser entstand. Damit konnte auch eine solide Grundlage für weitere, über das Nahziel der Herstellung von Substratrohren hinausgehende Arbeiten geschaffen werden.

2 BEKANNTE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KIESELGLÄSERN

In diesem Kapitel werden neben dem konventionellen Schmelzprozeß auch noch die bekannten Alternativverfahren zur Herstellung von hochreinen Kieselgläsern kurz zusammengefaßt, um die Ausgangsposition für Neuentwicklungen klar darzustellen.

Eine kurze Betrachtung des konventionellen Schmelzprozesses ist schon aus dem Grunde notwendig, da die zur Zeit verwendeten Substratrohre zur Herstellung von Lichtleitfasern nach diesem Verfahren hergestellt werden. Mit dem neuen Prozeß sollten Rohre hergestellt werden können, die den zur Zeit erhältlichen, über einen Schmelzprozeß produzierten Kieselglasrohren in Reinheit und Geometrie überlegen sind sowie neben günstigeren Preisen auch bessere mechanische Eigenschaften (Faserfestigkeit!) aufweisen.

2.1 KONVENTIONELLE SCHMELZVERFAHREN

Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kieselglases, die die Sonderstellung dieses Glases unter allen anderen Gläsern begründen, haben technologische Probleme bei der Formgebung zur Folge. Die Viskositätskurve des Kieselglases liegt im Vergleich zu technischen Gläsern bei deutlich höheren Temperaturen, wie aus Abb.2-1 zu ersehen ist [5]. Die Meßwerte verschiedener Autoren an wasserfreien Kieselgläsern wurden gemittelt, da schon geringe Restverunreinigungen einen großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften haben. Unterhalb der Viskositätskurve ist in Abb.2.1 der Transformationsbereich des Kieselglases sowie der sich zu höheren Temperaturen anschließende Rekristallisationsbereich eingezeichnet. Dies bedeutet, daß zwischen 1200 und 1700°C Kieselglas schnell rekristallisiert, wenn entsprechende Kristallisationskeime vorhanden sind.

Da in diesem Temperaturbereich, wie später im Kapitel 8 noch sehr ausführlich dargelegt wird, die Sinterung der porösen

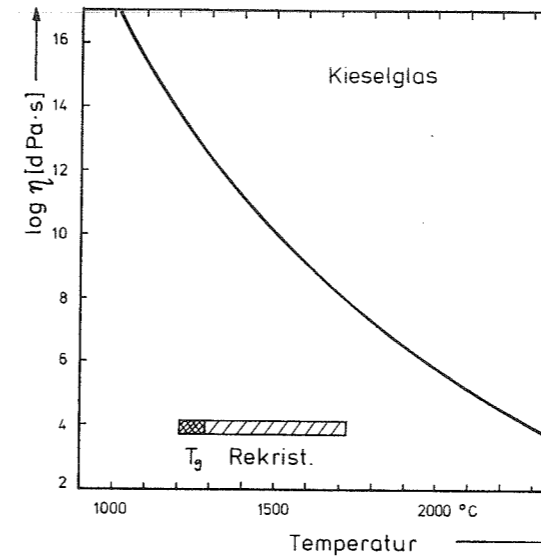


Abb.2-1
Gemittelte Viskositätskurve von Kieselglas [5].
 η : Viskosität des Glases
T: Temperatur des Glases

Grünkörper aus submikroskopischen Teilchen zu transparentem Kieselglas erfolgt, müssen alle Mineralisatoren (Keime für die Rekristallisation) sorgfältig beseitigt werden. Nur so läßt sich durch Sintern ein von Cristobalit freies Kieselglas erhalten.

Über den Schmelzprozeß hergestelltes Kieselglas, das sich in der Regel nicht hinreichend sauber darstellen läßt, muß daher oberhalb des Rekristallisationsbereiches bei Temperaturen größer 1700°C geformt werden. Außerdem sind hohe Temperaturen notwendig, um eine hinreichend niedrige Viskosität zu erhalten. Daher muß die Formgebung des Kieselglases in der Glashütte zwischen 1700 und 1900°C erfolgen.

Da vor der Formgebung zum Läutern des Glases sogar Temperaturen größer 2000°C notwendig sind und oxidische Feuerfeststeine von Kieselglas bei diesen Temperaturen sehr stark angegriffen würden, kommen als Tiegelmateriale nur Molybdän oder das besser geeignete, aber teure Wolfram in Frage. Für Spezialgläser wird auch Graphit eingesetzt, der aber durch die Bildung von SiC oberhalb von 1500°C auch schnell angegriffen wird. Diese Materialien erfordern eine inerte oder reduzierende Ofenatmosphäre, die ein OH-freies Kieselglas unmöglich macht. Ferner verringern mitgerissene Partikel des Tiegelmateriales die mechanische Festigkeit des Kieselglases.

Somit ergibt sich recht zwangsläufig ein recht hoher Preis für das Kieselglas, der je nach Qualität (z.B. Reinheit, Blasen- und Schlierenfreiheit) zwischen 30 DM/kg für eine Standardqualität (z.B. Philips SQ-Quarzglasrohre) und 400 bis 2000 DM/kg für Kieselglasrohre, die als Substratrohre für Lichtleitfasern eingesetzt werden, liegt.

Trotz des hohen Aufwandes bei dem Tiegelmateriale stößt der konventionelle Schmelzprozeß an Grenzen, wenn erhöhte Anforderungen an die Reinheit und Geometrie des Glases gestellt werden.

Die Ziehriefen, die beim konventionellen Schmelzprozeß mit einer Formgebung über einen Ziehborn auf Grund der steilen Viskositätskurve des Kieselglases (es ist ein "kurzes" Glas) nur schwer zu vermeiden sind, können in einem speziellen Formgebungsverfahren vermieden werden, das für die Produktion von Substratrohren und äußerer Mantelrohre zur Herstellung von Lichtleitfasern entwickelt wurde.

Bei diesem Verfahren wird zunächst mit einem Flamm-spritzverfahren sorgfältig selektiertes Bergkristallpulver zu einem Glasstab von etwa 100 mm Durchmesser und einer Länge bis zu 3 m erschmolzen. In diesen Glasstab wird ein Loch gebohrt. Die Firma Heraeus macht dies an dem erhitzten, schmelzflüssigen Glas mit einem Auftreiber aus Kohlenstoff, während die Firma Thermal Syndicate (TSL, Newcastle, England) vermutlich in das kalte Glas mit einem Kronbohrer ein entsprechendes Loch bohrt. Dabei können auch zwei bis drei Glasstäbe aneinandergesetzt werden, um eine größere Preform zu erhalten. Durch entsprechenden Druck werden die Glasstäbe so gestaucht, das die entstehende Preform eine Länge von 2 - 3 Metern hat. Das Verhältnis Außendurchmesser zu Innendurchmesser wird bereits entsprechend dem später herzustellenden Rohr gewählt. Anschließend wird die Außenoberfläche bei Raumtemperatur mechanisch nachbearbeitet, während die Innenoberfläche beim Auftreiben mit einem Kohlenstoffwerkzeug keiner Nachbearbeitung bedarf.

Aus dieser Preform wird ein Rohr des gewünschten Durchmessers bei hohen Temperaturen gezogen, wobei das Kollabieren durch Steuerung des Innendruckes vermieden wird. Die Geometrieschwankungen werden durch die Präzision dieser Steuerung bestimmt.

Daher sind auch bei diesem Verfahren Wandstärkenschwankungen und Exzentrizitäten der inneren und äußeren Rohroberfläche nicht vollständig zu vermeiden. Sie betragen zur Zeit etwa 1%.

Die Reinheit der konventionell erschmolzenen Kieselgläser hängt sowohl von den Verunreinigungen des Ausgangsgangsmaterials als auch von den prozeßbedingten Kontaminationen ab. Daher wird in zunehmendem Maße synthetisches Ausgangsmaterial eingesetzt, das einfacher in der gewünschten Reinheit herzustellen ist und vor allem die Abhängigkeit von den wenigen Lagerstätten in der Welt, wo hochwertiger Bergkristall gefunden wird, beseitigt. So wird auch bei den Substratrohren für Lichtleitfasern jetzt ein Kieselglas angeboten, bei dem synthetisches Ausgangsmaterial verwendet wird. Es enthält zudem deutlich weniger Verunreinigungen. An dem Formgebungsverfahren hat sich nichts geändert, so daß die gleichen Rohrgeometrien erreicht werden sollten.

In Tabelle 2-1 sind die Verunreinigungen von Substratrohren für Lichtleitfasern von Heraeus (Heralux WG) und General Electric (GE Nr.214) zusammengestellt, um einen Anhaltspunkt über den Stand der Technik zu geben (siehe auch Kapitel 7).

Beim konventionellen Herstellen von Kieselglas aus der Schmelze liegt die durch die reduzierende Ofenatmosphäre bedingte OH-Konzentration im Kieselglas durchweg über 100 ppm. Die gleiche Größenordnung wird bei dem durch Flamm-spritzen hergestellten Glas erhalten. Um so erstaunlicher ist der geringe OH-Wert beim GE-Glas, das durch einen Schmelzprozeß in einem Wolframtiegel produziert wird. Der Grund dafür, der in einer optimierten Prozeßführung zu suchen sein dürfte, ist nicht bekannt. Beim Plasmaspritzen und dem Sintern kann in

Tabelle 2-1

Restverunreinigungen [ppb] in industriell hergestellten Kieselglasrohren, gemessen mit Neutronenaktivierungsanalyse (außer OH-Konzentration)

Element	GE 214	Heralux WG
Na	800	12
K	580	1,8
Cr	17	0,36
Mn	<40	<5
Fe	175	81
Co	< 0,15	0.02
Ni	<50	<2
Cu	<50	0,33
Zn	63	<0,5
Zr	1300	17
Mo	<500	1,7
Hf	56	<0,005
Ta	0,62	<0,002
W	20	<0,05
P	40	1250
OH [ppm]	≈1	≈100

wasserstoff- und wasserfreier Atmosphäre gearbeitet und somit ein deutlich geringerer OH-Wert erreicht werden.

Die OH-Verunreinigungen sind unerwünscht, da sie eine erhebliche Absorption bei 2,7 μm verursachen. In Lichtleitfasern liegt eine Oberschwingung dieser OH-Bande bei 1,38 μm , also in der Mitte des zur Übertragung verwendeten spektralen Bereiches, und stört somit erheblich.

Zudem macht sich die hohe Diffusionsrate der OH-Gruppen bei höheren Temperaturen bemerkbar. Dies führt bei kleinen Halogenlampen und Gasentladungslampen wegen der hohen Betriebstemperaturen zu steigenden Wasserkonzentrationen in der Lampe während des Betriebes und verringert deren Lebensdauer wegen ungünstiger chemischer Reaktionen.

In der gleichen Weise können bei der Herstellung von Lichtleitfasern während des Kollabierens und Faserziehens OH-Grup-

pen aus dem Volumen des äußeren Substratsrohres in die inneren, lichtführenden Glasschichten eindiffundieren und zu den oben genannten, unerwünschten Absorptionsverlusten der Lichtleitfasern führen.

2.2 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LICHTLEITFASERN

Die Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern für Telekommunikation werden in diesem Kapitel kurz zusammengefaßt, da in den folgenden Kapiteln immer wieder auf einzelne Prozeßschritte dieser Verfahren Bezug genommen wird. Eine ausführlichere Darstellung ist in zahlreichen Übersichtsartikeln sowie Publikationen zu finden [6]-[11],[162].

Diese Verfahren erfüllen höchste Ansprüche an die Reinheit. Dies läßt sich an einem typischen Verlustspektrum einer qualitativ hochwertigen Lichtleitfaser in Abb.2-2 erkennen, das praktisch die theoretischen Grenzen erreicht. Dafür ist es notwendig, daß die restlichen Verunreinigungen bei wenigen

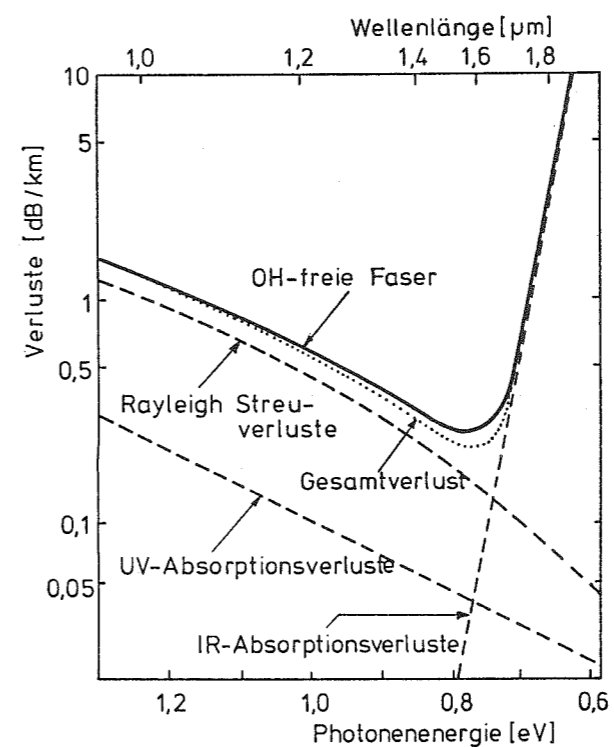


Abb.2-2
Verluste (durchgezogene Kurve) und Verlustmechanismen von Lichtleitfasern [12]

ppb liegen. Bei Elementen, deren Absorptionsbanden besonders nahe dem spektralen Bereich des Übertragungsbereiches der Lichtleitfasern liegen (z.B. einwertig eingebautes Kupfer), müssen die Verunreinigungen sogar noch deutlich unter einem ppb liegen.

Der Einfluß von einzelnen Elementen auf die optischen Verluste von Lichtleitfasern ist in Tabelle 2-2 zusammengetragen, wobei die Elemente der Nebengruppe des Periodensystems wegen ihrer durch Zwischenniveaus verursachten Absorption im sichtbaren Spektralbereich den größten Einfluß haben. Der Urbach-Ausläufer der Banden kann bis in den Übertragungsbereich der Lichtleitfasern zwischen 1,3 und 1,7 μm reichen.

Tabelle 2-2

Optische Absorptionsverluste durch Nebengruppenelemente, aus [13]

Element	Verlust [dB/km·ppm] bei	
	800 nm	1300 nm
V	1050	500
Cr	610	720
Mn	20	110
Fe	50	140
Co	20	440
Ni	30	160
Cu	10	

Weltweit haben sich zur Zeit vier Verfahren zur Herstellung von Kieselglaslichtleitfasern für Telekommunikation industriell durchgesetzt, die die oben genannten, geringen Verlustwerte erreichen. In Abb.2-3 sind diese Verfahren schematisch skizziert.

Alle Verfahren gehen von höchstreinen, gasförmigen Ausgangsmaterialien aus, die sich sehr präzise dosieren lassen. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Prozeßabläufe werden in den folgenden Abschnitten getrennt diskutiert.

An den Abscheideprozeß schließt sich bei den Innenbeschichtungsverfahren (PCVD und MCVD) der Kollabierschritt an, bei dem das beschichtete Rohr in eine stabförmige Vorform über

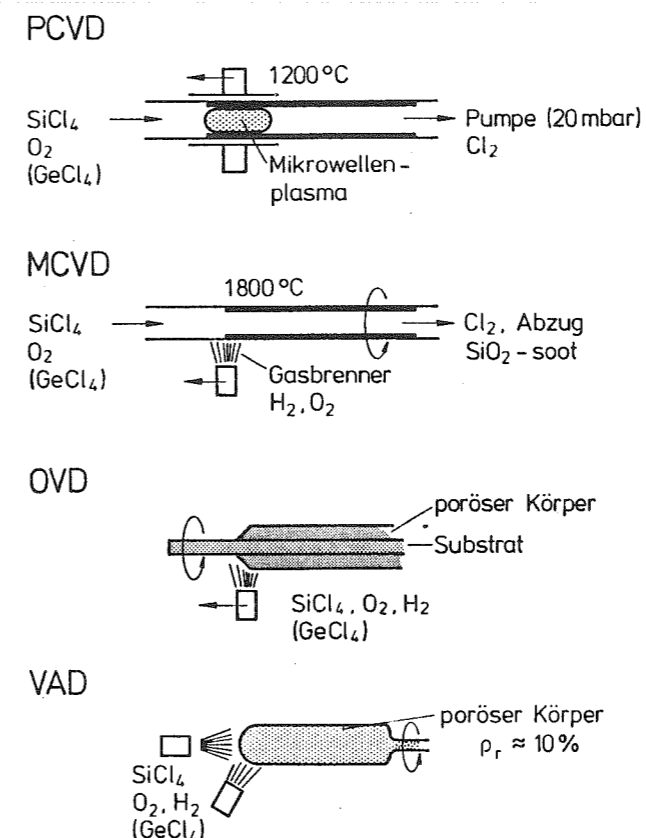
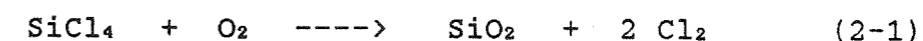


Abb.2-3
Schematische Darstellung von verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern.
 ρ_r : relative Dichte

führt und anschließend die Lichtleitfaser gezogen wird.

2.2.1 PCVD-VERFAHREN

Beim PCVD-Verfahren (plasma-activated chemical vapour deposition) [14]-[24] wird ein Kieselglassubstratrohr auf der Innenseite beschichtet, indem mit einem verschiebbaren Mikrowellenresonator (2,45 GHz) ein Plasma erzeugt wird, das die Reaktion



aktiviert. Durch einen verminderten Druck von etwa 13 bis 20 mbar erfolgt eine molekulare Diffusion der gebildeten SiO_2 -

Moleküle aus dem Volumen zur Innenwand des Substratrohres, wo eine kompakte Glasschicht entsteht. Das Substratrohr muß auf etwa 1200°C erhitzt werden, um den Einbau von Chlor in der abgeschiedenen Kieselglasschicht zu vermindern.

Die für Lichtleitfasern notwendigen Unterschiede des Brechungsindex im Kern- und Mantelglas erreicht man durch Dotierungen, indem beispielsweise GeCl_4 (für einen höheren Brechungsindex) oder C_2F_6 (für einen geringeren Brechungsindex) dem Eingangsgasstrom im gewünschten Maße beigemischt wird. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, sehr hohe (etwa 3,5 Gew.%) Fluordotierungen zu erreichen [25].

Wegen der unterschiedlichen Reaktionskinetik von SiCl_4 und den Dotiergasen mit Sauerstoff erfolgt die Abscheidung an verschiedenen Orten am Anfang der Plasmazone mit unterschiedlichen Ausbeuten. Während die Reaktion zu SiO_2 fast vollständig ist, wird von den Dotiergasen nur ein geringerer Anteil abgeschieden. Dies kann an den Randzonen zu unterschiedlichen Schichtstrukturen führen, was durch Anpassungen der Bewegung des Plasmareaktors kompensiert werden kann.

Konkurrenzlos ist die Möglichkeit, schnell sehr dünne Schichten abzuscheiden und damit nahezu jedes gewünschte Dotierungsprofil sehr exakt zu erreichen, was insbesondere für die Herstellung von Fasern mit flacher Dispersionskurve von Bedeutung ist [166]. Die Abscheidengeschwindigkeit konnte inzwischen auf 3 g/min gesteigert werden [167]. Weitere Möglichkeiten werden in [26] diskutiert. Varianten des PCVD-Prozesses, die in gleicher Weise von einer plasmaaktivierten Reaktion ausgehen, sind in [163] zusammengefaßt.

2.2.2 MCVD-VERFAHREN

Das MCVD-Verfahren (modified chemical vapour deposition) [27]-[34] ähnelt im Aufbau dem PCVD-Verfahren, nur das die

Reaktion thermisch aktiviert wird. Da diese Aktivierung wegen der Gefahr der Kontaminierung nur von der Außenseite des Substratrohres erfolgen kann, muß dieses stark erwärmt werden. Da die Reaktion bei Normaldruck läuft, entstehen durch homogene Keimbildung feine, submikroskopische Kieselglasteilchen (soot), die nur durch thermophoretische Kräfte, die einen hohen Temperaturgradienten auf der Innenseite des Substratrohres erfordern, abgeschieden werden können. Die Ausbeute beträgt daher nur 50 % des eingesetzten Ausgangsmaterials.

Um eine kompakte Kieselglasschicht zu erhalten, müssen die soot-Teilchen mit der gleichen Zonenbewegung gesintert werden [35]. Dies erfordert sehr hohe Temperaturen bis zu 1800°C, die beispielsweise mit einem nachgeschalteten Plasmabrenner erreicht werden können [36],[37].

Durch die thermische Trägheit des Substratrohres mit den schon abgeschieden Glasschichten sind nur langsame Zonenverschiebungen möglich, wodurch nur wenige dicke Schichten abgeschieden werden können. Daher sind die gewünschten Brechungsindexprofile nur in grober Näherung zu erreichen.

Die Abscheidengeschwindigkeiten betragen etwa 1 bis 3 g/min. Als Dotierungen können geringe Mengen an Fluor, ansonsten die üblichen Mengen an GeO_2 eingebaut werden. Auch werden dem Ausgangsmaterial POCl_3 und BCl_3 hinzugefügt, um eine Phosphor bzw. Bordotierung zu erreichen, die als Flußmittel die Sinteremperatur herabsetzen. Auf Bor wird aber in letzter Zeit verzichtet, weil es den infraroten Übertragungsbereich der Lichtleitfasern auf der langwelligen Seite bereits spürbar beschneidet. An dessen Stelle sind Fluordotierungen getreten. Ferner wurden als Dotierungen Elemente der seltenen Erden und Al_2O_3 eingesetzt [38],[39].

Das MCVD-Verfahren ist dem PCVD-Verfahren in fast allen Belangen unterlegen, lediglich das große, auf einen umfangreichen Produktionserfahrung basierende know-how hat bisher seine industrielle Bedeutung ermöglicht. Dies kommt auch in

dem Vergleich der bisher in die Forschung dieser Herstellungsverfahren investierten Mannjahre zum Ausdruck, die in Tabelle 2-3 zusammengefaßt sind.

Tabelle 2-3

Forschungsmannjahre der verschiedenen Herstellungsverfahren für Lichtleitfasern (bis 1985)

Prozeß	Jahre
PCVD	165
VAD	1500
MCVD	2000

2.2.3 OVD-VERFAHREN

Das OVD-Verfahren (outside vapour deposition) [40] gehört zu der Gruppe der Außenbeschichtungsverfahren, bei denen zunächst ein poröser Grünkörper aus submikroskopischen Kieselglasteilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 100 nm hergestellt wird. Dies geschieht durch Verbrennen von SiCl_4 in einer Knallgasflamme, wobei die gebildeten soot-Teilchen zunächst auf einem Dorn abgeschieden werden. Durch Verschieben des Brenners, Drehen des Substratstabes und Wahl der Zusammensetzung der Ausgangsgase kann ein Grünkörper mit den gewünschten Dotierungsstrukturen aufgebaut werden. Neben der Standarddotierung GeO_2 wird auch von MgO Dotierungen berichtet [165].

Die zwangsläufig durch die Verbrennung in der Knallgasflamme gebildeten Hydroxylgruppen im Volumen und auf der Oberfläche der kleinen Kieselglasteilchen können durch einen sehr effektiven Reinigungsprozeß beseitigt werden. Da bei diesen submikroskopischen Kieselglasteilchen die Diffusionswege klein sind, können Verunreinigungen im Volumen dieser Teilchen in kurzer Zeit an die Oberfläche diffundieren. Dort können sie mit der chlorhaltigen Atmosphäre, die beim Reinigen angewendet wird, zu flüchtigen Verbindungen reagieren. Die gasförmigen Reaktionsprodukte strömen dann über das Kapillarsystem des

offenporigen Grünkörpers an dessen Oberfläche. Die Temperatur des Reinigungsprozesses wird so hoch wie möglich gewählt, ohne jedoch schon den Sinterbereich zu erreichen.

Neben den OH-Gruppen lassen sich alle Verunreinigungen entfernen, die flüchtige Chloride bilden. Dies trifft beispielsweise auch für die Nebengruppenelemente Eisen, Chrom, Nickel und Kupfer zu, die zu unerwünschten Absorptionen im optischen Übertragungsbereich der Lichtleitfasern führen.

Nach dem Reinigungsprozeß wird der Grünkörper zu kompaktem Kieselglas gesintert, das wie die PCVD- und MCVD-vorformen kollabiert und abschließend zu Lichtleitfasern ausgezogen wird.

Die Abscheiderate beim OVD-Verfahren beträgt 1 bis 5 g/min. Sie wird dadurch begrenzt, daß bei größerem Materialauftrag die Ausbeute der abgeschiedenen Teilchen wegen höherer Strömungsgeschwindigkeiten sinkt.

Die Dichte der abgeschiedenen Grünkörper beträgt etwa 10 % der Dichte des kompakten Kieselglases.

Das OVD Verfahren wurde von der Firma Corning entwickelt, der als erster der Nachweis gelang, daß Lichtleitfasern mit einem Innenbeschichtungsverfahren hergestellt werden können [41], [42]. Zwar sind die in der ersten Publikation erreichten Absorptionen von 20 dB/km inzwischen um fast zwei Größenordnungen verbessert worden, aber dies war der historische Beginn einer weltweiten Entwicklung von Glasfasern zur optischen Nachrichtenübertragung.

2.2.4 VAD-VERFAHREN

Das VAD-Verfahren (vapor axial deposition) [43]-[61] ähnelt dem zuvor beschriebenen OVD-Verfahren, nur daß zusätzlich zur radialen Abscheidung eine axiale Abscheidung von submikros-

kopischen Kieselglasteilchen an der Stirnfläche des Grünkörpers durch einen weiteren Brenner erfolgt, der in der Drehachse oder einem Winkel kleiner als 90 Grad angebracht ist. Der Grünkörper wird entsprechend der Aufwachsrate von dem Brenner weggezogen. Durch die komplette, stabförmige Abscheidung wird kein Substratstab mehr wie beim OVD Verfahren benötigt (der extra herausgezogen werden muß) und der Kollabierschritt ist überflüssig.

Dieser Vorteil wird mit dem gravierenden Nachteil erkauft, daß Dotierungsprofile nur im sehr begrenzten Rahmen erhalten werden können. Die Eigenschaften des abgeschiedenen Grünkörpers entsprechen denjenigen des OVD-Verfahrens. Die sehr effiziente Reinigungsmöglichkeit besteht beim VAD Verfahren ebenfalls und es wurden schon Anfang der achtziger Jahre sehr niedrige OH-Konzentrationen von nur einigen ppb erreicht.

Die Abscheidegeschwindigkeiten betragen etwa 1 g/min für den Kernbereich und 5 bis 7 g/min für den Mantelbereich bei einer Ausbeute bis zu 60 %. Für diese hohen Abscheideraten muß schon ein Doppelflammbrenner eingesetzt werden [59], wobei Formkörper bis zu einem Durchmesser von 150 mm abgeschieden werden. So konnten sehr große Vorformen hergestellt werden, aus denen bis zu 660 km Faser pro Vorform gezogen werden konnten.

Wegen der geringen Grünkörperdichte von etwa 10 % und den damit verbundenen geringen mechanischen Festigkeiten scheinen in der Produktion jedoch nur kürzere Grünkörper rißfrei gesintert werden zu können. Aus dem gleichen Grund wird die Abscheidung in einen Batch-Verfahren durchgeführt, obwohl in der Literatur die kontinuierliche Abscheidung und sofortiges Sintern und Faserziehen in einer Apparatur beschrieben wird [46].

Neben den gebräuchlichen GeO_2 -Dotierungen für den Kernbereich der Lichtleitfaser werden für den Mantelbereich Zusätze von Fluor verwendet, wobei das Fluor teilweise schon während der Teilchenherstellung im Knallgasbrenner zugeführt wird [62],

[63]. Da sich dabei auch SiF_4 bildet, verringert sich die Ausbeute der Abscheidung. Effektiver ist daher eine Fluordotierung erst während der Sinterung, was wohl in der industriellen Praxis auch gemacht wird. Bislang konnte nur ein Brechungsindexunterschied von 0,3 % mit der Fluordotierung erreicht werden (siehe dazu auch Kapitel 9.3).

Ferner wurden Al_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 und SnO_2 Dotierungen ausprobiert, ohne jedoch zur GeO_2 - und Fluordotierung vergleichbare optische Dämpfungen zu erhalten [64]-[69]. Der Einsatz eines billigen, nicht sehr sauberen SiCl_4 als Ausgangsmaterial ergab nur ein Dämpfungsminimum von 1 dB/km [70].

Mit dem VAD Verfahren wurde auch eine Lichtleitfaser auf GeO_2 -Basis mit Antimondotierung erfolgreich hergestellt [71]. Der Übertragungsbereich konnte so auf 3 μm ausgedehnt werden. Dabei wurde aber nur eine minimale Dämpfung von 13 dB/km bei 2,05 μm erreicht (theoretische Grenze 0,1 dB/km).

Eine Variante des VAD-Verfahrens mit einem Plasmabrenner wird in [72] vorgestellt, wobei direkt kompaktes Kieselglas mit einer Rate bis zu 6 g/min abgeschieden wurde. Die optische Dämpfung der aus diesen Vorformen gezogenen Fasern war deutlich höher als beim VAD-Verfahren, da insbesondere Wasser bis zu 15 ppm eingebaut wurde.

2.2.5 WEITERE VERFAHREN

Neben dem PCVD, MCVD, OVD und VAD-Verfahren sind noch weitere Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern für Telekommunikation entwickelt worden. Dies sind z.B. das Ionenaustauschverfahren [73], das Doppeltiegelverfahren [74],[75] und über die Dotierung eines porösen Glaskörpers [76], der über einem dem Vycorglas ähnlichen Herstellungsprozeß dargestellt wurde. Diese Verfahren haben jedoch nie die exzellenten optischen Verlustwerte der oben beschriebenen Verfahren erreicht und haben heute nur noch eine Bedeutung zur Herstel-

lung von Fasern für sehr kurze Übertragungsstrecken (z.B. Kopplung von Meßinstrumenten) oder Fasern mit hoher numerischer Apertur (z.B. für Beleuchtungszwecke).

Auf die umfangreichen Arbeiten zur Faserherstellung über den Sol-Gel Prozeß, der in seinem Ursprung bereits in die fünfziger Jahre zurückreicht, wird im Kapitel 2.3 eingegangen.

2.2.6 FLUORIDGLASFASERN

Da bei den Kieselglasfasern der optische Übertragungsbereich durch die Oberschwingungen der Si-O Banden auf etwa $1,7 \mu\text{m}$ begrenzt wird, die intrinsische Dämpfung wegen der abnehmenden Rayleigh-Streuverluste zu größeren Wellenlängen hingegen geringer wird, liegt es auf der Hand zu versuchen, Fasern geringerer Dämpfung durch Verwendung von Materialien herzustellen, die ein besseres Transmissionsverhalten im infraroten Spektralbereich als Kieselglas aufweisen und somit eine optische Übertragung auch langwelliger Strahlung (Wellenlänge $\lambda > 1,7 \mu\text{m}$) erlauben.

So ist es theoretisch möglich, eine Dämpfung von 10^{-4} dB/km bei einer Übertragungswellenlänge von etwa $4 \mu\text{m}$ zu erreichen [77]. Problematisch ist bei den infrarotdurchlässigen Materialien die geringe chemische Beständigkeit, insbesondere die Empfindlichkeit gegenüber Wasser.

Obwohl Fluoridverbindungen relativ beständig gegen Wasser sind [78], ist deren Resistenz deutlich niedriger als Kieselglas. So wundert es kaum, daß die Faserfestigkeit, insbesondere nach längeren Zeiten, ebenfalls niedriger ist. Auch problematisch ist das Rekristallisationsverhalten dieser Fasern. Trotz Reinigungsmöglichkeiten [79], [80] erscheint die Herstellung von hochreinen Materialien recht schwierig, da die Fluorverbindungen teilweise in Fluoratmosphären erschmolzen werden müssen, was zu großen Korrosionsproblemen und folglich auch zu Kontaminationen führen dürfte.

Zur Formgebung werden u.a. auch Schleudergußverfahren [81] eingesetzt. Bisher konnten Dämpfungen bis herab zu $0,7$ dB/km erreicht werden [82].

Wegen dieser Schwierigkeiten kommt diesen Fluoridglasfasern zur Zeit nur eine wissenschaftliche Bedeutung zu. Es bleibt abzuwarten, ob dieser Fasertyp jemals für lange Fernverbindungen wie z.B. Transatlantikkabel eingesetzt werden kann, die dann, sofern die theoretischen Grenzen auch in der Praxis erreicht werden können, ohne Zwischenverstärker funktionieren könnten. Erschwerend wirkt sich außerdem aus, daß auch die entsprechenden Laser und Detektoren wegen des begrenzten Marktes nicht ganz billig sein dürften und zum Teil noch gar nicht vorhanden sind.

Interessanter scheinen Anwendungen zur Leistungsübertragung von CO_2 Lasern mit Lichtleitfasern. Da hier nur kurze Übertragungsstrecken von wenigen Metern notwendig sind, treffen die gleichen Überlegungen wie bei den oben beschriebenen Lichtleitfasern für Beleuchtungszwecke zu. Derartige Fasern können über konventionelle Herstellungsverfahren produziert werden.

2.3 SOL-GEL VERFAHREN

Mit dem Sol-Gel Verfahren können Gläser hergestellt werden, ohne daß ein Schmelz- oder Läuterprozeß wie bei den klassischen Verfahren zur Herstellung von Glas notwendig ist. Der Aufbau des Glasnetzwerkes erfolgt durch Abscheidung von gelöstem SiO_2 . Da SiO_2 unter Normalbedingungen kaum löslich ist, werden Si-Alkolate eingesetzt, die anschließend hydrolysiert und dann zu einem SiO_2 Gel kondensiert werden. Nach der Entwässerung kann das Gel zu einem kompaktem Glas weit unterhalb der Schmelztemperatur gesintert werden.

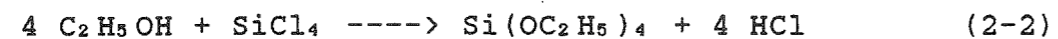
Wegen dieser interessanten Möglichkeiten liegen sehr umfangreiche Arbeiten über das Sol-Gel Verfahren vor, die in zahl-

reichen Übersichtsartikeln [83]-[93] zusammengefaßt sind. Außer der Herstellung von Gläsern werden auch keramische Materialien erfolgreich über den Sol-Gel Prozeß hergestellt [94], [95].

Im folgenden werden die wesentlichen Prozeßschritte zur Herstellung von Kieselglas über den Sol-Gel Prozeß kurz zusammengefaßt, da das Sol-Gel Verfahren eine Alternative zu den kolloidalen Gelen ist, auf die anschließend eingegangen wird und die den Schwerpunkt der gesamten, in diesem Bericht wiedergegebenen Arbeit bildet. Bei den Betrachtungen steht die Herstellung von kompakten Kieselgläsern im Vordergrund.

2.3.1 AUSGANGSMATERIALIEN

Als Ausgangsmaterial wird durchweg Tetraethylorthosilicat (TEOS) eingesetzt, daß durch die Reaktion von Ethanol und Siliciumtetrachlorid entsteht:



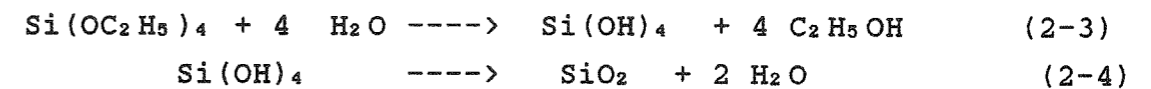
Diese Reaktion kann auf verschiedene Weise optimiert werden. Danach richten sich Ausbeute (stets kleiner als 100%) und Reinheit [96], was sich im Preis widerspiegelt. Die für 1 kg Kieselglas notwendige Menge kostet zwischen 40 DM für eine Standardqualität bis über 100 DM für höchstreines Material, das speziell für den Einsatz von Lichtleitfasern auf den Markt gebracht wurde. Durch Verwendung von Oligomeren scheint noch ein etwas niedrigerer Preis zu erzielen zu sein. Mit einem 99,999% TEOS wurden folgende Gehalte an Nebengruppenelementen gemessen [97]:

Fe	2,5 ppb
Cr	0,14 "
Co	<0,5 "
Mn	1,0 "
Ni	<0,5 "

so daß dieses Material direkt ohne weitere Reinigungsprozeduren für die Herstellung von Lichtleitfasern eingesetzt werden konnte.

2.3.2 DARSTELLUNGSVERFAHREN

Die Herstellung von Kieselglas über das Sol-Gel Verfahren wird durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben:



Zuerst wird das Ausgangsmaterial, das in Ethanol gelöst ist, durch Zugabe von Wasser hydrolysiert. Das gebildete Siliciumhydroxid polymerisiert zu einem Gel mit einem glasartigen Netzwerk unter Abspaltung von Wasser. Das überschüssige Wasser wird zum größten Teil während der Trocknung des Gels freigesetzt, vollständig aber erst bei höheren Temperaturen beseitigt. Als Ausgangsmaterial können neben TEOS, das die größte technische Bedeutung hat, auch andere metallorganische Verbindungen verwendet werden, z.B. zur gezielten Dotierung des Kieselglases. Da verschiedene Ausgangsmaterialien sehr gut bis in den molekularen Bereich gemischt werden können, zeichnen sich die so hergestellten Gläser durch eine sehr gute Homogenität aus [98].

Außerdem können Gläser in neuen Zusammensetzungen hergestellt werden, die bei Schmelzverfahren entmischen oder rekristallisieren würden [99]-[102]. Durch die niedrigen Sintertemperaturen ist es auch möglich, Gläser mit Materialien zu kombinieren, die nicht gegen hohe Temperaturen beständig sind wie beispielsweise organische Farbstoffe [103] oder die Modifizierung des Glasnetzwerkes mit organische Gruppen [104], [105].

Die oben aufgeführten Reaktionsgleichungen beschreiben die komplexen Verhältnisse des Sol-Gel-Verfahrens nur sehr pau-

schal. So hängen die Eigenschaften des Gels entscheidend von den genauen Versuchsbedingungen (z.B. Konzentration der Ausgangsstoffe, Temperatur, pH-Wert) ab [106],[107], wobei sich die Reaktionskinetik beispielsweise spektroskopisch, über Viskositätsmessungen, durch Kernspinresonanz (NMR) oder Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verfolgen läßt [108]-[113]. Die Kieselglasgele weisen nach der Trocknung eine Oberfläche zwischen einigen hundert bis über 1000 m²/g auf und haben eine Gründichte von typisch 10% der Dichte kompakten Kieselglases. Mit Polysilikaten werden relative Dichten von 16 % erreicht. Diese geringe Gründichte schlägt sich in großen linearen Schrumpfungen während der Sinterung nieder. Dies verdeutlicht der Vergleich eines unbehandelten und gesinterten Formkörpers in Abb.2-4.

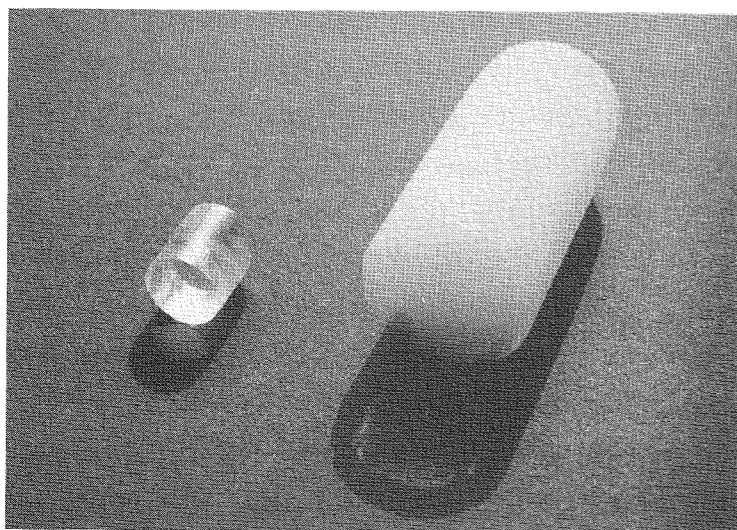


Abb.2-4
Sol-Gel-Probe
vor (rechts) und
nach der Sinterung (links).

Durch Konzentration des Ausgangsmaterials mittels Vakuumdestillation ließ sich die Gründichte eines monolithischen Gelkörpers aber auch bis auf 1,2 g/cm³ steigern [115]. Bei diesem Wert wurden die Glühverluste, die unterhalb des Sinterbereiches auftreten, mitberücksichtigt.

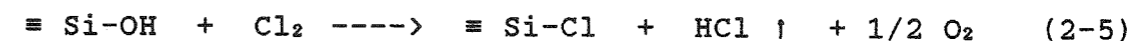
Bei den Standardgelen niedriger Dichte ist die Trocknung problematisch, da durch die feinen Poren im Gelkörper sehr große Kapillarkräfte wirksam werden. Daher lassen sich größere Gelkörper nur sehr langsam über einen Zeitraum von mehreren Wochen rißfrei trocknen, wenn nicht eine Trocknung

unter überkritischen Bedingungen angewendet wird [114],[116],[117].

2.3.3 REINIGUNG UND SINTERUNG DER GELE

Trotz hoher Reinheit des Ausgangsmaterials ist es zur Herstellung hochreiner Kieselgläser notwendig, die offenporigen Gele vor der Sinterung zu reinigen. Dabei steht das Problem der vollständigen Beseitigung aller OH-Gruppen im Vordergrund, die quantitativ nicht alleine durch Erhitzen beseitigt werden können.

Daher ist man gezwungen, die OH-Gruppen durch Behandlung der Gele bei etwa 800°C, also unterhalb der Sintertemperatur, in chlorhaltiger Atmosphäre durch chemische Reaktion zu beseitigen. Durch den Austausch der Silanolgruppen auf der Glasoberfläche durch Chlor



wird beim Sintern auf Grund der großen Oberflächen der Gele sehr viel Chlor in das Kieselglasnetzwerk eingebaut, so daß Probleme mit der Bildung von Gasblasen (Reboileffekt) auftreten, wenn das Kieselglas auf Temperaturen oberhalb der Sintertemperatur erhitzt wird. Daher muß das Chlor nach der Reinigung vor dem Sintern wieder entfernt werden, was beispielsweise durch eine Behandlung des Gelkörpers in einer wasserfreien Sauerstoffatmosphäre [118] oder besser in einer fluorhaltigen Atmosphäre [119] geschehen kann. Die Si-F Bindung ist sehr stabil, so daß keine Blasenbildung beobachtet wird.

Die Verdichtung des Gels mit steigenden Temperaturen erfolgt über eine Zusammenlagerung von Primärteilchen, die zunächst einen Durchmesser von wenigen nm aufweisen. Dies läßt sich im Transmissionselektronenmikroskop beobachten [120],[121]. Der Sinterprozeß wurde außerdem mittels Infrarot- und Ramanspek-

troskopie, Thermowaage, differenzieller Thermoanalyse, Dichte- und BET-Messungen untersucht [122]-[129]. Die Endphase der Sinterung läßt sich mit Hilfe des viskosen Flusses und den gleichen Modellen beschreiben, die für kolloidale Glasteilchen entwickelt worden sind. Dies wird noch sehr ausführlich in dem Kapitel 8 abgehandelt werden. Nach der Sinterung unterscheidet sich das über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Kieselglas in den optischen Eigenschaften nicht vom konventionell erschmolzenen Kieselglas.

Obwohl die Sinterung der Gele unterhalb der Transformations-temperatur des Kieselglases gut möglich ist, kann durch Verunreinigungen oder Dotierungen Rekristallisation auftreten. Dieses Problem wurde auch beim Heißpressen beobachtet [130]-[133].

2.3.4 ANWENDUNGEN

Die praktischen Anwendungen der Glasherstellung über den Sol-Gel-Prozeß orientieren sich an dem Preis, den die so hergestellten Gläser im Vergleich zu konventionell erschmolzenen Gläsern kosten.

Die im Vergleich zum Schmelzprozeß niedrigen Temperaturen zum Sintern der Gele führen zu einer Kostenersparnis, der auf der anderen Seite ein recht hoher Preis für das Ausgangsmaterial entgegensteht. Daher ist eine kommerzielle Herstellung von Gläsern über den Sol-Gel-Prozeß zunächst nur für Spezialgläser zu erwarten, bei denen die hohe Reinheit, gute Homogenität oder Zusammensetzung anders nicht zu erreichen ist.

Dies könnte auf dem Gebiet der optischen Lichtleitfasern der Fall sein, wenn die exzellenten Werte der im Abschnitt 2.2 beschriebenen Spezialverfahren erreicht würden. Bis jetzt gab es meist Schwierigkeiten, Dämpfungen von weniger als einigen dB/km zu erreichen. In einem modifizierten Prozeß, bei dem ein homogen mit Fluor dotierter Sol-Gel Körper in Rohrform so

erhitzt wird, daß aus der inneren Randschicht Fluor vor dem Sintern und Kollabieren herausdiffundieren kann und somit der gewünschte Brechungsindex in der Vorform entsteht, konnte eine Rekordmarke von 0,43 dB/km bei 1300 nm erreicht werden [164]. Dieser Wert kommt den intrinsischen Grenzen schon recht nahe. Für die konventionelle Herstellung ist eine Dotierung mit GeO_2 und B_2O_3 gut möglich [139]-[141].

Mit einer Prozeßvariante, bei der kolloidale Kieselglasteilchen als Füller hinzugefügt wurden, konnten sehr große Platten (bis $520 \times 360 \text{ mm}^2$) und lange Rohre (bis 500 mm lang, gesintert) mit konventioneller Trocknung hergestellt werden [168],[169]. Mit einem GeO_2 dotierten Kernglas und einem undotierten SiO_2 Rohr, beide nach diesem modifizierten Verfahren hergestellt, wurde eine Lichtleitfaser gezogen, die eine Dämpfung von 16,7 dB/km bei 850 nm aufwies.

Nach dem Sol-Gel-Verfahren können auch direkt Fasern für mechanische Verstärkungen hergestellt werden. Wegen der kleinen Querschnitte verringern sich die Probleme mit Schrumpfrissen beim Trocknen und Sintern. Stickstoffhaltige Kieselglasfasern zeigen eine erhöhte Resistenz unter alkalischen Bedingungen [142].

Kommerziell angewandt wird das Sol-Gel-Verfahren schon zur Beschichtung von Sonnenschutzgläsern und für reflexionsmindernde Schichten [143],[144]. Die hohen Ansprüche, die an derartige Beschichtungen gestellt werden, demonstrieren die Leistungsfähigkeit des Sol-Gel Verfahrens.

2.4 KOLLOIDALE GELE

Unter der etwas widersprüchlichen Bezeichnung "Kolloidale Gele" wird ein Verfahren verstanden, bei der nicht einzelne Moleküle zu einem Gel vernetzen (wie beim Sol-Gel Verfahren), sondern sehr feinteilige, aber kompakte Glasteilchen (Durchmesser deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$) zu einem offenporigen

Grünkörper geformt werden. Der so entstandene Formkörper aus submikroskopischen Teilchen kann in der gleichen vorteilhaften Weise in chlorhaltiger Atmosphäre gereinigt und zu einem transparenten Kieselglas gesintert werden, wie es beim OVD- und VAD-Verfahren möglich ist. In diesem Abschnitt wird ein Überblick der beiden wesentlichen Arbeitsrichtungen auf dem Gebiet der kolloidalen Gele zur Herstellung von reinen Kieselgläsern gegeben, das bisher im Gegensatz zur Keramik [113], [145]-[151] nur von zwei Arbeitsgruppen behandelt worden ist.

Rabinovich et.al. [152]-[155] gingen von pyrogener Kieselsäure mit einer Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ aus. Dem entspricht ein mittlerer Teilchendurchmesser von etwa 12 nm . Dieses Pulver konnte in Wasser nur mit Salzsäure oder Zitronensäure, also im sauren Bereich ($\text{pH} \approx 2,7$), bis zu einem Füllgrad von $50 \text{ Gew.}\%$ dispergiert werden. Da diese hochgefüllten Suspensionen sich binnen Sekunden nach Beendigung der Dispergierung thixotrop verfestigten, wurden durchweg nur Suspensionen bis $40 \text{ Gew.}\%$ SiO_2 -Pulver eingesetzt, die nach 1-2 Stunden fest waren. Durch Eingießen dieser Suspensionen in entsprechende Formen konnten Rohre und Stäbe bis zu 20 cm Länge hergestellt werden.

Da sich die direkte Trocknung der Formkörper nach dem Vernetzen der Suspension und dem Entformen als problematisch erwies, wurde durch Redispergieren der eingetrockneten und bis auf 800°C erhitzten Grünkörper eine bimodale Porenstruktur (Porendurchmesser etwa 14 nm und $8 \mu\text{m}$) durch Bildung von Aggregaten der Primärteilchen erzielt, die nach einem erneuten Vernetzungs- bzw. Formgebungsprozeß eine problemlose Trocknung bei einer Trockenschrumpfung von 4% ermöglichte und einen Formkörper mit einer Gründichte von 27% (bezogen auf die Dichte kompakten Kieselglases) ergab.

Bei der Sinterung der getrockneten Grünkörper zu kompaktem Kieselglas gab es auf Grund vereinzelter, großer Poren zwischen besonders großen Aggregaten Schwierigkeiten, da diese erst bei Temperaturen oberhalb von 1500°C vollständig

kollabierten und das Kieselglas damit erst richtig transparent wurde. Bei niedrigeren Sintertemperaturen war eine deutliche Zunahme der Lichtstreuung zu beobachten.

Der zweite Weg zu kolloidalen Gelen aus Kieselglas wurde von Scherer [156]-[159] beschritten. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen wässrigen Suspensionen geht er von nichtpolaren, organischen Dispergiermittel aus, in dem die feinen Kieselglasteilchen (Pulveroberfläche $50 - 110 \text{ m}^2/\text{g}$) sterisch stabilisiert werden. Als vorteilhaft erwiesen sich dabei Alkohole, deren OH-Gruppen mit den freien Silanolgruppen auf den Oberflächen der Kieselglasteilchen über Wasserstoffbrückenbindungen wirken und somit eine räumliche Barriere gegen das Ausflocken von Teilchen bilden. Elektrostatische Kräfte spielen in diesen Suspensionen keine Rolle. Daher haben ionogene Zusätze auch keinen spürbaren Einfluß.

Derartig stabilisierte Suspensionen sind mit $20 \text{ Vol.}\%$ SiO_2 -Anteil noch sehr dünnflüssig. Die Gelierung erfolgt durch Zugabe geringer Mengen von Aminen oder Ammoniak. Als starke Basen können die Amine der Silanolgruppe das Proton entreißen, so daß negativ geladene Kieselglasteilchen entstehen. Die gleichzeitig gebildeten quarternären Ammoniumionen (NR_3H^+) gehen in Lösung und wirken als Bindeglied zwischen den negativ geladenen Teilchen. Somit wird aus der Suspension ein kolloidales Gel erhalten.

Dank der geringen Oberflächenspannung der verwendeten, organischen Dispergiermittel lassen sich die Formkörper direkt in einigen Tagen (Probendurchmesser 30 mm) gut rißfrei bei einer Trockenschrumpfung von etwa 7% trocknen. Es wird eine bimodale Porenstruktur mit Porendurchmessern von $60-100 \text{ nm}$ und $200-300 \text{ nm}$ beobachtet. Die Grünkörperdichte beträgt nach dem Trocknen etwa 25% .

Vor der Sinterung müssen noch die restlichen organische Verunreinigungen beseitigt werden. Dabei wird ein Gewichtsverlust von $2,6 \%$ nach kurzem Aufheizen auf 1000°C beobachtet. Die Grünkörper lassen sich nach der Reinigung bei 1450°C

zu transparentem Glas sintern.

Ein Vergleich zwischen dem Sol-Gel Prozeß und der Prozeßlinie über die kolloidalen Gele [160],[161] muß vordergründig bleiben, da letztlich der Preis und die Eigenschaften des hergestellten Kieselglases über den Erfolg am Markt entscheiden. In diesem Bericht wird in den folgenden Kapiteln ausschließlich über verschiedene Varianten der Herstellung von kolloidalen Gelen und deren Weiterverarbeitung zu transparentem Kieselglas berichtet.

3 VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG SUBMIKROSKOPISCHER GLASTEILCHEN

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Verfahren beschrieben, mit denen feinstteilige Kieselglasteilchen mit einem Durchmesser, der wesentlich kleiner als 1 μm ist, hergestellt werden können. Dabei müssen die Teilchen schon bei der Herstellung in der endgültigen Größe anfallen, da eine anschließende Zerkleinerung, beispielsweise durch Mahlen, nicht möglich ist. Dies ist nicht zu verwechseln mit der Bildung von losen Agglomeraten, die sich wegen der Wechselwirkung zwischen den Teilchen bei der Lagerung formen. Diese Agglomerate müssen bei der Disperierung vor der Formgebung so gut wie möglich aufgelöst werden, um einen homogenen Grünkörper zu erhalten. Auf dieses Problem wird in den anschließenden Kapiteln ausführlich eingegangen.

Ferner müssen die hergestellten Teilchen unbedingt glasig sein, da sie möglichst weit unterhalb des Schmelzpunktes zu einem kompakten Glas gesintert werden sollen und somit selbst sehr kleine Kristallkeime unweigerlich zur Kristallisation führen würden. Daher kommen Quarzsande, wie sie beim Schmelzprozeß Verwendung finden [170],[171] nicht in Betracht.

An die Form der Teilchen werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Kugelförmige Teilchen lassen sich am besten verdichten und auch modellmäßig beschreiben. Daher ist es angenehm, daß die Glasteilchen durchweg eine kugelförmige Form haben.

Die Verteilung der Teilchendurchmesser sollte möglichst schmal sein. Entscheidend ist es aber, daß bei der Formgebung aus den Glasteilchen ein homogener Grünkörper hoher Packungsdichte mit schmaler Porenverteilung hergestellt werden kann. Wie später dargelegt wird, ist diese Forderung auch mit polydispersen Teilchen gut zu erfüllen. Monodisperse Teilchen sind unter diesem Gesichtspunkt besonders gut für Experimente mit anschließenden Modellrechnungen geeignet.

Die Glaspulver sollten von Anfang an bereits eine hinreichend

geringe Anzahl von Verunreinigungen haben. Dies trifft insbesondere für die Verunreinigungen zu, die durch einen anschließenden Reinigungsprozeß nicht beseitigt werden können. Dazu zählen beispielsweise die Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die in chlorhaltiger Atmosphäre keine flüchtigen Chloride bilden und bei höheren Temperaturen nur langsam abdampfen. Die größten Probleme bringen Zirkonoxidteilchen, die auf Grund ihres hohen Schmelzpunktes sich nicht bei den im Vergleich zum Schmelzprozeß niedrigen Sintertemperaturen im Glasnetzwerk auflösen können, eine zweite Phase bilden und als Fremdpartikel die mechanische Festigkeit des Glases negativ beeinflussen können.

3.1 PYROGENE KIESELSÄUREN

Als pyrogene Kieselsäuren werden hochdisperse Pulver aus Kieselglas bezeichnet, die durch einen Flammhydrolyseprozeß bei hohen Temperaturen hergestellt werden. Mit Siliciumtetrachlorid als Ausgangsmaterial läßt sich dieser Prozeß durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Die notwendige Temperatur wird durch die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff in der Knallgasflamme erreicht und das entstehende Wasser reicht aus, um das SiCl_4 vollständig zu hydrolysieren. Durch eine gute Mischung der Ausgangsgase entsteht eine homogene Reaktionszone, so daß kompakte, kugelförmige Glasteilchen mit schmalen Korngrößenverteilungen heranwachsen. Der Teilchendurchmesser läßt sich durch die Reaktionsbedingungen zwischen 10 und 100nm verändern. Die Glasteilchen sind röntgenamorph und physiologisch unbedenklich [172]. Somit besteht beim Umgang mit pyrogenen Kieselsäuren keinerlei Silikosegefahr. Erst bei kristallinen Anteilen von mehreren Prozent besteht eine Gefährdung.

3.1.1 DARSTELLUNGSPROZESS

Die Herstellung hochdisperser Kieselglasteilchen über den Flammhydrolyseprozeß wurde 1941 in Anlehnung an die bekannten Verfahren zur Herstellung von Ruß entwickelt, um einen weißen Füllstoff für Kautschuk mit ähnlich aktiver Oberfläche wie Ruß zu erhalten. Aus diesen Anfängen hat sich bis heute ein großtechnisches Produkt entwickelt, von dem etwa 70 000 t pro Jahr weltweit hergestellt werden und das eine weite Palette von Anwendungen umfaßt.

Als Ausgangsmaterial eignet sich besonders Siliciumtetrachlorid sowie auch andere Silane, die mit Wasserstoff und Luft homogen gemischt und in der Flamme eines Edeldahlbrenners in einem von außen gekühlten Reaktionsraum hydrolysiert wird. Die Partikel erreichen dabei eine von den genauen Reaktionsbedingungen abhängige Temperatur von 1000 bis 1200 °C. Abhängig von diesen Versuchsbedingungen lassen sich Pulver mit Oberflächen zwischen 50 und 380 m²/g herstellen [173], die aus kugelförmigen Glasteilchen bestehen. Diese werden mit einem Fliehkraftabscheider oder Filtern aus dem salzsäurehaltigen Gasstrom abgeschieden und danach mit Heißdampf behandelt, um die adsorbierte Salzsäure abzutrennen. Der HCl-Gehalt kann auf diese Weise auf 0,025 % abgesenkt werden.

Die pyrogene Kieselsäure kommt in loser (Schüttgewicht etwa 15 g/l) oder verdichteter Form (Schüttgewicht bis 120 g/l) vorwiegend in 10 kg Säcken in den Handel und kostet etwa 10 DM/kg.

Die Breite der Durchmesser-Verteilung nimmt mit abnehmender Pulveroberfläche zu. Dies ist deutlich in Abb. 3-1 zu erkennen, in der der Anteil der Teilchenzahl als Funktion der Teilchendurchmesser für verschiedene Aerosilsorten aufgetragen ist. Dies kommt auch in den TEM-Aufnahmen der einzelnen Pulver in den Abb. 3-2 bis 3-5 zum Ausdruck, in denen auch die geringe Anzahl von fest zusammengewachsenen Teilchen in pyrogenen Kieselsäuren zu erkennen ist.

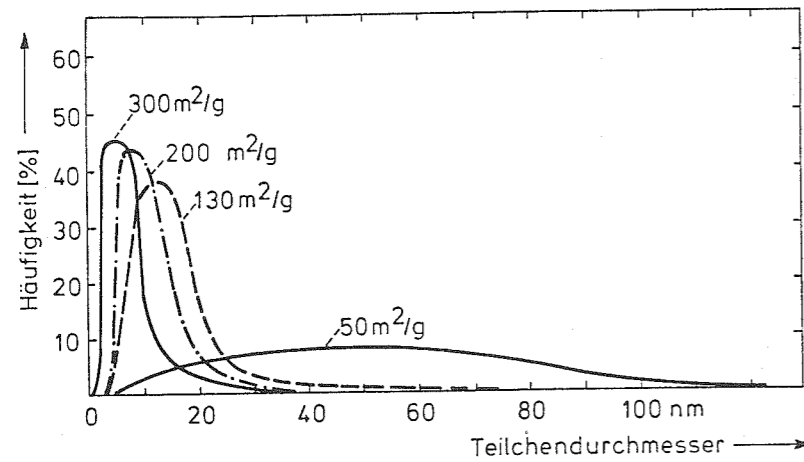


Abb.3-1
Durchmesserver-
teilung ver-
schiedener Aero-
sile [173].

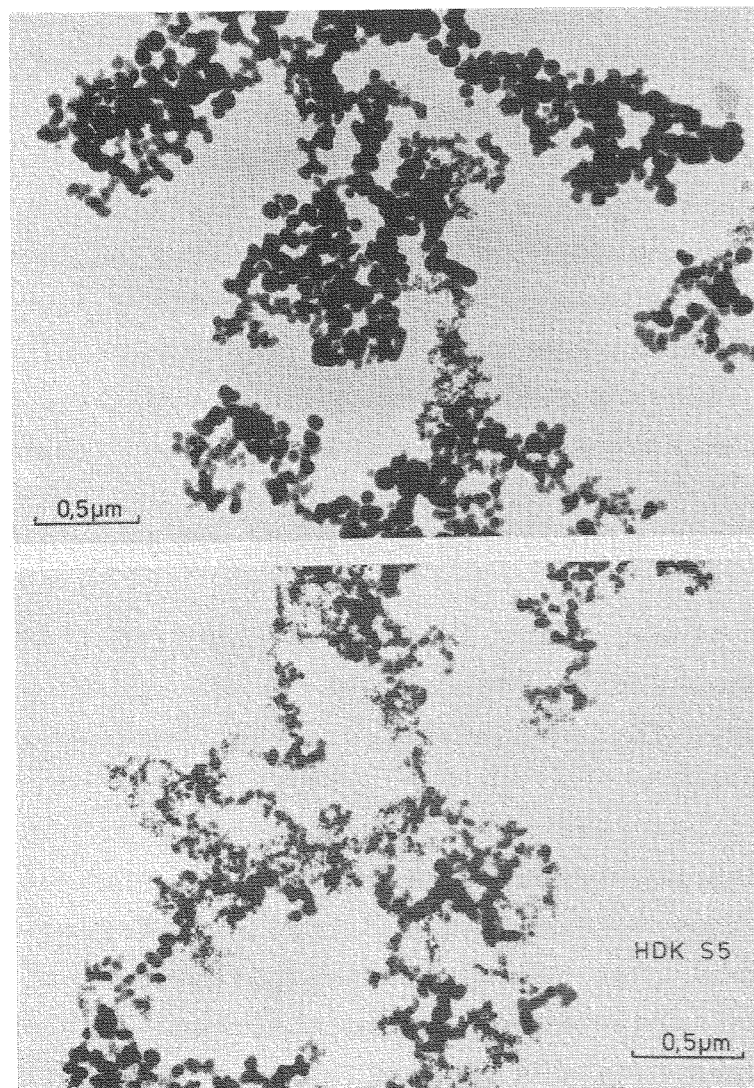


Abb.3-2
Degussa Aerosil
OX 50

Abb.3-3
Wacker HDK S5

Die Teilchen sind kompakt und weisen keine Mikroporen auf. Dies zeigt sich auch durch einen Vergleich zwischen dem gemessenen Teilchendurchmesser und der daraus berechneten

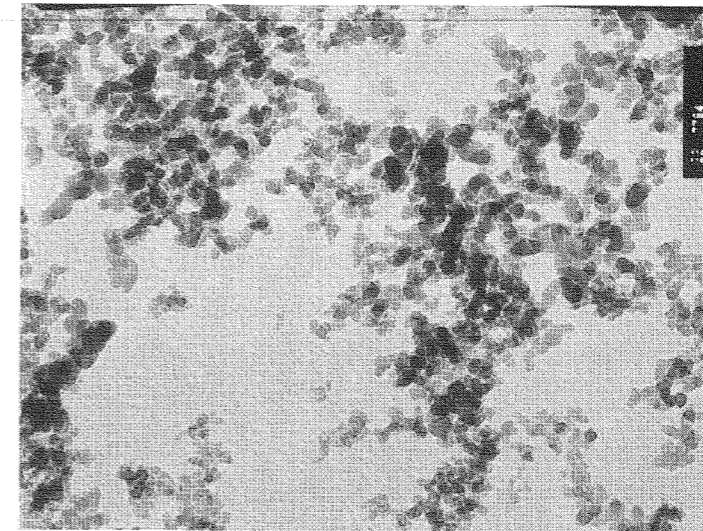


Abb.3-4
Degussa Aerosil A 130

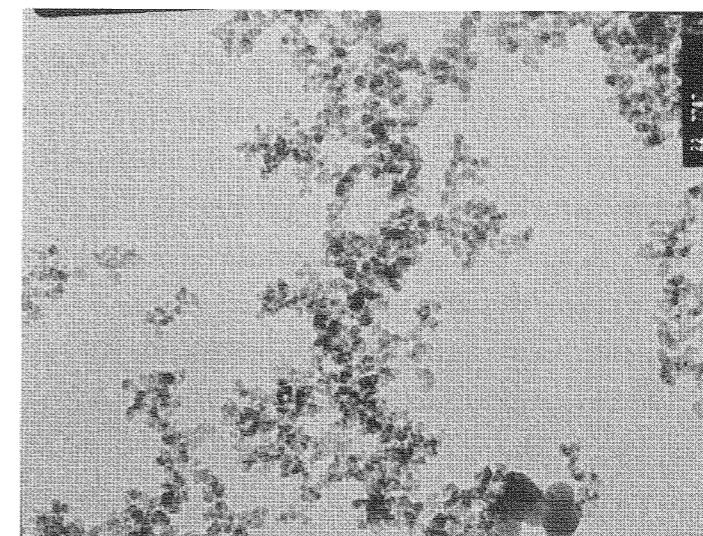


Abb.3-5
Degussa Aerosil A 200

Pulveroberfläche mit der nach der BET-Methode gemessenen Oberfläche, siehe Abb.3-6. Hier sind auch zum Vergleich die Durchmesser der beim VAD- und OVD-Verfahren produzierten Kieselglasteilchen eingetragen.

Pyrogene Kieselsäuren werden von verschiedenen Firmen angeboten. Marktführer ist die Fa. Degussa, die ihre Produkte unter dem Handelsnamen Aerosil verkauft. Außerdem bieten auf dem deutschen Markt die Fa. Wacker (HDK: Hochdisperse Kieselsäure) und die Fa. Cabot/Dynamit Nobel (Ludox) pyrogene Kieselsäuren an.

Die gesamte Palette, insbesondere Pulver mit geringen Oberflächen, bietet ausschließlich Degussa an. Diesem Pulver mit

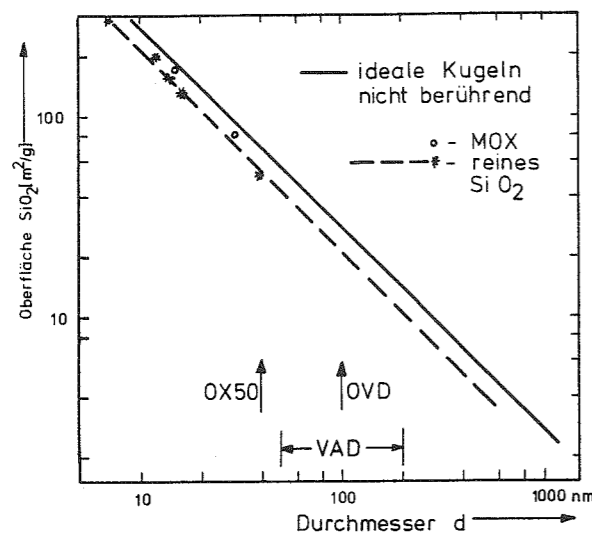


Abb.3-6

Vergleich berechneter und gemessener Pulveroberflächen von pyrogenen Kieselsäuren.

der Bezeichnung Aerosil OX 50 (Oberfläche $50 \text{ m}^2/\text{g}$) kommt das Pulver HDK S5 (Oberfläche $70 \text{ m}^2/\text{g}$) von Wacker noch am nächsten. Diese Pulver mit geringen Oberflächen lassen sich am schwersten herstellen. Die größeren Teilchendurchmesser werden durch eine heißere und längere Reaktionszone erhalten, wozu ein Reaktionsrohr aus Aluminiumoxidkeramik eingesetzt wird. Hierdurch erklärt sich der etwas höhere Gehalt an Verunreinigungen aus Aluminiumoxid im OX 50 im Vergleich zu Pulvern mit größerer Oberfläche und kleineren Teilchen.

3.1.2 VERUNREINIGUNGEN IN PYROGENEN KIESELSÄUREN

Wie in dem vorherigen Abschnitt aufgezeigt wurde, rühren eine Reihe von Verunreinigungen von dem Herstellungsprozeß her. Daher sollen diese Kontaminationen zunächst etwas näher betrachtet werden.

Eine Verunreinigungsquelle ist der Brenner, der in den industriellen Anlagen aus Edelstahl besteht und der hauptsächlich für die Spuren von Eisen, Chrom und Nickel verantwortlich ist. Glücklicherweise befindet sich der größte Teil des Eisens, wie in dem Kapitel 7 noch ausführlich dargelegt wird, auf der Oberfläche der Glasteilchen, so daß diese Verunreinigungen leicht zu beseitigen sind.

Ferner findet man in dem Pulver Fusseln, die aus organischen Material bestehen und z.B. von dem Verpackungsmaterial (Papiersäcke) herrühren können. Da die Fusseln spätestens beim Reinigungsprozeß wegbrennen und in dem Grünkörper einen Hohlraum hinterlassen, der nur schwer dichtgesintert werden kann, müssen diese Fusseln vor der Formgebung entweder durch Vorglühen des Pulvers oder Sieben und/oder Zentrifugieren der Suspension beseitigt werden, was ohne Probleme möglich ist.

Die Analysen der Verunreinigungen in gekauften Aerosilpulvern waren stets geringer als die Spezifikationen des Herstellers und überschritten nur in seltenen Fällen die ppm-Grenze, was für ein Pulver dieses Preises recht bemerkenswert ist. Genauere Angaben über die Reinheit werden in umfangreichen Tabellen im Kapitel 7 gemacht.

Verbesserungen der Reinheit der pyrogenen Kieselsäure sind durch eine Destillation des Siliziumtetrachlorides und die Verwendung eines Brenners aus Kieselglas möglich. So stellte die Fa. Degussa im Rahmen des mit SEL gemeinsam durchgeführten und vom BMFT geförderten Projektes [3],[4] besonders reines Aerosil mit einer Oberfläche von etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ her, das nur noch eine Verunreinigung an Eisen von 10 bis 20 ppb im ungereinigten Pulvern aufwies. Da derartig feinteiliges Pulver für unsere Formgebungsprozesse wenig geeignet ist, wurde ein Aerosil mit vergleichbarem Eisengehalt, aber einer dem OX 50

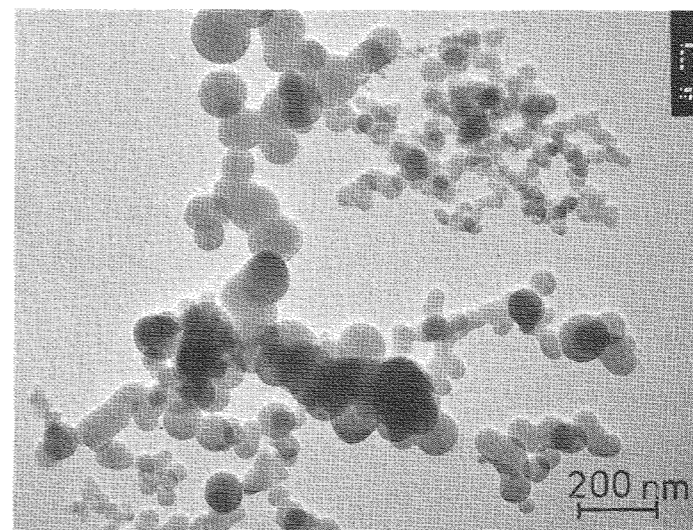


Abb.3-7

Degussa Aerosil OX 50R (hochreines Labormaterial).

entsprechenden Teilchenverteilung für uns in Probemengen hergestellt. Die ersten Ergebnisse mit diesem Ausgangsmaterial ergaben, daß die Anzahl fester Aggregate in diesem Material deutlich höher ist, was auch in der TEM Aufnahme von dem hochreinen Pulver in Abb.3.7 zum Ausdruck kommt. Wurde das hochreine Pulver als Ausgangsmaterial verwendet, ermöglichte die geringere Verunreinigungskonzentration die besten Werte in den gesinterten Gläsern (Kapitel 7). Nur bei diesem, zur Zeit noch im Labormaßstab hergestellten Pulver können Maßnahmen ergriffen werden, um die Reinheit schon bei der Herstellung zu verbessern. Bei dem industriell produzierten Aerosil OX 50 besteht keine Möglichkeit, in den Prozeß einzugreifen.

3.1.3 MESSUNGEN DER TEILCHENGRÖSSE

Wie schon weiter oben mehrfach angedeutet, ist für die im folgenden Kapitel beschriebene Herstellung von Formkörpern das Aerosil OX 50 am besten geeignet, da es in seiner Teilchenverteilung den im OVD- oder VAD-Verfahren abgeschiedenen Glasteilchen am nächsten kommt. Daher wird in diesem Abschnitt vorwiegend auf dieses Material eingegangen.

Eigene Messungen der Teilchenverteilung vom Aerosil OX 50, die durch Ausmessen von ca. 2000 Teilchen von TEM-Aufnahmen erstellt wurden, zeigen eine geringfügige Abweichung von den Herstellerangaben in Abb.3-1. Der mittlere Teilchendurchmesser von rund 40 nm stimmt in beiden Messungen überein. Zum Vergleich wurde in Abb. 3-8 auch noch die gemessene Teilchenverteilung von HDK S5 eingetragen, bei dem weniger große Teilchen vorhanden sind und der mittlere Teilchendurchmesser daher nur noch knapp 30 nm beträgt.

Da diese mittleren Teilchendurchmesser zur Charakterisierung des Pulver herangezogen werden sollen, aus dem später ein Formkörper hergestellt wird, stellt sich die Frage, in wie weit dieser Wert repräsentativ für die Teilchen ist, die im

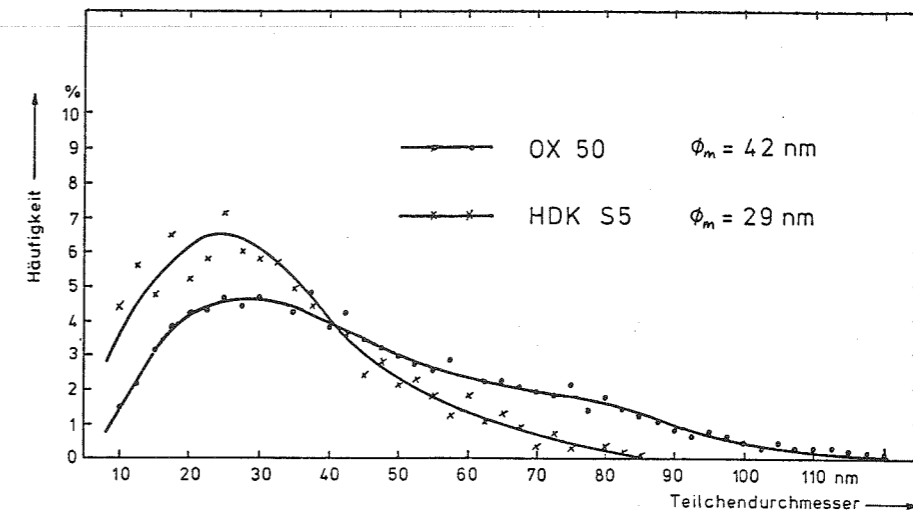


Abb.3-8 Durchmesserverteilung von Aerosil OX 50 und HDK S5

Formkörper den größten Volumenanteil einnehmen. In diesem Fall erscheint es sinnvoller, diese Meßwerte in eine Volumenverteilung umzurechnen. Das Ergebnis ist in Abb.3-9 wiedergegeben. Der Unterschied zwischen dem Aerosil OX 50 und dem HDK S5 werden jetzt deutlicher und es ist zu erkennen, daß der mittlere Teilchendurchmesser des OX 50 jetzt 80 nm beträgt. Dieser Teilchendurchmesser wird im folgenden immer dann verwendet, wenn bei den Betrachtungen das Volumen eine Rolle spielt.

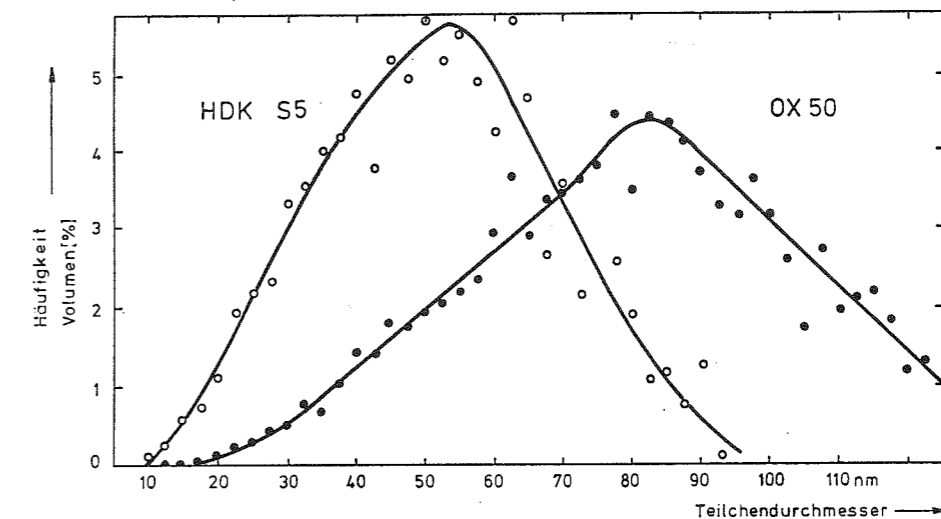


Abb.3-9 Berechnete Volumenverteilung von Aerosil OX 50 und HDK S5

Zwischen den einzelnen Aerosil OX 50 Chargen sind gewisse produktionsbedingte Schwankungen der Teilchenverteilung und damit auch der Pulveroberfläche nicht zu umgehen. Da die Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode schnell und sicher zu messen ist, ist das Aerosil OX 50 auch vom Hersteller über die Oberfläche spezifiziert und beträgt $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Derartig große Abweichungen wurden nur selten gefunden. Die Pulveroberfläche lag durchweg zwischen 44 und $50 \text{ m}^2/\text{g}$ mit vereinzelt Ausreißern nach oben und unten.

Im Laufe der späteren Untersuchungen zeigte sich, daß die nach der BET-Methode gemessene Oberfläche alleine nicht zur Charakterisierung der Pulvereigenschaften ausreicht, sondern auch noch der Anteil fester Aggregate einen spürbaren Einfluß hat. Dies wird deutlich in Abb.3-10, wo die Volumenverteilung

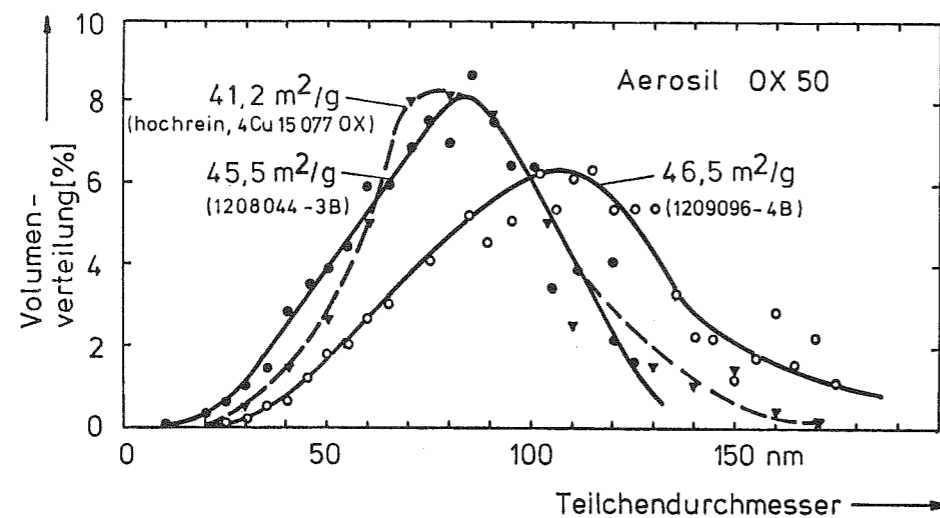


Abb.3-10 Unterschied der Volumenverteilungen von verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen.

von zwei verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen aufgetragen ist. Die beiden Pulver unterschieden sich kaum in der BET-Oberfläche, aber das Pulver mit der zu größeren Durchmesser verschobenen Volumenverteilung (Charge 1209096-4B) ließ sich eindeutig besser in hochkonzentrierten Suspensionen dispergieren.

3.1.4 OSTWALD-REIFUNG DER TEILCHEN

Da die Verteilung der Teilchendurchmesser des Aerosil OX 50 recht breit ist, liegt es auf der Hand zu überlegen, ob hier eine Verbesserung möglich ist. Dazu bietet sich die Ostwaldreifung der Teilchen an.

Die Grundlage bildet die unterschiedliche Löslichkeit von Teilchen verschiedenen Durchmessers in dem Dispergiermittel Wasser. Die kleinen Teilchen sollten sich schneller auflösen und die großen Teilchen auf deren Kosten wachsen. Im Gleichgewichtsfall müßten sich alle kleineren Teilchen auflösen und schließlich nur noch gleichgroße Teilchen übrig bleiben. Dies stellt aber wohl doch nur den theoretischen Grenzfall dar und es war ein Versuch wert zu sehen, ob die Teilchenverteilung nicht zumindest etwas schmäler zu bekommen ist.

Da die Löslichkeit von Kieselglas in neutralem Wasser nur sehr gering ist, wurde der starke Anstieg der Löslichkeit bei pH-Werten größer als 10 (siehe Abb.3-11) ausgenutzt, um einen größeren Effekt zu erhalten. Eine Temperaturerhöhung alleine bringt dagegen nur einen kleineren Effekt, zumal der Bereich oberhalb 100°C nur mit einem Autoklaven erreicht werden kann.

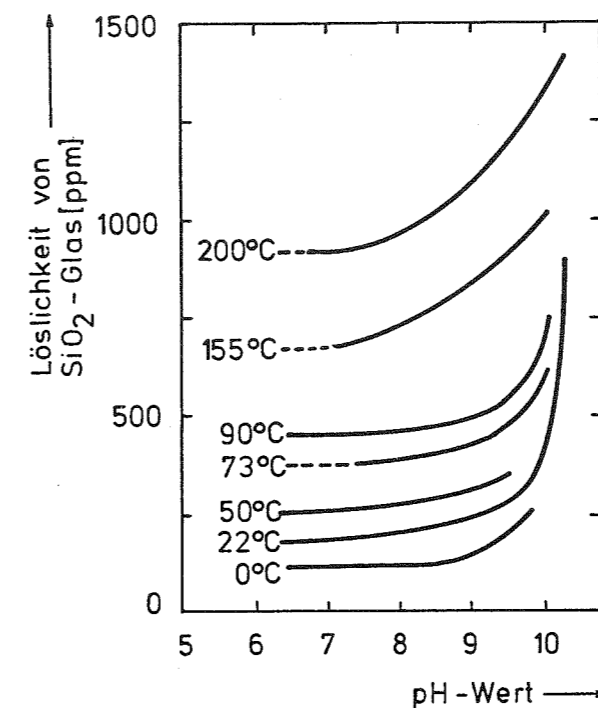


Abb.3-11 Löslichkeit von Kieselglas [83]

Dazu wurde eine wässrige OX 50-Suspension, die durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) einen pH-Wert von 10,5 aufwies, zunächst einen Tag bei Raumtemperatur ständig gerührt, die Teilchen dann elektrophoretisch abgeschieden und der Formkörper konventionell getrocknet. Die Teilchen wurden anschließend redispergiert und nach entsprechender Präparation im TEM angesehen. In Abb.3-12 sind sowohl deutliche Verwachsungen zwischen einzelnen Teilchen als auch nach wie vor große und deutlich kleinere Teilchen zu erkennen. Eine signifikante Veränderung der Verteilung der Teilchendurchmesser hat offensichtlich nicht stattgefunden. Auch nach einer wesentlich längeren Behandlungszeit von 6 Tagen war keine signifikante Veränderung zu beobachten.

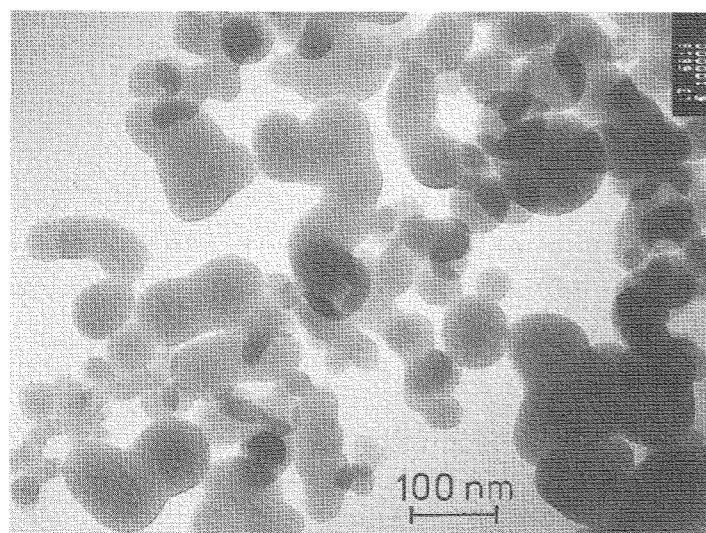


Abb.3-12
Teilchenwachstum
nach einem Tag bei
pH = 10,5

Der Einfluß der An- und Auflösung von Glasteilchen sowie der Abscheidung an größeren Teilchen und der Halszone zwischen berührenden Teilchen wird quantitativ besser durch Messungen der Pulveroberfläche nach verschiedenen Behandlungen erfaßt. Dazu wurde gleiches Ausgangsmaterial sowohl in reinem als auch mit Zusätzen von Ammoniak, Ammoniumfluorid, Flußsäure und TMAH versehenen Wasser und in Ethanol dispergiert und die BET-Oberfläche wieder nach dem Trocknen und dem Zerkleinern in einem Achatmörser gemessen und gleichzeitig die Schüttdichten (bezogen auf die Dichte kompakten Kieselglases, Messung nach längeren Rütteln mit einem Vibrator) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß durch das Granulieren die

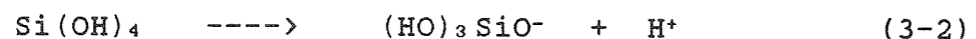
Tabelle 3-1

Schüttdichte und Oberfläche von Aerosil OX 50 nach verschiedenen Vorbehandlungen

Pulver/Vorbehandlung	Schüttdichte [%]	BET-Oberfläche m ² /g
(1) OX 50 (1-15115-2b) unbehandelt	6 *)	44,7
(2) wie (1), Ethanol	28	43,3
(3) wie (1), + 2 % Ammoniak, pH≈10	33	44,4
(4) wie (1), Wasser, pH≈4,5	32	44,0
(5) wie (1), + 2 % TMAH, pH≈12	40	52
(6) wie (5), 3,5 h bei 1000°C		38,1
(7) OX 50 (1-15026-4b)	7,2	46
(8) wie (7), nur H ₂ O/NH ₄ F		45,0
(9) wie (8), 2h bei 1000°C		42,9
(10) wie (7), H ₂ O/1,6 % HF, pH≈1		37,1
(11) wie (10), 2h bei 1000 °C		26,0
(12) wie (7), H ₂ O/0,5 % HF, pH≈1,5		40,0
(13) wie (12), 2h bei 1000 °C		38,0
(14) OX 50 (1209096-4B) unbehandelt	7,5	46,5
(15) A130 (S204016/B) unbehandelt	6,9	128,9
(16) wie (15), H ₂ O/NH ₄ F, 2h bei 800°C		95,5
(17) A200 (S316042/C) unbehandelt	2,3	195,9
(18) wie (17), H ₂ O/NH ₄ F, 2h bei 800°C		117,2
(19) monodisperses Pulver, Teilchen- durchmesser 200 nm	29	220
(20) wie (19), 2h bei 1000°C		16

*) nur geringes Rütteln

Schüttdichte erheblich vergrößert werden kann. Die Schüttdichte wurde durch Messung der Pulvereinwaage und dessen Schüttvolumen nach einer 3-5 minütigen Verdichtung des Pulvers in einem Polypropylengefäß mit einem kräftigen Vibrator bestimmt (Meßfehler etwa 2 - 5 %). Der Meßwert stellt einen Gleichgewichtszustand dar und konnte auch durch eine Vakuumverdichtung nicht erhöht werden. Das in Ethanol und mit etwas Einschränkungen auch in Wasser bei Raumtemperatur dispergierte Pulver kann nach der Granulation wieder redispergiert werden. Die geringe Ausbildung fest miteinander verwachsener Aggregate kann auch an der nur geringfügig verringerten BET-Oberfläche (Meßfehler 1-2 %) abgelesen werden. Mit steigendem pH-Wert nimmt die SiO₂-Löslichkeit zu, da die neutrale Kieselsäure bei pH-Werten ≥ 9 dissoziiert:



Bei noch größeren pH-Werten tritt sogar $(\text{HO})_2\text{SiO}_2^{2-}$ auf. Es müßte durch das stärker ausgeprägte Halswachstum die BET-Oberfläche deutlich abnehmen. Überraschend steigt beim Pulver Nr.5 die Oberfläche auf $52 \text{ m}^2/\text{g}$ an. Der Grund dafür ist, daß das gelöste SiO_2 nicht als kompaktes Glas, sondern hochporös in gelartiger Form beim Trocknen des Wassers ausgeschieden wird [174].

Dies ist schön in Abb.3-13 zu erkennen, wo der obere Rand einer langsam eingetrockneten, wässrigen OX 50-Suspension mit TMAH-Zusatz fotografiert wurde. Der abgeschiedene, transluzente Gel-Rand trübte sich beim Trocknen und zeigte anschließend eine Vielzahl von feinen Rissen. Beim Tempern des Pulvers Nr.5 sintert das hochporöse Glas und man mißt die erwartete Verringerung der Oberfläche.

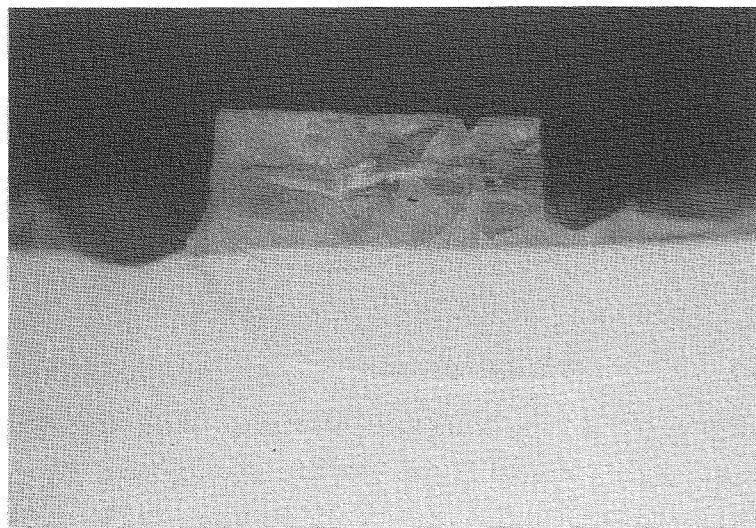


Abb.3-13
Transparente
Ausscheidung
gelöster Kieselsäure beim Eintrocknen einer SiO_2 -Suspension mit TMAH Zusatz.

┌───┐
1 mm

Ebenfalls wird aus den Meßergebnissen bestätigt, daß der Lösungsmechanismus unter der Einwirkung von F^- und OH^- Ionen unterschiedlich ist [83, S.63] und sich die Struktur des aus der Lösung abgeschiedenen Materials unterscheidet. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Messungen (8) bis (13) mit der Einwirkung von Fluoridionen und den Messungen (5) und (6) mit der Einwirkung von OH^- -Ionen, bei denen die Probenoberfläche bei der Temperaturbehandlung bei 1000°C (hier sintern im Wesentlichen nur die Mikroporen) wesentlich stärker ab-

nimmt. Folglich wird das bei hohen pH-Werten gelöste Material feinteiliger abgeschieden. Entgegen der Feststellung von Iler [83, S.57-58] beeinflussen Zusätze von NH_4F die Löslichkeit von SiO_2 im wässrigen Dispergiermittel, wie aus der Oberflächenabnahme der Messungen (8) und (9) im Vergleich zu den Messungen (1) und (4) zu erkennen ist.

Der Einfluß der SiO_2 -Löslichkeit wird bei kleineren Teilchen als Aerosil OX 50 noch größer, siehe Messungen (15) bis (19). Bei der Interpretation von Oberflächenmessungen ist daher stets darauf zu achten, ob mikroporöse Abscheidungen zwischen den kompakten Glasteilchen das Meßergebnis beeinflussen können.

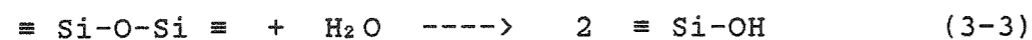
3.1.5 WEITERE EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNGEN

Die Materialeigenschaften der feinstteiligen Kieselglasteilchen sind mit denen des kompakten Kieselglas vergleichbar. So findet man mit Röntgenkleinwinkelstreuung einen Nahordnungsbereich von etwa 8 bis 9 nm, der somit kleiner als bei gefällten Kieselsäuren ist [198],[199]. Aus Lumineszenzmessungen nach einer Aktivierung durch hochenergetische, ionisierende Strahlung ergibt sich, daß der Ordnungszustand mit abnehmendem Teilchendurchmesser zunimmt [195],[196]. Dieser Nahordnungsbereich sollte nicht mit Rekristallisation verwechselt werden.

Bei den recht großen Oberflächen dieser Pulver spielt die Wechselwirkung mit Wasser und die Bildung von OH-Gruppen auf der Teilchenoberfläche eine wichtige Rolle. Die durch den strukturellen Aufbau der Kieselsäure bedingte maximale Silanolgruppen-Dichte von $5 - 6 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$ wird in pyrogenen Kieselsäuren (im Gegensatz zu den Fällungskieselsäuren) nicht erreicht. Man beobachtet nur eine Dichte von $3 \text{ SiOH}/\text{nm}^2$. Dieser Wert kann bei längerer Lagerung in hoher Feuchtigkeit noch geringfügig steigen, da durch das hohe Temperaturgefälle bei der Herstellung der Teilchen während der Flammhydrolyse

noch unter mechanischen Spannungen stehende Siloxan-Gruppierungen vorhanden sind, die zu Silanolgruppen aufbrechen können.

Wassermoleküle lagern sich ausschließlich über Silanolgruppen an die Kieselglasteilchen. Werden die OH-Gruppen beispielsweise durch Glühen des Pulvers bei oberhalb 800 °C beseitigt, verhält sich Kieselglas solange hydrophob und läßt sich in Wasser nicht dispergieren bis sich erneut OH-Gruppen gemäß der Reaktionsgleichung



auf den Oberflächen gebildet haben.

Die Silanolgruppen können spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Banden der Fundamentalschwingung liegen je nach Bindungszustand zur Umgebung zwischen 3500 und 3750 cm^{-1} . Zwischen Silanolgruppen und physikalisch adsorbierten Wassermolekülen kann an Kombinationsschwingungen unterschieden werden. So ist die Bande bei 5300 cm^{-1} Wassermolekülen und die Bande bei 4550 cm^{-1} Silanolgruppen zuzuordnen. Da bei den spektroskopischen Messungen an Pulvern keine definierten Schichtdicken herzustellen sind, ist eine quantitative Bestimmung der OH-Gruppen hiermit nicht möglich (im Gegensatz zu gesinterten Gläsern, wo dies eine sehr empfindliche Nachweismethode ist, siehe Kapitel 7). Daher muß zur quantitativen Analyse auf chemische Nachweisverfahren zurückgegriffen werden, womit neben OH-Gruppen auch noch eine Reihe weiterer Verunreinigungen wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid, Chlorid, Sulfat oder Natriumoxid nachgewiesen werden können [173], [175].

Die bisherigen Anwendungen von pyrogenen Kieselsäuren erstrecken sich hauptsächlich auf Beimengungen zur Modifizierung von Produkteigenschaften. Eine sehr weite Verbreitung findet es zur Thixotropierung von Lacken und Farben, wo durch Zusätze von 1-4 Gew.% erreicht wird, daß die Farbe nur beim Streichen (Scherung) dünnflüssig ist, aber anschließend nicht

mehr tropft. Ferner dient es als oberflächenaktiver Füllstoff in Silikon-, Natur- und Synthetikgummi, wo es vor allem die mechanischen Eigenschaften verbessert. Interessant ist auch die Eigenschaft, als Zusatz klumpende Pulvern rieselfähig zu machen.

Pyrogene Kieselsäuren werden auch in der pharmazeutischen Industrie eingesetzt, wo sie die Zerfalleigenschaften von Tabletten verbessern. Auch zur Herstellung von Zahnpasta werden sie häufig verwendet. Selbst zur Schönung von Wein werden 50 bis 70 mg/l zugesetzt, um die Ausfällung von Trüb- und Schleimstoffen sowie Gerbstoff- und Eiweißverbindungen zu beschleunigen, die dann leichter abzentrifugiert werden können.

Da die Wärmeleitfähigkeit von pyrogenen Kieselsäuren wegen der geringen Schüttdichte und der kleinen Porendurchmesser zwischen den Teilchen, die keine Konvektionsströmung mehr zulassen, sehr niedrig ist, findet es ebenfalls zur thermischen Isolation bis 1000 °C Verwendung.

Bei den aufgeführten Anwendungen werden vor allem Pulver mit großen Oberflächen eingesetzt, da diese die größte Wirkung haben. Das Aerosil OX 50, dem eindeutig der Vorrang als Ausgangsmaterial zur Sinterung von kompaktem Kieselglas gebührt, findet sonst nur eine untergeordnete Verwendung. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß nur eine Firma weltweit dieses Pulver herstellt.

3.2 FÄLLUNGSKIESELSÄUREN

Ein weiterer wichtiger Vertreter der synthetischen Kieselsäuren sind die Fällungskieselsäuren, auf die hier der Vollständigkeit wegen kurz eingegangen wird. Die Produktion übersteigt die der pyrogenen Kieselsäuren um das zehnfache, da bei zum Teil ähnlichen Anwendungen (wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben) der Preis nur etwa 3 DM/kg beträgt.

Die Fällungskieselsäuren werden aus Alkalisilikatlösungen, vorzugsweise Wasserglas, durch Zugabe von Säuren abgeschieden. Die Teilchengröße und -form kann durch die Fälldauer, die Temperatur und die Konzentration so beinflusst werden, daß verschiedene Pulver mit Oberflächen in einem Bereich von 35 bis 700 m²/g hergestellt werden können [176]. Die entsprechenden Teilchendurchmesser sind schwerer anzugeben, da die gefällten Teilchen häufig zu festen Aggregaten verwachsen. Daher ist es auch notwendig, die Fällungskieselsäure nach dem Abfiltrieren und Trocknen in einer Mühle zu zerkleinern und das Pulver zu sichten. In den Abb.3-14 und 3-15 sind die TEM-Aufnahmen von zwei Fällungskieselsäuren wiedergegeben, die die Unterschiede der Teilchenform zu den pyrogenen Kieselsäuren verdeutlichen.

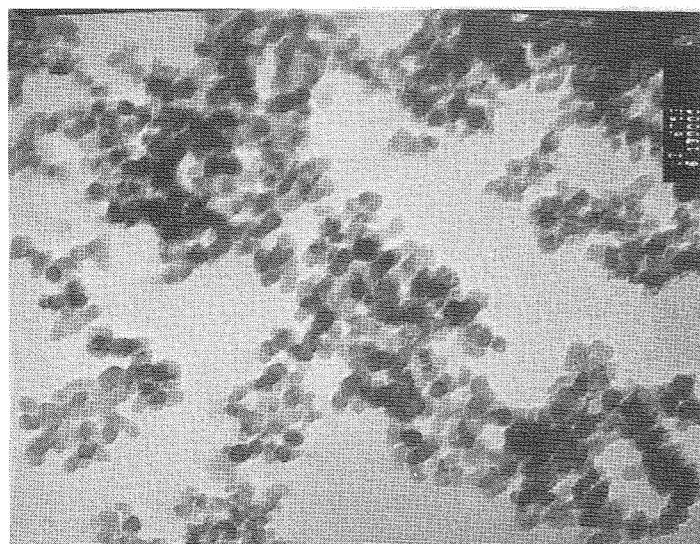


Abb.3-14
Fällungskieselsäure
Degussa FK 320 DS
(170 m²/g, Ø 18 nm).

┌───┐
100 nm

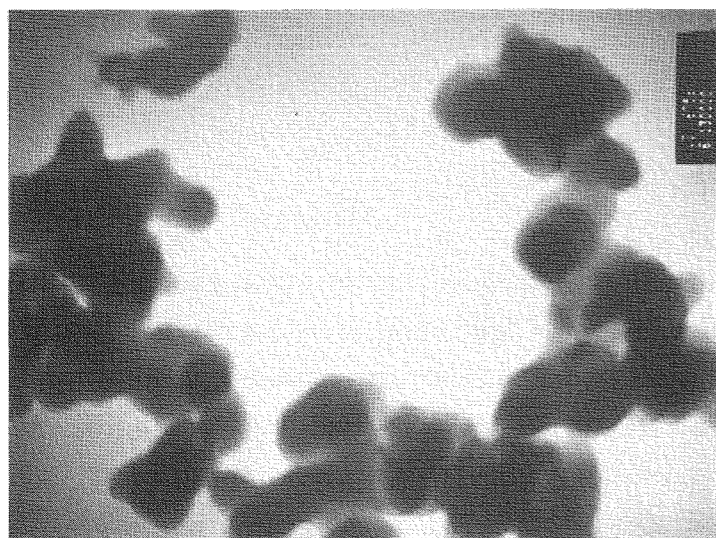


Abb.3-15
Fällungskieselsäure
Degussa Durosil
(60 m²/g, Ø 40 nm).

┌───┐
100 nm

Weitaus gravierender als das Zusammenwachsen der Teilchen sind die starken Verunreinigungen der Fällungskieselsäuren. Sie enthalten noch 1 % Na₂O und 0,03 % Fe₂O₃, was einen Einsatz als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochreinem Kieselglas als aussichtslos erscheinen läßt.

3.3 WEITERE VERFAHREN

Neben den bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von pyrogenen und gefällten Kieselsäuren gibt es noch weitere Verfahren und Vorschläge zur Herstellung von hochdisperssem Kieselglaspulver, von denen einige in den folgenden Abschnitten daraufhin untersucht werden sollen, ob sie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochreinen Kieselgläsern über einen Sinterprozeß geeignet sind. Weitere Verfahren sind in [83] zu finden.

3.3.1 MICROSILICA

Unter dem Namen Microsilica wird von der Fa. Elkem aus Norwegen ein großtechnisch produziertes Kieselglaspulver hergestellt, das zu 85 - 98 % aus SiO₂ besteht und vorwiegend als Zuschlagstoff in Beton eingesetzt wird. Durch die Reaktion mit der aktiven Oberfläche des Microsilica-Pulvers werden die Kalziumhydroxidkristalle im Kalziumsilikat mit gelartiger Struktur umgewandelt, wodurch der Beton fester und wasserdichter wird. Ferner findet es als Füller in Kunststoffen und in Feuerfeststeinen Verwendung.

Microsilica entsteht bei der Produktion von SiC im Elektroschmelzofen als Abfallprodukt und wird aus den Abgasen ausgefiltert. Es besteht ähnlich wie pyrogene Kieselsäure aus kugelförmigen, polydispersen Glasteilchen, siehe Abb.3-16. Die Teilchenverteilung ist in Abb.3-17 wiedergegeben und zeigt das Durchmessermaximum bei 0,2 µm. Die Pulveroberfläche

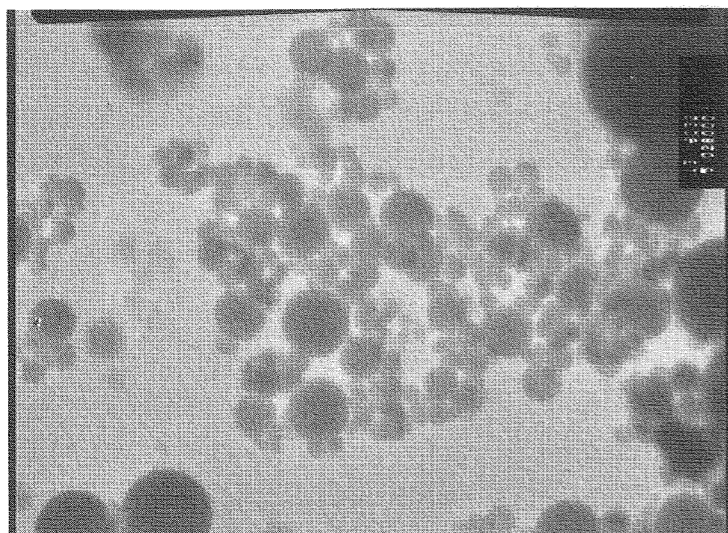


Abb.3-16
Elkem Microsilica
Pulver

500 nm

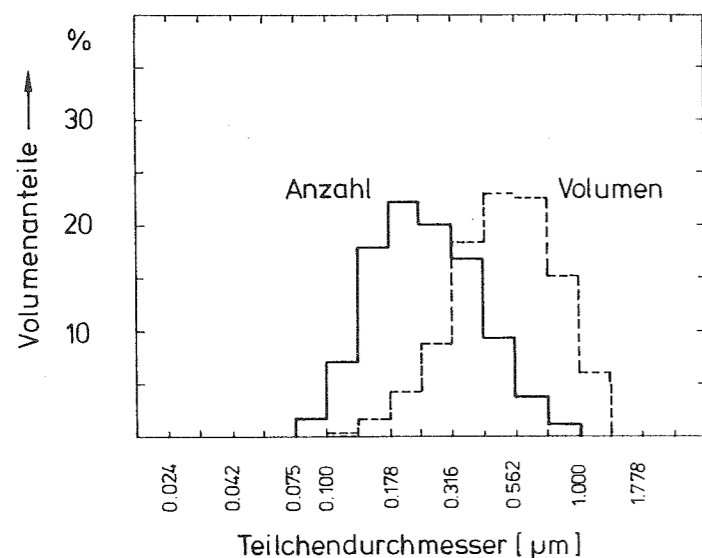


Abb.3-17
Teilchenverteilung
Elkem Mikrosilica
(Herstellerangabe)

beträgt etwa 20 m²/g und das Schüttgewicht 500 - 700 g/l.

Die Verunreinigungen sind in Tabelle 3-2 zusammengefaßt und erreichen fast die Werte der Fällungskieselsäuren. Es wurde

Tabelle 3-2

Verunreinigungen in Microsilica (Herstellerangaben)
Chemische Analyse [Gew.%]

SiO ₂	96	-	98
C	0,3	-	1,4
Ca	0,05	-	0,4
Na	0,05	-	0,15
K	0,2	-	0,4
Fe	0,02	-	0,3
Al	0,05	-	0,3

versucht, dieses Pulver in einem Gasstrom aus Thionylchlorid und Sauerstoff bei 400 und 1000 °C zu reinigen, aber es zeigte sich kein Erfolg. Das Microsilicapulver, das im Anlieferungszustand durch die Verunreinigungen grau gefärbt ist, veränderte seine Farbe nur unwesentlich.

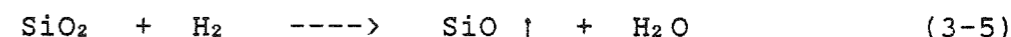
Somit scheidet das Microsilicapulver als Ausgangsmaterial zur Herstellung von hochreinem Kieselglas aus. Bei einem Preis von nur 0,70 DM/kg lohnt es sich vielleicht aber doch noch, über einen besseren Reinigungsprozeß nachzudenken.

3.3.2 SiO₂-SUBLIMATION

Beim Erhitzen von Kieselglas auf Temperaturen um 2000°C wird eine merkliche Sublimation beobachtet, die durch die Bildung des flüchtigen SiO bedingt ist



Die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes hängt entscheidend vom Sauerstoffpartialdruck ab. Mit Wasserstoff werden schon zwischen 1200 und 1400°C merkliche Transportraten auf Grund der Reaktion



beobachtet [197]. Beim Abkühlen bildet sich aus dem SiO wieder SiO₂, wodurch die Herstellung feinteiliger SiO₂-Pulver möglich ist. Aus Zeitgründen konnten keine eigenen Experimente zur Pulverherstellung gemacht werden. Daher wurde danach Ausschau gehalten, wo über diesen Sublimationsprozeß hochdisperses Pulver anfällt und welche Eigenschaften es hat.

Beim Schneiden von Kieselglasrohren mit einem CO₂ Laser in der Philips Glühlampenfabrik in Aachen traten massive Probleme mit der Abfilterung des anfallenden Kieselglasstaubes auf, der in kg-Mengen anfiel. Die Untersuchungen ergaben, das

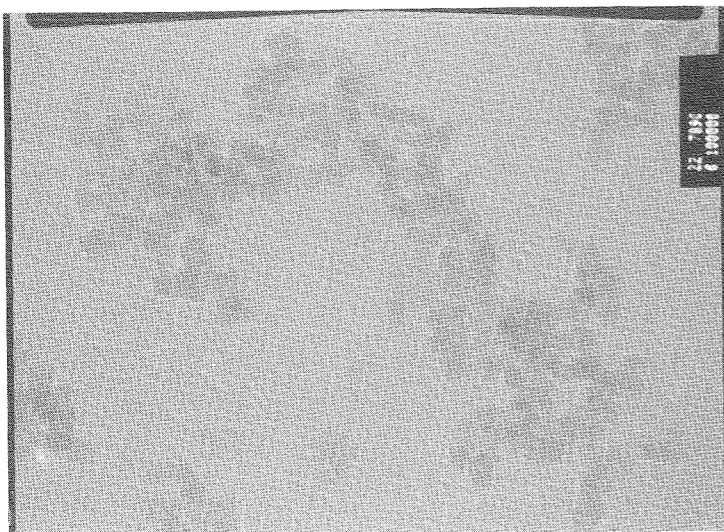


Abb.3-18
SiO₂-Pulver vom Kieselglasschneiden mit einem CO₂ Laser.

200 nm

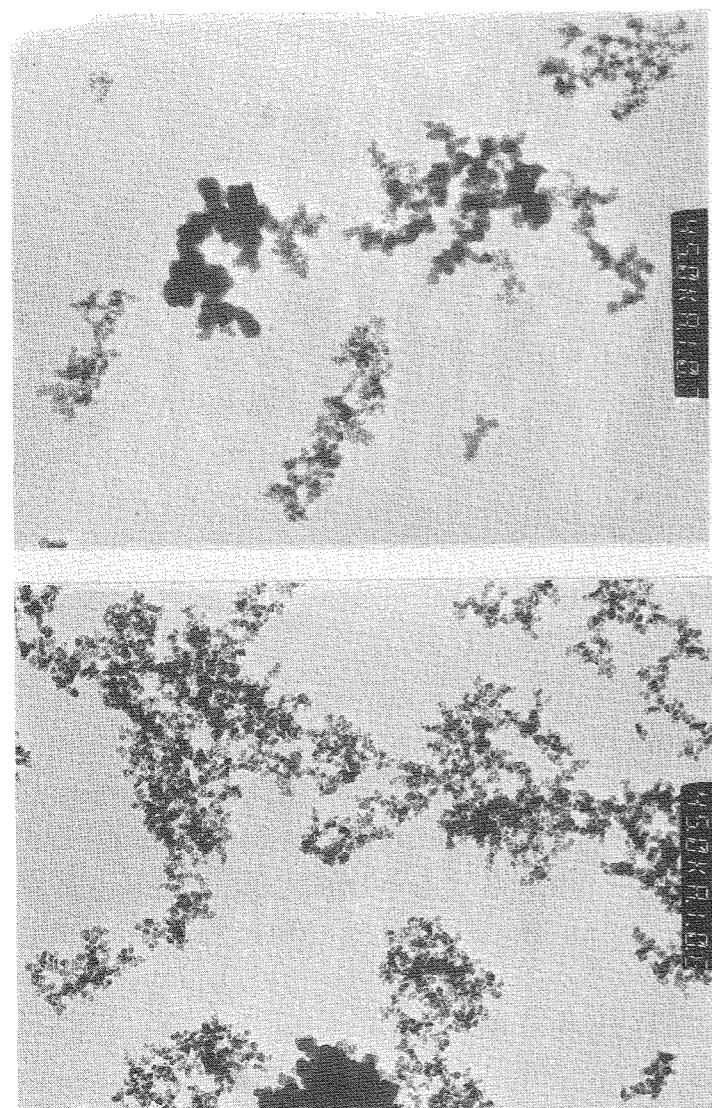


Abb.3-19
SiO₂-Pulver, Herstellung durch Sublimation von Kieselglas bei 2200°C (Kollabierbank)

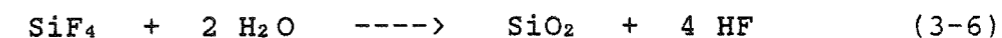
400 nm

es sich um ein hochdisperses Kieselglaspulver mit einer BET-Oberfläche von 273 m²/g handelt. Eine TEM-Aufnahme ist in Abb.3-18 zu sehen. Da dieses Pulver viel zu feinteilig ist, ist es als Ausgangsmaterial ebenfalls nicht geeignet.

Beim Kollabieren von Kieselglasrohren (T ≥ 1900°C) wird je nach Einstellung der Brenner ein Materialabbrand beobachtet. Innerhalb einer Versuchsserie zum Kollabieren von dickwandigen, über die Strangpreßroute hergestellten Kieselglasrohren bei Temperaturen von 2200°C entstand besonders viel Abbrand, der sich im Abzug kondensierte. Es war ein hochdisperses SiO₂ Pulver mit einer BET-Oberfläche von 76 m²/g entstanden, das aus recht feinteiligen und etwas größeren, miteinander verwachsenen Teilchen bestand, siehe Abb.3-19. Da die Erhitzungszonen mit einem Gasbrenner größer als bei einem fokussierten CO₂ Laser sind, ist die Bildung von größeren Teilchen verständlich. Trotz dieses interessanten Ergebnisses bleibt es offen, ob noch größere Teilchen über die Sublimation hergestellt werden können und wie die wirtschaftliche Seite von diesem Prozeß aussieht.

3.3.3 ABFALL DÜNGEMITTELHERSTELLUNG

Ähnlich dem Microsilica-Verfahren entstehen bei der Herstellung von Superphosphatdüngern Abfallprodukte, die man heute nicht mehr ungefiltert zum Schornstein hinausjagen kann. Das Phosphatgestein enthält durchweg 2 bis 4,5 % Fluor, das bei der Düngerherstellung als Fluorokieselsäure anfällt. Daraus kann man nach verschiedenen Verfahren [177] SiF₄ gewinnen, aus dem sich in einem Flammhydrolyseverfahren analog zum Aerosilprozeß pyrogene Kieselsäure herstellen läßt [177]-[179]. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben



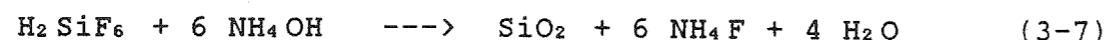
und läuft zwischen 500 und 900 °C in der angegebenen Richtung. Das Kieselglaspulver wird beispielweise mit keramischen

Filtern aus dem Gasstrom herausgefiltert und mit Wasserdampf von überschüssigem HF befreit.

Die Verunreinigungen liegen in der gleichen Größenordnung wie beim Aerosil. Es lassen sich Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 6 und 200 nm herstellen. Dem entspricht eine Pulveroberfläche von 15 bis 450 m²/g.

Leider war es trotz mehrfacher Bemühungen nicht möglich, von der Fa. Nynäs Petroleum in Schweden ein Muster des nach diesem Verfahren hergestellten Pulvers zu bekommen, um die Literaturangaben zu überprüfen. Wie inzwischen zu erfahren war, wird dieser Prozeß nicht mehr angewendet, da zu große Probleme mit der anfallenden Flußsäure entstanden.

Auf der gleichen Grundlage wird von der Fa. DSM in Geleen/Niederlande hochdisperses SiO₂ Pulver hergestellt [200]-[202], bei dem von Fluorokieselsäure ausgegangen und die Reaktion bei einem pH-Wert ≈ 9 durchgeführt wird



Das SiO₂ Pulver hatte eine BET-Oberfläche von 80 m²/g, wies aber im Vergleich zu den pyrogenen Kieselsäuren einen sehr hohen Anteil von festen Aggregaten auf. Dies zeigte sich bei den TEM-Untersuchungen, wo kaum einzelne Teilchen gefunden werden konnten. Abb.3-20 vermittelt einen Eindruck. Zwar

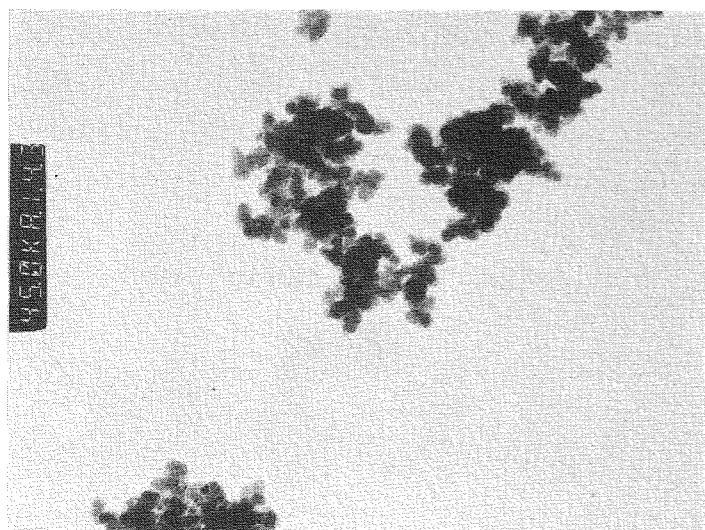


Abb.3-20 SiO₂-Pulver von DSM (80 m²/g, \varnothing 30 nm).

250 nm

konnte ein Formkörper aus diesem Material zu teilweise klarem Glas gesintert werden, aber es zeichneten sich derart viele Probleme ab, daß diese Route von den Kollegen nicht weiter verfolgt wurde. Die Verunreinigungen wurden von DSM im ppm-Bereich angegeben, so daß dieses Pulver zur Zeit keine Alternative zur reineren pyrogenen Kieselsäure ist.

3.3.4 RAUMTEMPERATURVERFAHREN

Abschließend soll in diesem Abschnitt noch kurz auf drei weitere Verfahren zur Herstellung von reinem Kieselglaspulver hingewiesen werden.

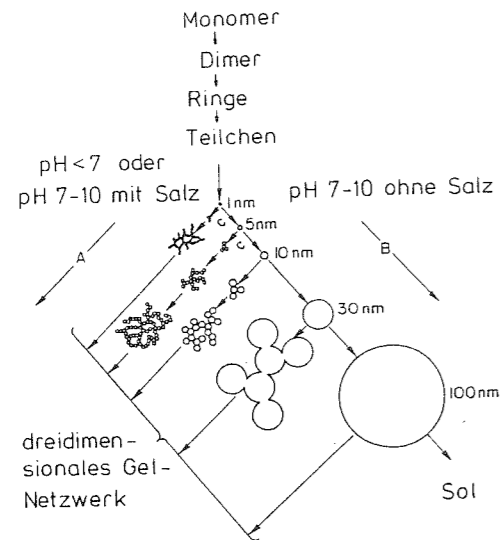
So kann SiCl₄ auch schon bei Raumtemperatur mit Wasser zu SiO₂ hydrolysiert werden. Durch Destillation des stark verunreinigten SiCl₄ vor der Hydrolyse konnte eine Reinheit im ppb-Bereich erhalten werden [180]. Allerdings scheinen bei dem so hergestellten Pulver die Teilchen stark miteinander verwachsen zu sein, so daß es als Ausgangsmaterial für einen pulvertechnologischen Formgebungsprozeß wahrscheinlich nicht geeignet ist.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von reinem Kieselglas besteht darin, Quarzsand mit Flußmitteln bei niedrigen Temperaturen aufzuschmelzen, aus der Schmelze dünne Fasern zu ziehen und danach wieder die Zusatzstoffe herauszulösen [181],[182]. Die Restverunreinigungen liegen im ppm-Bereich, die es bei einem Preis von etwa 4 DM/kg als Ausgangsmaterial uninteressant machen. Somit ergeben sich auch bei diesem Verfahren keine Hinweise darauf, das dieses Pulver als Ausgangsmaterial geeignet sein könnte.

3.4 MONODISPERSE TEILCHEN NACH DEM SOL - GEL VERFAHREN

In dem Kapitel 2 wurde bereits eine Zusammenfassung des Sol-Gel Prozesses im Hinblick auf die Herstellung von monoli-

Abb.3-21
Schematische Darstellung des
Polymerisationsverhaltens von
 SiO_2 [83].



thischen Formkörpern gegeben. Bei abgewandelter Reaktionsführung gelingt es aber auch, über den Sol-Gel Prozeß einzelne Teilchen herzustellen. Dies wird in der Abb.3-21 veranschaulicht, in der die unterschiedlichen Wege aufgezeigt sind. Bei hohen pH-Werten gelingt es, exakt kugelförmige Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,05 und 2 μm herzustellen [183]. Der besondere Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, sehr schmale Durchmesser-Verteilungen zu erreichen und damit monodisperses Pulver zu erhalten, siehe Abb.3-22.

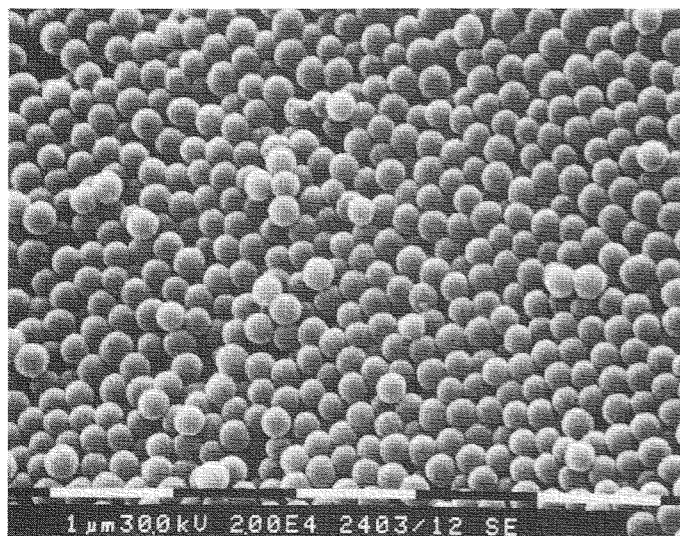


Abb.3-22
Monodisperse SiO_2
Teilchen (\varnothing 200 nm).

Im Philips Forschungslabor Aachen hat sich Opitz [184] sehr weitgehend mit diesem Verfahren beschäftigt und auch freund-

licher Weise eine Vielzahl von Pulvern für Experimente zur Verfügung gestellt.

Ein Nachteil der nach diesem Verfahren hergestellten Pulver ist es, daß die Teilchen mikroporös sind und bisher fast kompaktes Material nur auf Kosten der schmalen Durchmesser-Verteilung zu erhalten war. Diese Mikroporosität stört, wenn aus dem Pulver ein kompaktes Kieselglas gesintert werden soll, da durch eine lineare Schrumpfung der Teilchen um etwa 4 % nach der Formgebung und spätestens bei Beginn der Sinterung eine Reißbildung praktisch nicht zu vermeiden ist. Daher muß für diesen Anwendungsfall das monodisperse Pulver nach der Herstellung und Trocknung zunächst bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur (Teilchen untereinander) getempert werden (Gewichtsverlust durch Abspaltung von Wasser etwa 13 %).

Die notwendige Temperaturbehandlung hängt von der Atmosphäre ab, in der die Tempertung erfolgt. An Luft verbleiben eine Vielzahl von OH-Gruppen und adsorbierten Wassermolekülen an der Glasoberfläche, die die Viskosität des Glases herabsetzen und damit die Sinterung beschleunigen. In Abb.3-23 ist die fortschreitende Schließung der Mikroporen an der Abnahme der Pulveroberfläche zu erkennen. Die Pulver wurden jeweils zwei Stunden bei den angegebenen Temperaturen an Luft getempert. Bei 500 °C hat sich der größte Teil der Mikroporen bereits geschlossen.

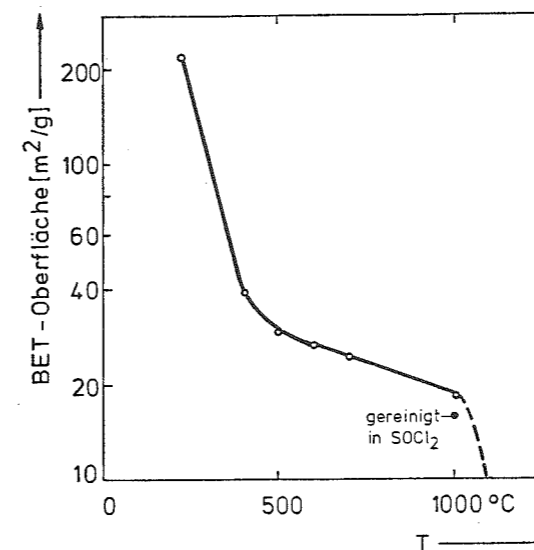


Abb.3-23
Oberflächenabnahme von
monodispersen SiO_2 -Teil-
chen beim Tempern an Luft.

Das getemperte, monodisperse Pulver entspricht in seinen Materialeigenschaften den pyrogenen Kieselsäuren und kann in gleicher Weise zu Formkörpern verarbeitet und zu kompaktem Glas gesintert werden. Es ist als Ausgangsmaterial wahrscheinlich um einiges teurer als pyrogene Kieselsäuren, aber ideal für Experimente, die mit Modellrechnungen beschrieben werden sollen [185]-[191], worauf in den folgenden Kapiteln noch häufiger eingegangen wird. Über die Reinheit dieser Pulver vor und nach einem Reinigungsprozeß wird im Kapitel 7 berichtet.

3.5 LASERABSCHIEDUNG

Die Laserabscheidung ist eine Variante der bereits vorgestellten Prozesse zur Herstellung von Teilchen aus der Gasphase, bei der die Erwärmung mit einem Laserstrahl erfolgt. Da die Möglichkeit besteht, mit der Emissionsfrequenz des Lasers genau auf eine Absorptionsbande des Ausgangsgases einzustrahlen, kann man eine kleine, sehr genau definierte Reaktionszone einstellen, in der alle Gasmoleküle die gleiche Temperaturbehandlung erfahren. Außerdem werden die Reaktorwände nicht erwärmt und die Gefahr der Kontamination des abgeschiedenen Pulvers dadurch verringert.

Durch hohe Aufheizraten (bis 10^6 °C/s) und fast ebenso hohe Abkühlraten gelingt es, eine große Keimbildungsrate und folglich auch kleine Teilchen zu erhalten, die zu etwa gleichem Durchmesser heranwachsen und beim Abfiltern aus dem Gasstrahl nur lose Agglomerate bilden. Wie bei der Flammhydrolyse sind die Teilchen frei von Mikroporen und haben glatte Oberflächen.

Als Laser kommt in erster Linie der CO₂- Laser in Betracht, der etwa 15 % der eingespeisten elektrischen Energie in Strahlung umsetzt. Glücklicherweise haben viele Gase, die als Ausgangsmaterial in Frage kommen, Absorptionsbanden im Bereich der Laserlinien zwischen 9,2 und 11,0 µm. So gelang es

bisher, mit SiH₄, NH₃ und C₂H₄ als Ausgangsgase Si, Si₃N₄ und SiC Pulver mit Teilchendurchmessern zwischen 20 und 50 nm herzustellen. Abschätzungen zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergaben einen Pulverpreis zwischen 10 und 50 DM/kg [192]-[194].

Bisher wurden noch keine Arbeiten über die Herstellung von SiO₂- Pulvern über eine Laserabscheidung publiziert, so daß noch offen bleibt, ob über dieses interessante Verfahren derartige Pulver mit gegenüber der Flammhydrolyse verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können.

4 FORMGEBUNGSPROZESSE FÜR SUBMIKROSKOPISCHE TEILCHEN

Die in diesem Kapitel beschriebenen Formgebungsprozesse lehnen sich größtenteils an die aus der Pulverkeramik bekannten Verfahren an. Dabei sollen vor allem die Prozesse näher betrachtet werden, die zur Herstellung von Rohren und Stäben vorteilhaft eingesetzt werden können. Die Rohrherstellung ist zunächst das vorrangige technologische Ziel, während stabförmige Proben wesentlich besser für meßtechnische Aufgaben geeignet sind und daher zur analytischen Begleitung des Projektes unentbehrlich waren und immer noch sind. Stäbe aus Kieselglas erlangen in dem Moment die gleiche technologische Bedeutung wie Rohre, wenn es gelingt, ultrareines Glas herzustellen, das als Kernmaterial für Lichtleitfasern geeignet und dann die Anfertigung einer kompletten Vorform durch eine rod-in-tube Technik von entsprechend dotierten Glasrohren und -stäben möglich ist.

Die aus der Pulverkeramik bekannten Formgebungsprozesse lassen sich nicht ohne weiteres auf hochdisperse Pulver übertragen, die aus submikroskopischen Teilchen bestehen. Zunächst besteht das Problem, die auf das Volumen bezogene, viel größere Anzahl von Teilchen gleichmäßig zu dispergieren, was in der Regel nur mit einem größeren Anteil des Dispergiermittels möglich ist. Das Verhältnis von Randschichtdicke (Absorptionsschichten von Binder, ionogenen Zusätzen und Dispergiermittel) zu Teilchendurchmesser wird mit abnehmendem Teilchendurchmesser deutlich ungünstiger, was zu größeren Schrumpfraten beim Trocknen führt. Gleichzeitig verringert sich die real zu erzielende Packungsdichte der Teilchen und damit die Gründichte des ganzen Formkörpers. Dies macht sich in größeren Schrumpfungen beim Sintern des Formkörpers bemerkbar. Da große Schrumpfungen immer die Gefahr der Ribildung heraufbeschwören, sind bei hochdispersen Ausgangspulvern von vorneherein Probleme bei der ribisfreien Herstellung von großen Formkörpern zu erwarten, die durch geeignete Maßnahmen verhindert werden müssen.

Bei submikroskopischen Teilchen macht sich der relative Ein-

fluß von van der Waals Kräften zwischen Teilchen deutlicher bemerkbar. Dies führt zur Bildung von lose gebundenen Agglomeraten, die zu einer flockigen Struktur und sehr geringen Schüttdichten der Pulver von nur wenigen Prozent der Dichte des kompakten Materiales führen. Daher müssen diese Pulver vor der Formgebung in jedem Fall verdichtet werden.

Die besten Aussichten hat die Dispergierung der Teilchen in einer geeigneten Flüssigkeit, da so die Agglomerate weitestgehend (z.B. mit Hilfe Ultraschall) aufgelöst werden können.

Als Dispergierflüssigkeit bietet sich Wasser an. Es kann durch doppelte Destillation in einer Quarzglasapparatur sehr rein dargestellt werden, ist umweltfreundlich und daher auch für industrielle Prozesse gut zu verwenden, ermöglicht auf Grund der hohen Polarität einen großen Füllgrad und gestattet wegen der SiO_2 -Löslichkeit von etwa 100 ppm bei Raumtemperatur die Herstellung fester Grünkörper ohne zusätzliche Bindemittel. Da beim Aerosilpulver stets Wasser auf den Oberflächen der Glasteilchen gebunden ist, muß dieses auch nicht mühsam entfernt werden, was bei wasserfreien, organischen Dispergiermitteln notwendig ist [210].

Ein Vorteil der submikroskopischen Teilchen ist es, daß unter Berücksichtigung der Kolloidchemie eine stabile Suspension zu erhalten ist, die über Wochen hinaus keine nennenswerte Sedimentation von Teilchen zeigt und somit auch Vorteile bei der Formgebung bringt.

An den Formgebungsprozeß werden folgende Anforderungen gestellt:

- * gute Homogenität des Formkörpers
- * gleichmäßige Porenstruktur
- * Geometrie entsprechend den Anforderungen
- * geringe Kontamination

Die gute Homogenität des Formkörpers ist eng mit einer entsprechenden Dispergierung der Teilchen verknüpft. Schlecht dispergierte Teilchen oder große Fremdpartikel sind von Übel

und sind spätestens vor der Formgebung aus der Suspension oder der Formmasse zu beseitigen, da sonst die Gefahr der Bildung von unerwünschten Störstellen in dem gesinterten Glas besteht.

Eine offene Porenstruktur ist für den an die Formgebung und Trocknung sich anschließenden Reinigungsprozeß notwendig. Die Verteilung der Poren muß gleichförmig über das gesamte Probenvolumen sein, damit eine isotrope Schrumpfung bei der Sinterung möglich ist. Nur so ergibt sich nach der Sinterung eine konforme Abbildung der Geometrie des geformten Grünkörpers. Ferner sollte die Porenverteilung auch noch möglichst schmal sein. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die Grünkörper bei einer sehr niedrigen Temperatur dichtgesintert werden können. Das Schließen von größeren Poren und Blasen erfordert zwangsläufig höhere Temperaturen, wodurch sich das Glas in ungewünschter Weise verbiegen kann und auch die Gefahr der Rekristallisation steigt.

Nach der Formgebung sollte der Grünkörper bereits die gewünschten geometrischen Toleranzen aufweisen. Zwar ist es möglich, die Geometrie durch mechanische Nachbearbeitung auch noch nachträglich zu verbessern, was am Grünkörper viel einfacher ist als an dem gesinterten Glas. Aber bei langen Rohren wird die Nachbearbeitung in jedem Fall sehr aufwendig, wenn nicht sogar unmöglich. Alleine die Zusatzkosten sprechen dagegen.

Bei dem Anspruch, hochreines Kieselglas herstellen zu wollen, ist es selbstverständlich, die Kontaminationen beim Formgebungsprozeß so gering wie möglich zu halten, wenn nicht gar ganz zu vermeiden. Auch wenn die Verunreinigungen nur auf der Oberfläche der Teilchen sitzen, sind nur die Stoffe tolerabel, die durch den anschließenden Reinigungsprozeß vollständig beseitigt werden können. Dazu zählen die Nebengruppenelemente wie Eisen, Chrom und Nickel. Wesentlich problematischer sind beispielsweise Alkali- und Erdalkaliverunreinigungen, die keine flüchtigen Verbindungen bilden und nur über Verdampfung bei hohen Temperaturen beseitigt werden können.

Wie oben schon angeklungen ist, kommt der Dispergierung der submikroskopischen Glasteilchen eine große Bedeutung zu. Mit der Ausnahme des Pressens der Pulver lassen sich die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Formgebungsprozesse in die Verfahren, die von dünnflüssigen und somit leicht dispergierbaren Suspensionen ausgehen und in das Strangpressen einteilen, daß hochviskose, in einem Knetter hergestellte Ausgangsmassen erfordert. Auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren wird in den folgenden Abschnitten ausführlich eingegangen.

Alle Formgebungsprozesse gehen durchweg von dem gleichen Ausgangsmaterial, dem Degussa Aerosil OX 50, aus. Von allen kommerziell erhältlichen pyrogenen Kieselsäuren macht es wegen seiner relativ kleinen Oberfläche von etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ die geringsten Probleme mit der Ribildung beim Trocknen und Sintern, da Formkörper mit Gründichten zwischen 40 und 50 % hergestellt werden können. Andererseits weist es aber noch keine Teilchen mit zu großen Durchmessern auf, so daß sich auch die Volumenverunreinigungen in den Glasteilchen noch gut im dem Reinigungsprozeß entfernen lassen. Andere Ausgangsmaterialien (neben pyrogenen Kieselsäuren auch noch Fällungskieselsäuren und über den Sol-Gel Prozeß hergestellte monodisperse Pulver) mit einem Teilchendurchmesser zwischen 10 und 200 nm wurden nur für Vergleichszwecke eingesetzt.

4.1 PRESSEN VON PULVERN

Auf diese Art der Formgebung wird nur kurz eingegangen, da zu Beginn dieses Projektes von B.Lersmacher et.al. einige Versuche gemacht wurden, mit uniaxialem Verdichten in einer Preßform die geringe Schüttdichte des Aerosil OX 50 von etwa 130 g/l (vgl. Tabelle 3-1) so zu erhöhen, daß ein formstabiler und sinterfähiger Formkörper entsteht. Dieses Verfahren erscheint zunächst sehr einfach, zumal auch keine Probleme bei der Trocknung auftreten können. Wie aus der in Abb.4-1 gezeigten Röntgenaufnahme eines Preßkörpers zu erkennen ist,

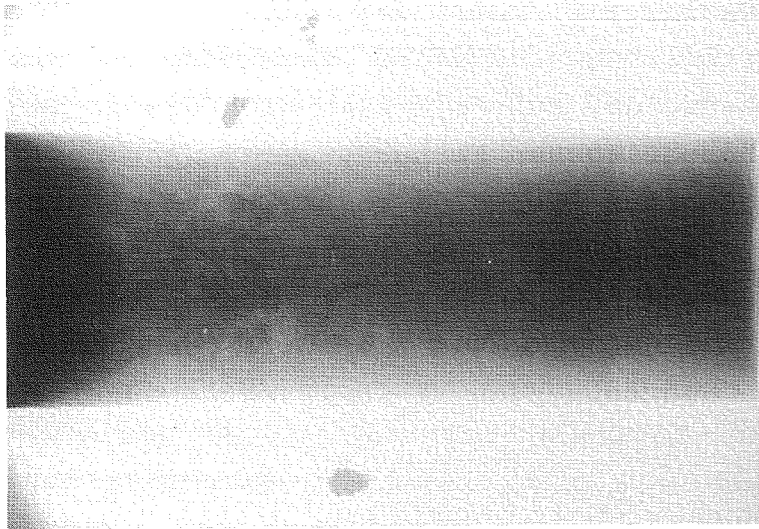


Abb.4-1
Röntgenaufnahme einer
Probe, bei der das
Pulver uniaxial
gepreßt wurde.

ist diese Probe sehr inhomogen und man erkennt die Ansatzstellen, wo Pulver in die Preßform nachgefüllt und erneut verdichtet wurde. Die Probe enthielt keinerlei Binder oder Gleitmittel, so daß das schlechte Ergebnis nicht weiter verwundert.

Da dem trockenen Pressen, bei dem verschiedene Varianten möglich sind [211], im Vergleich zu dem Dispergieren des Pulvers in einer Flüssigkeit die schlechteren Chancen bezüglich Homogenität eingeräumt wurden (man verzichtet auf die vielfältigen Vorteile der Kolloidchemie), wurde dieses einfache Konzept des uniaxialen Pressens von uns nicht weiter verfolgt.

4.1.1 ISOSTATISCHES PRESSEN

Das isostatische Pressen bietet im Vergleich zum uniaxialen Pressen bessere Möglichkeiten zur isotropen Verdichtung von Pulvern. Allerdings können auch mit diesem Verfahren vernünftige Ergebnisse nur mit einem rieselfähigen Pulver ausreichend hoher Schüttdichte erzielt werden, was bei den pyrogenen Kieselsäuren als Ausgangsmaterial nur mit Hilfe einer Voragglomeration erreicht werden kann.

Dieser Weg wurde von SEL in Stuttgart beschritten, und es

wurde versucht, vollständige Vorformen zum Ziehen von Lichtleitfasern durch die Herstellung von hochreinen Kieselglasrohre und mit GeO_2 dotierten Stäben über die isostatische Formgebung und anschließende Sinterung zu erhalten [3],[4]. Als Ausgangsmaterial wurde ein speziell für diesen Zweck hergestelltes, hochreines Aerosil eingesetzt, das bedeutend sauberer als die Handelsqualitäten ist, siehe Tabelle 4-1. Da dieses Pulver eine Oberfläche von etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und damit eine noch geringere Schüttdichte als Aerosil OX 50 hat, mußte es zunächst durch Granulieren in eine Form überführt werden, um eine hinreichend hohe Schüttdichte beim Befüllen der Formen zu erreichen. Dieses so vorbehandelte Pulver wurde dann isostatisch bei einem Druck von 200 bar gepreßt. Die Gründichte der Preßkörper betrug zwischen 6 und 13 %.

Tabelle 4-1

Verunreinigungen des hochreinem Aerosil vom SEL-Preßprozeß [800] in ppb

Fe	10...20
Ni	< 3
Cr	< 2
Co	< 2
V	< 5
Pb	5...10

Über die Homogenität der Preßkörper und deren Porenverteilung liegen keine Daten vor, auch wurden bislang nur Bilder von Ziehzwiebeln veröffentlicht. Lediglich die geometrischen Abweichungen werden mit $\leq 2\%$ angegeben. Außerdem ist bekannt, daß zur kompletten Sinterung Temperaturen von 1600°C notwendig sind, was auf eine breitere Porenverteilung schließen läßt.

Mit diesem Verfahren wurden inzwischen recht beachtliche Reinheiten erreicht. Es wurde eine Dämpfung an den aus diesem Material gezogenen Fasern nur $1,3 \text{ dB/km}$ bei 1300 nm [212] gemessen, die sogar noch auf $0,67 \text{ dB/km}$ reduziert werden konnten [213]. Dabei wurde das Verfahren inzwischen modifiziert, indem das agglomerierte Pulver nur noch in eine Form aus Kieselglas geschüttet und die Nachverdichtung durch iso-

statisches Pressen durch eine thermische Behandlung ersetzt wurde. Die Schüttgeschwindigkeit betrug dabei 100 g/Minute.

4.2 STRANGPRESSEN

Das Strangpressen ist das einzige der hier behandelten Formgebungsverfahren, das eine kontinuierliche und somit besonders wirtschaftlich Arbeitsweise ermöglicht. Dieser Vorteil muß mit erhöhten technologischen Schwierigkeiten bei der Prozeßdurchführung erkauft werden.

Das Strangpressen erfordert eine gleitfähige, plastische Masse, die bei Ausgangsmaterialien aus nicht plastischen Teilchen nur durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln erreicht werden kann. Dies ist nur durch eine Dispergierung der Teilchen in einer Flüssigkeit zu erreichen, wozu sich aus den schon genannten Gründen Wasser anbietet [214]. Da beim Strangpressen der geformte Strang beim Verlassen der Düse im Regelfall nicht mehr abgestützt wird, müssen die Ausgangsmassen die rheologischen Eigenschaften eines Bingham-Körpers aufweisen [215], die in Abb.4-2 schematisch dargestellt sind.

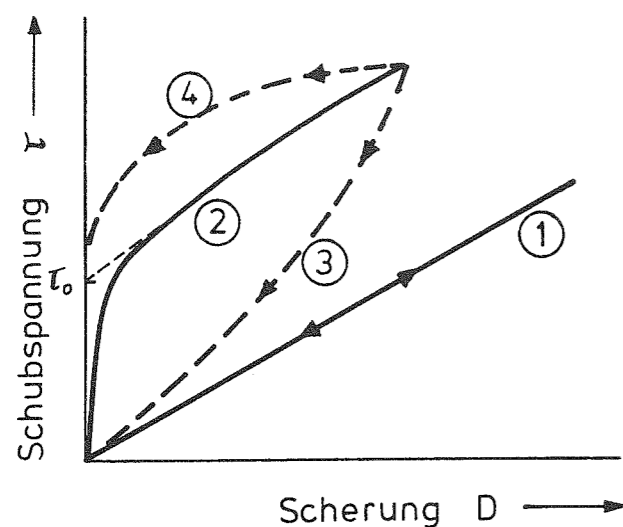


Abb.4-2

Schematische Darstellung von Massen mit unterschiedlichen, rheologischen Eigenschaften:

- 1 : Newton'sche Flüssigkeit
- 2 : Realer Bingham Körper
- 3 : Thixotropes Verhalten
- 4 : Rheoplexes Verhalten

Der ideale Bingham-Körper beginnt erst oberhalb einer bestimmten Schubspannung τ , der Fließgrenze τ_0 , zu fließen. Dann zeigt er das Verhalten einer Newton'schen Flüssigkeit,

d.h. die Scherung D ist der Schubspannung τ proportional. Die reale Extrusionsmasse weist bei geringen Schubspannungen zunächst eine sehr hohe Viskosität auf, die sich nach Überschreiten der Fließgrenze schlagartig verringert und dann nur noch langsam im Bereich der Strukturviskosität abnimmt. Die Viskosität der Ausgangsmasse ergibt sich aus der Tangente an dem betrachteten Arbeitspunkt, der durch den Druck in der Strangpresse und die Geometrie der Düse bestimmt wird. Diese realen Extrusionsmassen lassen sich beispielsweise durch Kombination von elastischen und viskosen Anteilen sowie Saint-Venant-Körpern modellmäßig beschreiben [216].

Wie aus Abb.4-2 leicht zu ersehen ist, macht sich die Thixotropie störend bemerkbar. Die Herabsetzung der Fließgrenze kann zur Deformation des Formkörpers direkt nach dem Verlassen der Düse führen, aber auch Scherbeanspruchungen in den folgenden Prozeßschritten (z.B. Erschütterungen) können Probleme ergeben [217],[218]. Ferner können sich lokale Inhomogenitäten in den Extrusionsmassen durch überproportionales Anwachsen der Scherung in den durch Thixotropieeffekte stärker verflüssigten Bereichen noch weiter verstärken.

Daher sollten die Extrusionsmassen in der Regel durch entsprechende Zusatzstoffe so eingestellt werden, daß die Thixotropie möglichst gering ist. Die läßt sich durch Messungen der rheologischen Eigenschaften mit einem Kegelpenetrometer [219], einem Meßextruder [220] oder direkte Schermessungen an Formkörpern [221] semiquantitativ messen. Die exakte Messung von Viskosität und Fließgrenze ist an den hochviskosen keramischen Massen ein noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem, und man muß sich noch mit mehr vergleichenden Messungen begnügen.

Die genaue Beschreibung des Strangpressens und die Diskussion der experimentellen Ergebnisse ist nicht Gegenstand dieses Berichtes, da dieses Fachgebiet von Kollegen (H.Scholz, B.Schmidl et. al.) bearbeitet wird und in [1] und [222] ausführlicher beschrieben worden ist. Da aber die Folgeschritte auf dem Weg zu einem reinen Kieselglasrohr, also das Aus-

heizen des Binders, die Reinigung und Sinterung der extrudierten Formkörper wiederum in den folgenden Kapiteln beschrieben wird, ist zum Verständnis der dort auftretenden Probleme ein kurzer Abriß des Strangpressens notwendig. Dabei wird in diesem Kapitel insbesondere auf die verwendeten Zuschlagstoffe eingegangen, die für die technische Durchführung des Strangpressens notwendig sind, aber zwangsläufig zu einer Kontamination des Ausgangsmaterials führen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Homogenität der stranggepreßten Proben. Dies ist ein generelles Problem bei der Herstellung einer Extrusionmasse über einen Knetprozeß, daß schon bei grobteiligeren Ausgangspulvern beobachtet wurde [223]. Eine Verbesserung der Homogenität konnte durch Mehrfachextrusion des gesamten Ansatzes erreicht werden. Auch die häufig beim Strangpressen beobachtete Krümmung nach dem Verlassen der Extrusionsdüse, die zu durchgebogenen Rohren führt, stellt für die Weiterverarbeitung ein Problem dar. Hier konnte eine Verbesserung bei hohen Extrusionsgeschwindigkeiten festgestellt werden [223].

4.2.1 BINDE- UND GLEITMITTEL FÜR DAS STRANGPRESSEN

Als Plastifizierungsmittel der pyrogenen Kieselsäuren reicht Wasser alleine nicht aus, da so eine kolloidchemisch stabile Suspension nicht zu erreichen ist und damit die Gefahr der Entmischung während des Strangpressens besteht. Der allgemeinen Erfahrung der keramischen Formgebungstechnik folgend wurden als Zuschlagstoffe organische Binder verwendet, die für eine sterische Stabilisation der kolloidalen Teilchen sorgen [224]. Dieser Binder bildet im Idealfall eine Monoschicht auf den Kieselglasteilchen, verhindert so eine Agglomeration und ermöglicht ein Gleiten der Teilchen gegeneinander. Nach dem Trocknen verklebt dieser Binder die Teilchen und sorgt für eine hohe Grünkörperfestigkeit. Da ein Binder alleine diesen umfangreichen Anforderungen nicht gerecht werden kann, kann die Zugabe von zusätzlichen Additiven, die

beispielweise als Gleitmittel, Weichmacher, Netzmittel, Schaumunterdrücker oder Fungizid wirken, erforderlich sein [225].

Die Auswahl möglicher Binder orientiert sich an den rheologischen Anforderungen, die an die Extrusionsmassen gestellt werden. In Tab.4-2 ist eine Zusammenstellung von wasserlöslichen Bindern aus [214] wiedergegeben. Für Extrusionsmassen

Tabelle 4-2

Viskositäten verschiedener, wasserlöslicher Binder [214].

	Viscosity Grade					Electro-chemical Type			
	Very Low	Low	Medium	High	Very High	Nonionic	Anionic	Cationic	Biodegradable
Gum arabic	•						X		X
Lignosulfonates	•						X		X
Lignin liquor	•						X		X
Molasses	•					X			X
Dextrins	•—•					X			X
Poly(vinylpyrrolidone)	•—•					X			
Poly(vinyl alcohol)	•—•					X			
Polyethylene oxide		•—•				X			
Starch		•—•				X			X
Acrylics		•—•					X		
Polyethylenimine PEI		•—•						X	
Methylcellulose			•—•			X			X
Sodium carboxymethylcellulose			•—•				X		X
Hydroxypropylmethylcellulose			•—•			X			X
Hydroxyethylcellulose			•—•			X			X
Sodium alginate				•—•			X		X
Ammonium alginate				•—•			X		X
Polyacrylamide				•—•		X			
Scleroglucan					•	X			X
Irish moss					•		X		X
Xanthan gum					•				X
Cationic galactomanan					•			X	X
Gum tragacanth					•	X			X
Locust bean gum					•	X			X
Gum karaya					•	X			X
Guar gum					•—•		X	X	X

werden Binder mit einer mittleren bis hohen Viskosität ($\eta \approx 10^4 \dots 10^6 \text{ dPa}\cdot\text{s}$) benötigt. So bietet sich als Binder Methylcellulose an, die häufig in der keramischen Formgebungstechnik wegen des günstigen Gelpunktes eingesetzt wird [226]. So ist es möglich, durch homogenes Erwärmen des Formkörpers (z.B. mit Mikrowellen) direkt nach der Extrusion den Binder zu gelieren [227], wodurch dessen Viskosität rasch zunimmt und der Formkörper eine deutlich höhere Naßfestigkeit erreicht. Auch wird eine Anreicherung des Binders an der Probenoberfläche beim Trocknen unterbunden. Durch das Gelieren des Binders wird der Flüssigkeitstransport an die Oberfläche des Formkörpers erschwert, so daß die Trockenrate geringer wird.

Leider zeigte sich, daß die handelsübliche Methylcellulosen, da sie aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, auch in den besten Qualitäten (z.B. Tylopur der Fa. Hoechst) noch eine geringe Menge von in Wasser unlöslichen (bzw. nicht kolloidal dispergierbaren) Bestandteilen (vorwiegend Fasern) aufweisen, deren Durchmesser groß gegen die Aerosilteilchen sind. Diese hinterlassen nach dem Binderausheizen in dem extrudierten Formkörper Hohlräume, die sich während der Sinterung nicht mehr vollständig schließen können und somit zu Streuzentren bis hin zum trüben Glas führen. In Abb.4-3 ist ein durch unlösliche Binderanteile hervorgerufener Hohlraum in einem Grünkörper nach dem Binderausheizen abgebildet.



Abb.4-3
Faserloch im Grünkörper, hervorgerufen durch Binderrückstände.

Inzwischen sind Methylcellulosebinder auf den Markt gekommen, die einen deutlich reduzierten Anteil an unlöslichen Bestandteilen enthalten. Bei einer 2 %igen wässrigen Lösung des Binders 60 SH 4000 von der Fa. Shin-Etsu (Japan) konnte im Gegensatz zu der oben untersuchten Tylose MH300 von der Fa. Hoechst keine erhöhte Lichtstreuung in einem Spektrometer gemessen werden. Bei sehr genauer visueller Betrachtung unter günstigen Beleuchtungsverhältnissen konnten noch in einer 50 mm Küvette vereinzelte Fusseln erkannt werden, deren Anzahl nach einem Durchlaufen der Binderlösung durch ein $30 \mu\text{m}$ Sieb sich noch weiter verringern ließ. Daher sind mit diesem neuen Binder weitere Experimente notwendig, um zu sehen, ob sich die Streuzentren im gesinterten Glas deutlich verringert haben. In diesem Fall wäre der Methylcellulose wegen der günstigen Gelierungseigenschaften der Vorzug zu geben.

Obwohl noch eine Reihe von anderen Bindern interessante Eigenschaften aufweisen [228]-[232], wurde durchweg bei den Strangpreßversuchen das Polyvinylalkohol (PVA) verwendet.

Dieser Binder ist ebenfalls aus der keramischen Formgebung bekannt [233]-[235]. Die Wechselwirkung mit SiO_2 -Oberflächen wurde auch schon gründlich untersucht [236]. Leider weist PVA keinen mit der Methylcellulose vergleichbaren Gelpunkt bei höheren Temperaturen auf, sondern der Gelpunkt liegt tiefer, und es müßte auf Werte unterhalb der Raumtemperatur gekühlt werden, um eine Verfestigung der Probe durch Gelieren zu erreichen.

Obwohl PVA aus synthetischen Ausgangsmaterialien hergestellt wird, weist es auch in ausgesuchten Qualitäten noch eine Reihe von Verunreinigungen, insbesondere Alkalisalzen auf, die sich bei einem technischen Produkt wohl nicht vermeiden lassen. Darauf wird im Kapitel 7, in dem die Reinigung behandelt wird, noch ausführlich eingegangen. Die zweite Verunreinigungsquelle der extrudierten Proben stellen die Misch- und Formgebungswerkzeuge dar. Wegen der hohen Viskositäten der Extrusionsmassen (bedingt durch Binder und hohen SiO_2 Füllgrad) müssen diese in Werkzeugen aus Edelstahl bearbei-

tet werden. Beschichtungen aus Hartmetallen haben sich nicht bewährt und massive Hartmetallteile wurden bisher aus Kostengründen noch nicht getestet. Glücklicherweise sitzt der Abrieb auf den Oberflächen der SiO_2 -Teilchen, wo diese durch ein modifiziertes Reinigungsverfahren gut beseitigt werden können (wird ebenfalls in Kapitel 7 behandelt) und somit nicht mehr stören. Lediglich ein Abrieb von Partikeln, die wesentlich größer als die SiO_2 -Teilchen sind, könnte Probleme aufwerfen.

Weitere Additive (zusätzlich zum Binder) werden meist in geringeren Konzentrationen hinzugefügt, so daß deren Einfluß auf die Kontamination des Formkörpers im Vergleich zum Binder als zweitrangig angesehen werden kann. Gravierender wirken sich weitere Zusätze aus, die mit Wasser nicht mischbar sind und eine zweite flüssige Phase bilden. So wurde beispielsweise Butylstearat der Extrusionsmasse als Gleitmittel hinzugefügt. Das Butylstearat bildet feine Emulsionströpfchen, die nach dem Trocknen und Binderausheizen eine Hohlraum im Grünkörper hinterlassen, siehe Abb.4-4. Ab einem Durchmesser von einigen μm können diese Makroporen bei der Sinterung nicht mehr dichtsintern und ähnlich der Methylcellulose zu zusätzlichen Streuzentren oder gar zu trüben Glas führen. Auf diese Problematik wird noch näher im Kapitel 6 bei der Charakterisierung der Grünkörper eingegangen.

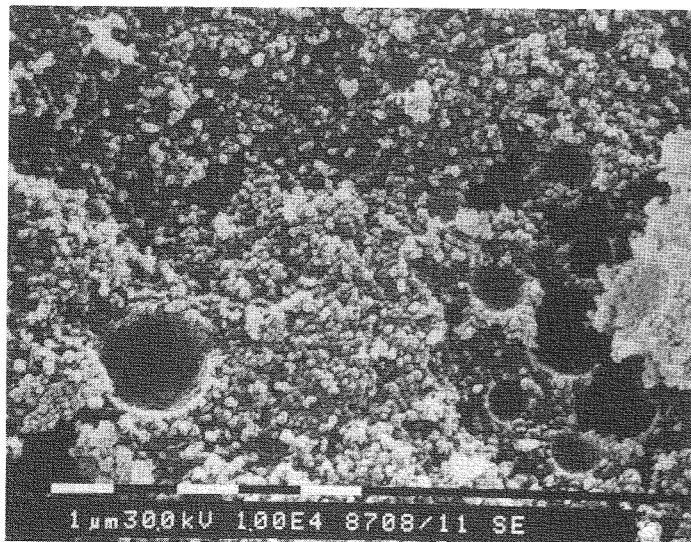


Abb.4-4
Löcher durch zweite
Flüssigphase.

Die oben genannten Kontaminationen sind prozeßintrinsisch für binderhaltige Extrusionsmassen. Eine spürbare Verringerung der Kontaminationen könnte nur erzielt werden, wenn es gelingt, zumindest bei niedrigeren Viskositäten zu mischen und eventuell auch zu formen, wodurch auch die Homogenität der Extrusionsmassen entscheidend verbessert werden müßte. Hier gibt es schon einen Ansatz, durch Polymerisierung eines Binders nach der Formgebung gute Keramikfolien herzustellen [237]. Die für Formstabilität notwendige Festigkeit des Stranges nach Verlassen der Düse müßte durch geeignete Vernetzungsmaßnahmen erreicht werden. Hier gibt es Ansätze, die zur Zeit noch diskutiert werden.

4.3 ZENTRIFUGIEREN

Ein weiteres, auf den ersten Blick einfach zu realisierendes Konzept scheint das Abzentrifugieren der submikroskopischen Teilchen aus einer dünnflüssigen Suspension zu sein. Eine derartige Suspension ist leicht herzustellen, und die Teilchen lassen sich (z.B. im Ultraschallfeld) auch sehr gut dispergieren. Problematisch ist nur, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit von dem Teilchendurchmesser abhängt.

Dies läßt sich leicht zeigen. Es gilt die Bewegungsgleichung für ein einzelnes Teilchen

$$m \cdot (1 - \rho_1/\rho_2) \cdot g = f \cdot dx/dt \quad (4-1)$$

mit

- m : Masse eines Teilchen
- ρ_1 : Dichte der Dispergierflüssigkeit
- ρ_2 : Dichte des Teilchens
- g : Erdbeschleunigung
- f : Reibungskoeffizient

Der Reibungskoeffizient f ergibt sich für kugelförmige Teilchen nach dem Stokes'schen Gesetz zu

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \quad (4-2)$$

mit η : Viskosität der Dispergierflüssigkeit
 r : effektiver Teilchenradius (incl. Solvathülle)

Aus Gleichung (4-1) und (4-2) folgt

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_2 - \rho_1) g = 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt} \quad (4-3)$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_2 - \rho_1) g}{\eta} \quad (4-4)$$

Die Ableitung des Stokes'schen Gesetzes gilt unter den Annahmen, daß die Teilchengeschwindigkeit sehr gering und die Dispergierflüssigkeit unendlich ausgedehnt ist. Ferner muß die Dispergierflüssigkeit im Vergleich zu den Teilchen ein kontinuierliches Medium darstellen [238]. Nur die letzte Forderung ist mit Sicherheit erfüllt, da die SiO_2 -Teilchen groß gegen die Flüssigkeitsmoleküle sind. Die Erfüllung der anderen Forderungen hängt von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab und wird um so ungünstiger, je dünner die Suspensionsschichten in der Zentrifuge sind. Auch können die Sedimentationsgeschwindigkeiten bei hohen Beschleunigungen in einer Ultrazentrifuge zu groß werden. Für diese Fälle sind präzisere Rechnungen erforderlich. Dagegen stellt Gleichung 4-4 für eine einfache Sedimentation oder Diffusion eine recht gute Näherung dar.

Da bei den pyrogenen Kieselsäuren, insbesondere beim Aerosil OX 50, der Durchmesser der Teilchen eine breite Verteilung aufweist, kann es wegen der Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von r^2 zu Inhomogenitäten im abgeschiedenen Sediment und damit auch nach dem Trocknen im Grünkörper auftreten. Daher wurde zu Beginn des Projektes in einer Reihe von Experimenten die Möglichkeiten der Formgebung durch Zentrifugation erkundet. Da neben der gemessenen Durchmesser-Verteilung der Primärteilchen die reale Agglomeratstruktur in der Suspension sehr wichtig, aber leider nicht hinreichend bekannt ist, mußte letztlich das Experiment entscheiden.

Es wurde als Ziel angestrebt, einen rohrähnlichen Formkörper zu erhalten, da das einfache Abzentrifugieren in einer handelsüblichen Zentrifuge oder Ultrazentrifuge trivial erschien. Nur in den allerersten, der Orientierung dienenden Versuchen wurden solche Versuche durchgeführt, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

In einigen Vorversuchen erfolgte die Rohrherstellung in einem 50 mm langem Aluminiumrohr mit einem Innendurchmesser von 16 mm, das auf der einen Seite geschlossen war und einen Dorn zum Einspannen aufwies. Die andere Seite konnte mit einem Deckel zugeschraubt werden, der eine zentrische Bohrung von 5mm zum Einfüllen der Suspension hatte.

Als Antrieb diente ein handelsüblicher Geradschleifer (AEG GSL 500), der für eine Nenndrehzahl an der Spindel von 34 000 U/min ausgelegt ist. Dies entspricht einer Zentrifugalbeschleunigung von rund $10^4 g$. Die erwarteten Probleme durch die unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten der verschieden großen Teile im Aerosil OX 50 zeigten sich durch Inhomogenitäten im abgeschiedenen Formkörper.

Abb.4-5 zeigt die Außenfläche und Abb.4-6 die Innenfläche eines Rohres, daß aus einer wässrigen Aerosil OX 50 Suspension mit geringen Zusätzen an Ammoniak abgeschieden wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß die größeren Teilchen und eine

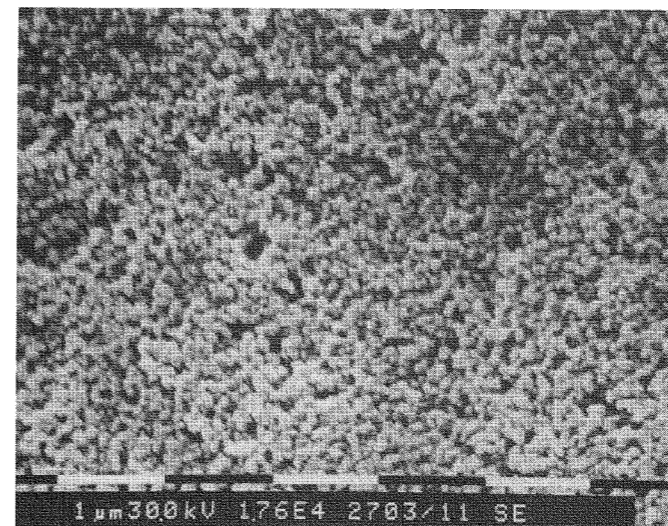


Abb.4-5
 Mittels Zentrifugieren hergestellter Grünkörper, Innenfläche.

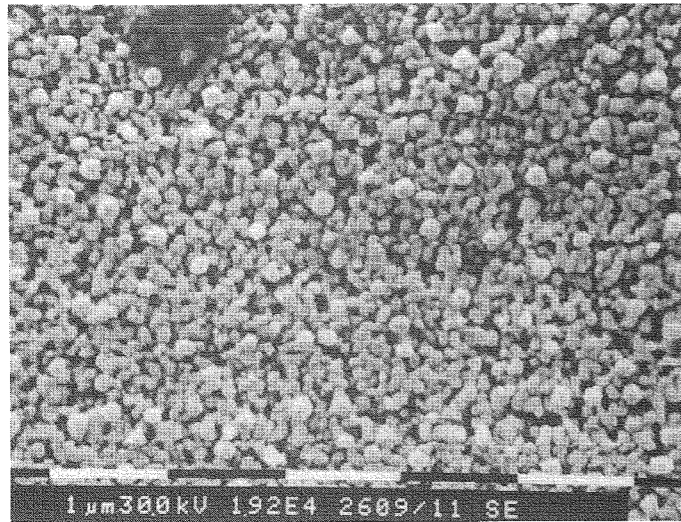


Abb.4-6
Mittels Zentrifugieren hergestellter Grünkörper, Außenfläche.

Anzahl von aus vielen Teilchen bestehenden Aggregaten zuerst wegen deren höherer Sedimentationsgeschwindigkeit abgeschieden wurde. Der daraus resultierende, radiale Gradient der Porenstruktur und Packungsdichte führt schon beim Trocknen zu unterschiedlichen Schrumpfungen der Außen- und Innenschicht, die dadurch abplatzt, siehe Abb.4-7. Obwohl die abgeschiedenen Rohre aus dem Aluminiumrohr durch Aufschmelzen einer zuvor aufgetragenen Wachsschicht leicht zu entformen waren, konnten keine rißfreien Grünkörper durch diese direkte Zentrifugation einer dünnflüssigen Suspension hergestellt werden.

Auch die Zugabe eines Binders (z.B. Polyvinylalkohol bei wässrigen Suspensionen) ergab keine hinreichende Verbesserung. Auch bei den feinteiligeren pyrogenen Kieselsäuren



Abb.4-7
Innenfläche eines zentrifugierten Rohres.

(z.B. Aerosil A 130 und A 200) mit einer schmalen Korngrößenverteilung wurde eine ähnliche Rißbildung beim Trocknen beobachtet.

Es ist somit offensichtlich, daß das Zentrifugieren in dieser einfachen Ausführungsform nicht als Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern geeignet ist. Erst in einer modifizierten Form [239],[240],[310]-[312], bei der die Suspension in dünnen Schichten eingebracht wird und damit die Teilchenseparation unterdrückt wird, gelingt die Herstellung von rißfreien Formkörpern.

Abschließend soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß das Zentrifugieren zum Abtrennen von großen Aggregaten und nicht dispergierten Teilchen aus Suspensionen vor der eigentlichen Formgebung geeignet ist. Damit kann die Homogenität des Grünkörpers und die mechanische Festigkeit des gesinteren und zur Faser ausgezogenen Glases deutlich verbessert werden, worauf noch später eingegangen wird.

4.4 KOLLOIDALE FILTERUNG

Die kolloidale Filterung ist eine andere Bezeichnung für den bekannten Schlickerguß. Diese Bezeichnung wird häufig verwendet, wenn besonders auf die Abscheidung von kolloidalen Teilchen abgehoben werden soll. Die Technik des Schlickergusses ist heute aus der keramischen Formgebungstechnik nicht mehr wegzudenken, obwohl es eine relativ neue Methode ist. Sie basiert auf einer Phasentrennung der dispergierten Teilchen von der Dispergierflüssigkeit und ist eine sehr einfache Methode, die nur geringen apparativen Aufwand beim Ausgangsmaterial und der Formgebung erfordert [241]. So ist die Herstellung dünnflüssiger Schlicker wesentlich einfacher als das Kneten von Strangpreßmassen. Diesen Vorteilen steht eine niedrige Abscheiderate entgegen, so daß in der industriellen Produktion mit mehreren Formen im Parallelbetrieb gearbeitet werden muß. Daher wird der Schlickerguß vor allem zur Her-

stellung von dünnwandigen Grünkörpern (wie beispielsweise der Sanitärkeramik) eingesetzt.

Bei kolloidalen Teilchen ist lediglich darauf zu achten, daß die Suspensionen im kolloidchemischen Sinne stabil sind, da so höhere Packungsdichten und bessere Grünkörperhomogenitäten zu erreichen sind [242],[243]. Dies bedeutet, daß durch geringe Zusätze von potentialbestimmenden Ionen eine gleichnamige Oberflächenladung auf den Teilchen erzeugt wird, so daß sich diese abstoßen und ein Zusammenklumpen verhindert wird. Auf die Grundlagen der Kolloidchemie wird noch ausführlich in den Abschnitten zur Formgebung durch Vernetzung (Kapitel 4.5) und der elektrophoretischen Abscheidung (Kapitel 4.6) eingegangen. Beim Schlickerguß ist die Auswahl der Elektrolyte weitgehend unkritisch und es genügen schon kleinste Mengen im 10^{-3} -Bereich, um ein definiertes Oberflächenpotential einzustellen.

Die Phasentrennung von Teilchen und Flüssigkeit erfordert eine treibende Kraft, die durch Herausziehen oder Herauspresen der Flüssigkeit aufgebracht werden kann. Zur Trennung ist außerdem ein Filter erforderlich, daß die Teilchen zurückhält. Die abgeschiedenen Teilchen verstärken die Filterschicht, so daß mit wachsender Schichtdicke der Strömungswiderstand für die Flüssigkeit immer größer und damit die Abscheiderate kleiner wird. Quantitativ ergibt sich für die Abscheiderate [244]:

$$\frac{d^2}{t} = \frac{2 \cdot P \cdot g \cdot E^3}{5 \cdot S^2 \cdot \eta \cdot (\gamma - 1) \cdot (1 - E)^2} \quad (4-5)$$

mit

- d : Schichtdicke
- t : Abscheidezeit
- p : Saugdruck der Form (z.B. Gips) oder Überdruck
- E : Porenanteil
- S : Oberfläche der Teilchen
- η : Viskosität
- γ : Schlickervolumen, enthält (1-E) Feststoff
- g : Erdbeschleunigung

Bei konstanten Parametern ergibt sich vereinfacht die bekannte Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zeit

$$d \sim \sqrt{t} \quad (4-6)$$

wodurch klar wird, daß dieses Verfahren insbesondere zur Herstellung von dünnwandigen Formkörpern geeignet ist.

Daher erschien es aussichtsreich, mittels kolloidaler Filtration rohrförmige Grünkörper herzustellen. Für die ersten

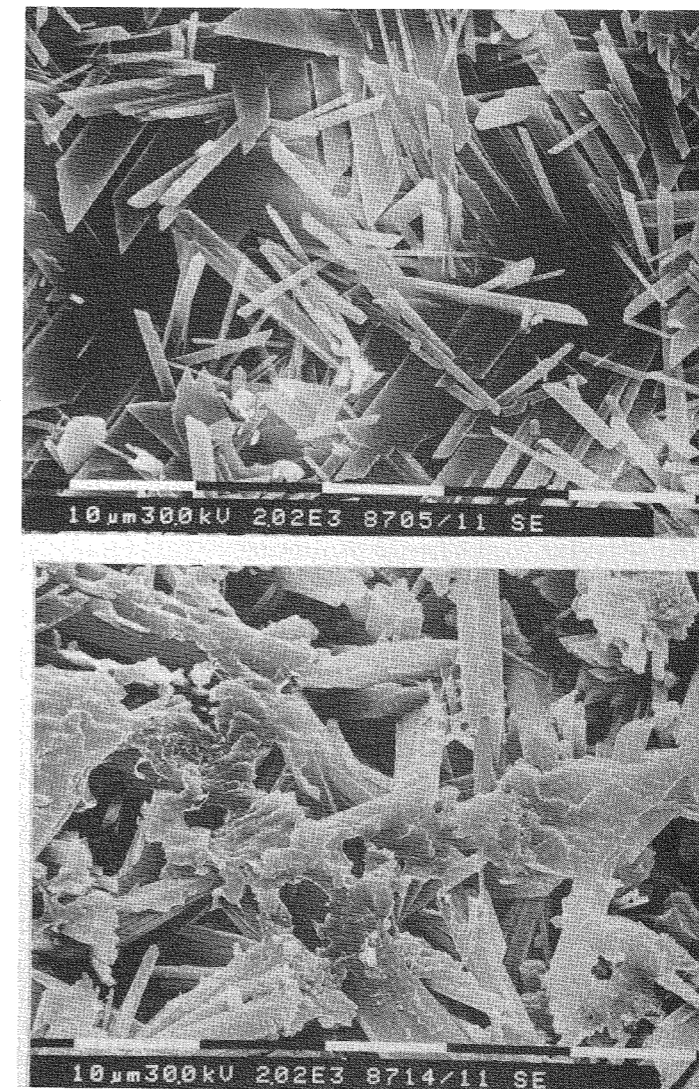


Abb.4-8
Formen für Schlickerguß
oben: Gips
unten: Gips mit
Binder (Spachtel-
masse)

Versuche wurden die auch für den Schlickerguß durchweg verwendeten Gipsformen ausprobiert. Abb.4-8 zeigt die Bruchfläche einer Gipsform und einer mit Binder modifizierten Gipsform. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Porenweite dieser Formen wesentlich größer als der Durchmesser der SiO_2 -Teilchen ist. Dennoch läßt sich ein stabiler Formkörper abscheiden, da sich diese Form selbst dichtet, wenn der Feststoffanteil in der Suspension hinreichend hoch ist. Außerdem verursachen die durch eine Auflösung des Gipses an der Grenzfläche zum Grünkörper in Lösung gebrachten Kalzium- und Sulfationen, die in die Suspension diffundieren, eine spontane Koagulation der Suspension an der Grenzschicht [241], [245].

Abb.4-9 zeigt als Beispiel einen Grünkörper, der rißfrei von einer Gipsform getrennt werden konnte. Die Abscheidung erfolgte aus einer wässrigen Suspension mit 40 Gew.% SiO_2 (Aerosil OX 50) und einem Zusatz von 0,3 Gew.% NH_4F in 135 Minuten.

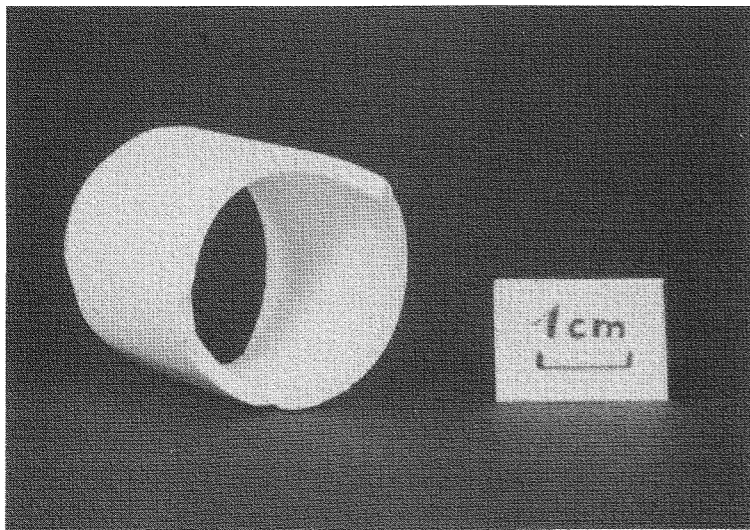


Abb.4-9
Grünkörper aus
Aerosil OX 50,
hergestellt in
einer zweitei-
ligen Gipsform.

Dazu empfiehlt es sich, die Gipsform (in diesem Beispiel betrug die Wanddicke 35 mm) aus zwei bis drei Teilformen aufzubauen. Herausstehende Kanten, die sich an den Stoßstellen der Form meist nicht vollständig vermeiden lassen, können am Grünkörper leicht beseitigt werden. Die Rauigkeit der äußeren Oberfläche wird durch die Gipsform bestimmt, während die innere Oberfläche nahezu fehlerfrei mit spiegelndem Glanz erhalten werden kann. Eine gleichmäßige Schichtdicke wird nur

mit einer Form erreicht, bei der die Porenverteilung und damit die Saugkraft sehr homogen über die gesamte Fläche ist. Dies stellt eine experimentelle Schwierigkeit dar, wenn sehr hohe Anforderungen an die geometrischen Toleranzen gestellt werden.

Als gravierender Nachteil wirkt sich die mechanische Verhakung des abgeschiedenen Grünkörpers mit der Gipsform aus. Dabei ist weniger die große Oberflächenrauigkeit störend als die Gipspartikel, die auf der Oberfläche des Formkörpers sitzen und unweigerlich zur Rekristallisation spätestens beim Sintern führen. Diese Gipspartikel werden auch nicht bei dem Reinigungsprozeß beseitigt, da Kalzium keine flüchtigen Chloride bildet. Daher lassen sich Gipsformen nicht zur Herstellung von Grünkörpern einsetzen, aus denen hochreine Kieselgläser gesintert werden sollen.

4.4.1 HERSTELLUNG VON FILTERELEMENTEN UND FORMKÖRPERN

Da die preisgünstigen Gipsformen zur kolloidalen Filterung von SiO_2 -Suspensionen nicht eingesetzt werden können, war es notwendig, nach Alternativen Ausschau zu halten.

In Abb.4-10 bis 4-12 ist ein neuartiges Material in verschiedenen Vergrößerungen abgebildet, das als Ersatz für die Gipsformen entwickelt wurde und wesentlich längere Standzeiten einer Form erreichen soll [246]. Es besteht aus Polymethylmethacrylat, das durch ein modifiziertes Herstellungsverfahren offene Poren enthält. Diese Poren sind, abgesehen von einigen größeren Lunkern, recht gleichmäßig über das Volumen verteilt, so daß dieses Formmaterial eine homogene Saugkraft aufweist. Obwohl der abgeschiedene Formkörper bei diesem Material nicht mehr wie bei der Gipsform kontaminiert wird, bleiben leider die Probleme bei der Entformung bestehen. Daher mußte die Suche nach einem besser geeigneten Filtermaterial weitergehen.

Filterelement
aus Polymethyl-
methacrylat

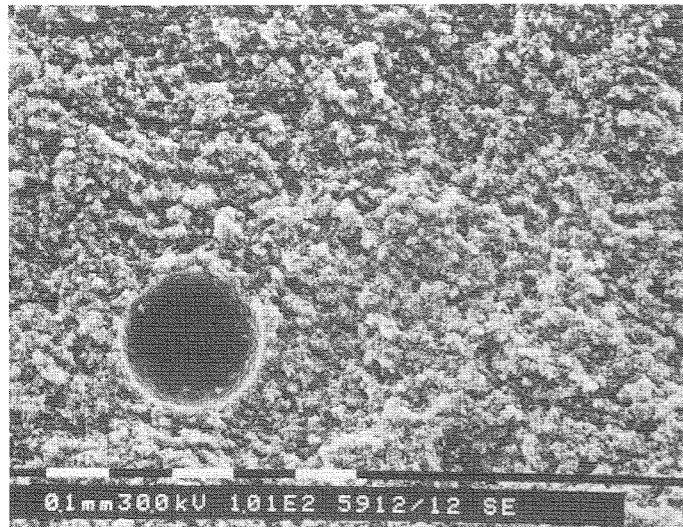


Abb.4-10

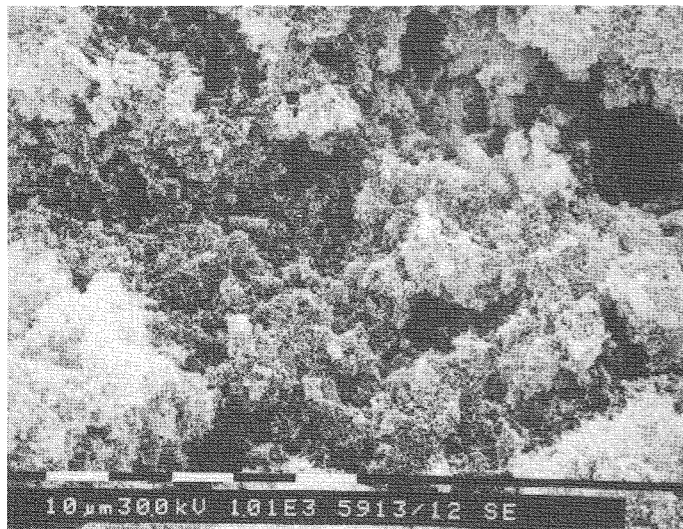


Abb.4-11

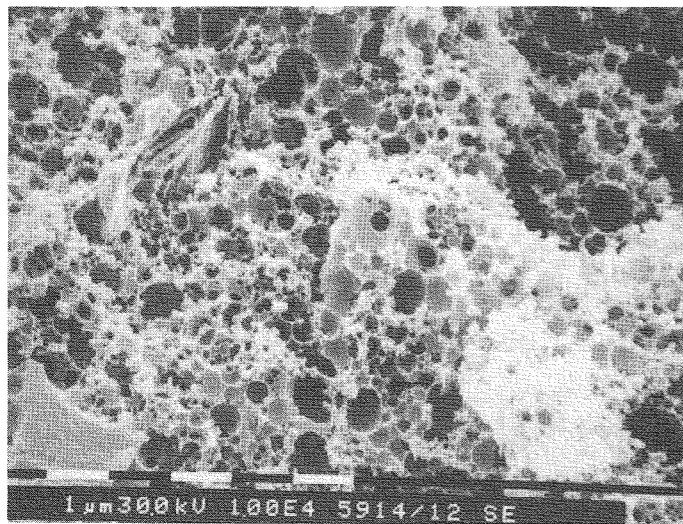


Abb.4-12

Als nächstes wurden kommerziell erhältliche Membranfilter ausprobiert. Diese sind in nominellen Porenweiten bis herab zu $0,1 \mu\text{m}$ zu erhalten. In den Abb.4-13 bis 4-16 sind REM-Aufnahmen eines $0,2 \mu\text{m}$ Filters aus Polyamid und einer Goretextfolie, die durch Strecken einer PTFE-Folie hergestellt wird, in jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungsstufen wiedergegeben. Die Filtermaterialien weisen recht homogene und im Vergleich zu Gips deutlich feinere Poren auf. Da das PTFE-Filter sehr hydrophob ist, ließ sich auch bei höheren Drucken von einigen bar kein Wasser hindurchpressen. Somit verblieb als Filtermaterial lediglich das Polyamidfilter.

Zur Herstellung eines Formkörpers wurde dieses Filtermaterial aus Polyamid in eine $0,5 \text{ m}$ lange, zweiteilige Stützform aus porösem Edelstahl (Sinterkörper, Porendurchmesser $1 \mu\text{m}$) mit einem Innendurchmesser von 30 mm gelegt und an beiden Enden

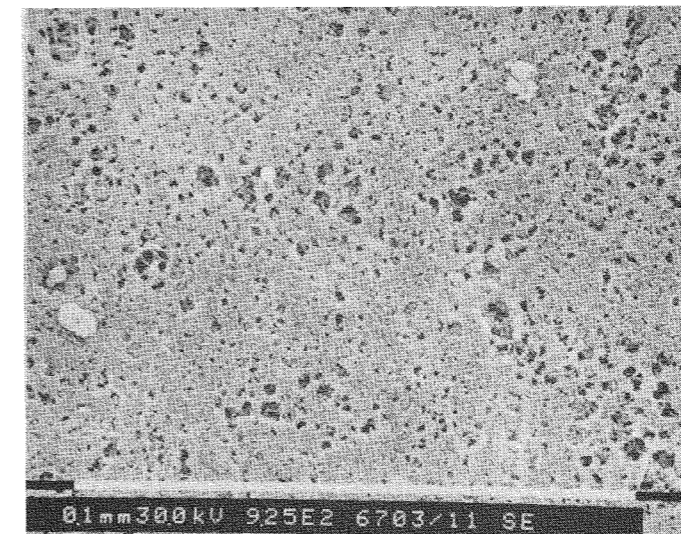


Abb.4-13
Polyamidfilter $0,2 \mu\text{m}$
(Pall N 66), Über-
sicht

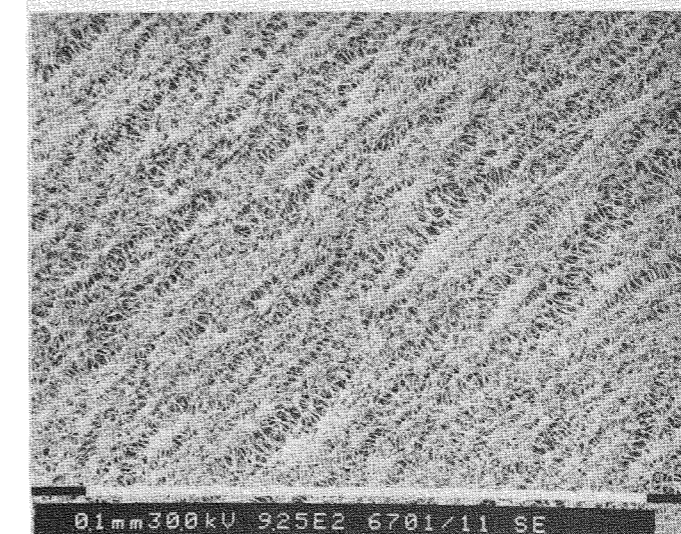


Abb.4-14
PTFE Filter (Gore-
tex), Übersicht

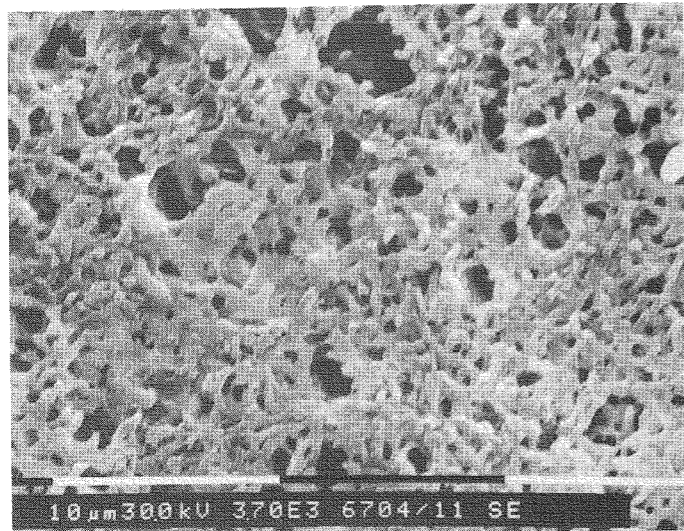


Abb.4-15
Polyamidfilter
0,2 μm, Detailaufnahme.

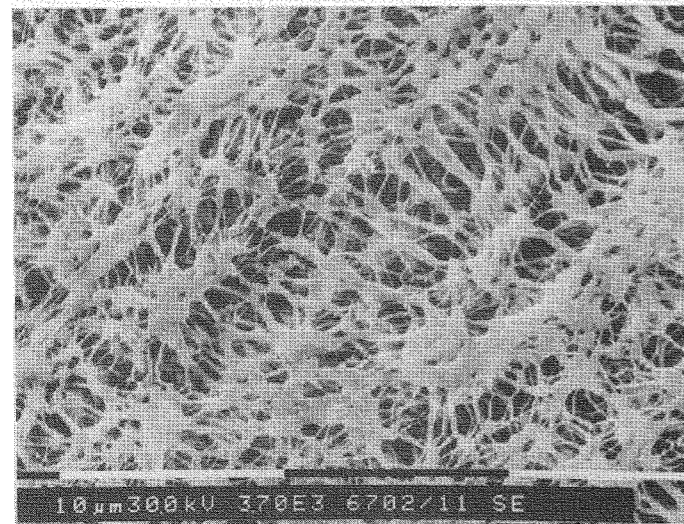


Abb.4-16
PTFE Filter (Gore-
tex), Detailaufnahme.

mit einem Klemmstopfen verschlossen. Mit mehreren dünnen Drähten wurde die Stützform gegen Aufbiegen nach außen gesichert. Über eine Öffnung im oberen Klemmstopfen wurde eine wässrige Suspension mit 40 Gew.% Aerosil OX 50 und einem Zusatz von 0,75 Gew.% NH_4F (bezogen auf SiO_2) eingefüllt, die sich leicht in einem Ultraschallbad dispergieren ließ. Über die gleiche Öffnung wurde ein Druck von 0,5 bar gegeben, wodurch die Flüssigkeit durch das Membranfilter und den anschließenden Stützfilter gepreßt und ein Grünkörper auf der Innenseite des Membranfilters abgeschieden wird. Nach einer Zeit von 1,6 Stunden betrug die Schichtdicke etwa 6 mm. Nach Abnahme des Druckschlauches und Abgießen der überschüssigen Suspension wurde der abgeschiedene Formkörper durch Öffnen der Stützform und Abwickeln des Membranfilters entnommen und senkrecht stehend binnen weniger Stunden getrock-

net. Der Grünkörper wies eine spiegelnde Innenoberfläche und eine glatte Außenoberfläche auf, deren Rauigkeit durch das Filtermaterial vorgegeben ist.

Dieser Grünkörper ließ sich nach einer Reinigung zu einem transparenten Glas sintern, siehe Abb.4-17. Auf diese Prozessschritte wird noch ausführlich in den folgenden Kapiteln eingegangen. Auffällig war eine leichte Trübung des gesin-

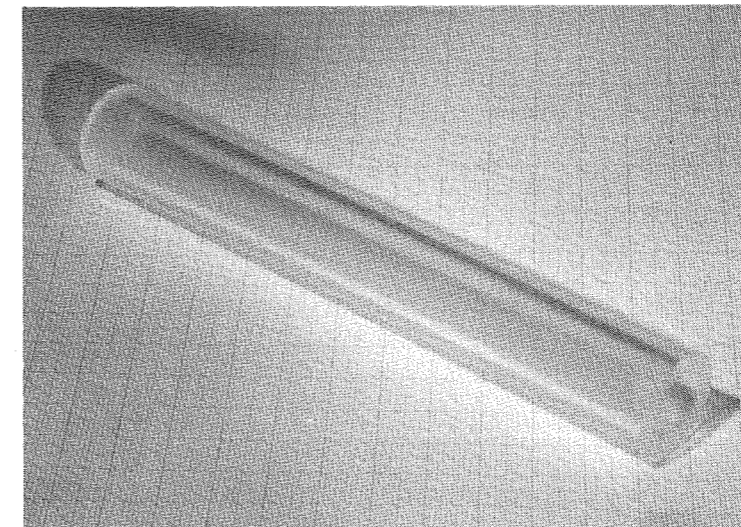


Abb.4-17
Gesintertes
Kieselglasrohr,
geformt durch
kolloidale
Filtration.

terten Glases, die auf größere Poren zurückzuführen und schon in dem Grünkörper vorhanden sind. Dies ist auf der REM-Aufnahme von einer Grünkörperbruchfläche in Abb.4-18 deutlich zu erkennen. Die genaue Ursache für die Bildung der Blasen ist nicht bekannt und wurde auch nicht weiter untersucht.

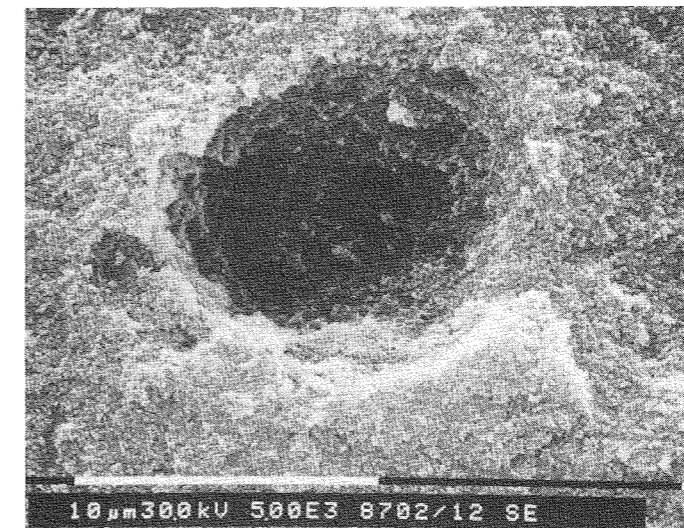


Abb.4-18
Luftblase in einem
Grünkörper (kolloi-
dale Filtration).

Durch das spiralförmige Aufwickeln des Membranfilters besteht nicht nur ein Problem in der Dichtung der Form, sondern die Außenoberfläche weist zwangsläufig eine Stufe an der Nahtstelle auf. Da Membranfilter als nahtlose Schläuche nicht zu kaufen sind, wurde in einer Reihe von Versuchen die Herstellung derartiger Schlauchfilter ausprobiert.

Die Herstellung erfolgte nach dem Koagulationsverfahren, bei dem eine Schicht aus einer Kunststofflösung in ein weiteres Lösungsmittel getaucht wird, in dem nur das erste Lösungsmittel, nicht aber der Kunststoff löslich ist. Durch die schnelle Verdünnung des Lösungsmittels fällt eine poröse Kunststoffschicht aus, deren Dicke, Porengröße und Porenstruktur von der Konzentration der Polyamidlösung und der Austauschgeschwindigkeit der Lösungsmittel abhängt. In den Abb.4-19 bis 4-21 sind REM-Aufnahmen von verschiedenen Filtern abgebildet, die aus einer Lösung von Trogamid (Polyamidcopolymerisat von Dynamit Nobel) in Dimethylformamid (DMF) hergestellt wurden. Als zweites Lösungsmittel wurde Wasser verwendet. Die Bilder zeigen eine makroskopisch nicht sehr gleichmäßige Struktur sowie die Bildung von geschlossenen Poren und kleinen Kügelchen, die auf der Oberfläche haften. Auch wiesen die dem Tauchkörper zugewandte Seite (Substratseite) und die äußere, dem zweiten Lösungsmittel zugewandte Seite unterschiedliche Porenstrukturen auf.

Zwar ließen sich auf diese Weise nahtlose Membranfilterschläuche herstellen, die zur Herstellung von Grünkörpern nach dem Schlickergußverfahren vorteilhaft eingesetzt werden könnten. Da bis zur der Herstellung von größeren, homogenen Filtern noch einige Entwicklungsarbeit notwendig gewesen wäre, wurde dieses Formgebungsverfahren wegen dieser technischen Probleme bei der Filterherstellung nicht weiter verfolgt, nachdem die prinzipielle Herstellungsmöglichkeit von Grünkörpern mittels kolloidaler Filtration nachgewiesen werden konnte.

Außerdem stellte sich in parallel durchgeführten Arbeiten heraus, daß die elektrophoretische Abscheidung wesentlich

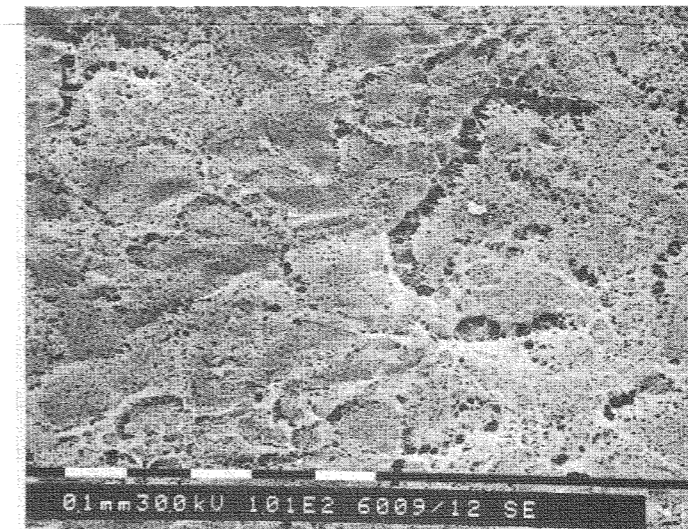


Abb.4-19
Trogamid Filter,
Überblick Außenseite

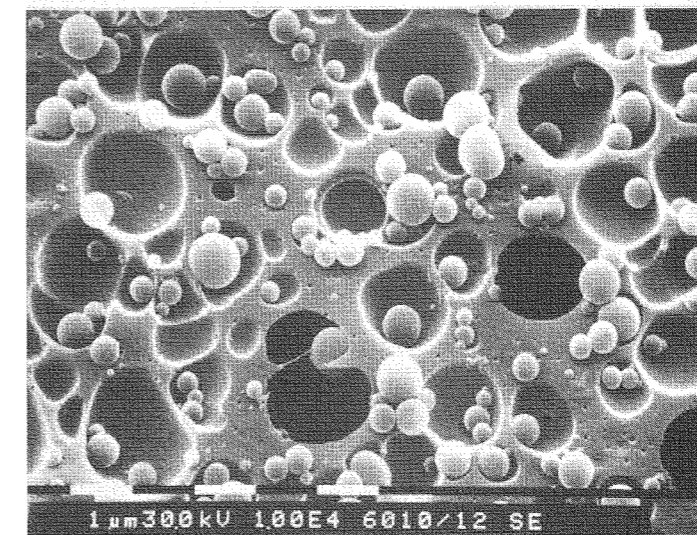


Abb.4-20
Trogamid Filter,
Ausschnitt Außenseite

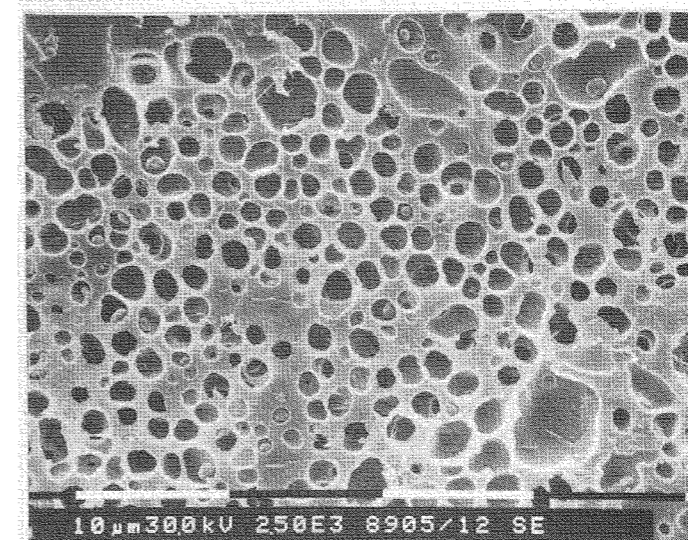


Abb.4-21
Trogamid Filter,
Substratseite

höhere Abscheideraten ermöglicht und somit der kolloidalen Filtration deutlich überlegen ist. Dies wird auch schon daraus deutlich, daß die elektrophoretische Abscheidung unabhängig von der Teilchengröße ist, während die Strömungsgeschwindigkeit bei den kleinen Poren zwischen den kolloidalen Teilchen nach dem Hagen-Poiseuille Gesetz mit der vierten Potenz deutlich abfällt [247]. Daher wird die kolloidale Filtration schon vom Prinzip her für submikroskopische Teilchen uninteressant, da die Abscheideraten für Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als $0,1 \mu\text{m}$ zu klein werden [247].

4.5 FORMGEBUNG DURCH VERNETZUNG

Unter der Formgebung durch Vernetzung wird eine Koagulation von kolloidalen Teilchen einer Suspension verstanden, die durch geeignete Zusätze eine begrenzte kolloidchemische Stabilität hat und zusätzlich eine sehr hohe Thixotropie aufweist. Dadurch ist die Suspension nur im stark gescherten Zustand dünnflüssig, während sie sich im Ruhezustand verfestigt. So ist es möglich, eine hochgefüllte, verflüssigte Suspension blasenfrei in eine Form zu gießen und diese nach der Verfestigung als homogenen Formkörper aus der Form zu entnehmen und nach Trocknung und Reinigung einen hochreinen, transparenten Kieselglasformkörper zu erhalten.

Zum besseren Verständnis dieser Eigenschaften wird zunächst auf die Grundlagen der Kolloidchemie und die Vorstellungen zum Mechanismus der Vernetzung eingegangen. Daran schließt sich eine Beschreibung der experimentellen Ergebnisse an.

4.5.1 KOLLOIDCHEMISCHE GRUNDLAGEN

Bei Verwendung von kolloidalen Teilchen als Ausgangsmaterial für die Formgebungsprozesse treten Wechselwirkungen auf, die

durch das veränderte Verhältnis von der Masse zur Oberfläche des Teilchen im Vergleich zu den sonst in der keramischen Formgebung verwendeten Pulvern mit Teilchendurchmessern größer als $1 \mu\text{m}$ bedingt und dort auch kaum zu beobachten sind. So machen sich die schwachen Dispersionskräfte (z.B. van der Waals Kräfte) zwischen den Teilchen bemerkbar, die zur Agglomeration der Teilchen führen. In einer Suspension flocken kolloidale Teilchen durch diese Kräfte mit langer Reichweite schnell aus. Gravitationskräfte spielen dabei keine Rolle, da sie die schwächste Wechselwirkung von allen Kräften ergeben und gegen die thermische Energie der Teilchen völlig zu vernachlässigen sind.

Um einen homogenen Formkörper herstellen zu können, müssen die Teilchen so stabilisiert werden, daß die Bildung von Agglomeraten möglichst weitgehend unterbunden wird. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten, die Annäherung von Teilchen zu begrenzen [248],[249]. Diese Möglichkeiten zur guten Homogenisierung von agglomerierten Teilchen machen einen wesentlichen Vorteil der Verwendung von Suspensionen bei dem Formgebungsverfahren im Vergleich zu den trockenen Pulververfahren aus, für den der Nachteil der Trocknung in Kauf genommen werden muß.

Bei der sterischen Stabilisation verhindert eine auf der Oberfläche adsorbierte Schicht (z.B. Binder) eine Berührung. Obwohl diese Vorstellung einleuchtend ist, bestehen noch große Schwierigkeiten in der exakten Beschreibung.

Besser verstanden wird die elektrostatische Stabilisation, die durch Oberflächenladungen erreicht wird. Bei den binderfreien Suspensionen der in diesem Bericht behandelten Formgebungsprozesse spielen diese Kräfte fast ausschließlich eine Rolle, weshalb sich die folgenden Betrachtungen darauf beschränken.

Werden Substanzen mit einem polaren Medium (z.B. Wasser) in Berührung gebracht, bilden sich elektrische Ladungen an der Oberfläche der Substanz aus, die entsprechende Gegenladungen

aus dem Medium anziehen. Nach einer empirischen Regel von Coehn läßt sich der Bestandteil mit der höheren Dielektrizitätskonstanten positiv auf [250]. Somit formen sich elektrische Doppelschichten, die von potentialbestimmenden oder spezifisch adsorbierten Ionen geprägt werden. In Abb.4-22 ist eine Oberfläche mit spezifisch adsorbierte Ionen gemäß dem Stern Modell skizziert [248]. In der Sternschicht befinden sich die Zentren der spezifisch adsorbierten Ionen, die elektrostatisch oder durch van der Waals Kräfte so fest an die Oberfläche gebunden sind, daß sie der thermischen Bewegung widerstehen. Durch mehrwertige adsorbierte oder oberflächenaktive Gegenionen kann sogar die Oberfläche elektrisch umgeladen werden [251].

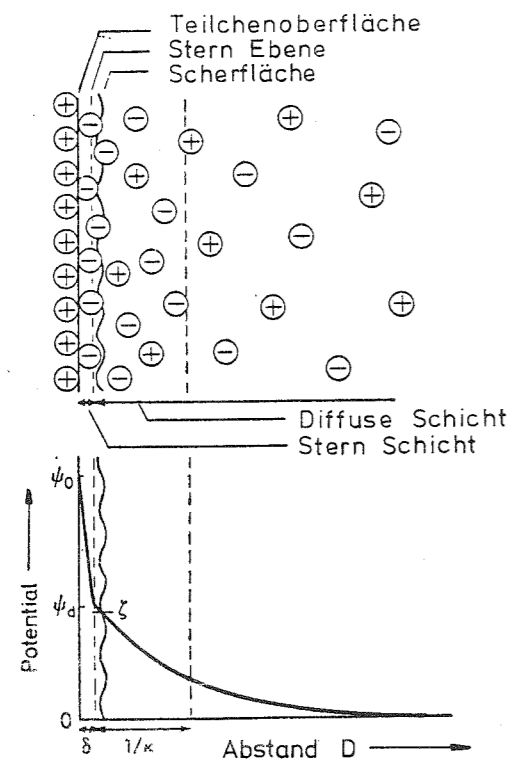


Abb.4-22

Schematische Darstellung elektrostatischer Doppelschichten an einer Teilchenoberfläche (Stern Modell).

In etwas größerer Entfernung von der Oberfläche befindet sich die Gleitschicht. Das Potential an dieser Stelle wird als ζ (zeta) Potential bezeichnet, das eine häufig gebrauchte Kenngröße in der Kolloidchemie ist und bei der Beschreibung der elektrophoretischen Abscheidung noch häufig benutzt werden wird. Danach fällt das Potential in der diffusen Randschicht

langsam ab. Um die Dicke der diffusen Randschicht bemessen zu können (sie ist theoretisch unendlich lang), wird die Schichtdicke $1/\kappa$ eingeführt, bei der das Potential auf $1/e$ ($\approx 0,37$) abgefallen ist. Die Größe κ wird auch als Debye-Hückel Parameter bezeichnet. Die Schichtdicke der diffusen Randschicht hängt von der Elektrolytkonzentration ab und beträgt beispielsweise für einwertige Ionen bei einer Konzentration von 10^{-1} mol/l 1 nm, bei 10^{-3} mol/l 10 nm.

Die kolloidchemische Stabilität ergibt sich nun aus der Addition der attraktiven Dispersionskräfte und der repulsiven, elektrostatischen Kräfte. Erst wenn es einem Teilchen gelingt, die Doppelschicht zu durchstoßen, kann es fest an ein anderes Teilchen gebunden werden (agglomerieren). Eine genaue Beschreibung gibt die DLVO Theorie [238],[248], auf die hier nur hingewiesen werden kann. Ein anschauliches Ergebnis ist in Abb.4-23 zu sehen [252], wo die Potentiale für verschiedene Stern Potentiale als Funktion des Teilchenabstandes dargestellt sind. Je höher die kinetische (thermische) Energie eines Teilches ist, um so eher kann es eine hohe Potentialbarriere überwinden und das attraktive van der Waals Potential erreichen. In gleicher Weise ergibt eine niedrige Potentialbarriere eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Agglomeraten.

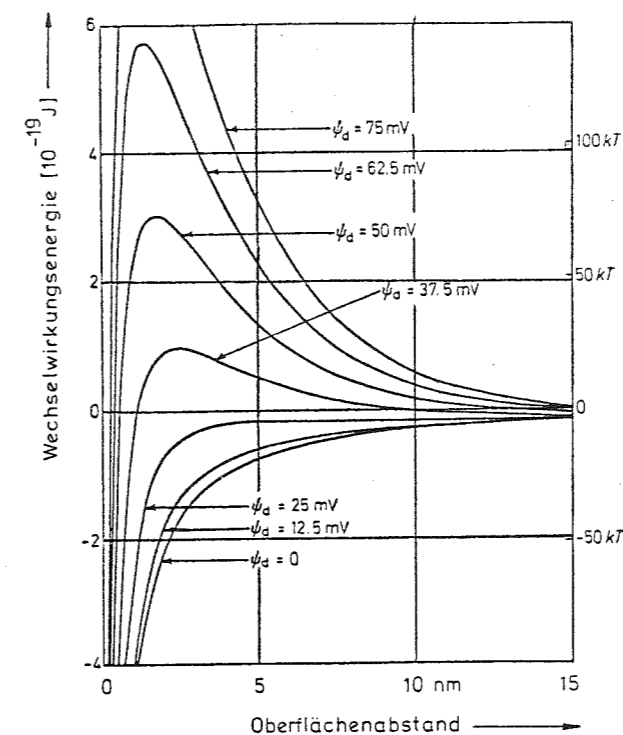


Abb.4-23

Berechnete, potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen Teilchen mit 10 nm Durchmesser bei 298 K, einwertige Ionen, für verschiedene Stern-Potentiale ψ_d , aus [252].

Eine sehr stabile Suspension zeichnet sich durch eine sehr hohen Potentialbarriere aus, wodurch auch eine gute Dispergierung der einzelnen Teilchen ermöglicht wird. Bei der Koagulation muß sie hingegen in der Nähe der thermischen Energie der Teilchen bei Raumtemperatur liegen, um die gewünschte Bindung zwischen den Teilchen zu erhalten. Die Koagulationsrate ergibt sich dann aus der Anzahl der Stöße, die zwischen den Teilchen stattfinden. Dabei nimmt die Zahl N der suspendierten Teilchen ab [252]-[255]:

$$- \frac{dN(t)}{dt} = k_p N(t)^2 + k_0 N(t) \quad (4-7)$$

Dabei bezeichnet k_p die Reaktionskonstante des nicht bewegten, diffusionsbegrenzten Systems (perikinetische Koagulation). Ist ein zusätzlicher Schergradient (z.B. durch Rühren) vorhanden, wird die Stoßfrequenz zwischen den Teilchen und damit die Koagulationsrate gemäß der Konstante k_0 erhöht (orthokinetische Koagulation). Diese beiden Konstanten können umgeformt werden zu

$$k_p = 4\pi\alpha_p D \cdot d \quad (4-8)$$

wobei α_p den Anteil der Stöße angibt, die zur permanenten Agglomeration führen. D bezeichnet den Diffusionskoeffizienten gemäß der Brownschen Molekularbewegung und d den Teilchendurchmesser. Mit Hilfe der Einstein - Stokes Beziehung $D = kT/3\pi\eta d$ (η : Viskosität des Suspension) folgt

$$k_p = \alpha_p \cdot (4kT/3\eta) \quad (4-9)$$

In ähnlicher Weise läßt sich für k_0 finden [252]

$$k_0 = \alpha_0 \cdot 4 \cdot \Phi \cdot G \quad (4-10)$$

mit Φ : Volumenanteil der Teilchen in der Suspension
 G : mittlerer Geschwindigkeitsgradient
 α_0 : definiert wie α_p , $\alpha_p = \alpha_0$

Somit ergibt sich aus Gl.4-7

$$- \frac{dN}{dt} = \alpha_p \frac{4kT}{3\eta} \cdot N^2 + \alpha_0 \frac{4\Phi G}{\pi} \cdot N \quad (4-11)$$

Der erste Term überwiegt bei kleinen Teilchen, während der zweite Term für Teilchen größer als $1 \mu\text{m}$ dominiert [252]. Dies hat eine spürbare Konsequenz beim Einrühren des Ausgangsmaterials in das Dispergiermittel Wasser. Da die Agglomerate des Pulvers nicht schlagartig zerkleinert werden, tritt durch die scheinbar großen Teilchen eine Verfestigung mit wachsender Rührgeschwindigkeit auf. Diese Dilatanz ist deutlich beim Mischen im Ultrachallbad an der Gefäßwand zu beobachten, worauf bei der Beschreibung der Suspensionsherstellung noch eingegangen wird.

Bei der Ableitung von Gl.4-11 wurde von monodispersen Teilchen ausgegangen. In polydispersen Systemen hat die Teilchengröße und deren Verteilung einen ausgeprägten Einfluß auf die Kinetik der Agglomeration und kann stark ansteigen [252]. In gleicher Weise ergeben sich aus einer Variation des Oberflächenpotentials und der Teilchendurchmesser geringere Stabilitäten der Suspensionen von polydispersen Teilchen [256].

Bei der Formgebung durch Vernetzung muß die Potentialbarriere so beschaffen sein, daß die thermische Aktivierung der Teilchen ausreicht, um feste Teilchenbindungen zu erhalten. Auf der anderen Seite sollten die Teilchen auch noch gut dispergiert werden können, da die Mikrostruktur im Grünkörper die Agglomeratstruktur in der Suspension widerspiegelt und für die Sinterung eine homogene Probe vorteilhaft ist [257]. Auch kann die Sinterkinetik von Agglomeraten beeinflusst werden [258].

Diese Forderungen nach einem System mit gut dispergierbaren Teilchen und Koagulationsfähigkeit lassen sich leicht formulieren. Die praktischen Probleme treten da auf, wo es um die meßtechnische Erfassung von Agglomeraten in konzentrierten Suspensionen geht. Hier gibt es noch keine direkten Meßverfahren, so daß man entweder von verdünnten Suspensionen

extrapolieren oder am getrockneten oder sogar gesinterten Formkörper messen muß.

4.5.2 GRUNDLAGEN DES VERNETZUNGSPROZESSES

Geeignete kolloidchemische Eigenschaften der Suspensionen sind eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Formgebung durch den Vernetzungsprozeß. So kann die beobachtete, sehr hohe Thixotropie der wässrigen Aerosilsuspensionen mit geringem Zusatz von Fluoridionen nicht alleine durch eine Koagulation erklärt werden, da bei allen anderen, fluoridfreien Elektrolyten (z.B. NH_4Cl , NH_4Br oder NH_3 -Acetat) diese hohe Verfestigung einer dünnflüssigen Suspension in keinem Fall festgestellt werden konnte. Die Verwendung von Fluoridionen, die beispielsweise durch Zugabe von NH_4F , NH_4HF_2 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ erfolgen kann, scheint daher eine notwendige Voraussetzung für diesen Formgebungsprozeß zu sein. Daher wird in diesem Abschnitt der SiO_2 -F Wechselwirkung größere Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Thixotropie ist auf Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Teilchen zurückzuführen, die in Abb.4-24 schematisch dargestellt ist. Die Wasserstoffbrückenbildung tritt in einem ruhenden System auf, wodurch sich die Viskosität der Suspension durch Verkettung der Teilchen erhöht. In einem Scherfeld werden diese Bindungen wieder gelöst und die Viskosität nimmt durch die freibeweglichen Teilchen ab (siehe auch Abb.4-2).

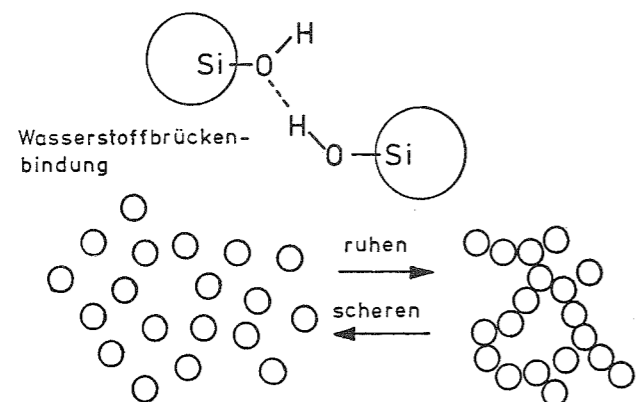


Abb.4-24
Schematische Darstellung des thixotropen Verhaltens.

Dieser Vorgang ist solange reversibel, bis sich Siloxanbindungen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) zwischen den Teilchen ausbilden. Die Thixotropie ist in der Nähe des isoelektrischen Punktes (SiO_2 : $\text{pH} \approx 2$) am niedrigsten (was für das Strangpressen von Interesse wäre, aber mit den Bindersystemen nicht erreicht werden kann). Der Maximalwert ist durch die Anzahl der Brückenbindungen und die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke begrenzt.

Die Bindungsenergien einiger Wasserstoffbrücken [259] sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Da die Wasserstoffbrückenbindung

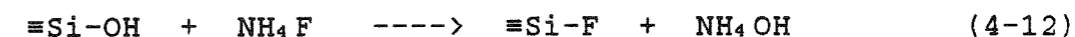
Tabelle 4-3

Bindungsenergien einiger Wasserstoffbrücken [259]

H-O...H	21,7	kJ/Mol
N-H...F ⁻	20,9	"
HCN...HCN	13,7	"
C-H...N	19,23	"
O-F...F ⁻	54,3	"
F-H...F ⁻	242 ± 21	"

generell mit zunehmender Elektronegativität ansteigt, verwundern nicht die hohen Werte für die Fluoride. Die Wasserstoffbrücke zwischen zwei Fluoridionen hat die stärkste Bindung. Dies dürfte die Erklärung für die sehr hohe Thixotropie fluoridhaltiger Suspensionen sein.

Es liegt zunächst nahe anzunehmen, daß gemäß der Hoffmeister Reihe [260] die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Kieselglasteilchen durch die Fluoridionen ersetzt werden



zumal ein Anstieg des pH-Wertes beim Einrühren des SiO_2 -Pulvers von 5...5,5 (wässrige NH_4F -Lösung) auf 6,2 (Suspension) beobachtet wird. Messungen der Fluoridkonzentrationen [261] zeigten jedoch, daß keine spontane Abnahme von freien Fluoridionen, die nach Gl.4-12 hätte beobachtet werden müssen, festzustellen war.

Ein Austausch aller Silanolgruppen auf den Teilchenoberflächen hätte zur Folge, daß die Teilchen hydrophob würden und somit nicht mehr in Wasser dispergiert werden könnten. In Abb.4-25 ist eine Bilderfolge dargestellt, die das Benetzungsverhalten eines reinen Wassertropfens auf einer frisch gespaltenen Oberfläche eines Grünkörpers zeigt, der zuvor bei 1200°C für kurze Zeit in fluorhaltiger Atmosphäre behandelt worden war und somit Si-F Bindungen an der Oberfläche aufwies. Bereits nach 5 Minuten hatte sich der Kontaktwinkel sichtbar verringert und nach 20 Minuten wurde der Grünkörper vollständig benetzt. Somit kann bei der Reaktionsgleichung 4-12 das Gleichgewicht nicht vollständig nach rechts verschoben sein, sondern eine konzentrationsabhängige Rückreaktion findet statt.

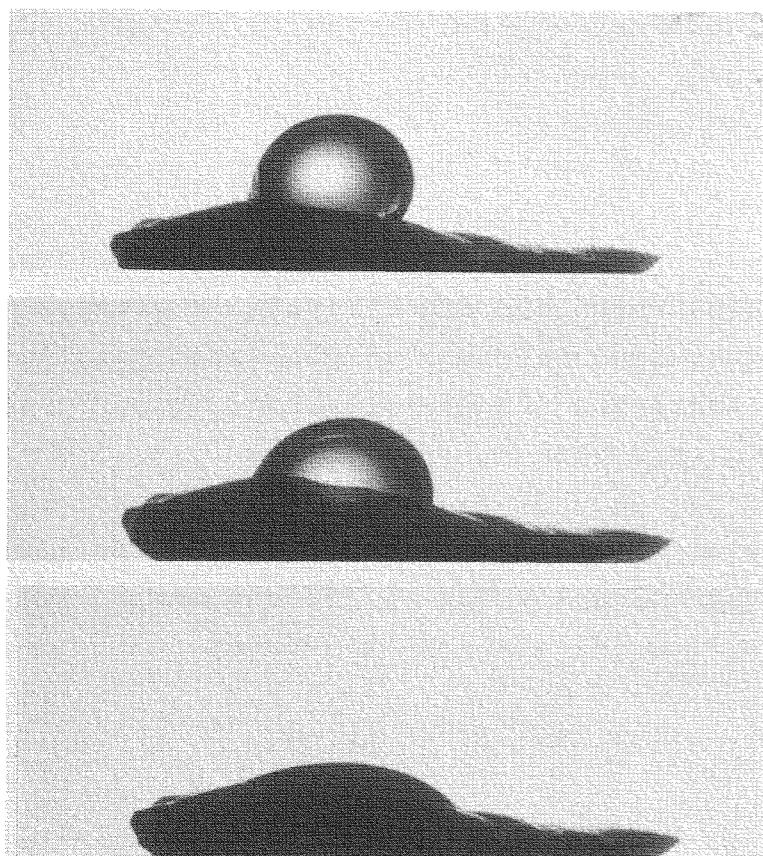


Abb.4-25
Benetzungsverhalten eines Wassertropfens auf einer fluorierten, noch porösen SiO_2 Oberfläche nach 0, 5 und 20 min (von oben nach unten).

In wasserfreier Suspension reagiert SiO_2 eindeutig mit NH_4F zu $\equiv\text{SiF}$. So entweicht beim Einrühren von Aerosil in eine 2%ige NH_4F Lösung in Methanol deutlich riech- und meßbar Ammoniak. Diese Suspensionen zeigten zwar im Gegensatz zur

reinen Methanolsuspension thixotropes Verhalten, kamen aber in dem Verfestigungsgrad an die wässrigen $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_4$ Suspensionen nicht heran. Der maximale Füllgrad war ebenfalls deutlich geringer und die relative Gründichte betrug nur 31 %.

Erschwert wird das Verständnis der $\text{SiO}_2\text{-F}^-$ Wechselwirkung dadurch, daß im gesinterten Glas Fluor eingebaut wird, wie Brechungsindexmessungen eindeutig ergeben. Dies kann nur über Si-F Bindungen geschehen. Nun könnten die Fluorbindungen erst beim Erhitzen des Formkörpers mit beim Trocknen an der Oberfläche zurückgebliebenen NH_4F entstehen. Dieses auskristallisierte NH_4F müßte aber durch eine Spülung mit Methanol vor dem Erhitzen zu entfernen sein, was aber nicht möglich war. So behandelte Grünkörper zeigten den gleichen Brechungsindexunterschied.

Aus den gemessenen Brechungsindexunterschieden ergibt sich, daß bei den für die Vernetzung optimalen Fluoridkonzentrationen etwa jede dritte Silanolgruppe durch ein Fluoridion ersetzt werden müßte. Bei wesentlich höheren Konzentrationen bis zu mehreren Prozent (auch durch nachträgliches Imprägnieren) konnte aber eine Brechungsindex von $n_D = 1,4560$ nicht unterschritten werden, was einem vollständigen Austausch aller Silanolgruppen ($3 \text{ OH}/\text{nm}^2$) entspricht.

Weitere Erkenntnisse über die Mechanismen bei der Vernetzung sind aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit möglich. So wurde beobachtet, daß die Dielektrizitätskonstante (DK) während der Vernetzung ansteigt. Abb.4-26 zeigt eine Messung,

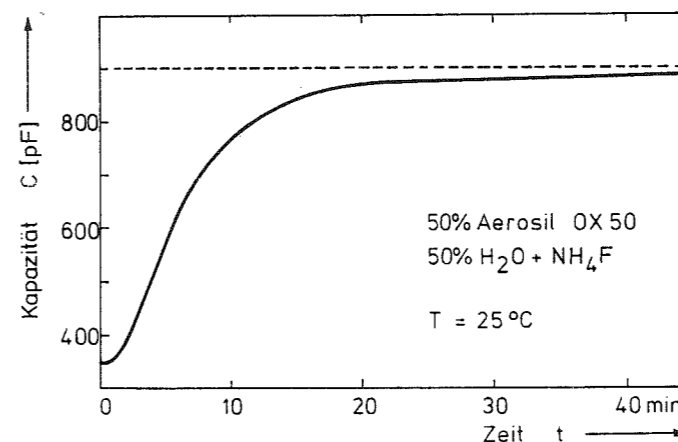
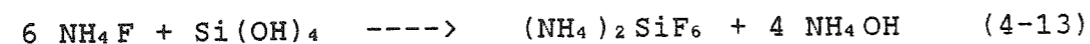


Abb.4-26
Kapazitätsänderung einer SiO_2 -Suspension mit NH_4F -Zusatz während der Vernetzung ($T=25^{\circ}\text{C}$) mit blockierenden Elektroden. Gestrichelte Gerade: Endwert nach 2 Tagen.

bei der auf eine stabförmige Probe in einem Folienschlauch (siehe Kapitel 4.5.4) mit einem Durchmesser von 16 mm elektrisch isolierte Elektroden mit einer Fläche von je 5 cm² angebracht wurden und die Kapazität gemessen wurde (LCR Meter Typ 4275A von Hewlett Packard, f = 1 MHz, 1 V_z, T = 26°). Dieser Anstieg der DK läßt sich durch eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit erklären. Da die Beweglichkeit der OH⁻ Ionen etwa viermal größer ist als die Beweglichkeit der Fluoridionen, ist dies ein Indiz für einen, erst während der Vernetzung stattfindenden Austausch der Hydroxylgruppen gegen die Fluoridionen.

Neben der Reaktion aus Gleichung 4-12 ist auch eine Reaktion zwischen der gelösten Kieselsäure und dem NH₄F vorstellbar, die die Erhöhung der SiO₂ Löslichkeit durch NH₄F erklären könnte:



Für diese Reaktion konnten in der Literatur [83], [309] aber bisher keine Hinweise gefunden werden. Daher sind weitere Arbeiten notwendig, um über die hier geäußerten Vorstellungen hinaus eine genaue Beschreibung der Wechselwirkung zwischen SiO₂ und NH₄F in Wasser sowie des Mechanismus der Vernetzung von Kieselglasteilchen machen zu können. Auf das Problem der Wechselwirkung zwischen SiO₂ und Fluor wird auch noch bei der Behandlung der elektrophoretischen Abscheidung in Kapitel 4.6 und der Dotierung mit Fluor über die Gasphase in Kapitel 9 eingegangen.

4.5.3 HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER SUSPENSIONEN

Trotz des nicht vollständigen Verständnisses der Grundlagen des Vernetzungsprozesses erwies sich diese neue Methode als ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von Formkörpern. Da bei der Formgebung keine Separation vom Dispergiermittel Wasser erfolgt, hängt die erreichbare Gründichte der Form-

körper alleine von dem Füllgrad der Suspensionen und der Trockenschrumpfung ab. Da eine große Gründichte angestrebt wird, um gute mechanische Festigkeiten der Grünkörper und geringe Schrumpfungen zu erhalten, muß bei dem Vernetzungsprozeß mit hoch konzentrierten Suspensionen gearbeitet werden. Den Einfluß der Gründichte auf die Sinterschrumpfung zeigt Abb.4-27. So schrumpft der dichte, nach dem Vernetzungsverfahren hergestellte Formkörper mit einer relativen Gründichte von 40 % nur um 25 %, hingegen der Sol-Gel Formkörper mit einer relativen Gründichte von 10 % um 50 %. Derartig hohe Sinterschrumpfungen erfordern eine andere Dimensionierung der Öfen, die sich im Preis niederschlägt.

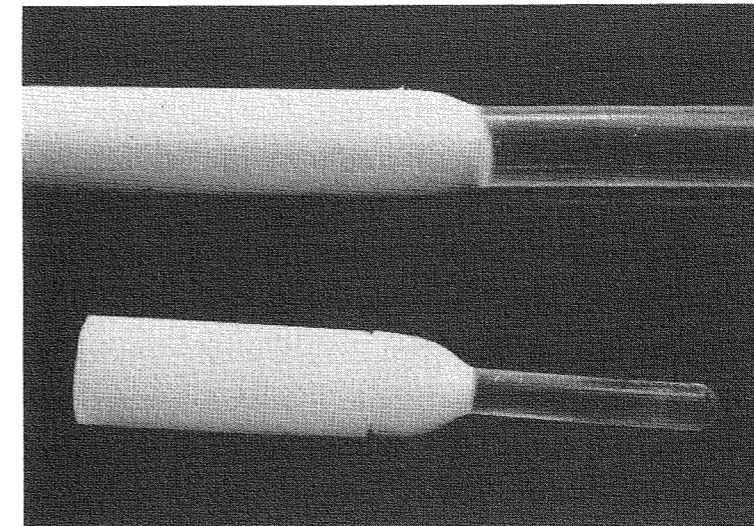


Abb.4-27

Sinterschrumpfung von Grünkörpern unterschiedlicher, relativer Dichten.

Oben: 40 %

(Aerosil OX 50)

unten: 10 %

(Sol-Gel)

Da die Trockenschrumpfung von der Oberflächenspannung des Dispergiermittels abhängt und diese bei Wasser schon recht hoch ist, kann eine große Gründichte nur über den Füllgrad von Aerosil in der Suspension erreicht werden. Daher stellt sich die Aufgabe, einen möglichst hohen Gewichtsanteil der pyrogenen Kieselsäure gut in Wasser zu dispergieren, in dem knapp 1 Gew.% NH₄F (bezogen auf den SiO₂ Anteil) gelöst ist. Andere fluoridhaltige Elektrolyte wie NH₄HF₂ oder (NH₄)SiF₆ sind zwar prinzipiell auch geeignet, ergaben aber schlechtere Ergebnisse. Da diese Zusätze den pH-Wert in den sauren Bereich verschieben, muß eine geringere Konzentration gewählt werden.

Der maximale Füllgrad ist von der Teilchengröße bzw. der Pul-

veroberfläche abhängig. Die folgende Liste gibt typische Werte für verschiedene Pulver wieder:

Pulver	Durchmesser [nm]	Oberfläche [m ² /g]	typ. Füllgrad [Gew.%]	rel. Gründichte [%]
MSP 0,2	170	17	60	45
OX 50	80	46	45...50	≈ 40
HDK S5	50	70	30	28
A 130	16	129	30	28
A 200	12	196	18	28

Aus diesen Werten ist zu erkennen, daß das Vernetzungsverfahren sehr flexibel an verschiedene Ausgangsmaterialien angepaßt werden kann, aber doch ein deutlicher Vorteil bei der Dispergierung größerer Teilchen vorhanden ist. Daher war auch bei diesem Prozeß Aerosil OX 50 das Standardmaterial.

Höhere Füllgrade in den Suspensionen stoßen auf Schwierigkeiten beim Mischen, da wegen der dilatanten Phase beim Einrühren der pyrogenen Kieselsäuren die Teilchen nur schwer zu dispergieren sind. Diese Dilatanz läßt sich durch nachträgliche Zugabe des NH₄F nicht umgehen. Die monodispersen Pulver ließen sich einfacher dispergieren, wobei nicht klar ist, ob dies nur auf die größeren Durchmesser oder das gleichmäßigere Oberflächenpotential der einzelnen Teilchen zurückzuführen ist.

Beim Auftreten einer dilatanten Phase hat ein Ultraschallfeld nur wenig Wirkung. Erst wenn eine flüssige Suspension erhalten worden ist, fördert ein Ultraschallfeld die Homogenisierung der Suspension. Eine effektivere Homogenisierung ist mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer möglich, wobei aber Schwierigkeiten mit dem Materialabrieb (Kontamination) und der Erwärmung entstehen. Kontaminationsprobleme entstehen beim Ultraschall nicht, da in einem Kieselglasgefäß gearbeitet werden kann, daß in ein Ultraschallbad gesetzt wird. Diese Dispergiermethode wurde durchweg verwendet.

Wenn keine Dilatanz an der Gefäßwand mehr festzustellen ist, ist die Einrührphase beendet (Definition) und die Homogenisierungsphase beginnt. Die Länge der Einrührphase nimmt überproportional mit dem Füllgrad zu. Als Anhaltswert wird für eine Suspension mit 50 Gew.% Aerosil OX 50 etwa 15 Minuten benötigt, und für jede Erhöhung des Füllgrades um 3-4 % (absolut) verdoppelt sich die Einrührzeit. Genauere Werte lassen sich hier nicht angeben, da sich Schwankungen im Ausgangsmaterial stark bemerkbar machen. Eine Charakterisierung mit Hilfe der Pulveroberfläche (BET-Methode) ist zwar hilfreich, aber nicht ausreichend, da vermutlich auch der Anteil fester Aggregate die Dispergierbarkeit beeinflusst. Zur Messung der Aggregate in konzentrierten Suspensionen gibt es zur Zeit noch keine Meßverfahren, so daß die Dispergierbarkeit experimentell ermittelt werden muß.

Als Richtwert kann hier die Viskosität der Suspension im optimal dispergierten und gescherten Zustand herangezogen werden. Die Konzentrationsabhängigkeit von Aerosil OX 50 Suspensionen zeigt Abb.4-28. Derartige Suspensionen sind noch gut gießfähig (zum Vergleich: $\eta(\text{H}_2\text{O}) \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), so daß auch Luftblasen leicht aufsteigen können. Eine einfache, qualitative Viskositätsbestimmung ergibt sich aus den Durchlauf

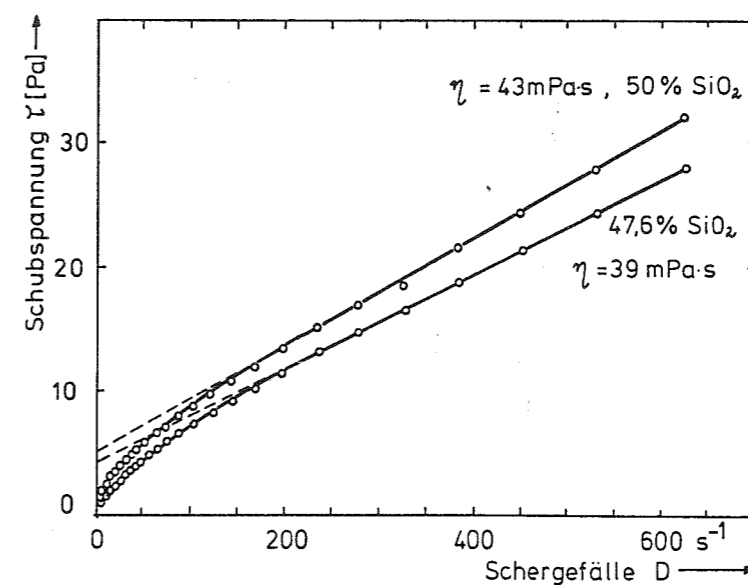


Abb.4-28
Rheologische Eigenschaften von wässrigen SiO₂-Suspensionen unterschiedlicher Konzentration.

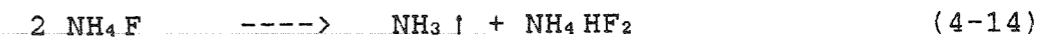
zeiten der Suspension durch ein Sieb. Die Siebung der Suspension ist ohnehin notwendig, um nicht dispergierte Aggregate

zurückzuhalten. Daher wurden hintereinander Siebe aus Polyesterewebe mit einer lichten Maschenweite von 125, 30 und 15 μm verwendet, wodurch die lichtstreuenden Restporen in dem gesinterten Glas deutlich vermindert und die Faserfestigkeiten erhöht werden konnten (siehe Kapitel 10). Eine Durchlaufzeit von 2-5 Minuten durch das 15 μm Sieb (im Ultraschallfeld) wurde als Viskositätskriterium genommen.

Wegen der langen Einrührzeiten für hochgefüllte Suspensionen war es günstiger, eine dünnflüssige Suspension durch Abpumpen von Wasser im Ultraschallfeld einzuengen. Dies bot sich insbesondere für Suspensionen für die Formgebung von Rohren durch den Schleuderguß an, da hier kurze Vernetzungszeiten notwendig sind und eingeschlossene Luftblasen wegen der kürzeren Schichtdicke sowie der größeren Beschleunigung (im Vergleich zur normalen Gravitation) auch aus Suspensionen mit höherer Viskosität noch aufsteigen können. Als obere Grenze konnte ein Feststoffgehalt von ca. 57 Gew.% SiO_2 erreicht werden. Höhere Konzentrationen sind zwar möglich (z.B. wurden mit einem Schneckenextruder 64 % und mit HCl als Elektrolyt (pH-Wert ≈ 2) 68 % erreicht), aber in diesem technischen Konzept nicht mehr sinnvoll.

Die Vernetzungszeit der Suspensionen hängt von dem Feststoffgehalt, der Elektrolytkonzentration sowie der Temperatur ab. Sie ist schwierig zu messen, da jegliche mechanische Abtastverfahren zur Bestimmung des Verfestigungsgrades zu einer Scherbeanspruchung und damit wieder zur Verflüssigung der Probe führt. Daher besteht zur Zeit nur die Möglichkeit, über die indirekte Methode der Leitfähigkeitsmessung den Vernetzungsgrad zu bestimmen, siehe Abb.4-26.

Der einzig freie Parameter zur Beeinflussung der Vernetzungszeit (nach einer Optimierung von SiO_2 - und Elektrolytkonzentration) ist die Temperatur. So können Vernetzungszeiten bei Raumtemperatur von mehreren Stunden durch Erwärmung auf 60-80°C bis zu wenigen Minuten verkürzt werden. Die Maximaltemperatur ist durch die Zersetzung des gelösten NH_4F begrenzt, wobei folgende Reaktion auftritt [309]:



Die bei Temperaturen oberhalb von 80-90°C beobachtete Gasblasenentwicklung in der Probe wird auf diese Ammoniakentwicklung zurückgeführt. Als Vernetzungszeit wird die Zeitspanne bezeichnet, nach der der Formkörper fest genug ist, um ihn aus der Form zu entnehmen und zu trocknen. Erst während der Trocknung bilden sich stabile Siloxanbindungen zwischen den Teilchen. Bis dahin ist der nur thixotrop verfestigte Formkörper sehr scherempfindlich und muß vorsichtig behandelt werden.

4.5.4 FORMUNG VON STÄBEN

Obwohl das eigentliche Ziel dieser Arbeiten die Herstellung von hochreinen Kieselglasrohren war, waren für analytische Zwecke Stäbe unentbehrlich, um die Reinigung, Dotierung und Sinterkinetik zu untersuchen. Außerdem ist die Herstellung von Stäben einfacher als die von Rohren.

Für die Formgebung von Rohren ist lediglich eine Form erforderlich, in die die Suspension eingegossen wird und die eine glatte Oberfläche aufweisen sollte. Um eine Rißbildung bei der Trocknung zu verhindern, sollte die Form vor der Trocknung von der Probe leicht entfernt werden oder der Trockenschrumpfung folgen können. Hierauf wird bei der Behandlung der Trocknung (Kapitel 5) noch ausführlicher eingegangen.

Den genannten Anforderungen wird ein Folienschlauch gerecht, der nach dem Einfüllen der Suspension unter leichtem Überdruck stabilisiert wird. Der Formkörper läßt sich so nach der Vernetzung sehr gut händeln, da keine punktförmigen Kräfte an der Probe angreifen. Die größte Schwierigkeit machte die Beschaffung von Folienschläuchen, da zwar viele Folien auf dem Markt angeboten werden, aber das Angebot an nahtlosen Folienschläuchen mit Durchmessern zwischen 10 und 30 mm sehr

begrenzt ist. Die Wahl fiel schließlich auf einen Schlauch aus Polyethylenterephthalat, der unter dem Handelsnamen Nalophan NS (Fa. Kalle, Wiesbaden) erhältlich ist. Die Eigenschaften dieses Materials sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Diese Schläuche werden in kleinen Abstufungen mit Durchmessern zwischen 12 und 135 mm angeboten, sind sehr formstabil und quellen nicht in Wasser.

Tabelle 4-4

Technische Daten (Herstellerangaben)	von Nalophan NS Schläuchen	
Dichte	1,37 g/cm ³	23° C
Reißfestigkeit	längs >400 N/mm ²	DIN 53 455
	quer > 50 "	"
Reißdehnung	längs 30 %	"
	quer 300 %	"
Schmelzpunkt	260 °C	DTA 3° C/min
Gebrauchstemp. (einige h)	150-180° C	in Luft
Tieftemperatur	bis 4 K	fl. He
Entflammbarkeit	>400 °C	DIN 40 634
Transparenz	90 %	
H ₂ O Permeabilität (25µm)	6 g/m ² · d	DIN 53 122, 20° C
Gas	Luft	25 cm ³ /m ² · d · bar
	O ₂	65 "
	N ₂	15 "
	CO ₂	300 "

Die Entformung wäre am schonendsten für die Probe, wenn der Schlauch nach der Vernetzung einfach aufgelöst werden könnte. Leider ist die chemische Beständigkeit dieser Schläuche so gut, daß kein einfaches Lösungsmittel ihnen etwas anhaben kann. Nur heißes (40-50° C) Phenol löst dieses Material nach knapp einer Minute auf. Da diese Chemie nicht sehr angenehm ist, wurde der Schlauch aufgeschnitten. Bei einem radialen Schnitt mußte eine geringfügige Beschädigung der Probe in Kauf genommen werden. Der Schlauch ließ sich aber auch tangential ohne Probenbeschädigungen mit einer Rasierklinge aufschneiden, wenn die Probe etwas geschrumpft war und der Schlauch kleine Falten auf der Probenoberfläche bildete. Die Trocknung über die Wasserdampfdiffusion durch den Schlauch ließ sich durch Erwärmen auf 60° C merklich steigern, wie die Gewichtsverlustmessungen in Abb.4-29 zeigen.

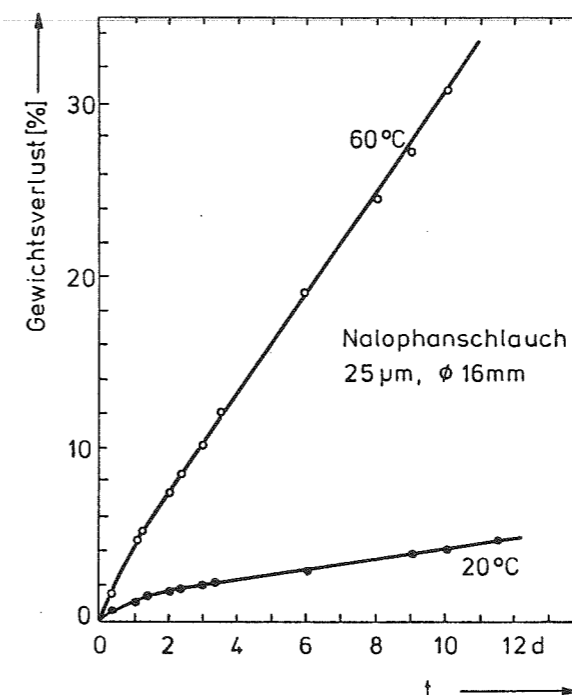


Abb.4-29
Wasserdampfdurchlässigkeit
von Nalophanschläuchen
bei verschiedenen Tempera-
turen.

Die Nalophanschläuche weisen leider eine Durchbiegung auf, die bei größeren Längen ins Gewicht fällt. Da die Schläuche aber eine gute Reißdehnung in Querrichtung aufweisen, ließen sie sich bei Temperaturen zwischen 120 und 150° C und einem Überdruck bis zu 0,6 bar durch Einblasen in ein Rohr richten. Die lineare Streckung betrug dabei bis zu 30 %.

Mit dieser Folienschlauchmethode wurden Proben bis zu 0,8 m Länge und einem Durchmesser bis zu 30 mm problemlos hergestellt, deren Eigenschaften in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

4.5.5 ROHRHERSTELLUNG DURCH SCHLEUDERGUSS

In gleicher Weise wie bei der Stabherstellung können Rohre hergestellt werden, wenn die Suspension vor der Vernetzung in einem Rohr geschleudert wird. Dann liegt die Suspension an der Rohrwand an und es bildet sich bei einem gut zentrierten Schleuderrohr eine gleichmäßig dicke Schicht, da der Schleuderguß (als einziges von den hier vorgestellten Formgebungsverfahren) selbstzentrierend ist. Nach der Vernetzung kann

das Rohr als (noch schereempfindlicher) Formkörper entnommen und wie die Stäbe weiterbehandelt werden.

Konnten bei der Stabherstellung die recht einfachen Folien-schlauchformen eingesetzt werden, muß beim Schleuderguß mehr Aufwand getrieben werden, da ein stützendes Substratrohr notwendig ist. Dazu wurden drei verschiedene Konzepte ausprobiert, die eine leichte Entformung des noch schereempfindlichen Formkörpers vor der Trocknung auch bei größeren Längen gewährleisten und im folgenden diskutiert werden sollen.

(1) Teilbare Formen: Diese einfach erscheinende Möglichkeit stößt auf technische Schwierigkeiten, da eine aus zwei oder (besser) drei Längssegmenten bestehende Form mit guter Paßgenauigkeit nur mit sehr großem Aufwand hergestellt werden kann. Selbst wenn als Einlage ein Folien- oder Elastomerschlauch verwendet wird, der geringe Unstetigkeiten an den Nahtstellen ausgleichen kann und Haftungsprobleme des noch feuchten Grünkörpers bei der Entformung verhindert, müssen die Zentrifugalkräfte aufgefangen werden. Dies macht Stützmaßnahmen notwendig, die die Handhabung einer teilbaren Form erschweren.

(2) Schwimmende Lagerung: Das Entformungsproblem kann sehr elegant gelöst werden, wenn die Suspension beim Schleudern auf einer Flüssigkeit mit größerer Dichte schwimmt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten in einem starren Schleuderrohr befinden. Im einfachsten Fall kann man eine schwere Flüssigkeit (z.B. Tetrabromethan ($\rho = 2,96 \text{ g/cm}^3$) oder Dijodmethan ($\rho = 3,31 \text{ g/cm}^3$)) wählen, die sich nicht mit der wässrigen Suspension vermischt und daher eine Schicht direkt auf dem Schleuderrohr bildet, auf der die Suspension vernetzen kann. In der Praxis zeigte sich jedoch, daß die Oberfläche des SiO_2 Formkörpers recht schlecht wird. Daher ist es besser, zusätzlich einen Folienschlauch zu verwenden, der teilweise mit der Suspension gefüllt und durch geringen Überdruck stabilisiert ist. Diesen recht starren Folienschlauch kann man auf einer schwereren Flüssigkeit schwimmen lassen, wobei man nicht mehr auf die recht giftigen organischen Flüssigkeiten (siehe oben)

angewiesen ist, sondern auch wässrige Salzlösungen verwenden kann. In Tabelle 4-5 ist eine Auswahl von Salzen aufgeführt, die sehr hohe Löslichkeiten in Wasser haben und daher eine Dichte der Lösung von $\geq 1,4 \text{ g/cm}^3$ ermöglichen. Am wenigsten problematisch erschien die Verwendung von NH_4J , das bei den Versuchen zur Entformung nach dieser Methode verwendet wurde (Konzentration: 50 g NH_4J in 30 ml Wasser). Die weitere Verarbeitung nach der Vernetzung im rotierenden Schlauch kann analog zur Stabherstellung erfolgen.

(3) Thermoplastische Trennschicht: Eine interessante Alternative ist eine thermoplastische Schicht auf der Innenseite des Schleuderrohres, die bei der Formgebung hart ist und nach dem Vernetzen der Probe zur Entformung erweicht werden kann. Für die Experimente wurden Wachse verwendet, die bei 60 bis 80°C schmelzen. Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich aus der Oberflächenrauigkeit der Wachsschicht, die noch einiger Verbesserungen bedarf. Die Wachsschicht wurde durch Schleudern in dem entsprechend erwärmten Stützrohr aufgetragen. Die Entformung mit Hilfe von thermoplastischen Trennschichten ist am leichtesten experimentell zu realisieren, schränkt aber die Erwärmungsmöglichkeiten zur Beschleunigung der Vernetzung ein.

Tabelle 4-5

Löslichkeiten von Salzen zur Herstellung von Flüssigkeiten hoher Dichte

Substanz	Dichte [g/cm ³]	Löslichkeit [g/l]	
		Anhydrid	mit H ₂ O
CdCl_2	1,42	510	904
CdSO_4	1,40	447	951
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,42	567	850,6
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,51	663	844,7
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,34	474	920
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	1,54	770	770
AgNO_3	1,47	589	884
NaBr	1,41	565	848
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,433	629	801
NH_4J	2,514	154	
	100°C	250	

Für den Schleuderguß ist eine Drehzahl ausreichend, bei der die Suspension gerade an die Wand des Stützrohres gedrückt

wird (typ. 1000 U/min bei 30 mm Durchmesser). So können die dispergierten Glasteilchen noch nicht wie in einer Zentrifuge separieren, und es entsteht nur ein sehr geringen Binnendruck (ca. 0,14 bar) im Schleuderrohr, der (im Gegensatz zur Ultrazentrifuge, $p \approx 55$ bar bei 30 000 U/min) zu keinerlei Materialproblemen führt.

Die durch den Schleuderguß hergestellten Grünkörper wiesen eine spiegelnde Innenoberfläche auf. Die Beschaffenheit der Außenoberfläche war von dem Formmaterial abhängig. Weitere Eigenschaften der Schleudergußrohre werden in den folgenden Kapiteln zusammen mit den anderen Formkörpern diskutiert.

4.6 ELEKTROPHORETRISCHE ABSCHIEDUNG

Die Elektrophorese gehört zu den elektrokinetischen Phänomenen, die bei kolloidalen Teilchen zur Abscheidung benutzt werden kann. Wichtige technische Anwendungen sind in der Biochemie, Biologie und Medizin zu finden, wo sie als analytisches Trennverfahren sowie für mikropräparative Zwecke eingesetzt wird [262]. Ferner gibt es bedeutende industrielle Anwendungen in der elektrophoretischen Lackierung, wo ein gleichmäßiger Pigmentauftrag auch an schwer zugängigen Stellen sowie an scharfen Kanten zu erreichen ist. Die Flüssigentwickler in Fotokopiermaschinen beruhen auch auf einer elektrophoretischen Abscheidung der Tonerteilchen an den bildmäßigen Ladungen.

Zur Herstellung von keramischen Formkörpern sind immer wieder Vorschläge zur elektrophoretischen Abscheidung gemacht worden, die auf eine Verbesserung der Abscheidegeschwindigkeit und der Standzeiten der Formen beim Schlickergießen [263], [264] oder eine bessere Aufbereitung des Ausgangsmaterials zielten [250], [265]-[267].

Der Versuch der Firma Händle, mit dem Elephant-Verfahren [268]-[270] keramische Fliesen herzustellen, scheiterte auch.

Die Bemühungen wurden nach einer kurzen Erprobungsphase wieder eingestellt, obwohl das Verfahren technisch ausgereift war. Wahrscheinlich war die Strategie falsch, mit einem neuen Verfahren ein altbewährtes Produkt der Feinkeramik zu ersetzen, das mit der konventionellen Strangpreßtechnik genauso gut hergestellt werden kann.

Eine weitere Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung liegt auf dem Gebiet der Beschichtungen [271]-[274], insbesondere der Emaillierung [275]-[278], wo in Analogie zur elektrophoretischen Lackierung ein wachsendes Interesse besteht.

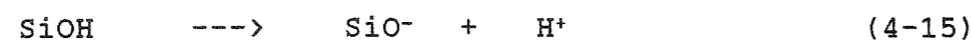
Wie schon am Ende des Abschnittes 4.4.1 erwähnt wurde, hat die Elektrophorese, insbesondere bei der Abscheidung kolloidaler Teilchen, große Vorteile. Dies war Grund genug, einen neuen Versuch zur Herstellung von großen Formkörpern nach diesem Verfahren zu wagen und die Möglichkeiten dieser Methode für kolloidale SiO_2 Teilchen aufzuzeigen. Außerdem boten die Messungen zur elektrophoretischen Abscheidung die Möglichkeit, neue Erkenntnisse der kolloidchemischen Prozesse an realen (konzentrierten) Suspensionen zu erhalten. Bevor auf experimentelle Ergebnisse eingegangen wird, sollen die Grundlagen der elektrokinetischen Effekte kurz aufgezeigt werden.

4.6.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Wenn ein kolloidales Teilchen eine Oberflächenladung aufweist, kann es sich in einem elektrischen Feld bewegen oder bei der Bewegung ein elektrisches Feld erzeugen. Dies führt zu verschiedenen, makroskopisch beobachtbaren elektrokinetischen Effekten.

Die Ladung des Teilchens wird von dem ζ - (zeta) Potential beschrieben, das schon in Kapitel 4.5.1 eingeführt wurde. Aus Abb.4-22 ist anschaulich zu erkennen, daß die Höhe des ζ -

Potentials direkt von der Oberflächenladung und der diffusen Randschicht abhängt, deren Dicke wiederum von der Elektrolytkonzentration bestimmt wird. Somit vergrößert sich das ζ -Potential mit abnehmender Elektrolytkonzentration. Die Oberflächenladung auf den Glasteilchen hängt von der Zahl der potentialbestimmenden OH^- - und H^+ -Ionen, also vom pH-Wert, ab und kann recht hohe Werte annehmen [248], [291]. Die Oberflächenladungen entstehen durch eine Dehydration der Silanolgruppen



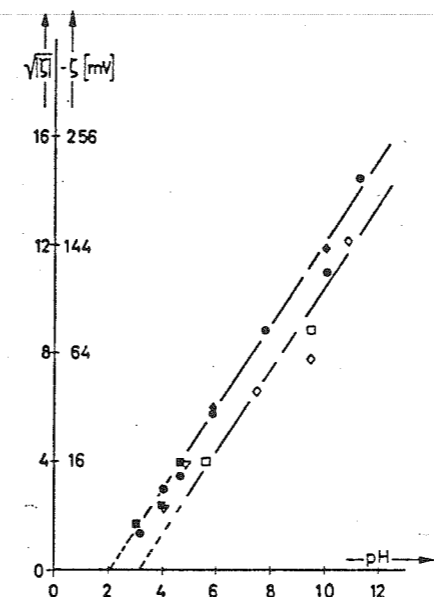
Da das ζ -Potential eine wichtige Kenngröße für die elektrokinetischen Phänomene ist, gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich theoretisch und experimentell mit der Bestimmung des ζ -Potentials, auch für verschiedene Teilchenformen, beschäftigen, auf die an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann [279]-[285]. Die experimentelle Bestimmung des ζ -Potentials erfolgt durchweg durch die Messung der Beweglichkeit eines Teilchens in einem angelegten elektrischen Feld. Da die Teilchen in einer stark verdünnten Suspension einzelne Streuzentren bilden, lassen sie sich indirekt in einem Mikroskop beobachten. Das ζ -Potential ergibt sich für die hier vorliegenden Fall (große Werte von $\kappa \cdot a$) aus der Smoluchowski Gleichung

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E} \quad (4-16)$$

mit ϵ_r : Relative Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit
 ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante
 η : Viskosität der Flüssigkeit
 v : Geschwindigkeit des Teilchens
 E : Elektrisches Feld in der Beobachtungszone

Bei der Auswertung muß berücksichtigt werden, daß der Teilchenstrom nicht über den Querschnitt der Beobachtungsküvette konstant ist, sondern ein Geschwindigkeitsgradient und eine Gegenströmung vorhanden ist [286]. In Abb.4-30 ist von Aero-

Abb.4-30
 Zetapotential einer Suspension aus Aerosil A 200, aus [285].



sil A 200 die Abhängigkeit des ζ -Potentials vom pH-Wert für zwei Konzentrationen dargestellt.

Obwohl die Elektrophorese für die Abscheidung eines Formkörpers im Vordergrund steht, müssen die anderen elektrokinetischen Effekte auch berücksichtigt werden, da diese teilweise in störender Weise in Erscheinung treten. Daher werden die wesentlichen elektrokinetischen Effekte im folgenden kurz zusammengefaßt [248], [250].

Die elektrophoretische Abscheidung ist abhängig von der Konzentration und der Geschwindigkeit der Teilchen, die sich aus Gl.4-16 ergibt

$$v = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (4-17)$$

wobei der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Suspension zu berücksichtigen ist. Da mikroskopische Effekte in der Nähe der Abscheidungsschicht eine Rolle spielen können, stellt Gl.4-17 mit den makroskopischen Größen nur eine Näherung dar. Bemerkenswert ist, daß die Teilchengeschwindigkeit nicht vom Teilchendurchmesser abhängt solange das ζ -Potential konstant ist. Dies hat große Bedeutung für die Abscheidung pyrogener Kieselsäuren, die eine breite Teilchenverteilung aufweisen.

Bei der Elektroosmose entsteht ebenfalls eine Relativbewegung zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit durch ein elektrisches Feld. Hier strömt aber die Flüssigkeit durch das Kapillarsystem von miteinander verbundenen, kolloidalen Teilchen. Der Volumenstrom dV/dt ergibt sich zu

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon_0}{4} \cdot \frac{R^2 \cdot E}{\eta} \cdot \gamma \quad (4-18)$$

wobei R den Porenradius angibt. Tritt die Elektroosmose in einer Membran zwischen zwei Kammern auf, kommt es solange zu einem Flüssigkeitstransport, bis sich ein Gleichgewicht zu dem hydrostatischen Druck aus dem Unterschied der Flüssigkeitsniveaus in den beiden Kammern einstellt. Elektroosmotische Effekte können parallel zur Abscheidung von Teilchen in den abgeschiedenen Schichten auftreten.

Das Strömungspotential ist eine Umkehrung des Elektroosmose. Das meßbare elektrische Feld hängt von der Volumenströmung dV/dt , dem Strom I und dem Druckgradienten $P = \Delta p/l$ ab (Saxen Beziehung)

$$E = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{P}{I} \quad (4-19)$$

Das Sedimentationspotential ist die Umkehrung der Elektrophorese. So kann ein elektrisches Feld gemessen werden, wenn geladene Teilchen in einem Gravitationsfeld sedimentieren. Ähnlich dem Strömungspotential kommt diesem Effekt nur meßtechnische Bedeutung zu.

4.6.2 ABSCHIEDUNG AUS ORGANISCHEN DISPERGIERMITTELN

Die elektrophoretische Abscheidung von kolloidalen Teilchen aus einem organischen Dispergiermittel hat den Vorteil, daß eine Blasenbildung, wie sie bei der elektrolytischen Zersetzung von Wasser auftritt, vermieden wird. Dadurch sind die zur Abscheidung notwendigen Stromstärken auch geringer, was

die Stromkosten vermindert. Dieser Kostenaspekt ist aber gegen die Mehrkosten der organischen Flüssigkeiten zu vernachlässigen. Auch besteht so die Möglichkeit, wasserempfindliche Pulver abzuscheiden [287],[288]. Durch die geringe Leitfähigkeit der Suspensionen kann es zu einem Selbstregelmechanismus für eine gleichmäßige Schichtdicke kommen [263]. Die dünnen Schichtstellen haben einen geringeren elektrischen Widerstand, wodurch das Potentialgefälle geringer und damit das elektrische Feld in der Suspension größer wird. Damit gleicht sich die Schichtdicke aus.

Die geringe Leitfähigkeit des Dispergiermittels kann aber auch zu unerwünschten Aufladungen und Potentialgefällen an den Elektroden führen, die das Verständnis der Abscheidungsmechanismen erschweren. Dies trifft auch für die Binder zu, die für eine ausreichende Grünfestigkeit notwendig sind. Dennoch konnten gute Schichten aus stabilen Suspensionen und kinetische Messungen gemacht werden [289],[290].

Bei der Herstellung von Formkörpern aus hochdisperssem SiO_2 durch elektrophoretische Abscheidung lag es aus den schon am Anfang dieses Kapitels genannten Gründen nahe, auch hier den Schwerpunkt auf wässrige Suspensionen zu legen. Dennoch wurden einige Abscheidungsversuche aus organischen Flüssigkeiten durchgeführt, die beispielsweise mit einer Methylcellulose als Binder (Typ A4C von Dow Chemical) mit steigen-

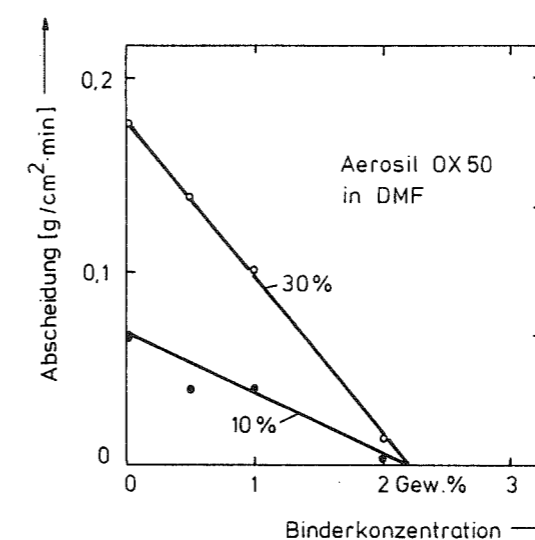


Abb. 4-31
Abscheideraten bei Aerosil OX 50 Suspensionen in Dimethylformamid (DMF) mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen als Funktion des Bindergehaltes (Methylcellulose).

dem Bindergehalt abfallende Abscheideraten ergaben. Dies zeigen die Meßwerte in Abb.4-31. Da ungefähr 2-5% Binder für eine ausreichende Grünkörperfestigkeit notwendig sind, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Zusammenhang zwischen Binderadsorption und Oberflächenladung der Teilchen aufzuzeigen. Auch besteht die Möglichkeit, die Oberflächenladungen auf den SiO_2 -Teilchen durch zusätzliche ionogene Additive zu beeinflussen.

Wurden nur ionogene Zusätze (z.B. 1% NH_4F in Methanol) verwendet, waren die Formkörper sehr brüchig.

4.6.3 ABSCHIEDUNG AUS WÄSSERIGEN SUSPENSIONEN

Einige Schwierigkeiten bei der elektrophoretischen Abscheidung aus wässrigen Systemen wurden schon angesprochen. So ist die Gasblasenentwicklung an den Elektroden das zentrale Problem, daß zufriedenstellend gelöst werden muß, bevor an eine technische Realisierung dieses Verfahrens gedacht werden kann. Abb.4-32 gibt einen Eindruck einer abgeschiedenen Schicht, die durch die Sauerstoffentwicklung an der Anode mit vielen Löchern durchsetzt ist.

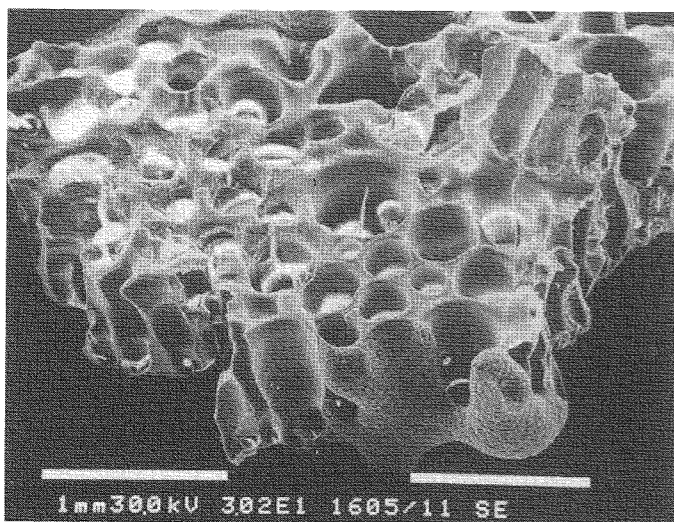


Abb.4-32
Poriger Grünkörper durch Gasblasenentwicklung während der elektrophoretischen Abscheidung.

Der einfachste Ansatz zur Vermeidung von Gasblasen wäre, die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser durchzuführen. Da aber unter Berücksichtigung aller möglichen

Überspannungen kaum 2 V Zellenspannung erreicht werden können, ist die Abscheiderate indiskutabel gering. Auch durch einen Abscheidebeginn unterhalb der Zersetzungsspannung und eine anschließende Spannungserhöhung, nachdem sich an der Elektrode eine blasenfreie Schicht abgeschieden hat, läßt sich das System nicht überlisten. Die Blasenbildung entsteht dann in der anschließend abgeschiedenen Schicht, siehe Abb.4-33. Neben den großen Blasen entstehen auch kleine

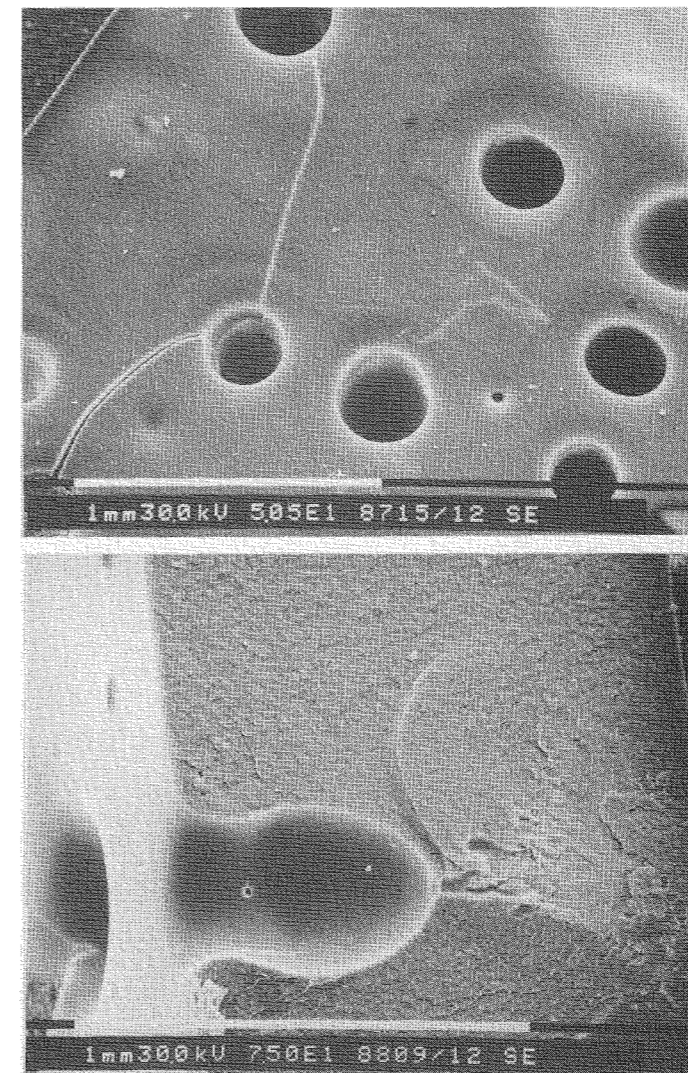


Abb.4-33
Blasenentwicklung bei Überschreitung der Zersetzungsspannung von Wasser.

Oben: Suspensionsseite

unten: Querschnitt

Mikroblasen, die in Abb.4-34 zu sehen sind. Hier ist gleichzeitig die sehr gute Oberfläche der elektrophoretisch abgeschiedenen Schichten auf der Suspensionsseite zu erkennen. In der Grünkörperstruktur war kein Unterschied zwischen beiden Schichtseiten zu erkennen, so daß offensichtlich, übereinstimmend mit der Theorie, keine Teilchenseparation während der elektrophoretischen Abscheidung auftritt.

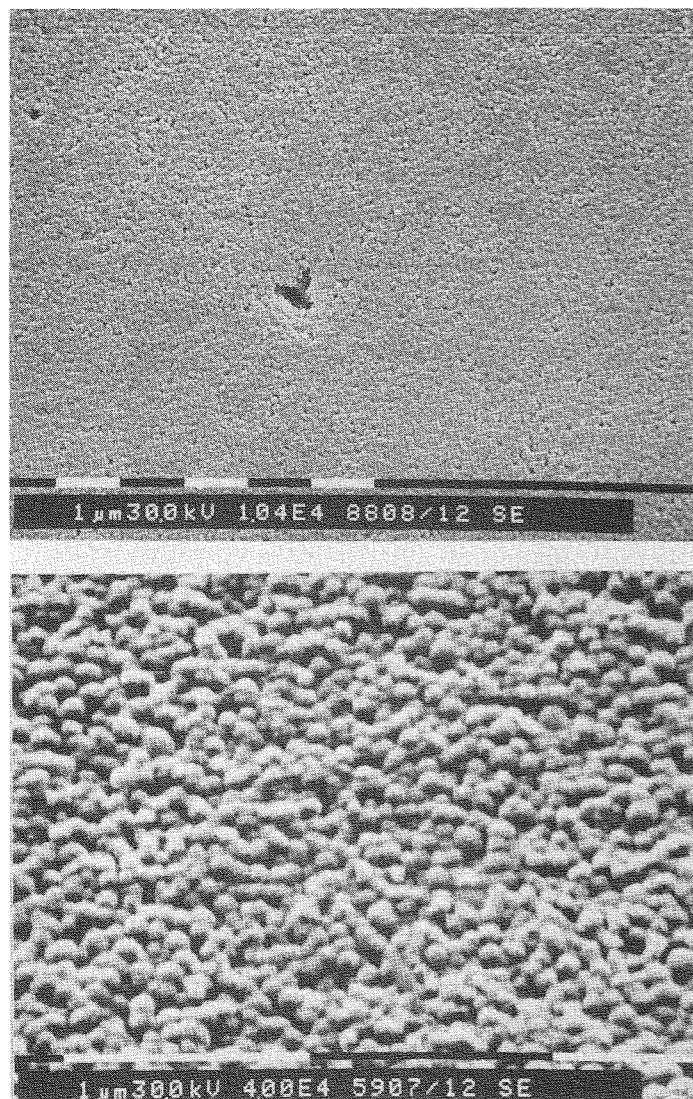


Abb.4-34
Teilchenanordnung bei
elektrophoretischer
Abscheidung (Suspensionsseite).

Oben: Übersicht

unten: Ausschnitt

Andere Methoden zur Verhinderung der Blasenentwicklung, die bei den bisher eingesetzten Verfahren angewendet wurden, kommen für die Abscheidung von sehr reinen Formkörpern ebenfalls nicht in Betracht. So wurde bei dem Elephant Verfahren [268]-[270] mit Elektrodenwalzen aus Zink gearbeitet, so daß das Elektrodenmaterial oxidiert wird und in Lösung geht. Solche metallischen Verunreinigungen sind für hochreine Formkörper nicht akzeptabel. Auch poröse Elektroden, durch die das gebildete Gas entweichen kann [264], sind wegen der schlechten Oberflächen und dem mechanischen Verhaken beim Entformen keine Alternative. Mit isolierenden Elektroden, die die Entladung der OH^- und H^+ Ionen verhindern, ist keine Abscheidung möglich, da sofort ein Gegenfeld in der Isolationsschicht aufgebaut wird und das elektrische Feld in der Suspension verschwindet.

Glücklicherweise gab es noch weitere Möglichkeiten, die Gasblasenentwicklung zu verhindern. Wegen der umfangreicheren Experimente wird darauf in getrennten Abschnitten eingegangen.

4.6.3.1 FILTERMETHODE

Das als Filtermethode bezeichnete Membranverfahren ist eine neue technische Variante der Elektrodekantation, das in Abb.4-35 in der unteren Bildhälfte im Vergleich zur normalen Abscheidung (obere Bildhälfte) schematisch dargestellt ist.

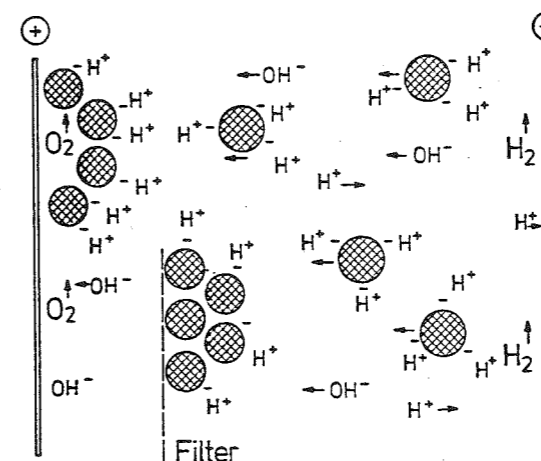


Abb.4-35
Schematische Darstellung
der Filtermethode.

In einer Abscheidézelle mit Platinelektroden befindet sich ein feinstporiges Filter, das die in Richtung der Anode wandernden SiO_2 Teilchen zurückhält, aber von den OH^- und H^+ Ionen passiert werden kann. Dadurch wird die Materialabscheidung und Gasblasenbildung räumlich getrennt und eine blasenfreie Grünkörperschicht wird auf dem Filter abgeschieden.

Als aktive Filterschicht eignen sich Membranfilter aus Polyamid, wie sie schon für die kolloidale Filtration verwendet wurden. Die kleinste Porenweite, die im Handel erhältlich ist, beträgt $0,2 \mu\text{m}$, was zur Abtrennung der kolloidalen SiO_2 Teilchen ausreicht. Wesentlich feinere Poren haben Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose, die als nahtlose

Schläuche erhältlich und somit gut für die Rohrherstellung geeignet sind. Es wurden Dialyseschläuche der Fa. Neolab, Heidelberg, verwendet, die eine Trenngrenze (MWCO) bei einem Molekulargewicht von 12 000 - 14 000 ($\approx 3,0-3,5$ nm) haben. Die Entformung des abgeschiedenen Formkörpers ist ähnlich einfach wie bei der Folienschlauchmethode, wobei auch hier der Schlauch mechanisch aufgetrennt werden muß, da die regenerierte Cellulose praktisch nicht aufgelöst werden kann. Die Abtrennung des Schlauches vor der Trocknung ist auch deshalb notwendig, weil die Cellulose stark beim Eintrocknen schrumpft.

Um eine bessere Geometrie zu erhalten, kann der Dialyseschlauch nach außen mit einem porösen Rohr abgestützt werden, wozu sich beispielweise ein hydrophil ausgerüstetes Polyethylenfilterrohr mit 10 bis 30 μm Porenweite eignet. Die enge Porenweite der Dialysemembranen verringert die elektroosmotischen Effekte, die bei den Polyamidmembranen schon recht störend werden können.

Bevor an eine Herstellung von Rohren durch elektrophoretische Abscheidung gedacht werden konnte, mußte erst einmal das weite Parameterfeld eingeengt werden. Dazu wurden in einer kleinen Zelle, bestehend aus zwei Platinelektroden mit einer effektiven Fläche von 40×40 mm^2 und zwei abdichtenden Abstandshaltern aus Gummi mit einer Breite von jeweils 20 mm eine Vielzahl von Abscheidungen unter verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Zwischen den beiden Gummiprofilen wurde das Filter eingespannt, das im Regelfall aus einer Dialysemembran bestand. Die Abscheidungen konnten wahlweise mit konstantem Zellenstrom oder konstanter Zellenspannung durchgeführt werden. Die Abscheidezeit ließ sich mit einer Zeitschaltuhr einstellen. Um elektroosmotische Effekte klein zu halten, waren die Elektrolytkonzentrationen in beiden Zellenteilen im Regelfall gleich. Auch der elektrische Widerstand veränderte sich somit nicht während der Abscheidung. Die SiO_2 Suspension wurde nur in den kathodenseitigen Zellenteil eingefüllt.

Aus der Vielzahl von möglichen Elektrolyten wurden zwei Substanzen eingehender untersucht: (1) Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) als Vertreter einer sehr starken Lauge (pH-Wert der Suspension bis 12), mit dem in geringen Konzentrationen sehr hohe γ -Potentiale und damit große Abscheideraten zu erzielen waren und (2) NH_4F , das aus kolloidchemischem Interesse mit Hinblick auf das Vernetzungsverfahren und wegen mechanisch stabiler Schichten interessant war. Beide Substanzen waren chemisch sehr rein (TMAH: Alpha Products, 99,9999 % und NH_4F : Merck Selectipur, z.B. $\text{Fe} \leq 5 \cdot 10^{-6}$), um Probenkontaminationen und Störeffekte zu vermeiden.

Als Ausgangsmaterial wurde Aerosil OX 50 benutzt. Die übliche Konzentration in der wässrigen Suspension lag bei 38 Gew.%, so daß die Dispergierung sehr einfach und schnell durchzuführen war.

In Abb.4-36 sind die Abscheideraten pro Flächeneinheit als Funktion der TMAH-Konzentration für verschiedene Zellenspannungen aufgetragen. Die Meßergebnisse entsprechen den Erwartungen. So steigt die Abscheiderate mit geringerer Elektrolytkonzentration (größeres γ -Potential) an. Bei zu geringen TMAH-Konzentration wird die Suspension hochviskos, da nicht mehr genügend TMAH-Ionen zur Bedeckung der Oberfläche aller SiO_2 Teilchen vorhanden sind und somit keine ausreichende

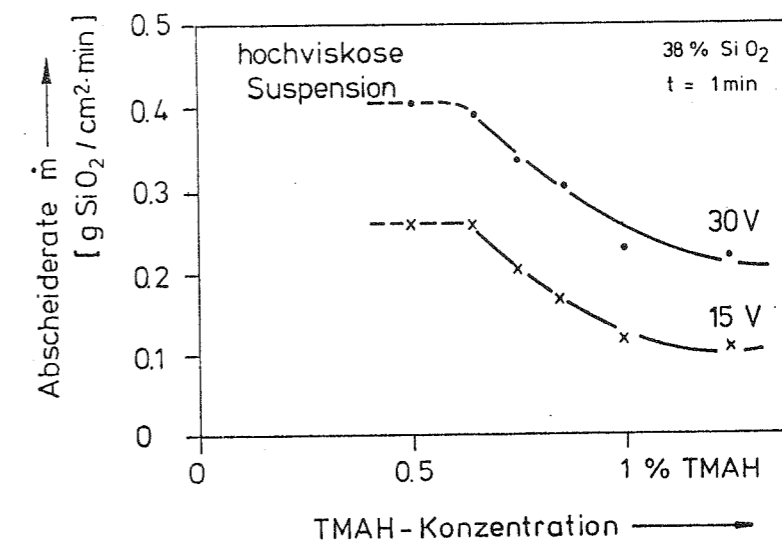


Abb.4-36 Elektrophoretische Abscheiderate \dot{m} als Funktion des TMAH Zusatzes für zwei Zellenspannungen.

Verflüssigung mehr möglich ist. Bei 45 Volt wurde der Rekordwert von $0,5 \text{ g SiO}_2/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ erhalten, was einer Schichtdicke von rund 10 mm entspricht. Dies zeigt deutlich, daß die elektrophoretische Abscheidung im Vergleich zur kolloidalen Filtration ein sehr schneller Prozeß ist.

In Abb.4-37 ist die Zeitabhängigkeit der Abscheiderate für verschiedene TMAH-Konzentrationen aufgetragen. Der geringe Abfall deutet auf eine Verarmung der Suspension während längerer Abscheidezeiten hin.

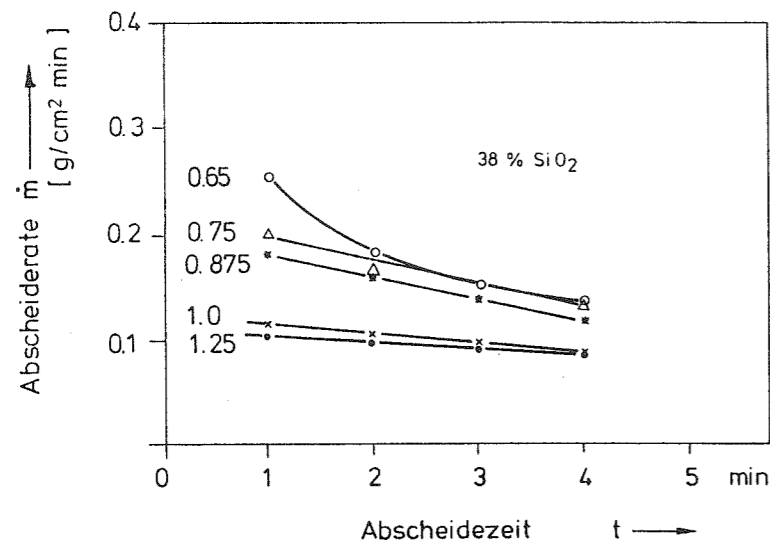


Abb.4-37
Elektrophoretische Abscheideraten bei verschiedenen Zeiten und TMAH-Konzentrationen.

Die Ergebnisse der elektrophoretischen Abscheideraten mit NH_4F als Elektrolyt geben Aufschluß über die Wechselwirkung zwischen der SiO_2 Oberfläche und den Fluoridionen. Ein voll-

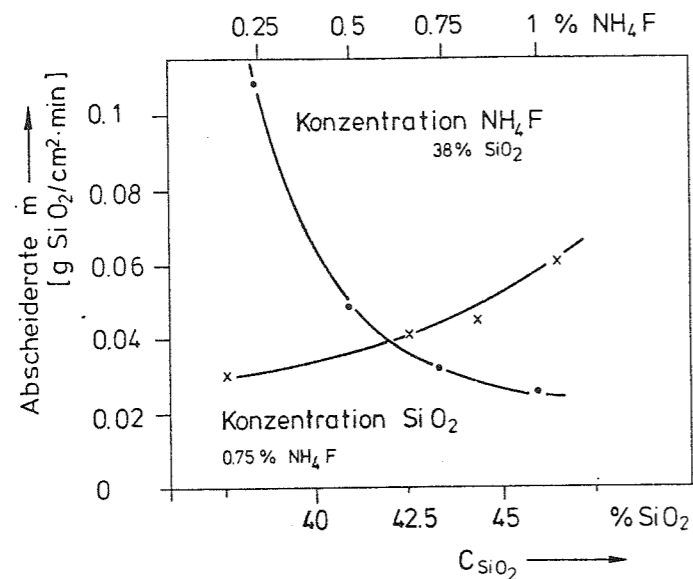


Abb.4-38
Elektrophoretische Abscheideraten mit NH_4F Zusatz.
Abscheidezeit: 4 min

ständiger Austausch aller Silanolgruppen durch Fluoridionen gemäß Gl.4-12 würde bedeuten, daß sich die Oberflächenladungen nicht mehr durch Dehydratation gemäß Gl.4-15 bilden können. Bei einer überwiegenden Ausbildung der SiF -Bindungen an der Teilchenoberfläche müßte sich die Abscheidung, insbesondere die Abhängigkeit vom pH-Wert, verändern. Wie Abb.4.38 zeigt, findet eine vollständige Austauschreaktion aber nicht statt. Wegen des geringeren pH-Wertes der Suspensionen mit NH_4F -Zusatz (kleineres ζ -Potential) ist die Abscheiderate geringer als beim TMAH und steigt mit sinkender NH_4F -Konzentration und größerer SiO_2 -Konzentration. Dabei ist der SiO_2 -Konzentrationseffekt nicht sehr groß, so daß eine Abscheidung aus hoch konzentrierten Suspensionen (ähnlich dem Vernetzungsprozeß), die einen höheren Aufwand beim Dispergieren erfordern würden, nicht lohnt.

Die Abscheiderate läßt sich aber nicht durch Verringerung der NH_4F -Konzentration beliebig erhöhen, wie Abb.4-39 zeigt. Bei 0,25 Gew.% NH_4F (bezogen auf SiO_2) tritt unerwartet eine partielle Umladung der SiO_2 Teilchen auf, so daß auch eine Abscheidung an der Kathode zu beobachten ist. Diese kritische

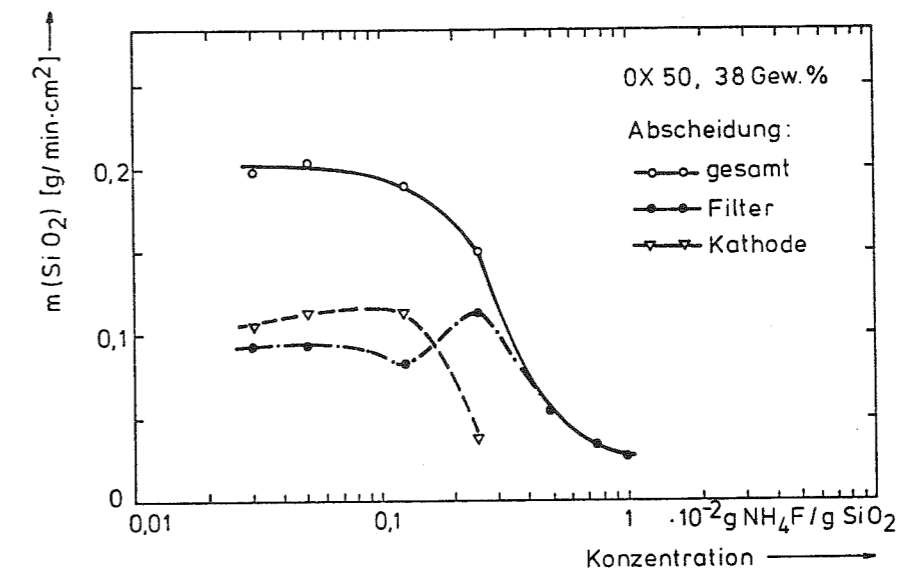


Abb.4-39 Elektrophoretische Abscheideraten bei geringen NH_4F -Zusätzen.

NH_4F Konzentration von 0,25 % entspricht in bemerkenswerter Weise einem Austausch jeder dritten Silanolgruppe auf der SiO_2 Oberfläche und damit jenem Anteil von Si-F , der nach der

Sinterung in dem Kieselglas an Hand von Brechungsindexmessungen nachgewiesen werden kann.

Diese partielle Umladung der SiO_2 -Teilchen wird nur bei gravierenden Änderungen des pH-Wertes während der Abscheidung beobachtet, die bei beiden verwendeten Membrantypen (Polyamidfilter und Dialyseschlauch) auftreten kann. Schon der Blindversuch mit einer wässrigen NH_4F -Lösung ohne dispergierte SiO_2 -Teilchen in beiden Zellenteilen zeigt, daß der pH-Wert auf der Anodenseite von $\text{pH} = 5,9$ auf einen Wert von $\text{pH} \approx 3$ fällt und auf der Kathodenseite auf einen Wert von $\text{pH} \approx 9$ ansteigt (Messung nach Durchmischung). Hierbei ist kein Unterschied zwischen dem Polyamidfilter und der Dialysmembran zu beobachten. Auch die NH_4F Konzentration hat keinen wesentlichen Einfluß. In gleicher Weise verändern sich die pH-Werte bei der Abscheidung, wenn SiO_2 -Teilchen hinzugegeben oder andere Elektrolyte wie NH_4Br und NH_4J verwendet werden. Dagegen sind bei Zusätzen von TMAH die Änderungen des pH-Wertes geringer als $\pm 0,5$.

Da aber die Änderungen des pH-Wertes durch lokale Verarmung der OH^- - bzw. H^+ -Ionen an den Elektroden entstehen, muß sich nicht zwangsläufig das kolloidale System ändern, solange eine Durchmischung der Suspension in der Abscheidungskammer vermieden wird. Diese Durchmischungsfahr wächst bei längeren Abscheidungszeiten. So werden insbesondere bei der fast vollständigen

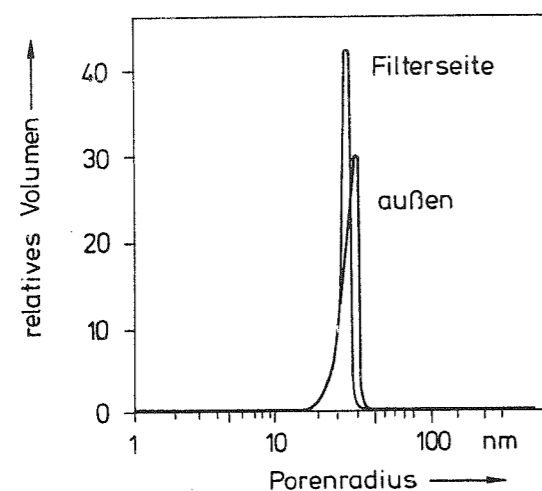


Abb.4-40

Veränderungen der Gründichte während der Abscheidung.

Abscheidung aller dispergierten SiO_2 -Teilchen bei der Herstellung von dicken Schichten (ca. 5-10 mm bei 20 mm Kammerlänge) aus Suspensionen mit NH_4F -Zusatz Veränderungen der Porenstruktur in den abgeschiedenen Schichten gemessen, siehe Abb.4-40.

Die Vorgänge bei der Umladung der SiO_2 -Teilchenoberflächen bei den kritischen NH_4F -Konzentrationen und pH-Werten sind noch nicht vollständig verstanden. Der Umladungseffekt kann durch verschiedene, spezifisch an der SiO_2 -Teilchenoberfläche adsorbierte Ionen bewirkt werden, die im Einzelnen noch nicht bekannt sind. So wurden bei der Elektrolyse einer wässrigen NH_4F -Lösung wurde an der Anode neben Sauerstoff auch Stickstoff gefunden [309], so daß zusätzlich eventuell mit F-O-N-Verbindungen mit unterschiedlichsten Eigenschaften gerechnet werden könnte. Eine andere Erklärung wäre, eine überwiegende Bildung von SiF -Bindungen an der Teilchenoberfläche anzunehmen, deren kolloidchemische Eigenschaften ebenfalls noch nicht bekannt sind.

In gleicher Weise wie bei dem Vernetzungsverfahren ergaben Versuche mit $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ähnliche, aber insgesamt doch schlechtere Ergebnisse als NH_4F . Abscheidungen mit NH_4OH zeigten das gleiche Verhalten wie TMAH, nur waren die Raten entsprechend den kleineren pH-Werten ($\text{pH} \approx 10-10,5$) niedriger.

Der Vergleich von TMAH und NH_4F ergab, daß die mit TMAH hergestellten Schichten nach Beendigung der Abscheidung noch recht weich und sogar plastisch verformbar waren. Dies fiel besonders bei der Herstellung von dünnwandigen Rohren auf. Die Abscheidungsrate bei NH_4F war, wie die Meßergebnisse gezeigt haben, geringer. Die Schichten waren aber sehr formstabil, wiesen aber häufiger Einschlüsse von vereinzelten, kleinen Blasen auf. Diese Blasenbildung wurde ebenfalls wie die Umladungseffekte nur bei großen Änderungen des pH-Wertes beobachtet, so daß auch aus diesen Gründen auf stabile kolloidchemische Bedingungen während der Abscheidung geachtet werden muß.

Die Lage des Filters hatte keinen Einfluß auf die Abscheidung. Dies konnte an einem Versuch beobachtet werden, bei dem die Dialysemembran von der unteren Kante der einen Elektrode schräg zur oberen Kante der anderen Elektrode gespannt wurde. Bei Membranfiltern aus Polyamid mit einer Porenweite von $0,2 \mu\text{m}$ war ein Anstieg des Flüssigkeitsspiegels durch elektroosmotischen Ausgleichsströmungen auf der Suspensionsseite zu verzeichnen. Die Höhendifferenz und die pH-Wertänderungen waren umgekehrt proportional zur Elektrolytkonzentration.

Weitere Beispiele von störenden Effekten sind in den Abb.4-41 und 4-42 wiedergegeben. Das erste Bild zeigt eine inhomogene

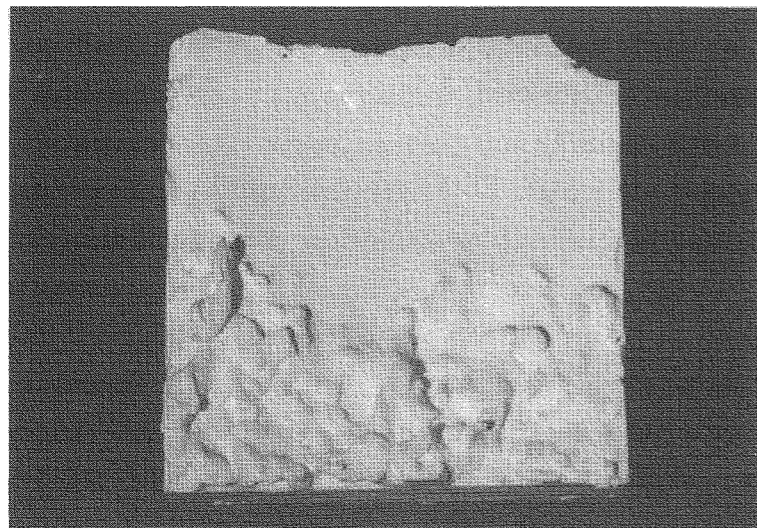


Abb.4-41
Körnige Schichtstruktur durch instabile Suspension.

Schicht als Folge von Instabilitäten in der Suspension, die sich öfters auch in schlammartigen Niederschlägen bemerkbar machten. Im zweiten Bild sind Abplatzungen auf der Filterseite dokumentiert, die auf unterschiedliche Trockenschump-

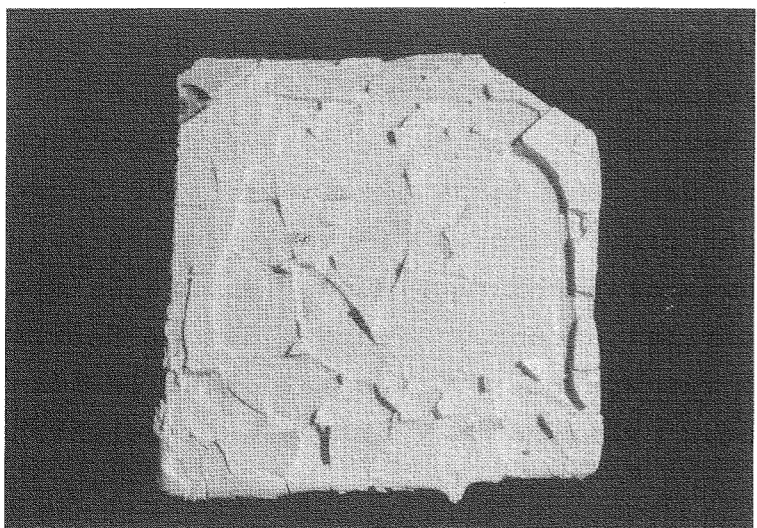


Abb.4-42
Abplatzungen von der Filterseite des Grünkörpers durch Elektromigration.

fungen zurückzuführen sind. Diese wurden durch elektroosmotische Elektrolytwanderungen durch das Polyamidfilter hervorgerufen, die durch eine Änderung der kolloidchemischen Eigenschaften zu einem Porengradienten in den abgeschiedenen Schicht führten.

Eine weitere Fehlerquelle ist in Abb.4-43 skizziert. Die Teilchen in einer homogenen Suspension bewegen sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes gleichförmig auf das Filter zu. Dadurch entsteht auf der Kathodenseite eine Verarmungszone, die eine geringere Dichte als die konzentrierte Suspension hat. Diese instabile Lage wird bei einer senkrecht stehenden Zelle durch Ausgleichsströmungen behoben, wodurch sich im oberen Teil verdünnte Suspension ansammelt und die Abscheiderate in diesem Bereich sinkt. Daher verringert sich in

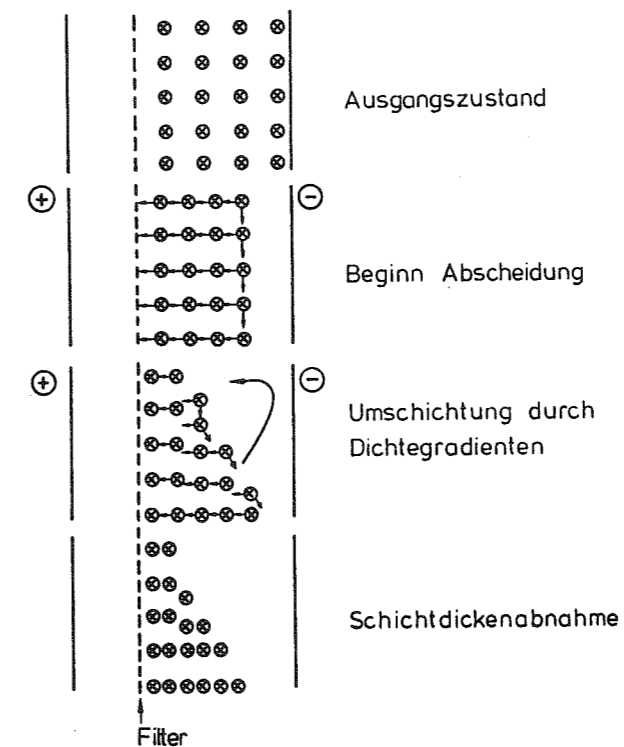


Abb.4-43
Schematische Darstellung der Entmischung der Suspension bei senkrechter Zelle.

dem Fall bei senkrechter Anordnung, wo die abgeschiedene SiO_2 Masse nicht klein gegen die dispergierte SiO_2 Masse ist, die Schichtdicke im oberen Teil, wie in Abb.4-44 gut in einem Querschnitt durch eine abgeschiedene Schicht zu erkennen ist.

Zum Abschluß der Ausführungen zur Filtermethode sollen als Vorgriff auf das Kapitel über die Sinterung einige Glasstücke gezeigt werden, die elektrophoretisch abgeschieden und nach der Trocknung und Reinigung gesintert wurden. Abb.4-45 zeigt ein Vergleichsstück, das ohne Filter hergestellt wurde und daher mit vielen Blasen durchsetzt ist. Dagegen sind die Vorteile der Filtermethode in Abb.4-46 zu erkennen, die

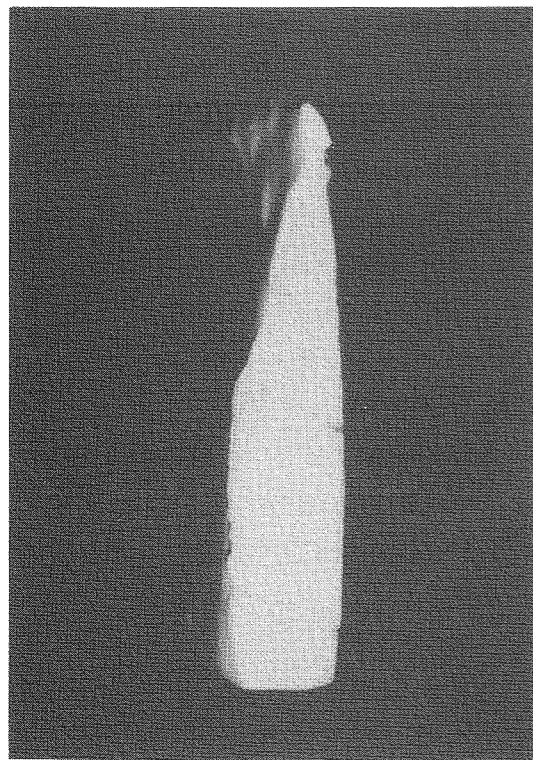


Abb.4-44
Schichtdickenabnahme durch Entmischung in senkrechter Zelle.

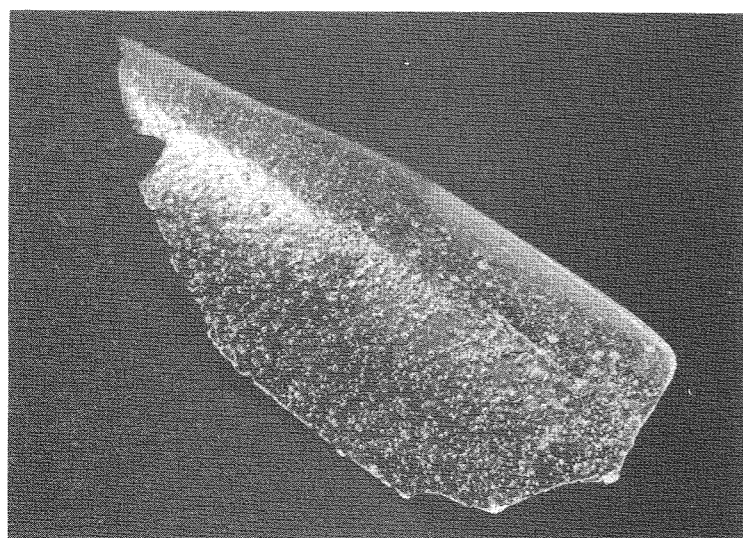


Abb.4-45
Blasenhaltiges Glas (ohne Filter).

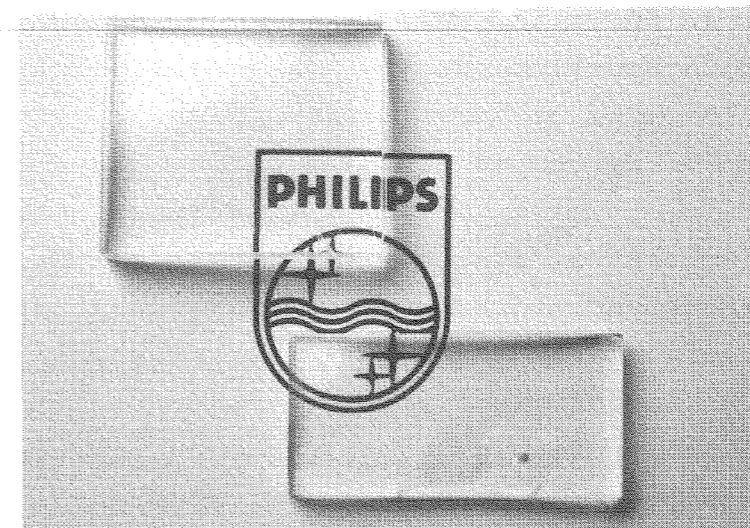


Abb.4-46
Blasenfreie Glasplatten (Filtermethode).

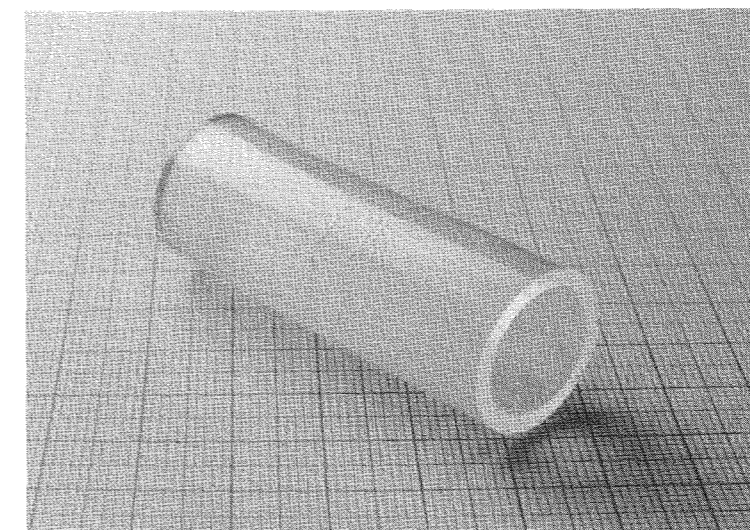


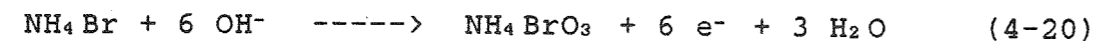
Abb.4-47
Durch elektrophoretische Abscheidung geformtes Rohrstück.

blasenfreie Glasscheiben (mit Elektrolyt TMAH) ergeben haben (Kantenlänge knapp 2 cm). In Abb.4-47 ist eines der ersten Rohrstücke zu erkennen, das wegen dem verwendeten NH_4F -Elektrolyt noch einige Blasen enthält.

4.6.3.2 ELEKTROLYTOXIDATION

Außer der Filtermethode gibt es noch eine weitere Möglichkeit, die Gasblasenentwicklung zu unterbinden. Diese Methode knüpft an die Opferelektrode des Elephantverfahrens an, nur daß statt dem Elektrodenmaterial der Elektrolyt oxidiert wird.

Diese Möglichkeit wurde an NH_4Br und NH_4J untersucht. An der Anode findet dann folgende Reaktion statt:



Die Reaktion von NH_4J erfolgt in gleicher Weise. Die Gasblasenentwicklung an der Anode kann verhindert werden, wenn das einwertige Brom zu fünfwertigem Brom oxidiert wird. Eine Abschätzung für die notwendige Elektrolytkonzentration zeigt, daß schon bei einer sehr niedrigen Konzentration von nur $8,4 \cdot 10^{-5}$ Mol NH_4Br in einem Zellenvolumen von 32 ml (Zellengröße $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$) mit einer 38 %igen Suspension (0,05 Gew.% $\text{NH}_4\text{Br/g SiO}_2$) eine Ladung von 48 A·s für die Reaktion in Gl.4-20 notwendig ist. Da bei den typischen Abscheidebedingungen etwa 50 mA 5 Minuten lang fließen, also nur 15 A·s aufgefangen werden müssen, sollte prinzipiell eine Gasblasenentwicklung vermieden werden können.

Die Abscheideversuche in einer einfachen Zelle mit Platinelektroden (ohne Filter, sonst wie oben) ergaben verwirrende Ergebnisse, die in Abb.4-48 dargestellt wurden. Bei geringen NH_4Br Konzentrationen erfolgte eine anodische, bei größeren NH_4Br Konzentrationen eine kathodische Abscheidung, für die eine geringere elektrische Feldstärke notwendig war, um die gleiche Abscheiderate zu erreichen (15 statt 75 Volt Zellen-

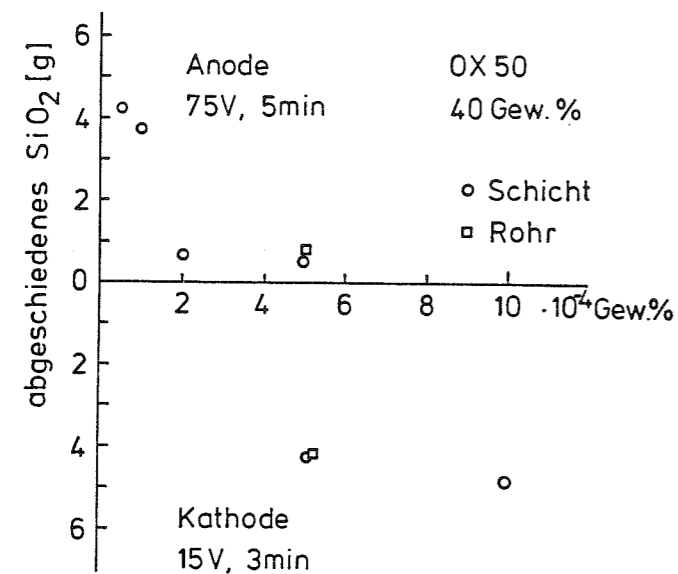


Abb.4-48
Elektrophoretische
Abscheidung mit
 NH_4Br -Zusatz.

spannung). Gleichzeitig zeigte die Suspension Instabilitäten, die vermutlich auf die Veränderungen des Elektrolyts zurückzuführen sein dürften. Dies zeigte sich neben schlammartigen Niederschlägen an einer Änderung des pH-Wertes von 4,5 nach 9,2.

Obwohl keine aufsteigenden Gasblasen zu beobachten waren, bildeten sich doch an der Anode Gasblasen, die sich in die abgeschiedene Schicht eindrückten. Dies ist gut in Abb.4-49 zu sehen, die eine Schicht von der Suspensionsseite (Oberfläche glatt) und der Elektrodenseite zeigt. Die Größe der Gasblasen nahm mit der Stromdichte zu, siehe Abb.4-50.

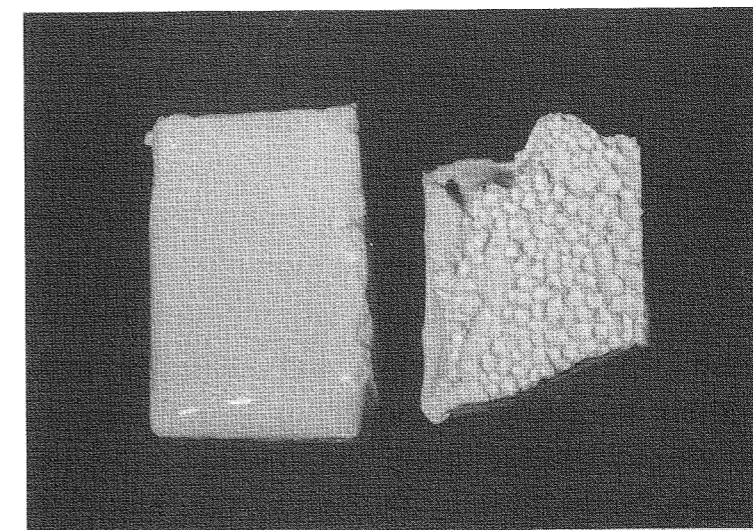


Abb.4-49
Mit NH_4Br Zusatz
abgeschiedener
Grünkörper.
Links: Suspensionsseite,
rechts: Elektrodenseite

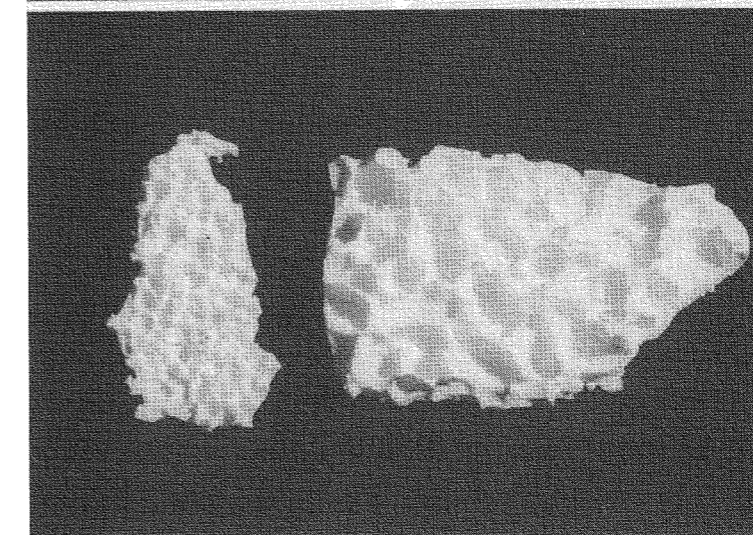


Abb.4-50
Einfluß der
Blasengröße auf
der Elektroden-
seite von der
Stromstärke.

Trotz der oben durchgeführten Abschätzung kommt es zur Gasblasenentwicklung, da die Umladung nur an der Elektrode erfolgt, aber mit einer in der ganzen Zelle vorhandenen NH_4Br -

Konzentration gerechnet wurde. Da die Beweglichkeiten der OH⁻ Ionen ($17,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$) größer als die der Br⁻ und J⁻ Ionen ($6,8$ bzw. $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$) ist, kommt es zu einer Verarmung der Suspensionsschicht vor der Elektrode, so daß nicht genügend Bromat gebildet werden kann, um die Gasbildung zu verhindern. Die Versuche mit NH₄J ergaben ähnliche Ergebnisse wie beim NH₄Br, wobei teilweise auch die Abscheidung von Jod beobachtet wurde.

Da sich außerdem durch die Bildung von andersartigen Ionen die kolloidchemischen Verhältnisse (Oberflächenladung der SiO₂-Teilchen) in der Suspension ändern, erscheint es wenig aussichtsreich, durch Oxidation des Elektrolyten bei der elektrophoretischen Abscheidung aus einer wässrigen Suspension zu einem homogenen, blasenfreien Formkörper zu gelangen.

4.6.4 DIELEKTROPHORESE

Da bei der Herstellung von Rohren durch elektrophoretische Abscheidung keine homogenen, sondern radialsymmetrische elektrische Felder vorhanden sind, stellt sich die Frage, welche Rolle dielektrische Effekte bei der Abscheidung von kolloidalen SiO₂-Teilchen haben können. Bei der Dielektrophorese bewegen sich ungeladene Teilchen in dem Gradienten eines elektrischen Feldes, da die innere und äußere Oberfläche eines dielektrischen Teilchens verschieden stark polarisiert werden, siehe Abb.4-51. Zu diesem Effekt gibt es eine Reihe von theoretischen Berechnungen [296]-[299], [313], [314].

Danach ergibt sich bei reinen Dielektrika eine Kraft \vec{F} auf ein einzelnes Teilchen mit dem Radius R zu

$$\vec{F} = 2\pi \cdot R^3 \cdot \epsilon_p \cdot \left[\frac{\epsilon_p - \epsilon_1}{\epsilon_p + 2\epsilon_1} \right] \cdot \nabla |\vec{E}_0|^2 \quad (4-21)$$

mit ϵ_p : Dielektrizitätskonstante des Teilchens
 ϵ_1 : Dielektrizitätskonstante der Dispergierflüssigkeit
 \vec{E}_0 : Elektrisches Feld

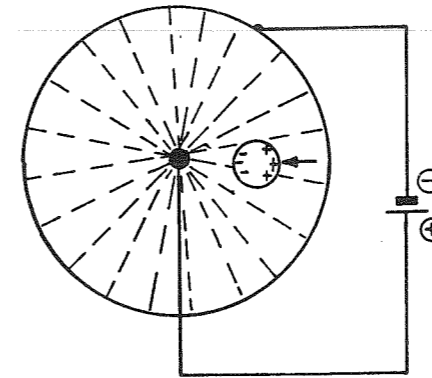


Abb.4-51
Schematische Darstellung der dielektrophoretischen Abscheidung eines dielektrischen Teilchens im Gradienten eines elektrischen Feldes.

Da gemäß Gl.4-21 nur der Betrag des elektrischen Feldgradienten eingeht, können die Teilchen sich auch in einem elektrischen Wechselfeld abgeschieden werden. Die Abscheiderate und der Abscheideort (innen oder außen) hängt von der Differenz der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_p ab. Bei Versuchen mit einer 38 %igen Suspension aus Aerosil OX 50 in Wasser und DMF/Nitrocellulose in einer Zelle, bestehend aus einem Rohr mit einem Durchmesser von 40 mm und einer konzentrischen Gegenelektrode mit einem Durchmesser von 4 mm konnte bei einer Wechselspannung bis zu 260 Volt und Frequenzen im Bereich von 50 Hz bis 20 kHz keine nennenswerte Abscheidung beobachtet werden. Höhere Feldstärken waren wegen einer zu großen Erwärmung der Suspension nicht möglich, so daß noch weitere Versuche bei geringeren elektrischen Leitfähigkeiten der Suspension notwendig sind.

4.6.5 ELEKTROOSMOTISCHE ENTWÄSSERUNG

Die Elektroosmose trat bisher nur als störender Effekt bei der Elektrophorese auf. Da bekannt ist, daß mit Hilfe elektroosmotischer Effekte keramische Schlicker konzentriert und Grünkörper entwässert werden können [300]-[306], wurde untersucht, ob auch die in dieser Arbeit verwendeten SiO₂ Suspension konzentriert werden können. Da die größten Probleme mit einer homogenen Dispergierung beim Strangpressen liegen, wurden einige Versuche mit dem Ziel durchgeführt, eine dünnflüssige, leicht zu knetende "weiche" binderhaltige Extrud-

sionsmasse mittels Elektrosmose homogen zu entwässern, um eine gut extrusionsfähige, "harte" Masse zu erhalten. Es zeigte sich aber recht schnell, daß die erreichbaren Grenzen zu niedrig lagen. So konnten eine Masse mit 32 Gew.% Aerosil OX 50 mit PVA Binder und eine andere Masse mit 20 Gew.% SiO₂ und einem Methylcellulosebinder übereinstimmend nur auf 38-40 Gew.% SiO₂ konzentriert werden. Auch zusätzliches Pressen mit einem porösen Stempel ergab keinerlei Verbesserungen. Die erreichten Dichten sind wegen der sterischen Binderbarrieren sogar geringer, als bei der elektrophoretischen Abscheidung mit ionogenen Zusätzen.

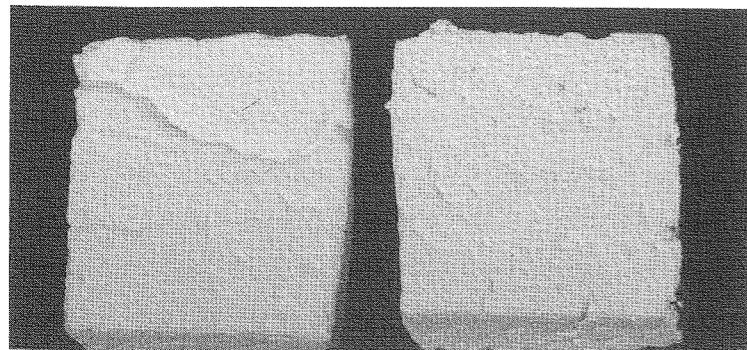


Abb.4-52
Elektroosmo-
tische Entwäs-
serung von bin-
derhaltigen SiO₂
Massen.

Da die entwässerten Massen zudem nicht homogen waren, wie aus Abb.4-52 zu erkennen ist, wurde dieses Verfahren wegen geringer Erfolgsaussichten nicht weiter verfolgt.

4.6.6 WEITERE MÖGLICHKEITEN

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch kurz auf den Einfluß von elektrischen Feldern auf die Viskosität eingegangen werden. Bei elektroviskosen Suspensionen ist ein Anstieg der Viskosität beim Anlegen von hohen elektrischen Feldern zu beobachten [307],[308]. Dies läßt sich mit der Deformation der elektrischen Doppelschichten der Teilchen erklären, die durch die Überlappung eine Verschiebung der einzelnen Teilchen untereinander erschweren und somit die Viskosität erhöhen. Es ist noch nicht geklärt, ob diese Effekte in irgendeiner Weise vorteilhaft zur Lösung technischer Probleme eingesetzt werden können.

5 TROCKNUNG

Die Trocknung der noch feuchten Grünkörper ist ein von vielen Seiten betrachtetes Problem in der Keramik [315] und gehört zu den kritischen Prozeßschritten, da es leicht zu einer Bildung von Rissen kommen kann. Die Gefahr der Ribbildung wird mit abnehmendem Teilchendurchmesser größer, da die Trockenschrumpfung ebenfalls größer wird. Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, ohne Dispergierflüssigkeit die Glaspartikel direkt durch Verpressen zu formen, um diesen Prozeßschritt zu umgehen. Wie aber im Kapitel 4 ausführlich dargelegt wurde, ist die gleichmäßige Dispergierung kolloidaler Teilchen ohne Dispergierflüssigkeit sehr schwierig. Dagegen erscheinen die Probleme beim Trocknen weniger gravierend, wenn die Methode richtig auf die Teilchengröße und der sich daraus unter Berücksichtigung der Gründichte ergebenden Porendurchmesser im Grünkörper angepaßt ist. Da in dem Kapitel 4 durchweg die Formgebung aus wässrigen Suspensionen beschrieben worden ist, wird im folgenden auch von dem Dispergiermittel Wasser ausgegangen, das durch die Trocknung beseitigt werden muß.

Die Probleme bei der Trocknung entstehen durch die Wirkung der Oberflächenspannung des Wassers, die relativ hoch ist und sich gerade bei kleinen Porendurchmessern in sehr großen kontrahierenden Kräften zwischen einzelnen Teilchen bemerkbar macht. Daher wird auch häufig versucht, die Oberflächenspannung durch Zusätze oder Austausch gegen andere Flüssigkeiten zu vermindern oder durch Trocknung unter überkritischen Bedingungen ganz auszuschalten.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß der noch feuchte Grünkörper in der Regel mechanisch recht empfindlich ist und erst nach dem Verdunsten der Dispergierflüssigkeit deutlich fester wird. Daher müssen mechanische Spannungen, die durch die Schrumpfung beim Trocknen entstehen können, vermieden werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Formkörper vor der Trocknung von der Form zu trennen (geschieht beim Strangpressen automatisch) und während der Trocknung so zu

lagern, daß sich keine mechanischen Spannungen zwischen Formkörper und Halterung bilden können.

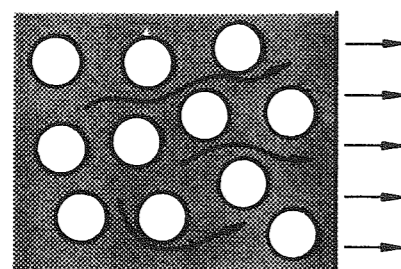
Zuletzt muß der Trockenprozeß so geführt werden können, daß eine Trocknung auch wirtschaftlich, d.h. möglichst binnen weniger Stunden, durchzuführen ist, ohne daß es zur Ribbildung in Folge von Feuchtigkeitsgradienten im Formkörper kommt. Dies setzt zumindest voraus, daß der Formkörper eine hinreichend homogene Porenstruktur aufweist. Andernfalls bildet sich beim Trocknen zwangsläufig ein Feuchtigkeitsgradient aus, der leicht zur Verbiegung der Probe bis hin zur Ribbildung führen kann.

In den folgenden Abschnitten werden nach einer kurzen Abhandlung über die theoretischen Grundlagen die verschiedenen Trocknungsmöglichkeiten vorgestellt und ihre Anwendung zur Trocknung von feuchten Formkörpern aus kolloidalen Kieselglasteilchen mit unterschiedlichen Durchmessern diskutiert. Dazu wurden Trockenschrumpfungen gemessen und Beobachtungen der Feuchtigkeitsgradienten ausgewertet.

5.1 GRUNDLAGEN DER KONVENTIONELLEN TROCKNUNG

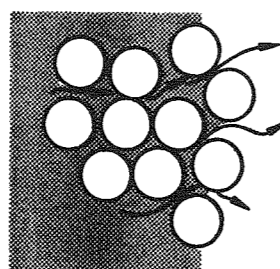
Es lag auf der Hand, die Trocknung der feuchten Formkörper aus kolloidalen Kieselglasteilchen zunächst auf konventionelle Weise zu versuchen. Daher werden zunächst die verschiedenen Phasen während der Trocknung [316] an Hand der Abb.5-1

Trocknung



1.Phase

Trockenrate konstant



2.Phase

Trockenrate fallend

Abb.5-1

Schematische Darstellung des Trockenprozesses

erläutert, wobei an dieser Stelle nur die beiden wesentlichen Phasen betrachtet werden. Darüber hinaus kann man noch weitere Zwischenphasen differenzieren [317]. Zu Beginn der Trocknung stimmt die Wasseroberfläche mit der Probenoberfläche überein. Das von der Probenoberfläche verdunstende Wasser strömt durch die offenen Poren aus dem Volumen der Probe nach, wobei die durch die Verdunstung des Wassers bedingte Volumenabnahme durch die Schrumpfung der Probe kompensiert wird. Als treibende Kraft kommen die Oberflächenspannung des Wassers an der Grenzfläche zur umgebenden Atmosphäre und die Diffusion entlang eines Feuchtigkeitsgradienten in Frage [318]. Hierzu gibt es eine Reihe von Untersuchungen, die sich sehr gründlich mit den Abweichungen von den Modellvorstellungen beschäftigen [319]. Interessant ist noch die Feststellung, daß bei dem Diffusionsmodell auch ein Wassergradient umgekehrt zu einem Temperaturgradienten entstehen kann. Dies hat die praktische Auswirkung, daß durch eine plötzliche Temperaturerhöhung der Probenoberfläche die Trockenrate verringert werden kann [320].

Bei der Vorstellung, daß die Oberflächenspannung die treibende Kraft ist, stellt sich ein Gleichgewicht so ein: Bewegt sich die Flüssigkeitsoberfläche etwas in Richtung des Inneren der Probe, dehnt sich die Flüssigkeitsoberfläche zwischen den äußeren Glasteilchen entsprechend mehr ein, wodurch sich der Krümmungsradius r verkleinert. Da gilt

$$F = 2 \sigma / r \quad (5-1)$$

vergrößert sich die treibende Kraft F (die direkt gemessen werden kann [332]), so daß sich durch forciertes Nachströmen des Wassers aus dem Volumen wieder ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Ausregeln funktioniert so lange, bis die Teilchen einander berühren und eine weitere Schrumpfung nicht mehr möglich ist. Da sich die Wasseroberfläche bis zu diesem Punkt nicht verändert, ist die Trockenrate konstant.

Die maximale Trockenrate ergibt sich aus dem Strömungswiderstand des Wasser in der Probe, wobei die Transportrate nach

dem Darcy-Gesetz umgekehrt proportional zu dessen Viskosität ist [321]. Dabei wird eine laminare Flüssigkeitsströmung vorausgesetzt, was mit Sicherheit bei der Trocknung zutrifft. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität verschiedenen Flüssigkeiten, die zur Dispergierung verwendet werden können oder vom Lösungsmittelaustausch her die Poren im Formkörper ausfüllen, ist in Abb. 5-2 wiedergegeben. Durch die Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur wird neben der schnellen Verdunstung des Wassers eine schnelle Trocknung bei höheren Temperaturen begünstigt.

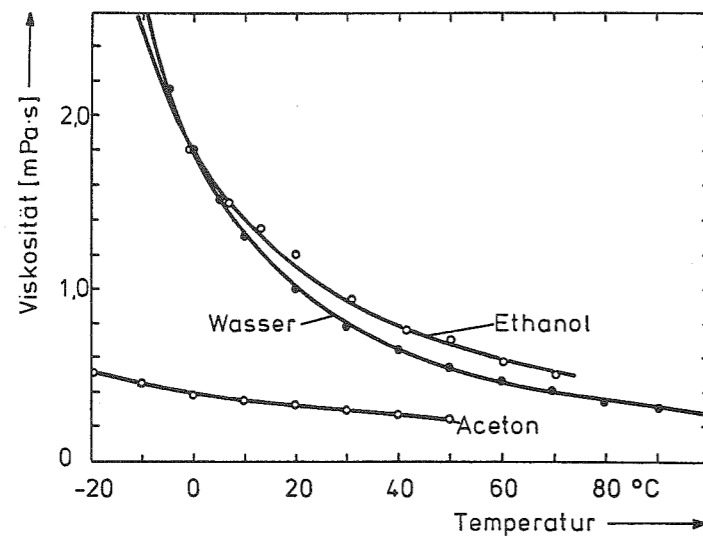


Abb. 5-2
Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten [333].

Die zweite Trockenphase ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Flüssigkeitsoberfläche in das Volumen der Probe zurückzieht. Da sich dabei der Strömungswiderstand des verdunsteten Wassers zur Probenoberfläche zunehmend vergrößert, fällt die Trocknungsrate stetig ab. Auch zur Berechnung dieser Transportraten wurden Modellrechnungen durchgeführt [322].

Der Übergang zwischen den beiden Trockenphasen ist besonders kritisch wegen der Bildung von Rissen. Da sich lokale Schwankungen der Porendurchmesser nicht vollständig ausschließen lassen, können lokal unterschiedlich weit getrocknete Bereiche entstehen. Zwischen den bereits starren Bereichen, in denen sich die Teilchen schon berühren und den noch weniger getrockneten Bereichen können Zugspannungen entstehen, die bei Überschreitung der Adhäsionskräfte zwischen den Teilchen zur Reißbildung führen. Die Trockenge-

windigkeit muß daher in diesem Bereich reduziert werden. In der ersten Trockenphase ist die Trocknungsgeschwindigkeit nur begrenzt durch das Nachströmen der Flüssigkeit an die Probenoberfläche. In der zweiten Phase kann die Trocknungsgeschwindigkeit wieder erhöht werden, da die Schrumpfung der Probe abgeschlossen ist und diese somit nicht mehr reißen kann.

Auch über die Ausbildung von Zugspannungen während der Trocknung gibt es Modellvorstellungen [319] und Berechnungen [323], [324], die neben einer allgemeinen Theorie [325] auch spezielle Geometrien wie Zylinder, Platten und Kugeln berücksichtigen [326]-[329], [335]. Hierdurch konnte gezeigt werden, daß bei einseitiger Trocknung eines Formkörpers die Kontraktionskräfte einseitig angreifen und sich die Probe dann verbiegt, wenn eine Spannungsrelaxation durch Verschiebung von Teilchen auftritt. Um dieser Gefahr zu begegnen, sollte nicht nur die Porenverteilung der Probe möglichst homogen sein, sondern auch bei der Trocknung eine gleichmäßige Verdunstung des Wassers gewährleistet sein, um einer Reißbildung vorzubeugen und eine Verformung des Grünkörpers zu verhindern.

Abschließend soll die Größe der Kontraktionskräfte an einem Beispiel verdeutlicht werden. In den hier verwendeten Grünkörpern (Aerosil OX 50) beträgt der mittlere Porendurchmesser etwa 60 nm. Die theoretische Kapillarsteighöhe h ergibt sich im Gleichgewichtsfalle unter der Annahme von zylindrischen Poren zu

$$h = \frac{2 \cdot \sigma}{r \cdot \rho \cdot g} \quad (5-2)$$

mit σ : Oberflächenspannung (Wasser: 72 mN/m)
 r : Porenradius (dieses Beispiel: 30 nm)
 ρ : Dichte Flüssigkeit (Wasser: 1g/cm³)
 g : Erdbeschleunigung (9,81 kg/m·s²)

Aus Gl. 5-2 ergibt sich eine theoretische Kapillarsteighöhe von 490 m, also ein Druck von 49 bar! Daher ist es nicht verwunderlich, daß ein Grünkörper aus kolloidalen Teilchen beim Trocknen schnell reißen kann.

5.2 ALTERNATIVE VERFAHREN

Wegen der hohen Oberflächenspannung von Wasser wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, nach Lösungen zu suchen, die dadurch bedingten Probleme bei der Trocknung zu umgehen oder zumindest zu verringern. Diese Verfahren werden kurz aufgeführt und auf ihre Möglichkeit zur Trocknung von Formkörpern aus kolloidalen Kieselglasteilchen, die aus wässrigen Suspensionen abgeschieden wurden, untersucht.

5.2.1 LÖSUNGSMITTELAUSTAUSCH

Der Austausch der Dispergierflüssigkeit Wasser gegen eine andere Flüssigkeit mit einer geringeren Oberflächenspannung nach der Formgebung ist eine altbekannte und bewährte Methode. Die Unterschiede der Oberflächenspannung von Wasser und bekannten organischen Lösungsmitteln ist in Abb.5-3 zu erkennen. Die meisten organischen Flüssigkeiten weisen eine ähnliche Oberflächenspannung wie Ethanol auf und liegen damit deutlich unterhalb des Wertes von Wasser. Diethyläther liegt mit einem Siedepunkt von 34,6°C schon am unteren Rand aller Flüssigkeiten (unter Normaldruck). Dimethylpropan ist mit einem Siedepunkt von 8,5°C bei Raumtemperatur nur noch unter erhöhtem Druck flüssig. Beide Flüssigkeiten sind aber mit Wasser nicht mischbar und damit zum Lösungsmittelaustausch der hier untersuchten Proben nicht geeignet.

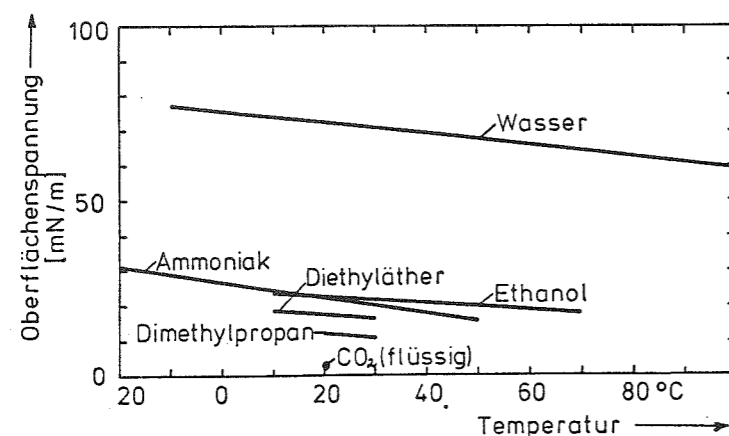


Abb.5-3
Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten [334].

Eine noch geringere Oberflächenspannung von 0,69 mN/m weist CO₂ bei 20 °C auf, das bei dieser Temperatur unter einem Druck von 57 bar flüssig ist. Obwohl die Wasserlöslichkeit nur etwa 1% beträgt, ist der Lösungsmittelaustausch daraus interessant, zumal anschließend recht einfach unter überkritischen Bedingungen bei 82 bar und 40°C getrocknet werden kann [330]. Der kritische Punkt von CO₂ liegt bei 31,04 °C und 73,83 bar.

Einen interessanten Aspekt gewinnt der Lösungsmittelaustausch bei binderhaltigen Proben, bei denen der Binder nicht mehr in der Austauschflüssigkeit löslich ist und daher spontan koaguliert. Dieser Effekt wurde schon bei der Herstellung von Membranfiltern (siehe Kapitel 4.4.1) ausgenutzt. Neben dem Vorteil der geringeren Oberflächenspannung beim endgültigen Trocknen verfestigt sich die Probe sehr schnell, wodurch die Gefahr der Verbiegung geringer wird. Dieses Verfahren hat sich bei der Trocknung von stranggepreßten Proben, die Polyvinylalkohol als Binder enthielten, als sehr vorteilhaft erwiesen. Der Lösungsmittelaustausch erfolgte durch reines Ethanol oder Aceton [1]. Aceton sollte eine schnellere Koagulation des Binders ermöglichen, da PVA darin unlöslich ist, hingegen in Ethanol noch anquillt.

Obwohl die konventionelle Trocknung der durch Vernetzung hergestellten Proben unproblematisch war, wurde auch hier die Möglichkeit eines Lösungsmittelaustausches untersucht. Als Vorteil war auch hier eine spontane Verfestigung der Probe durch Ausfällen der geringen Mengen der im Wasser gelösten, monomeren Kieselsäure an den Kontaktstellen von Partikeln (Löslichkeitsminimum) zu erwarten. Auf der anderen Seite dauert es seine Zeit, bis die Flüssigkeiten durch Diffusion ausgetauscht sind.

Um einen Anhaltspunkt für diese Austauschzeiten zu erhalten, wurde eine stabförmige Probe mit einem Durchmesser von 16,5 mm direkt nach der Entformung in Dichloressigsäure getaucht und dabei ständig bewegt. Da Dichloressigsäure den gleichen Brechungsindex wie Kieselglas hat, werden die Bereiche, in

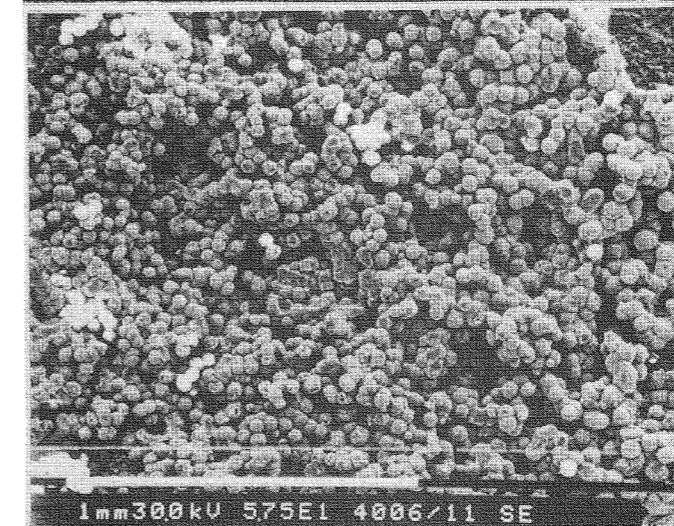
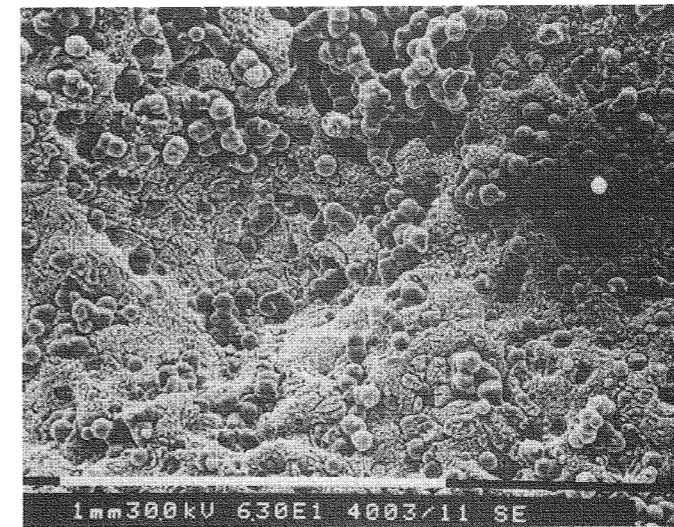
denen das Wasser vollständig ausgetauscht wurde, transparent und der Flüssigkeitsaustausch läßt sich sehr gut verfolgen. Es zeigte sich, daß nach 60 Stunden die Probe vollständig klar war und somit alles Wasser ausgetauscht worden war. Die lineare Schrumpfung der Probe betrug 0,9% beim Flüssigkeitsaustausch und 3,9% beim Trocknen der Immersionsflüssigkeit (Vergleich direkte Trocknung: Lineare Schrumpfung 6,8%). Trotz der geringeren Schrumpfung traten beim Trocknen der Immersionsflüssigkeit eine Reihe von Rissen auf, die die ganze Probe durchsetzten. Beim Lösungsmittelaustausch mit Ethanol einer anderen, aber vergleichbaren vernetzten Probe betrug die lineare Schrumpfung 4,8 %.

Vergleicht man dagegen die Trockenzeit einer unbehandelten Probe, so ist in der gleichen Zeit, die zum vollständigen Flüssigkeitsaustausch notwendig ist, die Probe bereits ganz zu trocknen. Da dies ohne Gefahr einer Rißbildung möglich ist, bringt der Lösungsmittelaustausch für binderfreie Proben nur Nachteile und wurde daher bei den durch Vernetzung hergestellten Formkörpern nicht eingesetzt.

5.2.2 ÜBERKRITISCHE TROCKNUNG

Der störende Einfluß der Oberflächenspannung beim Trocknen kann vollständig umgangen werden, wenn unter überkritischen Bedingungen getrocknet wird. Wenn der Druck und anschließend die Temperatur des überkritischen Punktes im Phasendiagramm überschritten wird, kann man nicht mehr zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase unterscheiden, und es ist keine trennende Grenzfläche mehr vorhanden, die zu Oberflächenspannungen führen kann. Anschließend wird der Druck durch vorsichtiges Ablassen des gasförmigen Dispergiermittels verringert, und man erhält zum Schluß die getrocknete Probe. Da keine kontrahierende Oberflächenspannung wirksam war, schrumpfen die Proben während der überkritischen Trocknung nicht, und es treten keine Risse auf.

Die überkritische Trocknung mit einem CO_2 -Lösungsmittelaustausch wurde im vorangehenden Abschnitt schon kurz erwähnt. Die direkte überkritische Trocknung ist heute zur Herstellung von großen Formkörpern nach dem Sol-Gel Verfahren (siehe Kapitel 2.3) schon ein übliches Verfahren, da nur so rißfreie Grünkörper ohne wochenlange Trocknungszeiten erhalten werden können.



Hydrothermales
Wachstum von SiO_2
beim überkritischen
Trocknen wässriger
Suspensionen.

Abb.5-4
Grünkörper nach über-
kritischer Trocknung

Abb.5-5
gesintert (Übersicht)

Abb.5-6
gesintert
(Ausschnitt)

Da die Sol-Gel Formkörper im wesentlichen Ethanol vom Herstellungsprozeß enthalten, das durch die Trocknung entfernt werden muß, lag es auf der Hand zu untersuchen, ob auch Formkörper mit Wasser als Dispergierflüssigkeit in gleicher Weise unter überkritischen Bedingungen getrocknet werden können.

Daher wurden in einer Versuchsserie mit einem Autoklaven in Eindhoven einige Proben von Herrn Huizing bei 250 bar und 450°C getrocknet. Diese Werte liegen etwas oberhalb des überkritischen Punktes von Wasser bei 218,3 bar und 374,1 °C (zum Vergleich der kritische Punkt von Ethanol: $T = 243\text{ °C}$, $p = 63\text{ bar}$). Nach dieser Trocknung wiesen die Proben ein stark vergrößertes Korn auf. Dies wird aus der REM-Aufnahmen in Abb.5-4 deutlich. An dieser Probe war röntgenographisch noch kein Cristobalit zu erkennen. Nach einer Sinterung bei 1300 °C (1 mm/min, He) war die Probe total rekristallisiert und bestand aus großen Kugeln, in denen ausgeprägte Kristalle zu erkennen sind, siehe REM Aufnahmen in Abb.5-5 und 5-6.

Diese starken Veränderungen erklären sich durch hydrothermales Wachstum der feinen Kieselglasteilchen. Da gelöste Kieselsäure oberhalb von 200°C kristallin ausfällt (siehe Kapitel 3.1), ist auch die Rekristallisation nicht verwunderlich. Daher ist die überkritische Trocknung von Formkörpern aus wässrigen Suspensionen nicht geeignet.

5.3 DURCHFÜHRUNG DER KONVENTIONELLEN TROCKNUNG

Nach den Überlegungen und experimentellen Ergebnissen, die in den vorangehenden Abschnitten dargelegt wurden, ist die konventionelle Trocknung am besten für die in Kapitel 4 beschriebenen Proben, die keinen Binder enthalten, geeignet. Sie ist für Grünkörper aus Aerosil OX 50 problemlos durchzuführen.

Für die technische Durchführung ist außer den in Kapitel 5.1 dargelegten Grundlagen zur Optimierung der Trockengeschwin-

digkeit auch noch wichtig, daß während der Trocknung keine mechanischen Spannungen zwischen der Form und dem trocknenden und damit schrumpfenden Grünkörper auftreten können. Dies läßt sich am leichtesten durch eine Entformung vor der Trocknung, auf die schon bei der Formgebung in Kapitel 4 eingegangen wurde, erreichen. Andernfalls besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Rißbildung bei höheren Trockengeschwindigkeiten, da sich ein mechanisches Verhaken des Grünkörpers mit der Formoberfläche (auch nach bester Politur) nicht verhindern läßt. Dies trifft auch für sehr hydrophobe Oberflächen (z.B. PTFE) zu, obwohl hier chemische Oberflächenwechselwirkungen keine Rolle spielen.

Nach den oben genannten Kriterien muß die Trocknung so durchgeführt werden, daß keine nennenswerten Kräfte auf die Probe wirken. Dies wurde in der Regel (auf zwei Varianten wird in den folgenden Abschnitten separat eingegangen) durch Einbetten in lose Zellstoffwatte (horizontal) oder durch senkrechtes Stellen erreicht, wobei die Probe am oberen Ende durch einen schmalen Ring (geringe Reibung) abgestützt wurde. Bei der Höhe des Stützringes muß die Trockenschrumpfung der Probe berücksichtigt werden.

Bei der Wattetrocknung betrug die Trockenzeit durch die Unterbindung von Luftströmungen an der Probenoberfläche etwa 1-3 Tage für eine Probe mit 16 mm Durchmesser. Die Watte drückte sich nicht in die Probenoberfläche ein und anhaftende Fusseln ließen sich nach der Trocknung leicht abziehen. Nach dieser Methode wurden Proben mit einer Länge von 0,8 m (Durchmesser 16 mm) rißfrei getrocknet.

Bei der senkrechten Trocknung, die vorwiegend für stabilere Proben mit größeren Durchmessern eingesetzt wurde, ließ sich die Trockenrate dadurch begrenzen, daß ein Glasrohr mit einer kleinen Öffnung (Knudsen Zelle) über die Probe gestülpt und damit eine gleichmäßig hohe Luftfeuchtigkeit erreicht wurde. So konnten die Proben sogar direkt in einen Trockenschrank bei 60 °C getellt werden und die Trockenzeit ließ sich auf etwa 2 Stunden verkürzen, ohne daß sich Risse in der Probe

bildeten. Mit dieser senkrechte Trocknung wurden Probenlängen von 30 cm (Außendurchmesser 24-30 mm, Stäbe und Rohre) erfolgreich getrocknet.

5.3.1 ELASTISCHE FORMEN

Eine Alternative zu der rein mechanischen Trennung von Form und Grünkörper vor der Trocknung, auf die schon bei den Formgebungsprozessen in Kapitel 4 eingegangen wurde, ist die Trocknung in einer elastischen Form, die bei der Trocknung der Probe deren Schrumpfung folgen kann und somit eine Reißbildung vermieden wird. Derartige Formen eignen sich insbesondere für Vernetzungsproben, da bei diesen Proben der größte Freiheitsgrad besteht und, im Gegensatz zur kolloidalen Filtration und elektrophoretischen Abscheidung, keine Filtereigenschaften des Substratmaterials erforderlich sind. Hinzu kommt, daß die vernetzten Proben wegen ihrer hohen Scherempfindlichkeit vor der Trocknung besonders vorsichtig behandelt werden müssen und damit die Entformung von langen Formkörpern problematisch werden kann. Diese Methode ermöglicht es, die Entformung erst an dem getrockneten Formkörper vorzunehmen.

Die Trockengeschwindigkeit hängt davon ab, wie schnell das Wasser durch die Form diffundieren und dann verdunsten kann. Eine Trocknung ausschließlich über die Wasserverdunstung der Stirnflächen würde zu unakzeptablen Trocknungszeiten bei langen Formkörpern führen. Daher sollte das Formmaterial möglichst durchlässig für Wasserdampf sein. Zur optimalen Materialauswahl wurden in Abb.5-7 Permeabilitäten verschiedener Kunststoffe für Stickstoff und in Tabelle 5-1 die Korrekturfaktoren für andere Gase zusammengetragen. Dabei bezeichnen P die Permeabilität, D den Diffusionskoeffizienten, und S den Löslichkeitskoeffizienten. Zwischen diesen Größen besteht der Zusammenhang [320]

$$P = S \cdot D$$

(5-3)

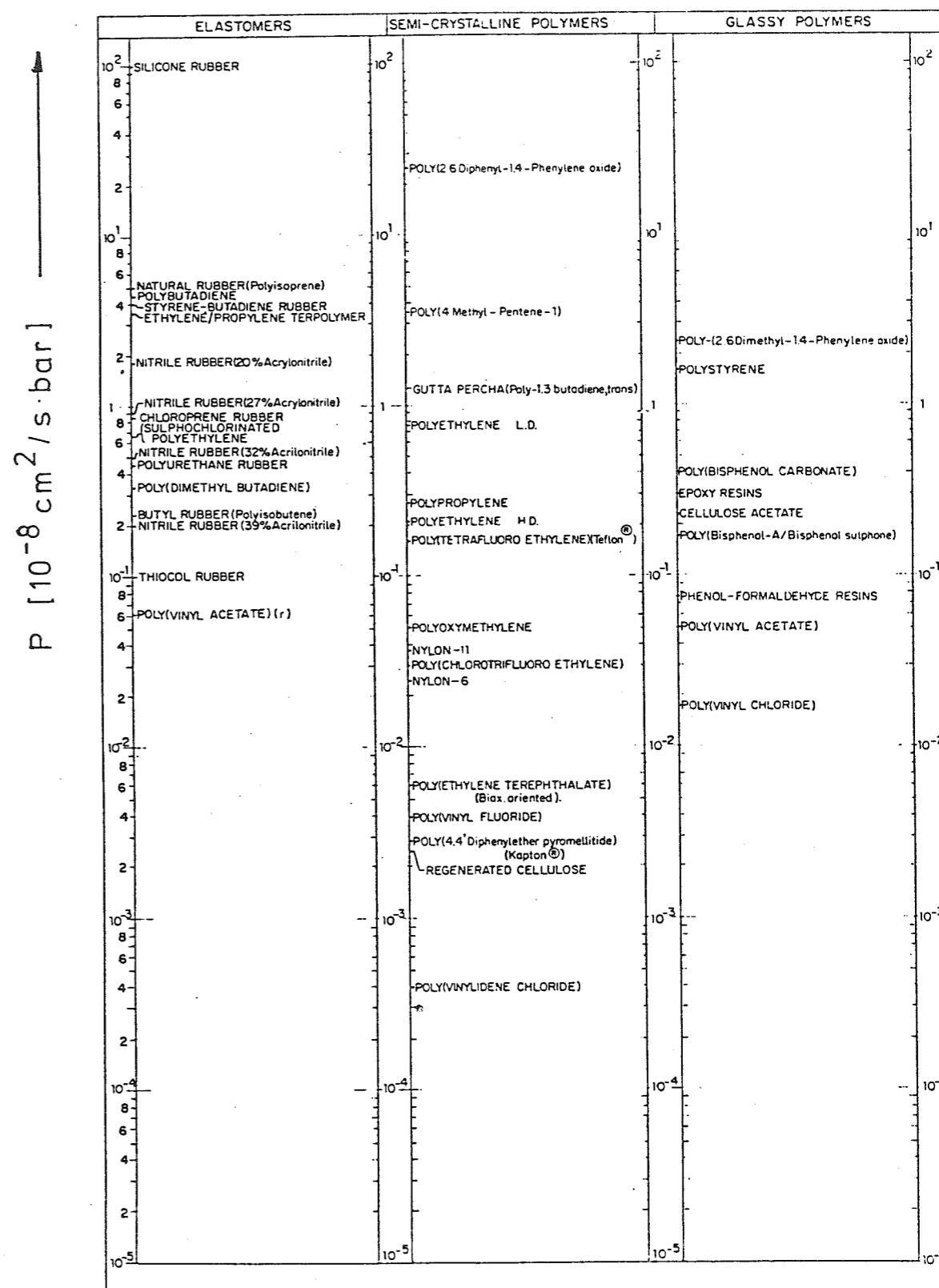


Abb.5-7 Permeabilität für N₂ von verschiedenen Kunststoffen, aus [320].

Tabelle 5-1

Korrekturfaktoren der Permeabilitäten für verschiedene Gase, aus [320]

Gas	P	D	S	E _p	E _d	d ²
N ₂ (=1)	1	1	1	1	1	1
CO	1,2	1,1	1,1	1	1	0,95
CH ₄	3,4	0,7	4,9	(1)	(1)	0,98
O ₂	3,8	1,7	2,2	0,86	0,90	0,83
He	15	60	0,25	0,62	0,45	0,45
H ₂	225	30	0,75	0,70	0,65	0,55
CO ₂	24	1	24	0,75	1,03	1,0
H ₂ O	(550)	5	-	0,75	0,75	0,94

Ferner bezeichnen E_p und E_d die Aktivierungsenergien für Durchdringung bzw. Diffusion (E_d ~ d²). Mit diesen Korrekturfaktoren lassen sich die Permeabilitäten für verschiedene Gase schnell und relativ genau abschätzen. Die Wasserdampfdiffusion hängt zusätzlich noch von der Wechselwirkung zwischen Wasser und dem Polymer ab. Wenn diese Polymere viele, zur Wasserstoffbrückenbildung neigende Gruppen aufweisen (wie beispielsweise Zellulose, Polyvinylalkohol und im geringeren Maße Polyamid), steigt die Diffusionsrate mit dem Wassergehalt. Dies wird gut durch die Näherung beschrieben

$$\log D = \log D_0 \pm 0,08 w \quad (5-4)$$

wobei w den Wassergehalt in Gewichtsprozent angibt. Das Pluszeichen in Gl.5-4 gilt für den oben genannten Fall, während das Minuszeichen für weniger hydrophile Polymere (z.B. Polyäther, Polymethacrylate) gilt. Bei hydrophoben Polymeren (z.B. Polyolefine, manche Polyester), wo die Wasserlöslichkeit sehr gering ist, verhält sich Wasserdampf in gleicher Weise wie die anderen Gase.

In Tabelle 5-2 sind noch einige Werte für die Wasserdampfpermeabilität verschiedener Kunststoffe wiedergegeben, die direkt gemessen wurden. Der Vergleich der Werte ist durch zum Teil unterschiedliche und nicht immer klar erkennbare Versuchsbedingungen erschwert.

Tabelle 5-2

Wasserdampfdurchlässigkeit verschiedener Kunststoffe (Herstellerangaben)

Nalophan NS (Polyethylenterephthalat) 25µm	6 g/m ² ·d	DIN
Nalophan (Polyterephthalsäureester) 20µm	13 "	"
Silikonkautschuk 2mm	20 "	"
Mylar (Polyester) 25µm	28 "	"
Kapton (Polyimid)	2,1 "	"
Celluloseacetat	350 g/cm ² ·d	"
PE Niederdruck	2,5 "	"
PE Hochdruck	1,0 "	"
PP gereckt	1,5 "	"
Polystyrol	30 "	"
PVC hart	7,5 "	"
PVC weich	10-100 "	"
Polyvinylidenchlorid	1,5 "	"
PTFE	mikroporös	"
PA (Mischpolymer.)	40 "	"
Polyethylenterephthalat	8 "	"
Polycarbonat (gereckt)	35 "	"

DIN-Methode: 20°C, 85% r.F.

Die höchste Permeabilität von allen aufgeführten Kunststoffen weist Silikonkautschuk auf, der zudem gute elastische Eigenschaften hat. Andere Elastomere fallen dagegen deutlich ab. Daher lag es auf der Hand, Schläuche aus Silikonkautschuk als wasserdampfdurchlässiges, elastisches Formmaterial einzusetzen. Zur präzisen Formgebung beim Vernetzungsverfahren wurden die Silikonschläuche von einer starren Stützform umgeben. Der Durchmesser der Silikonschläuche war etwa 10-20 % kleiner als die Stützform, so daß der Schlauch beim Eingießen der Suspension elastisch vorgespannt wurde und somit beim Trocknen leicht der schrumpfenden Probe folgen konnte. Da dünnwandige Folienschläuche aus diesem Material auf dem Markt nicht erhältlich waren, mußten sie selbst hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial standen zwei verschiedene Muster von niedrig viskosen Silikonkautschukmassen der Firma Wacker zur Verfügung:

(1) Der RTV-2 Silikonkautschuk Typ SilGel 604, der aus zwei Komponenten besteht und bei einer Vulkanisierungstemperatur von 150 °C schon nach 5 Minuten kondensationsvernetzend aushärtet.

(2) Der RTV-1 Silikonkautschuk Typ E 385 mit einem Lösungsmittelgehalt von ca. 60% Toluol, der eine Hautbildungszeit von 5-15 Minuten bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit hat.

Obwohl der RTV-2 etwas bessere mechanische Eigenschaften hat, wurde durchweg der RTV-1 benutzt, da hierbei Dosierung und Mischung der Komponenten vor jeder Schlauchherstellung entfiel. Die Wasserdampfpermeabilität beider Typen ist gleich. Dünnwandige Schläuche wurden durch Eintauchen und anschließendes, langsames Herausziehen eines Substratstabes aus Polyethylen hergestellt. Nach Antrocknen der ersten Schicht (ca. 1-2h) wurde eine zweite Schicht aufgetragen, wodurch die Fehlerquote durch Löcherbildung stark verringert werden konnte. Die Wandstärke betrug etwa 20 µm und nahm nach unten (bedingt durch das Abtropfen nach dem Herausziehen) um etwa 50% zu. Abschließend wurden die Schläuche bei 100 °C eine Stunde lang vulkanisiert. Danach war die Oberfläche nicht mehr klebrig, so daß ein Einpudern der Oberfläche mit Aerosil OX 50, was anfangs ohne die Vulkanisation noch gemacht wurde, nicht mehr erforderlich war.

Die Vernetzungsproben konnten nach dem Erstarren aus der Stützform genommen und direkt in einen Trockenschrank gehängt werden. Die Trockenzeit betrug für eine stabförmige Probe mit 16 mm Durchmesser etwa 5 Stunden bei 80 °C, eine Rißbildung wurde nicht beobachtet. Die Silikonschläuche konnten nach der Trocknung von der Probe abgezogen und mehrfach wiederverwendet werden. Die Vernetzungsproben ließen sich durch die Vermeidung von punktförmigen Belastungen durch den elastischen Folienschlauch sehr gut hantieren.

Wegen der leichteren Herstellungsmöglichkeiten wurden auch Folienschläuche aus Polyurethan (PUR) angefertigt. Dies erfolgte mit einer ähnlichen Tauchtechnik wie oben beschrieben. Als Ausgangslösung diente eine 10 %ige Lösung von PUR (Elastollan C 78A von der BASF) in Dimethylformamid (DMF), in die ein geschlossenes Glasrohr als Substrat eingetaucht wurde. Je nach Ziehgeschwindigkeit und Temperatur betrug die

Schichtdicke zwischen 8 und 30 µm. Da die elastischen Eigenschaften der PUR-Schläuche deutlich schlechter als die der Silikonschläuche waren, ließen sie sich nicht gut von den Proben abziehen und wurden daher mit einem Lösungsmittel nach Beendigung des Trockenvorganges, der wegen der geringeren Wasserdampfpermeabilität wesentlich länger dauerte, aufgelöst. Der Vorteil der PUR-Schläuche lag in ihrer geringeren Oberflächenrauigkeit, so daß die Formkörper glänzende Oberflächen aufwiesen.

Da die hier beschriebene Herstellung von Elastomerschläuchen von Hand einen zusätzlichen Aufwand bedeutete, wurde diese Methode, nachdem die Vorteile experimentell verifiziert worden waren, aus Zeitgründen nur in Sonderfällen (z.B. Schleudergußrohre nach der Vernetzungsmethode) eingesetzt.

5.3.2 LUFTKISSENTROCKNUNG

Eine weiteres, ebenfalls etwas aufwendigeres Verfahren ist die Trocknung der Formkörper auf einem Luftkissen, das eine perfekt reibungsfreie, ebene Unterlage darstellt. Damit die Probe nicht einseitig trocknet, muß sie laufend gedreht werden, bis die Schrumpfung abgeschlossen ist. Dies läßt sich am besten auf einer gekrümmten Luftkissenfläche realisieren, deren Krümmungsradius etwas größer als der Krümmungsradius der Probe ist. So ist die Zentrierung der Probe am besten und die Kontaktfläche am größten. Ein derartiges Luftkissen wurde realisiert, indem ein durch Sinterung hergestelltes Rohr aus porösem Edelstahl längs aufgeschnitten und von außen ein geschlossenes Edelstahlgefäß angeschweißt wurde. Über eine Öffnung in diesem Gefäß konnte Preßluft angeschlossen werden.

Das verwendete Sinterrohr hatte eine Porenweite von 1 µm, einen inneren Krümmungsradius von 31 mm und eine Länge von 455 mm. Bei einem Druck von 1 bar strömten 50 l Luft/min. In dieser Anordnung konnte ein durch Vernetzung hergestellter Grünkörper mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge

von etwa 15 cm reibungsfrei schweben (für eine Probe mit $\varnothing = 16\text{mm}$ ging es nicht) und in 5,5 Stunden getrocknet werden. Bereits nach 2,5 Stunden war die Schrumpfung abgeschlossen, die Probenoberfläche fing an, weiß zu werden. Nach einer weiteren halben Stunde war die gesamte Probenoberfläche weiß. Die Luftkissentrocknung wurde noch eine Stunde fortgesetzt und danach wurde die Probe in einem Trockenschrank bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ fertig getrocknet, ohne daß Risse auftraten. Die Preßluft für das Luftkissen wurde nicht extra befeuchtet.

5.4 MESSUNGEN ZUR TROCKNUNG

Neben dem Verständnis der Trockenmechanismen und einer sicheren technischen Durchführung sind auch Messungen zum Trocknungsvorgang notwendig, auf die in diesem Kapitel eingegangen werden soll. Wie schon bei den Grundlagen der Trocknung dargelegt wurde, gibt es viele Modellvorstellungen und Messungen zur Kinetik. Derartige Messungen würden an dieser Stelle viel zu weit führen und daher soll sich auf die Messung der Trockenschrumpfung verschiedener Proben beschränkt sowie qualitative Beobachtungen während des Trockenvorganges erläutert werden.

5.4.1 TROCKENSCHRUMPUNG

Die Trockenschrumpfung ist eine wichtige Größe, da die Gefahr der Ribildung unmittelbar von ihr abhängt. Daher sind die Proben besonders einfach zu trocknen, die nur eine geringe Trockenschrumpfung aufweisen. Eine von der Trockenkinetik unabhängige, aber charakteristische Darstellung erhält man, wenn die Trockenschrumpfung gegen die verdunstete Flüssigkeitsmenge aufgetragen wird (Bigot-Kurve). Dabei wird lediglich vorausgesetzt, daß die Probe homogen trocknet. In dieser Darstellung sind auch die beiden Trockenphasen deutlich zu erkennen. Die Schrumpfung (1.Phase) steigt linear bis zu dem

Punkt an, an dem sich die Teilchen berühren (lederhart Punkt). Ein scharf ausgebildete Knick deutet auf eine homogene Trocknung der gesamten Probe hin. An diesem Punkt werden die Proben an der Oberfläche weiß, da die Flüssigkeit sich in das Volumen der Probe zurückzieht. Anschließend beginnt die zweite Trockenphase, in der nur noch das Porenwasser verdunstet.

Die gleichzeitige Messung von Gewichts- und Längenänderung erfolgte dadurch, daß ein leichter digitaler Meßtaster (Typ MT 10B von Heidenhain, 160g schwer) mit der Probe auf eine Waage (Mettler PE 360) gestellt und die Meßwerte unmittelbar nacheinander abgelesen wurden. Die Probe befand sich dabei an ruhender Luft. Bei dieser Meßmethode wurde darauf geachtet, daß die elektrische Zuleitung zu dem elektronischen Meßtaster keine Kräfte auf die Waage übertrug.

In Abb.5-8 sind die Werte für Proben dargestellt, die nach dem Vernetzungsverfahren aus verschiedenen Aerosilpulvern OX 50, A130 und A200 hergestellt wurden. In Klammern hinter der Pulverbezeichnung ist der Füllgrad (Gewichtsprozent) der Ausgangssuspensionen angegeben, die ungefähr vergleichbare Viskositäten aufwiesen. Wie schon in Kapitel 4 (Formgebung) dargelegt wurde, sinkt der mögliche Füllgrad der Suspensionen mit kleiner werdenden Teilchen. Daher ist die Trockenschrumpfung von der A200 Probe sehr hoch, die bei dem Standard-trockenverfahren in Watte nicht mehr rißfrei trocknete.

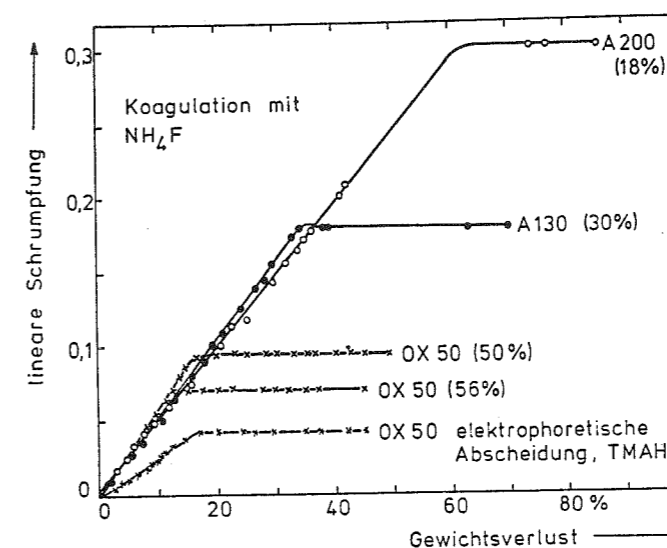


Abb.5-8
Trockenschrumpfungen
verschiedener Grün-
körper.

Außerdem war die Trockenzeit bedeutend länger als bei den anderen Proben und die Messungen konnten nicht mehr an einem Tag durchgeführt werden.

Diese Probleme traten bei den anderen Proben nicht mehr auf und auch die 20 %ige Schrumpfung der A130 Probe bereitete keine Schwierigkeiten. Derartig hohe Schrumpfungen wurden auch bei sehr niedrig gefüllten OX 50 Proben beobachtet, wo ebenfalls keine Rißbildung auftrat.

Wie zu erwarten war, sinkt die Trockenschrumpfung mit steigendem Füllgrad der Suspension. Dies erkennt man an den beiden OX 50 Proben. Der Vergleich mit einer elektrophoretisch abgeschiedenen Probe zeigt, daß sowohl die Steigung als auch der Maximalwert deutlich geringer ist. Dies ist um so erstaunlicher, da die Gründichte der Vernetzungsprobe mit 45,5% größer ist als die der EP-Probe mit 41%. Dies läßt sich mit einem im Vergleich zu den Fluoridionen höheren Platzbedarf der großen Tetramethylammoniumionen erklären, die eine sterische Barriere bilden und somit die Trockenschrumpfung begrenzen. Die stärkere elektrostatische Abstoßung der Glaspartikel durch die größere Oberflächenladung ($\text{pH} \approx 8-12$) kann nicht als Erklärung herhalten, da sich in diesem Fall ein geringeres Sedimentvolumen einstellen müßte.

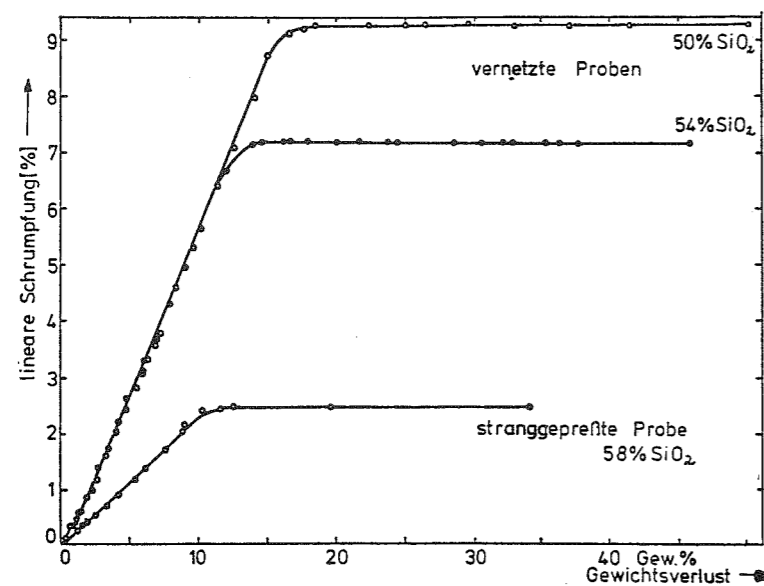


Abb. 5-9
Trockenschrumpfungen verschiedener Grünkörper.

Die Verringerung der Trockenschrumpfung bei sterischer Stabilisierung wird auch deutlich in Abb. 5-9, wo die Trockenschrumpfung von einer binderhaltigen, stranggepreßten Probe zusätzlich aufgetragen ist. Auch hier ist die Trockenschrumpfung bei vergleichbarem Füllgrad deutlich niedriger als bei den mit NH_4F vernetzten Proben. Bei dem Lösungsmittelaustausch von binderhaltigen Proben können durch eine Koagulation des Binders sogar noch geringere Schrumpfungen erreicht werden. Bei sehr hoch gefüllten Proben ($\text{SiO}_2 > 60 \text{ Gew.}\%$) verschwindet die Trockenschrumpfung sogar fast vollständig.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß ein scharfer Knick der Trockenkurve am Ende der Schrumpfung ebenso wie der Nulldurchgang am Beginn der Trocknung ein sicheres Indiz für eine Probe mit homogener Porenstruktur ist, die gleichmäßig trocknet.

5.4.2 TROCKENSTRUKTUREN

Bei genauer Beobachtung der Proben während der Trocknung lassen sich oft Strukturen erkennen, die auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen sind. Bei einem kommunizierenden System von Poren mit unterschiedlichen Durchmessern wirken in den engeren Poren die höheren Kapillarkräfte. Verdunstet nun Wasser an der Probenoberfläche, wird das restliche Porenwasser in diese enge Poren gezogen. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, die bei der Trocknung immer vorliegen dürften, sind die größeren Reibungsverluste in den engeren Poren dagegen zu vernachlässigen. Daher trocknen zuerst die Bereiche mit den größeren Poren (η_r kleiner), die sich dann durch die weiße Farbe von der dunkleren, noch feuchten Umgebung abheben.

In Abb. 5-10 sind in zeitlicher Folge die Trockenstrukturen einer stranggepreßten Probe wiedergegeben, die deutliche Inhomogenitäten erkennen lassen. Die Längsstruktur ist auf eine Lochplatte vor der Extrusionsdüse zurückzuführen, während die

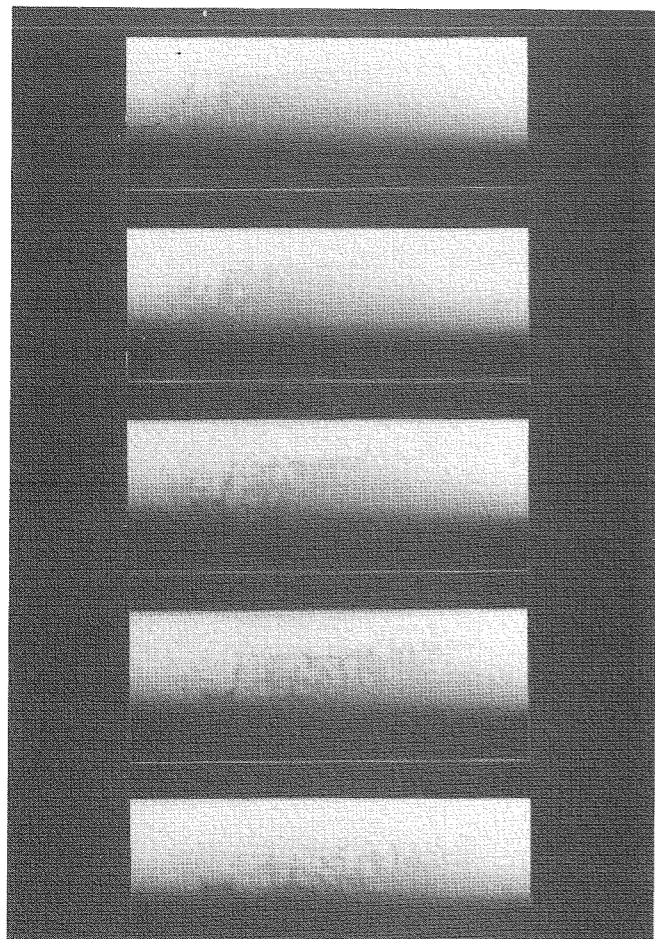


Abb.5-10
Trockenstrukturen bei
fortschreitender
Trocknung einer
stranggepreßten
Probe.

flockige Struktur von den Schwierigkeiten herrührt, hochviskose Massen durch Kneten zu homogenisieren.

In Abb.5-11 ist ein radialer Porengradient in einer Probe zu erkennen, die durch kolloidale Filtration hergestellt wurde. Der Porengradient ist nicht auf eine Teilchenseparation zurückzuführen, da die Oberflächenmessungen (BET-Methode) von Außen- und Innenschichten keinen Unterschied ergaben (39,4 bzw. 39,5 m²/g).

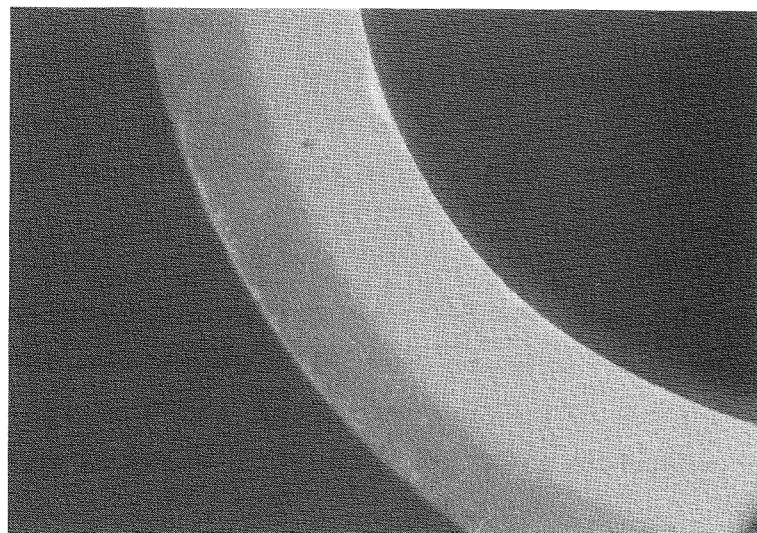


Abb.5-11
Trockenstruktur durch
einen Porengradienten
im Grünkörper.

6 CHARAKTERISIERUNG DER GRÜNKÖRPER

Nach Formgebung und Trocknung können eine Reihe von Messungen an dem Grünkörper durchgeführt werden, die Aufschluß über die Homogenität und Geometrie der Probe geben. In den vorangehenden Kapiteln wurden auch schon einige Messungen zur Charakterisierung der Grünkörper diskutiert, die unmittelbar als Rückkopplung für einen Prozeßschritt erforderlich waren. Diese Zwischenbilanz in diesem Kapitel ist notwendig, um die Ausgangsposition des anschließenden Sinterprozeß besser darzustellen.

Dabei steht die Homogenität der Grünkörper im Vordergrund, die eng mit der kolloidchemischen Stabilität und Homogenität der Suspension verknüpft ist. Neben qualitativen Beobachtungen wird auch versucht, wesentlich schwierigere quantitative Aussagen zu machen. Die verschiedenen Methoden und Messungen werden diskutiert und anschließend auf die Geometrie und mechanischen Eigenschaften eingegangen.

6.1 VERFAHREN ZUR PORENMESSUNG

Die Homogenität einer Probe wird am besten durch die Porenstruktur beschrieben, da diese Poren beim Sintern geschlossen werden müssen und die Qualität der fertiggestellten Kieselglases wesentlich davon abhängt, inwieweit dies quantitativ gelingt. Dazu werden in diesem Abschnitt eine Reihe von Verfahren aufgezeigt.

6.1.1 PORENMESSUNG DURCH KAPILLARKRÄFTE

Dieses Verfahren zur Beobachtung der Porenstruktur wurde bereits in dem Kapitel 5 beschrieben, wo Strukturen beim Trocknen einen Aufschluß über Porengradienten zuließen. Wegen der Abhängigkeit der Kapillarkräfte vom Porendurchmesser

wurde das Wasser bei fortschreitender Trocknung in die feineren Poren gezogen, wodurch die Bereiche mit größeren Poren zuerst trockneten und damit weiß erschienen.

Diese sehr einfache Methode kann verbessert werden, wenn man die Trockenstruktur einer flüchtigen Immersionsflüssigkeit beobachtet. Bei guter Anpassung der Brechungsindices können nicht nur Strukturen an der Oberfläche, sondern auch im Volumen der Probe beobachtet werden. Um jegliche Veränderung der Probe auszuschließen, sollte die Immersionsflüssigkeit Kieselglas nicht anlösen und eine geringere Oberflächenspannung als Wasser aufweisen. Damit ist gewährleistet, daß beim Trocknen der Immersionsflüssigkeit in der Probe keine Risse auftreten und die wahre Porenstruktur nach abgeschlossener Trockenschrumpfung beobachtet wird.

In Tabelle 6-1 ist eine umfangreiche Auflistung von organischen Flüssigkeiten wiedergegeben, deren Brechungsindex im Bereich von $n_D = 1,4590$ liegt und die damit als Immersionsflüssigkeiten für Kieselglas geeignet sind. Bei dieser Auswahl wurden Substanzen, die sich nicht vollständig verflüchtigen und zur Kontamination des Grünkörpers führen könnten, von vorneherein ausgeschlossen. Im unteren Teil der Tabelle sind der Vollständigkeit wegen noch einige schwer flüchtige, hochviskose Flüssigkeiten aufgeführt, die zur Beobachtung von Trockenstrukturen in porösen Grünkörpern weniger geeignet sind. Geringe Abweichungen des Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit können durch Temperaturänderungen kompensiert werden, da der Temperaturkoeffizient der organischen Flüssigkeiten im Vergleich zu Kieselglas deutlich größer ist. Dies ist auch der Grund dafür, daß bei Brechungsindexmessungen an Gläsern beispielweise mit einem Abbe-Refraktometer auf eine Thermostatisierung verzichtet werden kann ($\Delta n \approx 10^{-5}/K$), während Schwankungen der Raumtemperatur nur um wenige Grad bei der Messung von Flüssigkeiten bereits einen meßbaren Fehler ergeben, da der Temperaturkoeffizient etwa um einen Faktor 10 größer ist.

Einen Anhaltswert für den Dampfdruck der Substanzen geben die

Tabelle 6-1

Zusammenstellung einer Auswahl von organischen Immersionsflüssigkeiten für Kieselglas [354]

Substanz	Formel	K_p [°C]	T [°C]	n_D
Dichlorethylen (Di 48)	$C_2H_2Cl_2$	47,5	25	1,4512
Pirylen	C_5H_6	59,2	20	1,4492
Dichlorhexen (1,2)	$CH_3(CH_2)_3-CClCHCl$	63	25	1,4576
Trichlorethan (1,1,1)	$C_2H_3Cl_3$	73,9	20	1,4443
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	76,6	25	1,4575
Cyclohexen	C_6H_{10}	82,9	20	1,4593
Dichlorethan (1,2)	$C_2H_4Cl_2$	83,4	20	1,4507
Dichlorbutan (1,2)	$C_4H_8Cl_2$	113,9	15	1,4533
Tribromethan	$CHBr_3$	150	15	1,4549
Trichloressigsäuremethylester	$C_3H_3Cl_3O_2$	153,8	20	1,4572
Dichlorbutan (1,4)	$C_4H_8Cl_2$	155	20	1,4566
Bromhexan	$C_6H_{13}Br$	155,2	20	1,4473
Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	155,7	20,8	1,4593
Cyclohexanol	$C_6H_{12}O$	161,1	15	1,4649
Trichloressigsäureethylester	$C_4H_5Cl_3O_2$	167,5	20	1,4505
Chlorethyläther	$C_4H_8Cl_2O$	178	25	1,4546
Bromessigsäurepropylester	$C_5H_9BrO_2$	178	20	1,4518
Dichlorpentan (1,5)	$C_5H_{10}Cl_2$	183,2	20	1,4563
Trichloressigsäurepropylester	$C_5H_7Cl_3O_2$	187	20	1,4501

Mit Wasser mischbare Immersionsflüssigkeiten:

Triazoethanol	$N_3CH_3CH_2OH$	60	25	1,4578
Formamid	$HCONH_2$	105	20	1,4453
Morpholin	C_5H_5NH	128	20	1,4545
Acetonazin	$((CH_3)_2C)_2NH$	133	20	1,4535
Dichloressigsäure	$Cl_2CHCOOH$	192	20	1,4658
Triethylenglycol	$C_6H_{14}O_4$	278,3	15	1,4578
Glyzerin-1-propionat	$C_6H_{12}O_4$		20	1,4503
Glyzerin-Azetat	$C_5H_{10}O_4$		20	1,4517
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	290,5	15	1,4754
Zitronensäure	$C_6H_8O_7$	d	20	1,4537
Tetraethylenglycol	$C_8H_{18}O_4$	307,5	20	1,4593

in der dritten Spalte dieser Tabelle aufgeführten Siedepunkte der Flüssigkeiten. Darüber hinaus sind in Abb.6-1 die Dampfdrücke einiger gängiger, organischer Flüssigkeiten und der von Wasser aufgezeichnet.

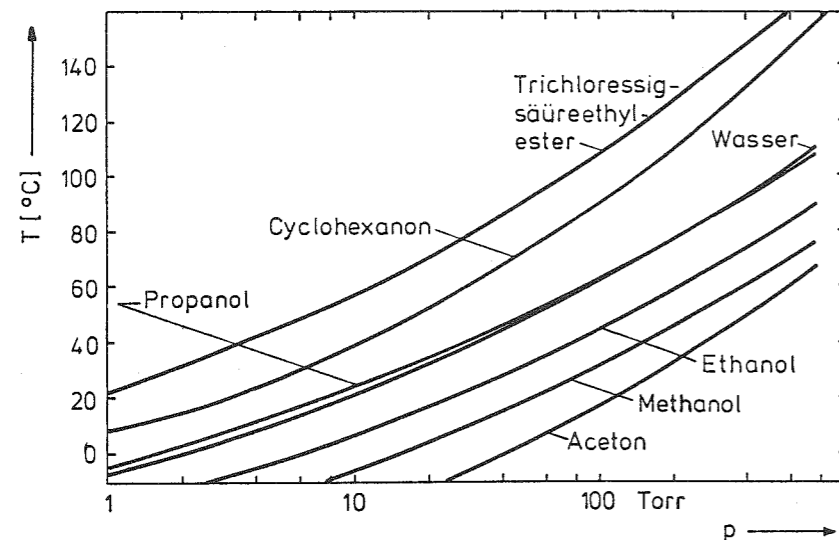


Abb.6-1
Dampfdrücke
verschiedener
Flüssigkeiten.

Da die Viskosität der zuerst in Tabelle 6-1 aufgeführten Flüssigkeiten relativ gering ist, bereitet es keine Schwierigkeiten, einen Grünkörper damit zu tränken und anschließend das Trockenbild zu beobachten. Die am Ende der Tabelle aufgeführten, hochviskosen Flüssigkeiten sind für derartige Zwecke ungeeignet und bieten sich als Immersionsflüssigkeit für Glasproben an.

Zur Sichtbarmachung der Porenstruktur mit einer eintrocknenden Immersionsflüssigkeit wurden verschiedene Flüssigkeiten aus Tabelle 6-1 ausprobiert. Dabei zeigte sich, daß die Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt deutlich unter 100 °C (z.B. Dichlorethan) schon nach wenigen Sekunden so stark verdunsteten, daß die Beobachtung und das Fotografieren der Trockenstrukturen sehr erschwert war. Daher wurde für die Beobachtungen meistens Trichloressigsäureethylester und Dichloressigsäure verwendet, die einen deutlich niedrigeren Dampfdruck aufweisen.

In Abb.6-2 sind zwei Beispiele wiedergegeben, die einen Porengradienten in radialer Richtung zeigen. In Abb.6-2 ist im oberen Bild die Stirnfläche eines extrudierten Rohres und im

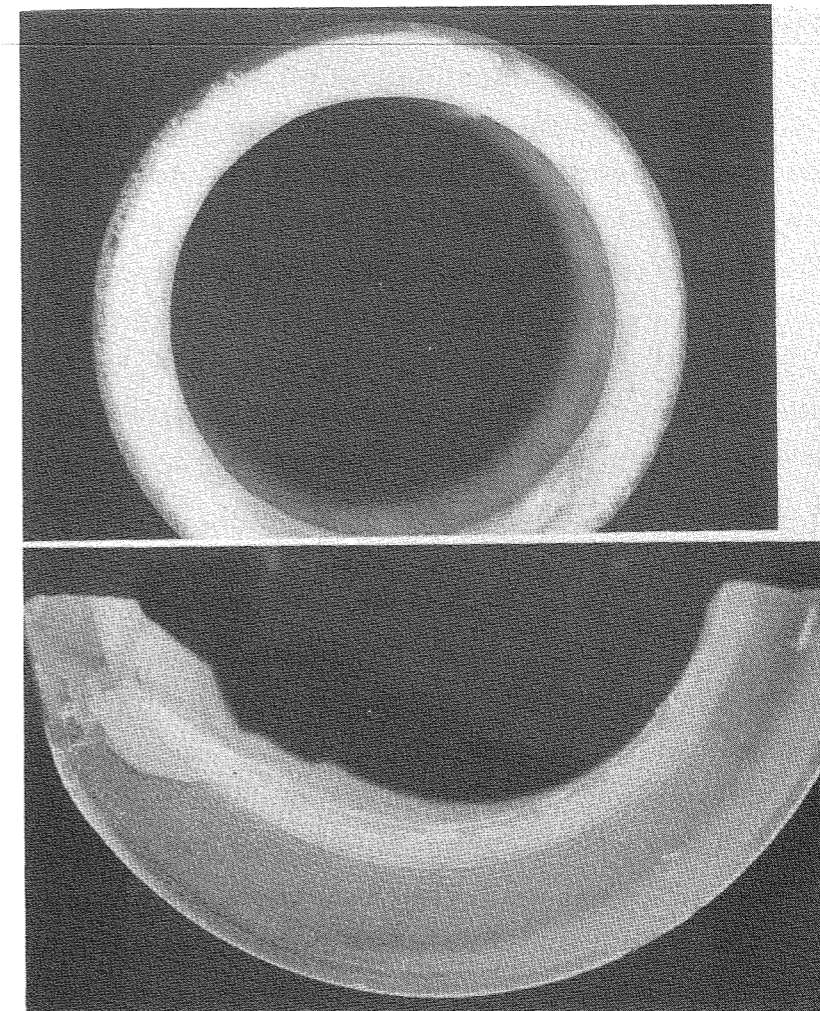


Abb.6-2
Porengradienten
in Grünkörpern,
die mit Tri-
chloroessigsäure-
ethylester ge-
tränkt wurden.

Oben: Strangge-
preßtes Rohr,

unten: In
Schichten zen-
trifugiertes
Rohr.

unteren Bild ein schichtenweise zentrifugiertes Rohrstück (hergestellt von G.Romanowski) gezeigt, bei der bewußt eine ausgeprägte Schichtstruktur hergestellt wurde. Hier sind neben einem Porengradienten über die gesamte Rohrdicke noch die Gradienten in den einzelnen Schichten und somit Strukturen im Inneren einer Probe zu erkennen.

Es wurde auch versucht, neben dem Porengradienten in der äußersten Randschicht einer stranggepreßten Probe, der durch die erhöhte Reibung an der Matrizenwand entsteht, auch die Gradienten in den Zwischenbereichen mit dieser Methode sichtbar zu machen. Da die stranggepreßten Formkörper aber zusätzliche, flockenartige Inhomogenitäten aufwiesen, war ein Fotografieren der über die Stirnfläche beobachteten Strukturen nicht möglich. Bei senkrechter Betrachtung der Außenoberfläche war visuell deutlich zu erkennen, daß z.B. der Kern eines Stabes (ähnlich wie die Schichten in Abb.6-2 unten) zuerst trocknete. Dies war aber ebenfalls durch Fotografieren

nicht zu registrieren.

Es wurde auch versucht, über die Kapillarsteighöhe von Immersionsflüssigkeiten Aussagen über die Porenstruktur des Grünkörpers zu erhalten. Im Gleichgewichtszustand sollte die Steighöhe gemäß Gl.5-1 umgekehrt proportional zum Porenradius sein.

Dazu wurden Grünkörper mit ihrem Fußpunkt in eine Immersionsflüssigkeit (Flüssigkeitspegel konstant) gestellt und deren Anstieg beobachtet. Abb.6-3 zeigt eine zeitliche Folge von zwei verschiedenen Proben, bei denen der schon benetzte Probenteil hell erscheint. Jeweils links steht eine stranggepreßte, binderhaltige Probe mit einem mittleren Porenradius von 25 nm (gemessen mit Hg-Porosimetrie), während rechts eine durch Vernetzung hergestellte Probe mit einem mittleren Porenradius von 34 nm steht. Es zeigt sich, daß die hier dargestellte Steiggeschwindigkeit proportional zur Porengröße ist und die Kinetik somit mehr von der Reibung als von der treibenden Kraft bestimmt wird. Der Gleichgewichtszustand wird wohl erst nach vielen Tagen erreicht, der nach Gl.5-2 bei vielen Metern liegen müßte.

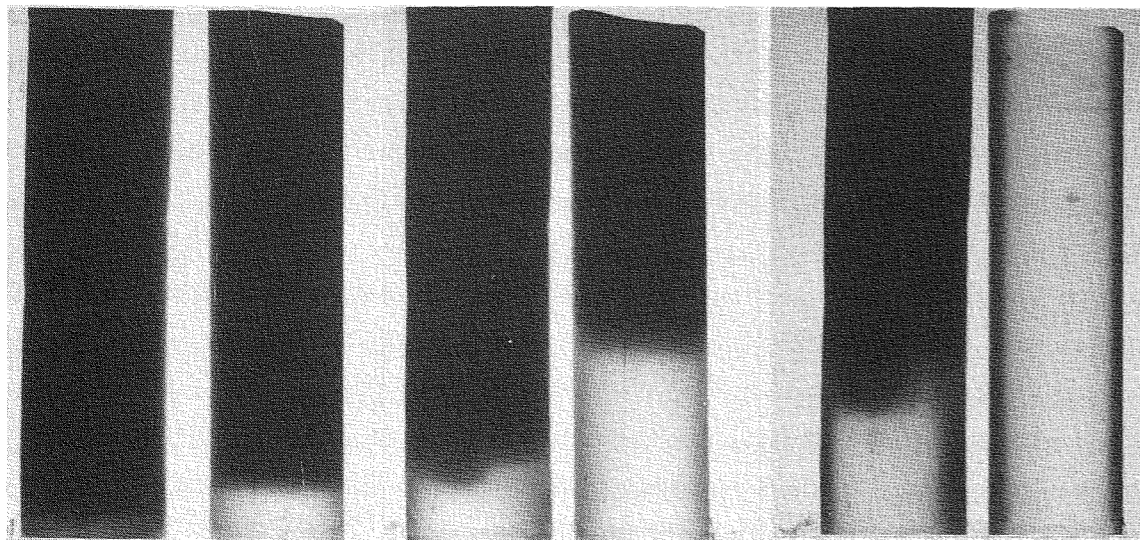


Abb.6-3 Steighöhe einer Immersionsflüssigkeit nach 1, 8 und 24 Stunden (von links nach rechts) in einer stranggepreßten Probe (jeweils links) und einer durch Vernetzung hergestellten Probe (jeweils rechts).

Um nach dieser Methode zu quantitativen Aussagen über die

Porenstruktur zu gelangen, müßten erst in weiten Meßreihen die Einflüsse von Benetzungsverhalten (z.B. Messung Kontaktwinkel), Abweichungen von zylindrischen Poren und Viskosität der Immersionsflüssigkeit auf die Steiggeschwindigkeit abgeklärt werden, was an dieser Stelle zu weit führen würde. Die direkte Messung der Steighöhe ist zu langwierig und der Gleichgewichtszustand wäre nur schwer feststellbar. Daher lassen sich dieser Methode zunächst nur Inhomogenitäten an der oberen Benetzungsgrenze der Immersionsflüssigkeit analog zur Trockenstrukturmethode erkennen.

6.1.2 RÖNTGENAUFNAHMEN

Die Massenverteilung und damit die Homogenität einer Probe kann auch mit Hilfe von Röntgenstrahlen sichtbar gemacht werden. Im einfachsten Fall wird die Probe auf einen Röntgenfilm gelegt und mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Trotz der deutlich geringen Masse der Randschichten können Massenunterschiede auf dem entwickelten Röntgenfilm gut erkannt werden. Ein Beispiel dieser Methode wurde schon in Abb.4-1 gezeigt. Eine quantitative Auswertung solcher Bilder (und Korrektur der Geometriefaktoren) wäre mit einem Mikrodensitometer möglich. Eine noch bessere Ortsauflösung (nicht nur das Schattenbild einer Ebene) müßte mit tomografischen Aufnahmen erzielt werden können. Derartige Aufnahmetechniken werden inzwischen von SEL zur Kontrolle der Homogenität von Dichte und Dotierung der gepreßten Formkörper angewendet.

Diese Methode wurde auch zur in situ Messung der Massenabscheidung und der Kontrolle des Durchmessers der abgeschiedenen Formkörper beim VAD-Verfahren erfolgreich eingesetzt. Statt eines Röntgenfilms wurde ein Detektor verwendet.

Da der Aufbau einer solchen automatischen Apparatur sehr zeitaufwendig ist und nur die Komponenten, nicht aber ganze Anlagen käuflich zu erwerben sind, bestand keine Möglichkeit, die Grünkörper mit dieser Methode auf ihre Homogenität zu untersuchen.

6.1.3 QUECKSILBERPOROSIMETRIE

Die Quecksilberporosimetrie ist eine in der keramischen Technik gebräuchliche Methode, den Porendurchmesser in Grünkörpern zu bestimmen. Da bei der Auswertung der direkten Meßergebnisse eine Reihe von Annahmen gemacht werden müssen und auch systematische Fehler bei einer Mischung von großen und kleinen Poren auftreten, soll diese Meßmethode, bevor die Meßergebnisse von Grünkörpern interpretiert werden, zunächst etwas ausführlicher dargestellt werden [340], [341], [356].

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Immersionsflüssigkeiten, die die Glasformkörper benetzen, weist Quecksilber einen Kontaktwinkel größer als 90° auf und kann daher nur unter einer Druckdifferenz Δp in den Grünkörper hineingepreßt werden. Der Zusammenhang zum Porendurchmesser r ergibt sich aus der Washburn Gleichung

$$r = - \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta p} \quad (6-1)$$

mit σ : Oberflächenspannung des Quecksilbers

θ : Kontaktwinkel des Quecksilbers mit dem Glas

Gl.6-1 läßt sich aus der Young-Laplace Gleichung ableiten

$$\Delta p = p_{Hg} - p_g = - \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6-2)$$

wobei p_{Hg} den Druck des flüssigen Quecksilbers und p_g den Dampfdruck des Quecksilbers beschreibt. Da der Meniskus ein Kugelsegment ist, gilt

$$r_1 = r_2 = r \cdot \cos \theta \quad (6-3)$$

und es folgt aus Gl.6-2 und 6-3 die Washburn Gleichung. Die Porenmessung mit der Quecksilberporosimetrie besteht darin, das Volumen des in den Grünkörper eingedrungenen Quecksilbers in Abhängigkeit von dem hydrostatischen Druck zu messen.

Mit den normalen Geräten, die mit einem Druck bis zu 2000 bar arbeiten, können somit Porenradien zwischen 3,5 nm und 7,5 μm bestimmt werden. Der obere Wert ergibt sich aus der Eindringtiefe des Quecksilbers bei Atmosphärendruck (Probe zuvor evakuiert). Um größere Poren bestimmen zu können, muß im Unterdruckbereich gearbeitet werden (Makroporengerät).

Bei der quantitativen Auswertung ergeben sich die ersten Probleme bei den genauen Werten für die Oberflächenspannung des Quecksilbers und des Kontaktwinkels. Die in der Literatur angegebenen Werte für die Oberflächenspannung schwanken zwischen 480 und 485 mN/m [340], was auf unterschiedliche Reinheiten des Quecksilbers bei den Messungen zurückzuführen sein dürfte. Glücklicherweise haben Temperaturschwankungen nur einen sehr geringen Einfluß.

Größeren Einfluß hat der Kontaktwinkel, der nicht nur von dem Kontaktmaterial, sondern auch davon abhängt, ob sich das Quecksilber auf dem Material vorwärts bewegt oder sich zurückzieht und in der Regel zwischen 135° und 150° liegt. Für Glas kann ein Wert von 140° angenommen werden. Eine genaue Anpassung ist über den Vergleich der mit der BET-Methode (siehe Kapitel 6.1.4) gemessenen Oberfläche möglich. Die Oberfläche $A(\text{Hg})$ ergibt sich aus den Quecksilberporositätsmessungen aus [340]

$$A(\text{Hg}) = - \frac{1}{\sigma \cdot \cos \theta} \int_0^{p_{\max}} p \, dv \quad (6-4)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Poren vollständig bis in die Zwickel zwischen berührenden Teilchen mit Quecksilber ausgefüllt wurden. Andernfalls ergibt sich ein weiterer Fehler, der wiederum korrigiert werden muß [342].

Bei den hohen Drücken, denen die Proben bei dieser Methode ausgesetzt werden, stellt sich die Frage, ob die Porenstruktur nicht schon bei den Messungen verändert wird. Dabei können die Poren durch das eindringende Quecksilber sowohl ver-

größert (Rißbildung!) als auch die Probe als Ganzes zusammengedrückt werden. An Xerogelen wurde gefunden [340], daß bei Porenvolumina kleiner als $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ noch keine Veränderungen zu beobachten sind, sondern diese erst bei größeren Porenvolumina ab $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ auftreten. Da die hier untersuchten Grünkörper durchweg relative Dichten größer als 30 % aufweisen, sollten mit Probenveränderungen während der Messungen eigentlich nicht zu rechnen sein. Dies war bei unseren Messungen aber nicht immer der Fall. Eine genaue Korrelation der Probenbrüche mit den Grünkörpereigenschaften steht noch aus.

Bei der Quecksilberporosimetrie stimmen die Meßkurven des Volumens gegen den Druck nicht in beiden Richtungen überein, sondern man beobachtet eine ausgeprägte Hysterese. Neben den schon erwähnten unterschiedlichen Kontaktwinkeln läßt sich dieses Phänomen mit der Bildung von "ink bottles" erklären. Dies bedeutet, daß bei fallendem Druck der Quecksilberfaden an Verengungen in dem Porensystem abreißt und Quecksilber in der Probe verbleibt. Durch mehrfache Wiederholungsmessungen an der gleichen Probe kann eine quantitative Aussage über den Anteil der "ink bottles" gemacht werden, worauf aber an dieser Stelle wegen der komplexeren Zusammenhänge auf die Literatur [340], [343], [357] verwiesen sei.

Die "ink bottles" stellen aber nicht nur ein Problem bei der Auswertung von Hysteresekurven dar, sondern verursachen auch einen Fehler bei der einfachen Messung mit ansteigendem Druck. Größere, in der Probe eingeschlossene Blasen können nur über kleine Poren gefüllt werden und täuschen somit eine kleinere Porenverteilung vor. Dies ist eine wesentliche Einschränkung dieses Meßverfahrens. Ferner stellt die Annahme von zylindrischen Poren bei einem Formkörper aus sphärischen Teilchen, wie bei den hier betrachteten pyrogenen Kieselsäuren, eine starke Einschränkung dar, der mit präziseren (und damit komplizierteren) Annahmen begegnet werden kann [345].

Trotz dieser vielen Einschränkungen und Fehlerquellen lassen sich mit der Quecksilberporosimetrie aussagekräftige Mes-

sungen machen. Es muß nur bei der Interpretation bedacht werden, daß eine schmale, gemessene Porenverteilung nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für eine tatsächlich schmale Porenverteilung ist und insbesondere die Homogenität nicht mit einer einfachen Messung bestimmt werden kann.

Die anschließend aufgeführten Messungen wurden mit dem Quecksilberporosimeter 2000 und der Makroporeneinheit 120 von Carlo Erba Instruments von Frau U. Gontermann gemacht. Die zu messende Probe wurde in ein kleines, mit einer Schlißverbindung teilbares Glasgefäß gegeben, das oben in eine Kapillare mündete und nach dem Evakuieren des Porenvolumens mit Quecksilber gefüllt wurde. Dieses Gefäß wurde in ein mit Öl gefüllten Autoklaven mit den entsprechenden Drucken beaufschlagt, wobei das Volumen des in die Poren der Probe eindringenden Quecksilbers über die Höhe der Quecksilbersäule in der Kapillaren kapazitiv gemessen wurde. Diese Höhenmessung ist recht genau und eleganter als die mechanische Abtastung (über das Schließen eines Kontaktes), die beispielsweise in älteren Geräten erfolgte. Die geringere Meßgenauigkeit kann durch Verbesserungen auf den gleichen Wert wie bei der kapazitiven Methode gesteigert werden [346].

Zur Auswertung der Meßkurven wurde ein Kontaktwinkel von 150 Grad und eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von 485 mN/m angenommen. Aus der Vielzahl von Messungen an verschiedenen Proben wurde ein repräsentativer Querschnitt in den Abb.6-4 bis 6-15 wiedergegeben.

Der Vergleich zwischen verschiedenen Bindern bei stranggepreßten Proben in Abb.6-4 zeigt eine meßbar breitere Porenverteilung bei Tylose als Binder, der durch die Hohlräume der unlöslichen Binderbestandteile hervorgerufen wird (siehe auch Abb.4-3). Die Messungen an Proben mit Binder und mit ausgeheiztem Binder unterscheiden sich kaum. Lediglich ein geringfügig größerer Anteil von kleinen Poren nach dem Binderausheizen läßt sich in Abb.6-5 feststellen. Außerdem wurde bei den binderhaltigen Proben durchweg ein größerer Wert bei dem

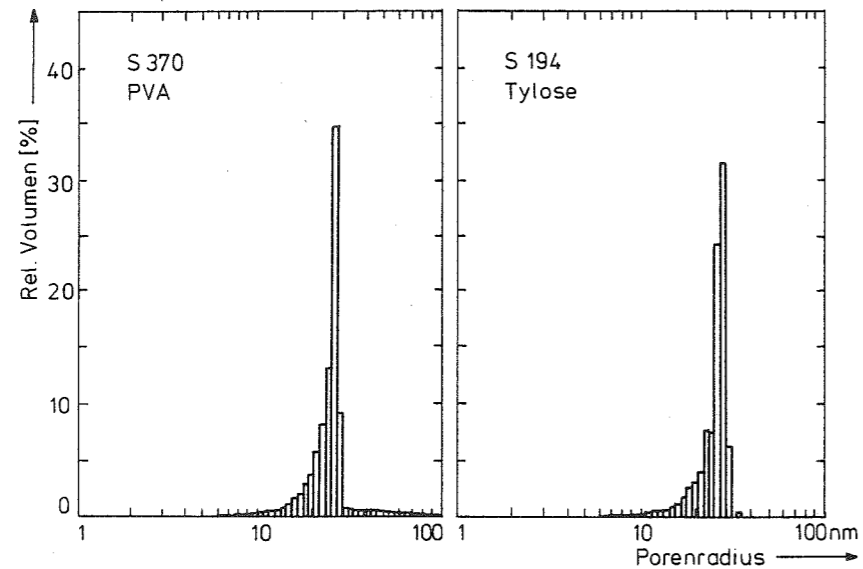


Abb.6-4 Porenspektrum von stranggepreßten Proben

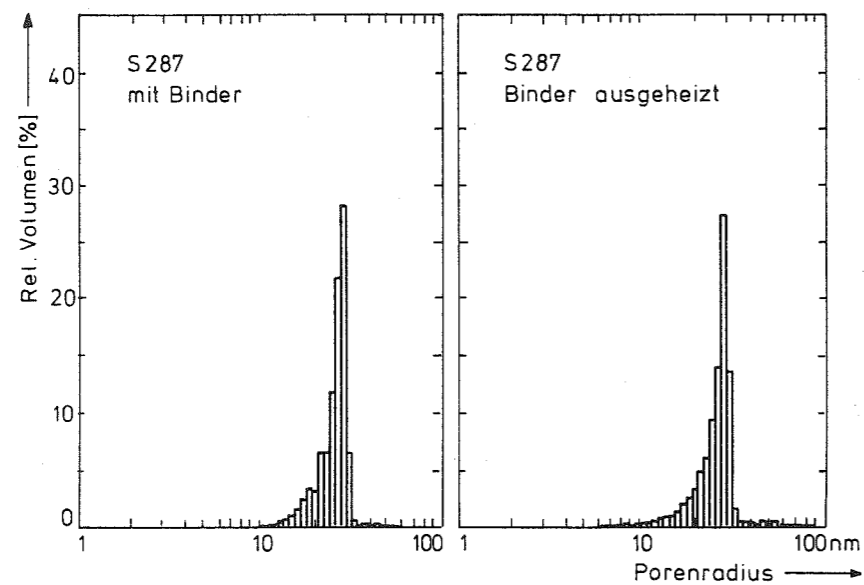


Abb.6-5 Porenspektrum einer stranggepreßten Probe vor und nach dem Binderausheizen.

mittleren Porenradius gemessen. Dies ist nur durch die Annahme eines anderen Kontaktwinkels bei diesen Proben zu verstehen. Den geringen Unterschied zwischen einer gekneteten (S 546) und einer mit einem Walzenstuhl hergestellten Probe (KR 13) zeigt Abb.6-6.

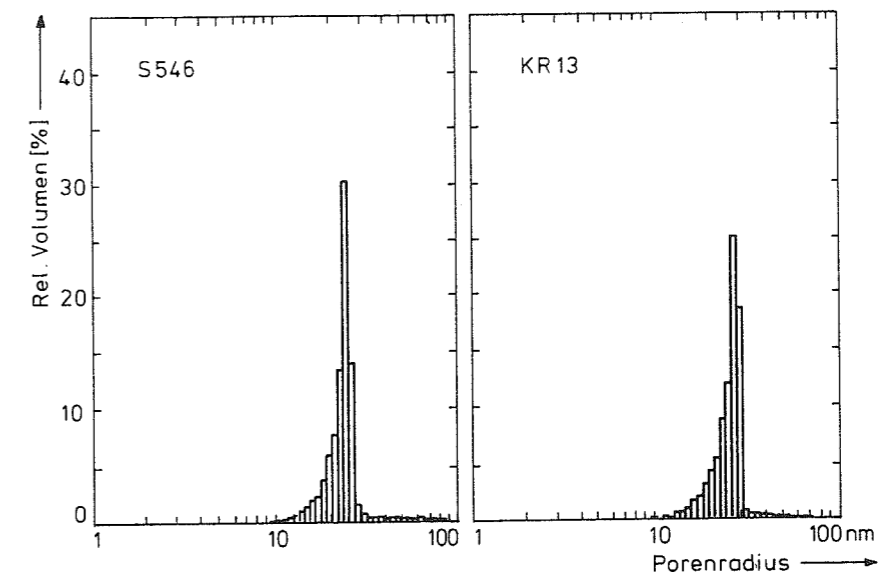


Abb.6-6 Porenspektrum verschieden gemischter Proben. Links: Homogenisierung im Knetter, rechts: Walzenstuhl

Die gemessenen Porenverteilungen sind bei den aus dünnflüssigen, ionogen stabilisierten Suspensionen hergestellten Grünkörpern schmäler als bei den stranggepreßten Proben. Dabei ist kaum ein Unterschied zwischen den vernetzten Proben (Stab VS 33 und Rohr VR 33) in Abb.6-7 sowie der kolloidalen Filtration (CF 4) und der elektrophoretischen Abscheidung

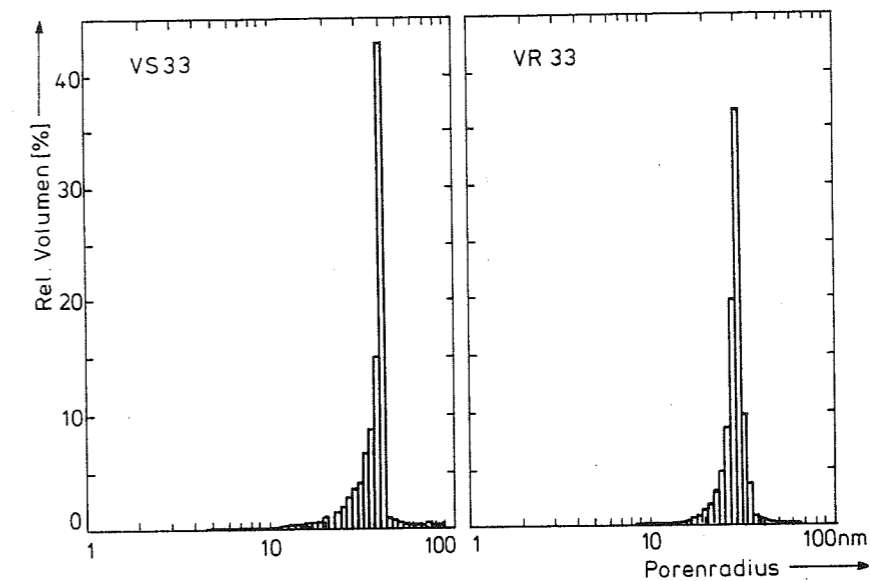


Abb.6-7 Porenspektrum von vernetzten Proben. Links: Stab, rechts: Rohr

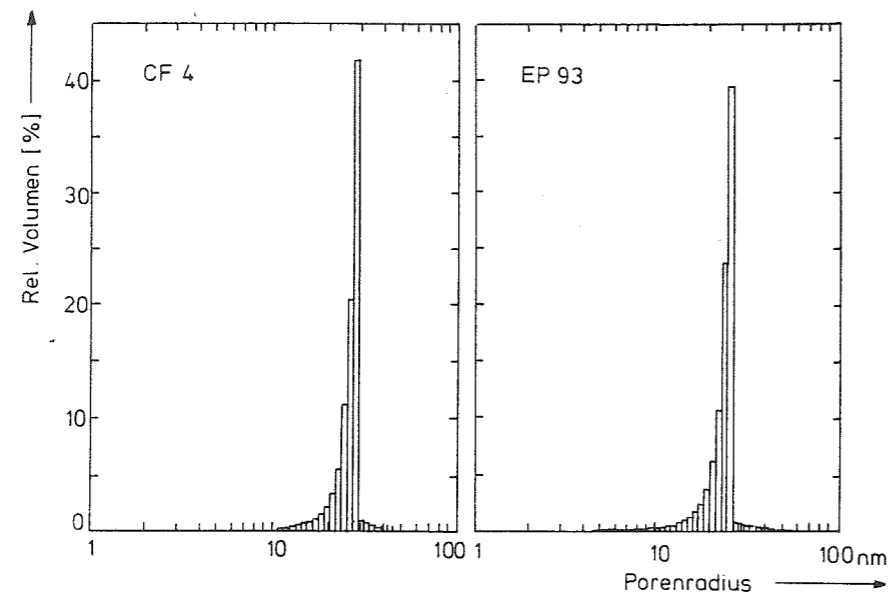


Abb. 6-8 Porenspektrum von Proben, hergestellt durch kolloidale Filtration (links) und elektrophoretische Abscheidung (rechts).

(EP 93) in Abb. 6-8 zu erkennen. Nur die unterschiedlichen Gründichten machen sich an den mittleren Porenradien bemerkbar. Ebenfalls konnte beim Vernetzungsverfahren kein Unterschied zwischen den Elektrolyten NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ und NH_4HF_2 gefunden werden, obwohl diese in unterschiedlichen Konzentrationen wegen des verschobenen pH-Wertes eingesetzt worden waren. Eine unterschiedliche lange Vernetzungszeit bei gleicher Temperatur (bis zum Beginn der Trocknung) beeinflusste die Porenstruktur auch nicht.

Dagegen ist ein Einfluß der Vernetzungstemperatur bei der Porenstruktur in Abb. 6-9 zu erkennen. Im Vergleich zu einer bei Raumtemperatur vernetzten Probe weist die bei 70°C vernetzte Probe ein etwas verbreiteres und zu größeren Porenradien verschobenes Maximum auf. Grünkörper mit verschiedenen Dichten unterscheiden sich erwartungsgemäß in der mittleren Porengröße (siehe Abb. 6-10), während der Anteil der kleinen Poren fast gleich ist. In einer anderen Darstellung ist der lineare Zusammenhang zwischen dem mittleren Porenradius und der Gründichte gut in Abb. 6-11 zu erkennen.

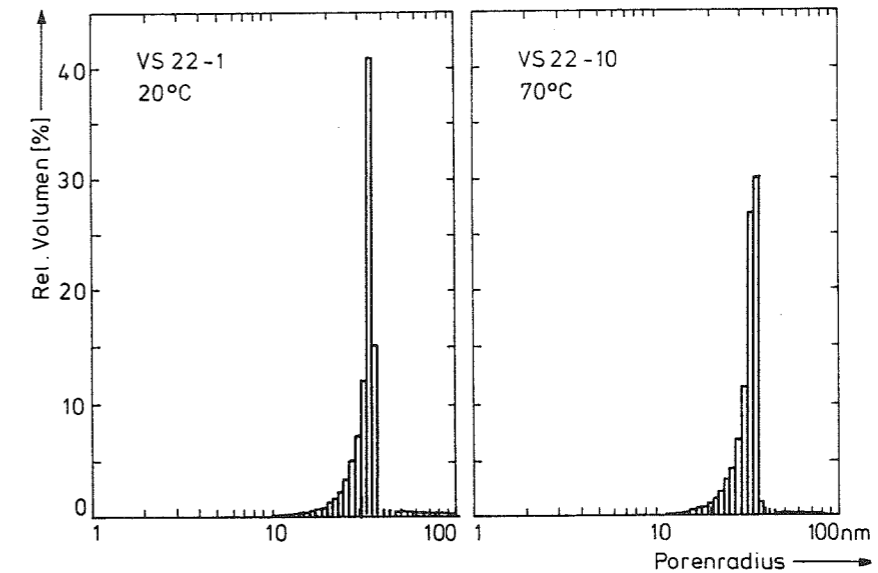


Abb. 6-9 Einfluß der Vernetzungstemperatur auf das Porenspektrum.

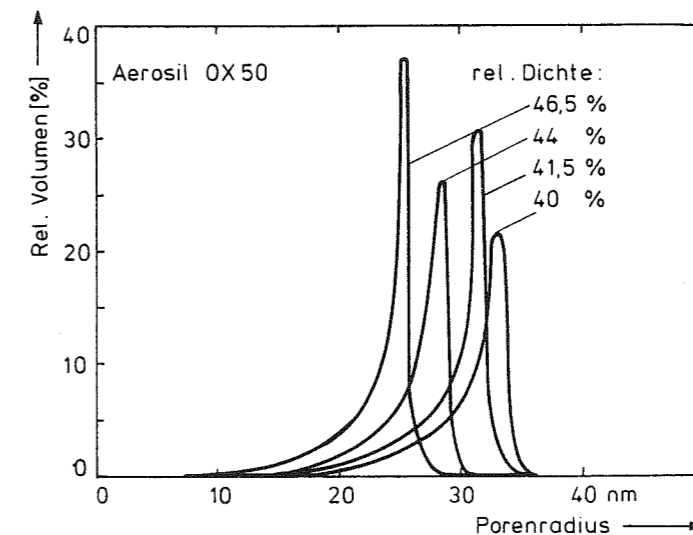


Abb. 6-10 Porenspektrum vernetzter Proben verschiedener Gründichten.

Ein großer Anteil von Aggregaten im Ausgangsmaterial machen sich sofort in einer breiteren Porenverteilung bemerkbar. In Abb. 6-12 sind Messungen von vernetzten Proben aus unterschiedlich vorbehandeltem monodispersen Pulver wiedergegeben.

Nur bei einer Pulvertemperatur bei 800°C konnte eine schmale Porenverteilung erreicht werden.

Bei Formkörpern, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien

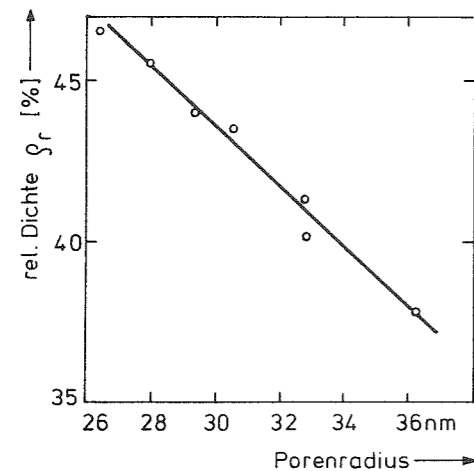


Abb.6-11
Zusammenhang zwischen Gründichte und Porenradius (Aerosil OX 50, Charge 1209096-4B).

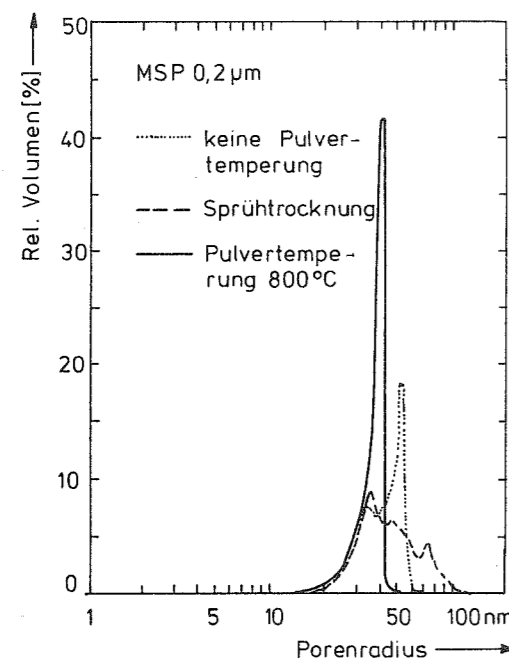


Abb.6-12
Porenspektrum einer Probe aus monodispersen Teilchen nach verschiedener Vorbehandlung des Pulvers.

hergestellt wurden, hängt der mittlere Porenradius direkt von der Teilchengröße ab. Abb.6-13 zeigt die Porenspektren verschiedener pyrogener Kieselsäuren und von monodispersen Teil-

chen. Mit dem Vernetzungsprozeß konnten mit allen Pulvern recht schmale Porenverteilungen erzielt werden.

Bislang wurden Messungen präsentiert, bei denen stillschweigend vorausgesetzt worden war, daß die untersuchten Probestücke homogen sind. Wie schon an den Trockenstrukturen zu

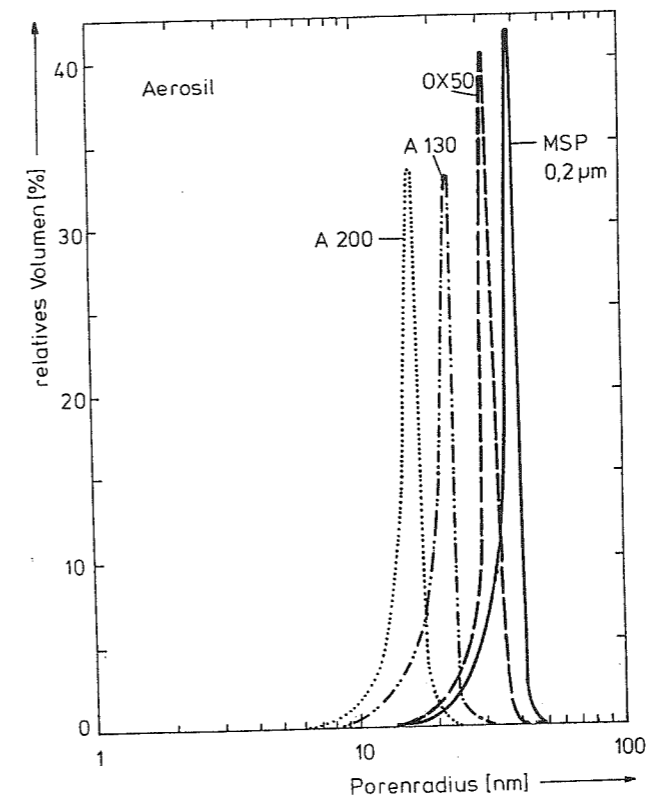


Abb.6-13
Porenspektrum von Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.

erkennen war, trifft das nicht immer zu. Daher wurden bei den folgenden Messungen gezielt Innen- und Außenoberflächenstücke gemessen, um so ein quantitatives Maß für Probeninhomogenitäten zu erhalten. In Abb.6-14 sind die Ergebnisse von einer durch kolloidale Filtration hergestellten Probe (siehe auch Abb.5-11) und einer durch Strangpressen hergestellten Probe dargestellt. Von dem Strangpressen ist bekannt, daß sich auf Grund der Wandreibung in der Düse ein radialer Porengradient bildet [347]. Die Unterschiede sind nicht sehr groß und gerade noch mit der Quecksilberporosimetrie zu messen. Dies zeigt deutlich, wie empfindlich der Nachweis von Porengradienten durch die Beobachtung von Trockenstrukturen ist.

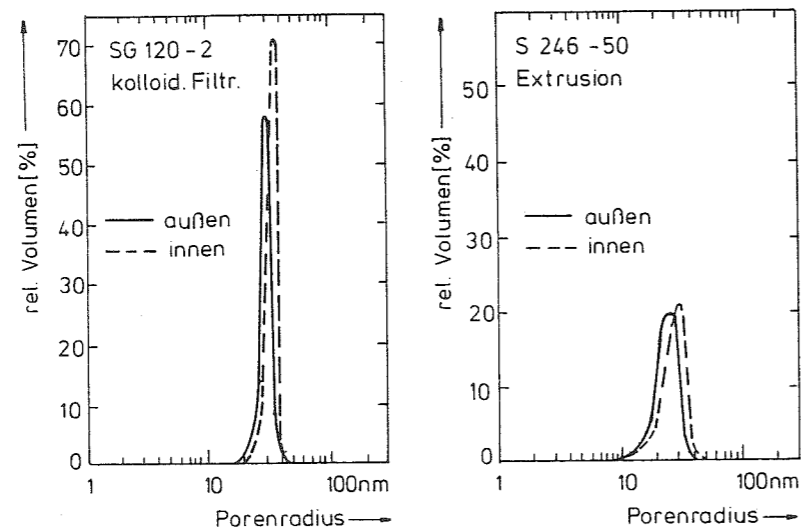


Abb.6-14 Porengradienten in einer Schlickergußprobe (links) und einer stranggepreßten Probe (rechts).

In gleicher Weise wird ein Porengradient bei einer elektro-phoretisch abgeschiedenen Schicht gemessen, wenn sich die Bedingungen während der Abscheidung ändern, wie schon in Abb.4-39 gezeigt wurde.

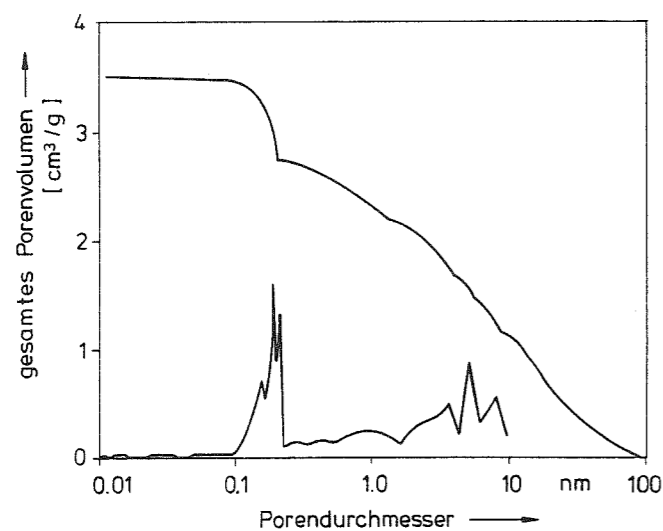


Abb.6-15
Porenspektrum in
einer nach dem VAD
Verfahren hergestell-
ten Probe, aus [348].
Rel.Dichte $\approx 11\%$,
 $S(\text{BET}) = 19,4 \text{ m}^2/\text{g}$

Ein Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten Formkörper mit den bekannten Verfahren wird dadurch erschwert, daß kaum Meßwerte publiziert worden sind, die den Grünkörper charakterisieren. So konnte in der Literatur nur eine Arbeit gefunden werden, in der das Porenspektrum einer nach dem VAD-Verfahren hergestellten Probe angegeben ist [348]. Diese Messung wurde in Abb.6-15 wiedergegeben.

Wegen der geringeren Gründichte liegt der mittlere Porenradius deutlich höher und darüber hinaus (oder deswegen) ist eine bimodale Porenstruktur zu erkennen, die zu einigen Schwierigkeiten beim Dichtsintern dieser Formkörper führen dürfte.

6.1.4 BET-OBERFLÄCHENMESSUNG

Die Messung der spezifischen Oberfläche einer porösen Probe ist eine sehr empfindliche Methode, um Veränderungen im Formkörper, insbesondere an den Kontaktstellen zwischen den Teilchen, zu erkennen. Von allen bekannten Verfahren weist das BET-Verfahren hinsichtlich Empfindlichkeit, Genauigkeit und Anwendungsbereich die größten Vorzüge auf [349]. Da die nach dieser Methode gemessene Werte schon an verschiedenen Stellen dieser Arbeit verwendet worden sind, soll in diesem Abschnitt zunächst kurz das Meßverfahren erläutert werden, bevor einige Anwendungsbeispiele diskutiert werden.

Die BET-Methode beruht darauf, daß man die Oberfläche einer pulverisierten Probe mit der Masse m_p mit einer monomolekularen Schicht von Gasmolekülen zu bedecken versucht. Aus dem dafür benötigten Gasvolumen V_g und dem Flächenbedarf A_m des adsorbierten Moleküls läßt sich die spezifische Oberfläche S berechnen:

$$S = V_g \cdot N_L \cdot A_m / m_p \quad (6-5)$$

wobei N_L die Zahl der Moleküle je m^3 Gas unter Normalbedingungen angibt. Der Flächenbedarf hängt von dem verwendeten Molekül ab und beträgt für Stickstoff $0,162 \text{ nm}^2$, für Argon $0,138 \text{ nm}^2$ und für Krypton $0,202 \text{ nm}^2$. Die Wahl des Gases hängt davon ab, ob noch sehr feine ($<1 \text{ nm}$) oder nur vergleichsweise größere Poren detektiert werden sollen. Alle in diesem Bericht genannten Messungen wurden mit Stickstoff von Frau U. Gontermann durchgeführt.

Als Meßfehler geht bei dieser Methode ein, daß von einer monomolekularen Gasbedeckung ausgegangen wird. Dies ist an Ecken und Kanten sowie aktiven Obeflächenbereichen nicht der Fall, die glücklicherweise bei unseren Proben aus kugelförmigen Teilchen kaum anzutreffen sein dürften.

Damit der Adsorptionsvorgang nach der für die Gl.6-5 vorausgesetzten S-förmigen Isothermen verläuft, muß die Adsorptionsmessung unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorbats, am besten dicht oberhalb des Siedepunktes des verwendeten Gases (Normaldruck) erfolgen. Vor jeder Messung muß die Pulverprobe in dem Meßgefäß vollständig entgast werden, was am besten bei 200 bis 300°C im Hochvakuum geschieht. Nach Eichung des Totraumvolumens kann die eigentliche Messung erfolgen, indem die adsorbierte Gasmenge bei verschiedenen Drucken gemessen und daraus die Meßpunkte auf der BET-Geraden bestimmt werden.

Als Beispiel der Grünkörpercharakterisierung mittels der BET-Methode soll hier eine Untersuchung zur Binderverteilung in strangepreßten Proben angeführt werden. Dabei wird die gemessene Oberfläche mit der Oberfläche verglichen, die unter der Annahme einer gleichmäßig dicken Binderschicht berechnet wurde.

Bei einem Bindergehalt von 5 % bezogen auf die SiO_2 Teilchen ergibt sich mit einer Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$ des Binders (PVA) eine Oberflächenabnahme (Ableitung in Kapitel 8.1.4), die von dem Teilchendurchmesser abhängt:

		Schicht- dicke [nm]	Abnahme Oberfläche
Teilchendurchmesser	40 nm	0,5	0,975
	60 nm	0,8	0,973
	80 nm	1,1	0,972

Die Ergebnisse der BET-Messungen sind:

	BET-Oberfläche [m^2/g]	
	mit	ohne Binder
PVA 18-88	28,4	42,5
PVA 40-88	38,4	50,1

Die tatsächliche Oberflächenabnahme bei den binderhaltigen Proben ist deutlich größer als die berechneten 3 %. Daraus folgt, daß der Binder nach dem Eintrocknen keinesfalls gleichmäßig auf den Glasteilchen verteilt ist, sondern Bindernester vorhanden sein müssen. Außerdem spricht dafür, daß die in der Literatur genannten PVA-Schichtdicken von $\approx 40 \text{ nm}$ deutlich größer sind als bei der oben gemachten Annahme. Weitere Beispiele für BET-Messungen werden an den Stellen aufgeführt, wo diese als analytisches Hilfsmittel dienen.

6.2 GEOMETRIE

Die Geometrie und Oberflächenstruktur des gesinterten Glases hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Grünkörpers ab. Durch die Sinterschrumpfung können zwar manche Störstellen kleiner werden, aber durch viskoses Fließen der gesamten Probe kann sich die Geometrie auch beim Sintern verschlechtern. Daher ist es notwendig, auch schon die geometrischen Eigenschaften des Grünkörpers zu charakterisieren.

Die folgenden Messungen und Beobachtungen beschränken sich auf die Oberflächenbeschaffenheit, da für die Messung der Geometrie keine gut geeignete Apparatur vorhanden war. Am besten wäre dazu eine berührungsfreie Meßmethode (z.B. op-

tische Abtastung [350]) geeignet, da durch aufliegende Meßtaster die doch recht weiche Oberfläche eines Grünkörpers zu leicht verkratzt werden kann. Außerdem waren mit den Meßtastern, mit denen die Glasrohre (siehe Kapitel 10) charakterisiert worden sind, nicht die bei längeren Rohren vorhandenen Durchbiegungen zu messen, so daß die makroskopische Verformung der gesamten Probe beim Sintern nur mit Meßlehren abgeschätzt werden konnte.

Die Oberflächenrauigkeit von stranggepreßten Proben hängt von den Zusatzstoffen sowie dem SiO_2 -Füllgrad ab. Wie aus Abb.6-16 zu ersehen ist, nimmt die Oberflächenrauigkeit mit steigendem Füllgrad deutlich ab. An der obersten Meßkurve ist zu erkennen, daß Polywachs als hochviskoser Binder besonders gut für die Extrusion geeignet ist. Leider war die Festigkeit der Proben mit diesem Binder wesentlich geringer als bei PVA, so daß Polywachs als einziger Zusatz nicht verwendet werden konnte. Die Rauigkeit von stranggepreßten Proben war nach dem Binderausheizen etwas geringer als mit Binder (z.B. R_m 6,5 \rightarrow 4 μm).

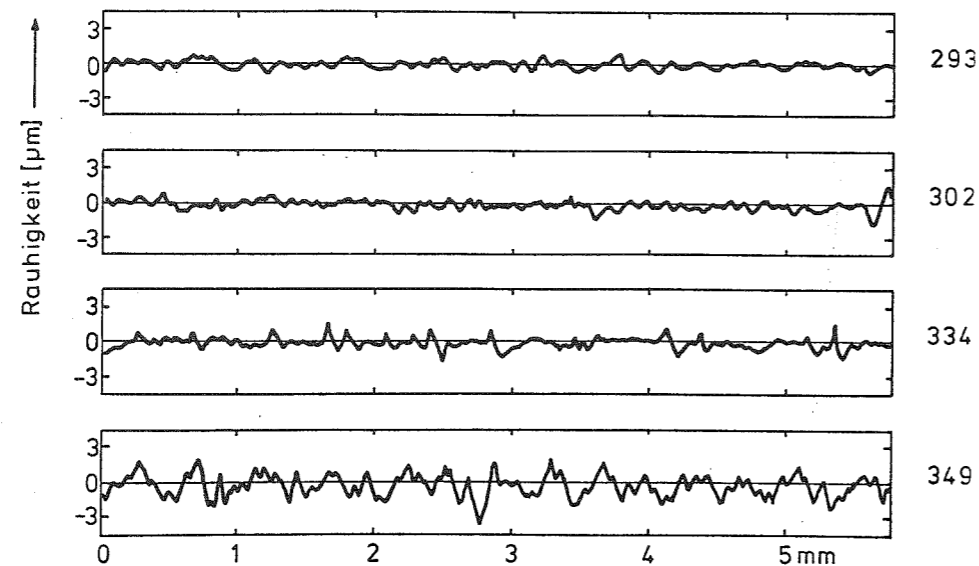


Abb.6-16 Oberflächenrauigkeit verschiedener, stranggepreßter Proben

S 293 : 60 % Aerosil OX 50, 2 % Polywachs
 S 302 : 64 % Aerosil OX 50, 4 % PVA 40-88
 S 334 : 62 % Aerosil OX 50, 2 % PVA 66-100
 S 349 : 61 % Aerosil OX 50, 4 % PVA 40-88 (matte Oberfläche)

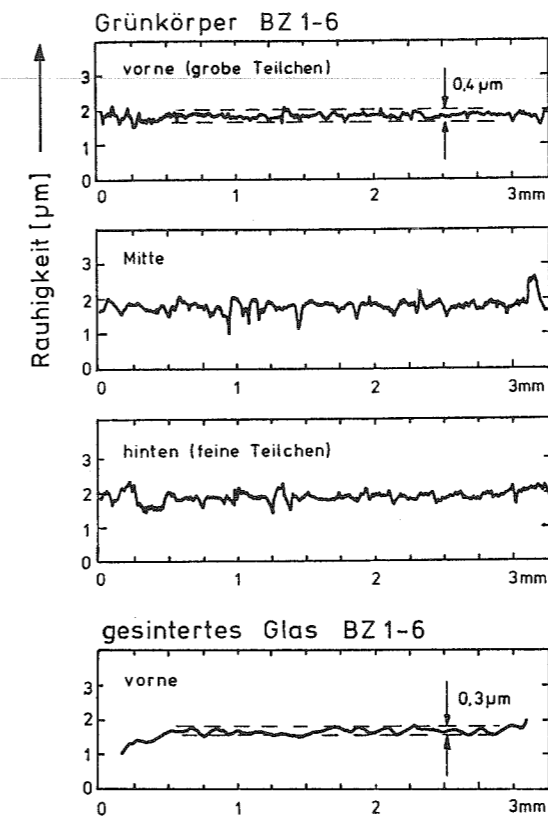


Abb.6-17 Oberflächenrauigkeit einer zentrifugierten Probe vor und nach der Sinterung.

In Abb.6-17 wurde der Frage nachgegangen, ob die Teilchengröße die Oberflächenrauigkeit begrenzt. Die Messung an einer zentrifugierten Probe, bei der eine Klassierung der Teilchen stattgefunden hat, zeigt keine Unterschiede auf. Die Rauigkeit hängt offensichtlich nur von der Beschaffenheit des Formmaterials ab. Durch die Sinterschrumpfung verringerte sich die Rauigkeit etwas beim Glas. Die Rauigkeit kann kaum noch verringert werden, da die Höhenschwankungen fast schon durch die Größe der einzelnen Glasteilchen vorgegeben sind. Dies ist in den REM-Aufnahmen einer Grünkörperoberfläche in Abb.6-18 zu erkennen, die spiegelnd glatt war.

Da nicht immer so perfekte Oberflächen bei der Formgebung erreicht werden konnten, stellt sich auch die Frage nach einer mechanischen Nachbehandlung der Probenoberfläche. Diese sollte am Grünkörper erfolgen, da dieser wesentlich einfacher zu bearbeiten ist, als das gesinterte Glas. Durch Trockenpolieren oder Naßpolieren, wobei nichtwässrige Flüssigkeiten zu bevorzugen sind (z.B. Hexan), ist aber bei einem Rohr nur die Außenoberfläche gut zugänglich, während die Innenoberfläche bei größeren Längen nur mit sehr großem Aufwand nachbear-

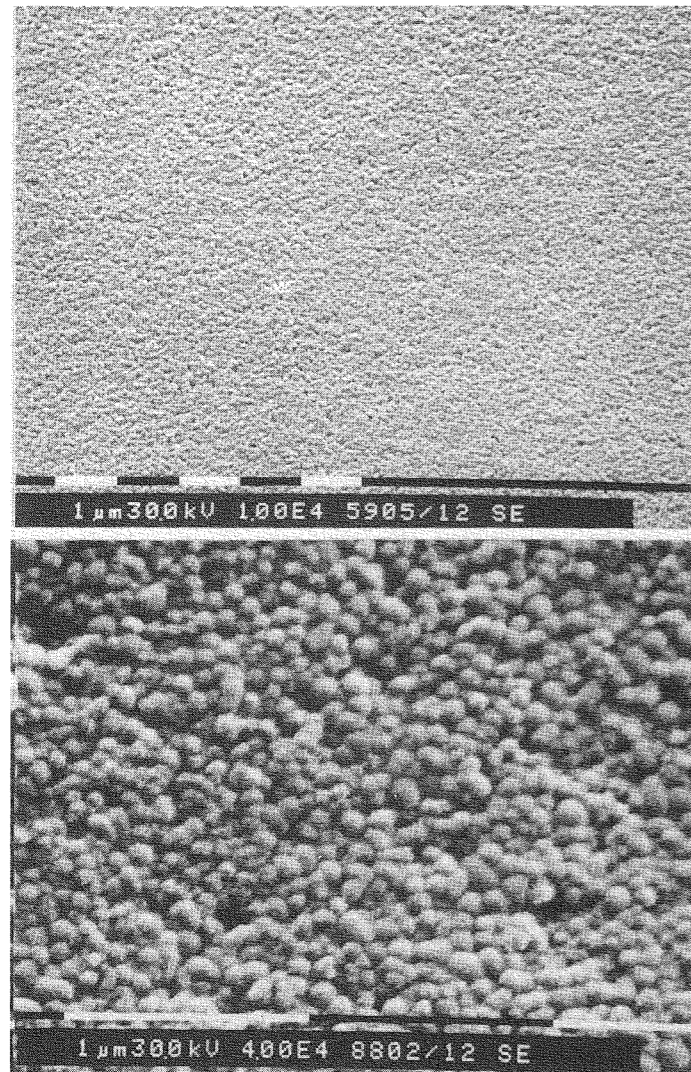


Abb.6-18
REM Aufnahmen (Über-
sicht und Ausschnitt)
einer glänzenden
Grünkörperoberfläche.

beitet werden kann. Daher wurde diese Methode als wenig aussichtsreich verworfen.

Bei langen, stranggepreßten Proben gab es häufig Probleme mit zu großen Durchbiegungen. Da PVA thermoplastische Eigenschaften hat wurde versucht, eine 34 cm lange Probe, die an den Enden auflag, mit einem in der Probenmitte aufliegendem Gewicht von 700 g bei höheren Temperaturen zu biegen. Nach zwei Stunden bei 120°C und auch nach weiteren drei Stunden bei 140°C verformte sich die Probe nicht meßbar. Nur der Binder verfärbte sich langsam braun. Somit gibt es kaum Aussichten, eine binderhaltige, gekrümmte Probe wieder gerade zu biegen.

6.3 INHOMOGENITÄTEN IM GRÜNKÖRPER

In diesem Abschnitt soll auf einzelne Defekte eingegangen und verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt werden, diese sichtbar zu machen. Diese Beobachtungen ergänzen die bisher vorgestellten Verfahren, bei denen die Proben durchweg integral charakterisiert wurden.

Makroskopische Fehler können noch mit optischen Methoden sichtbar gemacht werden. Im einfachsten Fall läßt sich ein Rohr mit einer starken Lichtquelle durchleuchten. Dabei können Dichte- und Wanddickenschwankungen von einigen mm² erkannt werden. Kleinere Defekte können mit Hilfe der Schlierenmethode [351] sichtbar gemacht werden, wenn die Probe mit einer Immersionsflüssigkeit getränkt wird. So sind in der Abb.6-19 deutlich kleine Blasen und Füsseln im Inneren eines Grünkörpers zu erkennen.

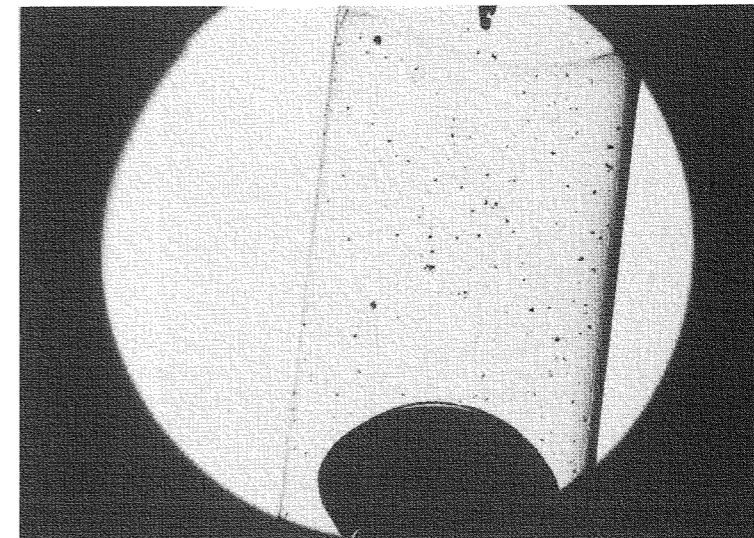


Abb.6-19
Schlierenauf-
nahme von einem
mit einer Immer-
sionsflüssigkeit
getränkten Grün-
körpers mit
vielen Hohl-
räumen.

Noch kleinere Strukturen bis hin zu den einzelnen Glasteilchen lassen sich mit dem Rasterelektronenmikroskop sichtbar machen. Da dies ein unentbehrliches analytisches Hilfsmittel zur Erkennung von Fehlern ist, wurden eine Vielzahl von Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop SEM 505 von Philips gemacht. Die meisten Untersuchungen erfolgten an Bruchflächen, da diese am besten das Probenvolumen repräsentieren. Zur Untersuchung wurden die Probenstücke mit einem Graphitleitlack auf den Probenhalter geklebt und anschließend mit 25

bis 30 nm Gold besputtert, um eine elektrische Aufladung der Probenoberfläche während der Untersuchung zu verhindern.

Diese Schichtdicke erscheint auf den ersten Blick recht hoch, zumal die Auflösung des Gerätes etwa 5 nm beträgt. Da die effektive Probenoberfläche, die aus vielen einzelnen Teilchen besteht, weitaus höher als die geometrische Probenoberfläche ist, ist die effektive Schichtdicke ebenfalls geringer und ergibt gerade noch eine geschlossene Goldschicht, die ausreicht, um eine Probenaufladung zu verhindern. Diese zeigt sich andernfalls an hellen, überstrahlten Stellen und in einer Verzerrung des Bildes, so daß die Aufnahme unbrauchbar wird.

In den Abb.6-20 bis 6-24 sind REM-Aufnahmen von Formkörpern aus Aerosil OX 50 und monodispersen Pulver, die nach verschiedenen Formgebungsverfahren hergestellt wurden, wiedergegeben. Signifikante Unterschiede der verschiedenen Form

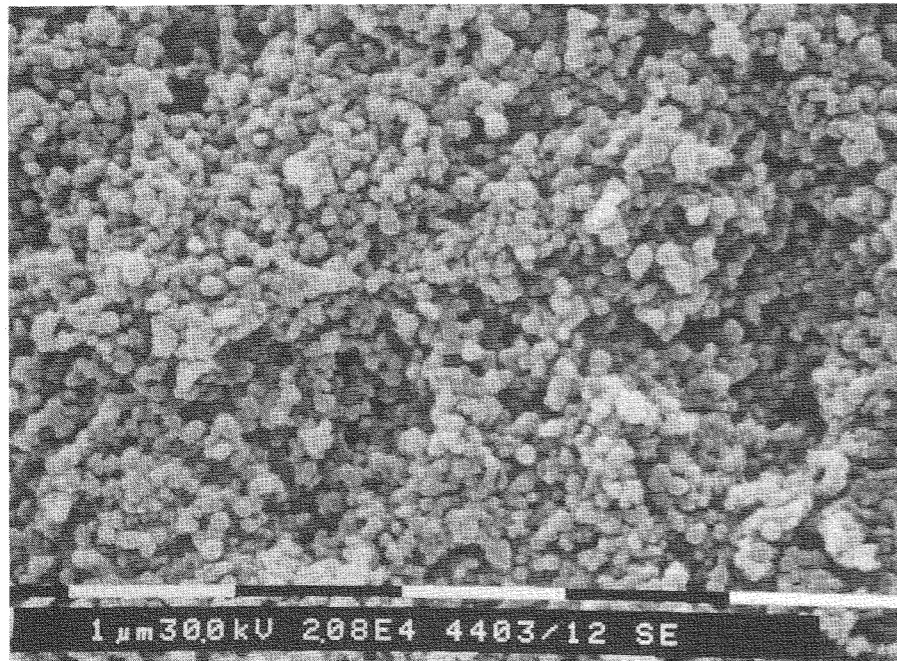


Abb.6-20 REM Aufnahme einer durch Vernetzung hergestellten Probe (Bruchfläche).

gebungsverfahren sind nicht zu erkennen, zumal die relative Gründichte aller Proben ähnlich war ($\rho_r \approx 0,40 \dots 0,45$). Bei den Grünkörpern aus Aerosil OX 50 ist im Vergleich zur MSP Probe in Abb.6-24 eine gewisse Bildung von Teilchenaggregaten

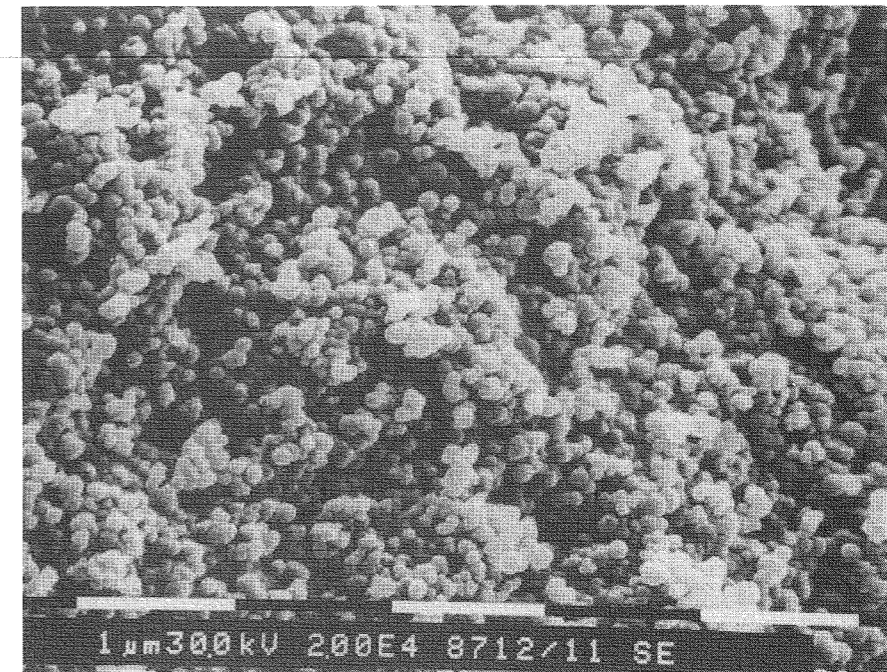


Abb.6-21 REM Aufnahme einer stranggepreßten Probe (Bruchfläche).

zu erkennen, die aber aus diesen Aufnahmen nicht hinreichend quantifiziert werden kann. Diese Aggregatbildung hat ihren Ursprung schon in der Pulverherstellung und der anschließenden Dispergierung der Teilchen und hat noch Auswirkungen auf das Sinterverhalten der Formkörper, wie in Kapitel 8 gezeigt wird. Leider gibt es noch keine Meßverfahren, den Anteil der

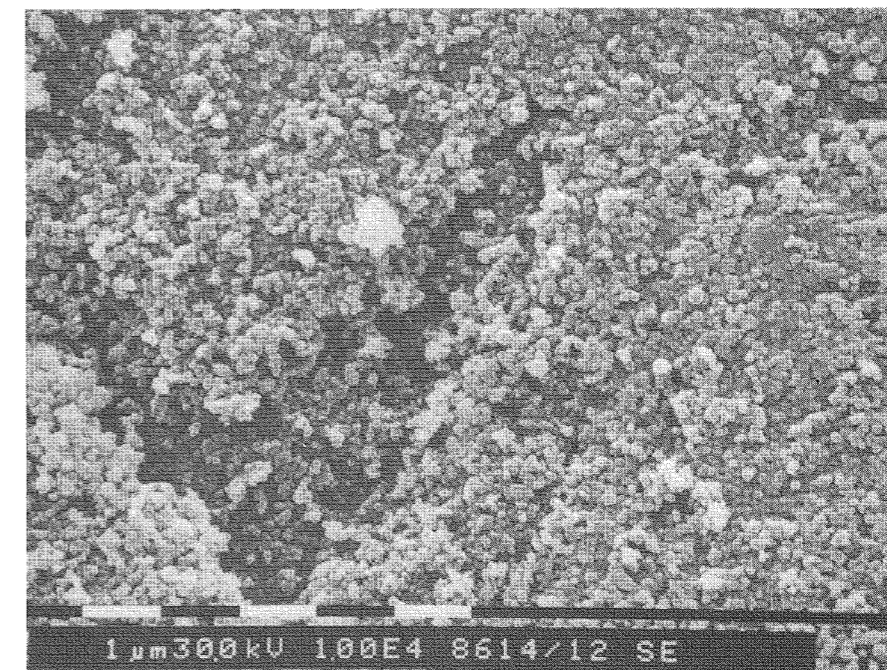


Abb.6-22 REM Aufnahme einer durch kolloidale Filtration hergestellten Probe (Bruchfläche).

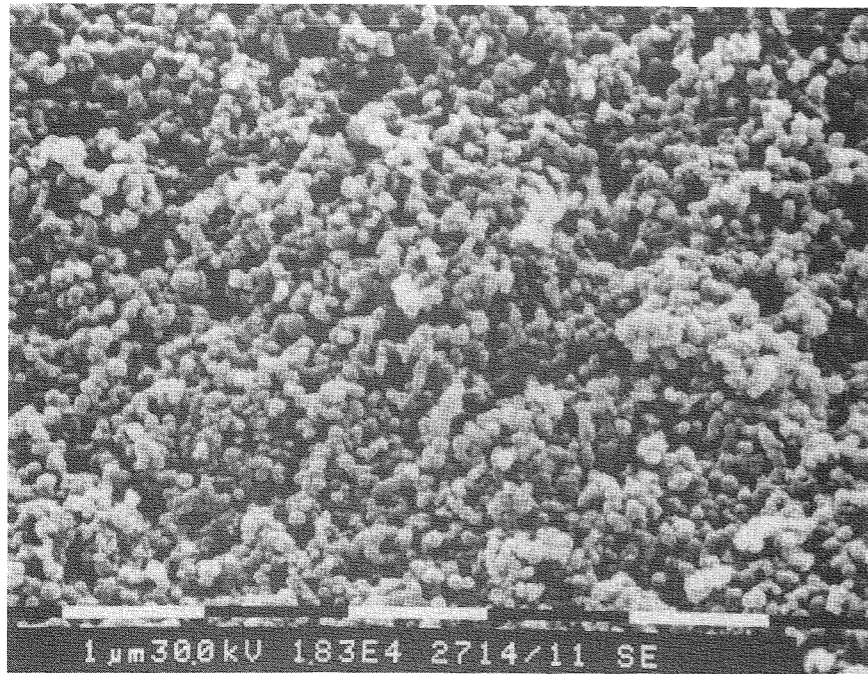


Abb.6-23 REM Aufnahme einer durch elektrophoretische Abscheidung hergestellten Probe (Bruchfläche).

Aggregate direkt zu messen, um somit beispielsweise den Dispergierprozeß zu optimieren. Auf diese Problematik wurde schon im Kapitel 4 eingegangen.

Mit REM Untersuchungen lassen sich nach hinreichender Suche gut Artefakte beobachten. In Abb.6-25 sind zwei Beispiele

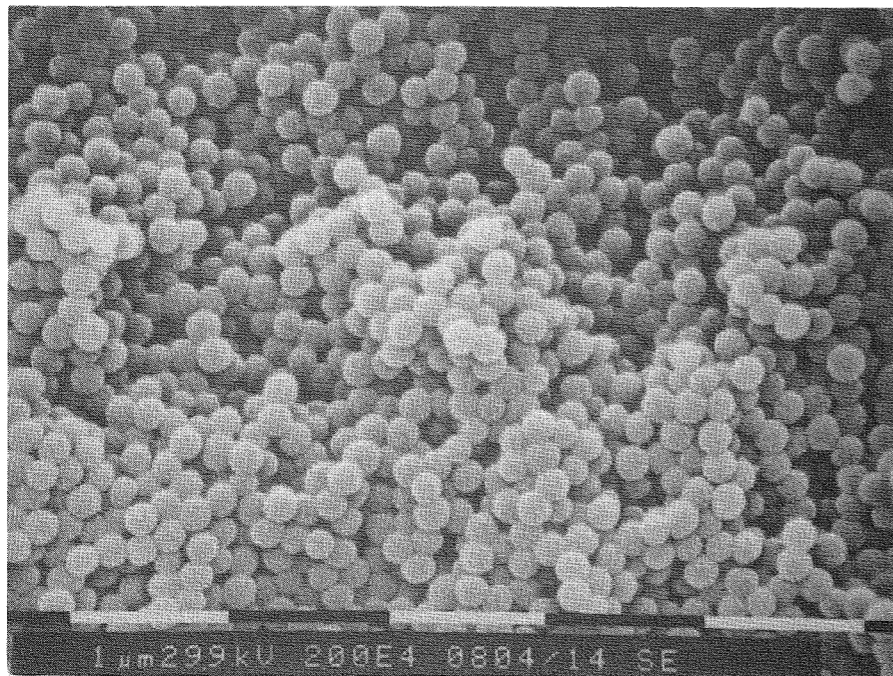


Abb.6-24 REM Aufnahme einer durch Vernetzung aus monodispersen Teilchen hergestellten Probe (Bruchfläche).

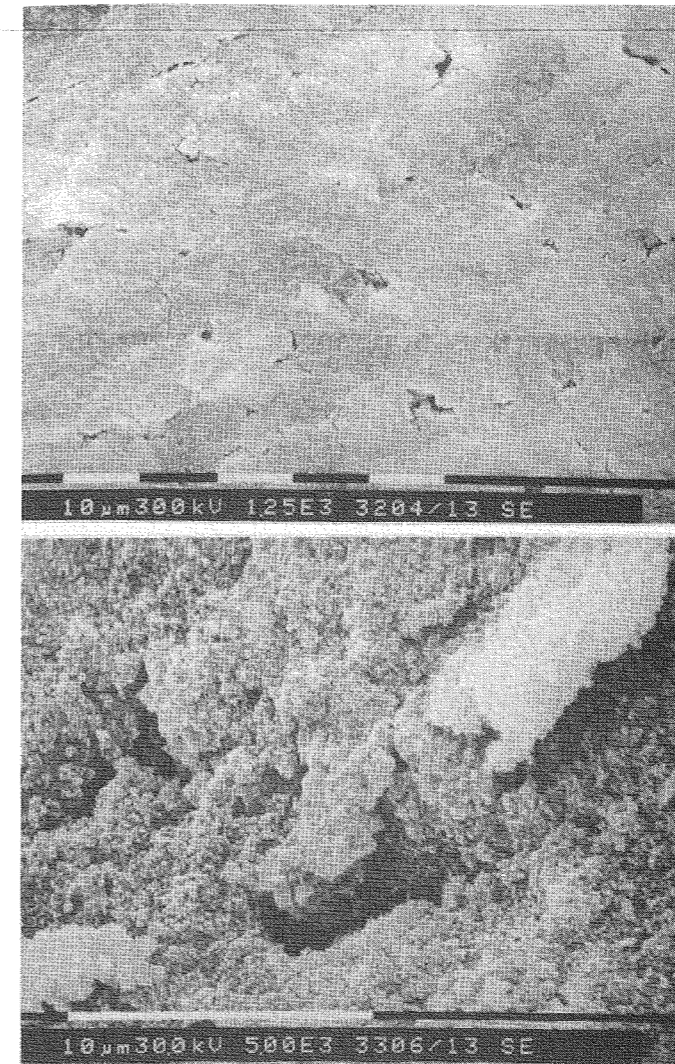


Abb.6-25 Inhomogenitäten in stranggepreßten Proben.

wiedergegeben, die makroskopische Inhomogenitäten in Extrusionsmassen zeigen. Andere Störstellen sind in den Abb.6-26 und 6-27 zu erkennen. Die Hohlräume stammen von kleinen Flüssigkeitstropfen, die mit der wässrigen Suspension eine zweite Phase gebildet haben. Bei der in Abb.6-26 gezeigten

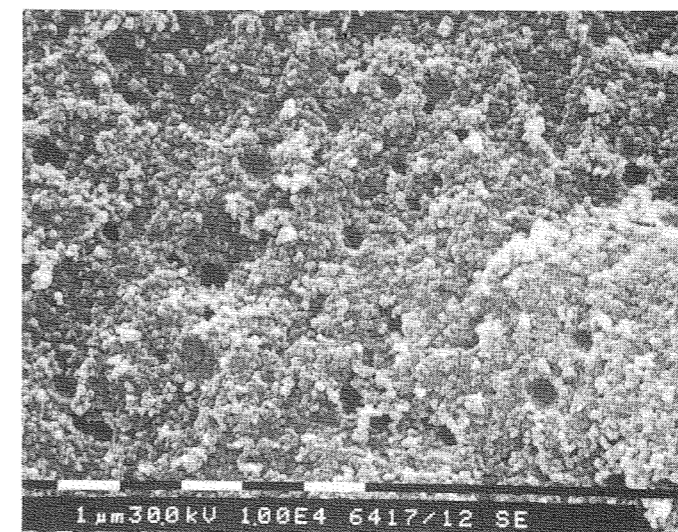


Abb.6-26 Hohlräume im Grünkörper, hervorgerufen durch Butylstearat-tropfchen in einer stranggepreßten Probe

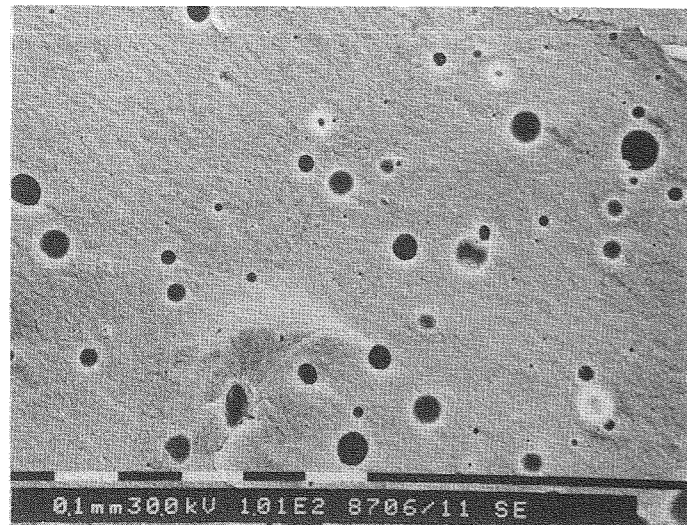


Abb.6-27
Herstellung von
Makroblasen in einem
Modellversuch mit
Octanol (vernetzte
Probe).

Probe wurde der Extrusionsmasse Butylstearat zugesetzt, um die Extrusionseigenschaften zu verbessern. Der nach dem Vernetzungsverfahren hergestellte Probe in Abb.6-27 wurde Octanol beigemischt, um gezielt Makroporen zu erhalten und deren Einfluß auf die Sinterung zu untersuchen. Alle Makroporen und Artefakte behindern das Dichtsintern der Formkörper und sind daher, so gut wie nur irgendwie möglich, im Grünkörper zu vermeiden.

6.4 MESSUNG DER GRÜNKÖRPERDICHTEN

Die Dichte der Formkörper ergibt sich beim Strangpressen und dem Vernetzungsverfahren direkt aus der Glasteilchenkonzentration in der Suspension und der Schrumpfung beim anschließenden Trocknen. Die Konzentrationsabhängigkeit läßt sich berechnen aus

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{SiO}_2)} = 0,45 \cdot \frac{1 - \rho_r}{\rho_r} \quad (6-6)$$

und ist für verschiedene Trockenschrumpfungen in Abb.6-28 grafisch dargestellt.

Zur Messung der Gründichte gibt es verschiedene Möglichkeiten. Nach der Archimedes Methode läßt sich Dichte der Probe

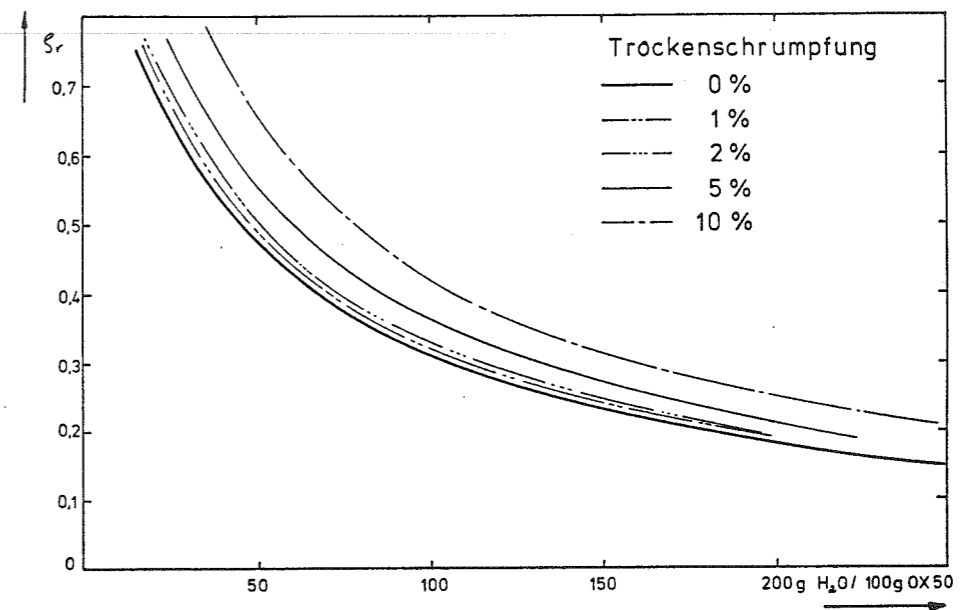


Abb.6-28 Abhängigkeit der Gründichte von dem Füllgrad der Suspension und der Trockenschrumpfung (Berechnung).

durch Wägung in einer Flüssigkeit bekannter Dichte bestimmen. Bei offenporigen Grünkörpern entsteht das Problem, daß die Flüssigkeit während der Messung nicht in die Poren eindringen darf. Dies läßt sich mit nicht benetzenden Flüssigkeiten oder durch ein Versiegeln der Probenoberfläche (z.B. durch Lackieren) erreichen. Dann ergibt sich:

Grünkörperdichte	ρ_g	:	$m_1 = V \cdot \rho_g$
Dichte, Probe versiegelt	ρ_1	:	$m_2 = V \cdot \rho_1$
Dichte, in Flüssigkeit	ρ_f	:	$m_3 = V \cdot \rho_f$

Da die Dichte der Flüssigkeit bekannt ist, liegen hier drei Gleichungen mit drei Unbekannten vor, die sich nach der Grünkörperdichte auflösen lassen

$$\rho_g = \frac{m_1 \cdot \rho_f}{m_2 - m_3} \quad (6-7)$$

oder bezogen auf die relative Dichte ρ_r

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{2,20} \cdot \frac{m_1}{m_2 - m_3} \quad (6-8)$$

Die Dichte kann jetzt durch Messen der Masse m_1 der unbehandelten Probe, der Masse m_2 nach dem Verschließen der Poren und der Masse m_3 der in die Flüssigkeit eingetauchten Probe bestimmt werden. Die Dichte der Flüssigkeit muß dabei kleiner als die Dichte des versiegelten Grünkörpers sein. Je größer diese Dichtedifferenz ist, um so besser wird die Meßgenauigkeit. Da die Dichten von den leichtesten Flüssigkeiten einen Wert von 0,8 g/ml kaum unterschreiten, ist die Genauigkeit der Archimedes Methode für die hier vorliegenden Proben nicht sehr hoch. Wegen des mit der Versiegelung der Probenoberfläche verbundenen Aufwandes (z.B. Lackierung mit Zapponlack) wurde diese Methode nur zu Beginn dieser Arbeiten eingesetzt. Eine einfache und zur Charakterisierung der Grünkörper hinreichend genaue Dichtebestimmung des Grünkörpers ist durch Messung der Schrumpfung L/L_0 beim Sintern möglich. Es gilt

$$\rho_r = (L/L_0)^3 \quad (6-9)$$

Daher wurden die Gründichten durchweg durch Messen des Probendurchmessers vor und nach der Sinterung bestimmt.

Die Gründichte kann auch relativ einfach mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (siehe Abschnitt 6.1.3) gemessen werden. Dies bot sich besonders für Proben mit einer unregelmäßigen Geometrie an. Da die Porendurchmesser bei unseren Proben deutlich kleiner als 7,5 μm sind, kann bei einem sehr geringen Druck ($p = 0-1 \text{ bar}$) das Probenvolumen gemessen und bei bekannter Probenmasse daraus die Gründichte berechnet werden.

In Abb.6-29 sind die Gründichten von vernetzten und stranggepreßten Proben wiedergegeben. Hier wird der Einfluß von verschiedenen Additiven deutlich. In Abb.6-30 sind die Ergebnisse vernetzten Proben dargestellt, die aus unterschiedlichem Ausgangsmaterial hergestellt wurden. In beiden Fällen handelt es sich um Aerosil OX 50, das sogar noch ähnliche BET-Oberflächen aufwies. Dennoch unterschieden sich die beiden Chargen deutlich in den rheologischen Eigenschaften der Suspension und in der Trockenschrumpfung der Grünkörper, die die unterschiedlichen Gründichten bewirkt. Diese Unterschiede

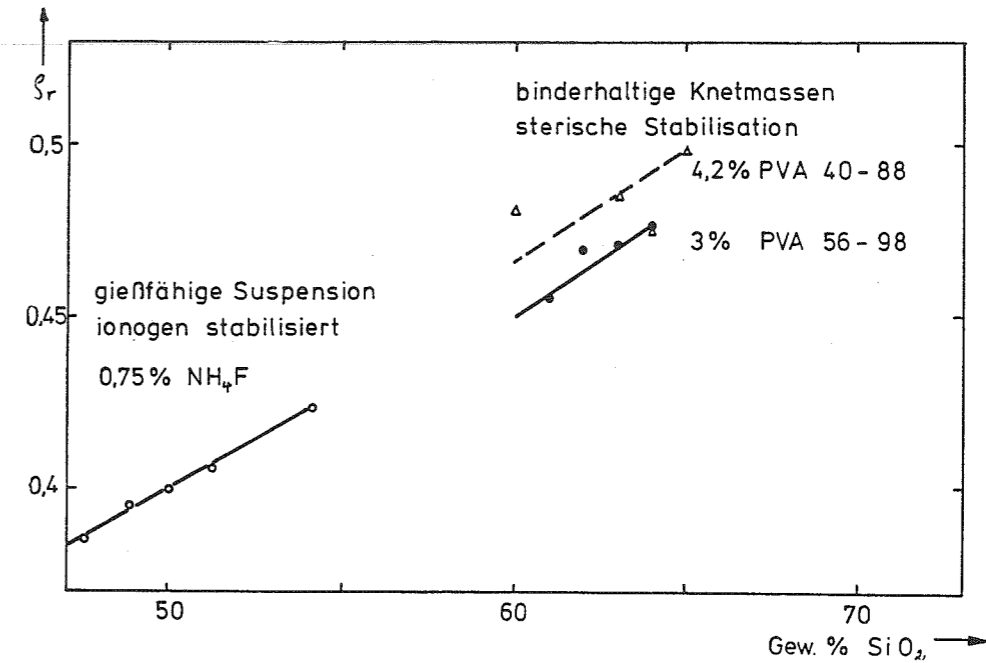


Abb.6- 29 Abhängigkeit der Gründichte vom SiO₂ Füllgrad

in den Aerosil OX 50 Chargen zeigten sich schon in den Verteilungen der Teilchendurchmesser in Abb.3-10.

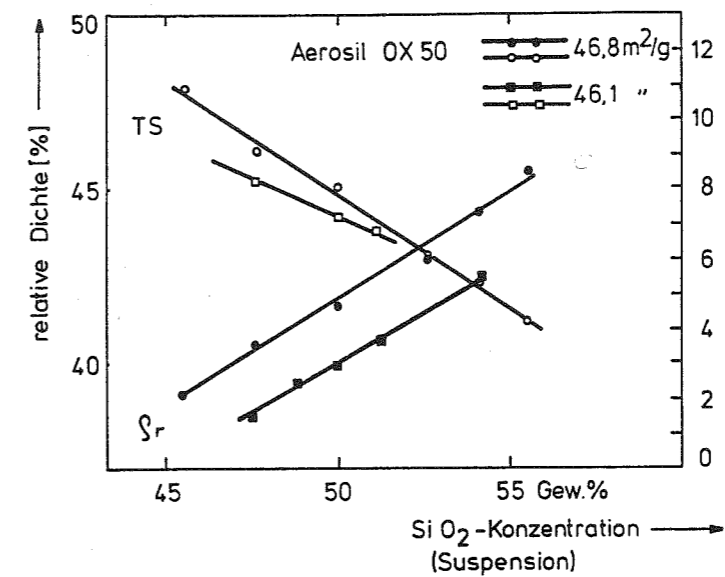


Abb.6-30 Gründichte und Trockenschrumpfung von Proben aus verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen. Kreise: Charge 1209096-4B mit 46,8 m²/g Ausgangsoberfläche, Quadrate: Charge 1-15026-4B mit 46,1 m²/g Ausgangsoberfläche.

Der in diesen beiden Abbildungen gezeigte lineare Zusammenhang von Gründichte sowie Trockenschrumpfung von der SiO₂-Konzentration in der Suspension gilt nur in einem kleinen Bereich. So ist es wegen der überproportional ansteigenden Trockenschrumpfung (Rißgefahr steigt!) kaum möglich, aus verdünnten, wässrigen Suspensionen Formkörper mit einer

Gründichte kleiner als $\rho_r = 30\%$ herzustellen. Aber auch bei nichtwässrigen Suspensionen von Aerosil OX 50 mit einer kleineren Oberflächenspannung der Dispergierflüssigkeit tritt die gleiche Schwelle auf. So betrug die relative Gründichte eines aus einer Aerosil OX 50 Suspension (30 Gew.%) in Methanol (mit NH_4 Zusatz) hergestellten Formkörpers auch noch 31%. Bei den elektrophoretisch abgeschiedenen Formkörpern hing die Gründichte von den Zusätzen ab:

$\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{F}$	43,5 %
$\text{H}_2\text{O}/\text{TMAH}$	40 %
Methanol/Nitrocellulose	32 %

Abschließend gibt Abb.6-31 einen Überblick der Gründichten von Formkörpern, die nach dem Vernetzungsverfahren (VS), der kolloidalen Filtration (CF), der elektrophoretischen Abscheidung (EP), dem Strangpressen (S), der schichtenweisen Zentrifugation (RO) [240] und der einfachen Zentrifugation (Z)

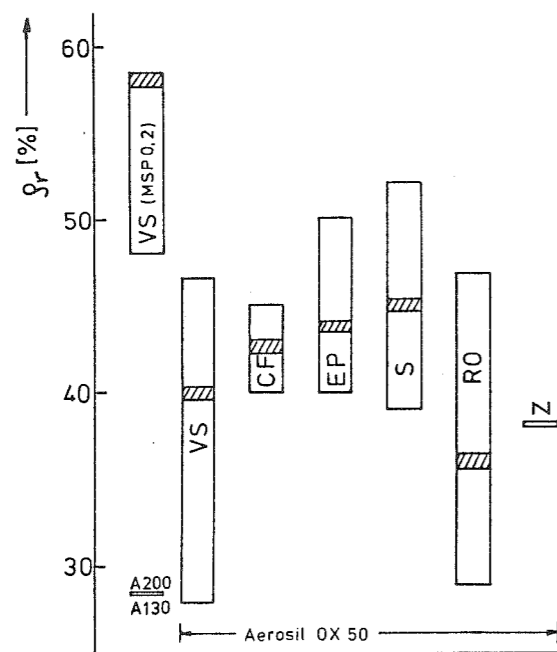


Abb.6-31

Übersicht über die Bandbreiten und typischen Werte (schraffiert) der Gründichte von Proben, die nach verschiedenen Formgebungsverfahren hergestellt wurden.

A 200: Aerosil, 200 m^2/g
 A 130: " , 130 "
 MSP: Monodisperse Teilchen, über den Sol-Gel Prozeß hergestellt, $\varnothing 0,2 \mu\text{m}$.

hergestellt wurden. Der große Rahmen zeigt die bisher realisierten Werte, während der schraffierte Bereich die typischen Werte widerspiegelt.

6.5 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Bindungen zwischen den einzelnen Teilchen geprägt, wobei verschiedene Kräfte eine Rolle spielen können [352]. Die beste Festigkeit des Formkörpers ist durch Materialbrücken zwischen den einzelnen Teilchen zu erreichen. Obwohl die Ansprüche an die Festigkeit der SiO_2 -Grünkörper nicht so hoch sind wie bei keramischen Körpern [353], sollte doch eine ausreichende hohe Festigkeit vorhanden sein, um auch ein bis zwei Meter lange Formkörper bei normaler Sorgfalt problemlos allen Prozessschritten unterziehen zu können.

Die Bildung von Materialbrücken zwischen den Glasteilchen erfordert einen Materialtransport von Kieselglas ohne Zusatzstoffe, die zu einer Kontamination führen könnten. Eine gute Möglichkeit bietet die Ausfällung von gelöster Kieselsäure an den Kontaktstellen, die spätestens beim Trocknen des Formkörpers erfolgt. Da in Wasser bei Raumtemperatur etwa 100 ppm SiO_2 als Kieselsäuren gelöst werden kann, lassen sich aus wässrigen Suspension schon ohne weitere Bindemittel hinreichend feste Grünkörper herstellen. Hierauf wurde auch schon bei der Diskussion geeigneter Dispergiermittel hingewiesen. Es ist nicht genau bekannt, ob auch eine ausreichende Brückenbildung durch einen Materialtransport über die reine Gasphase möglich ist. Wegen des geringen Dampfdruckes von SiO_2 bei Temperaturen unterhalb von 1000°C erscheint dieser Mechanismus recht unwahrscheinlich. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß eine chemische Transportreaktion in Gegenwart von Wasserdampf die Transportrate erhöhen könnte. Da hierüber keine gesicherten Informationen vorliegen, wird im Folgenden ausschließlich die Ausfällung von gelöster Kieselsäure betrachtet und über Experimente an durch Vernetzung hergestellten Proben berichtet, die über den Vernetzungsprozeß hergestellt wurden.

Die Abscheidung von gelöster Kieselsäure erfolgt an den Berührungspunkten von Teilchen, da hier die Löslichkeit am geringsten ist. Dies zeigt Abb.6-32, in der in unteren Teil

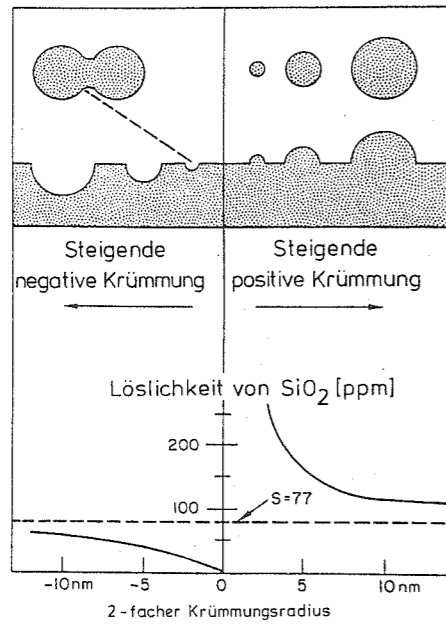


Abb.6-32
Abhängigkeit der SiO₂
Löslichkeit von der Ober-
flächenkrümmung, aus [82].

die SiO₂-Löslichkeit bei Raumtemperatur als Funktion des Krümmungsradius aufgetragen ist. Im oberen Teil dieser Abbildung wird der Krümmungsradius sowohl am Teilchen (oben) als auch an der Fläche (unten) veranschaulicht. Diese Abhängigkeit der Löslichkeit vom Krümmungsradius ist die Grundlage für die Ostwald-Reifung (siehe Kapitel 3.1.4).

Durch eine Bildung von Materialbrücken (Halsbildung) an den Kontaktstellen, wie sie in Abb.6-33 skizziert ist, verringert sich die einhüllende Oberfläche der Teilchen. Das Volu-

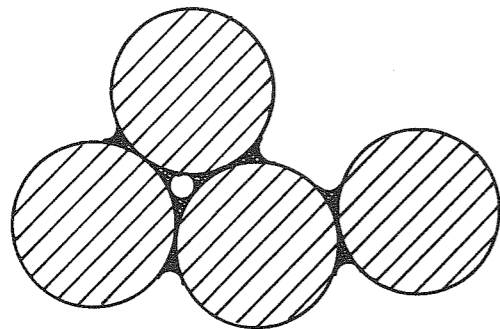


Abb.6-33
Schematische Darstellung
der Materialbrücken
zwischen den Teilchen.

men der Halsbildung kann über die Abnahme der inneren Probenoberfläche gemessen werden. Somit erhält man ein Maß für die Grünkörperfestigkeit, wenn der Einfluß von Mikroporen, die je

nach den vorliegenden Bedingungen bei der Ausfällung der Kieselsäure entstehen können, bei der Oberflächenmessung ausgeschaltet wird.

Es sollte möglich sein, vorhandene Mikroporen durch Tempern des Formkörpers zu schließen und dann eine Aussage über die erfolgte Halsbildung zu machen. Dieser Weg wurde schon bei den in Tabelle 3-1 aufgeführten Messungen eingeschlagen. In Tabelle 6-2 sind weitere Meßergebnisse von je zwei vernetzten und elektrophoretisch abgeschiedenen Proben vor und nach der Reinigung (Temperung) wiedergeben, die das gleiche Bild ergeben.

Tabelle 6-2

Spezifische BET-Oberflächenmessungen an Proben aus der Aerosil OX 50 Charge 1-15026-2B (49,8 m²/g), Elektrolytzusatz 0,75 Gew.% bezogen auf SiO₂, [m²/g]

Probe	Zusatz	unbehand.	Standard- reinigung
EP 91	TMAH	47,6	46,1
EP 94	NH ₄ F	44,8	44,5
VS 78-1	NH ₄ F	45,4	43,3
VS 73	NH ₄ F	45,0	42,9

Mit Hilfe dieser Oberflächenmeßmethode wurde versucht, Bedingungen zu finden, bei denen eine höhere Probenfestigkeit erzielt werden kann. Da eine höhere Festigkeit insbesondere bei den vor der Trocknung noch scherempfindlichen, durch Vernetzung hergestellten Proben von Interesse ist, wurde zuerst der Einfluß von den Vernetzungsbedingungen untersucht. Den Einfluß von Vernetzungszeit und der Temperatur spiegeln die folgenden BET-Oberflächenmessungen [m²/g] wieder (Aerosil OX 50, Charge 15 115-2B):

	Vernetzungstemperatur	
	20° C	60° C
30 min		40,5
26 h	39,5	40,3
13 d	41,2	

In gleicher Weise ergab ein Versuch mit Ammoniumfluorohexasilikat als Zusatz nur geringe Unterschiede zwischen einer Vernetzung bei Raumtemperatur und 60°C. Die spezifischen BET-Oberflächen betragen 40,4 m²/g bzw. 39,3 m²/g.

Da diese Veränderungen der Probenoberfläche nur minimal sind und zum Teil sogar in die flasche Richtung weisen (vermutlich wegen Mikroporösität, vgl. Tabelle 3-1), wurden keine Temperaturversuche zur genaueren Bestimmung der Halsbildung durchgeführt, sondern sofort versucht, die Bedingungen durch Erhöhung der SiO₂-Löslichkeit drastischer zu verändern.

Da beim Vernetzungsverfahren, soweit bisher bekannt ist, der pH-Wert nicht in den alkalischen Bereich verschoben werden kann, ist eine Temperaturerhöhung die einzige Möglichkeit zur signifikanten Erhöhung der SiO₂-Löslichkeit (siehe Abb.3-11).

In einer Versuchsserie im Nat.Lab. Eindhoven wurden von Herrn Huizing vernetzte Proben in einem Autoklaven unter den in Tabelle 6-3 genannten Bedingungen behandelt. Bei den Versuchen mit höheren Temperaturen wurde in den Autoklaven noch zusätzlich Wasser eingefüllt. Die Höchsttemperatur von ungefähr 180°C wurde so gewählt, daß die als Form verwendeten Nalophanschläuche sich noch nicht zersetzten und auch keine kristallinen SiO₂ Ausscheidungen wie beim überkritischen Trocknen zu befürchten waren. Diese Temperatur wurde 45 Minuten lang gehalten.

Tabelle 6-3

Ergebnisse der Hochtemperaturversuche zur Erhöhung der Festigkeit im Nat.Lab. Eindhoven (Aerosil OX 50, Charge 1-15026-2B, spez. Oberfläche 49,8 m²/g).

Probe	Temperatur [°C]	Anfangs- druck [bar]	Enddruck [bar]	spez. Oberfl. [m ² /g] unbehand. 2h, 1000°C in He	
VS 78-1	20	1	1	45,5	47,6
VS 78-20	20	20 N ₂	20	44,9	46,5
VS 78-30	185	5 N ₂	25	36,6	39,8
VS 78-40	205	5 N ₂	20	38,8	41,6

Der gewünschte Effekt einer höheren Formkörperfestigkeit konnte leider nicht erreicht werden. Die bei den höheren Temperaturen behandelten Proben wiesen Risse auf und waren eindeutig brüchiger, obwohl die Oberflächenabnahme am größten war. Merkwürdigerweise vergrößerte sich beim Tempern der Proben in Helium die Oberfläche, wofür es noch keine Erklärung gibt. Dieser Effekt wird im Zusammenhang mit Strömungsmessungen bei der Reinigung (Kapitel 7) noch weiter untersucht werden.

Die große Brüchigkeit läßt sich aus der geringen Gründichte der Formkörper verstehen, die bei der Probe VS 78-40 nur 27,8 % betrug. Diese Probe war auch bei der Trocknung praktisch nicht geschrumpft. Wahrscheinlich haben sich bereits vor der Trockenschrumpfung Materialbrücken zwischen den Teilchen ausgebildet, so daß die Oberflächenspannung keine isotrope Kontraktion der Probe mehr bewirken konnte, sondern nur lokal zur Rißbildung führte.

Nach diesen Versuchen scheint es wenig aussichtsreich, auf diesem Weg eine höhere Probenfestigkeit zu erreichen.

Eine deutlich höhere Festigkeit wurde bei Formkörpern aus feinteiligerem Ausgangsmaterial beobachtet. Eine nach dem Vernetzungsverfahren hergestellte Probe aus Aerosil A200 wies die höchste Festigkeit auf, was gut mit der gemessenen Oberflächenabnahme übereinstimmt:

	Ausgangs- material	Formkörper ungereinigt	Formkörper gereinigt
Aerosil A130	128,9	107,9	95,5
Aerosil A200	195,8	147,8	117,2

Abschließend ist in Abb.6-35 die Bruchfläche eines Grünkörpers wiedergegeben, der die gleichen Bruchcharakteristika (z.B. Bruchspiegel) wie ein Glasbruch zeigt. Das Brechen von Grünkörpern (ohne Binder) geschieht am besten in gleicher Weise wie beim Glas, indem die Oberfläche wenig angesägt und dann mit einem Ruck durchgebrochen wird. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Vorstellungen der Bildung von Material-

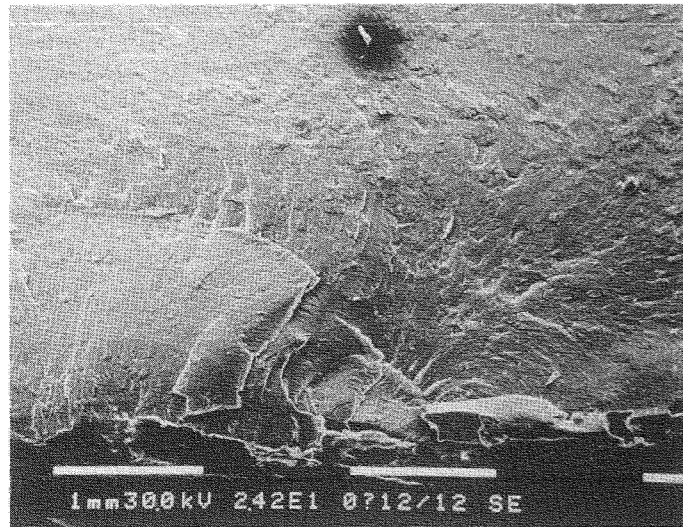


Abb. 6-34
Bruchfläche eines
Grünkörpers.

brücken als festigkeitsbestimmender Schritt in den Grünkörpern überein.

7 REINIGUNG OFFENPORIGER GRÜNKÖRPER

Der wesentliche Vorteil der Herstellung hochreiner Kieselgläser über einen Sinterprozeß besteht darin, daß der offene porige Grünkörper sehr effizient in chlorhaltiger Atmosphäre vor der Sinterung gereinigt werden kann. Dabei können alle die Verunreinigungen fast quantitativ beseitigt werden, die bei der Reinigungstemperatur im Vergleich zu SiO_2 flüchtige Verbindungen bilden.

Diese Reinigungsmöglichkeit erstreckt sich nicht nur auf Verunreinigungen auf der Oberfläche der Kieselglasteilchen, sondern wegen der geringen Diffusionswege in submikroskopischen Teilchen können auch diese Verunreinigungen aus dem Volumen eines Teilchens in kurzer Zeit (Minuten bis wenige Stunden) an die Oberfläche diffundieren, dort mit der chlorhaltigen Atmosphäre reagieren und über das offene Porensystem an die Oberfläche des Formkörpers gelangen. Wegen dieses großen Vorteiles wurden die Mühen der Formgebung derartig feinteiler Pulver in Kauf genommen.

Auf diese Weise können OH-Gruppen und Nebengruppenelemente, die besonders bei Lichtleitfasern stören, mit relativ geringem Aufwand bis unter den ppb-Bereich reduziert werden [46],[51],[360],[361]. Dies macht einen der wesentlichen Vorteile des OVD- und VAD-Verfahrens (siehe Kapitel 2.2) aus. Bei den Verunreinigungen und insbesondere bei OH-Gruppen, die einen hohen Diffusionskoeffizienten aufweisen, ist zu berücksichtigen, daß diese durch Hochtemperaturprozesse bei der Lichtleitfaserherstellung wie Kollabieren und Faserziehen von Randschichten in den lichtführenden Kern eindiffundieren können. Hierauf ist bei der Festlegung der tolerierbaren Verunreinigungsgrenzen in den einzelnen Glasbereichen einer Lichtleitfaser (bzw. Vorform) zu achten.

In diesem Kapitel werden zuerst die theoretischen Grundlagen der Reinigung behandelt und anschließend die Ergebnisse der Reinigung an Hand verschiedener Analyseverfahren diskutiert.

7.1 THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

Obwohl die guten Reinigungsmöglichkeiten bereits aus der oben genannten Praxis hinreichend gut bekannt sind, wurden zum besseren Verständnis des Reinigungsprozesses zunächst einige thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Dabei wurde Eisen stellvertretend für alle Nebengruppenelemente ausgewählt. Die Berechnungen sind, basierend auf einer im Philips Forschungslabor Aachen vorhandenen großen Datenbank und einem Computerprogramm [362], relativ leicht durchzuführen. Das Programm berechnet die Dampfdrücke aller aus der Literatur bekannten Verbindungen, woraus die Substanzen mit dem höchsten Dampfdruck ausgewählt und graphisch in Abb.7-1 dargestellt wurden.

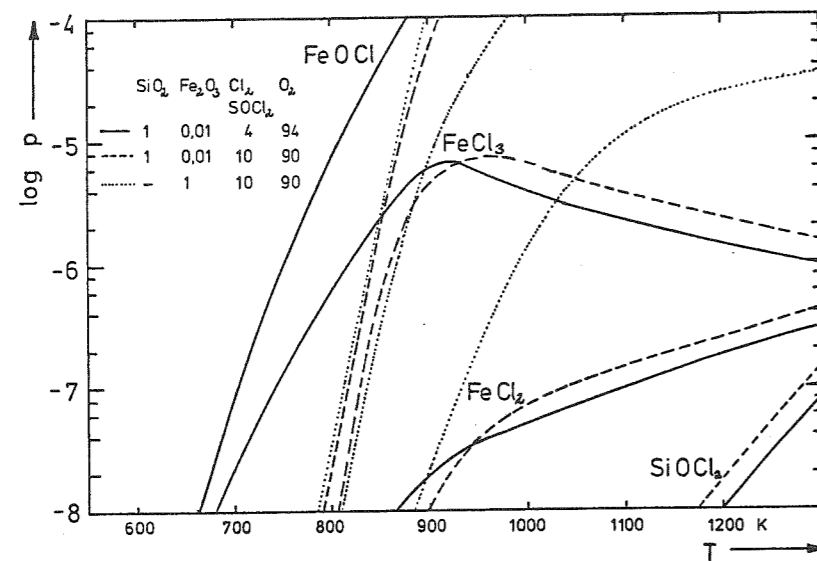


Abb.7-1
Thermodynamische Berechnungen der Dampfdrücke von Eisen in verschiedenen Atmosphären.

Dabei wurden drei Fälle betrachtet:

- (1) SiO_2 mit 1 % Fe_2O_3 in O_2 -Atmosphäre mit 4 % Cl_2
- (2) wie (1), nur 10 % Cl_2
- (3) Fe_2O_3 in O_2 -Atmosphäre mit 10 % SOCl_2

Die flüchtigste Eisenverbindung, die sich in O_2/Cl_2 bildet, ist FeOCl . Der Dampfdruck ist sogar bei geringeren Chlorbeimischungen größer. Es ist also unter diesen Bedingungen (wenn die Kinetik entsprechend mitspielt) eine bessere Reinigung zu erwarten. Die Werte für Cl_2 und SOCl_2 unterscheiden sich nach diesen Berechnungen nicht wesentlich. Auch ist deutlich zu

erkennen, daß SiO_2 eine um Größenordnungen geringe Flüchtigkeit aufweist. Diese Voraussage wurde in der Praxis bestätigt, da an den Proben während der Reinigung praktisch keine Gewichtsverluste zu beobachten waren (Massenabnahme $\leq 0,5\%$).

7.2 DIFFUSION VON GASEN UND VERUNREINIGUNGEN IM KIESELGLAS

Da die störenden Verunreinigungen nicht nur auf der Oberfläche der Kieselglasteilchen sitzen, sondern auch in dem Volumen, sollen in diesem Abschnitt die Zeiten abgeschätzt werden, die diese Substanzen benötigen, um an die Teilchenoberfläche zu diffundieren. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß die aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig sind. Dies wird bei den zum Teil sehr niedrigen Konzentrationen bestimmt nicht exakt zutreffen, aber gibt ein Gefühl für die zu erwartenden Größenordnungen. Außerdem liegen durchweg keine anderen Meßergebnisse vor, so daß keine Alternative besteht.

Eine mögliche Konzentrationabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten soll an einer kurzen Betrachtung des Verhältnisses von SiO_2 zu den Verunreinigungsatomen veranschaulicht werden. Dazu wurde die Anzahl der SiO_2 -Moleküle in einem Kieselglasteilchen für verschiedene Durchmesser berechnet:

Teilchendurchmesser [nm]	10	40	100
Anzahl SiO_2 -Moleküle/Teilchen	$1,16 \cdot 10^4$	$7,39 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^7$

Es ist leicht zu erkennen, daß bei homogener Verteilung der Verunreinigungen im ppb-Bereich je nach Teilchengröße schon gar nicht mehr in jedem Kieselglasteilchen ein Fremdatom angetroffen werden kann. Dadurch wird die Schwierigkeit der Extrapolation von Diffusionskoeffizienten auf geringste Verunreinigungen sehr deutlich.

In Tabelle 7-1 sind die aus der Literatur [5], [363], [364] bekannten Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Ionen und

Tabelle 7-1

Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Ionen und Elementen in Kieselglas [5], [363], [364]

Element	Atom(Ionen) radius	D bei 1000°C [cm ² /s]
He	2,0	3,4 · 10 ⁻⁵
Na ⁺	0,98	8 · 10 ⁻⁶
H ₂	2,5	7,8 · 10 ⁻⁶
Ne	2,4	2,6 · 10 ⁻⁶
Ca ²⁺	1,06	2 · 10 ⁻⁸
O ₂	3,2	6,6 · 10 ⁻⁹
K ⁺	1,33	5,4 · 10 ⁻⁹
N ₂	3,4	3,8 · 10 ⁻⁹
OH ⁻ raus	1,32	3,1 · 10 ⁻⁹
Ar	3,2	1,4 · 10 ⁻⁹
OH ⁻ rein	1,32	7,8 · 10 ⁻¹⁰
Rb ⁺	1,48	3,2 · 10 ⁻¹¹
Cl ₂		6,2 · 10 ⁻¹³
Cs ⁺	1,67	3,3 · 10 ⁻¹³
Al ³⁺	0,57	1,3 · 10 ⁻¹³
P		8 · 10 ⁻¹⁴
O ²⁻	1,32	2,4 · 10 ⁻¹⁴
Ni ²⁺	0,78	10 ⁻¹⁵
F ⁻	1,33	4,7 · 10 ⁻¹⁶

zum Vergleich:

Element	V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	La ³⁺
Ionenradius [Å]	0,65	0,64	0,91	0,83	0,82	0,80	1,22

Elementen in Kieselglas bei 1000°C zusammengetragen. Da der Ionenradius eine gewisse Abschätzung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht, wurden die entsprechenden Werte mit in die Tabelle aufgenommen. Den höchsten Diffusionskoeffizienten weist Helium auf gefolgt von den OH-Gruppen und anderen Edelgasen. Hingegen diffundieren Ionen der Nebengruppenelemente deutlich langsamer. Bemerkenswert sind auch die unterschiedlichen Werte für die Ein- und Ausdiffusion von OH-Gruppen, die eine Reinigung erleichtern. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß oberhalb 400°C der Anteil der herausdiffundierenden OH-Gruppen ein Übergewicht gegenüber der Wasserabsorption bekommt [365]. Da dies besonders für Anwendungen bei Lichtleitfasern wichtig ist, wird auf den Einfluß und die Wirkungen von OH-Gruppen im Kieselglas noch ausführlich im Abschnitt 7.3.3.1 eingegangen. Auch muß angemerkt werden, daß die von verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die Dif-

fusionskoeffizienten zum Teil erheblich schwanken. So geben z.B. Hermann et al. [366] für Chlor einen etwa zehnfach höheren Wert im Vergleich zur Tabelle 7-1 an. Von einigen wichtigen Verunreinigungen und Gasen ist in Abb.7-2 die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten aufgetragen. Leider sind nur ein Teil der Diffusionskoeffizienten bei Temperaturen höher als 1000°C gemessen worden, so daß teilweise extrapoliert werden mußte.

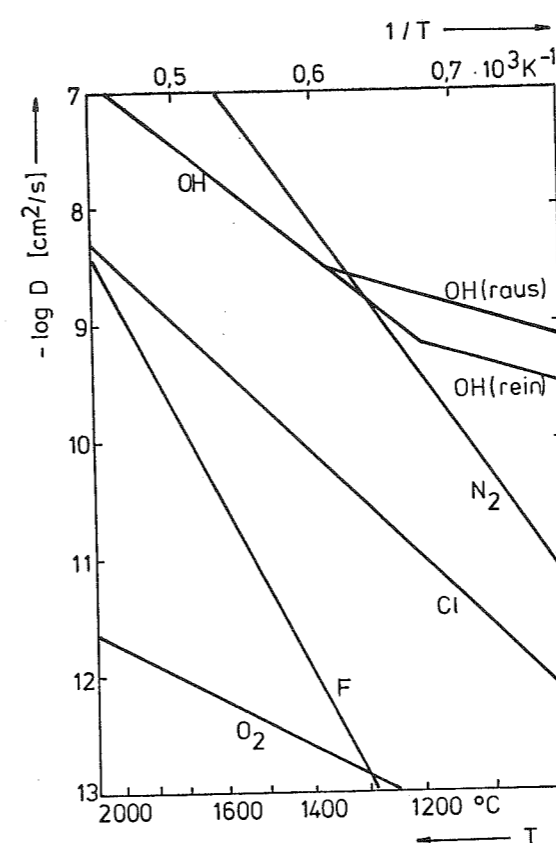


Abb.7-2
Diffusionskoeffizienten für verschiedene Gase in Kieselglas. Fluor [364], Chlor [366], OH [442], sowie extrapolierte Werte für O₂ [443] und N₂ [5].

Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten müssen vor allem bei der Diskussion von Dotierprofilen und Eindiffusion von Verunreinigungen aus äußeren Glasschichten in den lichtführenden Kern einer Lichtleitfaser beim Kollabieren und Faserziehen ($T = 1900 \dots 2200^\circ\text{C}$) berücksichtigt werden. So ist beispielsweise der Diffusionskoeffizient von Fluor bei den Reinigungstemperaturen von ca. 1000°C vergleichsweise sehr gering, dagegen bei 2200°C genauso groß wie der Diffusionskoeffizient von OH-Gruppen.

Zur weiteren Vertiefung werden die Diffusionswege x ausgerechnet, die sich auf Grund dieser Diffusionskoeffizienten D für die Konzentrationen c ergeben. Nach dem 2. Fick'schen Gesetz

$$\left[\frac{\partial c}{\partial t} \right]_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_t \right] \quad (7-1)$$

ergibt sich die Konzentration $c(t)$

$$c(t) = \frac{c_0}{(\pi \cdot D \cdot t)^{0.5}} \cdot \exp(-x^2 / 4 \cdot D \cdot t) \quad (7-2)$$

und folgendes Zahlenbeispiel:

	$D =$	10^{-9}	$10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$
$c(t) = 0,1 \cdot c_0$ nach 2 h		150	$0,75 \text{ } \mu\text{m}$
$c(t) = 10^{-3} \cdot c_0$ nach 2 h		94	$0,65 \text{ } \mu\text{m}$

Dies zeigt deutlich, daß die berechneten Diffusionswege für eine Zeit von zwei Stunden auch für sehr hohe Diffusionskoeffizienten eindeutig größer als die Teilchendurchmesser sind.

Somit sollte unter den oben genannten Einschränkungen eine gute Reinigung auch der im Volumen von Kieselglas sitzenden Verunreinigungen möglich sein, sofern diese an der Oberfläche mit einer chlorhaltigen Atmosphäre zu flüchtigen Verbindungen reagieren.

7.3 ANALYSEVERFAHREN

Bevor die theoretischen Abschätzungen durch Experimente überprüft werden können, muß gewährleistet sein, daß auch die entsprechenden analytischen Meßmethoden zur Verfügung stehen. Diese sollten eine sehr niedrige Nachweisgrenze bis in den ppb-Bereich bei geringem präparativen Aufwand ermöglichen und schnell durchführbar sein, um eine rasche Rückkopplung zur Optimierung des Reinigungsprozesses zu gestatten. Da diese Idealvorstellung in der Praxis nicht von einem einzelnen Verfahren erreicht wird, werden im folgenden die Vor- und

Nachteile von verschiedenen Meßmethoden diskutiert. Ein Überblick der Methoden ist in [367] zu finden. An dieser Stelle sollen neben den quantitativen, in der chemischen Analytik gebräuchliche Meßverfahren auch qualitative Methoden betrachtet werden, die teilweise bei sehr guter Nachweisgrenze nur einen geringen Aufwand erfordern.

7.3.1 ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Dieses in der Analytik gebräuchliche Verfahren liefert eine gute Nachweisgrenze bis zum ppb-Bereich, erfordert aber einen chemischen Aufschluß der zu untersuchenden Probe. Da für diesen Aufschluß Flußsäure erforderlich ist, die anschließend wieder abgeräuchert werden muß, ist die Gefahr der Kontamination sehr groß, wenn nicht sehr große Sorgfalt angewendet wird und entsprechende Abzüge (staubfrei!) zur Verfügung stehen. Ferner ist dieses Verfahren recht aufwendig, wenn eine große Anzahl von Elementen gemessen werden soll, da für jedes Element eine spezielle Lichtquelle eingesetzt werden muß.

Im PFA standen die oben als notwendig eingestuften Räumlichkeiten während der Durchführung dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung. Daher ließ sich eine Nachweisgrenze beispielsweise für Eisen von nur einigen ppm erreichen.

Als Alternative zu dem problematischen chemischen Aufschluß der Proben wurde auch von Herrn Graffenberger versucht, die Substanz in einer Graphitküvette zu verdampfen. Hier ergaben sich aber Probleme mit der Signaldauer und Eichmessungen, so daß sich mit dieser Verfahrenvariante leider keine Verbesserungen erzielen ließen.

Daher wurde diese Methode nur am Anfang dieser Arbeiten eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß mit einer Reinigung in chlorhaltiger Atmosphäre bei $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ der Eisengehalt von stranggepreßten Proben von etwa 50 ppm auf ungefähr 5-7 ppm

reduziert werden konnte. Nach der Sinterung zeigten Glasproben mit diesem Eisengehalt noch eine deutliche, mit dem Auge wahrnehmbare grüne Färbung. Daher waren nicht nur die Analytik, sondern auch das zu diesem Zeitpunkt sehr einfache Reinigungsverfahren noch völlig unzureichend, das daher entschieden verbessert werden mußte. Hierauf wird noch ausführlich in dem Abschnitt über Reinigungsverfahren eingegangen.

7.3.2 NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) erfordert keinen chemischen Aufschluß der Probe, sondern die Verunreinigungen können direkt nach einer Aktivierung mit Neutronen in einem Hochflußreaktor mittels γ -Spektroskopie gemessen und quantitativ identifiziert werden [368]. Da der Zerfall von einzelnen Atomen detektiert werden kann, ist diese Methode sehr empfindlich und damit besonders für die Messung von geringsten Verunreinigungen in Materialien für Lichtleitfasern geeignet [369].

Die erreichbaren Nachweisgrenzen sind für die einzelnen Elemente verschieden und hängen von den gebildeten Isotopen und deren Zerfallszeiten ab. Dabei müssen kurzlebige Isotope nur 1-2 Stunden bei einem Neutronenfluß von etwa $3 \cdot 10^{11}$ n/s·cm² aktiviert und anschließend schnell vermessen werden (z.B. Cl₂, Dy, Si, Er, K, Na). Langlebige Isotope werden etwa 24 Stunden lang bei einem Neutronenfluß von 10^{14} n/s·cm² aktiviert und dann in Abständen von einigen Tagen vermessen, wobei eine sehr hohe Nachweisgrenze von wenigen ppb erreicht wird (abhängig vom Element). Zu den langlebigen Isotopen zählen die meisten Elemente, insbesondere die Nebengruppenelemente, die für Lichtleitfasern wegen der optischen Absorption unerwünscht sind. Nur schlechte Nachweisgrenzen sind beispielsweise für Ca, Ti, Y, J, Nb, Tl zu erzielen, nicht meßbar sind beispielsweise Vanadium (hängt von Neutronenquelle ab).

Zur Messung wird die Probe unter staubarmen Bedingungen (laminar flow box) in ein zuvor mit Salpetersäure geätztes Kieselglasrohr gelegt und dieses anschließend mit einem Schliffstopfen verschlossen. Zusätzlich wird dieses Gefäß noch in Aluminiumfolie eingeschweißt und dann in dem Hochflußreaktor in Mol /Belgien bis zu 24 Stunden lang mit Neutronen aktiviert. Die Aktivierungszeit hängt von den erwarteten Verunreinigungen sowie davon ab, ob die nur kurzlebigen oder langlebigen Isotope oder beide vermessen werden sollen. Im zweiten Fall sind zwei Analysen mit unterschiedlichen Aktivierungszeiten notwendig.

Zur eigentlichen Messung wird die Probe wieder aus dem (ebenefalls aktivierten) Probengefäß herausgenommen und in ein unbenutztes Gefäß gesteckt. Die γ -Strahlung wird nach verschiedenen Zeiten (bis zu vier Messungen) mit einem Lithiumgedrifteten Germaniumdetektor vermessen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß Überlagerungen zwischen verschiedenen Elementen auftreten können. So wird beispielsweise durch viel Natrium die Nachweisgrenze für Kupfer schlechter.

Vor der Messung (nach der Aktivierung) können Oberflächenkontaminationen der Probe noch abgeätzt werden. Dabei sind Verunreinigungen im Ätzmittel genauso unkritisch wie Spurenelemente in dem Kieselglasrohr, da diese nicht aktiviert und folglich nicht mitgemessen werden. Dies ist neben der umfangreichen Liste von Elementen, die in einer Analyse mit durchweg äußerst geringen Nachweisgrenzen festgestellt werden können, ein wesentlicher Vorteil der Neutronenaktivierungsanalyse.

Die vielen Vorteile werden mit einem recht hohen Preis von etwa 1200 DM/Analyse erkaufte. Hinzu kommt, daß alleine schon für die Messung etwa ein Monat benötigt wird. Durch weitere Wartezeiten mußte mit einer Gesamtdauer von mindestens zwei Monaten für eine vollständige Analyse gerechnet werden. Daher versteht es sich fast von selbst, daß dieses Analysenverfahren nicht für Reihenuntersuchungen, wo es auch auf ein schnelles Ergebnis ankommt, sinnvoll angewendet werden kann,

sondern sich auf einige wichtige Proben beschränken sollte.

7.3.3 OPTISCHE ABSORPTION AN GLÄSERN

Da der Einfluß von Verunreinigungen auf die optischen Eigenschaften der gesinterten Kieselgläser bei der Anwendung in Lichtleitfasern im Vordergrund steht, liegt es nahe, diese Verunreinigungen mit Hilfe ihrer Absorptionsbanden zu identifizieren. Da eine Messung an Lichtleitfasern wegen der zahlreichen, zusätzlichen Prozeßschritte zur Herstellung viel zu aufwendig ist und auch hierbei zusätzliche Kontaminationen eingeschleppt werden können, ist es wünschenswert, diese Messungen schon an der gesinterten Vorform durchzuführen. Da die Absorptionen in dem optischen Übertragungsbereich der Lichtleitfasern auch bei relativ schlechten Fasern viel zu gering sind, um sie bei einer Probenlänge von höchstens einigen Zentimetern zu messen, kann man nicht mehr an dem Ausläufer oder in der Oberschwingung einer Absorptionsbande messen, die bei Lichtleitfasern stören, sondern muß in den spektralen Bereich der Fundamentalschwingung wechseln. Hier ist die Absorption um Größenordnungen höher, so daß auch an kurzen Proben eine Nachweisgrenze deutlich unterhalb von einem ppm erreicht werden kann.

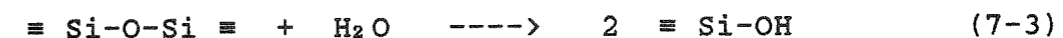
Glücklicherweise weisen die beiden wesentlichen Verunreinigungen, nämlich die OH-Gruppen und Eisen, Absorptionsbanden bei 2,7 µm bzw. 240 nm auf und liegen damit in einem spektralen Bereich, wo reines Kieselglas keine Absorption zeigt. Für die Messungen waren lediglich zwei verschiedene Spektrometer erforderlich. Da sich beide Banden stark unterscheiden, werden die Grundlagen in getrennten Abschnitten abgehandelt. Auf die experimentellen Ergebnisse wird im Abschnitt 7.5 eingegangen.

7.3.3.1 OH-GRUPPEN IM KIESELGLAS

Über die Rolle der OH-Gruppen (manchmal auch vereinfacht als Wasser bezeichnet) in Kieselgläsern liegen sehr umfangreiche Untersuchungen [365],[370]-[425],[442],[445] und Übersichtsartikel [375],[400],[423] vor, da viele Glaseigenschaften wie optische Transmission im nahen infraroten Spektralbereich, Viskosität, Rekristallisation, Dichte und Diffusion von der Konzentration der OH-Gruppen beeinflusst werden. In diesem Abschnitt soll zunächst kurz auf diese Zusammenhänge und auf den analytischen Nachweis der OH-Gruppen eingegangen werden, während die Entfernung dieser für Lichtleitfasern sehr störenden Verunreinigung bei der Beschreibung der Reinigungsverfahren (Kapitel 7.4) abgehandelt wird.

Bei der Herstellung von pyrogener Kieselsäure nach dem Flammhydrolyseverfahren werden zwangsläufig OH-Gruppen in das Kieselglas eingebaut und die Oberflächen sind mit OH-Gruppen abgesättigt. Sie können dort in singulärer und geminaler Anordnung vorliegen [413]. Zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppen an der Teilchenoberfläche muß auf chemische Methoden zurückgegriffen werden, da alle anderen Verfahren präparative Schritte notwendig machen, die die Oberflächen verändern können. Dieser Nachweis ist durch Reaktion mit Lithiumalanat [373], Lithiumphenyl und Thionylchlorid [374], [386] und Karl-Fischer-Reagenz [387] möglich.

Diese Oberflächenbelegung der Kieselglasteilchen mit OH-Gruppen ist für die Verarbeitung wichtig, da sonst keine Dispergierung in Wasser möglich ist. Wird durch eine Temperaturbehandlung bei 800°C der größte Teil der Hydroxylgruppen entfernt, so ist eine einwandfreie Dispergierung erst möglich, wenn sich erneut OH-Gruppen gemäß der Reaktion



gebildet haben.

Wird aus diesem Ausgangsmaterial ein Formkörper gesintert,

verändern die eingeschlossenen OH-Gruppen die Eigenschaften des Kieselglases [375]. Die OH-Gruppen wirken als Mineralisator und fördern somit die Rekristallisation. Ferner sinkt die Viskosität des Kieselglases meßbar, da das Netzwerk gemäß Gl.7-3 aufgebrochen wird. Hierdurch wird auch die Dichte verringert [407] und die Struktur modifiziert [408]. Dabei wirken sich schon weniger als 100 ppm OH aus. Auch machen sich kleine OH-Gradienten, die schon beim Einschmelzen von kristallinem Ausgangsmaterial bedingt durch die höhere OH-Konzentration an der Oberfläche der Sandkörner entstehen können, in einer charakteristischen Granularität bemerkbar. Mit der abnehmenden Dichte ändert sich auch der Brechungsindex des Kieselglases, der durch 10 ppm OH um 10^{-6} verringert wird [391].

Da der chemische Angriff der Gläser über die OH-Gruppen erfolgt, hat der OH-Gehalt somit auch einen Einfluß auf die chemische Beständigkeit von Gläsern. Dies konnte auch in situ mit einem Fourierspektrometer gemessen werden [445]. Neben OH-Gruppen soll aber auch molekulares Wasser im Glas zu finden sein und überwiegt sogar bei Konzentrationen größer als 6% [375]. Die Gl.7-3 gilt somit nicht nur für die Glasoberfläche, sondern auch für das Glasvolumen. In diesem Punkt herrscht aber noch keine völlige Einigkeit unter den Autoren, und es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, dieses Problem ausführlicher zu behandeln.

Die Wasseraufnahme des Glases ist proportional zur Wurzel des Wasserdampfdruckes. In genaueren Untersuchungen zeigte sich ein Einfluß der Wasseraufnahme und der Diffusion von der thermischen Vorgeschichte des Glases (Einfluß von T_g) [403]. Weitere Berechnungen beschäftigen sich mit der Temperaturabhängigkeit der OH-Bindung [405], neuen Strukturvorschlägen [389],[401] und der Diffusionskinetik [381],[411]. Der OH-Diffusionskoeffizient steigt mit wachsender OH-Konzentration [370],[377], wobei der Einfluß bei niedrigen Temperaturen geringer ist. Mechanische Spannungen im Glas [371] erhöhen ebenfalls den Diffusionskoeffizienten. Auch wird die Oxidation von nicht stöchiometrischem Kieselglas durch OH-Gruppen

beschleunigt [426], dagegen die Beweglichkeit von Natriumionen verringert [427],[428]. Abschließend soll noch auf den Zusammenhang zwischen der Bildung von OH-Gruppen und dem Wasserstoffgehalt hingewiesen werden [372],[378],[384],[392],[410],[429].

Es war das Ziel dieser kurzen Literaturübersicht aufzuzeigen, daß OH-Gruppen im Glas fast alle Eigenschaften in schon geringen Konzentrationen beeinflussen können. Da bei den bisherigen Untersuchungen an Kieselglas durchweg mit kommerziell erhältlichen Glasqualitäten mit einem nicht vernachlässigbaren und vor allem kaum beeinflussbaren Anteil an OH-Gruppen Vorlieb genommen werden mußte, ist ein Teil von widersprüchlichen Messungen auf OH-Gruppen zurückzuführen. Hier bietet sich das pulverkeramische Herstellungsverfahren an, reproduzierbar hochreines und wirklich wasserfreies Kieselglas mit relativ geringem Aufwand herzustellen.

Im zweiten Teil dieses Abschnittes soll der Einfluß von OH-Gruppen auf die optische Absorption aufgezeigt werden. Wie schon eingangs erwähnt, kann die OH-Fundamentalschwingung bei $2,7 \mu\text{m}$ gut im Kieselglas spektroskopisch gemessen werden. Da diese Bande wesentlich stärker absorbiert als die bei den Lichtleitfasern störenden Ober- und Kombinationsschwingungen, ist so ein sehr empfindlicher Nachweis für OH-Gruppen im Kieselglas möglich. Dies wird aus den Umrechnungsfaktoren für die Ober- und Kombinationsschwingungen deutlich. In der folgenden Zusammenstellung sind neben den bekannten Werten [9],[417],[430] die Ergebnisse eigener Messungen an gesinterten Proben und kommerziell erhältlichen Kieselgläsern (Heraeus Suprasil 1, Infrasil) aufgeführt:

Wellenzahl	Umrechnungsfaktoren		Mode
	Lit.	eigene Mess.	
3670 cm^{-1} ($2,72 \mu\text{m}$)	1	1	F
4500 cm^{-1} ($2,22 \mu\text{m}$)	44	$51,5 \pm 3,1$	Komb.
7220 cm^{-1} ($1,38 \mu\text{m}$)	160	$165,5 \pm 11,8$	Ober.
8030 cm^{-1} ($1,24 \mu\text{m}$)	2950	3820	Kom.
10600 cm^{-1} ($0,94 \mu\text{m}$)	6290- 6430	5040	Ober.

Die eigenen Messungen basieren auf 15 verschiedenen Proben, die OH-Konzentrationen zwischen 1700 und 2,5 ppm aufwiesen. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Umrechnungsfaktoren wurde in diesem Bereich nicht gefunden. Die Kombinationsschwingung bei 1,24 μm und die dritte Oberschwingung bei 0,94 μm konnte nur noch an der Probe mit dem höchsten Wassergehalt (1700 ppm) gemessen werden.

Neben den oben aufgeführten OH-Schwingungen existieren noch eine Vielzahl weiterer Kombinations- und Oberschwingungen [6],[385], die aber nur bei höheren OH-Konzentrationen zu beobachten sind. Solche Untersuchungen dienen mehr der Erforschung von fundamentalen Problemen als einer Analytik an gesinterten Kieselgläsern und sollen daher an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

In gleicher Weise bieten die Untersuchungen an den langwelligem Rotationsbanden der OH-Gruppen weitere Aufschlußmöglichkeiten [414], die aber in gleicher Weise wie die oben genannten Oberschwingungen eingeordnet werden können.

Die Oberschwingungen werden auch durch die Umgebung der OH-Gruppe beeinflusst, wobei insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle spielen [400]. So ist beispielsweise die relativ scharfe Oberschwingung bei 1,38 μm nur dann gut zu sehen, wenn keine Kopplung über Wasserstoffbrückenbildung auftritt. Andernfalls (z.B. hohen OH-Konzentrationen) wird diese Bande stark verschmiert. Ähnliche Probleme treten bei Mehrkomponentengläsern auf, wo eine Zusatzabsorption entsteht [395]. Daher sind die Toleranzgrenzen für diese Gläser noch geringer, wenn sie für Lichtleitfasern verwendet werden sollen.

Zur quantitativen spektroskopischen Bestimmung des OH-Gehaltes bei einer Welllänge von 2,7 μm ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten α notwendig. Leider gibt es auch hier fast so viele Werte wie Autoren. In der Literatur wird durchweg der molare (dekadische) Absorptionskoeffizient ϵ angegeben. Auf die teilweise widersprüchliche Bezeichnungen wird

in [379] eingegangen. Damit ergibt sich die OH-Konzentration C zu

$$C = A / \epsilon \cdot d \quad (7-4)$$

wobei A die (dekadische) Absorption und d die Probenlänge bezeichnet. Mit dem Umrechnungsfaktor 1 Mol OH/l = 7727 ppm OH ergibt sich die Konzentration $C(\text{OH})$ in ppm, wenn die Probenlänge d in cm eingesetzt wird zu

$$C(\text{OH}) = \frac{7727}{\epsilon(\text{OH})} \cdot \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \quad (7-5)$$

In der Literatur wird nur ein molarer Absorptionskoeffizient für OH von 77,5 l/Mol·cm angegeben [425]. Die anderen Werte beziehen sich auf den molaren Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\text{H}_2\text{O})$ für Wasser und schwanken zwischen 56,0...186 l/Mol·cm [379],[391],[418]-[421],[424],[446]. Zur Umrechnung der Werte für Wasser auf die OH-Konzentrationen ist zu berücksichtigen, daß gemäß der Reaktionsgleichung 7-3 ein Mol H_2O zwei Mol OH ergibt. Mit der Umrechnung 1 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{l} = 8182$ ppm H_2O oder $(34/18) \cdot 8182$ ppm OH = 15 454 ppm OH gilt

$$\epsilon(\text{OH}) = 0,5294 \cdot \epsilon(\text{H}_2\text{O}) \quad (7-6)$$

Mit einem Wert von $\epsilon(\text{OH}) = 77,5$ ergibt sich aus Gl.7-5

$$C(\text{OH}) = 99,7 \cdot (1/d) \cdot \log (I_0/I) \quad (7-7)$$

Nach dieser Gleichung wurden die in dieser Arbeit spektroskopisch gemessenen OH-Banden in Konzentrationen umgerechnet.

Bei Lichtleitfasern wird die optische Transmission als Dämpfung α in dB/km angegeben:

$$\alpha = 10 \cdot (1/L) \cdot \log (I_0/I) \quad (7-8)$$

wobei L die Faserlänge in km bezeichnet. Mit dem Umrechnungsfaktor $d = 10^5 \cdot L$ folgt

$$\alpha = 129,4 \cdot \epsilon \cdot C(\text{OH}) \quad (7-9)$$

Mit dem gleichen Wert für den molaren Absorptionskoeffizienten ϵ und den Umrechnungsfaktoren, die oben benutzt wurden, folgt :

Wellenlänge [μm]	α [dB/km ppm(OH)]
2,70	10 030
2,22	195
1,38	60,6
0,95	2

Auch bei diesen Werten für die Oberschwingungen treten in der Literatur Unterschiede bis zu einem Faktor zwei auf. Letztlich entscheidend ist die gemessene Dämpfung an den Fasern, während die Umrechnungsfaktoren nur dazu dienen, die OH-Messungen an kurzen Glasstücken bei 2,7 μm mit den bei einer Lichtleitfaser zu erwartenden Dämpfungen zu korrelieren. Um eine Zusatzdämpfung von nur 1 dB/km bei 1380 nm zu erhalten, muß somit der OH-Gehalt auf etwa 17 ppb gesenkt werden.

Bei der spektroskopischen Bestimmung sehr kleiner OH-Konzentrationen stellt sich die Frage nach dem Einfluß der Probenoberflächen, die an normaler Luft mit OH-Gruppen belegt sind. Diese freien OH-Gruppen können an einer zusätzlichen Bande bei 3750 cm^{-1} und an der Kombinationsschwingung bei 5300 cm^{-1} identifiziert werden, die an Stelle der Kombinationsschwingung bei 4500 cm^{-1} tritt. Die Beiträge dürften nach den Meßergebnisse bei Probendicken von über 10 mm recht gering sein. Da der molare Absorptionskoeffizient der freien OH-Gruppen nicht bekannt ist, kann der genaue Beitrag der freien OH-Gruppen zur gesamten Absorption im Bereich der Fundamentalabsorption auch schon wegen der Nähe der beiden Banden nur durch Schichtdickenvariation gleichartiger Proben bestimmt werden.

Abschließend sollen noch einige Meßverfahren zur ortsaufgelösten OH-Bestimmung vorgestellt werden. Da die OH-Schwingung auch ramanaktiv ist, besteht die Möglichkeit der ortsaufge-

lösten Messung des Ramaneffektes [404],[409] und die Beobachtung beim Ausheizen von Sol-Gel Proben [415]. Die Nachweisgrenze konnte bis auf 0,3 ppm gesenkt werden [409].

Vergleichbare Werte konnten durch Absorptionsmessungen bei 2,7 μm mit einer fokussierten Strahlungsquelle erreicht werden [406], wozu sich gut ein Farbstofflaser [408] oder eine Lichtführung über eine wasserfreie Lichtleitfaser [404] anbietet.

7.3.3.2 BANDEN AN DER ELEKTRONISCHEN BANDKANTE

Absorptionsbanden in der Nähe der elektronischen Fundamentalabsorption erlauben ähnlich wie die OH-Molekülschwingung bei 2,7 μm eine hohe Nachweisgrenze von Verunreinigungen, deren Absorptionsausläufer im Übertragungsbereich der Lichtleitfasern stören kann. Die Banden im spektralen Bereich zwischen 350 und 200 nm sind typisch für Verunreinigungen, während zwischen 200 und 150 nm Banden von Netzwerkwandlern zu finden sind und noch kurzwelliger als 150 nm die Fundamentalabsorption von dem Si-O-Si Netzwerk einsetzt [431].

In Abb.7-3 sind die molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten von den Elementen der ersten Nebengruppe des Periodischen Systems wiedergegeben (aus [432]). Der Netzwerkwandler Na_2O in diesen Proben hat kaum einen Einfluß, wie der Vergleich mit reinen Kieselgläsern zeigt [13]. Es ist deutlich der Einfluß der Wertigkeitsstufen zu erkennen, die durch die Einschmelzbedingungen (bzw. Temperbedingungen) bestimmt wird. Leider weisen nicht alle Elemente bei den höheren Wertigkeitsstufen die geringere Absorption auf, so daß sich das System nicht durch eine oxidierende Schmelze überlisten läßt. Nicht gezeigt ist TiO_2 , das erst in größeren Mengen unter reduzierenden Bedingungen eine violette Färbung ergibt. Die Absorption durch die Fe^{3+} -Bande bei 230 nm hat einen molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon \approx 3000 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ und war damit zu groß, um sie in dieser Darstellung vollständig darzustellen.

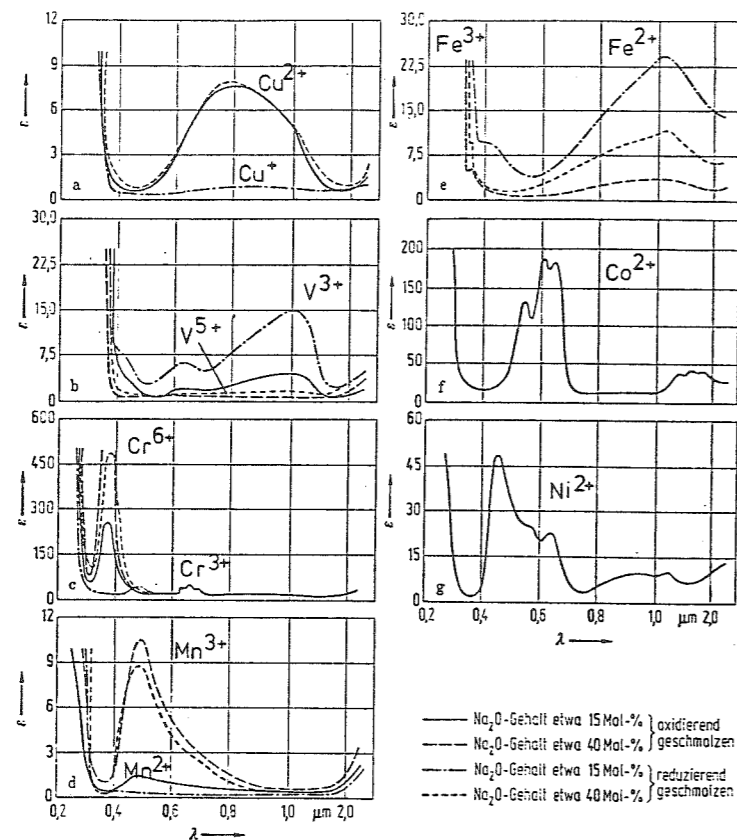


Abb. 7-3
Absorptionsspek-
tren verschiede-
ner Nebengrup-
pen elemente,
aus [432].

len. Daher eignet sich diese Bande besonders gut für den spektroskopischen Nachweis von Verunreinigungen und die Effizienz des Reinigungsprozesses, sofern das Eisen in dieser Wertigkeitsstufe vorliegt. In einem reinen Sodasilikatglas konnte eine Nachweisgrenze von weniger als 1 ppm erreicht werden [433], wobei Alkali-elemente, die die Absorptionskante in den langwelligen Bereich verschieben (Effekt $K > Na > Li$), sich störend auswirken.

Ferner muß berücksichtigt werden, daß die hier betrachteten Festkörperbanden breiter als die OH-Molekülschwingungen sind. Daher sind sie schlechter vom Untergrund zu trennen und es folgt aus dem hohen molaren Absorptionskoeffizienten nicht zwangsläufig auch eine sehr niedrige Nachweisgrenze. Hinzu kommt noch, daß bei 240 nm weitere Banden liegen, z.B. die O_2 -Defektschwingung ($\equiv Si-Si \equiv$) und eine GeO_2 Schwingung.

Das Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} hängt nicht nur von der umgebenden Atmosphäre ab, sondern verschiebt sich mit höheren

Temperaturen zur geringeren Wertigkeitsstufe [434], [435]. Die Nachweisgrenze der spektroskopischen Bestimmung von Verunreinigungen muß daher in einem Vergleich von Proben, die unter den realen Reinigungsbedingungen behandelt wurden, mit einer anderen analytischen Methode (z.B. Neutronenaktivierungsanalyse) bestimmt werden.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß auch eine chemische Entfärbung möglich ist. So sind CuF_2 und FeF_3 farblos.

7.4 REINIGUNGSVERFAHREN

Die Reinigung der Proben wurde in mehreren Schritten durchgeführt und den Verunreinigungen der Proben angepaßt. Zwar sollte es prinzipiell möglich sein, diesen Prozeß auch in einer Apparatur durchzuführen. Solange aber die Formgebungsroute nicht einheitlich ist und beispielweise aus stranggepreßten Proben nicht nur der Binder, sondern auch noch der Abrieb aus dem Knetter und der Strangpresse entfernt werden muß, sind getrennte Apparaturen für aufeinanderfolgende Reinigungsschritte empfehlenswert, um nicht andere Proben zu kontaminieren.

In diesem Kapitel werden zunächst kurz die Reinigungsapparaturen beschrieben. Daran schließt sich eine Beschreibung der verschiedenen Prozessschritte an. Die zum Teil besonders hohen Verunreinigungen machten es notwendig, die aus der Lichtfasertechnik bekannten Reinigungsverfahren in chlorhaltiger Atmosphäre zu modifizieren. Ohne diese entscheidenden Verbesserungen hätten binderhaltige, stranggepreßte Proben nicht den hohen Reinheitsgrad erreicht.

7.4.1 BINDERAUSHEIZEN

Wenn ein Binder verwendet wird, um die Probenfestigkeit bei der Formgebung zu erhöhen, macht dies einen zusätzlichen Prozeßschritt notwendig, da der Binder vor der Reinigung und Sinterung wieder entfernt werden muß. Ebenfalls nachteilig ist, daß eine Bindierzugabe eine zusätzliche Probenkontamination bedeutet, da stets Spuren von nicht flüchtigen Verbindungen im Binder vorhanden sind. Der weitaus größte Teil läßt sich aber bei einem organischen Binder bei höheren Temperaturen verflüchtigen. Da beim Strangpressen und Zentrifugieren fast ausschließlich Polyvinylalkohol (PVA) verwendet wurde, konzentrieren sich die Betrachtungen auf diesen Binder.

PVA besteht aus längeren Kohlenwasserstoffketten, bei denen ein Teil der Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt worden ist. Ein PVA Molekül ist schematisch in Abb.7-4 dargestellt.

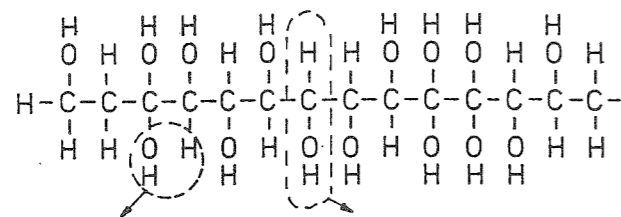


Abb.7-4
Kettenteil eines PVA Moleküls mit Abspaltprodukten Wasser und Formaldehyd.

Bei höheren Temperaturen spalten sich in Inertgasatmosphäre verschiedene Teile ab, die die Zersetzung des Binders einleiten. Aus Abb.7-5 ist zu ersehen, daß zuerst Wasser, dann

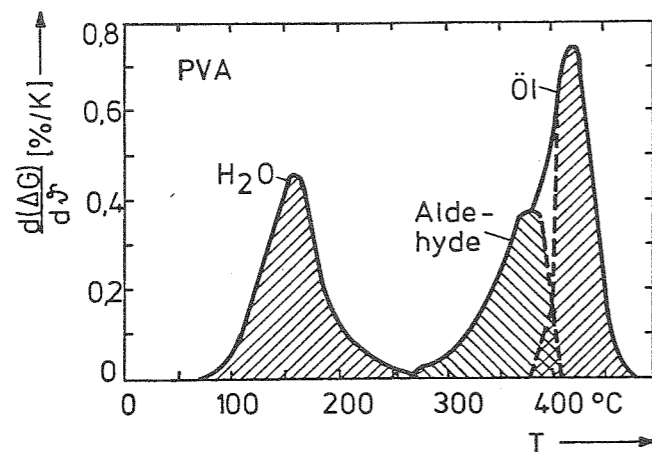


Abb.7-5
Differentialle Zersetzungskurve für PVA, aus [436].
Aufheizrate 1°C/min, schematisch in 3 Abspaltungsreaktionen getrennt.

Aldehyde und zum Schluß Öle (kürzere Kettenteile) die wesentlichen Spaltprodukte sind. Übrig bleibt ein kleiner Rest von stark kohlenstoffhaltigem Teer, der nur noch durch Oxidation entfernt werden kann [436],[437]. Es ist nicht ratsam, das Ausheizen des Binders von Anfang an in Sauerstoff durchzuführen, da dann die Gefahr der Selbstentzündung mit einer lokalen Überhitzung der Proben besteht.

Von U.Gontermann wurde die Massenabnahme von PVA Bindern mit verschiedenem Molekulargewicht (erste Zahl) und Hydrolysegraden (zweite Zahl) mit einer Thermowaage gemessen, siehe Abb.7-6. Die Erhitzung erfolgte in Stickstoff mit einer Aufheizrate von etwa 0,7°C pro Minute. Die Meßkurven verlaufen von oben links nach rechts unten, während die anderen Kurven den Differentialquotienten angeben. Daran ist gut zu erkennen, daß zwischen 250 bis 300°C und zwischen 350 und 400°C (je nach Bindertyp) der größte Massenverlust auftritt.

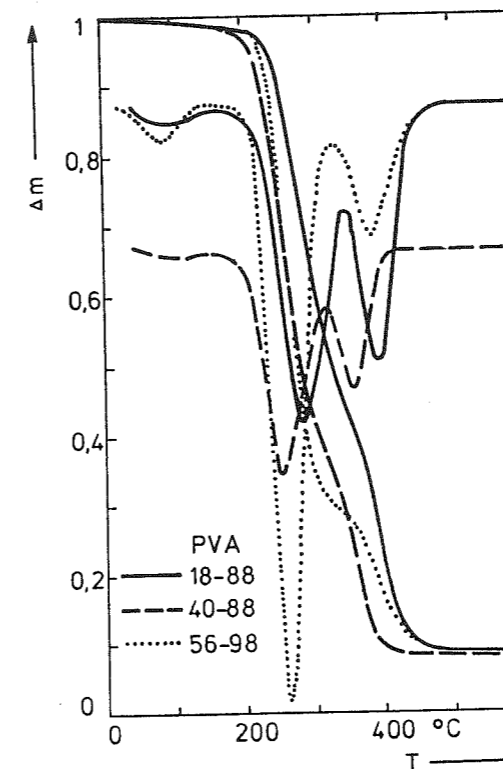


Abb.7-6
Zersetzungskurven für verschiedene PVA Binder.
Aufheizrate 0,69°C/min für PVA 10-88 und 56-98,
0,78°C/min für PVA 40-88
in N₂.

Oberhalb von 450°C verbleiben rund 10 % an nichtflüchtigen Bestandteilen zurück, die bei 550°C in Sauerstoff weggebrannt werden können.

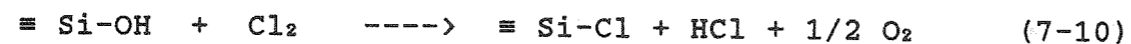
Das Binderausheizen erfolgte in einem elektrisch beheizten Widerstandsofen, der mit einer etwa 10 cm dicken Isolationschicht (keramische Faser) umgeben und außen mit einem wassergekühlten Metallmantel versehen war. Dadurch konnte bei einer Gesamtofenlänge von 1,20 m eine rund 60 cm lange Zone mit gleichmäßiger Temperatur erhalten werden (vgl. Abb.7-9). Die Probe befand sich in einem Probenrohr aus Kieselglas in der Ofenmitte. Die Gassteuerung (Umschalten von N₂ auf O₂ bei 500°C) sowie das langsame, lineare Hochfahren der Temperatur (in 4 bis 10 Stunden auf 550°C, je nach Probendicke) orientierte sich an den obigen Messungen und erfolgte mit einem elektronischen Programmgeber.

Die Aufheizzeiten richteten sich nach der Probendicke und dem Binderanteil. Im Regelfall traten beim Binderausheizen keine Risse auf. Die Proben zeigten keine visuell erkennbaren Binderreste nach dem Ausheizen. Ebenfalls wurde keine Schrumpfung der Proben während dem Binderausheizen beobachtet (Schrumpf < 3·10⁻⁴).

7.4.2 ENTFERNUNG VON OH-GRUPPEN

In diesem Abschnitt soll auf die Entfernung der Silanolgruppen eingegangen werden, deren Konzentration auf mindestens 200 ppb verringert werden muß, um bei Substratrohren für Lichtleitfasern nicht zu stören.

Die OH-Gruppen können zwar durch Erhitzen auf 850°C größtenteils entfernt werden [380], aber dies reicht für die oben genannten Ansprüche nicht aus. Ungleich besser ist eine reaktive Entfernung der Silanolgruppen in chlorhaltiger Atmosphäre [396], wobei folgende Reaktion beobachtet wird



Die Si-Cl Bande ist langwelliger als die Si-O Schwingung und kann daher nicht mehr die optische Transmission beeinträchti-

gen. Wird diese Reaktion knapp unterhalb der Temperatur durchgeführt, bei der die Sinterung einsetzt, werden über die kurzen Diffusionswege in den hochdispersen Teilchen auch die Silanolgruppen im Volumen der Glasteilchen entfernt. Die höchste, zulässige Reinigungstemperatur hängt von der Teilchengröße ab und ist bei Aerosil OX 50 mit rund 1100°C anzusetzen (für 2 bis 4 Stunden).

In gleicher Weise wie Chlor wirkt Thionylchlorid [399]. Die Reaktionsgleichung 7-10 muß leicht modifiziert werden:



Allenfalls durch das entstehende Schwefeldioxid könnte durch die Verringerung der Oberflächenspannung eine Veränderung im Vergleich zum Chlor eintreten. Darüber wird aber in der Literatur nichts berichtet.

Diese Reinigungsverfahren wurden schon sehr früh beim VAD, OVD und Sol-Gel Prozeß erfolgreich eingesetzt [360],[361],[376],[388],[397],[398]. Auf diese Weise konnten Fasern hergestellt werden, an denen praktisch keine Zusatzdämpfung durch Silanolgruppen mehr nachzuweisen war. Auf mögliche Komplikationen durch den Einbau von SiCl-Gruppen in das Kieselglasnetzwerk durch Blasenbildung wird im Kapitel 8.3.6 eingegangen. Die SiCl-Gruppen sind recht gleichmäßig über den Querschnitt einer Vorform verteilt [438].

Auch sehr wirkungsvoll ist die Entfernung der OH-Gruppen durch einen Austausch mit Fluor [393],[412]. Fluor ist jedoch noch schwieriger handzuhaben als Chlor, weshalb selten von Fluorgas, sondern von Fluorverbindungen ausgegangen wird, die mit den Silanolgruppen reagieren und sehr stabile Si-F Bindungen ergeben. Zur Dehydration reichen Spuren von Fluor, in größeren Mengen findet es als Dotierungssubstanz zur Verringerung des Brechungsindex von Kieselglas verwendet, worauf in Kapitel 9 eingegangen wird.

Eine andere Möglichkeit, den störenden Einfluß der OH-Gruppen

auszuschalten, ist der Austausch des Wasserstoffs durch Deuterium [402]. Durch die größere Masse des Deuteriums verschiebt sich die Absorptionsbande der Fundamentalschwingung auf 3,75 μm mit der ersten Oberschwingung bei 1,89 μm , die somit außerhalb der Übertragungsbereiches der Lichtleitfasern liegt. Diese Methode hat sich in der Praxis nicht durchgesetzt, da der Austausch nicht vollstzändig und die Chlorierung einfacher und billiger ist.

Bevor auf den Aufbau einer Apparatur eingegangen werden kann, ist eine Bewertung der Vor- und Nachteile von Chlor bzw. Thionylchlorid notwendig. Vom apparativen Aufbau läßt sich diese Frage leicht auf einen Nenner bringen: Beim Chlor liegen die Probleme vor dem Reaktor bei der Gasversorgung, beim Thionylchlorid liegen sie hinter dem Reaktor auf der Abzugseite. Während die anfangs vorhandenen Probleme mit dem Chlorbetrieb inzwischen weitgehend gelöst werden konnten, bestehen beim Arbeiten mit Thionylchlorid nach wie vor eine Reihen ungelöster Materialprobleme.

Ausschlaggebender ist aber, daß Thionylchlorid eindeutig besser zum Entfernen von Verbindungen mit Nebengruppenelementen geeignet ist. Daher wird im nächsten Abschnitt ausführlicher auf das Arbeiten mit Thionylchlorid eingegangen, während in diesem Abschnitt die Anwendung von Chlor behandelt wird.

Die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Chlor ergaben sich beim Aufbau der Gasversorgung, da besonders feuchtes Chlor sehr aggressiv mit fast allen Metallen (außer Titan und Tantal) reagiert und somit die Gefahr der Probenkontamination besteht. Am meisten Probleme machten anfangs Eisenpartikel, da Chlor aus Stahlflaschen verwendet wurde. Nach Einbau eines Trockenfilters (Fa. Druva, Typ TF 750) direkt nach der Chlorgasflasche verringerten sich die Probleme schlagartig, da das getrocknete Chlor nicht mehr so reaktiv ist. Dennoch gingen die Bestrebungen dahin, soweit wie möglich auf metallische Werkstoffe zu verzichten und Glas zu verwenden. Daher erfolgte die Gasdosierung über eine Glaskapillare. Eine Gas-

flußsteuerung ist über eine Temperierung der Chlorflasche möglich, wodurch der Primärdruck auf der Eingangsseite der Kapillaren eingestellt werden kann, siehe Abb.7-7. Im Regel

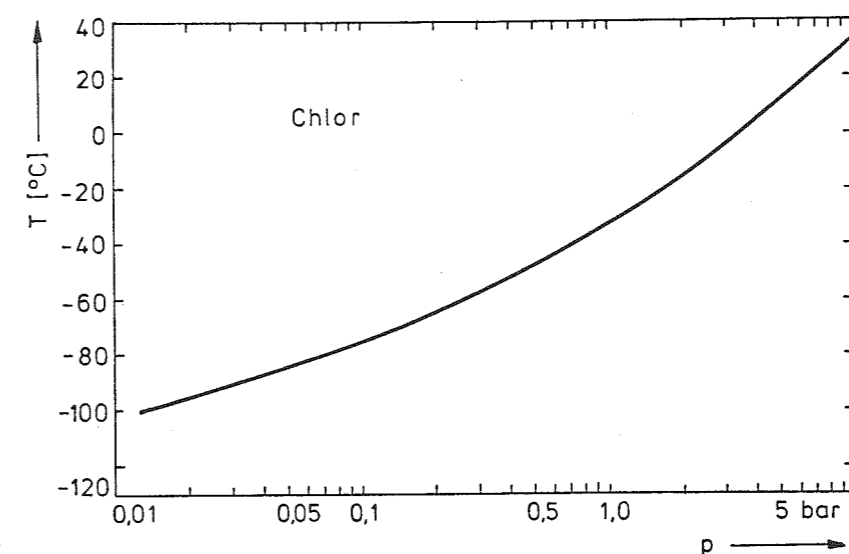


Abb.7-7
Dampfdruck von
Chlorgas.

fall befand sich die Chlorgasflasche auf Raumtemperatur. Dadurch mußte das schaltbare Ventil nach der Kapillaren für einen Druck von mindestens 7 bar ausgelegt werden. Nach langem Suchen wurde ein metallfreies, mit Preßluft gesteuertes Membranventil aus Teflon PFA gefunden (Galtek Corp., USA, Typ 202-22, Sonderserie), das die Spezifikationen letztlich erfüllte. So bestand auch keine Korrosionsgefahr, wenn durch ein Belüften des Reaktors Feuchtigkeit in Richtung Gasversorgung vordrang.

Da die Entfernung der Silanolgruppen relativ schnell geht und die Proben nach der Reinigung auf dem Weg zum Sinterofen mit normaler Luft in Berührung kommen, wurde der Schwerpunkt der Entwässerung auf den Sinterofen gelegt, wo das soeben beschriebene Gasversorgungsgerät zusammen mit einer Heliumversorgung zum Einsatz kam.

7.4.3 ENTFERNUNG DER NEBENGRUPPENELEMENTE

Wegen der störenden Absorptionen der Nebengruppenelemente im sichtbaren Bereich, die ihre Auswirkungen bis in den Über-

tragungsbereich der Lichtleitfasern haben, müssen diese Verunreinigungen bis auf Spuren von ppb beseitigt werden. Dabei sind die Anforderungen an das lichtleitende Kernmaterial deutlich höher als an das äußere Mantelmaterial. Diese Reinigung von Nebengruppenelementen stand bei der Herstellung von Lichtleitfasern bisher im Hintergrund, da als Ausgangsmaterial nur SiCl_4 höchster Reinheit eingesetzt wurde und bei der Herstellung lediglich der Einbau von Wasser nicht zu verhindern war. Erst durch die Pulver- und Sol-Gel-Prozesse ist dieses Problem untersucht worden [416], [439].

Bei der Reinigung einer Probe kann bei Verunreinigungen, die auf der Probenoberfläche sitzen, auch wegen der hohen Temperaturen ein Teil in das Glasteilchen eindiffundieren, wenn die Reaktion mit Chlor nicht schnell genug abläuft. Dies würde die Reinigung der Probe erheblich verzögern. Überraschend wurde gefunden, daß sich in Thionylchlorid zwischen 300 und 400°C flüchtige Komplexe bilden, die von den thermodynamischen Berechnungen am Anfang dieses Kapitels nicht vorausgesagt werden. Der Transport von Eisenoxidpulver in einem SOCl_2 Gasstrom ist in Abb.7-8 dargestellt. Da bei 400°C

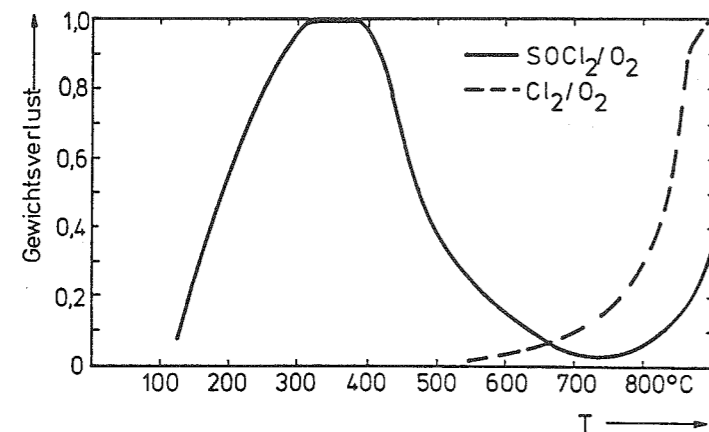


Abb.7-8
Transportmessung von Fe_2O_3 Pulvern (2 h, 0,5l/min) in verschiedenen, chlorhaltigen Atmosphären.

die Diffusion in ein Glasteilchen vernachlässigbar klein ist, weist die Thionylchloridreinigung deutliche Vorteile auf und wurde als Standardreinigungsprozeß eingeführt.

Die zur Reinigung aufgebaute Apparatur war bis auf die abgeänderte Gasversorgung baugleich mit dem Binderausheizofen. Ein typisches Temperaturprofil, mit einem Thermoelement in

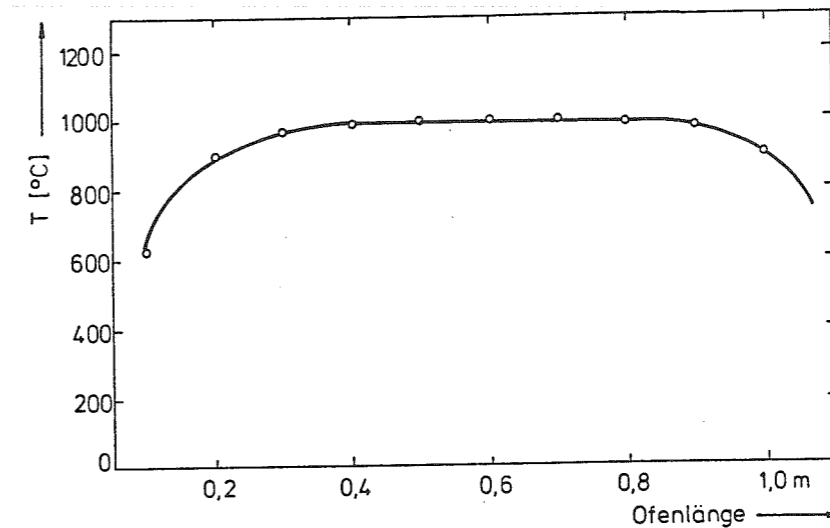


Abb.7-9
Temperaturverlauf im Reinigungsöfen (Ofenmitte).

der Mitte des Arbeitsrohres gemessen, ist in Abb.7-9 wiedergegeben. Da Thionylchlorid eine Flüssigkeit ist (siehe Dampfdruckkurve in Abb.7-10), war die Handhabung einfach. Es wurde

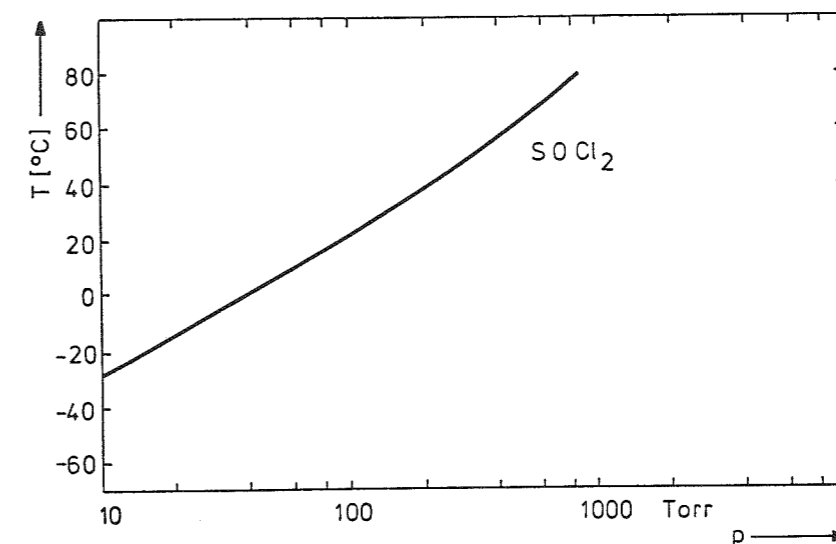


Abb.7-10
Dampfdruckkurve von Thionylchlorid.

mit Sauerstoff als Trägergas in das Arbeitsrohr transportiert. Um den Gasaustausch in der Probe zu beschleunigen, wurde periodisch das Arbeitsrohr mit einer mit Teflon beschichteten Membranpumpe auf einen Druck von 20 - 100 mbar evakuiert. Nach der Pumpzeit von 1 Minute war die Abgasleitung so lange abgesperrt, bis der Innendruck durch das nachströmende SOCl_2/O_2 Gas den Außendruck erreicht hatte. Die Taktzeit war beim Standardverfahren 1:10.

Leider ist die Verwendung von Thionylchlorid nicht vollkommen unproblematisch. Auf der Abzugseite bilden sich aus Feuchtigkeit, Schwefeldioxid und Sauerstoff Kondensate, die u.a. Schwefelsäure enthalten und sich nicht verflüchtigen. Diese Kondensate sind chemisch äußerst aggressiv und greifen selbst Viton an. Durch Teflon (Wandstärke 1 mm) diffundieren sie in recht kurzer Zeit und greifen so die dahinter liegenden Materialien bei Dichtungsringen und der Membranpumpe an. Da Glas nicht angegriffen wird, wurde versucht, die Anlage so weit wie möglich daraus zu bauen. Für die nicht durch Glas ersetzbaren Teile bleibt zur Zeit nicht anderes als regelmäßiges Spülen und letztlich ein Austausch der zerstörten Teile übrig.

7.5 ERGEBNISSE

Am Ende dieses Kapitels werden die Analysenergebnisse von Ausgangsmaterialien und Formkörpern vor und nach der Reinigung und Sinterung zusammengetragen. Für Vergleichszwecke wurden auch einige Ergebnisse von kommerziell erhältlichen Kieselgläsern aufgeführt. Fast alle quantitativen Analysen wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsmethode durchgeführt und freundlicher Weise von Herrn Jaspers (Nat.Lab. Eindhoven) gemessen. Zu Beginn der Arbeit wurden von Herrn Graffenberger einige AAS-Messungen gemacht.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden in dem Bereich von 190 bis 900 nm mit dem Zweistrahl-spektralphotometer PU 8800 (Fa. Philips) durchgeführt, das mit einer Datenstation ausgerüstet ist. Für den angrenzenden, infraroten Bereich standen zwei Fouriertransformationsspektrometer FTS 40 der Fa. Digilab zur Verfügung, die von einer gemeinsamen Datenstation gesteuert werden konnten. Das Gerät für den NIR Bereich von 11000 bis 2700 cm^{-1} war mit einer Halogenlampe, einem Strahlteiler aus Kieselglas und einem PbSe Detektor ausgerüstet. Der Fokusbereich am Probenort betrug etwa 7 mm.

Das andere Gerät für den Bereich von 4400 bis 450 cm^{-1} hatte eine Keramikstrahlungsquelle aus SiC, einen KBr/Ge Strahlteiler und einen DTGS (deuteriertes Triglyzinsulfat) Detektor. Der Fokusbereich am Probenort betrug bei diesem Gerät 12 mm, da die Strahlquelle einen größeren Durchmesser als die Halogenlampe hat. Zusätzlich konnte der Strahlengang über einen Spiegel zu einem Mikroskop umgelenkt werden, das 32-fach vergrößerte und für Untersuchungen an Objekten mit einem Durchmesser $<100 \mu\text{m}$ (mit Abblendung noch kleiner) konzipiert ist. Das Mikroskop hatte einen getrennten, auf 77 K gekühlten MCT (Hg-Cd-Te) Detektor. Neben der Transmission konnte auch in Reflexion gemessen werden. Reflexionsspektren konnten mit Hilfe eines Kramers-Kronig Programmes in Absorptionsspektren umgerechnet werden.

7.5.1 REINHEIT AUSGANGSMATERIAL

Die pyrogenen Kieselsäuren sind erstaunlich rein, wenn man bedenkt, daß das Ausgangsmaterial SiCl_4 nicht besonders gereinigt wird und das fertige Pulver nur etwa 10 DM/kg kostet.

Die Spezifikationen der Verunreinigungen sind in Tabelle 7-2 wiedergegeben, die aber in allen untersuchten Chargen deutlich unterschritten wurden. Dies kann man aus den Ergebnissen der Aktivierungsanalyse erkennen, die für verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen in der Tabelle 7-3 zusammengefaßt sind (der größte Teil dieser Pulveranalysen wurden von H.Scholz in Auftrag gegeben). Dabei wurde jeweils eine Messung an einem unbehandelten Pulver und einem nach der Aktivierung geätzten Pulver durchgeführt. Bei der Ätzung werden oberflächliche Verunreinigungen beseitigt. Auf diese Weise kann zwischen der Oberflächen- und Volumenverunreinigung der Glasteilchen unterschieden werden. Von den Nebengruppenelementen befinden sich durchschnittlich etwa 2/3 der Gesamtverunreinigung des Aerosils auf der Teilchenoberfläche.

Daher ist die Thionylchloridreinigung auch für Proben inter-

essant, die nicht durch einen Knet- und Extrusionsprozeß stark mit Eisenabrieb kontaminiert worden sind.

Tabelle 7-2

Verunreinigungen von Aerosil A200 nach Degussa [%]

SiO ₂	> 99,8	
Trocknungsverlust	< 1,5	nach DIN 55 921
Glühverlust	< 1	"
Siebrückstand	< 0,05	nach DIN 53 580
HCl	< 0,025	
Al ₂ O ₃	< 0,05	nach Glühen
TiO ₂	< 0,03	"
Fe ₂ O ₃	< 0,003	"
Na ₂ O	< 0,000 9	
P	< 0,000 2	
Ni	< 0,000 05	
Cr	< 0,000 01	
Cu	< 0,000 01	
Pb	< 0,000 05	
S	< 0,000 3	
B	< 0,000 1	
Sb	< 0,000 01	
Cd	< 0,000 04	
Sn	< 0,000 06	
Hg	< 0,000 1	
Zn	< 0,000 02	
Mo	< 0,000 02	
V	< 0,000 01	
Ba	< 0,000 01	
K	< 0,000 2	
Na	< 0,000 3	
Ca	< 0,000 3	
As	< 0,000 02	

Es ist nicht möglich, alle Verunreinigungen im Einzelnen zu diskutieren. Stellvertretend wird hier die Eisenkonzentration betrachtet. Der durchschnittliche Wert liegt bei etwa 500 ppb mit einem Ausreißer beim zehnfachen Wert. Die ist deutlich niedriger als die Spezifikation von 30 ppm. Ansonsten gibt es keine besonders herausragenden Verunreinigungen. Selbst der problematische Zirkongehalt von 20 bis 40 ppb hält sich noch in Grenzen, wenn man bedenkt, daß die Verbrennungsluft bei der Herstellung des Aerosils über die Flammhydrolyse nicht besonders gründlich gefiltert wird und Zirkondioxidstaub überall anzutreffen ist.

Tabelle 7-3

Verunreinigungen in verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen [ppb]

Element	1-15115-2B		1201113-B		1-13026-1B	
	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt
Na	38		78		360	
K	84		540		65	
Rb	< 0,5		0,26	< 1,5	< 0,2	< 0,3
Cs	< 0,03	< 0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Ca	<7 000	<9 000	400		<20000	<2 000
Sr	< 30	< 10	< 60	< 6	< 30	< 6
Ba	< 6	< 16	10	< 5	< 3	< 3
Sc	0,006	0,005	0,04	0,028	0,007	0,002
Y	<1 000	<7 000	<2 000	<5 000	<3 000	<5 000
Ti	<4 000	<40000	10 000		<3 000	<3 000
Cr	340	99	210	100	120	100
Fe	500	160	490	150	390	170
Co	0,39	0,12	0,52	0,14	0,45	0,12
Ni	120	57	120	30	60	22
Cu	< 30		3,5		7,2	
Zn	13	3,3	36	4,3	17	4,7
Zr	22	13	17	17	26	23
Mo	17		6,9		14	< 30
Ag	0,14	< 0,15	3,2	0,25	0,56	0,14
Cd	< 2	< 60	0,47	< 150	1,3	< 40
Hf	0,02	0,02	0,013	< 0,02	0,016	0,007
Ta	0,032	0,04	0,007	< 0,015	0,064	0,090
W	0,36		0,48		2,5	
La	0,39		0,60		0,10	
Ce	1,9	2,0	3,9	3,4	3,3	1,6
Pr	< 1		< 0,4		< 1	
Nd	4,6	< 3	< 6	< 6	< 7	< 0,7
Ga	< 1		0,17		1,6	
In	< 4	< 1,5	< 9	< 1,5	< 1,5	< 0,7
Ge	< 150		67		350	
Sn	< 8	< 6	< 4	< 8	< 10	< 3
As	0,21		0,27		0,44	
Sb	0,25	0,12	0,59	0,23	1,0	0,18
Se	< 0,3	< 0,15	0,18	< 0,2	0,29	0,25
Te	3,2	< 0,8	1,3	< 7	< 3	< 3
Au	0,11		0,008		0,34	0,021
Hg	0,21	< 0,05	23	19	0,20	0,05
Tl	< 300	< 700	<6 000	<1 500	< 200	< 200
Br	19		10		2,6	
J	< 800	<2 000	< 400	<4 000	< 300	< 500

Tabelle 7-3 (Fortsetzung)

Verunreinigungen in verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen [ppb]

Element	120 5022-B		120 8044-3B		120 9044-3B	
	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt
Na	370		210		120	
K	1 100		820		700	
Rb	2,1	1,7	0,75	< 3	0,43	< 0,8
Cs	0,13	0,095	0,066	< 0,03	0,0331	0,019
Ca	3 500		900		<3 500	
Sr	< 150	< 40	< 150	< 20	< 20	< 3
Ba	3,8	< 30	33	< 40	5,0	< 40
Sc	0,14	0,10	0,075	0,05	0,023	0,018
Y	<1 500	<5 000	<3 000	<8 000	<1 500	<4 000
Ti	<4 000		4 500		2 000	
Cr	140	110	57	35	17	14
Fe	1 400	570	1 400	530	430	180
Co	1,8	0,65	1,4	0,33	0,31	0,081
Ni	200	84	80	< 10	31	11
Cu	24		57		3,0	
Zn	120	24	110	18	16	4,6
Zr	24	26	28	36	20	21
Mo	17		8,5		3,9	
Ag	0,61	0,24	0,85	< 0,07	0,54	< 0,07
Cd	3,3	< 150	4,0	< 150	0,70	< 70
Hf	0,18	0,22	0,093	0,078	0,025	0,022
Ta	0,024	0,030	0,020	< 0,02	0,010	0,008
W	3,1		0,64		0,29	
La	0,64		0,59		0,65	
Ce	< 4	2,2	2,8	2,0	4,1	2,7
Pr	< 1,5		< 1		< 0,5	
Nd	< 0,6	< 7	0,82	< 9	< 4	< 4
Ga	< 0,5		0,64		0,79	
In	< 20	< 4	< 30	< 3	< 10	< 1,5
Ge	<1 500		120		180	
Sn	5,5	< 8	< 7	< 9	2,4	< 4
As	1,2		1,1		0,52	
Sb	1,8	0,93	1,7	0,73	0,95	0,50
Se	0,24	0,12	0,20	< 0,3	0,13	0,15
Te	1,4	< 7	1,9	< 8	1,4	< 4
Au	0,053		0,014		0,012	
Hg	24	22	20	17	23	24
Tl	<2 000	<1 500	<2 000	<2 000	<4 000	< 900
Br	50		20		11	
J	<1 000	<4 000	< 500	<5 000	< 500	<3 000

Tabelle 7-3 (Fortsetzung)

Verunreinigungen in verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen [ppb]

Element	120 5022-B		120 8044-3B		120 9044-3B	
	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt	unbehandelt	geätzt
Na	370		210		120	
K	1 100		820		700	
Rb	2,1	1,7	0,75	< 3	0,43	< 0,8
Cs	0,13	0,095	0,066	< 0,03	0,0331	0,019
Ca	3 500		900		<3 500	
Sr	< 150	< 40	< 150	< 20	< 20	< 3
Ba	3,8	< 30	33	< 40	5,0	< 40
Sc	0,14	0,10	0,075	0,05	0,023	0,018
Y	<1 500	<5 000	<3 000	<8 000	<1 500	<4 000
Ti	<4 000		4 500		2 000	
Cr	140	110	57	35	17	14
Fe	1 400	570	1 400	530	430	180
Co	1,8	0,65	1,4	0,33	0,31	0,081
Ni	200	84	80	< 10	31	11
Cu	24		57		3,0	
Zn	120	24	110	18	16	4,6
Zr	24	26	28	36	20	21
Mo	17		8,5		3,9	
Ag	0,61	0,24	0,85	< 0,07	0,54	< 0,07
Cd	3,3	< 150	4,0	< 150	0,70	< 70
Hf	0,18	0,22	0,093	0,078	0,025	0,022
Ta	0,024	0,030	0,020	< 0,02	0,010	0,008
W	3,1		0,64		0,29	
La	0,64		0,59		0,65	
Ce	< 4	2,2	2,8	2,0	4,1	2,7
Pr	< 1,5		< 1		< 0,5	
Nd	< 0,6	< 7	0,82	< 9	< 4	< 4
Ga	< 0,5		0,64		0,79	
In	< 20	< 4	< 30	< 3	< 10	< 1,5
Ge	<1 500		120		180	
Sn	5,5	< 8	< 7	< 9	2,4	< 4
As	1,2		1,1		0,52	
Sb	1,8	0,93	1,7	0,73	0,95	0,50
Se	0,24	0,12	0,20	< 0,3	0,13	0,15
Te	1,4	< 7	1,9	< 8	1,4	< 4
Au	0,053		0,014		0,012	
Hg	24	22	20	17	23	24
Tl	<2 000	<1 500	<2 000	<2 000	<4 000	< 900
Br	50		20		11	
J	<1 000	<4 000	< 500	<5 000	< 500	<3 000

Tabelle 7-3 (Fortsetzung)

Verunreinigungen in verschiedenen Aerosil OX 50 Chargen [ppb]

Element	121 2845-3B unbehandelt	geätzt
Na	400	
K	730	
Rb	1,3	< 3
Cs	0,074	0,064
Ca	<10000	
Sr	< 200	< 300
Ba	190	150
Sc	0,18	0,17
Y	<2 000	<7 000
Ti	5 500	
Cr	200	210
Fe	4 900	2 400
Co	3,9	1,7
Ni	400	150
Cu	56	
Zn	600	280
Zr	23	40
Mo	11	
Ag	0,40	< 0,3
Cd	21	< 150
Hf	0,070	0,75
Ta	0,042	0,046
W	1,3	
La	0,96	
Ce	5,5	5,9
Pr	< 1	
Nd	< 7	< 15
Ga	30	
In	< 30	< 15
Ge	< 600	
Sn	< 60	< 15
As	1,0	
Sb	1,1	0,94
Se	0,18	< 0,3
Te	0,75	< 1,5
Au	0,011	
Hg	15	18
Tl	<7 000	<4 000
Br	5,8	
J	< 600	<8 000

Neben diesem Aerosil, das von Degussa in Rheinfelden im großtechnischen Maßstab mit größenordnungsmäßig 10 kg/min pro Brenner produziert wird, werden im Labormaßstab unter staubfreien Bedingungen hochreine pyrogene Kieselsäuren hergestellt. Als Ausgangsmaterial wird statt des SiCl_4 in technischer Qualität ebenfalls hochreines SiCl_4 (ähnlich der Lichtleitfaserherstellung) verwendet. Neben einem feinstteiligen Pulver mit einer Oberfläche von 300 m^2/g , was SEL für ihr Pulververfahren einsetzt (siehe Kapitel 4.1.1), wurde ein Pulver mit ähnlicher Teilchenverteilung wie beim Aerosil OX 50 hergestellt. Die Analysenwerte des Pulvers waren bei einigen Elementen unerwartet hoch, siehe Tabelle 7-4 und 7-5.

Auch Wiederholungsmessungen zeigten keine größere Streuung, so daß ein Fehler bei der Neutronenaktivierungsanalyse auszuschliessen ist. Da die AAS-Analysen von Degussa Werte für Eisen von kleiner 8 ppb und für Zirkon kleiner 20 ppb ergaben und auch von SEL ähnliche Werte genannt werden, kann diese Diskrepanz nur auf eine zufällige Kontamination der Meßprobe zurückzuführen sein. Diese Meßprobe wurde originalverpackt zur NAA-Analyse nach Eindhoven geschickt. Diese Interpretation wird durch die Analysenwerte der Formkörper, die aus diesem hochreinen Material gefertigt wurden und die deutlich geringere Verunreinigungen als Proben aus dem Standardmaterial aufwiesen, gestützt.

Es stellt sich natürlich die Frage, ob der große Aufwand zur Herstellung dieses hochreinen Materials gerechtfertigt ist oder ob es auch möglich ist, ein weniger reines Ausgangsmaterial zu verwenden und den Formkörper anschließend gründlicher zu reinigen. Auf dieses Problem wird im nächsten Abschnitt bei der Diskussion der Reinigungsergebnisse von Formkörpern eingegangen und es wird versucht, eine Antwort zu finden. Dabei muß der Preis dieses hochreinen Pulvers mit berücksichtigt werden, der bei den bisher gelieferten kostenlosen Mustern noch keine Rolle spielte. Erste Abschätzungen von Degussa haben ergeben, daß der Preis dieses Pulvers unter den gegenwärtigen, hochreinen Arbeitsbedingungen bei etwa 600 DM/kg bei einer Fertigungskapazität von 20 t/Jahr liegen dürfte.

Tabelle 7-4

Verunreinigungen in verschiedenen, hochreinen Aerosilpulvern
(Labormaterial) [ppb]

Element	48	52	45	300 m ² /g
Na	1 200	1 200	830	970
K	520	480	300	260
Rb	0,83	< 0,6	0,27	< 1
Cs	0,034	< 0,03	< 0,3	< 0,05
Ca	< 10 ⁵	< 3·10 ⁴	2 800	< 1,5·10 ⁵
Sr	< 300	< 400	< 80	< 30
Ba	26	< 5	6,0	< 30
Sc	0,25	0,31	0,058	0,34
Y	< 8 000	< 7 000	< 4 000	< 15000
Ti	< 3 000	< 3 000	< 2 000	< 7 000
Cr	44	35	19	27
Mn				
Fe	3 300	3600	680	6 000
Co	2,2	2,5	0,66	3,6
Ni	30	28	10	34
Cu	99	140	< 40	280
Zn	360	440	90	360
Zr	160	110	70	270
Mo	26	18	11	35
Ag	0,63	< 0,3	0,65	< 0,4
Cd	< 15	< 15	< 1,5	< 40
Hf	1,2	1,3	0,26	1,6
Ta	0,034	0,040	0,011	0,042
W	37	2,6	2,0	2,0
La	1,3	1,5	1,3	2,6
Ce	6,3	5,5	3,7	10
Pr	< 5	< 5	< 3	< 9
Nd	< 3	< 3	1,9	5,5
Ga	130	130	24	170
In	< 20	< 15	< 7	< 50
Ge	< 600	< 500	< 500	3 200
Sn	20	< 10	< 15	30
As	2,1	2,2	34	2,2
Sb	1,9	1,4	0,91	2,2
Se	< 0,15	< 0,2	< 0,15	< 0,9
Te	13	9,0	7,0	25
Au	0,65	0,82	0,053	0,18
Hg	2,8	3,2	1,1	11
Tl	< 6 000	< 8000	< 15000	< 80000
Pb	< 2·10 ⁶	< 2·10 ⁶	< 8·10 ⁵	< 7·10 ⁶
Cl				
Br	9,1	9,7	17	130
J	< 1 500	< 800	< 1 500	< 2 000

Tabelle 7-5

Verunreinigungen in hochreinem Aerosil OX 50R (Charge 4CU15077), verschiedene
Messungen [ppb]

Element	(1)	(2)	(3)
Na	950	1 200	990
K	180	300	240
Rb	< 0,4	< 0,8	< 0,6
Cs	< 0,015	< 0,04	< 0,03
Ca	< 30000	< 3 000	< 4 000
Sr	< 40	< 30	< 9
Ba	< 30	< 6	< 7
Sc	0,034	0,0065	0,0093
Y	< 4 000	< 20000	< 15000
Ti	< 3 000	< 600	< 700
Cr	3,4	8,3	9,0
Mn		< 30	< 40
Fe	420	290	150
Co	0,28	0,64	0,15
Ni	6,7	< 6	8,3
Cu	< 200	< 15	< 15
Zn	51	28	27
Zr	40	23	33
Mo	6,0	2,2	3,2
Ag	0,14	< 0,15	0,40
Cd	< 6	< 0,7	< 1,5
Hf	0,21	0,21	0,18
Ta	0,018	< 0,03	< 0,02
W	0,26	1,3	0,67
La	2,3	0,5	0,24
Ce	12	2,6	2,7
Pr	< 4	< 4	< 3
Nd	2,1	< 1,5	< 7
Ga	11	< 0,5	< 0,3
In	< 3	< 2	< 0,9
Ge	2 400	3 000	3 000
Sn	< 7	< 50	< 9
As	0,10	< 0,9	< 0,9
Sb	0,64	0,40	0,45
Se	< 0,4	< 0,5	< 0,6
Te	4,5	2,6	3,1
Au	0,27	0,024	0,026
Hg	8,0	< 0,3	< 0,2
Tl	< 500	< 20000	< 8 000
Pb	< 1,5·10 ⁶	< 1·10 ⁵	< 1·10 ⁵
Cl			
Br	11	7,2	6,3
J	< 700	< 1 500	< 800

Dieser Preis erscheint sehr hoch. Wenn diese große Menge von 20 t nur für die Herstellung von Lichtleitfasern verwendet werden soll, bedeutet dies eine Fertigung von knapp 10^6 Faserkilometer pro Jahr. Dabei wurde noch nicht berücksichtigt, daß bei einer Monomodelichtleitfaser nur 8 % des Gesamtvolumens aus hochreinem Material bestehen muß (lichtleitenden Mantelanteil mitberücksichtigt). Somit erscheint diese Produktionsmenge zur Zeit nicht realistisch. Da die Abschätzungen für den Preis von sehr aufwendigen Apparaturen ausgehen, aber im Grunde nur die Verunreinigungen in dem Ausgangsmaterial stören, die bei der ohnehin notwendigen Reinigung der Formkörper nicht beseitigt werden können, erscheint noch ein großes Einsparungspotential vorhanden zu sein. Dies sollte unbedingt mit dem Hersteller besprochen werden.

7.5.2 REINHEIT FORMKÖRPER

Bei der Diskussion der Reinigungsergebnisse an strangepreßten Proben, die eine deutlich höhere Verunreinigungskonzentration als die nach den anderen Formgebungsverfahren hergestellten Proben aufwiesen, werden die anfänglich erreichten Werte übergangen, da die Prozeßführung noch sehr schlecht war. Die Kontrolle durch Messungen des Eisengehaltes mit Hilfe von AAS-Analysen ergaben wegen ungünstiger Arbeitsbedingungen nur eine schlechte Nachweisgrenze von einigen ppm Eisen. Es zeigte sich, daß durch das Kneten größenordnungsmäßig 50 ppm Eisen eingetragen wurden. Der Eisenabrieb stieg erwartungsgemäß mit längeren Knetzeiten und bei Mischungen mit einem höherem Feststoffanteil (Viskosität größer). Auch konnten weitere Kontaminationen mit Eisen beim Strangpressen nachgewiesen werden.

Derartig hohe Eisenkonzentrationen konnten mit einer Chlorreinigung bei 800 bis 1000°C nicht sicher entfernt werden. Häufig war bei strangepreßten Proben noch eine geringfügige Grünfärbung nach der Sinterung zu erkennen. Erst nach Einführung der SOCl_2 Reinigung konnten keinerlei visuell erkenn-

bare Verfärbungen mehr beobachtet werden. Die größere Effizienz der SOCl_2 Reinigung ist aus den Analysedaten in Tabelle 7-6 abzulesen. So sind die Werte für Eisen um einen Faktor 4 geringer als bei der direkten Cl_2 Reinigung. Beim Sintern tritt eine weitere Eisenverringerung auf. Dies erklärt die beobachteten Eisenoxidablagerungen an den kälteren Stellen der Arbeitsrohres im Sinterofen.

Während alle Nebengruppenelemente bei der Reinigung signifikant abnehmen, bleibt die Zr-Konzentration (vom ersten Wert abgesehen) als einziges Element nahezu unverändert. Dies macht die Problematik mit den Zirkonoxidpartikeln deutlich, die die Faserfestigkeit negativ beeinflussen können.

Die hohen Verunreinigungen der strangepreßten Formkörper mit Eisen, Chrom und Nickel ist auf den Abrieb in dem Knetter und der Strangpresse zurückzuführen. Darüber hinaus sind auch sehr hohe Natrium- und Kaliumwerte zu verzeichnen. Diese sind auf Verunreinigungen im Binder (Aschegehalt) zurückzuführen, wie die Binderanalyse in Tabelle 7-7 zeigt. Überraschend verringert sich auch diese Kontamination bei der Reinigung, was auf Verdampfungsprozesse zurückzuführen sein dürfte.

Die Kontamination in den durch Vernetzung hergestellten Formkörpern ist deutlich geringer. Die in Tabelle 7-8 aufgeführten Werte stimmen bis auf Natrium und Kalium recht gut mit der Pulveranalyse in Tabelle 7-3 überein. Der Anstieg des Alkaligehaltes ist auf eine Dispergierung in Glasbechern aus Laborglas (Schott Duran) zurückzuführen, die erst zu einem späteren Zeitpunkt gegen Kieselglasgefäße ausgetauscht wurden. Weitere signifikante Kontaminationen des Ausgangsmaterials durch die Formgebung durch Vernetzung sind nicht zu erkennen.

Auch bei den vernetzten Proben zeigt sich der gleiche Unterschied zwischen der Cl_2 und der SOCl_2 Reinigung. Bemerkenswert ist noch die auffällig geringere Zirkonkonzentration, obwohl beide Proben aus der gleichen Aerosilcharge stammen und im Binder keine hohen Zr-Konzentrationen gemessen wurden.

Tabelle 7-6

Reinigung einer stranggepreßten Probe (S 314, Charge 1-15115-2B) nach verschiedenen Stufen [ppb]

Element	Binder ausgeheizt	SOCl ₂ /O ₂ 400°C, 4h	SOCl ₂ /O ₂ +1000°C, 4h	Cl ₂ /O ₂ , nur 800°C, 2h	gesintert (Cl ₂ -Rein.)
Na	20 000	6 700	55	40	750
K	4 300	<10000	26	41	650
Rb	< 6	< 0,15	< 0,2	< 0,2	0,41
Cs	< 0,3	0,015	< 0,008	0,012	< 0,015
Ca	<6 000	<2 000	<3 000	<1 500	<1 500
Sr	< 700	< 800	< 5	< 4	< 60
Ba	< 40	9,5	12	< 10	1,9
Sc	< 700	0,08	0,11	0,10	0,10
Y		<1 500	<1 500	<1 500	<1 500
Ti	<5 000		<3 000	<1 000	<4 000
Cr	12 000	93	2,9	41	9,3
Fe	54 000	890	42	220	130
Co	19	3,6	0,039	0,026	0,26
Ni	1 500	6 700 ?	4,1	< 3	35
Cu	< 300	180	1,1	< 10	< 60
Zn	200	2,8	1,4	1,2	36
Zr	410	150	180	160	160
Mo	1 700	17	1,4	3,5	1,5
Ag	3,6	0,5	0,08	< 0,03	2,4
Cd	< 9	< 3	< 1,5	< 1,5	3,3
Hf	9,1	3,7	4,3	3,9	3,8
Ta	< 0,2	0,05	0,07	0,08	0,1
W	< 15	0,68	0,17	1,2	0,61
La	< 0,3	< 0,2	0,44	0,46	1,4
Ce	< 50	1,4	1,8	1,5	3,1
Pr	< 70	< 20	< 0,8	< 0,8	< 1,5
Nd	< 7	< 0,5	< 1	< 0,4	< 1,5
Ga	< 9	< 5	< 0,3	< 0,3	< 0,5
In	< 80	< 7	< 4	< 5	< 9
Ge	<4 000	<1 500	< 300	< 500	< 400
Sn	< 300	7,0	17	12	< 150
As	2,7	< 1,5	1,2	1,6	< 1,5
Sb	1,3	0,12	0,11	0,13	0,16
Se	< 4	< 0,1	< 0,3	< 0,2	< 0,2
Te	< 30	< 0,4	< 0,8	< 0,7	< 0,5
Au	0,22	0,02	< 0,1	< 0,1	0,07
Hg	< 1	0,04	< 0,4	< 0,04	< 0,07
Tl	<4 000	< 400	< 400	< 150	< 150
Pb				<40000	<30000
Cl					
Br	190	56	42	130	2,2
J	<6 000	< 500	< 800	< 400	< 600

Tabelle 7-7

Verunreinigungen von dem PVA Binder Mowiol 40-88 (CM 101070, aschearm) [ppb]

Element	
Na	4,4·10 ⁵
K	1,5·10 ⁵
Rb	< 3
Cs	< 0,08
Ca	<3 000
Sr	< 20
Ba	70
Sc	0,0079
Y	<30000
Ti	<2 000
Cr	10
Mn	
Fe	330
Co	0,27
Ni	130
Cu	<6 000
Zn	84
Zr	< 30
Mo	3,3
Ag	< 0,3
Cd	< 15
Hf	< 0,04
Ta	< 0,06
W	< 15
La	< 0,3
Ce	0,89
Pr	< 600
Nd	< 3
Ga	< 300
In	< 2
Ge	<15000
Sn	< 30
As	< 8
Sb	0,46
Se	< 0,7
Te	< 3
Au	< 0,006
Hg	< 0,1
Tl	< 700
Pb	< 3·10 ⁵
Cl	
Br	2,8
J	<2 000

Tabelle 7-8

Verunreinigungen in einer vernetzten Probe (VS 14, Charge 1-15115-2B) nach verschiedenen Reinigungsstufen [ppb]

Element	ausgeheizt 200°C	SOCl ₂ /O ₂ 400°C, 2h	SOCl ₂ /O ₂ +1000°C, 4h	Cl ₂ /O ₂ 800°C, 2h	gesintert (Cl ₂ -Rein.)
Na	2 100	1 600	88	1 900	350
K	1 300	1 100	110	570	350
Rb	1,3	0,91	< 0,3	1,0	0,37
Cs	0,076	0,046	0,014	0,045	0,015
Ca	<9 000	< 900	<1 000	<1 000	<1 000
Sr	< 300	< 15	< 5	< 7	5,6
Ba	9,0	16	9,3	13	14
Sc	0,013	0,023	0,034	0,040	0,032
Y	<3 000	<1 000	<2 000	<1 500	<1 500
Ti	<8 000	<2 000	< 800	< 800	<2 000
Cr	350	41	2,6	7,8	7,2
Fe	670	190	30	92	64
Co	1,6	0,49	0,055	0,077	0,092
Ni	170	21	3,1	3,7	10
Cu	84	48	< 10	< 40	120
Zn	280	7,0	3,7	4,9	12
Zr	10	6,6	8,0	5,7	8,6
Mo	21	2,3	< 5	0,64	< 0,1
Ag	1,6	0,25	0,10	0,15	3,8
Cd	< 4	< 1,5	< 2	< 0,5	1,3
Hf	0,054	0,022	0,036	0,058	0,10
Ta	0,011	0,018	0,024	0,028	0,033
W	3,0	0,27	0,18	< 0,2	0,20
La	1,3	0,64	0,71	0,74	1,2
Ce	2,3	4,4	2,6	1,4	4,3
Pr	< 7	< 5	< 1,5	< 5	< 0,7
Nd	0,60	0,42	< 1,5	< 0,3	0,72
Ga	< 2	< 1,5	< 0,5	< 1,5	< 0,2
In	< 4	< 3	< 2	< 2	< 3
Ge	< 700	<2 000	< 400	<1 500	< 150
Sn	17	3,1	12	7,0	5,1
As	0,74	< 0,15	< 0,1	0,23	0,088
Sb	3,5	0,60	0,15	0,27	0,12
Se	< 0,3	< 0,05	< 0,4	0,23	< 0,4
Te	0,56	0,33	< 0,4	0,84	< 0,4
Au	0,19	< 0,15	0,021		0,45
Hg	0,047	0,026	< 0,06	0,21	0,033
Tl		< 150	< 300	< 70	< 200
Br	6,7	68	70	9,6	1,6
J	< 700	< 400	< 600	< 300	< 400

Tabelle 7-9

Verunreinigungen verschiedener Grünkörper und Gläser [ppb]
(VS 42, VS 50 und EP 48 Charge 1-15115-2B)

Element	VS 20 HDK S5	VS 20 2.Messung	VS 42-1 Grünkörper	VS 42-2 Glas	VS 50 Glas	EP 48 TMAH
Na	2 300	2 500	270	270	260	700
K	420	500	120	330	130	140
Rb	0,37	0,59	0,20	0,33	0,24	0,17
Cs	0,088	0,075	< 0,01	0,015	0,019	0,008
Ca	2 100	2 200	<1 500	<5 000	1 000	<2 000
Sr	< 30	< 60	< 6	9,3	6,2	< 3
Ba	30	30	5,0	14	24	2,9
Sc	0,17	0,21	0,044	0,049	0,025	0,018
Y	<4 000	<4 000	<2 000	< 800	<1 500	<3 000
Ti	<4 000	<4 000	< 900	< 500	<2 000	<2 000
Cr	12	18	0,99	3	0,45	3,4
Fe	210	230	26	17	< 3	63
Co	0,20	0,35	0,018	0,026	< 0,005	0,029
Ni	19	28	< 2	2,4	< 1,5	3,3
Cu	< 200	< 300	< 20	< 30	< 4	< 90
Zn	12	13	1,3	6,8	< 4	3,6
Zr	42	48	23	32	47	27
Mo	27	28	2,8	0,54	3,8	0,74
Ag	< 0,15	< 0,2	< 0,4	0,052	< 0,03	< 0,03
Cd	< 0,4	< 0,4	< 1,5	0,2	< 1,5	< 0,5
Hf	0,59	0,65	0,10	0,53	0,52	0,41
Ta	0,050	0,057	0,019	0,070	0,015	0,007
W	1,4	1,5	1,1	0,31	0,037	0,15
La	0,83	0,88	0,56	0,35		0,33
Ce	2,1	2,4	2,2	1,1	1,4	1,9
Pr	< 3	< 3	< 0,5	< 0,4	< 1,5	< 1,5
Nd	< 0,7	< 0,7	< 3	< 0,3	0,35	< 0,3
Ga	< 0,9	< 1,5	0,61	< 0,15	< 0,3	< 0,5
In	< 5	< 6	< 6	< 1,5	< 0,2	< 0,8
Ge	< 600	< 700	< 80	< 70	< 150	< 300
Sn	< 150	< 150	< 90	< 60	< 50	< 4
As	1,1	1,3	0,92	0,045	0,017	0,16
Sb	1,5	1,2	0,058	0,11	0,015	0,10
Se	< 0,2	< 0,4	< 0,8	< 0,5	< 0,2	< 0,07
Te	< 2	< 2	1,6	0,28	1,9	0,91
Au	0,008	0,029	0,021	0,24	< 0,003	0,007
Hg	< 0,05	< 0,07	0,64	0,094	< 0,06	< 0,08
Tl	< 200	< 300	< 300	< 90	< 150	< 90
Br	8,0	8,7	0,60	0,040	0,48	4,8
J	< 600	< 700	< 500	< 300	<2 000	< 900

Der indirekte Vergleich an gereinigten Proben aus HDK S5 zeigt in Tabelle 7-9 deutlich größere Verunreinigungen an Alkali- und Nebengruppenelementen im Vergleich zum Aerosil OX 50 (Standardmaterial). Weitere Analysen, z.B. vom Ausgangspulver, liegen von HDK S5 leider nicht vor.

Der Vergleich von dem Grünkörper VS 42-1 (gereinigt) und mit der gesinterten Probe zeigt, daß eine weitere Verringerung der Kontaminationen möglich ist. Der Gehalt an Kalium steigt während der Sinterung an, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß zu diesem Zeitpunkt die Proben noch in einem Arbeitsrohr aus Al_2O_3 Keramik gesintert und somit kontaminiert wurden. Inzwischen wird nur noch in Kieselglasrohren gesintert.

Die gesinterte Probe VS 50 wurde zusätzlich zur Standardreinigung (2 h bei 400°C , 2 h bei 1000°C) noch vor der Sinterung 4 h bei 1100°C in einem bis dahin unbenutzten Reinigungsöfen behandelt und somit eine bemerkenswerte Reinheit erreicht. So ließen sich fast alle Nebengruppenelemente um eine weitere Größenordnung bis zur NAA-Nachweisgrenze verringern. Der relativ hohe Alkaligehalt ist wiederum auf eine Dispergierung in einem Becherglas aus Duran zurückzuführen. Der Wert für Kalzium (schlechte Nachweisgrenze bei der NAA!) erscheint nicht realistisch.

Da diese Probe aus kommerziellem Aerosil OX 50 die analytische Nachweisgrenze bei den wichtigen Nebengruppenelementen erreichte, wurde zur besseren Charakterisierung eine Lichtleitfaser hergestellt, worauf in Kapitel 10 eingegangen wird.

Die elektrophoretisch abgeschiedene Probe weist höhere Konzentrationen an Verunreinigungen auf, was entweder direkt auf den Elektrolyten TMAH oder auf chemische Reaktionen des Elektrolyten mit Gefäßteilen (Becherglas aus Duran 50) zurückzuführen sein dürfte.

Die bisher geringsten Verunreinigungen wurden an einer Probe aus hochreinem Aerosil OX 50R (Labormaterial) gemessen und

übertreffen sogar noch die guten Werte von der Probe VS 50, siehe Tabelle 7-10. Nur Kalium (was nicht weiter stören sollte) ist noch in gut meßbaren Mengen vorhanden. Erfreulich niedrig ist auch der Zirkongehalt. Die auffällige Germaniumverunreinigung läßt darauf schließen, daß von Degussa mit der gleichen Apparatur auch dotierte Pulver hergestellt worden sind.

Es bleibt abzuwarten, ob durch weitere Optimierung des Reinigungsprozesses und Vermeidung von Kontaminationen während der Probenherstellung auch normales Aerosil OX 50 bis auf dieses Niveau abgesenkt werden kann. Die guten Ergebnisse an der Probe VS 50 stimmen optimistisch. Es muß aber berücksichtigt werden, daß der Zirkongehalt nicht verringert werden kann und noch genauer abgeklärt werden muß, in wie weit die Festigkeit der Fasern davon beeinflusst wird, worauf ebenfalls in Kapitel 10 eingegangen wird.

Bei den Analysen von Proben aus monodispersen Pulvern (Durchmesser $0,2 \mu\text{m}$) nach verschiedenen Prozeßschritten (siehe Tabelle 7-11) ist erkennbar, daß die Reinigung bei den größeren Teilchen eindeutig langsamer verläuft. Erschwerend kommt offensichtlich hinzu, daß die Verunreinigungen recht homogen verteilt sind. Hier zeichnet sich eine Grenze ab, oberhalb der Teilchen mit wesentlich größeren Durchmessern als OX 50 nicht mehr effizient gereinigt werden können.

Zum Abschluß der Betrachtungen der NAA-Analysergebnisse sind noch einige Vergleichswerte von kommerziell erhältlichen Rohren in Tabelle 7-12 aufgeführt worden. Das Bergkristallpulver ist sehr sauber, was durch einen aufwendigen Ausleseprozeß der Quarzkristalle in Immersionsflüssigkeiten von Hand erreicht wird.

Dagegen fällt das aus diesem Material erschmolzene Glas Heraasil F ab. Suprasil F 300 wird von der Fa. Heraeus aus synthetischen Ausgangsmaterialien ähnlich dem OVD-Verfahren (vgl. Kapitel 2.2.3) hergestellt (Preis $\approx 1500 \text{ DM/kg}$). Da in der Zwischenstufe ein offenporiger Formkörper vorliegt, kann

Tabelle 7-10

Verunreinigungen in gesintertem Glas aus hochreinem OX 50R
(VS 99, Charge 4CU15077) [ppb]

Element	
Na	4,0
K	41
Rb	< 0,1
Cs	< 0,008
Ca	< 70
Sr	< 5
Ba	< 2
Sc	0,011
Y	< 800
Ti	< 70
Cr	< 0,02
Fe	< 3
Co	< 0,004
Ni	< 1,5
Cu	< 1,5
Zn	< 3
Zr	< 4
Mo	< 0,3
Ag	< 0,04
Cd	< 0,3
Hf	0,037
Ta	0,11
W	< 0,009
La	0,066
Ce	0,51
Pr	< 0,09
Nd	< 0,4
Ga	< 0,02
In	< 0,4
Ge	480
Sn	< 8
As	< 0,05
Sb	0,006
Se	< 0,3
Te	< 0,4
Au	< 0,0002
Hg	< 0,06
Tl	< 150
Pb	< 8 000
Cl	
Br	0,27
J	< 400

Tabelle 7-11

Verunreinigungen von monodispersen Pulver M 588 (MSP 0,2) nach verschiedenen
Reinigungsstufen (jeweils 2 h)

Element	unbehandelt	400°C	+1000°C	+1100°C	gesintert
Na	14 000	14 000	48	54	220
K	8 600	8 000	300	83	370
Rb	9,1	13	< 2	< 0,4	< 0,6
Cs	0,83	1,0	0,17	0,041	0,029
Ca	32 000	21 000	< 4 000	< 30000	< 40000
Sr	< 4 000	< 4 000	320	75	64
Ba	83	110	120	75	43
Sc	< 0,05	0,12	0,07	0,076	0,087
Y	< 15000	< 30000	< 2 000	< 1 500	< 1 500
Ti	< 15000	< 15000	< 2 000	< 1 500	< 1 500
Cr	200	64	140	110	110
Mn			5,9	3,0	2,9
Fe	3 800	3 200	1 900	330	220
Co	430	410	0,16	0,18	0,13
Ni	1 200	1 000	66	68	69
Cu	710	860	< 40	< 30	< 20
Zn	2 900	2 700	420	< 20	< 30
Zr	120	51	650	420	470
Mo	9,7	4,2	4,7	4,0	2,3
Ag	270	240	< 0,15	< 0,15	< 0,1
Cd	36	27	< 1,5	< 1,5	< 0,8
Hf	0,29	0,37	6,6	2,2	2,2
Ta	0,13	0,05	0,13	0,14	0,17
W	2,4	1,3	2,0	1,2	0,69
La	1,6	1,7	< 10	< 5	< 5
Ce	6,7	3,3	< 2,0	< 2,6	< 1,6
Pr	< 20	< 20	< 0,9	< 0,5	< 0,7
Nd	< 15	< 20	< 2	< 1	< 1,5
Ga	< 10	< 10	< 0,3	< 0,15	< 0,2
In	< 20	< 30	< 1,5	< 0,5	< 0,6
Ge	< 6 000	< 4 000	< 700	< 700	< 600
Sn	120	140	180	140	56
As	45	45	29	17	5,5
Sb	4,6	1,7	1,1	0,73	0,66
Se	< 0,4	< 0,4	< 0,3	< 2	< 0,2
Te	< 4	< 4	< 2	< 0,7	< 3
Au	12	240	< 0,09	< 0,06	0,34
Hg	9,4	1,3	< 0,07	< 0,4	< 0,08
Cl			740000	190000	570000
Br	160	7,2	< 0,3	< 0,3	< 0,2
J	< 4 000	< 6 000	< 700	< 500	< 2 000

Tabelle 7-12

Verunreinigungen in verschiedenen, kommerziellen Kieselgläsern [ppb]

Element	Bergkrist. Pulver	Herasil F	Suprasil F 300	GE 214	GE
Na	150	12	2,3	1 200	800
K	150	1,8	25	1 500	580
Rb	0,3	< 0,08	< 0,5	3,3	< 3
Cs	< 0,015	< 0,004	0,14	0,86	0,45
Ca	< 300	< 70	< 500	<3 000	
Sr	< 30	< 2	< 15	< 40	< 300
Ba	< 2	< 3	< 10	1 000	< 500
Sc	< 0,0007	< 0,002	0,006	0,17	0,082
Y	<1 000	<1 500	<3 000	<5 000	
Ti	<2 000	< 40	< 500		<5000
Cr	0,08	0,36	< 0,5	< 30	17
Mn	< 4	< 6	< 5	< 50	< 40
Fe	< 7	81	< 10	< 100	175
Co	0,013	0,016	< 0,05	< 0,03	< 0,15
Ni	< 4	< 2	< 5	< 15	< 50
Cu	< 3	0,33	< 5	< 70	< 70
Zn	< 0,6	< 0,5	< 5	< 150	63
Zr	< 4	17	< 10	2 400	1300
Mo	0,09	1,7	< 1	< 200	< 500
Ag	< 0,07	< 0,02	< 0,1	< 0,15	< 0,5
Cd	< 0,15	< 0,6	< 0,5	< 300	< 4
Hf	< 0,008	< 0,005	< 0,05	120	56
Ta	< 0,009	< 0,002	< 0,01	3,5	0,62
W	< 0,4	0,051	< 0,05	30	20
La	0,004	1,6	< 0,01	< 50	< 2
Ce	< 0,05	0,29	< 0,5	98	35
Pr	< 1	< 0,05	< 0,5	13	3,7
Nd	< 0,5	< 0,5	< 1	< 80	< 10
Ga	1,0	< 0,007	< 0,1	< 5	< 1
In	< 0,15	< 2	< 1	< 1	< 3
Ge	130	< 5	< 150	<3 000	< 500
Sn	< 6	< 2	< 30	< 200	< 500
As	0,23	< 0,01	< 0,05	0,80	0,59
Sb	1,2	< 0,005	< 0,1	1,9	0,80
Se	< 0,06	< 0,01	< 0,5	< 4	< 5
Te	< 0,2	< 1	< 1	< 3	< 8
Au	0,008		< 0,001	< 1,5	< 0,05
Hg	< 0,03	< 0,01	< 0,05	< 40	< 3
Tl	< 500	< 150	< 500	<30000	<9000
Pb					
Cl			4·10 ⁵		
Br	< 0,015	0,42	0,70	< 1,5	< 0,5
J	<3 000	< 300	<1 500	<4 000	<5000

vor dem endgültigen Verdichten der durch Sintern oder Aufschmelzen auch eine Reinigung in chlorhaltiger Atmosphäre erfolgen. Die endgültige Formgebung der Glasrohre erfolgt durch Ausziehen der gesinterten oder aufgeschmolzenen Vorformen in konventioneller Weise. Daher ist es verständlich, daß die Restverunreinigungen in der gleichen Größenordnung wie die saubersten Aerosilgläsern liegen.

Deutlich schlechter sind die beiden letzten Kieselgläser, die konventionell durch Aufschmelzen natürlicher Ausgangsmaterialien hergestellt wurden. Vom GE 214 ist bekannt, daß damit nur schlechte Faserfestigkeiten zu erreichen waren, was wegen des sehr hohen Zirkongehaltes nicht weiter verwundert.

7.5.3 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Neben den zeitaufwendigen NAA-Analysen wurden an fast jeder gesinterten Probe spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dies ist auch die einzige Möglichkeit (außer bei aufwendigen Fasermessungen), den OH-Gehalt zu bestimmen.

Abb.7-11 zeigt die OH-Bande mit vielen Kombinations- und Oberwellen, die mit dem NIR Fouriertransformationsspektro-

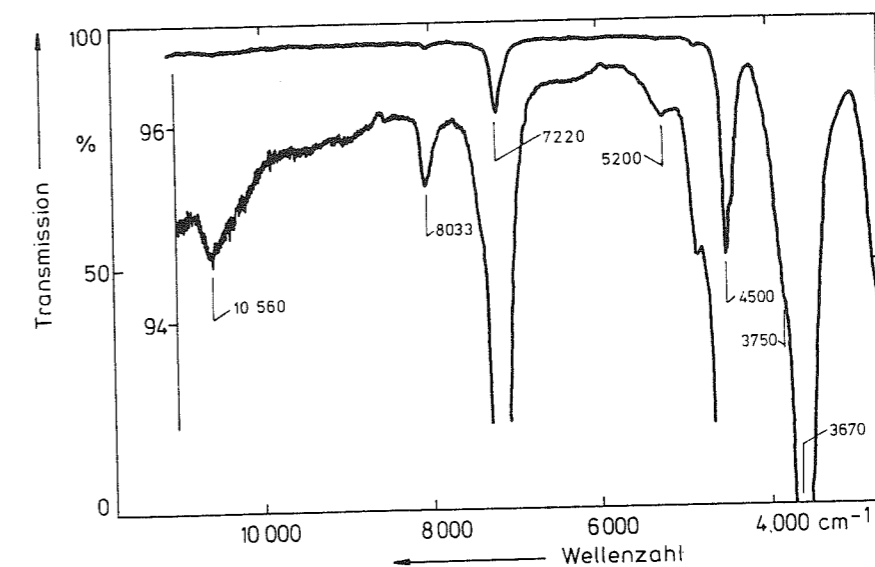


Abb.7-11 OH-Absorptionsbanden in Kieselglas, C(OH) = 1700 ppm

meter gemessen wurden. Dabei wurde der kurzwellige Teil des Spektrums zusätzlich stark vergrößert (innere Skala) eingezeichnet, um die Oberschwingungen deutlicher sichtbar zu machen.

Aus Spektren dieser Art konnten die Umrechnungsfaktoren, die schon im Abschnitt 7.3.3.1 aufgeführt worden sind, von der Fundamentalabsorption bei $2,7 \mu\text{m}$ zu der bei Lichtleitfasern störenden $1,38 \mu\text{m}$ Bande experimentell ermittelt werden. Die $1,38 \mu\text{m}$ Bande konnte noch bis zu einer OH-Konzentration von 5 ppm gemessen werden.

Ziel dieser spektroskopischen Messungen war es jedoch, eine OH-Nachweisgrenze im ppb-Bereich zu erreichen. In Abb.7-12

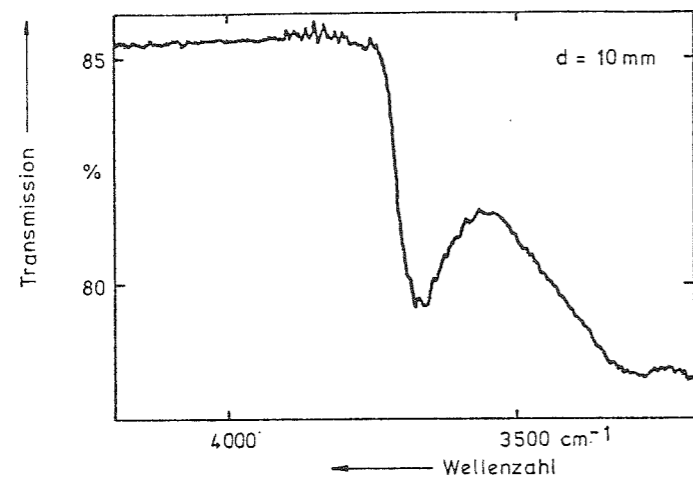


Abb.7-12

Transmission von gesinteren Kieselgläsern mit unterschiedlichem OH-Gehalt.
Oben: $C(\text{OH}) = 1,6 \text{ ppm}$
Unten:
 $C(\text{OH}) \leq 0,035 \text{ ppm}$

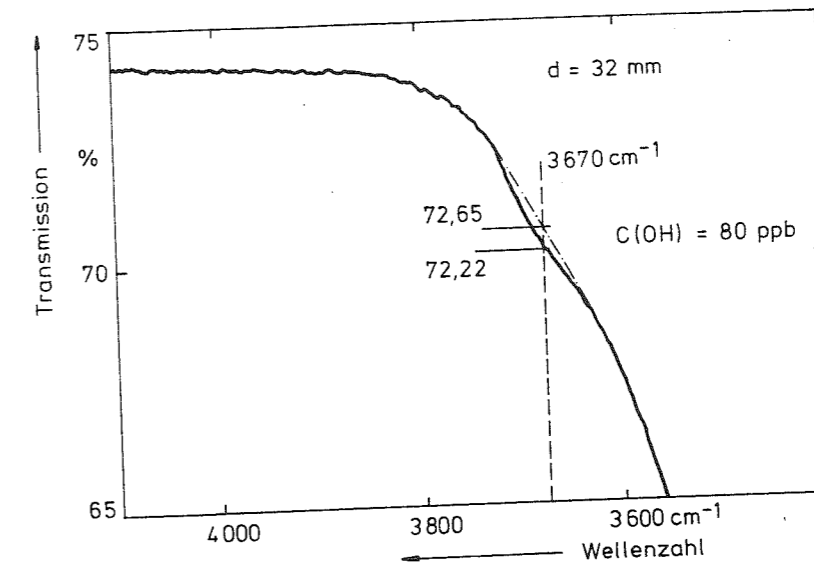
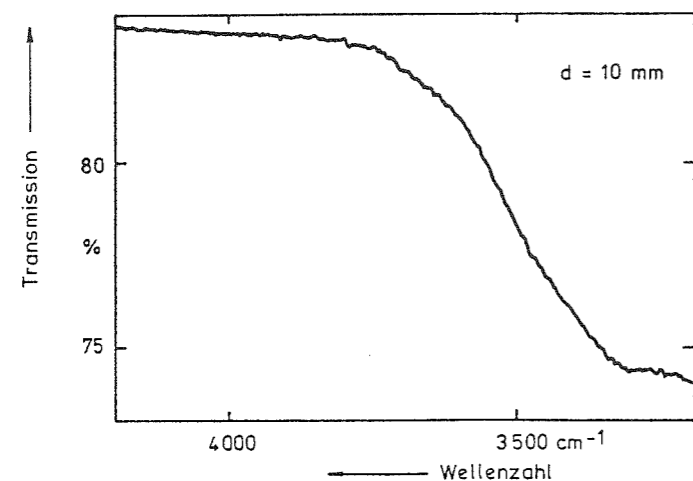


Abb.7-13 OH-Absorption an einer 32 mm langen Probe (V 10)

wird die Problematik klarer. Obwohl die OH-Bande eine Molekülschwingung mit schmaler Linienbreite ist und bei OH-Konzentrationen von $c(\text{OH}) \approx 1 \text{ ppm}$ noch gut zu erkennen ist, verschmiert sie zu einem kleinen Buckel auf dem Ausläufer der SiO_2 Gitterschwingung bei deutlich geringeren Konzentrationen. Daher muß die gekrümmte Basislinie im Bereich der OH-Bande extrapoliert werden und es läßt sich nur eine obere

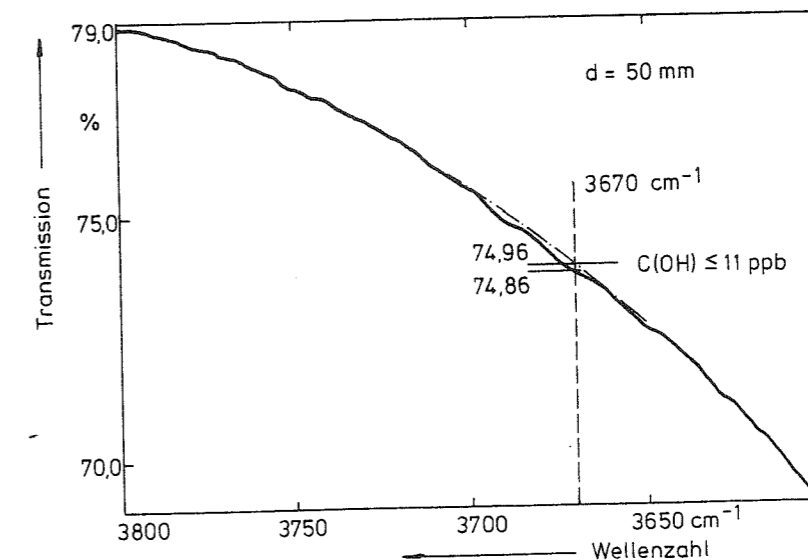


Abb.7-14 OH-Absorption an 50 mm langer Probe (VS 72, Zusatzreinigung).

Grenze angeben, die bei dem unteren Spektrum bei 35 ppb liegt. Bei längeren Proben wird die Nachweisgrenze besser. So sind in Abb.7-13 an einer 32 mm langen Probe 80 ppb OH sicher zu detektieren. Die Grenzen sind hauptsächlich durch die Probengröße (max. Länge ≈ 100 mm), die Restfeuchte im Spektrometerraum (abhängig von der N_2 -Spülzeit) und das Detektorrauschen ($\approx 0,02$ % bei 1024 scans) gegeben. Mit der in Abb.7-14 wiedergegebenen Messung an einer 50 mm langen, durch Vernetzung hergestellten Probe mit einem Durchmesser von ca. 11 mm, die vor der Sinterung noch bei $1000^\circ C$ im Sinterofen in O_2/Cl_2 gereinigt wurde ("Vorsinterung"), konnte die OH-Nachweisgrenze auf 11 ppb gesenkt werden.

Für Routineuntersuchungen wurde allerdings nicht dieser meßtechnische Aufwand getrieben und sich mit 64 scans begnügt. Damit lag die OH-Nachweisgrenze bei etwa 0,2 ppm.

Die spektroskopischen Untersuchungen der Absorptionsbanden von störenden Nebengruppenelementen waren leider weniger aussagekräftig. So konnten zwar Unterschiede (siehe Abb.7-15) festgestellt werden, aber die Identifizierung der Verunreinigungen und eine quantitative Abschätzung waren noch nicht möglich.

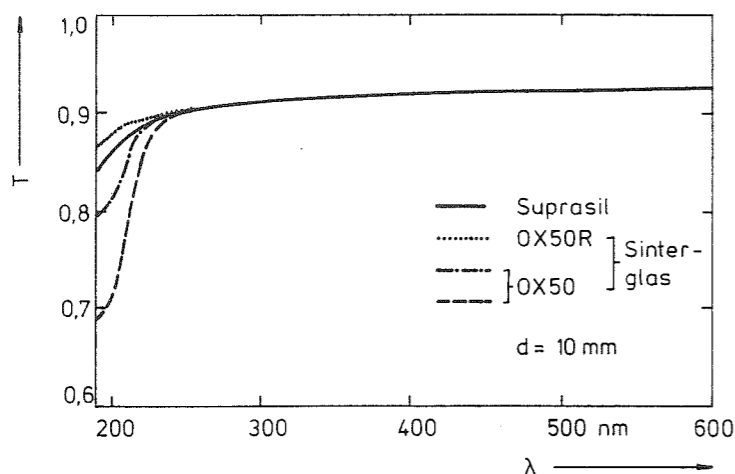


Abb.7-15
UV-Transmission T von Suprasil und gesinterten Gläsern aus Aerosil OX 50 (zwei verschiedene Chargen) und dem hochreinen Aerosil OX 50R als Funktion der Wellenlänge λ .

Es kann lediglich aus der Verschiebung der Absorptionskante zum langwelligen Spektralbereich auf die gesamten Restverunreinigungen geschlossen werden. Dabei dürften insbesondere Alkali-elemente einen Einfluß haben. Eine genaue Aussage kann aber erst mit Hilfe von NAA-Analysen getroffen werden.

Unterschiedlicher Aufwand beim Reinigen konnte bisher nur in den Eingangsstufen gemessen werden, siehe Abb.7-16. Hier ist

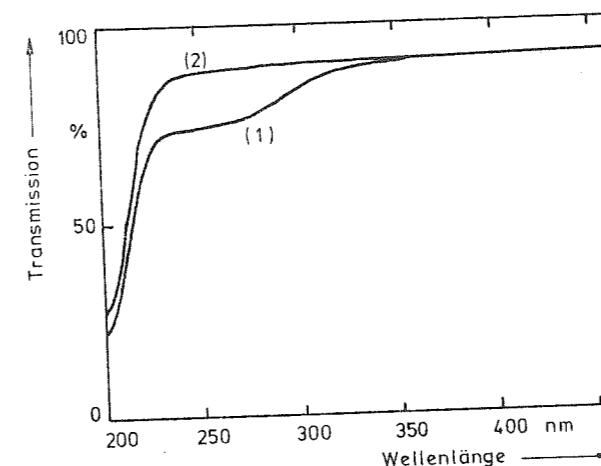


Abb.7-16
Einfluß der Reinigung auf UV-Transmission (VS 104).
(1) 2h, $400^\circ C$, $SOCl_2/O_2$
(2) 3h, $1000^\circ C$, Cl_2/O_2

deutlich ein Anstieg der Absorption durch die Fe^{3+} Bande bei der Probe zu erkennen, die nur bei $400^\circ C$ gereinigt wurde. Da bei dieser Temperatur nur die Oberflächenverunreinigungen entfernt werden können, war die Reinigung nur unvollständig. Bei längeren Reinigungszeiten und höheren Temperaturen als $1000^\circ C$ konnte bisher kein Unterschied gemessen werden. Zur Zeit ist noch nicht klar, ob mit der Reinigung bereits eine Grenze erreicht worden ist oder noch weitere Verbesserungen möglich sind. Dies wird durch weitere systematische Versuche in der nächsten Zeit abgeklärt werden.

Die Fe^{2+} Bande bei 1040 nm konnte auch nicht an Proben gemessen werden (Abb.7-17 unten), die eine sehr starke Fe^{3+} und Cr^{3+} Absorption aufweisen (Abb.7-17 oben). Somit kann noch keine Aussage über das Fe^{3+}/Fe^{2+} Verhältnis in den gesinterten Kieselglasproben gemacht werden.

Der Chlor- und Fluorgehalt einer durch Vernetzung hergestellten Probe wurde im Nat.Lab. Eindhoven mit Hilfe der Ionen-

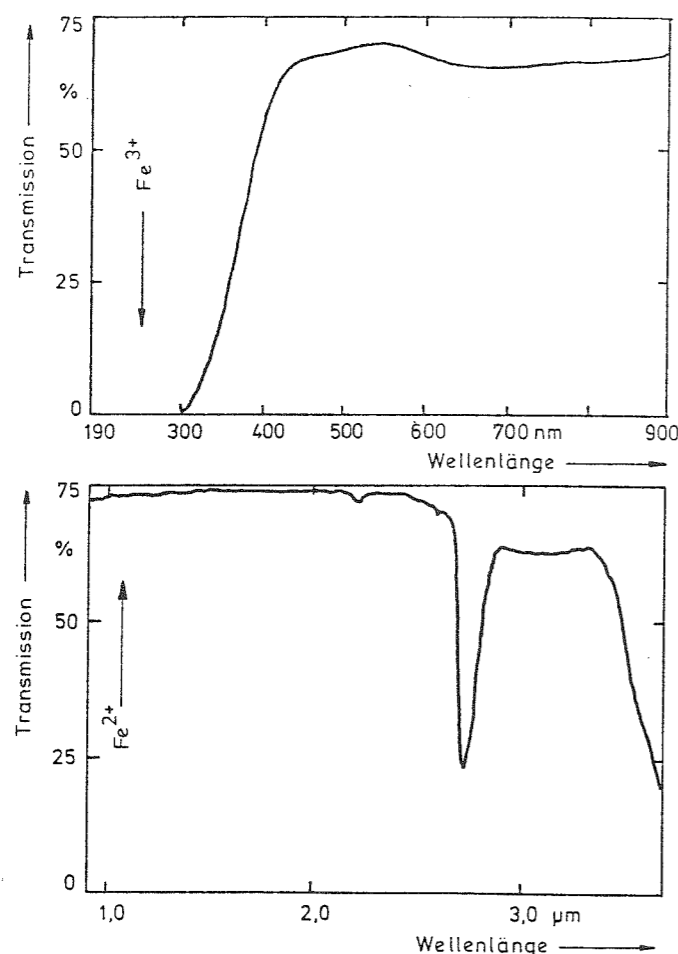


Abb.7-17

Transmission einer stark mit Eisen verunreinigten Probe. Oben: $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ - Absorption, unten: Fe^{2+} - Absorption nicht zu erkennen.

chromatographie gemessen. Es ergaben sich eine Chlorkonzentrationen von 480 ± 50 ppm und 0,25 Gew.% Fluor. Diese Werte dürften auch für die anderen Proben als Anhaltswert dienen.

7.5.3 EINFLUSS DER TEILCHEN- UND PROBENGRÖSSE

Bisher wurde nur die Reinigung von offenporigen Formkörpern aus Aerosil OX 50 mit Schichtdicken von 5 bis 10 mm betrachtet. Daher stellt sich zwangsläufig die Frage, ob Teilchen mit anderen Durchmessern in gleicher Weise oder sogar besser gereinigt werden können. Daneben ist zu erwarten, daß der mittlere Porendurchmesser, der in der Regel von der Teilchengröße abhängt, einen starken Einfluß auf die Gasaustauschrate im Formkörper während der Reinigung hat und somit ebenfalls

die Reinigungseffizienz beeinflusst. Aus technischer Sicht ist eine Aussage über Probleme bei der Reinigung von Formkörper mit größerem Durchmesser (Schichtdicke) sehr wichtig. Diesen Fragen wird in diesem Abschnitt nachgegangen.

Zunächst werden, um ein besseres Verständnis der Gasströmungen in dem Grünkörper zu erhalten, die Ergebnisse von Durchflußmessungen an Proben unterschiedlicher Dicke bei verschiedenen Drucken und Gasen wiedergegeben.

Da die Porendurchmesser bei den hier untersuchten Formkörpern aus Aerosil OX 50 zwischen 40 und 80 nm liegen (gemessen mit der Quecksilberporosimetrie, siehe Kapitel 6.1.3), sind die mittleren freien Weglängen der Moleküle bei Normaldruck, wie Tabelle 7-13 zeigt, bei einfachen Gasen schon größer und bei den Verbindungsgasen liegen sie in der gleichen Größenordnung. Bei dem geringeren Druck beim Abpumpen während der Reinigung werden die freien Weglängen noch größer, so daß eine Knudsenströmung vorliegen sollte.

In diesem Bereich wird die Gasströmung nicht mehr durch Stöße zwischen den Molekülen bestimmt, sondern nur noch durch Stöße

Tabelle 7-13

Freie Weglängen verschiedener Moleküle bei Normaldruck und 20°C (Boltzmann)

NH_3	66,0 nm
Ar	98,8 "
CO	92,3 "
CO_2	61,5 "
He	274,5 "
H_2	174,4 "
N_2	92,8 "
O_2	99,3 "

mit der Wand. Die Gasströmung wird dann unabhängig von der Viskosität des Gases und somit hat die Zusammensetzung des Gases keinen Einfluß mehr, wenn die Wechselwirkung mit der Wand gleich ist [440], [441].

In Abb.7-18 sind die Ergebnisse von Durchflußmessungen an

stranggepreßten Rohren nach dem Binderausheizen und nach der Reinigung wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß die Reinigung keinen nennenswerten Einfluß auf die Gasströmung hat. Der Unterschied zwischen der Messung mit Überdruck (Strömungsrichtung von innen nach außen) und der Messung mit Unterdruck (Strömungsrichtung umgekehrt) ist darauf zurückzuführen, daß die aufgetragenen Durchflußmengen noch nicht auf Standardbedingungen umgerechnet worden sind. Mit der Druckkorrektur ergibt sich eine Übereinstimmung.

Weitere Messungen wurden an Scheiben gemacht, die aus stabförmigen, durch Vernetzung hergestellten Proben (ϕ 14-15 mm)

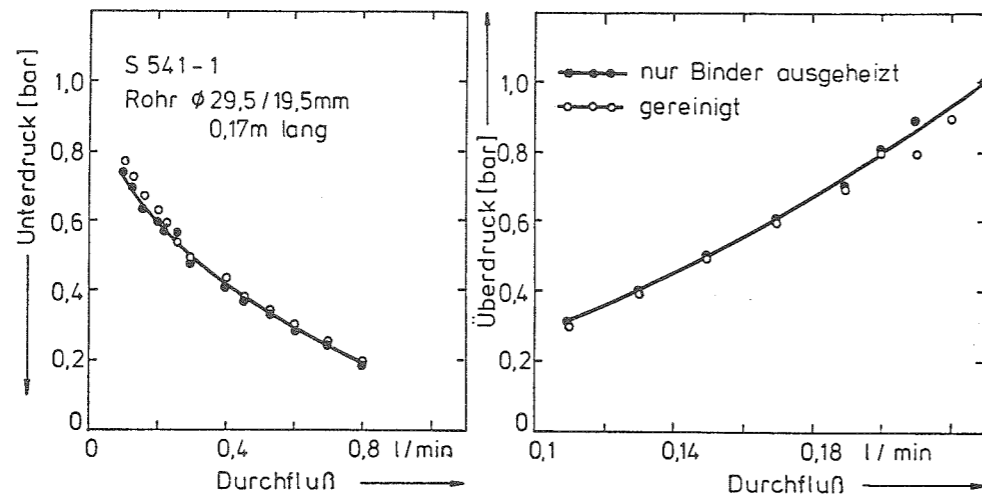


Abb.7-18 Gaspermeabilität von stranggepreßten Grünkörpern für Überdruck und Vakuum.

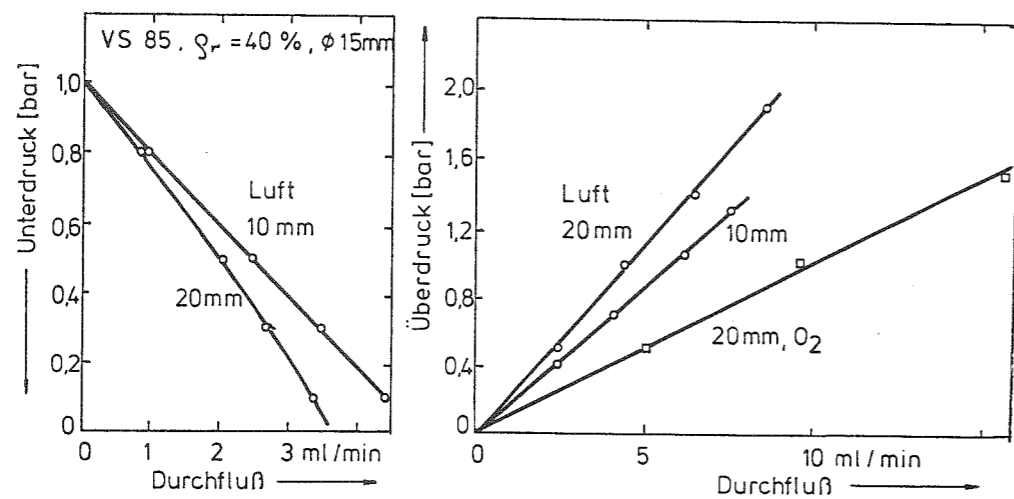


Abb.7-19 Gaspermeabilität von Grünkörpern verschiedener Dicke für Unterdruck (Luft) und Überdruck (Luft und Sauerstoff).

herausgeschnitten und in ein Messingrohr mit Epoxidharz eingeklebt wurden. Die Ergebnisse der Durchflußmessungen für Über- und Unterdruck sind in Abb.7-19 wiedergegeben.

Der Einfluß von Unter- und Überdruck ist ebenfalls sehr gering, nur die Druckdifferenz ist entscheidend. Dafür wurde aber ein signifikanter Einfluß des Gases gemessen. Dies widerspricht der Annahme einer reinen Knudsenströmung in dem Grünkörper, da Sauerstoff kaum anders mit der Kieselglasoberfläche wechselwirken sollte als Luft. Unter dieser Annahme würde dies bedeuten, daß die Gaszusammensetzung über die Viskosität der einzelnen Komponenten doch einen Einfluß auf das Strömungsverhalten hat. Glücklicherweise sind aber keine größeren Effekte für die Reinigung zu erwarten. Wie Abb.7-20 zeigt, hat das für die Reinigung wichtige Chlor sogar eine

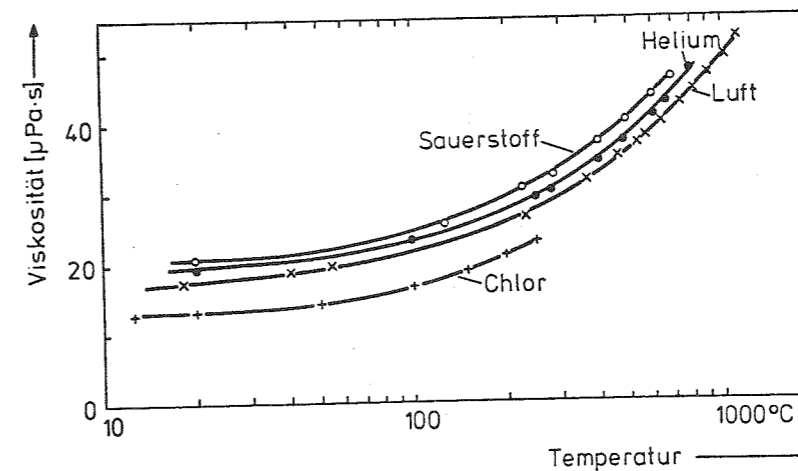


Abb.7-20 Viskosität von verschiedenen Gasen [444].

geringere Viskosität als Sauerstoff, so daß allenfalls eine geringere Sauerstoffkonzentration im Inneren einer Probe auftreten könnte. Wichtiger könnte die Wechselwirkung zwischen den Reaktionsprodukten und der Oberfläche der Kieselglasteilchen sein, die von diesen Strömungsmessungen nicht erfaßt wird.

Im Unterschied zu diesen Gasströmungsmessungen, die nur eine geringe Abhängigkeit von der Probendicke zeigten, ist ein sehr großer Einfluß des mittleren Porendurchmessers auf die Reinigungseffizienz zu beobachten. Dazu wurden die radialen OH-Gradienten an gesinterten Proben, die aus Formkörpern gleichen Ausgangsmaterials, aber unterschiedlicher Grün-

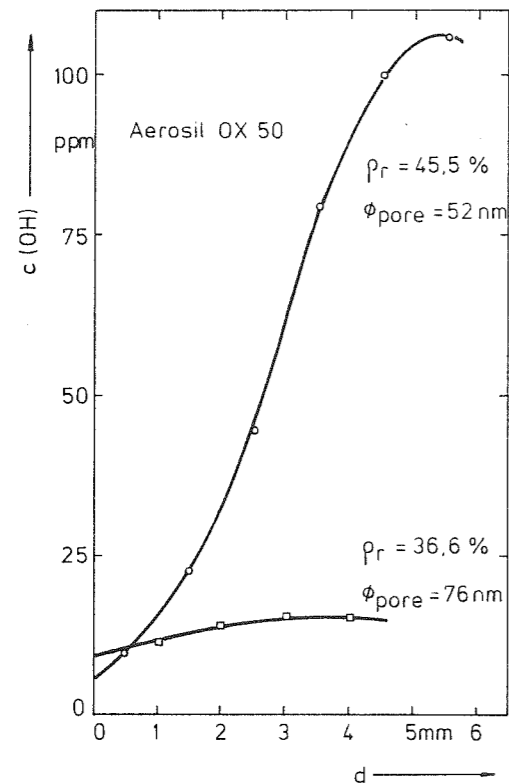


Abb. 7-21
 Radiale Abhängigkeit der OH-Konzentration an Proben, die aus Formkörpern unterschiedschiedlicher Gründichte gesintert wurden.
 d: Abstand von der Probenoberfläche

dichten hergestellt worden waren, vermessen. In Abb. 7-21 sind die Ergebnisse dieser orts aufgelösten OH-Messungen wiedergegeben. Der Abstand d wurde von der Probenoberfläche gezählt. Wegen der Zylindersymmetrie wurde nur bis zur Probenachse gemessen. Der erstaunliche große Einfluß schon relativ kleiner Unterschiede des mittleren Porenradius liegt wahrscheinlich daran, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle (Knudsen-Bereich, vgl. Tabelle 7-13) in diesem Bereich liegt.

Der Einfluß der Teilchengröße ließ sich gut an den durch Vernetzung aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten Proben nach deren Sinterung messen. In Abb. 7-22 sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen im spektralen Bereich der OH-Bande wiedergegeben. Die Proben hatten eine vergleichbare Größe und alle den gleichen Reinigungs- und Sinterprozeß (Standardverfahren) durchlaufen. Während zwischen den Aerosilen kaum ein Unterschied festzustellen ist, fällt die Probe aus den größeren monodispersen Teilchen deutlich ab. Da bekannt ist, daß aus Aerosil OX 50 Formkörpern auch OH-Gehalte von mehreren hundert ppm noch entfernt werden können, kann

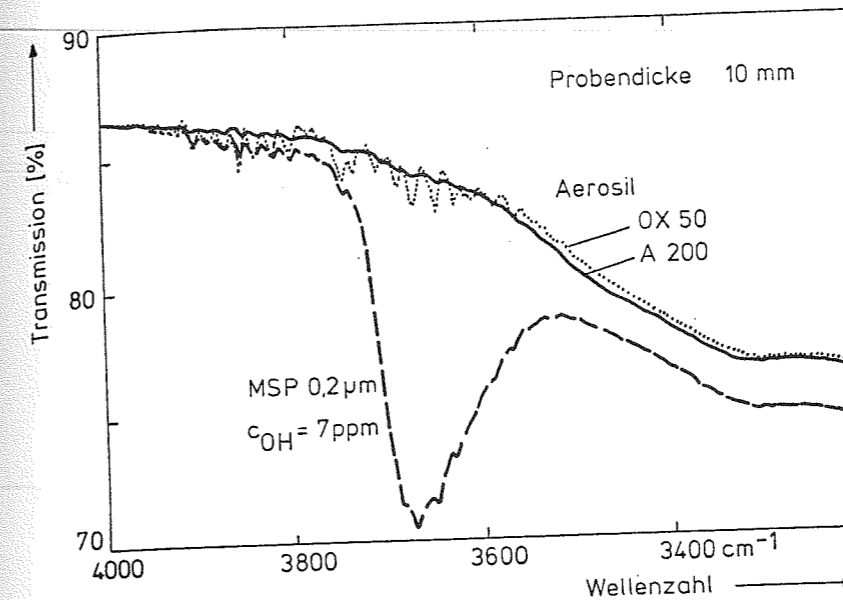


Abb. 7-22
 OH-Absorption von gesinterten Gläsern aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.

dieser Unterschied nur auf die längeren Diffusionswege in den größeren Teilchen zurückzuführen sein (der Porenradius wächst mit der Teilchengröße, siehe Abb. 6-13). Eventuell kann sich auch eine homogenere Verteilung der OH-Gruppen in den über das Sol-Gel Verfahren hergestellten MSP 0,2 μm -Teilchen negativ auf das Reinigungsverhalten auswirken.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Transmissionsmessung an der elektronischen Bandkante in Abb. 7-23. Der Unterschied zwischen den Proben aus Aerosil A 200 und OX 50 entspricht den

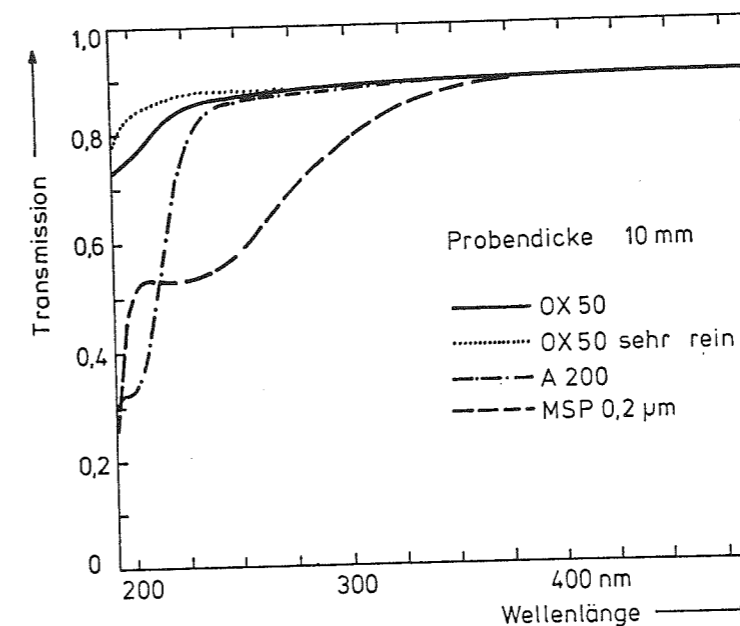


Abb. 7-23
 UV-Transmission von gesinterten Gläsern aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.

schon bekannten Chargenschwankungen, hingegen ist bei größeren Glasteilchen noch eine deutliche Fe^{3+} -Bande zu erkennen.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den NAA-Analyseergebnissen in Tabelle 7-11. Mit den Vorbehalten, daß die pyrogenen Kieselsäuren und die Sol-Gel Teilchen eventuell unterschiedliche Verteilungen der Verunreinigungen aufweisen, werden die Schwierigkeiten bei der Reinigung von Formkörpern aus größeren Teilchen als Aerosil OX 50 deutlich.

Der Einfluß des Probendurchmessers auf die OH-Konzentrationen als Maß für die Reinigungseffizienz wurden an Stäben bis zu

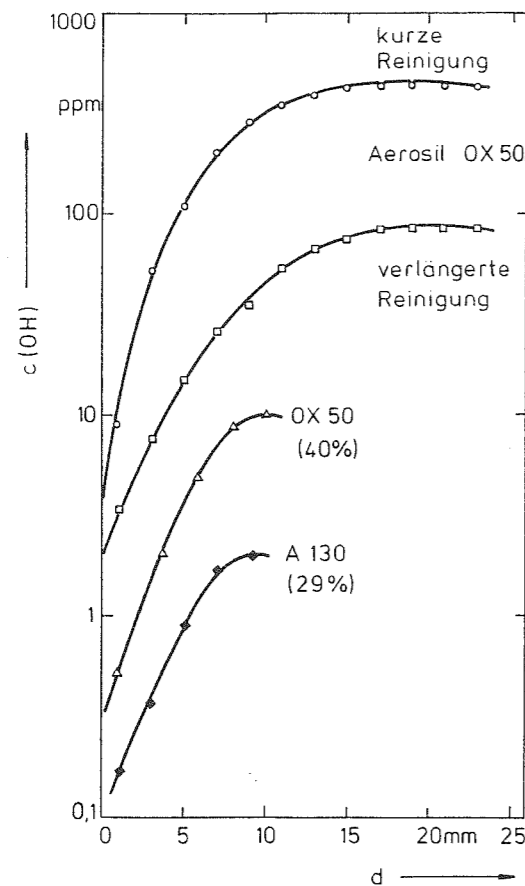


Abb.7-24

OH-Konzentrationen in Kieselgläsern, die aus Formkörpern mit unterschiedlichen Durchmesser, Reinigungszeiten und Ausgangsmaterialien gesintert wurden.

42 mm Durchmesser (Grünkörper \varnothing 60 mm) untersucht, da so bei dem vorgegebenen Innendurchmesser des Sinterofens die größtmögliche Schichtdicke erreicht werden konnte. Die Ergebnisse der ortsaufgelösten OH-Messungen sind in Abb.7-24 wiedergegeben und zeigen bei allen Proben einen vergleichbaren OH-Gradienten des oberflächennahen Bereiches (gleiche Reinigungsbedingungen). Daher ist die Restverunreinigung bei den größeren Probendurchmessern zwangsläufig größer.

Bei der Probe mit dem großen Durchmesser reichte die normale Reinigungszeit nicht aus, um auch schon im Kernbereich einen Reinigungseffekt zu erreichen, sondern mußte verlängert werden. Bei der Aerosil A 130 Probe konnte trotz der geringeren Porendurchmesser wegen der kleineren Glasteilchen (in Übereinstimmung mit Abb.7-22) ein besserer Reinigungseffekt erreicht werden.

Auch an kleineren Proben war der OH-Gradient weitgehend unabhängig von der OH-Konzentration, wie aus Abb.7-25 zu erkennen ist. Die Proben VS 75-2 und VS 73-10 wurden länger gereinigt und die Meßwerte mit einem Faktor 100 multipliziert. Dies läßt den Schluß zu, daß der Reinigungseffekt nur durch Transportmechanismen in der Probe begrenzt und ein hinreichend hoher Überschuß an Chlor bzw. Thionylchlorid in der Ofenatmosphäre vorhanden war.

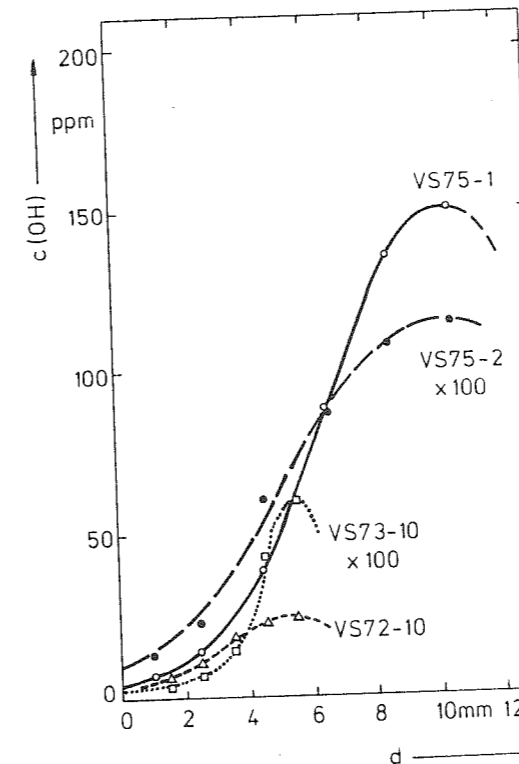


Abb.7-25

OH-Konzentration in Kieselgläsern mit verschiedenen Durchmessern. Die Meßwerte der Proben mit verlängerter Reinigung (VS 75-2 und VS 73-10) wurden mit dem Faktor 100 multipliziert.

Ebenfalls an ortsaufgelösten OH-Messungen ist sehr schön der Zusammenhang zwischen Reinigungszeit und OH-Resorption bei Lagerung an feuchter Luft zu erkennen. In Abb.7-26 wurde, um den Einfluß des Chlors während der kurzen Sinterzeit auszuschalten, bei zwei Proben nur in Helium gesintert. Die untere Kurve stellt somit den Grundzustand nach der Reinigung dar.

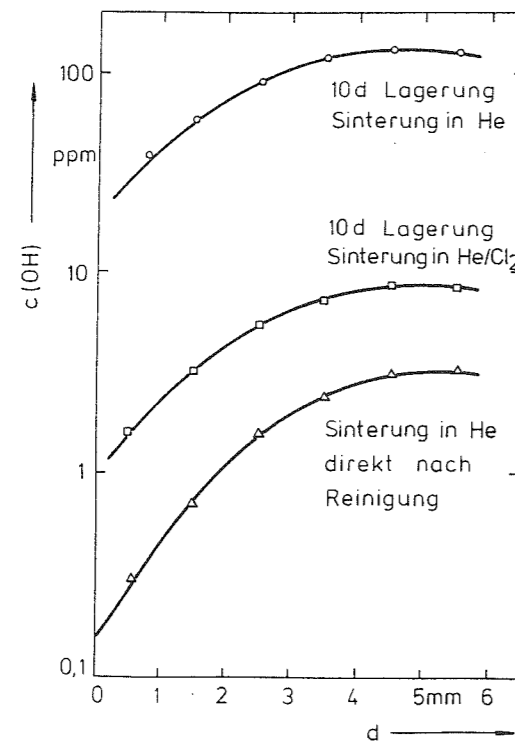


Abb.7-26

OH-Konzentrationen an Kieselgläsern nach unterschiedlicher Reinigung und Vorbehandlung des offenerporigen Formkörpers.

Erstaunlicher Weise ergibt sich bei physikalischer Desorption von OH-Gruppen der gleiche Gradient wie bei chemischer De-

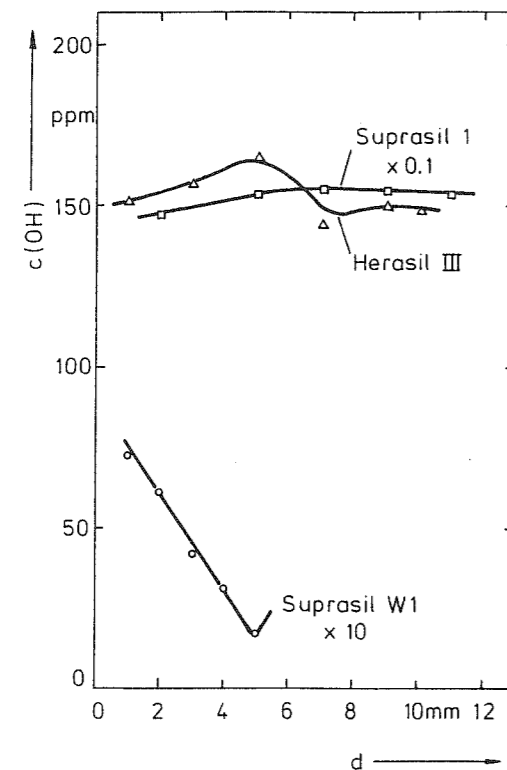


Abb.7-27

OH-Konzentrationsgradienten in kommerziell erhältlichen Kieselgläser (Stäbe).

sorption mit Chlorzusatz. Wie an der mittleren Kurve zu sehen ist, reicht die kurze Zeit, in der der Formkörper während des Zonensinterns in chlorhaltiger Atmosphäre noch offene Poren aufweist (Temperaturbereich 900 bis 1300°C), für einen hinreichenden Reinigungseffekt nicht aus.

Messungen des OH-Gradienten lassen auch Rückschlüsse auf Herstellungsverfahren zu. Dies zeigen die Messungen an kommerziell erhältlichen Kieselgläsern. So ist in Abb.7-27 an dem Stab aus Heraeus Suprasil W1 ein großer OH-Gradient zu erkennen, der auf eine Eindiffusion von OH-Gruppen während der Formgebung entstanden sein müßte. Somit ist der Stab offensichtlich durch Elongieren in einer Knallgasflamme hergestellt worden.

Abschließend wird noch kurz ein weiterer Parameter diskutiert. So sollte zur weiteren Optimierung des Prozesses die Reinigungstemperatur zumindest in der zweiten Prozeßphase so hoch wie möglich sein. Andererseits besteht bei zu hohen Temperaturen aber die Gefahr, daß die Arbeitsrohre aus Kieselglas in der Abpumpphase durch den Unterdruck kollabiert und der Grünkörper bereits dicht sintert.

In einer Meßserie wurden folgende Oberflächenabnahmen während der Reinigung eines durch Vernetzung hergestellten Grünkörpers gemessen (SOCl_2/O_2):

Aerosil OX 50		46,6 m ² /g
Grünkörper	2h 400°C	39,8 "
	+ 3h 1000°C	38,6 "
	+ 2h 1100°C	32,9 "
	+ 1h 1150°C	36,6 "
	+ 1h 1150°C	34,6 "

Der Grund für die Abweichung des Wertes nach 2h, 1100°C ist noch unklar. Die insgesamt gemessene Oberflächenabnahme beeinträchtigt somit den Reinigungsprozeß nicht. Da aber bei 1150°C das Arbeitsrohr bereits anfang zu kollabieren, wird z.Zt. hierdurch die maximale Reinigungstemperatur begrenzt.

8 SINTERUNG PORÖSER GLASKÖRPER

Bei der Sinterung wird der gereinigte, noch offenporige Grünkörper zu einem transparenten Glas verdichtet, das im Idealfall keinerlei Poren mehr aufweisen sollte. Dazu wird die Temperatur der Glasteilchen so erhöht, daß über den viskosen Fluß die Poren geschlossen werden können. Es ist leicht einzusehen, daß die Sintertemperatur (bei gleicher Dauer) um so geringer sein kann, je kleiner die zu schließenden Poren und damit der Weg ist, längst dem ein Materialfluß erfolgen muß. In dem Grenzfall der kleinen, möglichst gleichmäßigen Poren erfolgt eine isotrope Schrumpfung des Grünkörpers während der Sinterung, und der gesinterte Glaskörper ist eine konforme Abbildung des Grünkörpers. Um möglichst kleine Poren zu erreichen, muß der Grünkörper eine hohe Gründichte aufweisen, im Idealfall sogar die dichteste Kugelpackung ($\rho_r = 74\%$).

Im anderen Fall, wenn eine bimodale Porenverteilung oder vereinzelt große Poren vorhanden sind, muß die Sinterung bei weitaus höheren Temperaturen erfolgen, so daß sich der gesamte Formkörper sehr leicht deformieren und der Vorteil der pulvertechnologische Formgebung bei Raumtemperatur zunichte werden kann.

Bei höheren Sintertemperaturen steigt außerdem die Gefahr der Rekristallisation überproportional an, da man bei kolloidalen Teilchen in jedem Falle schon oberhalb der Transformations-temperatur des Kieselglases und damit im Rekristallisationsbereich liegt.

Aus diesen Gründen sollten die Grünkörper sehr homogen sein und eine möglichst schmale Porenverteilung aufweisen, um das gewünschte Sinterergebnis zu erreichen. Wie im Kapitel 6 dargelegt wurde, ist eine schmale Porenverteilung nicht zwangsläufig an monodisperse Teilchen gebunden, sondern läßt sich auch gut mit pyrogenen Kieselsäuren erreichen, die durchweg eine breitere Durchmesser-Verteilung der Teilchen aufweisen.

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Sinterung behandelt und die bekannten Modelle als auch eigene Modellrechnungen wiedergegeben, die zur Beschreibung des Sintervorganges entwickelt wurden. Daran schließen sich die Beschreibungen der Apparaturen und die Diskussion der Ergebnisse an, wobei verschiedene Sintermöglichkeiten aufgezeigt werden. Das Ziel dieser Bemühungen war, hochreines und transparentes Kieselglas durch Sintern herzustellen, wobei hauptsächlich Formkörper aus pyrogenen Kieselsäuren betrachtet werden. Da sich Sol-Gel Formkörper bei der Sinterung unterschiedlich verhalten [450], [451], wurden nur wenige zu Vergleichszwecken gesintert.

8.1 GRUNDLAGEN UND MODELLBESCHREIBUNGEN DES SINTERNS

Bei der Verdichtung eines Grünkörpers aus Glasteilchen während der Sinterung wirkt die Oberflächenspannung des Glases als treibende Kraft, der die Viskosität des Glases als Reibungskraft entgegensteht. Diese treibende Kraft F hängt vom Teilchenradius r und der Oberflächenspannung σ ab:

$$F = 2\sigma / r \quad (8-1)$$

Daher weisen Formkörper aus kleineren Teilchen eine größere Sinteraktivität auf und die Sintergeschwindigkeit verringert sich, wenn der Teilchenradius bei der Sinterung ansteigt.

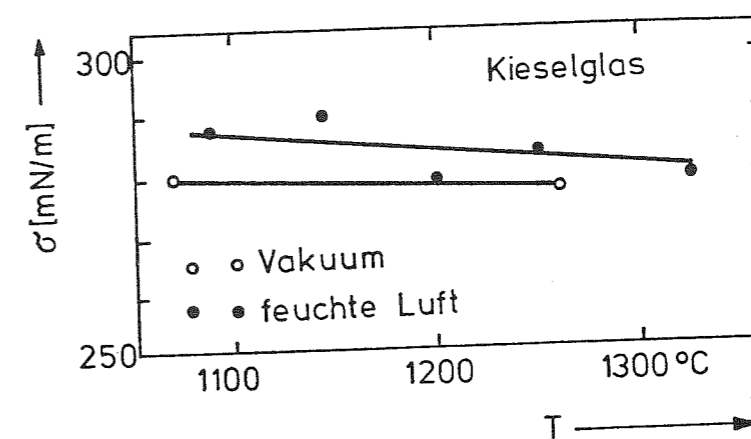


Abb. 8-1
Spezifische Oberflächenspannung σ von Kieselglas in Vakuum und feuchter Luft bei verschiedenen Temperaturen, aus [452]

Während die Viskosität des Kieselglases stark temperaturabhängig ist (siehe Abb.2-1), ist der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung gering, wie aus Abb.8-1 zu ersehen ist. Neben Dotierungen (siehe Kapitel 9) kann die Umgebungsatmosphäre die Oberflächenspannung beeinflussen. Während kaum ein Unterschied zwischen Vakuum, Stickstoff und feuchter Luft festzustellen ist [453], wird die Oberflächenspannung durch Halogene bis zu einigen Prozent verringert [454].

Die Aufgabe der modellmäßigen Beschreibung ist es nun, die Geometrieänderungen während der Sinterung zu beschreiben und die dabei wirksamen Kräfte zu berechnen. Dies wurde in einer Reihe von verschiedenen Ansätzen versucht, von denen die wichtigsten Ergebnisse in den folgenden Abschnitten wiedergegeben werden.

8.1.1 FRENKEL MODELL

Von Frenkel [455] wurde zuerst eine geschlossene Beschreibung der Sinterung von Gläsern über den viskosen Fluß gegeben, die von verschiedenen Autoren [456]-[461] etwas korrigiert und experimentell für kleine Sinterschrumpfungen bestätigt wurden.

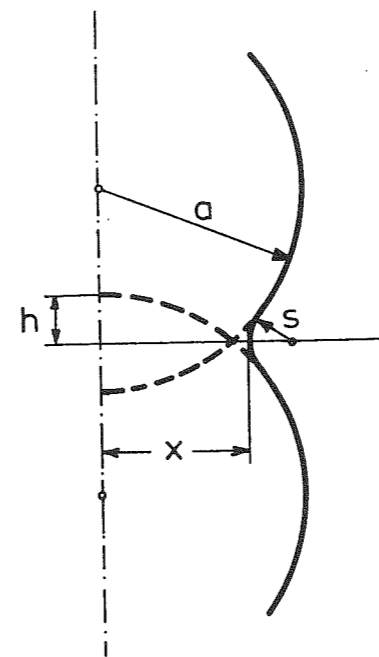
Von Frenkel wurde folgende Gleichung abgeleitet:

$$x_f^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{\sigma}{\eta} \cdot a \cdot t \quad (8-2)$$

wobei bedeuten:

- x_f : Kontaktflächenradius
- a : Teilchenradius
- σ : Oberflächenspannung
- η : Viskosität
- t : Sinterzeit

Abb.8-2
Schematische Darstellung zum Frenkel Modell



- x : Kontaktflächenradius
- s : Halsradius
- a : Teilchenradius

Die Berührungsfläche zweier Teilchen ist schematisch in Abb.8-2 dargestellt. Mit der vereinfachenden Näherung $h \approx s$ folgt

$$x_f^2 = 4 \cdot a \cdot h \quad (8-3)$$

und aus Gl.8-2 und 8-3

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{1}{a} \cdot t \quad (8-4)$$

wobei $\Delta l/l_0$ die Sinterschrumpfung bezeichnet. Damit ist es möglich, aus der Sinterschrumpfung die Viskosität bzw. die Oberflächenspannung des Glases zu bestimmen, wenn jeweils die anderen Größen bekannt sind. Wegen der bei der Ableitung gemachten Annahmen, die die Rechnung stark vereinfachen, ist der Gültigkeitsbereich jedoch auf Schrumpfungen von max. 8 % beschränkt. Dabei ist noch ein Einfluß von der Teilchengröße zu beobachten [462]. Für kleinere Teilchen sind die Abweichungen geringer.

In neueren Modellexperimenten an Glaskugeln mit einem Durch-

messer von einigen 100 μm zeigte sich, daß weitere Einschränkungen des Gültigkeitsbereiches des Frenkel-Modells wegen Winkeländerungen bei der Annäherung von mehreren Teilchen zu berücksichtigen sind [463]-[464]. Ferner zeigten diese Beobachtungen, daß die Halsoberfläche asphärisch war und von der Sinteratmosphäre abhing. Bei den anschließenden Computerberechnungen wurde das Halsvolumen dem durch die Annäherung der Teilchen verdrängten Volumen gleichgesetzt. Diese Annahme erwies sich als sehr brauchbar.

Eine detailliertere Diskussion des Frenkel Modells wird im Rahmen der eigenen Modellrechnungen durchgeführt, die auf dem Frenkelmodell basieren.

8.1.2 SCHERER MODELL

Einen vollständig anderen Ansatz hat Scherer zur Beschreibung der Sinterung von Glasteilchen gewählt. An Stelle der diskreten, kugelförmigen Glasteilchen treten Teilchenreihen, die durch einen Zylinder approximiert werden. Diese Zylinder werden rechtwinklig aneinandergesetzt, so daß sie die Kanten eines Würfels bilden. In Abb.8-3 sind die geometrischen Vorstellungen skizziert. Von diesem Modell, das auch auf viele Spezialfälle erweitert wurde [466]-[471], soll an dieser Stelle nur die grundlegende Theorie [472] betrachtet werden.

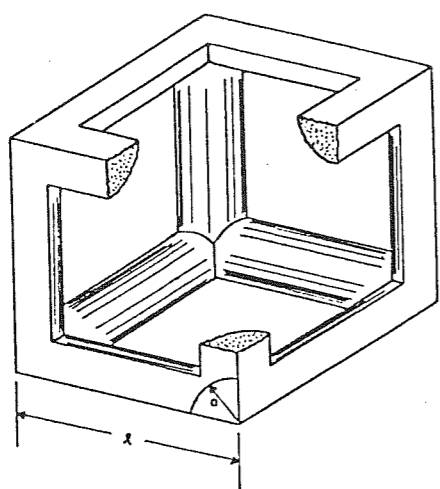


Abb.8-3
Einheitszelle im Scherer Modell.

Das Volumen V_s dieser kubischen Zelle aus Zylindern ergibt sich mit einem Korrekturglied für die Überlappung in den Ecken zu:

$$V_s = 3\pi a^2 l - 8\sqrt{2} a^3 \quad (8-5)$$

mit

- a: Radius der Zylinder (mittlerer Teilchendurchmesser)
- l: Länge des Kubus

Mit der relative Dichte g_r , die sich aus dem Verhältnis der Grundichte und der Glasdichte ($g_r = g / g_s$) ergibt, folgt

$$g_r = V_s / l^3 \quad (8-6)$$

Aus Gl.8-5 und 8-6 folgt

$$g_r = 3\pi a^2 / l^2 - 8/l^3 \cdot \sqrt{2} a^3 \quad (8-7)$$

mit $x \equiv a/l$

$$g_r = 3\pi x^2 - 8x^3 \sqrt{2} \quad (8-8)$$

In Analogie zur Quecksilberporosimetrie wird ein mittlerer Porendurchmesser d eingeführt: $\pi d^2 / 4 \approx (1 - 2a)^2$. Daraus folgt

$$l \approx d/2 \sqrt{\pi} + 2a \quad (8-9)$$

Mit diesen Annahmen lassen sich die Werte von a/l von allen Grünkörpern errechnen, von denen der Teilchendurchmesser und der Porendurchmesser bekannt ist.

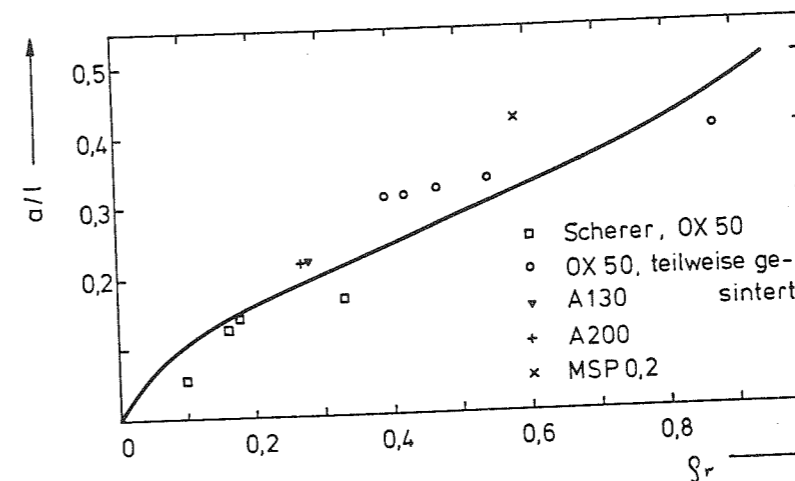


Abb.8-4
Vergleich nach dem Scherer Modell (vgl. Abb.8-3) berechneter und gemessener Probenoberflächen.

In Abb.8-4 ist ein Vergleich zwischen den nach dem Scherer Modell berechneten und den experimentellen Daten zu sehen. Liegen die Daten von Scherer zum Teil noch nahe der berechneten Kurve, so sind die Abweichungen bei den aus Aerosil OX 50 hergestellten Grünkörpern deutlich größer. Die Übereinstimmung wäre besser, wenn die Teilchendurchmesser kleiner wären. In diesem Fall würden die Abweichungen für die partiell gesinterten Proben (Meßpunkte bei größeren Dichten) wiederum größer. Hier machen sich die Grenzen dieses Modells bemerkbar.

Um die Sinterrate berechnen zu können, muß zunächst die Abnahme der Oberfläche beim Schrumpfen des Formkörpers berechnet werden, da dies die treibende Kraft für die Sinterung ist. Die Oberfläche des Grünkörpers S_c ergibt sich zu

$$S_c = 2\pi a l - 8\sqrt{2} a^2 \quad (8-10)$$

Bei der Schrumpfung steht der treibenden Kraft (durch die Oberflächenabnahme) die Verformungsarbeit des viskosen Glasflusses entgegen. Da die Materialflüsse in den Ecken nur sehr schwer zu berechnen sind, erfolgt eine weitere Vereinfachung, indem das gesamte Volumen V_s einer kubischen Zelle durch drei Zylinder mit dem Volumen V_c approximiert werden.

$$V_s = 3 V_c \quad (8-11)$$

Für V_c gilt

$$V_c = \pi a^2 \cdot [1 - (\sqrt{2}/3)a] \quad (8-12)$$

Aus Gl. 8-10 und 8-12 ergibt sich die spezifische Oberfläche S zu

$$S = \frac{S_c}{\rho_s V_s} = \frac{1}{a \rho_s} \left[\frac{6\pi l - 24\sqrt{2}a}{3\pi l - 8\sqrt{2}a} \right] \quad (8-13)$$

Nach dieser Gleichung wurden für verschiedene Grünkörper mit bekannten Teilchen- und Porendurchmesser die Oberflächen berechnet und mit den Meßwerten nach der BET-Methode ver-

glichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-1 aufgeführt. Die ersten vier Werte sind der Arbeit von Scherer [472] entnommen. Im Gegensatz zu den in Abb.8-4 eingezeichneten Meßwerten liegen diese Werte direkt auf der berechneten Kurve, was etwas verwundert. Die Abweichungen der berechneten Oberfläche S zu den BET-Meßwerten drückt das Verhältnis von S/BET aus.

Tabelle 8-1

Oberflächenberechnung nach dem Scherer-Modell

	ρ_r	d [nm]	l [nm]	a [nm]	S/BET
OX50	0.14	307.0	370.0	49.3	0.61
"	0.16	312.5	385.7	54.4	0.67
"	0.18	318.2	406.3	62.2	0.61
"	0.23	327.2	447.4	78.7	0.63
OX50	0.40	61.0	134	40	0.44
OX50	0.37	75.8	147.2	40	0.45
A130	0.28	45.8	56.6	8	1.07
A200	0.28	34.2	42.3	6	1.16
MSP	0.58	81.2	246	87	0.39
"	0.61	75.7	241	87	0.41
"	0.64	70.5	236	87	0.41
"	0.76	56.8	224	87	0.63
"	0.88	45.8	214	87	1.71
OX50	1000° C	72	143	40	0.44
"	1200"	69	141	40	0.45
"	1250"	65.6	138	40	0.48
"	1300"	52.8	127	40	0.63
"	1350"	28	105	40	3.87

Der nächste Block gibt die Werte für Grünkörper (Vernetzungsverfahren) wieder, die aus unterschiedlichem Ausgangsmaterial hergestellt wurden. Es ist eine deutliche, systematische Abweichung in Abhängigkeit von der Teilchengröße zu erkennen. Die Werte der beiden nächsten Blöcke sind an partiell gesinterten Grünkörpern gemessen worden, die einmal aus monodispersen Teilchen und im anderen Fall aus Aerosil OX 50 bestanden. In Ermangelung der Gründichten wurden beim OX 50 die Sintertemperaturen (Zonensintern mit 10 mm/min) aufgeführt. Auch hier ist wieder ein deutlicher Anstieg von S/BET mit zunehmender Sinterung zu erkennen.

Wegen der sehr vereinfachten geometrischen Annahmen ist es nicht möglich, aus diesen starken Abweichungen der berechneten und gemessenen Oberflächen Rückschlüsse auf die Sinterkinetik von submikroskopischen Glasteilchen zu ziehen und diese Modellvorstellungen entsprechend zu korrigieren.

Nachdem die Abnahme der Oberfläche als Funktion des Porendurchmessers d und des Teilchenradius a gemäß den Modellvorstellungen berechnet werden kann, bereitet es keine Schwierigkeiten mehr, die Sinterrate zu berechnen. Unter der Annahme von Frenkel, daß die durch den viskosen Fluß der Glasteilchen verzehrte Energie der durch die Reduktion der Oberfläche gewonnenen Energie gleichgesetzt werden kann, folgt für die Deformationsrate dE_f/dt eines in der Höhe h schrumpfenden Zylinders

$$dE_f/dt = (3\pi r^2/h) (dh/dt)^2 \quad (8-14)$$

wobei η die Viskosität des Glases beschreibt. Für die kubische Zelle gilt $r = a$ und $h = 1 - (8\sqrt{2}/3\pi)a$. Die durch die Oberflächenreduktion frei werdende Energie E_s ergibt sich zu

$$dE_s/dt = \sigma (dS_c/dt) \quad (8-15)$$

Aus $(d/dt)E_f = - (d/dt)E_s$ folgt nach einigen Umrechnungen

$$dx/dt = (\sigma/2\eta) (1/l) \quad (8-16)$$

wobei $x \equiv a/l$ definiert wurde. Aus Gl.8-5 und 8-6 folgt

$$l(t) = (g_0/g_s)^{1/3} \cdot \frac{l_0}{(3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3)^{1/3}} \quad (8-17)$$

wobei g_0 die Anfangsdichte und l_0 der Anfangswert von l ist. Aus Gl.8-16 und 8-17 ergibt sich durch Integrieren

$$\int \frac{2}{(3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3)^{1/3}} dx = \int (\sigma/\eta) \cdot (g_s/g_0)^{1/3} (1/l_0) dt \quad (8-18)$$

oder

$$\int \frac{2}{(3\pi/x - 8\sqrt{2})x} dx = K(t-t_0) \quad (8-19)$$

mit

$$K = (\sigma/\eta l_0) (g_s/g_0)^{1/3} \quad (8-20)$$

Das Integral in Gl.8-19 läßt sich mit der Substitution

$$y^3 = 3\pi/x - 8\sqrt{2} \quad (8-21)$$

lösen und ergibt damit einen Zusammenhang zwischen g_r und t . Es folgt

$$K(t-t_0) = - \frac{2}{\alpha} \left[0.5 \ln \frac{\alpha^2 - \alpha y + y^2}{(\alpha + y)^2} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2y - \alpha}{\alpha\sqrt{3}} \right] \quad (8-22)$$

mit $\alpha = (8\sqrt{2})^{1/3}$. Die nach Gl.8-22 berechneten Werte sind in Abb.8-5 graphisch dargestellt.

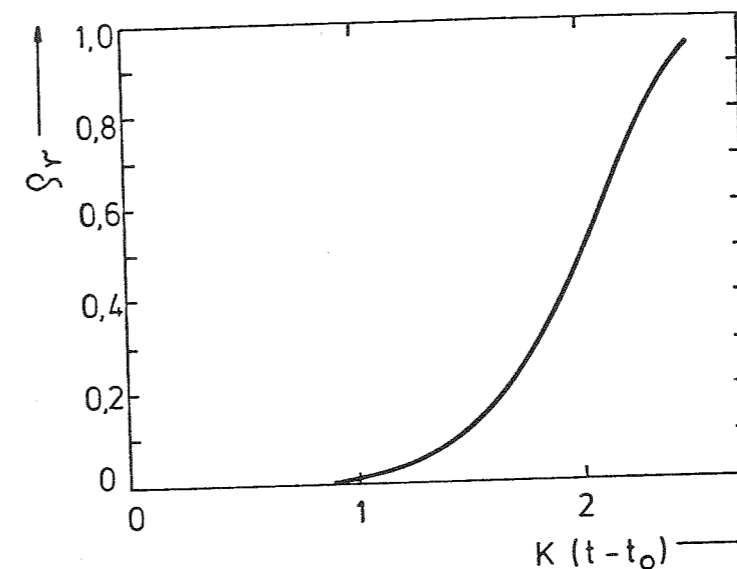


Abb.8-5
Sinterschrumpfung
nach Scherer Modell.

Das Modell erreicht eine Grenze für

$$g_r = (3\pi/4) - \sqrt{2} = 0,942 \quad (8-23)$$

da sich dann benachbarte Zylinder berühren und geschlossene

Poren bilden. Dieser Wert liegt etwas höher, als die experimentellen Beobachtungen, wonach schon bei 85 % Schrumpfung geschlossene Poren vorliegen. Der Bereich der geschlossenen Poren wird von dem Modell von Mackenzie und Shuttleworth [473] gut beschrieben (siehe nächster Abschnitt).

Die fiktive Zeit t_0 kann durch Anpassen von experimentellen Daten an die berechnete Kurve gewonnen werden. Die Steigung der Geraden ist dann K , woraus sich dann σ/η ergibt. Da die Oberflächenspannung kaum temperaturabhängig ist (Atmosphären-einfluß vernachlässigt), kann somit die Viskosität des Glases in gleicher Weise wie bei dem Frenkel-Modell bestimmt werden. Der Vergleich von Experimenten von Formkörpern aus pyrogener Kieselsäure und monodispersen Teilchen ergab bei anderen Autoren recht gute Übereinstimmungen [474]-[477].

Da beim Zonensintern sich die Temperatur laufend ändert und somit auch die effektiven Aufenthaltszeiten bei einer Temperatur nicht bekannt sind, können diese Ergebnisse nicht mit dem Scherer Modell verglichen werden. Dazu müßten Versuche durchgeführt werden, bei denen die Formkörper isotherm gesintert werden. Dabei sollten zur Erhöhung der Meßgenauigkeit die Aufheiz- und Abkühlzeit klein gegen die Sinterzeit sein, was nur bei relativ niedrigen Temperaturen (im Vergleich zum Zonensintern) möglich ist.

8.1.3 MODELL DER GESCHLOSSENEN POREN

Wie in dem vorangehenden Abschnitt schon kurz erwähnt, soll der Vollständigkeit wegen auch noch kurz das Modell der geschlossenen Poren vorgestellt werden, das von Mackenzie und Shuttleworth [473] entwickelt wurde. Dieses Modell schließt die Lücke bis zur vollständigen ($q_r = 1$) Sinterung des Grünkörpers und muß spätestens von dem Sinterstadium angewendet werden, bei dem sich bei einer Dichte von $q_r \approx 0,85$ geschlossene Poren bilden [478].

Dieses Modell geht davon aus, daß der Formkörper durch eine Vielzahl von gleichmäßig verteilten, voneinander isolierten Poren mit dem Radius r_1 beschrieben werden kann. Jede Pore ist von einer kompakten, homogenen Schale mit dem Radius r_2 umgeben, die in dem Kontinuum des Grünkörpers (das von allen übrigen Poren mit ihren Schalen gebildet wird) eingebettet ist, siehe Abb.8-6. Das Material soll inkompressibel sein und Newton'sches Fließverhalten zeigen, was für Glas und der Oberflächenspannung als treibenden Kraft stets erfüllt ist. Bei der Sinterung sollen die Poren sich gleichmäßig verkleinern, die Anzahl bleibt daher konstant.

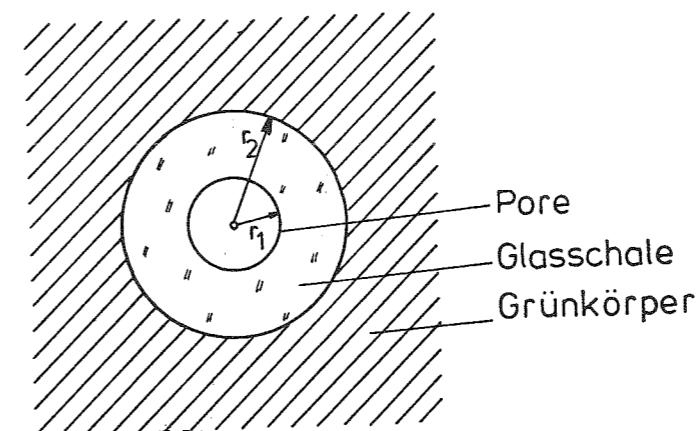


Abb.8-6
Schematische Darstellung des Mackenzie-Shuttleworth Modells.

Der Radius r_2 der äußeren Schale ergibt sich aus der Bedingung, daß eine Pore mit ihrer Schale die gleiche Dichte aufweisen muß wie der gesamte Grünkörper. Damit folgt

$$q_r = 1 - (r_1/r_2)^3 \quad (8-24)$$

Es ist sofort einzusehen, daß diese Beschreibung für $r_1/r_2 \ll 1$ gilt. Es zeigte sich aber, daß auch für $q \rightarrow 0$ noch eine hinreichende Genauigkeit erzielt wird und ein endlicher Wert für r_2 eine Wechselwirkung zwischen Porenschalen zur Folge hat. In Analogie zur Gl.8-14 ergibt sich die Deformationsrate dE_f/dt einer Pore, die unter der Scherrate $d\varepsilon/dt$ steht, zu

$$dE_f/dt = 3 \cdot \eta \cdot (d\varepsilon/dt)^2 \quad (8-25)$$

Wenn u_r die radiale Geschwindigkeit der Porenoberfläche be-

schreibt, wirkt die Oberflächenspannung mit einer Rate von $-4\pi r_1^2 u_1 2\sigma/r_1$, woraus sich die in der gesamten Schale verbrauchte Energie durch das Integral mit den Grenzen r_1 und r_2 ergibt

$$-2\sigma r_1 u_1 = 3 \int r^2 (d\varepsilon/dt)^2 \eta dr \quad (8-26)$$

Da das Material inkompressibel ist, ist die Geschwindigkeit bei jedem Radius umgekehrt proportional zum Quadrat des Radius, also $u = u_1 r_1^2/r^2$. Für die Scherrate ergibt sich

$$d\varepsilon/dt = du/dr = -2u_1 r_1^2/r^3 \quad (8-27)$$

Für eine Newton'sche Flüssigkeit folgt durch Einsetzen von Gl.8-27 in 8-26 und Berücksichtigung von Gl.8-24

$$u_1 = -\frac{\sigma}{2\eta} \cdot \frac{1}{g_r} \quad (8-28)$$

Dies bedeutet, daß vereinzelte Poren ($g_r \rightarrow 1$) nur noch sehr langsam sintern, da die Oberflächengeschwindigkeit der Pore sehr klein wird. Diese Gleichung gilt auch für zylindrische Poren.

Um einen Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen, ist es erforderlich, die Abhängigkeit der Dichte des Formkörpers von der Zeit bei vorgegebener Porendichte, Viskosität und Oberflächenspannung zu berechnen. Da das Volumen jeder Pore $4\pi r_1^3/3$ ist, folgt aus Gl.8-24

$$r_1 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{(1-g_r)}{g_r}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{n^{1/3}} \quad (8-29)$$

und mit $u_1 = dr_1/dt$

$$\frac{g_r}{dt} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \cdot \frac{\sigma \cdot n^{1/3}}{\eta} \cdot (1-g_r)^{2/3} \cdot g_r^{1/3} \quad (8-30)$$

Durch Integration von 0 bis g_r ergibt sich

$$\frac{\sigma \cdot n^{1/3}}{\eta} (t-t_0) = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \int \frac{dg_r}{(1-g_r)^{2/3} g_r^{1/3}} \quad (8-31)$$

Mit der Substitution $x^3 = (1-g_r)/g_r$ läßt sich das Integral in dieser Gleichung lösen

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+x^3}{(1+x)^3} - \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2x-1}{\sqrt{3}} \quad (8-32)$$

In Abb.8-7 ist die Lösung von Gl.8-31 grafisch dargestellt.

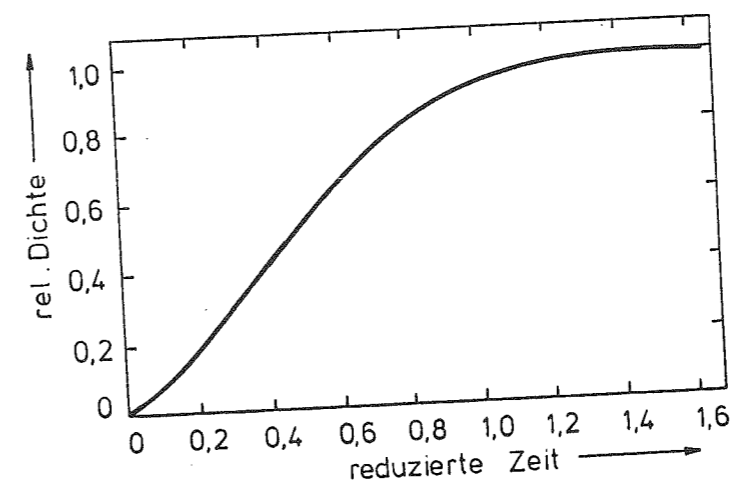


Abb.8-7
Sinterschrumpfung
nach dem Mackenzie-
Shuttleworth Modell.

Dabei bedeutet $\sigma n^{1/3} (t-t_0)/\eta$ die reduzierte Zeit. Der Wert für t_0 ist der Sinterbeginn mit der entsprechenden Gründichte des Formkörpers. Bei Abb.8-7 wurde $t=t_0$ mit $g_0=0$ gesetzt. Es ist deutlich die Ähnlichkeit der mathematischen Ableitung des Scherer Modells mit dem Mackenzie-Shuttleworth Modell zu erkennen. Daher ist es aus den schon bei der Abhandlung des Scherer Modells genannten Gründen auch hier nicht möglich, die Ergebnisse der Modellrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen des Zonensinterns zu vergleichen.

Das Mackenzie-Shuttleworth Modell läßt sich auch auf Bingham Körper anwenden, wenn die entsprechende Viskosität ($\eta = f(\varepsilon)$) eingesetzt wird. Dabei zeigt sich, daß die Sinterrate mit steigender Fließgrenze abnimmt.

Ebenfalls wurde der Einfluß von Gas in den Poren berechnet

und zwischen den Fällen des konstanten Gasdruckes und der konstanten Gasmasse unterschieden. Bei zu hohen Gasdrücken in den Poren kann der Formkörper nicht mehr dichtgesintert werden. Interessant ist auch der Fall, wenn unterschiedlich große Poren vorhanden sind. In diesem Fall ergibt sich, daß große Poren mit $2\sigma/r < p$ sich beim Sintern vergrößern, während die kleineren kollabieren.

Diese Grenze ist für Kieselglas mit einer Oberflächenspannung von 280 mN/m leicht auszurechnen. Das Ergebnis ist in Abb.8-8 aufgetragen. Alle Druck-Porenradius-Werte oberhalb der eingezeichneten Geraden sind kritisch, wenn keine Diffusion oder Lösung des eingeschlossenen Gases in das Glas erfolgt.

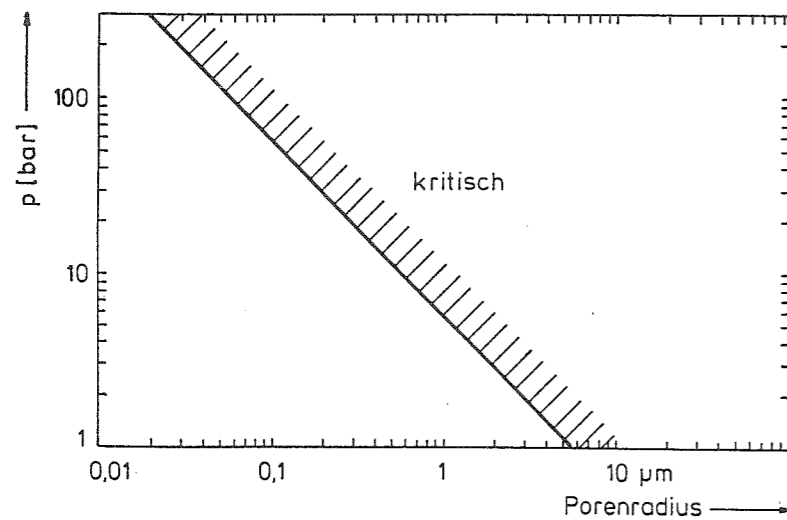


Abb.8-8
Kritische Porenradien für die Sinterung (ohne Gaslöslichkeit).

Angesichts der mittleren Porenradien von 30-40 nm in Aerosil OX 50 Formkörpern wägt man sich auf der sicheren Seite, aber es muß der starke Druckanstieg in einer geschlossenen Pore bei weiterer Verdichtung berücksichtigt werden. Dieser Einfluß ist in Abb.8-9 in Abhängigkeit von dem Verdichtungsverhältnis (Porenradius r_1 zu Beginn dividiert durch den Porenradius r_2 nach der Verdichtung) mit den Grenzen aus Abb.8-8 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß eine Pore mit einem Radius von 10 nm (entspricht etwa einer 85 %igen Sinterung eines OX 50 Formkörpers) nur bis zu einem Radius von 1,2 nm unter dem Einfluß der Oberflächenspannung verdichtet werden kann. Eine Pore mit einem Radius von 0,2 µm kann nur noch bis zu einem Radius von 60 nm verdichtet werden. Hieraus ist zu erkennen, daß die Gasdiffusion und Gasauflösung notwendig

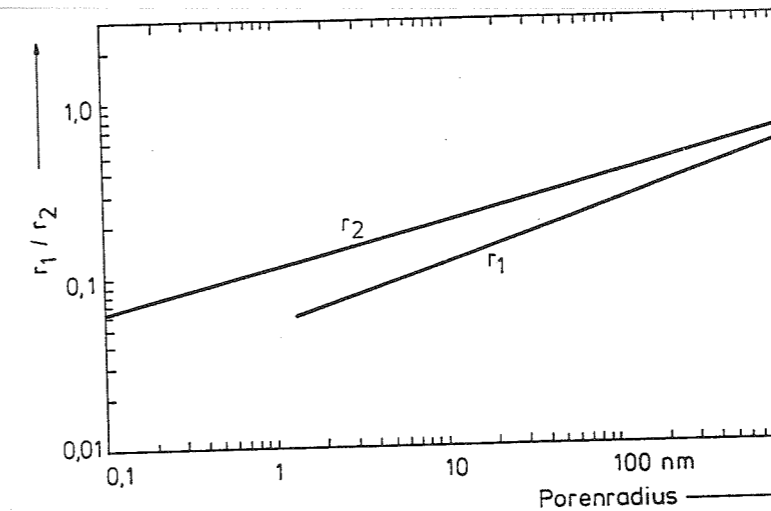


Abb.8-9
Maximale Porenschrumpfung von r_1 nach r_2 (vgl. Abb.8-6) unterhalb der kritischen Porengröße (ohne Gaslöslichkeit).

ist, um einen dichtgesinterten, transparenten Formkörper zu erhalten. So ergaben Messungen deutlich größere kritische Radien von 500 µm für Helium und 0,6 µm für Argon [481]. Dieser Aspekt wird im Abschnitt 8.3.6 nochmals aufgegriffen.

8.1.4 NEUE MODELLRECHNUNGEN

Die bisher vorgestellten Modellrechnungen wiesen alle eine Reihe von Mängeln auf. So lag es auf der Hand, hier eine Verbesserung zu versuchen. Da das Frenkel Modell mit der Beschreibung des Ineinanderfließens von sphärischen Glasteilchen der Realität wesentlich näher kommt, als das Scherer Modell, wurde die geometrische Vereinfachung von Frenkel durch eine korrekte Berechnung ersetzt.

In Abb.8-10 ist noch einmal die Geometrie von zwei Teilchen, die zusammenfließen, dargestellt. Bei der Annäherung der Teilchen um die Länge h wird jeweils das Volumen V_1 verdrängt. Dies soll quantitativ zur Halsbildung (Volumen V_2) zwischen den berührenden Teilchen beitragen. Es ist also zunächst die Aufgabe, die Volumina V_1 und V_2 zu berechnen und daraus den Zusammenhang zwischen h , r und α zu bestimmen. Zuvor sollen aber noch die Voraussetzungen klar definiert werden, die diesem Modell zu Grunde liegen. Sie sind ähnlich dem Modell von German und Munir [479], [480].

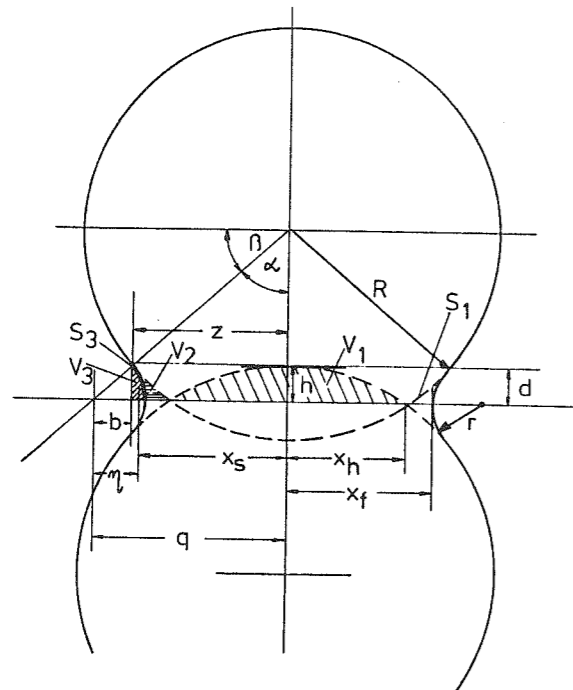


Abb.8-10
Bezeichnungen für die
eigenen Modellrechnungen.

Die vier Voraussetzungen sind:

- (1) Die Glasteilchen sind inkompressibel und das bei der Annäherung von zwei Teilchen verdrängte Volumen V_1 trägt ausschließlich zur Halsbildung bei.
- (2) Der Teilchenradius R verändert sich nicht.
- (3) Die Halsfläche ist sphärisch und kann mit dem Radius r beschrieben werden.
- (4) Die mittlere Anzahl der Kontaktpunkte zu benachbarten Teilchen hängt von der Grundichte ab (Koordinationszahl).

Zunächst werden die Volumina V_1 und V_2 berechnet. Für den Kugelabschnitt gilt

$$V_1 = (1/3) \cdot \pi \cdot h^2 \cdot (3R - h) \quad (8-33)$$

Dagegen ist die Berechnung von V_2 umfangreicher. Es setzt sich aus dem Volumen eines Zylinder zusammen, von dem eine Kugelschicht und ein Torussegment V_3 abgezogen werden:

$$V_2 = d \cdot \pi \cdot z^2 - (\pi/6) \cdot d \cdot (3z^2 + 3x_h^2 + d^2) - V_3 \quad (8-34)$$

$$\text{mit:} \quad d = r \cdot \sin \beta \quad (8-35)$$

$$z = R \cdot \cos \beta \quad (8-36)$$

$$x_h = (2h \cdot R - h^2)^{1/2} \quad (8-37)$$

$$\text{folgt} \quad h = R - (R^2 - (4x_h^2/4))^{1/2} = R \cdot (1 - \cos \alpha) \quad (8-38)$$

Damit folgt für Gl.8-34

$$V_2 = \pi r R^2 \sin \beta \cdot \cos^2 \beta - (\pi/6) r \cdot \sin \beta [3R^2 \cos^2 \beta + 3(2hR - h^2) + r^2 \sin^2 \beta] - V_3 \quad (8-39)$$

Mit $\cos^2 \beta + \sin^2 \beta = 1$ ergibt sich

$$V_2 = \pi r R^2 \sin \beta (1 - \sin^2 \beta) - (\pi/6) r \cdot \sin \beta [3R^2 (1 - \sin^2 \beta) + 6hR - 3h^2 + r^2 \sin^2 \beta] - V_3 \quad (8-40)$$

Die Berechnung des Torussegmentes V_3 erfolgt mit Hilfe der 2. Guldinschen Regel [482], [483], wonach das Volumen sich aus dem Produkt der Querschnittsfläche F_3 und der Länge des Weges ergibt, der vom Schwerpunkt bei der Drehung um die Drehachse beschrieben wird.

Zunächst wird das Volumen $2 \cdot V_3$ des gesamten Torussegmentes berechnet:

$$2 \cdot F_3 = (r^2/2) \cdot [(\pi \cdot 2\beta)/180 - \sin 2\beta] \quad (8-41)$$

Wird der Schwerpunkt des Kreisabschnittes von x_s angegeben, so ergibt sich das Volumen $2 \cdot V_3$ für den vollständigen Torusring zu

$$2 \cdot V_3 = 2\pi \cdot x_s \cdot 2 \cdot F_3 \quad (8-42)$$

Der Schwerpunkt x_s berechnet sich aus den Koordinaten, wobei die Integralgrenzen $+d$ und $-d$ sind

$$\bar{x} = \int x \cdot f(x) dx / \int f(x) dx \quad (8-43)$$

$$\eta(x) = \int f(x)^2 dx / \int f(x) dx \quad (8-44)$$

mit der Kreisgleichung

$$f(x) = (r^2 - x^2)^{1/2} \quad (8-45)$$

Da $f(x) = 0$ muß nur noch $\eta(x)$ berechnet werden

$$\int f(x)^2 dx = \int (r^2 - x^2) dx = [r^2 x - (1/3)x^3] \\ = 2d (r^2 - (1/3)d^2) \quad (8-46)$$

$$\int f(x) dx = d (r^2 - d^2)^{1/2} + r^2 \arcsin(d/r) \quad (8-47)$$

Aus Gl.8-44, 8-46 und 8-47 folgt

$$\eta = \frac{2d (r^2 - (1/3)d^2)}{d (r^2 - d^2)^{1/2} + r^2 \arcsin(d/r)} \quad (8-48)$$

Somit ergibt sich x_s zu

$$x_s = z + b - \eta \quad (8-49)$$

$$b = r \cdot \cos \beta \quad (8-50)$$

Aus Gl.8-36 und 8-48 folgt

$$x_s = (r + R) \cdot \cos \beta - \eta \quad (8-51)$$

und aus Gl.8-41, 8-42 und 8-51

$$V_3 = (\pi/2) \cdot r^2 \cdot [(R+r) \cos \beta - \eta] \cdot [(2\beta\pi/180) - \sin 2\beta] \quad (8-52)$$

Der Kontaktflächenradius x_f läßt sich jetzt auch berechnen. Mit

$$h_3 = r - r \cdot (1 - \sin^2 \beta)^{1/2} \quad (8-53)$$

folgt

$$x_f = z - h_3 \quad (8-54)$$

Durch Einsetzen von Gl.8-52 in 8-40 und Gleichsetzen von Gl.8-40 und 8-33 ($V_1 = V_2$) liegen zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten vor, wenn der Wert des Teilchenradius R gewählt wird. Die Berechnungen erfolgten iterativ auf einem Rechner mit einem Programm, das in Ms-Basic geschrieben wurde

und im Anhang 1 aufgelistet ist. Die berechneten Werte von der Längenschrumpfung H/LO (entspricht $\Delta L/Lo$), dem Halsradius R_2 (entspricht r in den Formeln) und dem Winkel α sind für verschiedene Überlappungen h in den Tabellen 8-2 für $R = 40\text{nm}$ (Aerosil OX 50) und 8-3 für $R = 6\text{nm}$ (Aerosil A200) aufgeführt. Die Differenz von V_1 und V_2 in den letzten Spalten zeigt die Genauigkeit der Iteration an.

Zusätzlich wurden diese Werte in den Abb.8-11 und 8-12 grafisch dargestellt. So ist in Abb.8-11 deutlich zu erkennen, daß zwischen der Überlappung h und dem Halsradius r nur für sehr kleine Werte ein linearer Zusammenhang besteht. Nur in diesem Bereich ist die von Frenkel benutzte Näherung $h \approx r$ akzeptabel.

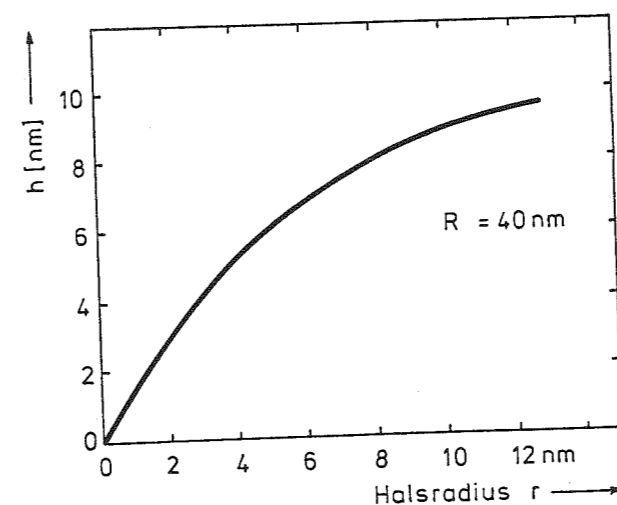


Abb.8-11
Berechneter Zusammenhang zwischen der Teilchenüberlappung h und dem Halsradius r .

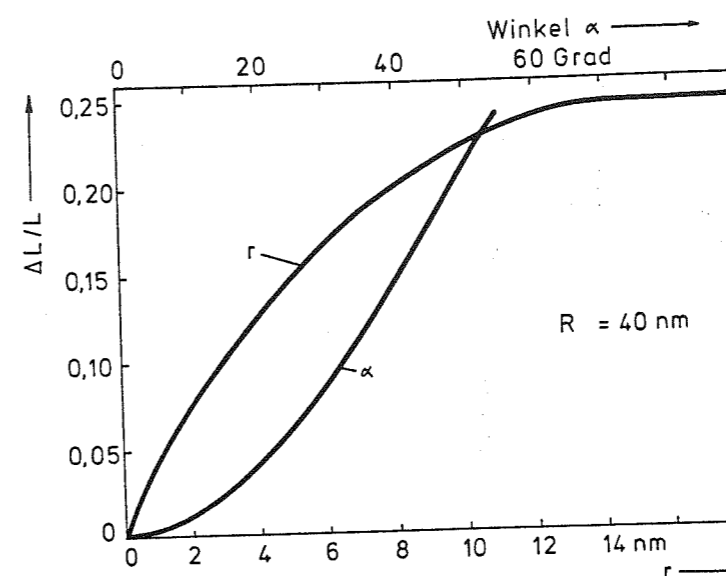


Abb.8-12
Berechneter Zusammenhang zwischen der Schrumpfung und dem Halsradius r sowie dem Tangentenwinkel α

Tabelle 8-2

Berechnung des Hals- und Kontaktwinkels für $R_1 = 40 \text{ nm}$
 ($H = 0,03$, Inkrement $R_2 = 0,0015$)

H	H/LO	R2	ALPHA	V1-V2
0.20	0.01	0.11	7.13	-0.25
0.40	0.01	0.22	10.07	-0.54
0.60	0.02	0.33	12.33	-0.39
0.80	0.02	0.45	14.28	-1.07
1.00	0.03	0.57	15.99	-1.33
1.20	0.03	0.69	17.53	-0.80
1.40	0.04	0.82	18.98	-1.84
1.60	0.04	0.95	20.33	-2.09
1.80	0.05	1.08	21.58	-1.23
2.00	0.05	1.22	22.80	-2.48
2.20	0.06	1.36	23.95	-2.54
2.40	0.06	1.50	25.04	-1.12
2.60	0.07	1.65	26.11	-2.14
2.80	0.07	1.80	27.13	-1.54
3.00	0.08	1.96	28.14	-3.62
3.20	0.08	2.12	29.11	-3.85
3.40	0.09	2.28	30.04	-1.94
3.60	0.09	2.45	30.97	-2.70
3.80	0.10	2.62	31.86	-1.03
4.00	0.10	2.80	32.74	-2.01
4.20	0.11	2.98	33.60	-0.23
4.40	0.11	3.17	34.45	-0.97
4.60	0.12	3.37	35.29	-4.21
4.80	0.12	3.57	36.11	-4.14
5.00	0.12	3.77	36.90	-0.46
5.20	0.13	3.99	37.71	-4.53
5.40	0.13	4.21	38.50	-4.58
5.60	0.14	4.43	39.26	-0.28
5.80	0.14	4.67	40.04	-3.09
6.00	0.15	4.91	40.79	-0.99
6.20	0.15	5.17	41.56	-5.31
6.40	0.16	5.43	42.30	-3.99
6.60	0.16	5.70	43.04	-2.45
6.80	0.17	5.98	43.78	-0.20
7.00	0.17	6.28	44.52	-2.27
7.20	0.18	6.59	45.25	-2.34
7.40	0.18	6.92	45.99	-5.07
7.60	0.19	7.26	46.72	-4.21
7.80	0.19	7.62	47.45	-3.99
8.00	0.20	8.00	48.19	-3.11
8.20	0.20	8.40	48.93	-0.12
8.40	0.21	8.84	49.68	-2.07
8.60	0.21	9.31	50.45	-1.66
8.80	0.22	9.83	51.24	-3.45
9.00	0.22	10.40	52.04	-2.29
9.20	0.23	11.05	52.89	-0.91
9.40	0.23	11.84	53.82	-2.11
9.60	0.24	12.90	54.92	-1.26

Tabelle 8-3

Berechnung des Hals- und Kontaktwinkels für $R_1 = 6 \text{ nm}$
 ($H = 0,03$, Inkrement $R_2 = 0,0015$)

H	H/LO	R2	ALPHA	V1-V2
0.03	0.01	0.02	7.13	-0.00
0.06	0.01	0.03	10.07	-0.00
0.09	0.02	0.05	12.33	-0.00
0.12	0.02	0.07	14.28	-0.00
0.15	0.02	0.09	15.99	-0.00
0.18	0.03	0.10	17.53	-0.00
0.21	0.04	0.12	18.98	-0.01
0.24	0.04	0.14	20.33	-0.01
0.27	0.05	0.16	21.58	-0.00
0.30	0.05	0.18	22.80	-0.01
0.33	0.05	0.20	23.95	-0.01
0.36	0.06	0.22	25.04	-0.00
0.39	0.07	0.25	26.11	-0.01
0.42	0.07	0.27	27.13	-0.01
0.45	0.07	0.29	28.14	-0.01
0.48	0.08	0.32	29.11	-0.01
0.51	0.09	0.34	30.04	-0.01
0.54	0.09	0.37	30.97	-0.01
0.57	0.09	0.39	31.86	-0.00
0.60	0.10	0.42	32.74	-0.01
0.63	0.10	0.45	33.60	-0.00
0.66	0.11	0.48	34.45	-0.00
0.69	0.11	0.51	35.29	-0.01
0.72	0.12	0.54	36.11	-0.01
0.75	0.12	0.57	36.90	-0.00
0.78	0.13	0.60	37.71	-0.02
0.81	0.13	0.63	38.50	-0.02
0.84	0.14	0.66	39.26	-0.00
0.87	0.14	0.70	40.04	-0.01
0.90	0.15	0.74	40.79	-0.00
0.93	0.15	0.78	41.56	-0.02
0.96	0.16	0.81	42.30	-0.01
0.99	0.16	0.86	43.04	-0.01
1.02	0.17	0.90	43.78	-0.00
1.05	0.17	0.94	44.52	-0.01
1.08	0.18	0.99	45.25	-0.01
1.11	0.18	1.04	45.99	-0.02
1.14	0.19	1.09	46.72	-0.01
1.17	0.19	1.14	47.45	-0.01
1.20	0.20	1.20	48.19	-0.01
1.23	0.20	1.26	48.93	-0.00
1.26	0.21	1.33	49.68	-0.01
1.29	0.21	1.40	50.45	-0.01
1.32	0.22	1.47	51.23	-0.01
1.35	0.22	1.56	52.04	-0.01
1.38	0.23	1.66	52.89	-0.00
1.41	0.23	1.78	53.82	-0.01
1.44	0.24	1.94	54.92	-0.00

In Abb.8-12 ist die obere Grenze für diese Modellbeschreibung zu erkennen. Für lineare Schrumpfungen ($\Delta L/L_0$) größer als 0,25 wird der Halsradius sehr groß, und es ist nicht mehr möglich, das gesamte verdrängte Volumen V_1 in das Halsvolumen V_2 mit einer konkaven Oberfläche zu überführen. Die reale Modellgrenze wird jedoch schon früher erreicht, wie etwas später noch gezeigt wird.

Der Vollständigkeit wegen wurde in Abb.8-13 noch der linke Teil der Gl.8-2 mit dem Kontaktflächenradius x_f gegenüber der linearen Schrumpfung aufgetragen. Auch hier ist ein linearer Zusammenhang nur für kleine Werte zu erkennen.

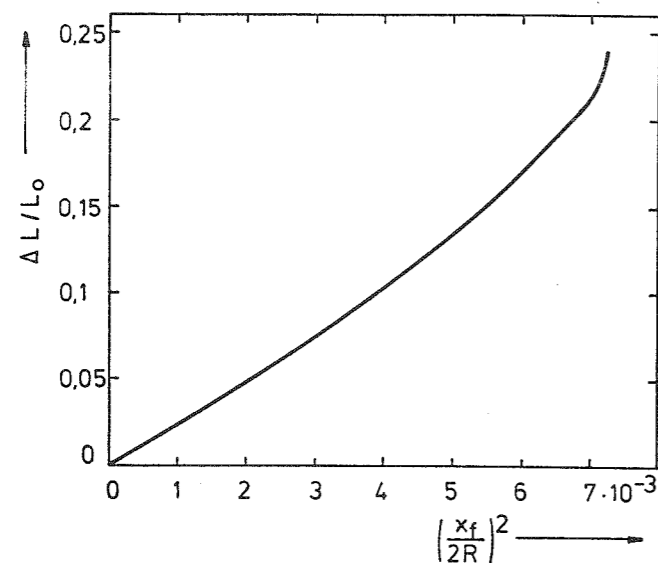


Abb.8-13
Berechneter Zusammenhang zwischen der Schrumpfung und dem Kontaktflächenradius x_f .

Bei der Modellrechnung wurde bisher nur eine Kontaktstelle zwischen zwei Teilchen betrachtet. Bei einer räumlichen Anordnung vieler Teilchen muß aber jedes Teilchen mindestens zwei Kontaktstellen aufweisen, damit der Grünkörper zusammenhält. Die mittlere Anzahl dieser Kontaktstellen eines Glasteilchens wird als Koordinationszahl bezeichnet, die von der Grunddichte des Formkörpers abhängt. Von der Anordnung von Kugeln ist die Koordinationszahl für verschiedene Symmetrien mit dem dazugehörenden Raumerfüllungsgrad bekannt. Diese Werte wurden in Abb.8-14 als Punkte eingetragen. Für geringere Dichten wurden aus der Literatur [484]-[486] bekannte Werte eingezeichnet. Diese Kurve definiert den Zusammenhang zwischen der in diesen Modellrechnungen verwendeten Koordinationszahl und der Grunddichte (entspricht Vol.% Feststoff).

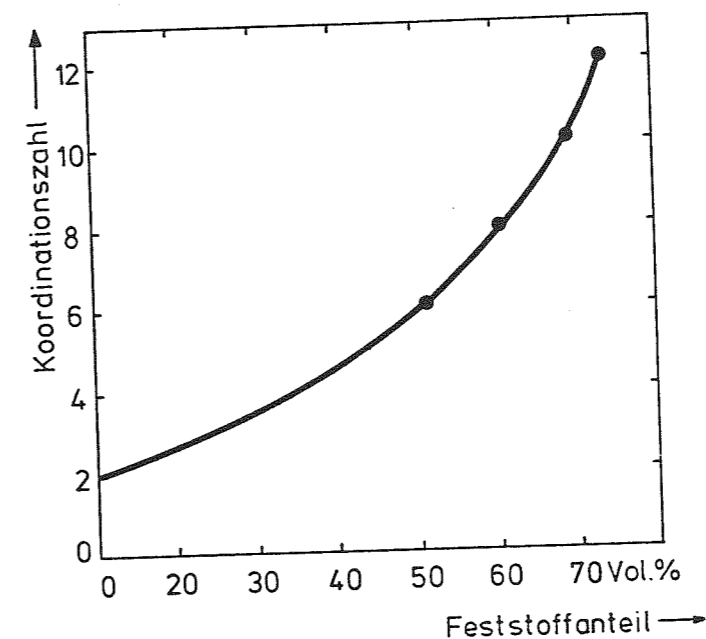


Abb.8-14
Abhängigkeit der Koordinationszahl von dem Feststoffanteil (Gründichte).

Die geringste Koordinationszahl ist 2, da sonst lose Teilchen vorhanden wären.

In Abb.8-15 wurden in einer etwas veränderten Darstellung die Zusammenhänge zwischen der linearen Schrumpfung und der Koordinationszahl sowie der Grunddichte ($\rho_r = (L/L_0)^3$) aufge-

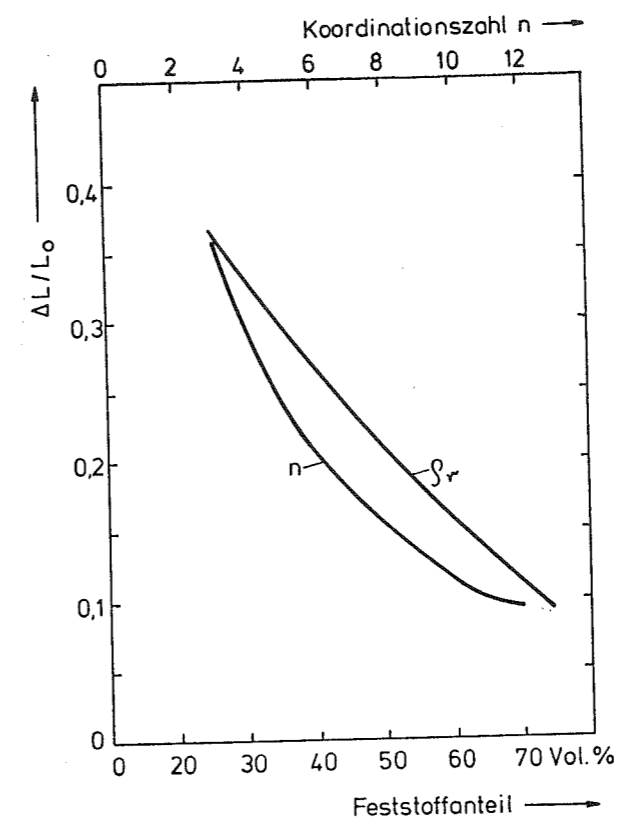


Abb.8-15
Abhängigkeit von der linearen Schrumpfung von Grunddichte und Koordinationszahl.

tragen. Die Kurve für die Koordinationszahl hat eine untere Grenze, die etwas später erklärt wird. Eine weitere Kompaktierung der Probe ist dann nur noch über eine Erhöhung der Koordinationszahl möglich. Dies kann leicht zur Bildung einer bimodalen Struktur führen, die aber mit diesem Modell zur Zeit noch nicht berechnet werden kann.

Mit den bisher errechneten Werten war noch kein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen möglich. Dazu wird jetzt die Oberflächenabnahme während der Annäherung von zwei Teilchen berechnet, wobei die Koordinationszahl n als Parameter benutzt wird.

Die Gesamtoberfläche S_g ergibt sich aus der Oberfläche des kugelförmigen Teilchens S und der Torussegmentaußenoberfläche S_3 , von der die Kugelabschnittsfläche S_1 abgezogen wird:

$$S_g = S + n \cdot S_3 - n \cdot S_1 \quad (8-55)$$

wobei n die Koordinationszahl bezeichnet. Die Kugeloberfläche und die Kugelabschnittsoberfläche ist bekannt

$$S = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \quad (8-56)$$

$$S_1 = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot h \quad (8-57)$$

während die Oberfläche des Torus sich nach der 1. Guldinschen Regel [482], [483] berechnen läßt, wonach sich die gesuchte Fläche aus dem Produkt der Länge des rotierenden Bogens und der Länge des Weges ergibt, der bei der Rotation des Schwerpunktes des Bogens beschrieben wird.

Mit den Bezeichnungen aus Abb. 8-10 ergibt sich die gesamte Mantelfläche $M = 2 \cdot S_3$ durch das Integral mit den Grenzen $x = \pm d$

$$M = 2\pi \int (q - (r^2 - x^2)^{1/2}) ds \quad (8-58)$$

das sich mit den Substitutionen $x = r \cdot \cos \varphi$, $y = q - r \cdot \sin \varphi$, $dx = -r \cdot \sin \varphi d\varphi$ und $ds = -r d\varphi$ lösen läßt. Es ergibt sich

ein Integral mit den Grenzen $a = \arccos \sin \beta$ und $b = \pi - \arccos \sin \beta$

$$M = 2\pi r \int (q - r \cdot \sin \varphi) d\varphi \quad (8-59)$$

das sich leicht lösen läßt. Es folgt

$$M = 2\pi^2 \cdot r \cdot q - 4\pi \cdot r \cdot q \cdot a - 4\pi \cdot r^2 \cdot \cos a \quad (8-60)$$

oder

$$S_3 = \pi^2 \cdot r \cdot q - 2\pi \cdot r \cdot q \cdot a - 2\pi \cdot r^2 \cdot \cos a \quad (8-61)$$

Aus Gl. 8-55 und 8-61 ergibt sich die berechnete Oberfläche des Grünkörpers aus kugelförmigen Teilchen. Die Berechnung erfolgte ebenfalls mit einem Rechenprogramm, das mit im Anhang 1 aufgeführt ist. Die Oberflächenabnahme S/S_0 ist unabhängig von der Teilchengröße. Die Werte sind für verschiedene Koordinationszahlen in der Tabelle 8-4 wiedergegeben und in Abb. 8-16 grafisch dargestellt.

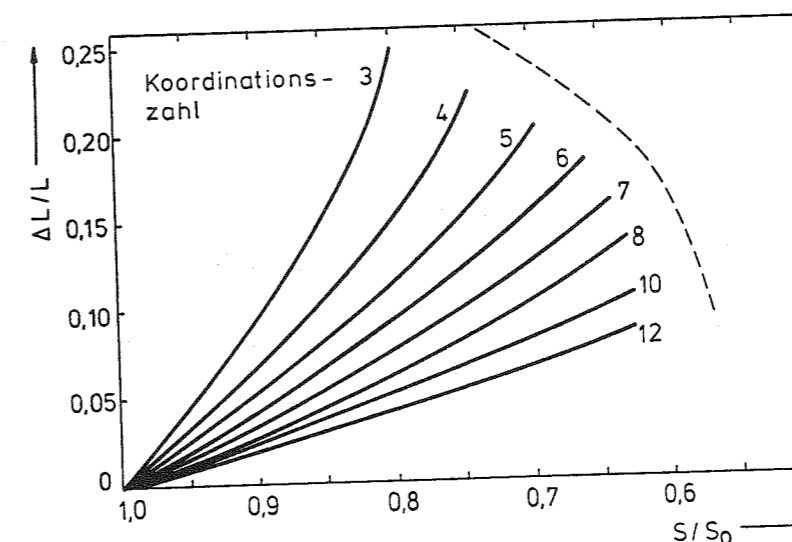


Abb. 8-16
Berechneter Zusammenhang für Kugeln zwischen der Schrumpfung $\Delta L/L$ und der Oberflächenabnahme S/S_0 für verschiedene Koordinationszahlen.

Dieses Modell erreicht seine Grenze, wenn Hälse verschiedener Kontaktstellen sich berühren. Die maximale lineare Schrumpfung oder der maximale Winkel α , der von diesem Modell beschrieben wird, ist von der Koordinationszahl abhängig und endet jeweils am Ende der gezeichneten Kurve. Die gestrichelte Linie zeigt die Bildung von geschlossenen Poren an.

Tabelle 8-4

Berechnung der Oberflächen für verschiedene Koordinationszahlen

H/LO	KZ=	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.005	0.993	0.991	0.988	0.986	0.984	0.982	0.979	0.977	0.975	0.972	0.972
0.010	0.987	0.982	0.978	0.973	0.969	0.964	0.960	0.955	0.951	0.948	0.948
0.015	0.980	0.974	0.967	0.961	0.954	0.948	0.941	0.934	0.928	0.921	0.921
0.020	0.974	0.966	0.957	0.949	0.940	0.931	0.923	0.914	0.906	0.897	0.897
0.025	0.968	0.958	0.947	0.937	0.926	0.916	0.905	0.895	0.884	0.874	0.874
0.030	0.963	0.950	0.938	0.925	0.913	0.900	0.888	0.876	0.863	0.851	0.851
0.035	0.957	0.943	0.929	0.914	0.900	0.886	0.871	0.857	0.843	0.828	0.828
0.040	0.952	0.935	0.919	0.903	0.887	0.871	0.855	0.839	0.823	0.806	0.806
0.045	0.946	0.928	0.910	0.892	0.875	0.857	0.839	0.821	0.803	0.785	0.785
0.050	0.941	0.921	0.902	0.882	0.862	0.843	0.823	0.803	0.784	0.764	0.764
0.055	0.936	0.914	0.893	0.872	0.850	0.829	0.807	0.786	0.765	0.743	0.743
0.060	0.931	0.908	0.884	0.861	0.838	0.815	0.792	0.769	0.746	0.723	0.723
0.065	0.926	0.901	0.876	0.851	0.827	0.802	0.777	0.752	0.728	0.703	0.703
0.070	0.921	0.894	0.868	0.841	0.815	0.789	0.762	0.736	0.709	0.683	0.683
0.075	0.916	0.888	0.860	0.832	0.804	0.776	0.748	0.720	0.692	0.664	0.664
0.080	0.911	0.882	0.852	0.822	0.793	0.763	0.734	0.704	0.674	0.645	0.645
0.085	0.906	0.875	0.844	0.813	0.782	0.750	0.719	0.688	0.657	0.626	0.626
0.090	0.902	0.869	0.836	0.804	0.771	0.738	0.705	0.673	0.640	0.607	0.607
0.095	0.897	0.863	0.829	0.794	0.760	0.726	0.692	0.657	0.623	0.589	0.589
0.100	0.893	0.857	0.821	0.786	0.750	0.714	0.678	0.643	0.607	0.571	0.571
0.105	0.888	0.851	0.814	0.777	0.739	0.702	0.665	0.628	0.590	0.553	0.553
0.110	0.884	0.845	0.807	0.768	0.729	0.691	0.652	0.613	0.574	0.536	0.536
0.115	0.880	0.840	0.800	0.759	0.719	0.679	0.639	0.599	0.559	0.519	0.519
0.120	0.875	0.834	0.792	0.751	0.709	0.668	0.626	0.585	0.543	0.502	0.502
0.125	0.871	0.828	0.785	0.742	0.700	0.657	0.614	0.571	0.528	0.485	0.485
0.130	0.867	0.823	0.779	0.734	0.690	0.646	0.602	0.557	0.513	0.469	0.469
0.135	0.863	0.818	0.772	0.726	0.681	0.635	0.590	0.544	0.498	0.453	0.453
0.140	0.859	0.812	0.765	0.718	0.671	0.624	0.577	0.530	0.484	0.437	0.437
0.145	0.855	0.807	0.759	0.711	0.662	0.614	0.566	0.518	0.469	0.421	0.421
0.150	0.851	0.802	0.752	0.703	0.653	0.604	0.554	0.505	0.455	0.406	0.406
0.155	0.848	0.797	0.746	0.695	0.645	0.594	0.543	0.492	0.442	0.391	0.391
0.160	0.844	0.792	0.740	0.688	0.636	0.584	0.532	0.480	0.428	0.376	0.376
0.165	0.840	0.787	0.734	0.681	0.628	0.574	0.521	0.468	0.415	0.361	0.361
0.170	0.837	0.782	0.728	0.674	0.619	0.565	0.510	0.456	0.402	0.347	0.347
0.175	0.833	0.778	0.722	0.667	0.611	0.556	0.500	0.445	0.389	0.334	0.334
0.180	0.830	0.773	0.717	0.660	0.603	0.547	0.490	0.433	0.377	0.320	0.320
0.185	0.827	0.769	0.711	0.654	0.596	0.538	0.480	0.423	0.365	0.307	0.307
0.190	0.824	0.765	0.706	0.647	0.588	0.530	0.471	0.412	0.353	0.294	0.294
0.195	0.821	0.761	0.701	0.641	0.581	0.521	0.462	0.402	0.342	0.282	0.282
0.200	0.818	0.757	0.696	0.635	0.574	0.514	0.453	0.392	0.331	0.270	0.270
0.205	0.815	0.753	0.691	0.630	0.568	0.506	0.444	0.383	0.321	0.259	0.259
0.210	0.812	0.750	0.687	0.624	0.562	0.499	0.437	0.374	0.311	0.249	0.249
0.215	0.810	0.746	0.683	0.620	0.556	0.493	0.429	0.366	0.303	0.239	0.239
0.220	0.808	0.744	0.680	0.615	0.551	0.487	0.423	0.359	0.295	0.231	0.231
0.225	0.806	0.741	0.676	0.612	0.547	0.482	0.418	0.353	0.288	0.223	0.223
0.230	0.804	0.739	0.674	0.609	0.544	0.479	0.413	0.348	0.283	0.218	0.218
0.235	0.804	0.739	0.673	0.608	0.542	0.477	0.412	0.346	0.281	0.216	0.216
0.240	0.805	0.740	0.675	0.610	0.545	0.480	0.415	0.350	0.285	0.220	0.220

Die Modellrechnungen haben jetzt ein Stadium erreicht, an dem eine Überprüfung mit experimentellen Daten möglich ist. Da die Berechnung des viskosen Flusses während der Annäherung von zwei Teilchen wegen der Geometrie mit komplizierten Spannungstensoren recht aufwendig werden dürfte, müssen hier wahrscheinlich weitere Näherungen eingeführt werden. Daher muß zunächst der Vergleich Modell-Experiment notwendig, der im Anschluß an die Diskussion der Sinterergebnisse im Abschnitt 8.5 erfolgt. Dann wird sich auch zeigen, ob eine Erweiterung dieses Modells auf die Sinterung geschlossener Poren sinnvoll ist.

8.2 APPARATUREN ZUR SINTERUNG

Zur technischen Durchführung der Sinterung sind Apparaturen notwendig, in denen die Proben in der gewünschten Weise erhitzt werden können. Da die Sinterung zu einem kompakten Kieselglas unterhalb des Schmelzpunktes möglich ist, liegt die Temperatur, die mit der Apparatur erreichbar sein muß, bei etwa 1500 bis 1700°C.

Die zur Erhitzung der Probe notwendige Energie kann mit unterschiedlichen Methoden und verschiedenen apparativen Konzepten in den Formkörper eingekoppelt werden. Da die technische Anforderung bestand, nicht nur kurze, wenige Zentimeter lange Probenstücke, sondern auch über 0,5 m lange Formkörper zu sintern, wäre eine isotherme Erwärmung der gesamten Probe sehr aufwendig. Bei dieser Sinterweise besteht auch die Gefahr, daß die äußeren Probenteile zuerst dicht sintern und dadurch im Inneren der Probe Gase eingeschlossen werden, die dann nur sehr schwer entweichen können.

Dagegen ist beim Zonensintern nur ein kleiner Ofen mit einer kurzen heißen Zone erforderlich, der wesentlich preisgünstiger erstellt werden kann. Daher wurde dieses Ofenkonzept verfolgt, zumal bekannt ist, daß die nach dem OVD- und VAD-Verfahren produzierten Vorformen zur Herstellung von Licht-

leitfasern auch nach diesem Verfahren gesintert werden. Auch ist beim Zonensintern durch die fast senkrecht zur Bewegungsrichtung liegenden Isothermen die Gefahr des Gaseinschlusses geringer. Diesen Vorteilen steht der Nachteil entgegen, eine Relativbewegung von Ofenzone und Probe (eventuell mit einer gasdichten Schiebedurchführung) zu realisieren.

Zunächst soll aber in den folgenden Abschnitten auf die verschiedenen Erhitzungsmethoden eingegangen sowie deren Möglichkeiten diskutiert werden.

8.2.1 KONVENTIONELLE ÖFEN

In diesem Abschnitt sollen die Öfen betrachtet werden, bei denen Heizelemente durch elektrischen Strom erhitzt und die so erzeugte Wärme über Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung auf die zu sinternde Probe übertragen wird.

Die vorgegebene Arbeitstemperatur von 1500 bis 1700°C schränkt die Anzahl der geeigneten Heizelemente bereits ein.

Tabelle 8-5

Zusammenstellung verschiedener Ofendaten

Heizelement	Atmosphäre	T(max) [°C]	Form	Stromfluß
Graphit	N ₂ /H ₂	2 600	U-Profil	direkt
LaCrO ₃	Luft	1 850	Stab	"
MoSi ₂	"	1 800	U-Profil	"
SiC	"	1 650	Stab	"
SiC	"	1 500	Rohr	"
ZrO ₂	"	2 200	"	induktiv

In Tabelle 8-5 sind die bekannten, kommerziell zur Verfügung stehenden Heizelemente mit ihren wesentlichen Eigenschaften aufgeführt. Von der Grenztemperatur stehen die Graphit- und ZrO₂-Öfen an der Spitze und verfügen somit über eine Temperaturreserve, die für das Sintern eigentlich nicht notwendig ist. Derartige Öfen sind komplett mit der entsprechenden Leistungsversorgung zu kaufen und wurden vorrangig für das

Ziehen von Fasern entwickelt. Zur Zeit beträgt der maximale Innendurchmesser des Ofens etwa 70 mm für ZrO₂-Öfen und 114 mm für Graphitöfen (z.B. Astro Industries, Inc., USA), wobei der Trend zu noch größeren Durchmessern geht. Diese Maße reduzieren sich noch um das Arbeitsrohr. Trotz der aufwendigeren induktiven Heizung des ZrO₂-Ofens geht der Trend zu diesem Ofentyp, da größere Standzeiten erreicht werden und eine aufwendige Spülung mit Inertgas wie bei den Graphitöfen nicht notwendig ist.

Ein spezieller Graphitofen ist in [487] beschrieben, bei dem ein langer Graphitheizer in einer schmalen Zone induktiv in einer Schutzgasatmosphäre aufgeheizt wird. Das Zonensintern der Probe erfolgt durch Verschieben der Induktionsspule, wodurch eine Probenbewegung überflüssig und die Anzahl der Probleme kleiner wird.

An der unteren Temperaturgrenze rangieren die Öfen mit SiC-Heizelementen. Mit rohrförmigen Heizelementen sind sehr einfache Aufbauten möglich, da außer dem Heizelement nur noch zwei ineinander gesteckte Rohre aus Faserisolationmaterial notwendig sind, die das Heizelement zu zentrieren. Nach außen werden weitere Isolationsschichten und eine Haltevorrichtung angebracht. Derartige Heizelemente werden von der Firma Sigri Elektrographit, Meitingen (bei Augsburg) mit einem Innendurchmesser bis 40 mm und von der Firma Bulten-Kanthal, Mörfelden-Walldorf mit einem Innendurchmesser bis 100 mm geliefert. Die zuletzt genannten Heizelemente sind auch mit einer bifilar geschnittenen Heizzone erhältlich, so daß beide elektrische Anschlüsse sich auf einer Seite befinden und der daraus aufgebaute Ofen leichter mit einem weiteren Ofen kombiniert werden kann.

Die stabförmigen SiC-Heizelemente ermöglichen höhere Grenztemperaturen, erfordern dafür aber einen höheren konstruktiven Aufwand. Dies gilt in gleicher Weise für die MoSi₂-Heizelemente, die von der Firma Bulten Kanthal unter der Bezeichnung Kanthal Super -N, -ST und -33 (mit der höchsten Betriebstemperatur) als U-förmige Heizelemente in verschie-

denen Ausführungen geliefert werden. Die Lanthanchromitheizer der Firma Fuji Sho (Japan) sind stabförmige Elemente und werden auch in fertig gebauten Öfen bis 80 mm Ofeninnendurchmesser angeboten. Alle diese keramischen Heizelemente haben den Vorteil, daß sie in direktem Stromdurchgang betrieben werden können (relativ einfache Netzgeräte) und keine Schutzgasatmosphäre benötigen, was noch einmal den Betrieb vereinfacht. Wegen der oxidischen Passivierungsschichten auf dem Oberflächen vertragen diese Heizelemente häufiges Abkühlen auf Raumtemperatur nicht und sollten zur Erhöhung der Standzeiten im stand-by bei 800 bis 1000°C betrieben werden.

Öfen mit Heizwicklungen aus metallischen Hochtemperaturwerkstoffen erfordern entweder eine Schutzgasatmosphäre (Molybdän, Wolfram) oder sehr teure Edelmetalle (Platin, Rhodium). Daher werden die Edelmetallheizleiter nur in kleineren Öfen eingesetzt.

In diese Öfen wird ein Arbeitsrohr aus reiner Al_2O_3 -Keramik und/oder Kieselglas gesteckt, in dem die Probe durch die heiße Zone gefahren wird. Der Wärmetransport erfolgt durch das heiße Arbeitsrohr über Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung. Der Aufbau und Betrieb dieser Öfen bereitet allgemein keine größeren Probleme, insbesondere dann nicht, wenn ein kompletter Ofen gekauft werden kann. Aufwendiger sind die peripheren Aufbauten wie Gasversorgung und Proben- oder Ofenbewegung. Auf diese Probleme wird im Abschnitt 8.3 eingegangen.

8.2.2 STRAHLUNGSSINTERUNG

Die im vorangehenden Abschnitt diskutierten Ofenkonzepte konventioneller Bauart hatten den Nachteil, daß das Arbeitsrohr mindestens die Temperatur der zu sinternden Proben hat. Da es nicht aus dem gleichen, hochreinen Material wie das Sintergut besteht, besteht somit die Gefahr der Kontamination während der Sinterung insbesondere dann, wenn in Atmosphären

mit aggressiven Beimengungen wie Chlor oder Fluor gearbeitet wird.

Daher wurde versucht, mit einem kalten Arbeitsrohr zu arbeiten [488]. In diesem Abschnitt soll die Erwärmung über Strahlung betrachtet und auf die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode an dieser Stelle eingegangen werden. Dies erfordert zunächst einige grundlegendere Betrachtungen zu den optischen Eigenschaften von Kieselglas und dem Wärmetransport im Formkörper während der Sinterung.

Zuerst soll die Frage beantwortet werden, ob sich das Absorptionsvermögen des Grünkörpers für die Wärmestrahlung von dem gesinterten Kieselglas unterscheidet. An Stelle von aufwendigen kalorischen Messungen wurde (gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz) das Emissionsvermögen von einem Grünkörper und einem gesinterten Kieselglas verglichen. Beide Proben, jeweils längs aufgeschnitten und von jedem eine Hälfte zu einem Stab mit Platindraht zusammengebunden, wurden gleichzeitig in einem Ofen auf verschiedene Temperaturen erwärmt und die Temperatur an den Stirnflächen mit einem Pyrometer (Fa. Gulton, sichtbarer Spektralbereich) nacheinander durch entsprechendes Verschieben des Gerätes gemessen. Die optisch ermittelten Temperaturen wurden gegen die mit einem zwischen den beiden Probenhälften eingeklemmten Thermoelement gemessenen Temperaturen in Abb. 8-17 aufgetragen.

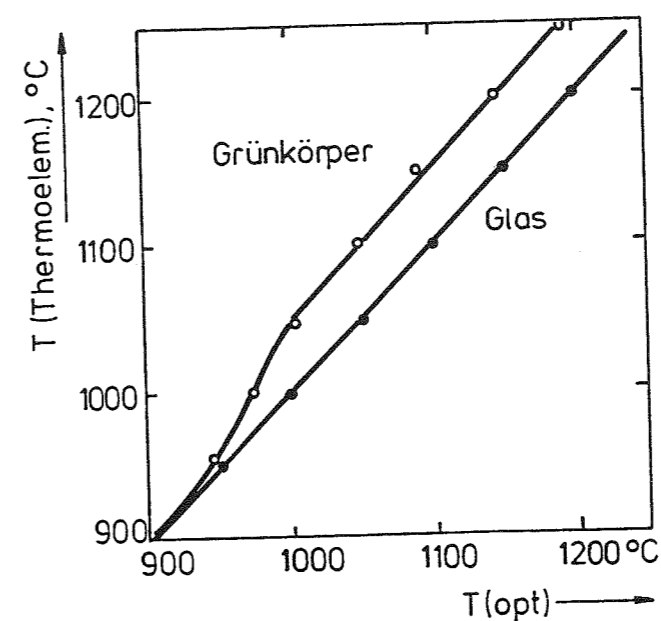


Abb. 8-17
Vergleich zwischen der optisch und thermoelektrisch gemessenen Proben-temperatur.

Die Oberflächentemperatur des Grünkörpers ist bei den höheren Temperaturen etwas niedriger als die des kompakten Glases, was wahrscheinlich auf das ungünstigere Verhältnis von Wärmeleitung und Abstrahlungsverlusten zurückzuführen sein dürfte. Zwischen einer rauhen und einer polierten Oberfläche des gesinteren Glases wurde kein Unterschied der optisch gemessenen Temperatur festgestellt.

Der Grünkörper absorbiert also auf keinen Fall mehr Strahlung als das kompakte Glas, da die Poren klein gegen die Wellenlänge der einfallenden Strahlung sind. Da keine Kavernen vorhanden sind, in denen durch Vielfachreflexion das Absorptionsverhalten eines schwarzen Strahlers entsteht, sollte dieses Ergebnis nach diesen einfachen Vorstellungen nicht allzusehr verwundern. Trotz intensiver Literatursuche konnte keine genauere Arbeit gefunden werden, die auf die theoretischen Hintergründe für Kavernendurchmesser in der Größenordnung der Strahlungswellenlänge eingeht und den Einfluß von Probenoberfläche auf das Emissionsvermögen aufzeigt.

Als nächstes soll die Frage beantwortet werden, wie effizient die Strahlungserwärmung ist. Da thermische Strahlungsquellen an der Absorptionskante des Kieselglases bei ca. 4,2 μm nur sehr schwach sind, wären leistungsstarke Laser wünschenswert. Die Strahlung des preisgünstigen CO_2 -Lasers ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) wird aber nur in einer sehr dünnen Oberflächenschicht absorbiert. So kann daher keine Probe homogen erwärmt werden. Ein CO_2 Laser kann aber sehr gut zum Schneiden von Kieselglasrohren [489] oder Anschmelzen [490] eingesetzt werden. Die typische Schneidgeschwindigkeit für eine 2 mm dicke Glasplatte beträgt mit einem 500 W Laser 150 mm/min.

Eine günstigere Wellenlänge bieten chemische HF/DF Laser, die zwischen 2,7 und 4,2 μm emittieren. Obwohl schon Laser mit Leistungen von über 100 W angeboten werden, ist der Preis noch zu hoch.

Daher besteht zur Zeit zum thermischen Strahler noch keine Alternative. Die Emission eines schwarzen Strahlers, die sich

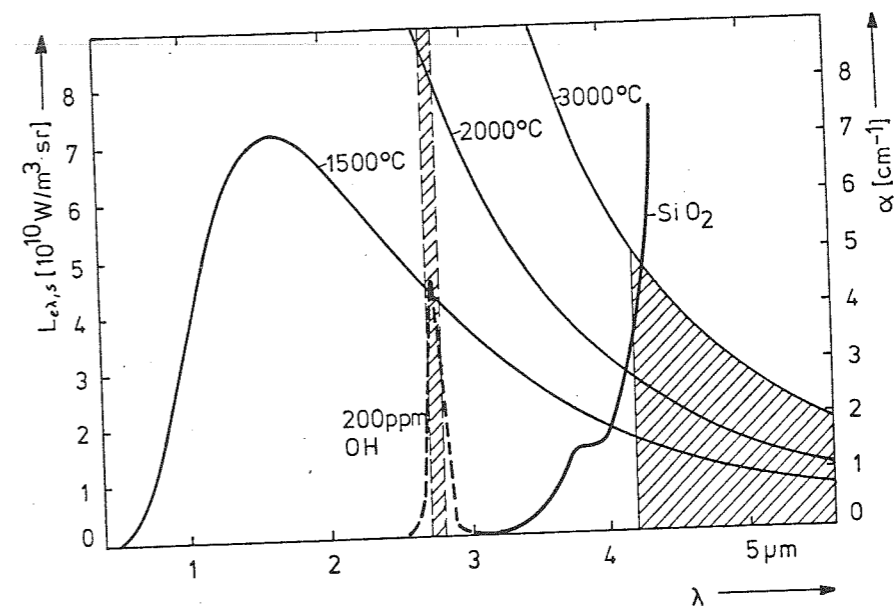


Abb.8-18 Absorption der Strahlung eines schwarzen Strahlers (verschiedene Temperaturen) durch Kieselglas.

aus dem Planckschen Strahlungsgesetz ergibt, ist für verschiedene Temperaturen im nahen infraroten Spektralbereich in Abb.8-18 wiedergegeben. Außerdem wurde der Bereich schraffiert eingezeichnet, in dem Kieselglas absorbiert. Die Absorptionskante wurde auf eine Absorption von 98 % gelegt. Um den Einfluß der Absorption der OH-Gruppen im Kieselglas abschätzen zu können, wurde zusätzlich eine OH-Bande berücksichtigt.

Tabelle 8-6

Absorption der Strahlung eines schwarzen Strahlers durch Kieselglas (keine Vielfachreflexionen), Werte in $\text{W}/\text{cm}^3 \cdot \text{sr}$

Randbedingungen: (1) Absorption (>98 %) von 4,2 bis 100 μm
(2) Zusatzabsorption durch OH-Gruppen zwischen 2,7 und 2,8 μm

Temperatur	1500	2000	3000 °C
Gesamtstrahlung	17,8	48,2	207
SiO_2 (1)	2,1 (12%)	3,1 (6,4%)	5,1 (2,4%)
SiO_2 (2)	2,5 (14%)	3,9 (8,1%)	6,9 (3,3%)

In Tabelle 8-6 sind die Energieanteile eines schwarzen Strahlers aufgeführt, die im Kieselglas absorbiert werden. Die

Berechnung erfolgte durch Integration der Planckschen Kurve zwischen 4,2 und 100µm und zusätzlich zwischen 2,7 und 2,8µm für den Fall, daß eine OH-Bande vorhanden ist. Dabei wurden mögliche Vielfachreflexionen der Strahlung zwischen Probe und Strahlungsquelle außer Acht gelassen. Zwar ist der relative Anteil der vom Kieselglas absorbierten Energie bei 1500°C am größten, absolut ist die Energieeinkopplung bei einer 3000°C heißen Strahlungsquelle erwartungsgemäß am höchsten. Der Einfluß einer starken OH-Bande beträgt maximal 2% von der Gesamtleistung und fällt damit kaum ins Gewicht.

In der Energiebilanz schneidet daher die Strahlungserwärmung wegen der im Vergleich zu konventionellen Öfen geringen Absorption schlecht ab. Wegen dieser ökonomischen Aspekte ist die Strahlungssinterung für Routineaufgaben der Ofenerwärmung unterlegen, hat aber für Spezialfälle, wo ein kaltes Arbeitsrohr notwendig ist, ihre unbestrittenen Vorzüge.

8.2.3 HF- UND PLASMASINTERUNG

Da ein kaltes Arbeitsrohr einen sehr großen Vorteil bedeutet, sollen in diesem Abschnitt weitere Möglichkeiten untersucht werden, eine Probe "von außen" zu erwärmen.

Die induktive Erhitzung mittels hochfrequenter elektromagnetischer Felder ist eine gebräuchliche Methode, um ein Werkstück schnell und homogen zu erwärmen. Voraussetzung ist dafür eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit der Probe, da jede indirekte Erwärmung über ein Tiegelmateriale wieder Kontaminationsprobleme aufwerfen würde. Den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und minimaler Anregungsfrequenz ν_{min} läßt sich mit der folgenden Formel abschätzen [491]. Unterhalb dieser Frequenz ist keine effektive Energieeinkopplung mehr möglich.

$$\nu_{min} = \frac{6,25 \cdot \sigma \cdot 10^7}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot r_0^2} \quad [\text{Hz}] \quad (8-62)$$

mit μ : magn. Permeabilität
 r_0 : Probenradius [mm]
 g : Längenwiderstand [Ω/cm]

Für Kieselglas ergibt sich

$$\nu_{min} = 7,915 \cdot 10^5 \cdot (g/r_0^2) \quad (8-63)$$

und g umgerechnet in die spezifische Leitfähigkeit σ [$\Omega \cdot \text{cm}$]

$$\nu_{min} = 2,52 \cdot 10^{11} \cdot \sigma / r_0^4 \quad (8-64)$$

In Tabelle 8-7 sind einige Beispiele für Kieselglas für 1500°C (Sintertemperatur) und 2000°C (Kollabier- und Faserziehtemperatur) für verschiedene Probendurchmesser gemäß Gl.8-64 ausgerechnet. Für die elektrische Leitfähigkeit wurden die Meßwerte von Veltri [492] eingesetzt, die in Abb.8-19 grafisch dargestellt sind. Es ist an diesen Werten zu erkennen, daß erst für Proben mit größeren Durchmessern bei der Schmelztemperatur von 2000 °C die erforderlichen

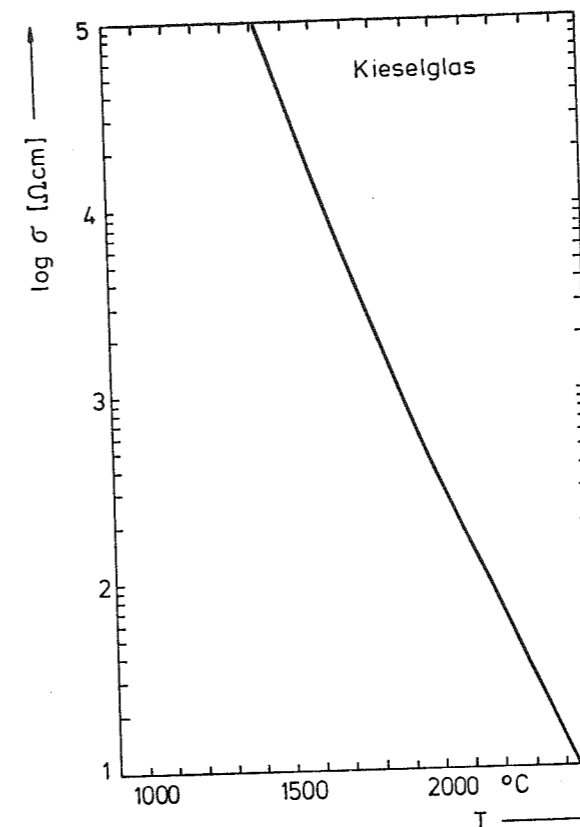


Abb.8-19
 Spezifischer Widerstand σ
 von Kieselglas bei ver-
 schiedenen Temperaturen T
 [492].

Frequenzen in einem Gebiet liegen, in dem preisgünstige Hochleistungsgeneratoren zur Verfügung stehen. Hier bieten sich Magnetrons mit einer Frequenz von 2,45 GHz an.

Tabelle 8-7

Minimalfrequenzen für die induktive Erhitzung von Kieselglas

Probendurchmesser [mm]	1500	2000 °C
10	16 THz	120 GHz
20	1 "	7,6 "
30	100 GHz	1,5 "
40	63 "	470 MHz
60	12 "	93 "
80	4 "	30 "

Für die Sinterung mit induktiver Einkopplung wären deutlich höhere Frequenzen notwendig. In diesem Bereich gibt es beispielsweise das Hochleistungsgyrotron, das bei 150 GHz arbeitet und Leistungen bis zu einigen hundert kW liefern kann [493]. Der apparative Aufwand wird bei diesem Generator durch die supraleitenden Magneten schon sehr groß und die Kosten dürften in keinem akzeptierbaren Verhältnis stehen.

Obwohl diese einfachen Abschätzungen zur induktiven Erwärmung von Kieselglas eine Realisierungsmöglichkeit aufzeigen, bedarf es noch genauerer Berechnungen für eine definitive Aussage. Ein großes Problem dürfte dabei die Temperaturstabilisierung der Probe wegen der stark negativen Widerstandseigenschaften des Kieselglases sein.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Erwärmung der Probe mit Plasmabrennern, die ebenfalls bei entsprechender Kühlung in einem kalten Arbeitsrohr erfolgen kann. Auf diese Weise konnte Al_2O_3 Keramik sehr schnell gesintert werden [494]-[496]. Daher wurde in ersten Orientierungsversuchen probiert, mit einem isothermen, axialsymmetrischen Mikrowellenplasma (2,45 GHz, $P \approx 100$ W) einen SiO_2 -Grünkörper mit 4 mm Durchmesser in einem luftgekühlten Arbeitsrohr aus Kieselglas in einer Argonatmosphäre zu sintern. Es zeigte sich, daß das Plasma bei dem verwendeten Topfresonator zu einseitig brannte und die Probe nur ungleichmäßig sinterte.

Besser geeignet dürfte ein Plasmabrenner [497] sein, wobei der Gasdruck sich nach dem verwendeten Arbeitsgas richtet [498]. Da für diese Verbesserungen, die einen hohen apparativen Aufwand erfordert hätten, die Zeit fehlte und die Erfolgsaussichten, mit einer sehr heißen Plasmafackel eine definierte Probertemperatur zum Sintern (und nicht Schmelzen!) einzustellen, als nicht sehr hoch eingeschätzt wurden, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt. Außerdem wurden in der Zwischenzeit gründliche Untersuchungen zum Kollabieren mit einem Plasmabrenner durchgeführt [499], dessen Praxiserprobung erst abgewartet werden sollte.

8.3 ERGEBNISSE DES ZONENSINTERNS

In dem vorangehenden Abschnitt wurden schon die Vorteile des Zonensinters angedeutet, wenn lange Proben verarbeitet werden sollen. Bis auf wenige Ausnahmen für analytische Zwecke, die im nächsten Abschnitt getrennt behandelt werden, wurden alle Proben im Zonenofen gesintert.

In Abb.8-20 ist die schematische Skizze einer Sinteranlage wiedergegeben. Sie besteht aus einem Sinterofen mit einem rohrförmigen SiC-Heizelement mit einer Länge von 300 mm, das mit einer Faserisolation umgeben ist. Darüber befindet sich ein Vorwärmofen mit einer Länge von 230 mm. Der Temperaturverlauf, gemessen mit einem Thermoelement in der Ofenmitte, ist am linken Rand eingezeichnet. Mit dem Sinterofen wurde eine Maximaltemperatur von 1500°C in der Mitte des Arbeitsrohres erreicht, der Vorwärmofen wurde bei 1000°C betrieben und diente zur Dehydration der Proben vor der Sinterung. In dem Ofen befand sich ein Arbeitsrohr aus reiner Al_2O_3 -Keramik, das mit einem Kieselglasrohr ausgekleidet wurde, nachdem einige Probleme mit unerwünschten Reaktionen auftraten. Durch diese Maßnahme wurde jegliche Rekristallisation der Proben, die vorher sporadisch vorwiegend bei stranggepreßten Rohren auftrat, vermieden.

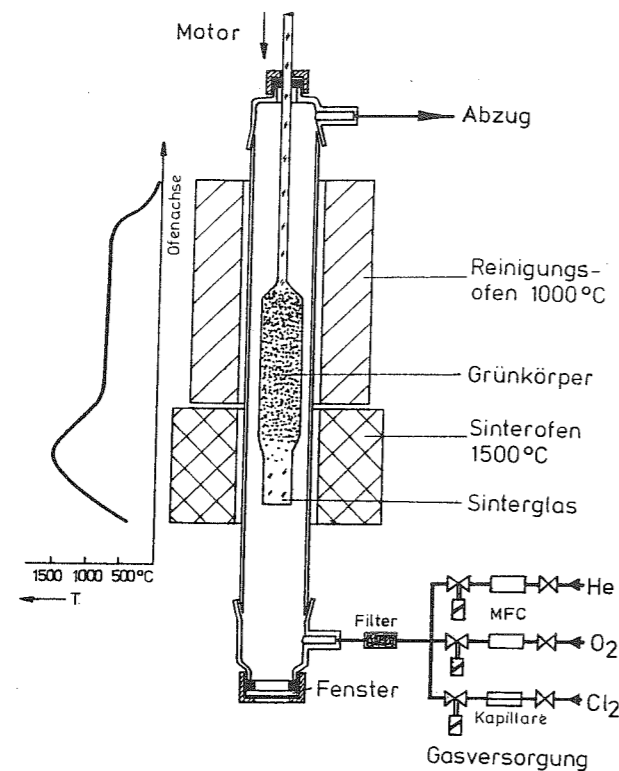


Abb.8-20
Schematische Darstellung
der Sinteranlage

Das Arbeitsrohr war an beiden Enden mit Schliffen versehen, um gasdicht die Endstücke aus Duranglas anzusetzen. Am unteren Ende befand sich ein Beobachtungsfenster, durch das die Probenzentrierung während der Sinterung mittels einer Fernsehkamera verfolgt werden konnte. Am oberen Ende war eine weitere Schraubverbindung mit der Schiebedurchführung für die Probenhaltestange. Durch diese Schraubverbindung konnte die Probe eingeführt werden, ohne die Schliffverbindung öffnen zu müssen. Als Probenhaltestange wurde eine ausgesuchte Kieselglasstange verwendet. Die Probe wurde über einen angeschmolzenen Bügel, der durch eine Öse am Ende der Zugstange ging, quasi kardanisches aufgehängt.

Die Probenhaltestange wurde über einen in Dreierstufen umschaltbaren Getriebesynchronmotor (Fa. Halstrup, Typ Multur M64, Stufen 1,3,10 etc.) angetrieben. Die Standardgeschwindigkeit war 10mm/min. Über die Gasversorgung konnten Helium und Sauerstoff (geregelt über elektronische mass-flow controller) sowie Chlor (dosierte über eine Glaskapillare bei

konstantem Flaschendruck von 7 bar) durch das Arbeitsrohr geleitet werden. Zum besseren Gasaustausch konnte der Probenraum vor der Sinterung evakuiert werden. Während der Trockenphase (1000°C) wurde Sauerstoff, während der Sinterung Helium eingeleitet, jeweils mit etwa 1 Vol.% Chlorzusatz.

Mit dieser Anlage konnten Proben bis zu einer Grünkörperlänge von 600 mm und einem Durchmesser von 35 mm gesintert werden. Für kleinere Proben (Durchmesser bis 24 mm, Länge etwa 100mm) stand eine weitere Sinteranlage zur Verfügung, die im Prinzip gleich, aber einfacher aufgebaut war und nur aus einem SiC-Heizelement mit einem Arbeitsrohr aus Al_2O_3 -Keramik bestand. Die Proben wurden einfach auf einen Probenhalter gestellt, wodurch das zeitaufwendige Anschmelzen entfiel und auch kürzere Probenstücke verarbeitet werden konnten. Der Probenhalter wurde mit einer Keramikstange von unten nach oben durch den Sinterofen geschoben.

8.3.1 BETRACHTUNGEN ZUR SINTERKINETIK

Bevor auf die quantitativen Messungen zur Sinterung und die experimentellen Ergebnissen eingegangen wird, sollen noch einige qualitative Beobachtungen wiedergegeben und Überlegungen zum Sinterprozeß angestellt werden, da ein besseres phänomenologisches Verständnis der Vorgänge beim Sintern sicherlich für die Diskussion der Ergebnisse sehr hilfreich ist. Von den mikroskopischen Vorgängen bei der Sinterung von hochdispersen Teilchen ist bisher wenig publiziert. Die Sinterkinetik einer VAD Vorform wird an Hand einiger REM-Aufnahmen in [481] illustriert sowie die Dichtsinterung von Poren für Argon- und Heliumatmosphären diskutiert.

Die Verdichtung des Grünkörpers aus Aerosil OX 50 und das Zusammenfließen der Teilchen beim Sintern ist gut in einer Bilderfolge von REM Aufnahmen in Abb.8-21 zu erkennen, in der Grünkörper in verschiedenen Sinterstadien wiedergegeben sind. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die maximalen Ofen-

temperaturen beim Zonensintern. Oberhalb von 1350°C schließen sich die Poren und es sind nur noch schwer Strukturen an den Probenoberflächen zu erkennen.

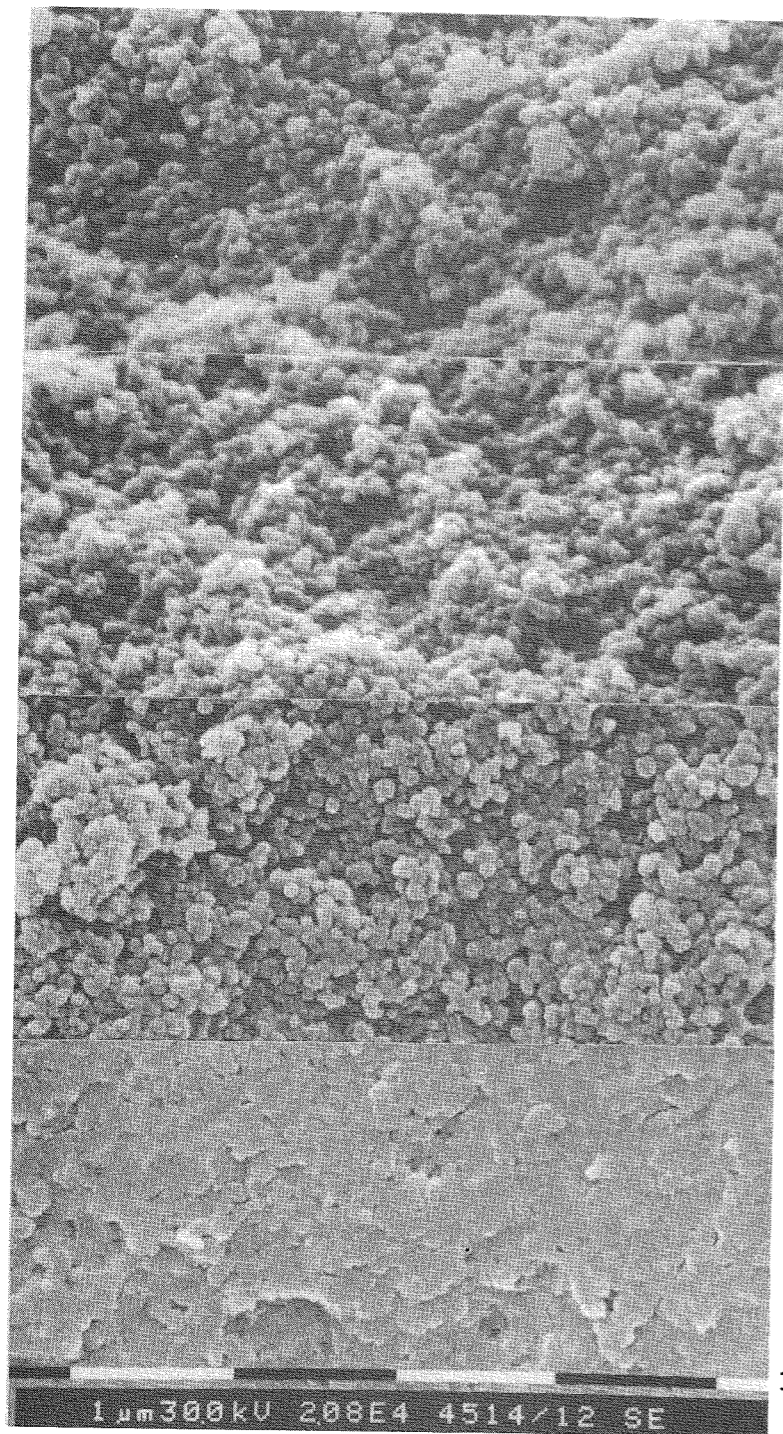


Abb.8-21
REM Aufnahmen von verschiedenen Sinterstadien eines Grünkörpers aus Aerosil OX 50.

1100°C

1250°C

1300°C

1350°C

Beim Zonensintern ist es eine wichtige Frage, wie die Ofenwärme in die Probe einkoppelt und sich im Volumen fortpflanzt. Dies bestimmt die Sinterfront im Grünkörper und damit auch die Sintergeschwindigkeit, die für die Ökonomie des Sinterprozesses von entscheidender Bedeutung ist. Es bereitet keine prinzipiellen Schwierigkeiten, derartige Wärme-

leitungsvorgänge mathematisch zu beschreiben und präzise zu berechnen. Da aber die für die Berechnung erforderlichen Werte der Materialeigenschaften, insbesondere die Wärmeleitkoeffizienten, nicht hinreichend genau bekannt sind und man daher auf nicht gesicherte Annahmen angewiesen wäre, ist es noch nicht sinnvoll, diesen Weg zu beschreiten.

Deshalb erfolgt an dieser Stelle eine phänomenologisch ausgerichtete Betrachtung, bei der der Verlauf der Sinterfronten im Grünkörper experimentell sichtbar gemacht wird.

In Abb.8-22 ist noch einmal das Problem schematisch dargestellt. Ein Grünkörper wird von außen durch den Zonenofen erwärmt und schrumpft durch das Zusammensintern der einzelnen Glasteilchen. Die interessanten Vorgängen spielen sich in dieser Schrumpfzone ab, die im folgenden in Analogie zum Faserziehen als Sinterzwiebel bezeichnet wird.

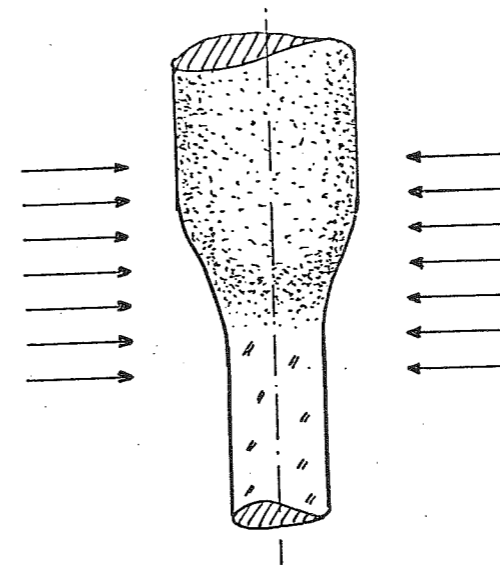


Abb.8-22
Schematische Darstellung der Sinterzwiebel beim Zonensintern.

Da die Wärmeleitfähigkeit unserer Formkörper nicht bekannt ist, muß ein Näherungswert gefunden werden. Dazu sind in Abb.8-23 die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener bekannter Isolationsmaterialien wiedergegeben. Den hier verwendeten Grünkörpern dürfte der Wacker Wärmedämmstoff (WDS) am nächsten kommen, da dieses ebenfalls aus verdichteter pyrogener Kieselsäure besteht, die mit Fasern mechanisch verstärkt worden ist. Zwar ist diesem Material zur Verminderung der Strahlungsleitfähigkeit Eisenoxidpulver beigefügt worden, was

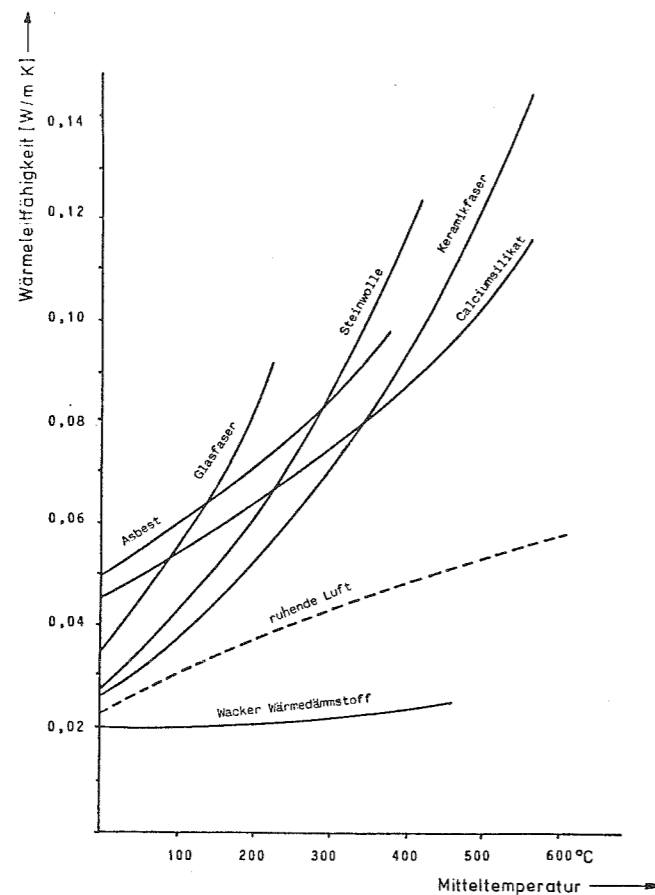


Abb. 8-23
Wärmeleitfähigkeiten
verschiedener Isola-
tionsmaterialien.

bei den hier betrachteten Temperaturen nicht so sehr ins Gewicht fallen sollte. Bemerkenswert ist auch, dass eine lose Pulverschüttung aus Aerosil A200 eine größere Wärmeleitfähigkeit hat als die verdichteten Wacker WDS Platten. Für die folgenden Abschätzungen wird daher für die Wärmeleitfähigkeit unserer Grünkörper ein Wert von $0,025 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ angenommen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Kieselglas ist von verschiedenen Autoren gemessen worden [452], wobei die Ergebnisse etwas schwanken, aber nicht wesentlich von den in Abb. 8-24 wiedergegebenen Messungen abweichen. Da bei den Sinter Temperaturen von etwa 1500°C der Strahlungsanteil schon beachtlich hoch ist, muß geklärt werden, in welchen Maße dieser Anteil berücksichtigt werden muß [501].

Betrachtet man den Wärmestrom in der Probe in axialer Richtung zum Grünkörper hin, kann dieser Strahlungsanteil nicht zu Erwärmung der Sinterzwiebel beitragen, da nur Strahlungs-

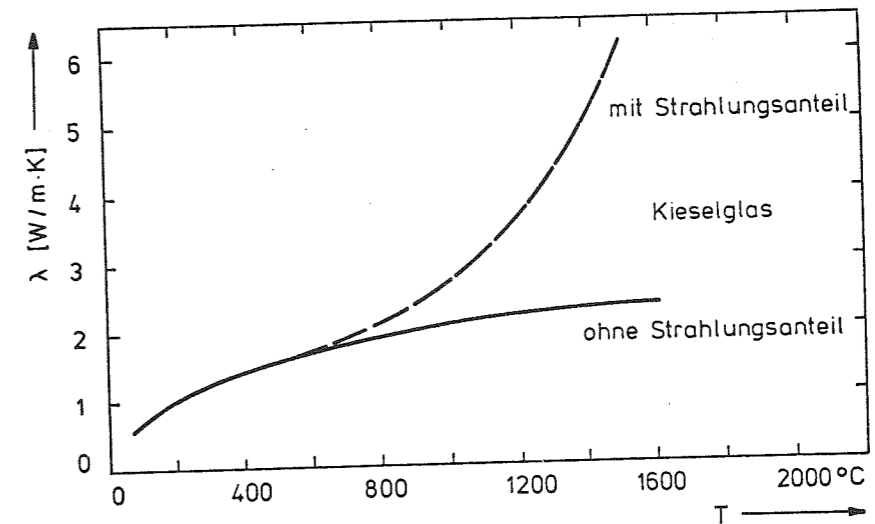


Abb. 8-24 Wärmeleitfähigkeit von Kieselglas [452], [500]

anteile kurzwelliger als die Absorptionskante von etwa $4,2 \mu\text{m}$ im Kieselglas geleitet werden. Diese Strahlungsanteile können aber nicht von dem Grünkörper (unter Vernachlässigung von Vielfachreflexionen) absorbiert werden, da er sich in den optischen Eigenschaften nicht vom kompakten Kieselglas unterscheidet. Temperaturunterschiede zwischen dem auf Maximaltemperatur erhitzten Kieselglas und dem noch kühleren Grünkörper haben keinen Einfluß, da sich die Absorptionskante durch die Temperaturverbreiterung allenfalls in den kurzwelligen Spektralbereich verschiebt [502]. Folglich muß bei dem kompakten Kieselglas mit einer Wärmeleitfähigkeit von etwa $2,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ gerechnet werden, die damit immer noch rund 100 mal größer als die Wärmeleitung des Grünkörpers ist.

Diese großen Unterschiede in der Wärmeleitung in der Sinterzwiebel haben zur Folge, daß die Sinterzwiebel im Wesentlichen durch einen axialen Wärmestrom von dem bereits gesinterten Kieselglas erhitzt wird und die direkte Erwärmung des noch ungesinterten Grünkörpers von außen dagegen zu vernachlässigen ist. Allenfalls bei sehr großen Probendurchmessern kann dieses Verhältnis sich etwas verschieben. Als Folge dieser Wärmeströme müßte die Isothermen und damit die Sinterfront in der Probenmitte zum Grünkörper hin verschoben sein.

Dies konnte experimentell nachgewiesen werden. Dazu wurden längere Probenstücke, die nur zur Hälfte gesintert und dann schnell aus dem Zonenofen entnommen wurden, in eine Immersionsflüssigkeit gelegt, die nur in die Grünkörperteile mit noch offenen Poren eindringen konnte. Diese Teile erscheinen dann ähnlich transparent wie das schon vollständig gesinterte Glas. Dagegen ist der Teil mit geschlossenen Poren undurchsichtig und erscheint weiß.

In den Abb.8-25 und 8-26 sind diese verschiedenen Zonen deutlich zu erkennen. Der Einfluß von der Geometrie ist nur sehr gering. So ist kaum ein Unterschied zwischen der stabförmigen Probe und dem Rohr (beide mit gleichem Außendurchmesser von

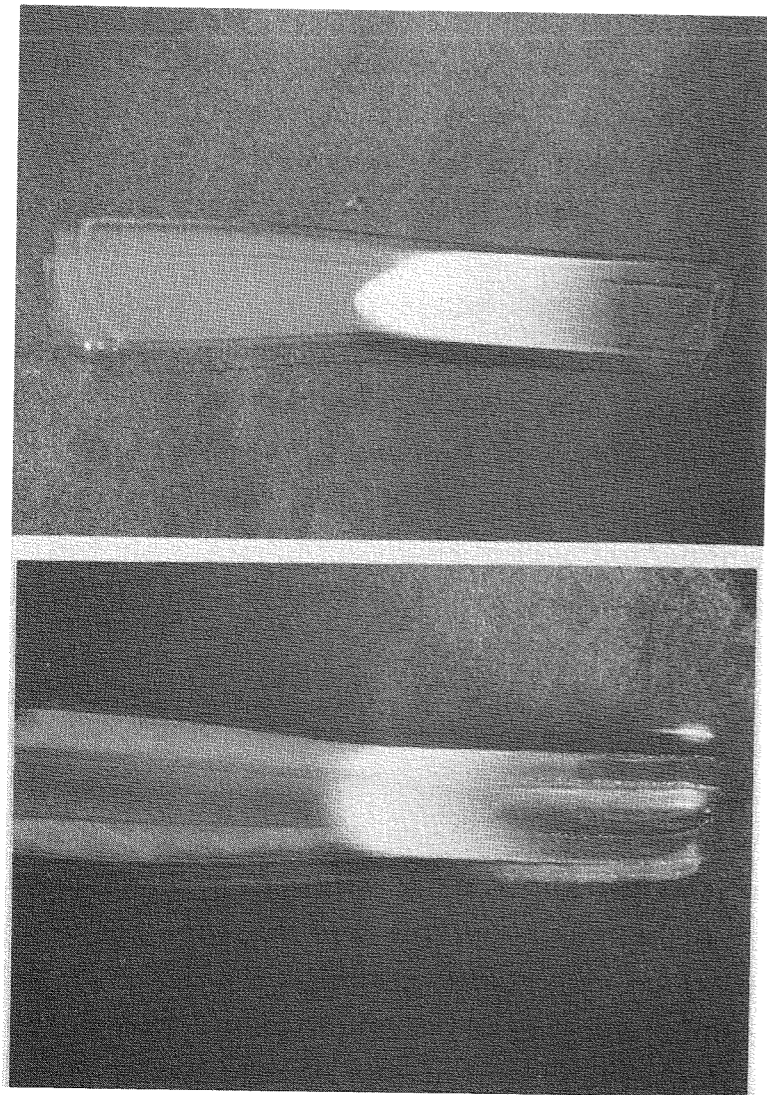


Abb.8-25
Aufgeschnittene
Sinterzwiebeln
in Immersions-
flüssigkeit
(Dichlorethan).

Oben:
Stab \varnothing 16 mm

Unten:
Rohr \varnothing 16/8 mm

16 mm beim Grünkörper) zu erkennen. Bei dem größeren Probendurchmesser von 24 mm (Grünkörper) in Abb.8-26 wird die Durchbiegung der Isothermen etwas geringer. Die Beobachtung hängt auch davon ab, ob bei der Benetzung der Poren mit der Immersionsflüssigkeit ein Gleichgewichtszustand erreicht worden ist. Dies erklärt die Unterschiede der Phasengrenzen in Abb.8-26, wo die gleiche Probe nach unterschiedlichen Benetzungszeiten fotografiert wurde.

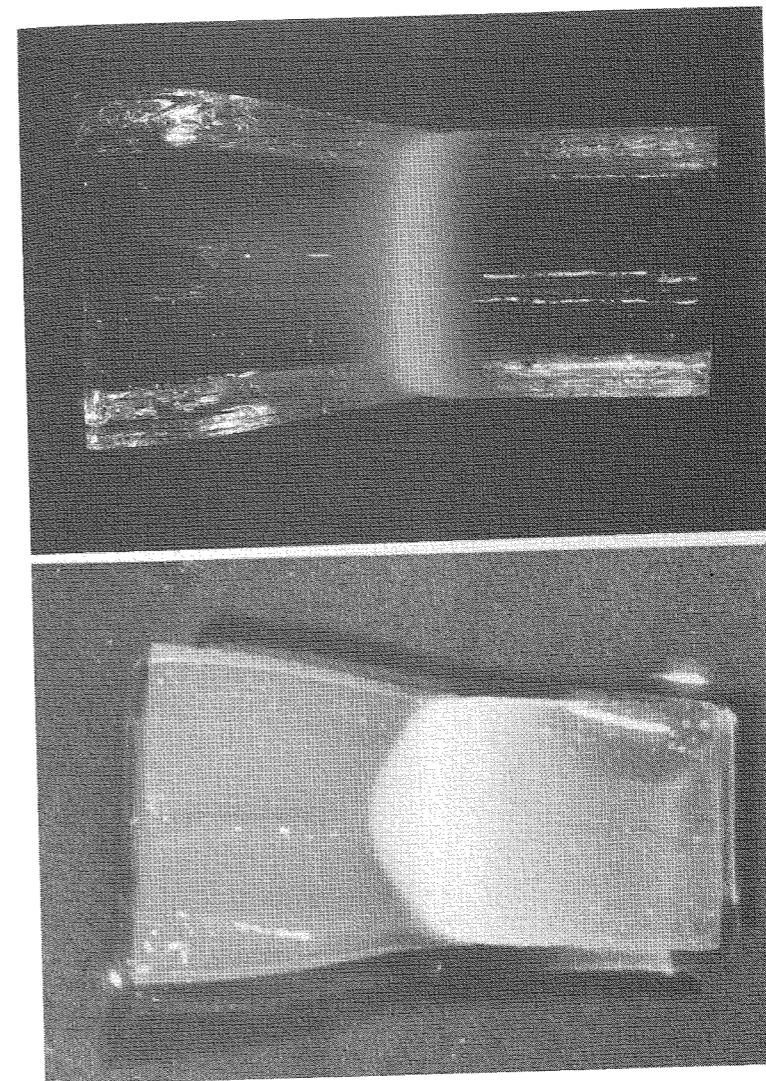


Abb.8-26
Aufgeschnittene
Sinterzwiebeln
eines Stabes mit
einem / 24 mm in
einer Immer-
sionsflüssig-
keit.

Oben:
Dichloressig-
säure ($t \geq 15$ h)

Unten:
Dichlorethan
($t \approx 12$ h)

Beim Eintrocknen der Immersionsflüssigkeit können an Hand des Trockenbildes weitere Bereiche mit gleichen Porendurchmessern sichtbar gemacht werden, was schon im Kapitel 6 ausführlich erklärt wurde. Diese Eintrocknungsgrenzen entsprechen Isothermen in der Sinterzwiebel. Abb.8-27 zeigt zwei Trockenstrukturen nach unterschiedlichen Trockenzeiten, die erkennen lassen, daß die Isothermen bis weit in den Grünkörper im

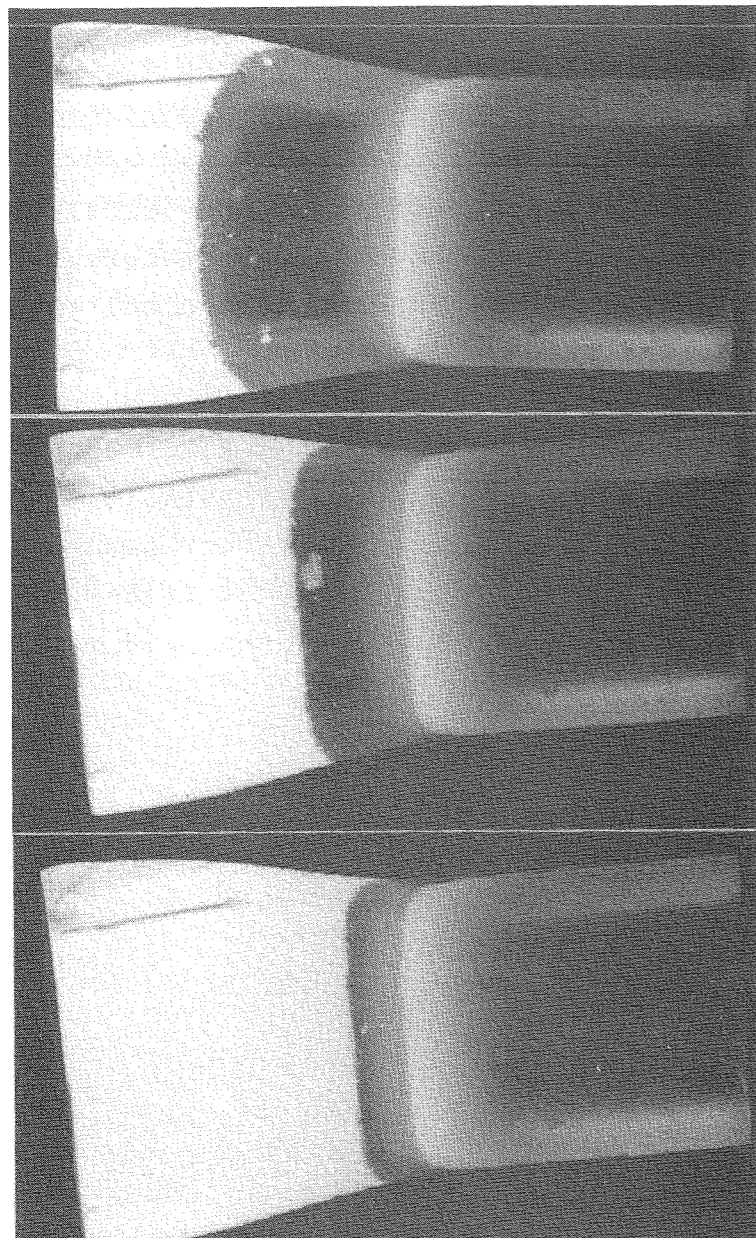


Abb.8-27
Trockenstruktur
der Sinterzwie-
bel aus Abb.8-26
(oben) nach
verschiedenen
Zeiten.

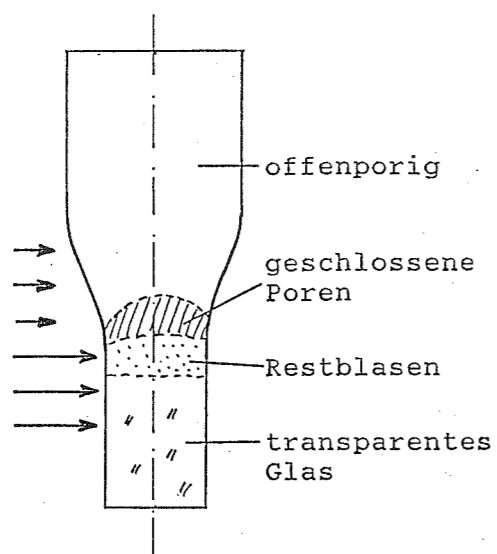


Abb.8-28
Schematische Darstellung
der Sinterzonen.

Probeninneren noch durchgebogen sind. In Abb.8-28 sind die unterschiedlichen Bereiche in einer Sinterzwiebel noch einmal zusammenfassend schematisch dargestellt.

8.3.2 PORENMESSUNGEN

In der Bilderfolge von REM-Aufnahmen in Abb.8-21 waren qualitativ die mikroskopischen Veränderungen während des Sintervorganges zu erkennen. Während eventuelle Veränderungen des Teilchendurchmessers einfachen Messungen schwerer zugänglich sind und daher im Zusammenhang mit den Modellrechnungen aus Kapitel 8.1.4 abschließend im Kapitel 8.5 diskutiert werden, können die Veränderungen der Porendurchmesser nach verschiedenen Sinterstufen leicht mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie gemessen werden.

In den Abb.8-29 bis 8-32 sind die Ergebnisse dieser Messungen an Proben, die nach verschiedenen Formgebungsverfahren und

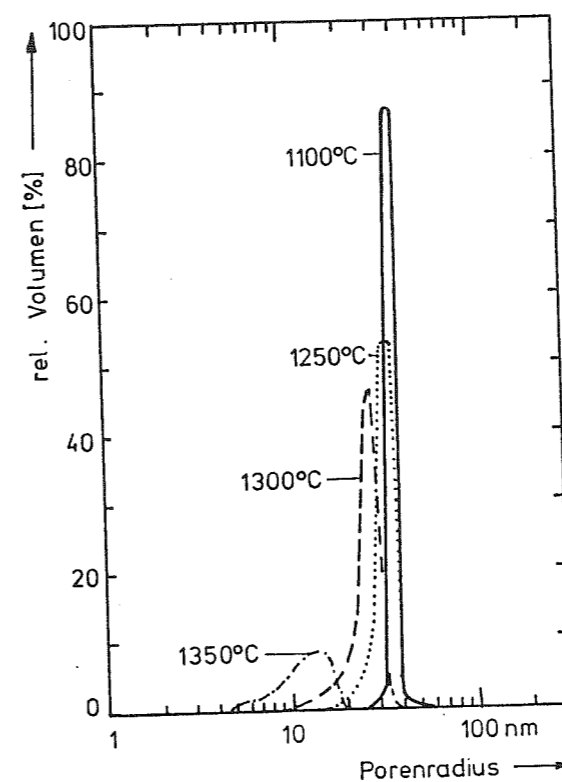


Abb.8-29
Abnahme der Porenradien
bei verschiedenen Sinter-
temperaturen einer über
den Vernetzungsprozeß
hergestellter Probe.

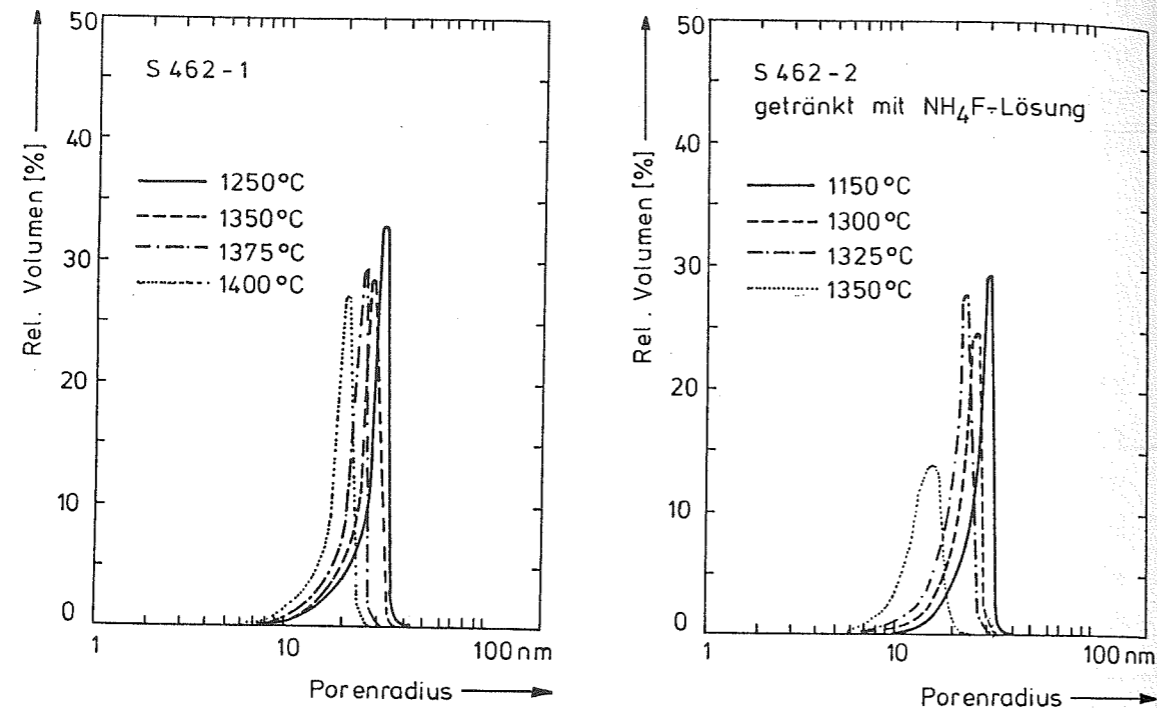


Abb.8-30/31 Abnahme der Porenradien bei verschiedenen Sinter-temperaturen einer über den Strangpreßprozeß Probe. Links: Undotiert, rechts: Fluordotierung ($\approx 0,2\%$).

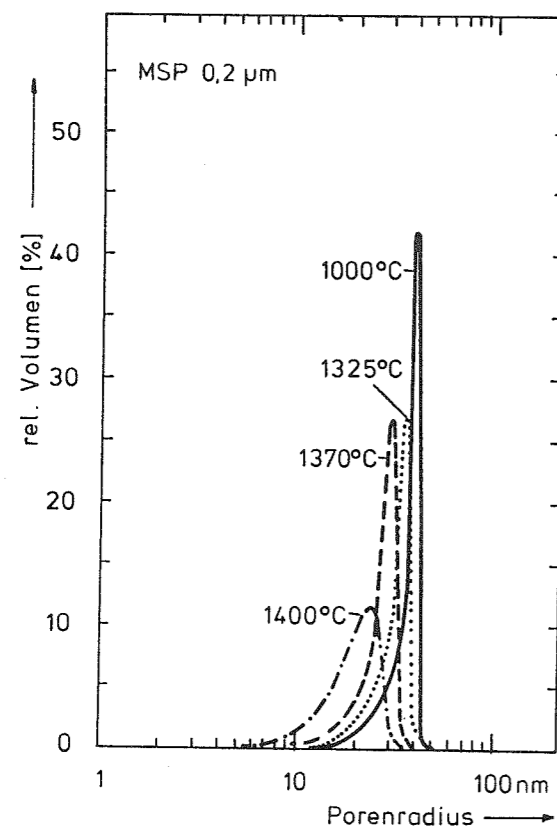


Abb.8-32 Abnahme der Porenradien bei verschiedenen Sinter-temperaturen einer über den Vernetzungsprozeß hergestellten Probe aus monodispersen Teilchen ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$).

Ausgangsmaterialien hergestellt und mit den jeweils bezeichneten Temperaturen ($v = 10 \text{ mm/min}$) im Zonenofen partiell gesintert wurden, wiedergegeben. Die verschiedenen Temperaturen für gleiche Sinterstufen sind auf die Probenunterschiede zurückzuführen und werden im nächsten Abschnitt bei den makroskopischen Eigenschaften diskutiert.

Alle untersuchten Proben zeigen eine einheitliche Schrumpfung des Porenradius mit fortschreitender Sinterung. Die Beobachtungen von Shimohira et. al. [503], daß monodisperse Teilchen bimodale Porenverteilungen bilden, konnten nicht bestätigt werden. Unter den Vorbehalten, die man bei der Quecksilberporosimetrie machen muß (vgl. Kapitel 6.1.3), folgt daraus, daß sich beim Sintern keine bimodale Porenverteilung durch das Zusammenwachsen von Blasen ergibt und die hier betrachteten Grünkörper auf Grund ihrer hohen Ausgangsdichte homogen und damit mit der größtmöglichen Geschwindigkeit sintern.

8.3.3 SCHRUMPFUNGSMESSUNGEN

Mit der Messung der Schrumpfung des Formkörpers während der Sinterung läßt sich der Teil der Sinterkinetik erfassen, bei dem sich die Poren stark verändern. Die Restporen, deren Volumen vernachlässigbar klein ist, aber die Transparenz des gesinterten Glases ausmachen, lassen sich nur mit Hilfe von optischen Messungen an den gesinterten Gläsern feststellen, was sogar in situ beim Sintern möglich ist [504]. Auf die eigenen Messungen wird kurz im nächsten Abschnitt und ausführlicher im Kapitel 10 eingegangen.

Es wurden eine Reihe von Schrumpfungsmessungen durchgeführt, um den Einfluß verschiedener Sinterbedingungen sowie das Verhalten unterschiedlicher Proben zu untersuchen. Alle Probenstücke wurden bei den angegebenen Temperaturen in dem kleinen Zonenofen mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min (sofern nicht anders angegeben) gesintert. Um die verschiedenen Proben vergleichen zu können, wurden die rela-

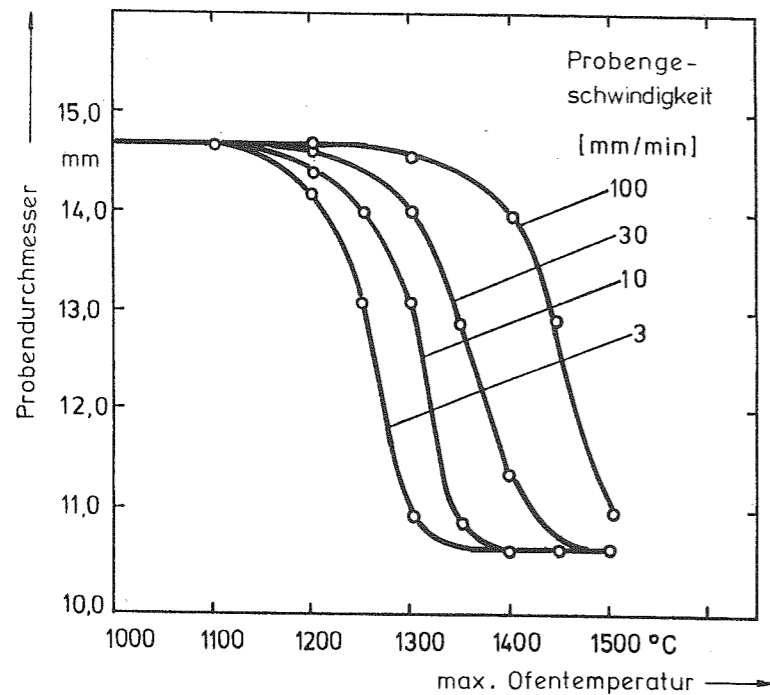


Abb. 8-33
Sinterschrumpfungen
bei verschiedenen
Probengeschwindig-
keiten.

tiven Schrumpfungen als Ordinate $\Delta d/\Delta d_{\max}$ aufgetragen.

Aus Abb. 8-33 läßt sich der Zusammenhang zwischen Sintertemperatur und Probengeschwindigkeit für eine nach dem Vernetzungsverfahren hergestellte Probe ablesen. Aus der stärkeren Abweichung der Kurve mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min läßt sich schließen, daß hier keine stationären Bedingungen mehr vorgelegen haben und die Probe daher nicht mehr im thermischen Gleichgewicht war. Bei den anderen Geschwindigkeiten gilt, daß ein Faktor drei in der Geschwindigkeit durch eine Temperaturänderung von etwa 50°C kompensiert werden kann. Auch ist zu erkennen, daß man mit den Standardbedingungen für die Sinterung ($v = 10$ mm/min, $T = 1500^\circ\text{C}$) bei den durch Vernetzung hergestellten Proben eine recht große "Sicherheitsreserve" zum Dichtsintern von Restporen hat.

Der Einfluß der Probengeometrie ist in Abb. 8-34 zu erkennen. Der Vergleich der Sinterkinetik zwischen einem Rohr und einem Vollstab gleichen Außendurchmessers ergibt trotz einem Verhältnis von 1 : 2,4 der CSA (Cross Sectional Area) keinen meßbaren Unterschied. Dies ist nach den Betrachtungen der Wärmeströme in den Proben (Kapitel 8.3.1) gut zu verstehen und bedeutet, daß massive Proben mit großem Durchmesser am wirtschaftlichsten gesintert werden können. Hier ist die

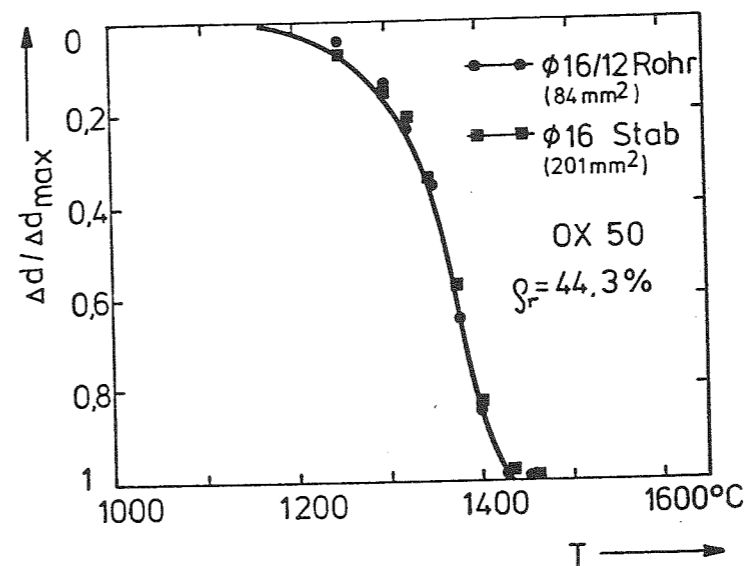


Abb. 8-34
Vergleich der Sinter-
schrumpfung $\Delta d/\Delta d_{\max}$
eines Stabes und
Rohres mit gleichem
Außendurchmesser bei
verschiedenen, maxi-
malen Ofentempera-
turen T.

gesinterte Glasmasse pro Zeit am größten.

Ebenfalls gut einzusehen ist, daß die Sinterrate einer Probe proportional zur Grunddicke ist. Nur 3 % (absolut) Unterschied in der relativen Dichte müssen bereits durch etwa 25°C Temperaturänderung kompensiert werden, siehe Abb. 8-35. Dieses Meßergebnis läßt sich bestimmt nicht linear auf Formkörper mit sehr geringen Grunddichten von 10%, wie sie beim VAD-, OVD- und Sol-Gel-Verfahren entstehen, extrapolieren. Aber es zeigt doch den Trend auf, daß Formkörper hoher Grunddichte ökonomischer zu sintern sind. Dies stimmt mit der Beobachtung

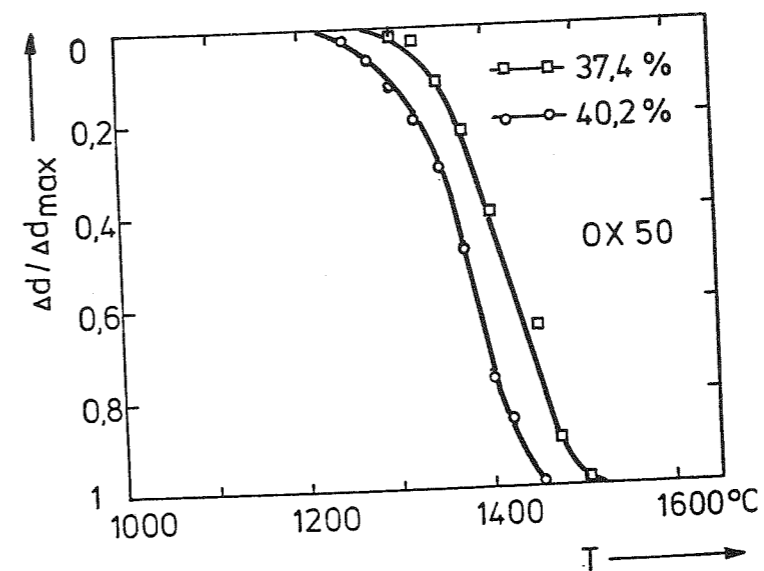


Abb. 8-35
Vergleich der Sinter-
schrumpfung $\Delta d/\Delta d_{\max}$
von zwei Grünkörpern
unterschiedlicher
Grunddichte bei ver-
schiedenen, maximalen
Ofentemperaturen T.

überein, daß zum Sintern der durch VAD- oder Pulverpressen (SEL-Verfahren) hergestellten Grünkörper mit $q_r \approx 10\%$ eine Ofentemperatur von 1600°C notwendig ist.

Die bisher betrachteten Formkörper waren alle nach dem Vernetzungsverfahren hergestellt worden. Durch den für die dieses Verfahren notwendigen Zusatz von NH_4F werden etwa $0,2$ Gew.% Fluor in das Kieselglasnetzwerk eingebaut, wodurch die Viskosität dieses Glases und damit die Sintergeschwindigkeit spürbar beeinflusst wird.

Der Unterschied wird beim Vergleich von zwei stranggepreßten Proben deutlich, von denen eine unbehandelt und die andere nach der Reinigung mit einer 2% igen NH_4F -Lösung in Methanol getränkt wurde. Die alkoholische Lösung wurde gewählt, damit der Grünkörper nicht verändert wird und schneller nach der Behandlung getrocknet werden kann. Bei dieser Tränkung finden die gleichen Oberflächenreaktionen zwischen den Silanolgruppen auf den Kieselglasteilchen und den Fluoridionen statt wie beim Vernetzungsprozeß und das als SiF gebundene Fluor verringert die Viskosität im gesinterten Glas. In Abb.8-36 ist zu erkennen, daß der Temperaturvorteil durch diese Fluordotierung etwa 25°C ausmacht. Selbst bei Berücksichtigung dieses Einflusses wurde durchweg (beim Vergleich von Meßserien mit identischer Ofeneinstellung) gefunden, daß stranggepreßte

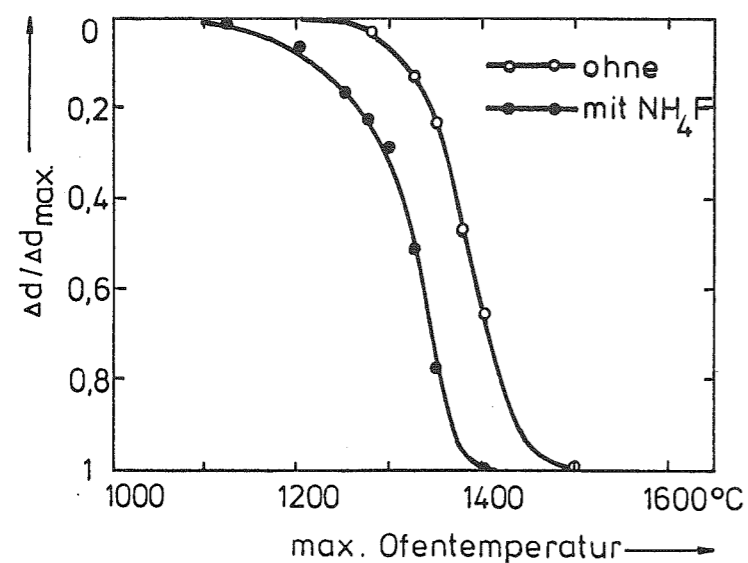


Abb.8-36
Vergleich der Sinterschrumpfung $\Delta d/\Delta d_{\text{max}}$ von Proben, die über den Strangpreßprozeß hergestellt wurden, mit und ohne Fluordotierung ($\approx 0,2$ Gew.%).

Proben höhere Sintertemperaturen benötigen als Proben, die nach dem Vernetzungsverfahren hergestellt wurden. Dies läßt sich nur mit einer größeren Inhomogenität der stranggepreßten Proben erklären. Bei den hier wiedergegebenen Meßergebnissen muß berücksichtigt werden, daß nur bei den jeweils in einem Diagramm dargestellten Meßkurven die gleichen Bedingungen (z.B. gleiche Aerosilcharge) vorgelegen haben und somit ein direkter Vergleich der Abbildungen untereinander nur beschränkt möglich ist.

Abschließend soll noch die Frage untersucht werden, wie groß der Einfluß der Glasteilchendurchmesser auf die Sintergeschwindigkeit ist. Nach den Untersuchungen zu dem Einfluß anderen Ausgangsmaterialien auf den Trocken- und Reinigungsprozeß ermöglichen die Messungen beim Sinterprozeß ein abschließendes Urteil über die Alternativen zu dem durchweg verwendeten Ausgangsmaterial Aerosil OX 50.

In Abb.8-37 sind im Vergleich zu Aerosil OX 50 ($d = 40\text{nm}$, $q_r \approx 0,4$) die Sintergebnisse von Aerosil A200 ($d = 12\text{nm}$, $q_r \approx 0,28$) und monodispersen Teilchen ($d = 200\text{nm}$, $q_r \approx 0,59$) aufgetragen. Wie zu erwarten war, sintern die Formkörper aus den feinsten Teilchen am schnellsten. Der Vergleich wird aber dadurch erschwert, daß die Formkörper unterschiedliche Grundichten und Fluorgehalte aufwiesen.

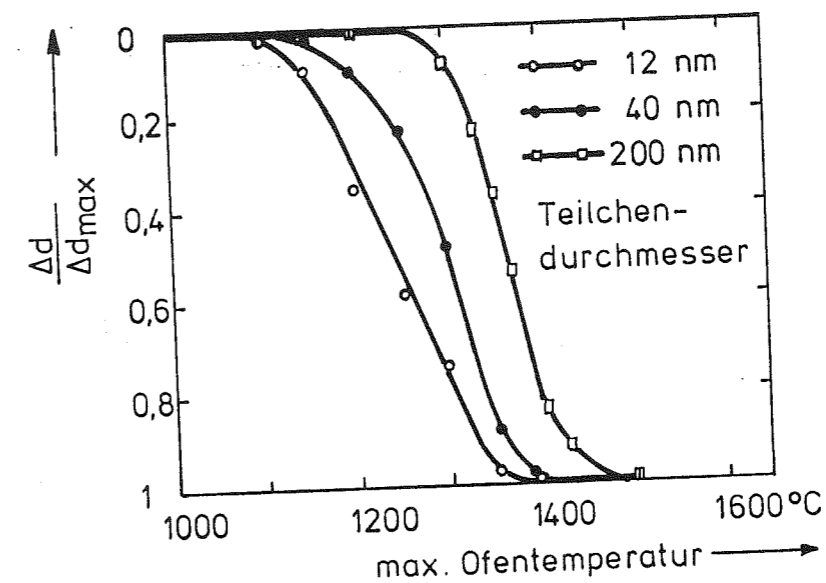


Abb.8-37
Vergleich der Sinterschrumpfung $\Delta d/\Delta d_{\text{max}}$ von Proben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien.

Bei den feineren Teilchen entstehen auf Grund der größeren Oberfläche mehr SiF Gruppen, die in das Glas beim Sintern eingebaut die Fluorkonzentration erhöhen. Deshalb ist auch zu verstehen, daß die Sinterkuven von Formkörpern aus den Aerosilen OX 50 und A130 (nicht eingezeichnet) keinen meßbaren Unterschied aufwiesen. Der Vorteil des kleineren Teilchendurchmessers von A130 wird durch den Nachteil der geringeren Grünkörperdichte ($\rho_r \approx 0,28$) kompensiert.

Trotz dieser gegenläufigen Einflüsse dürfte der Schluß berechtigt sein, daß die Sintervorteile von Formkörpern aus Aerosil A200 keinesfalls die gravierenden Nachteile bei der Trocknung wettmachen können. In gleicher Weise reichen die Vorteile der monodispersen Teilchen beim Dispergieren und der hohen Grünkörperdichte nicht aus, um die Nachteile bei der Reinigung und Sinterung auszugleichen.

Somit ist das Ausgangsmaterial Aerosil OX 50 der beste Kompromiß bei der in dieser Arbeit vorgestellten pulverkeramischen Route zur Herstellung hochreiner Kieselgläser.

8.3.4 GESINTERTE GLÄSER

Das Ziel dieser Arbeit war es, nach der Sinterung transparente Kieselgläser zu erhalten. Obwohl im Kapitel 10 noch ausführlicher auf die Glaseigenschaften eingegangen werden soll, wäre ein Kapitel über die Sinterung ohne einige Bilder von gesinterten Gläsern unvollständig.

Es bedarf keiner Erklärungen, warum es nicht gelang, auf Anhieb alle Formkörper zu transparenten Gläser zu sintern. Dazu gab es viel zu viele Fehlermöglichkeiten. Das zum Erreichen des gesteckten Zieles notwendige know-how mußte erst in vielen kleinen, oft mühseligen Schritten erarbeitet werden, da zwar viele ähnliche Prozesse im Prinzip bekannt waren, aber keine aufeinanderfolgenden Prozeßschritte direkt übernommen werden konnten.

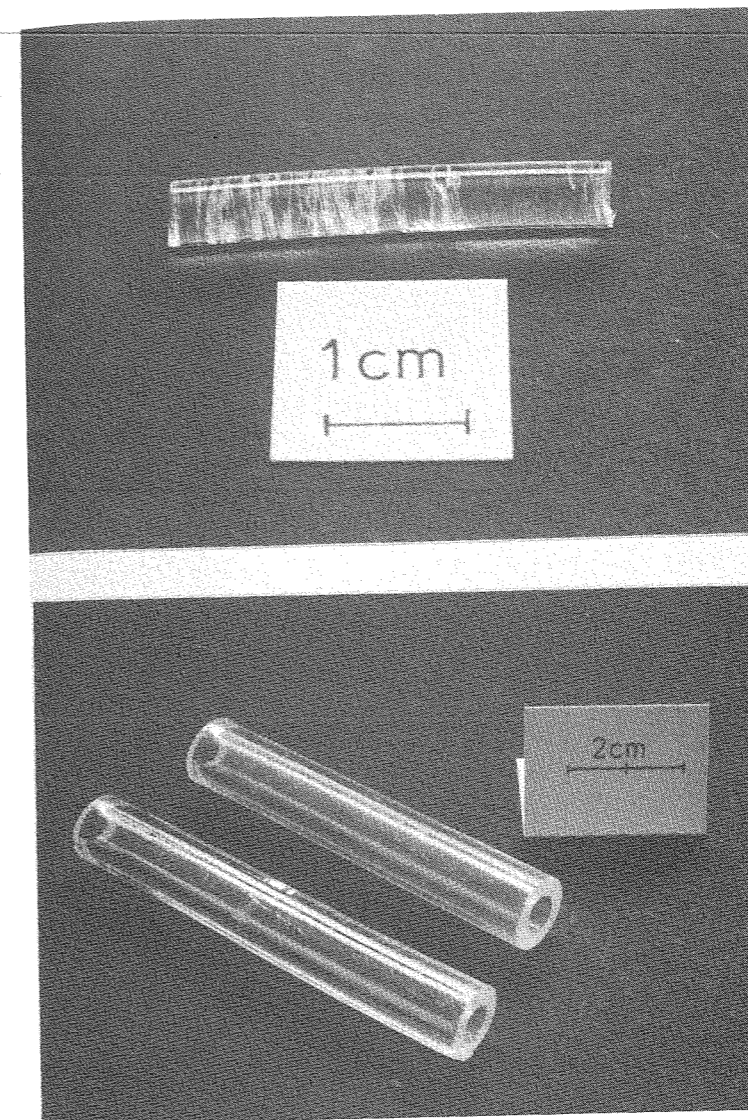


Abb.8-38
Fortschritte bei
der Herstellung
von Proben nach
dem Strangpreß-
verfahren.

Oben: 1984,
unten: 1985

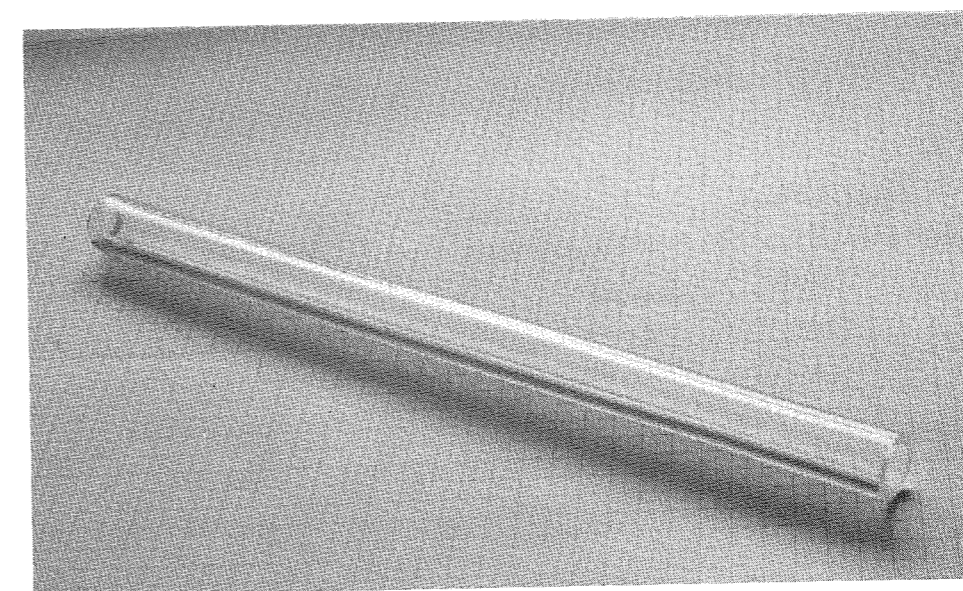


Abb.8-39 Extrudiertes, gesintertes Glasrohr (1986), nachträglich gerichtet und feuerpoliert.

Der Fortschritt über einige Jahre wird an Hand der Formgebung durch das Strangpressen deutlich, wo die Formkörper zunehmend größer wurden, bis die gewünschten Rohre hergestellt werden konnten [1]. Die entsprechenden Glasstücke sind in den Abb.8-38 und 8-39 abgebildet.

Schneller wurde dieses Ziel bei den über das Vernetzungsverfahren hergestellten Proben erreicht, die, von ständigen kleinen Verbesserungen abgesehen, schon früh reproduzierbar hergestellt werden konnten und als Referenzproben zu den strangepreßten Rohren dienten. Daher wurden auch eine Vielzahl von Messungen an diesen Proben ausgeführt. Abb.8-40 zeigt einen Stab mit einer davon abgeschnittenen Scheibe, bei denen lediglich die Stirnflächen poliert wurden.

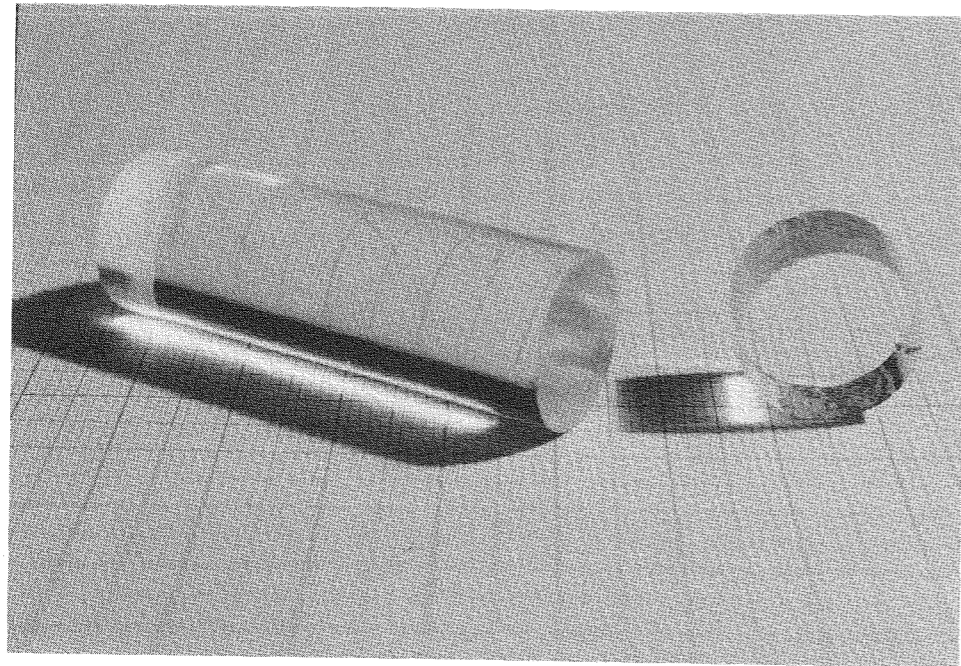


Abb.8-40 Durch das Vernetzungsverfahren hergestellte und gesinterte Probe, bei der nur die Stirnflächen poliert wurden.

Technologisch aufwendiger war die Herstellung von Rohren nach dem Vernetzungsverfahren, da hierzu mehr als nur eine einfache Form wie bei der Stabherstellung notwendig war, in die die verflüssigte Suspension nur hineingegossen werden mußte. Dennoch konnte mit einfachen Mitteln experimentell gezeigt werden, daß die Herstellung von Rohren tatsächlich möglich ist, siehe Abb.8-41.

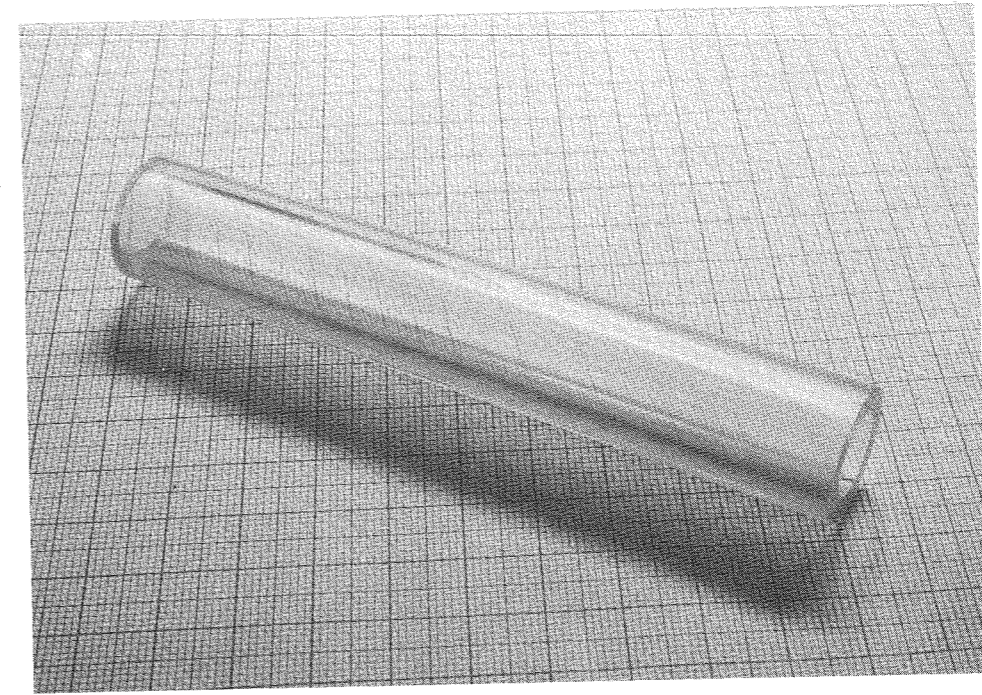


Abb.8-41 Durch Schleuderguß hergestelltes und gesintertes Rohr (ohne Feuerpolitur).

Bei diesen gesinterten Gläsern konnte keine Doppelbrechung durch Spannungen im Glas festgestellt werden.

Abschließend soll noch eine Abschätzung für den maximalen Porendurchmesser gemacht werden, der unter den gewählten Standardbedingungen noch dichtgesintert werden kann. Man muß davon ausgehen, daß es nicht gelingt, eine wirklich homogene Porenverteilung in großen Formkörpern zu erhalten, sondern ein Kompromiß zwischen der Sinterung von größeren Poren und der Verformung der gesamten Probe über den viskosen Fluß eingegangen werden muß. Bei einer durch kolloidale Filtration hergestellten Probe waren nach der Sinterung noch deutliche Streuzentren zu erkennen (siehe Abb.4-17). Die Untersuchung des Grünkörpers zeigte in den REM Aufnahmen Poren mit knapp 10 μm Durchmesser, siehe Abb.4-18. Diese Poren waren zu groß, um noch vollständig geschlossen werden zu können. Eine andere Störstelle mit einer starken Dichtefluktuation, die nicht dichtsintern konnte, zeigt Abb.8-42. Hier ist sogar zu erkennen, daß sich von diesen Störstellen Risse ausbreiten können. Hingegen ergaben Grünkörper, die kleine Poren von 0,3 bis 1 μm enthielten (siehe Abb.8-43), unter visueller Be-

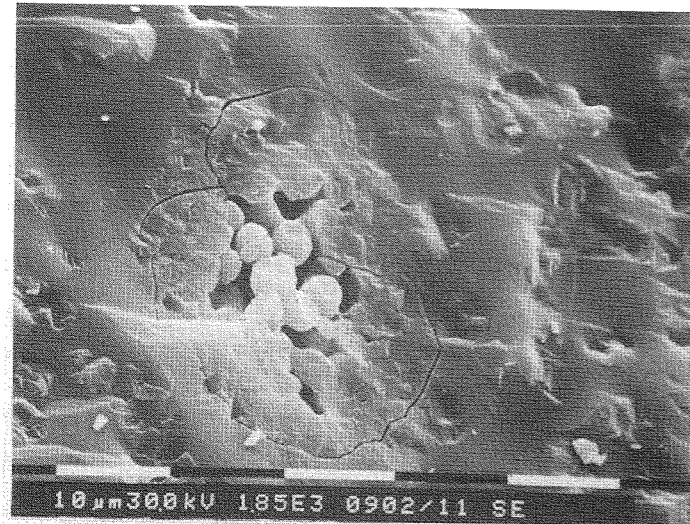


Abb.8-42
Unvollständige Sinterung eines Artefakts (Glasteilchen \varnothing 5 μ m).

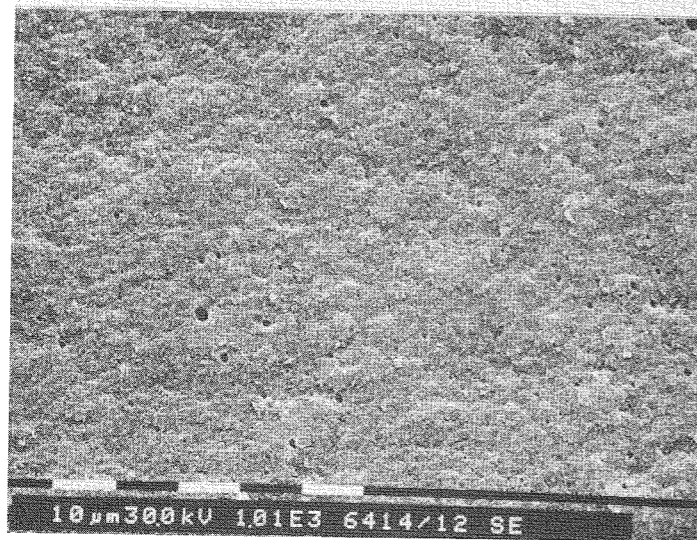


Abb.8-43
Beispiele von Grünkörpern mit Blasen, die unter Standardbedingungen dicht sintern.

trachtung klare Gläser. Da das Kriterium der visuellen Betrachtung bei höheren Ansprüchen nicht mehr ausreichend ist und Restporen auch Keime für Gasblasenentwicklung und andere Fehler sein können, wird auf den Aspekt der Dichtsinterung von Restporen in Kapitel 10 noch ausführlicher eingegangen.

Andererseits ist das komplette Dichtsintern der geschlossenen Poren bei der Herstellung von Vorformen für die Faserherstellung nicht unbedingt notwendig, da spätestens beim Faserziehen das Material auf Schmelztemperaturen erhitzt wird und dann Restporen dichtsintern können. So wird beim VAD Verfahren eine Variante beschrieben, bei der zunächst nur die Poren in einem Sinterofen (He/Cl₂ Atmosphäre) geschlossen werden und der Formkörper anschließend in einer Knallgasflamme erhitzt wird, um ein transparentes Kieselglas zu erhalten [505].

8.3.5 REKRISTALLISATION

Bisher wurde als Vorteil der Sinterung herausgestellt, daß die wesentlich höheren Schmelztemperaturen umgangen werden können. Die Sintertemperaturen liegen aber immer noch oberhalb der Transformationstemperatur T_g , also in dem Rekristallisationsbereich des Kieselglases, so daß die Gefahr der Rekristallisation besteht. Dies ist beider Sinterung im Vergleich zur Schmelze besonders kritisch, da bei ansteigenden Temperaturen zuerst die Keimbildungsgeschwindigkeit hoch ist, die dann anschließend wachsen können.

In Abb.8-44 ist aus der Vielzahl von Publikationen [452] ein Beispiel wiedergegeben. Die Rekristallisationsrate steigt bis etwa 1650°C stetig an [506], wobei die Rekristallisation in der Regel von der Oberfläche ausgeht. Aber auch Blasen oder Störungen im Glasinneren können als Keim für die Rekristallisation wirken. Ein Beispiel für diese sphärolite Rekristallisation in verschiedenen Wachstumsstufen ist in Abb.8-45 festgehalten.

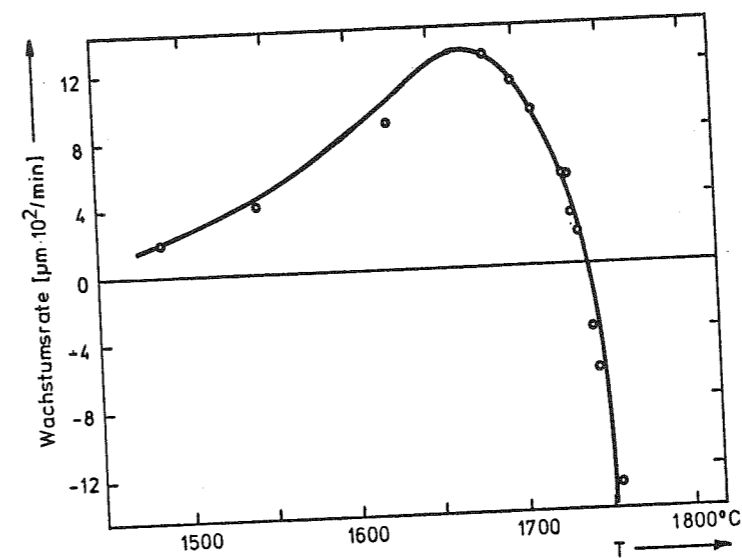


Abb.8-44
Rekristallisation von Kieselglas zu Cristobalit [506].

Liegen die entsprechenden Keime vor, bildet sich β -Cristobalit, der sich bei etwa 270°C in α -Cristobalit umwandelt. Erst diese Umwandlung ist für den Kieselglasformkörper gefährlich, da es wegen der unterschiedlichen (ca. 3 %) thermischen Ausdehnungskoeffizienten von β -Cristobalit und Kieselglas zur

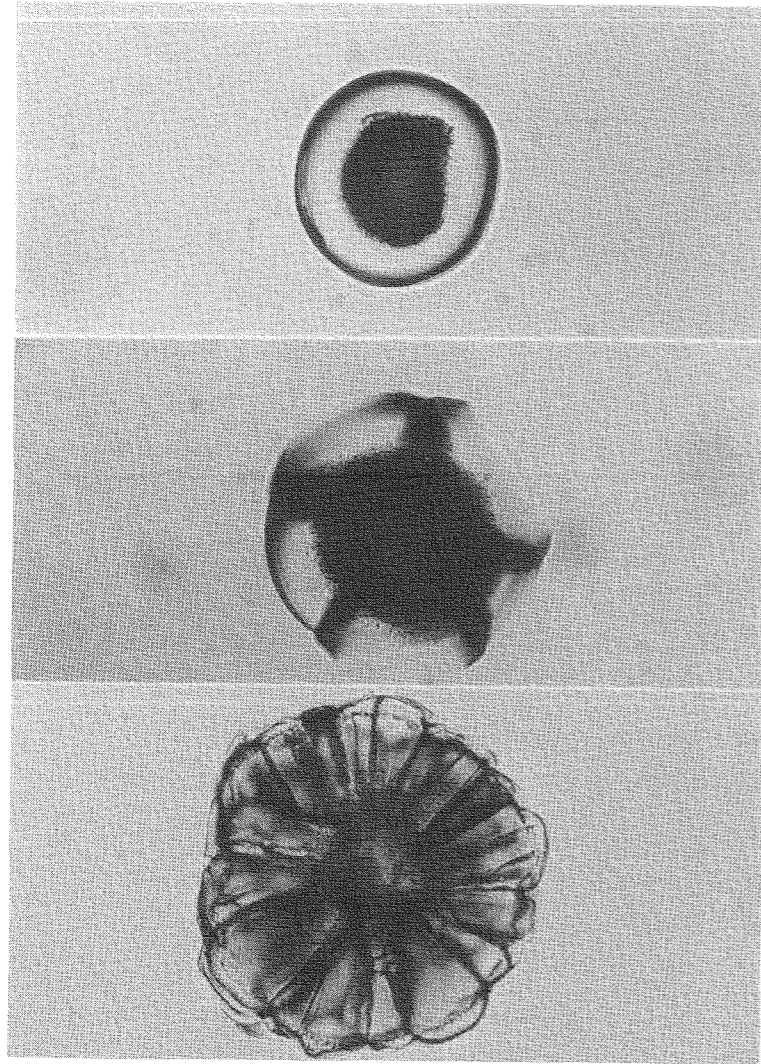
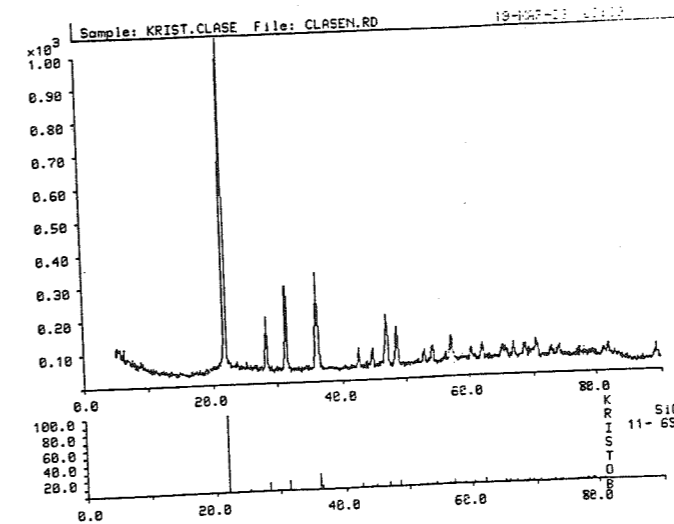


Abb.8-45
Sphärolite Re-
kristallisation
in gesintertem
Kieselglas in
verschiedenen
Wachstumssta-
dien.

Rißbildung kommen kann. Der Nachweis von Rekristallisation ist neben der charakteristischen Trübung, deren Wachstum man häufig sehr schön in dem oben genannten Temperaturbereich beobachten kann, durch Röntgenbeugung leicht möglich. Statt eines breiten Röntgenreflexes werden scharfe Banden gemessen, siehe Abb.8-46.

Glücklicherweise gab es nie ernsthafte Rekristallisationsprobleme bei der Sinterung, da die für die Rekristallisation notwendigen Keime bei den hochreinen Kieselgläsern nicht vorhanden sind. So wirken insbesondere OH-Gruppen und Alkaliverbindungen als Mineralisatoren. Da der OH-Gehalt durch die Reinigung auf weniger als 1 ppm reduziert wird, treten keine Probleme mehr auf. Die bei den strangepreßten Rohren eine Zeit lang beobachteten Tendenzen zur Rekristallisation trat nicht mehr auf, als das Arbeitsrohr aus Keramik, was Spuren

Abb.8-46
Röntgenspektrum von
Cristobalit.



von NaCl enthält, mit einem Kieselglasrohr ausgekleidet wurde. Diese vom Keramik stammenden Spuren und Restverunreinigungen von dem Binder reichten als Keime für die Rekristallisation aus.

8.3.6 BLASENBILDUNG

Die Blasenbildung (Reboileffekt) ist kein Problem der Sinterung, sondern wird beim Erhitzen (z.B. Aufschmelzen) des gesinterten Glases auf Temperaturen oberhalb der Sintertemperatur beobachtet. Da diese Blasenbildung sehr störend ist, muß sie unter allen Umständen verhindert werden.

Bei der Sinterung in Poren eingeschlossene Gase kommen als Ursache nicht in Betracht, da sich die Oberflächenspannung auch bei diesen Temperaturen nicht ändert. In der Literatur werden Werte zwischen 303 und 380 mN/m in dem Temperaturbereich zwischen 1800 und 2000°C genannt [452], die somit sogar noch höher liegen als in Abb.8-1 angegeben wurde.

Daher müssen bei der Bildung von Gasblasen Lösungsgleichgewichte überschritten werden oder chemische Reaktionen auftreten, die eine Gasabspaltung bewirken. Ein typisches Beispiel ist das Chlor-Reboil bei Sol-Gel-Proben, daß durch

Fluorzugabe vermieden werden kann [507]. Wegen der hohen spezifischen Oberfläche wird viel Chlor beim Sintern im Glas eingeschlossen, das beim Erhitzen trotz einer hohen Löslichkeit von 0,27 % bei 1700°C [366] wieder freigesetzt wird. Bei Formkörpern aus Aerosil OX 50 treten diese gravierenden Probleme in der Regel nicht auf, wie der Vergleich von zwei Glasproben nach dem Aufschmelzen in Abb.8-47 zeigt.

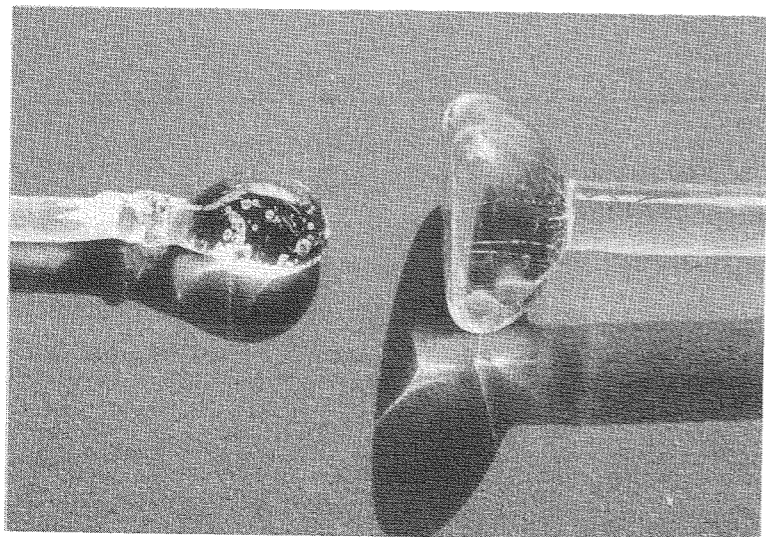


Abb.8-47
Vergleich eines Reboiltestes zwischen einer Sol-Gel Probe (links) und einem aus Aerosil OX 50 gesintertem Glas (rechts).

Da einmal gebildete Blasen sich nur sehr langsam zur Oberfläche bewegen, dauert ein Verschwinden aller Blasen sehr lange. Diese langsame Auflösung von Blasen ist auch von Kieselglasschmelzen bekannt [508],[509]. Daher muß die Blasenbildung in jedem Fall vermieden werden.

In einigen Fällen wurde jedoch auch eine Blasenbildung bei Formkörpern aus Aerosil OX 50 (vorwiegend bei stranggepreßten Proben) beobachtet. Bei der Suche nach den Ursachen ist es sehr nützlich, die Gaszusammensetzung in den Blasen zu kennen. Dazu gibt es eine Reihe von analytischen Möglichkeiten [522]. Eine zerstörungsfreie Methode sind Mikro-Ramaneffekt Messungen [510]. Eine gute Nachweisgrenze ist durch Zertrümmern des blasenhaltigen Glases im Ultrahochvakuum mit Hilfe der Massenspektroskopie möglich [511]. Bei den beobachteten Blasen wurde auf diese Weise Sauerstoff als Hauptkomponente gemessen. Da es sich um undotierte Rohre handelte und eine Disproportionierung des SiO₂ zu SiO und 1/2 O₂† an einer Verfärbung hätte erkannt werden müssen [512], kann eigentlich

nur im Kieselglas gelöster Sauerstoff als Ursache in Frage kommen.

Daher wurden die Löslichkeiten verschiedener Gase aus der Literatur zusammengesucht. Leider gibt es kaum Messungen für den Temperaturbereich oberhalb 1000°C, so daß hier, ähnlich wie bei den Werten für den Diffusionskoeffizienten, zu höheren Temperaturen teilweise extrapoliert werden mußte. Für eine Temperatur von 1000°C ergab sich:

Helium	3,82	·10 ⁻³ cm ³ He/cm ³ ·bar	[513]
	5,6	" "	[514]
Neon	4,1	" Ne "	"
Wasserstoff	5,9	" H "	"
Argon	0,9	" Ar "	[515]
Sauerstoff (950°C)	2,3	·10 ⁻³ cm ³ O ₂ /cm ³ ·bar	[516]
(1078°C)	1,9	" "	"

Die Heliumlöslichkeit nahm mit steigendem Druck linear zu [517] und war in Kieselglas deutlich höher als in einem Borosilikatglas oder Germaniumoxidglas [518]. Zwischen Wasserstoff und Deuterium zeigte sich kein Unterschied [410]. Die Unterschiede der Löslichkeit und Diffusion verschiedener Gase mit unterschiedlichen Atomdurchmessern kann mit dem vorhandenen Platz auf Zwischenplätzen in dem Kieselglasnetzwerk erklärt werden [519].

Die Löslichkeit der hier aufgeführten Gase nimmt mit steigender Temperatur ab. Aus der (gewagten) linearen Extrapolation der Sauerstofflöslichkeit zu höheren Temperaturen ergibt sich, daß bei 1700°C die Löslichkeit null wird. Aus diesen Betrachtungen wäre es somit verständlich, daß eine Gasblasenbildung bei mit Sauerstoff gesättigtem Kieselglas beim Erhitzen auftritt. Wird der gesamte, bei 950°C gelöste Sauerstoff in Gasblasen freigesetzt, könnten sich eine Blase mit 1,6 mm oder 10 Blasen mit 0,7 mm Durchmesser ergeben (ohne Berücksichtigung eines höheren Binnendruckes). Dies stimmt von der Größenordnung mit den Beobachtungen bei sehr großen Blasenbildungen überein, die gelegentlich (und noch nicht

korrelierbar) beim Kollabieren von Rohren, die über den Strangpreßprozeß hergestellt wurden, auftrat.

Diese Betrachtungen können aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß eine genaue Aussage nur dann möglich ist, wenn die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Kieselglas bekannt ist. Da diese Abhängigkeit bisher nur an Wasserstoff gemessen wurde [520], sind entsprechende Messungen an Sauerstoff und anderen, in Frage kommenden Gasen notwendig.

Da die Gasblasenentwicklung die mechanischen und optischen Eigenschaften einer aus diesem Material gezogenen Faser negativ beeinflussen kann, soll die Lösung dieses Problems im Zusammenhang mit der Optimierung des Reinigungsverfahrens angegangen werden. Hier werden Sauerstoffatmosphären benutzt, in denen sich erhöhte Lösungsgleichgewichte im Glas einstellen könnten. Ferner muß auch eine eventuelle vorhandene Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial sowie mögliche Einflüsse von den verschiedenen Formgebungsprozessen (mit unterschiedlichen Zusatzstoffen) berücksichtigt werden.

8.4 ISOTHERMES SINTERN

Die isotherme Sinterung eines Formkörpers wurde bereits kurz erwähnt. Sie hat nur für analytische Zwecke eine Bedeutung, wenn die Sinterdauer bei einer festen Temperatur gemessen werden soll. Zum Sintern langer Proben ist diese Methode ungeeignet, da zu lange und damit teure Öfen erforderlich würden. Auf die Gefahr, daß durch die gleichmäßige Erwärmung der Probe von außen diese auch außen zuerst dichtsintert und damit Gas im Probeninneren eingeschlossen werden kann, wurde bereits hingewiesen.

Vorwiegend für Untersuchungen der Sinterkinetik von Proben in fluorhaltigen Atmosphären wurde eine Apparatur aufgebaut, bei

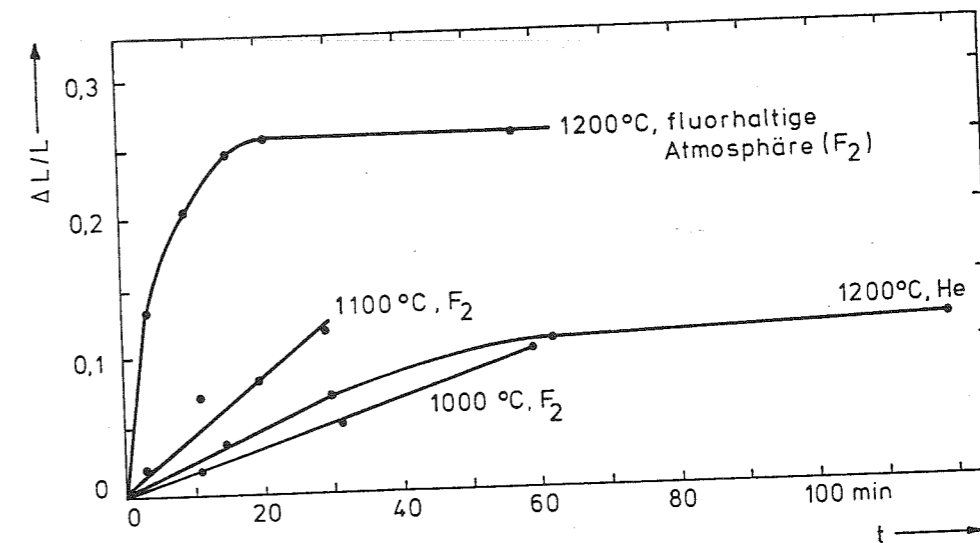


Abb. 8-48 Isotherme Sinterung von Proben unter verschiedenen Bedingungen.

der ein Arbeitsrohr aus Kieselglas ($d_1 \approx 40$ mm) einfach in einem käuflichen Fibrothalofen (Fa. Bulten-Kanthal) mit einer Länge von 0,5 m gesteckt wurde. Durch die dicke Heizwicklung (Kanthal Al Draht, $d = 4$ mm) ist dieser Ofen sehr robust und kann bis 1300°C betrieben werden.

Einige Sinterergebnisse sind in Abb. 8-48 wiedergegeben, die deutlich den Einfluß von Fluor auf die Sintergeschwindigkeit zeigen. Ausführlicher wird auf die Fluordotierung im Kapitel 9 eingegangen.

8.5 VERGLEICH MODELL - EXPERIMENT UND AUSBLICK

Zum Schluß steht noch der Vergleich zwischen den Modellrechnungen aus Kapitel 8.1.4 und den experimentellen Ergebnissen aus. Dazu eignen sich die partiell gesinterten Proben, bei denen zusätzlich die Oberflächen nach der BET-Methode gemessen wurden.

Dieser Vergleich wurde für zwei Formkörpern aus Aerosil OX 50 mit unterschiedlicher Gründichte und einen Formkörper aus monodispersen Teilchen durchgeführt. Zunächst wurde aber die

Annahme überprüft, ob sich der Teilchenradius zu Beginn der Sinterung nicht ändert. Da dies nicht in situ gemessen werden konnte (obwohl es möglich sein soll [521]), wurde der Teilchendurchmesser auf REM Aufnahmen von verschiedenen gesinterten Proben aus monodispersen Teilchen gemessen. Bei monodispersen Teilchen reicht im Gegensatz zum polydispersen Aerosil OX 50 die Vermessung einer geringeren Anzahl (ca. 160 - 285) von Teilchen aus, was die Arbeit erleichtert. Aus Abb.8-49 ist zu erkennen, daß diese Annahme für monodisperse Teilchen recht gut erfüllt ist.

In Abb.8-50 ist in die berechnete Kurvenschar die experimentellen Werte der oben genannten Formkörper eingetragen. Die

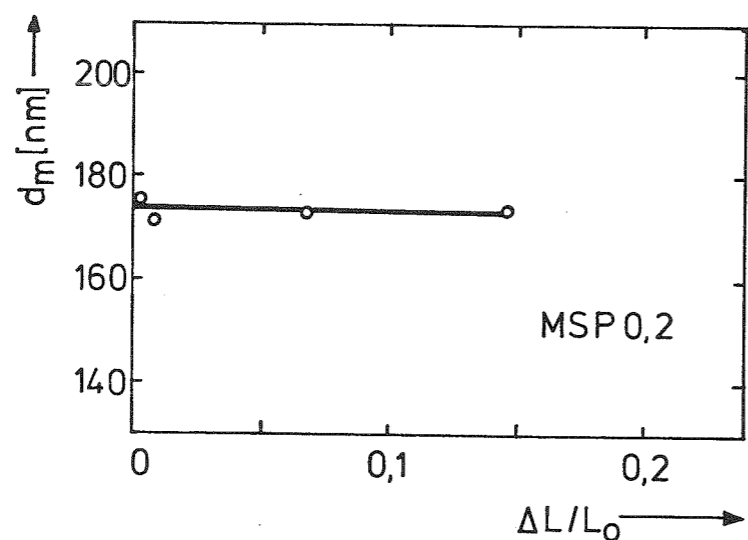


Abb.8-49 Teilchendurchmesser nach verschiedenen Sinterschrumpfungen.

Meßpunkte für die Probe aus monodispersen Teilchen stimmt gut mit den berechneten Werten überein und knickt nur durch Berücksichtigung eines Meßpunktes ab, der eigentlich schon außerhalb des Gültigkeitsbereiches dieses Modells liegt. Schlechter sieht die Übereinstimmung bei den Aerosil OX 50 Proben aus. Die experimentellen Werte können nur mit unterschiedlichen Koordinationszahlen angepaßt werden. Dies bedeutet, daß sich der Teilchenradius während der Sinterung ändert. Am einfachsten läßt sich dies verstehen, wenn man Agglomerate von wenigen Teilchen annimmt. Dann werden lokal

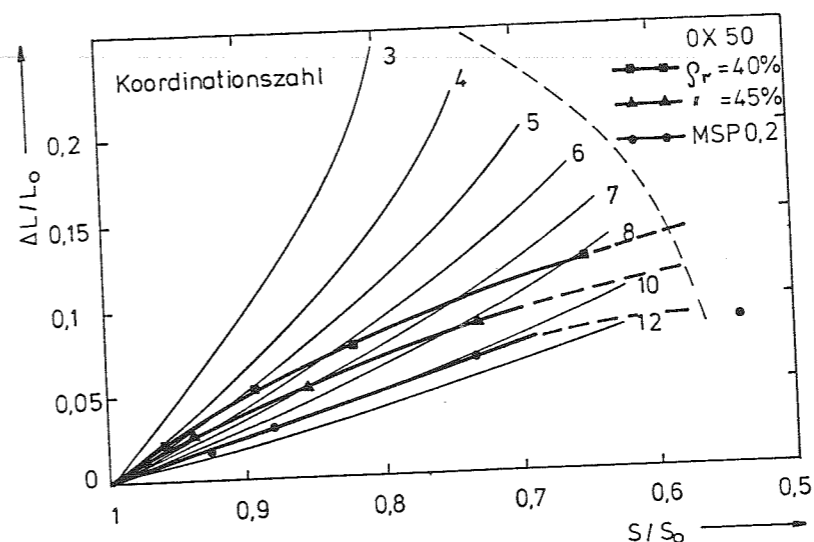


Abb.8-50 Vergleich der berechneten und gemessenen Oberflächenabnahme S/S_0 als Funktion der Sinterschrumpfung $\Delta L/L_0$ verschiedener Proben.

die Gültigkeitsgrenzen des Modells überschritten und es bilden sich größere Teilchen durch das Dichtsintern dieser Agglomerate, die dann anschließend weiter sintern. Diese Interpretation stimmt mit ersten Messungen der Teilchengröße in den Suspensionen (Streulichtmethode mit Auswertung über Autokorrelationsfunktionen) überein, die eine Agglomeratgröße von 200 bis 300 nm ergaben.

Daher wäre es zur Weiterentwicklung dieses Modells zunächst erforderlich, die Sinterung von geschlossenen Poren in die Rechnungen einzubeziehen, um so einen Übergang zu größeren Teilchendurchmessern durch das vorzeitige Dichtsintern von Agglomeraten kleinerer Teilchen beschreiben zu können. Als zweiter Schritt sollte dann die Berechnung der Spannungstensoren erfolgen, um einen Zusammenhang zwischen Sinterschrumpfung, Oberflächenspannung und Viskosität des Sinterglases zu finden. An der Lösung dieser Aufgaben, die wegen der sehr komplexen Zusammenhänge der Spannungstensoren wahrscheinlich einige vereinfachende Annahmen erfordert, wird zur Zeit noch gearbeitet.

9 DOTIERUNG VON KIESELGLAS

In den bisherigen Kapiteln wurde ausschließlich auf die Herstellung von hochreinem Kieselglas abgehoben und in allen Prozeßschritten versucht, die Kontaminationen so gering wie möglich zu halten. So konnte das Ziel, dieses Material für Substratrohre bei der Herstellung von Lichtleitfasern einzusetzen, erreicht werden. Die hohe Reinheit des Kieselglases war auch mit einer Voraussetzung dafür, daß die Proben in dem Temperaturbereich oberhalb der Transformationstemperatur praktisch problemfrei gesintert werden konnten. Hier fehlten die Keime für die Rekristallisation.

Mit der gezielten Zugabe einer Dotiersubstanz besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften des Kieselglases positiv zu beeinflussen oder weitere Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen. Hier ist vor allem die Dotierung zur Veränderung des Brechungsindex von Bedeutung, um beispielsweise eine Lichtleitfaser vollständig nach den in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen, pulvertechnologische Verfahren herzustellen. Dies setzt voraus, daß durch die Dotierung keine zusätzlichen Absorptionen in dem Wellenlängenbereich zwischen 1,3 und 1,6 μm entstehen, der für die Signalübertragung bei Lichtleitfasern benutzt wird.

Durch die Dotierung kann der Brechungsindex des Kieselglases sowohl vergrößert als auch verkleinert werden. Dabei ist die Auswahl an Dotiersubstanzen zur Vergrößerung des Brechungsindex weitaus höher. Eine Verringerung des Brechungsindex ist nur mit Fluor [530] und im beschränkten Maße mit Bor [531] möglich.

Bei der kurzen Beschreibung der verschiedenen, zur Herstellung von Lichtleitfasern für Telekommunikation schon benutzten Prozesse in Kapitel 2 wurden schon eine Reihe von Dotiersubstanzen aufgeführt, die bereits erfolgreich ausprobiert wurden. An dieser Stelle soll nun versucht werden, zunächst die Möglichkeiten der Dotierung von Kieselgläsern, die über einen Sinterprozeß von hochdispersen Pulvern hergestellt

wurden, aufzuzeigen. Dabei wird zunächst eine sehr breite Basis geschaffen, indem die Daten aller in Frage kommender Dotiersubstanzen zusammengetragen werden und deren Einfluß auf die optischen und mechanischen Eigenschaften betrachtet wird. An Hand dieser Daten werden eine Reihe besonders interessanter Dotiersubstanzen herausgestellt und die technischen Realisierungsmöglichkeiten diskutiert.

Einen besonderen Platz nimmt die Behandlung der Fluordotierung ein, da fluordotierte Kieselglasrohre auch schon alleine als Substratrohre für Lichtleitfasern von Interesse sind. Daher wird diese Dotierung in einem getrennten Abschnitt ausführlicher behandelt.

9.1 EINFLUSS DER DOTIERUNG AUF DIE KIESELGLASEIGENSCHAFTEN

Das Zusammentragen der Merkmale der Dotiersubstanzen zur Voraussage des Einflusses auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases stößt auf die Schwierigkeit, daß nur von wenigen Substanzen umfangreiche Daten, insbesondere des glasigen Zustandes, vorhanden sind. Dazu muß noch berücksichtigt werden, daß manche physikalischen Größen, wie beispielsweise der Brechungsindex, von der thermischen Vorgeschichte (Abkühlgeschwindigkeit) deutlich meßbar beeinflusst werden.

Eine Möglichkeit zur Abschätzung des Einflusses einer Dotiersubstanz ergibt sich mit Hilfe von Erfahrungen, die von den Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Mehrkomponenten-Silikatglases bei Zugabe einer weiteren Komponente bekannt sind. In Tabelle 9-1 sind diese empirischen Regeln für viele gängige Glaskomponenten zusammengefaßt. Neben den qualitativen Angaben ist auch noch der Hauptverwendungszweck der Substanz angegeben.

Für eine genauere Voraussage des Einflusses von Dotiersubstanzen ist es aber notwendig, von den bekannten, theoretisch

Tabelle 9-1 Allgemeine Eigenschaften von Komponenten in Silikatgläsern [614]

Glas- kompo- nente	Brechungsindex größer	therm. Ausdehnungs- koeff. kleiner	Viskosität niedriger	Verhinderung Rekrist.	Oberflächenhärte höher	chem. Beständig- keit besser	Kühltemp. niedriger	üblicher Zusatz [%] Einschmelzverhalten besser	chem. Entfärbung	mech. Eigenschaften besser	Eigenschaften:
											+ Verbesserung - Verschlechterung
Al ₂ O ₃	+	+	-	+	+	++	+	≤4 statt CaO	+		erhöhte Löslichkeit von TiO ₂ und SnO ₂
As ₂ O ₃		-								++	Läutermittel
B ₂ O ₃	+	+		+	+	++	-			+	
BaO	+	-	+	+				≤3	+		Stellung zwischen CaO und PbO
CaO	+	-	+	--	+	+	+	<12	++		Rekrist. verhindert durch MgO
La ₂ O ₃	++	-				+					
Li ₂ O	+	+					+		++		
MgO		+	mit CaO						+		MgO:CaO = 1:3,5
Na ₂ O	+	-	+			-			++		
P ₂ O ₅		-				--					
PbO	++	-	++	+	-	-			+		
Sb ₂ O ₃		-						≤1		++	Läutermittel
SnO ₂		++									Opalgläser
SrO	+	-									
Ta ₂ O ₅	++	-									
TiO ₂	+	++		-							Verwendung vorwiegend in Glaskeramik
ZnO	+	-	+		+				-		
ZrO ₂		++									

abgeleiteten Zusammenhängen und den exakten Meßwerten auszu-
gehen. Dieser Weg wird in den folgenden Abschnitten beschriftet,
wobei bei fehlenden Daten des glasigen Zustandes auf
Messungen an Kristallen zurückgegriffen wurde.

9.1.1 ABSORPTION

Der transparente Bereich einer Lichtleitfaser für optische
Datenübertragung wird durch die elektronische Fundamental-
absorption im kurzwelligen und die Gitterschwingungen im
langwelligen Spektralbereich begrenzt. Dazwischen liegen noch
durch Verunreinigungen bedingte Absorptionen, die durch
Zwischenniveaus (Störstellen) bedingt sind und insbesondere
bei Nebengruppenelementen mit nicht vollständig aufgefüllten
Elektronenschalen eine Rolle spielen. Auf diese Absorptionen
wurde bereits im Kapitel 7 (Kontrolle der Reinigungseffizienz
mittels Transmissionsmessungen) eingegangen.

Wie schon in Abb.2-2 zu erkennen war, ist der langwellige
Ausläufer der elektronischen Fundamentalabsorption zwar voll-
ständig bei hochreinem Kieselglas durch die Rayleighstreuung
überdeckt, kann aber bei Dotierungen doch eine Rolle spielen.
Sein Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$ verringert sich exponentiell
(Urbach-Regel):

$$\alpha(\omega) = A \cdot \exp [\sigma (h - h\omega_0) / kT] \quad (9-1)$$

wobei σ , A und ω_0 (Resonanzfrequenz) charakteristische Ma-
terialkonstanten sind.

Dem steilen Abfall der Absorption kann aber noch bei geringen
Absorptionen (typ. $\alpha \approx 0,01 - 1 \text{ cm}^{-1}$) ein Absorptionsaus-
läufer überlagert sein. Zur Erklärung als intrinsischer Ef-
fekt werden zusätzliche Zustände in der elektronischen Band-
lücke angenommen, die durch den ungeordneten Zustand der
Gläser entstehen können [532]. Wahrscheinlicher hingegen ist,
daß für die Absorptionsausläufer geringe Verunreinigungen

verantwortlich sind, da keine zusätzliche Zustände in der Bandlücke nachgewiesen werden konnten [533].

An mit B_2O_3 ($E_g = 7,2$ eV), GeO_2 ($E_g = 6,7$ eV) und P_2O_5 ($E_g = 5,23$ eV) dotierten Kieselgläsern ($E_g = 8,9$ eV) konnte nur ein geringer Effekt auf die UV-Transmission gemessen werden [534]. Da die meisten in Tabelle 9-2 aufgeführten Substanzen eine Bandlücke $E_g \geq 3$ eV aufweisen, dürfte die Dotierungssubstanz keinen wesentlichen Einfluß auf die elektronischen Anteil der Absorptionsverluste bei 1,3 bis 2,6 μm haben. Auf die zusätzlichen Absorptionsverluste durch Zwischenniveaus in der elektronischen Bandlücke, wie sie bei den nicht aufgefüllten Elektronenschalen der Nebengruppenelemente auftreten, wird noch am Ende dieses Abschnittes besonders eingegangen.

Einen großen Einfluß haben die Dotierungssubstanzen auf die Transmission des Kieselglases im nahen infraroten Spektralbereich. Die intrinsische IR-Durchlässigkeit wird durch die Kombinationsschwingungen der Glaskomponenten begrenzt, die ebenfalls einen exponentiellen Abfall des Absorptionskoeffizienten ergeben [535], [536]:

$$\alpha(\nu_n) = \alpha_0(\nu_n) \cdot \exp[-n \cdot B(\nu_n)] \quad (9-2)$$

wobei $\nu_n = i\nu' + j\nu''$ die Gesamtfrequenz der beiden Phononen ν' und ν'' ist und $n = i + j$ die Anzahl der an der Absorption beteiligten Phononen beschreibt. $\alpha_0(\nu_n)$ und $B(\nu_n)$ sind Materialparameter, die im Wesentlichen von der Oszillatorstärke der Phononen abhängen. Den größten Einfluß hat die ν_3 Schwingung (Atemschwingung Metallatom - Sauerstoffatom), deren Wellenlänge ein Maß für die IR-Durchlässigkeit des Glases ist.

Für reine und mit B_2O_3 , GeO_2 und P_2O_5 dotierte Kieselgläser wurde der intrinsische Absorptionsverlauf gemessen [535], [537], [538] und ist in Abb.9-1 graphisch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der infrarote Übertragungsbereich durch Bor- und Phosphatdotierungen stark eingeschränkt wird. Hingegen verschiebt GeO_2 (ν_3 bei 11,0 μm) lediglich das Ab-

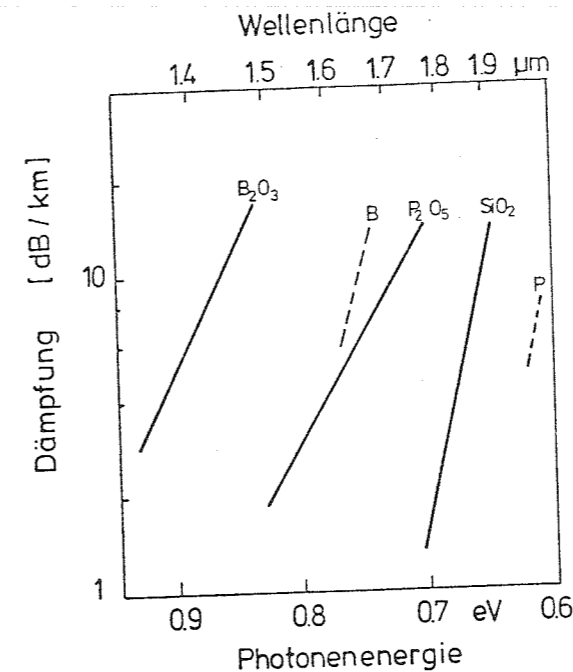


Abb.9-1
IR-Absorptionskanten von SiO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 , aus [538].

sorptionsmaximum zu etwas längeren Wellenlängen, die IR-Absorptionskante wird durch das SiO_2 (ν_3 bei 8,9 μm) bestimmt.

Bei der Diskussion anderer Glasdotierungssubstanzen muß daher die IR-Absorption genauer untersucht werden. Nach der Szegetti-Relation [539]

$$\nu_0 = 1/2 \cdot (f/\mu)^{1/2} \quad (9-3)$$

mit f : Rückstellkraft der beanspruchten Bindung
 μ : Reduzierte Masse ($\mu = (M_A \cdot M_B) / (M_A + M_B)$ für AB_b)

sind für Dotierungen mit höherer Ordnungszahl als Silizium (das ist die überwiegende Anzahl der in Tabelle 9-2 aufgeführten Substanzen) langwelligere Gitterschwingungsfrequenzen ν_0 zu erwarten. Da die Rückstellkräfte auch einen Einfluß haben, sind die Meßwerte der infraroten Atemschwingungen (ν_3) oder, wo diese nicht vorlagen, die entsprechende ramanaktive Schwingung (RM) als Orientierungshilfe in Tabelle 9-2 eingetragen worden.

Dabei mußte vorwiegend auf die Daten der kristallinen Sub-

Tabelle 9-2

Faktoren zur Berechnung der optischen und thermischen Eigenschaften.

Table with columns: Substanz, n (Einkristall), spez. Brechung n, spez. Dispers. q · 10^4, Abbe-Zahl v, Dichtefaktor ρ, Dichtefaktor μ, n-Faktor m, Disp-Faktor d, Δn, Δε, Δβ, Δγ, Δδ, Δε, Δζ, α (therm) 20-400°C, atom. Abstände [nm], Koordinationszahl, Diezrel Feldstärke.

Tabelle 9-2 (Fortsetzung)

Faktoren zur Berechnung der optischen und thermischen Eigenschaften.

Table with columns: Substanz, n (Einkristall), spez. Brechung n, spez. Dispers. q · 10^4, Abbe-Zahl v, Dichtefaktor ρ, Dichtefaktor μ, n-Faktor m, Disp-Faktor d, Δn, Δε, Δβ, Δγ, Δδ, Δε, Δζ, α (therm) 20-400°C, atom. Abstände [nm], Koordinationszahl, Diezrel Feldstärke.

stanzen zurückgegriffen werden, die aber ohne wesentliche Einschränkungen auf Gläser übertragbar sind. Lediglich die Schwingungsfrequenzen sind nicht so scharf ausgebildet und es ergeben sich breitere Banden, da die Schwingungsniveaus keine diskreten Zustände mehr sind sondern mit Verteilungsfunktionen beschrieben werden [540], [541]. Auch die Zuordnung der Schwingungsmoden gilt nicht mehr streng. Dennoch kann von Gitterschwingungen gesprochen werden, lediglich der Wellenvektor k ist bei höheren Werten nicht mehr scharf definiert [542]. Dies wird auch anschaulich deutlich, da die Nahordnung (z.B. SiO_4 -Tetraeder) in dem Glasnetzwerk erhalten bleibt und lediglich die Umgebung mit einer unregelmäßigen Netzwerktheorie beschrieben werden muß.

Der Vergleich der Gitterschwingungsdaten in Tabelle 9-2 zeigt, daß bei allen Substanzen mit Ausnahme des schon erwähnten B_2O_3 und P_2O_5 bei Atemschwingungen langwelliger als bei SiO_2 liegen und somit die Dotierung von Kieselglas unkritisch in Bezug auf die infrarote Transmissionsgrenze ist. Von Li_2O und BeO liegen keine Daten vor und nach der Szegeti-Relation sollten die Gitterschwingungen recht kurzwellig liegen. Da Li_2O leicht flüchtig ist und BeO wegen seiner Giftigkeit kaum für technische Anwendungen in Frage kommt, scheiden die Substanzen ohnehin als Dotierungsmaterial aus. Natrium, daß ebenfalls eine geringere Ordnungszahl als Silizium hat, verschiebt die IR-Absorption aber zu etwas größeren Wellenlängen [543].

Die IR-Durchlässigkeit des Kieselglases hängt somit von den wenigen, oben genannten Ausnahmen von der Absorptionskante des SiO_2 ab. Eine Erweiterung des Übertragungsbereiches von Lichtleitfasern über die $1,8 \mu\text{m}$ Grenze hinaus zu längeren Wellenlängen kann nur durch eine Substitution des SiO_2 durch andere Netzwerkbildner erreicht [77], [544] werden, worauf schon in Kapitel 2.2.6 eingegangen wurde.

Die Kenntnis der Gitterschwingungen ist außerdem zur Berechnung der Dispersionsdaten wichtig, da mit einem Zwei-Oszillator Sellmeier Modell [545], [546] eine wesentlich bessere

Genauigkeit erreicht wird, siehe Kapitel 9.1.3.

Wie schon oben kurz erwähnt wurde, verursachen größere Konzentrationen von Nebengruppenelementen auf Grund von Ligan- denfeldübergängen Absorptionen bis zu einigen cm^{-1} , die langwelliger als die elektronische Fundamentalabsorption im sichtbaren bis nahen infraroten Spektralbereich liegen [549]. An Hand dieser spezifischen Absorptionen lassen sich die Verunreinigungen identifizieren, wie schon im Kapitel 7 am Beispiel von Fe^{3+} gezeigt wurde. Wegen dieser Absorptionen, die teilweise sogar direkt bis in den Übertragungsbereich der Lichtleitfasern hineinreichen (siehe Abb.7-3), sind die Nebengruppenelemente von Vanadium (Element Nr.23) bis Zink (Element Nr.30) als Dotierungssubstanzen im lichtführenden Kernbereich von Lichtleitfasern völlig ungeeignet. Beim Titan können bei einer Veränderung der Wertigkeit von $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ auch unerwünschte Absorptionen auftreten, so daß dieses Element auch nur bedingt verwendet werden könnte.

Eine andere Gruppe von Elementen, die keine abgeschlossenen Elektronenschalen aufweisen, sind die seltenen Erden. In Abb. 9-2 sind die Absorptionsbanden von vielen Elementen dieser Gruppe wiedergegeben. Neben Gadolinium hat auch Luthetium, Cer und Lanthan keine Absorptionsbanden im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich [551], [562]. Diese Elemente zeichnen sich durch einen hohen Brechungsindex aus und scheinen daher als Dotiersubstanz für Lichtleitfasern für optische Datenübertragung gut geeignet zu sein, da nur geringe Konzentrationen notwendig sind.

Aber auch die seltenen Erden mit Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich sind eine interessante Dotiersubstanz für Lichtleitfasern. Sie haben wegen ihrer einmaligen optischen Eigenschaften (u.a. der scharfen Energieniveaus) schon Anwendung als Sensoren und aktive Lichtverstärker (Laser) gefunden [656], [563].

Ein großes Problem besteht noch in der Absorption von geringen OH-Spuren, die in das Netzwerk eingebaut werden. Durch

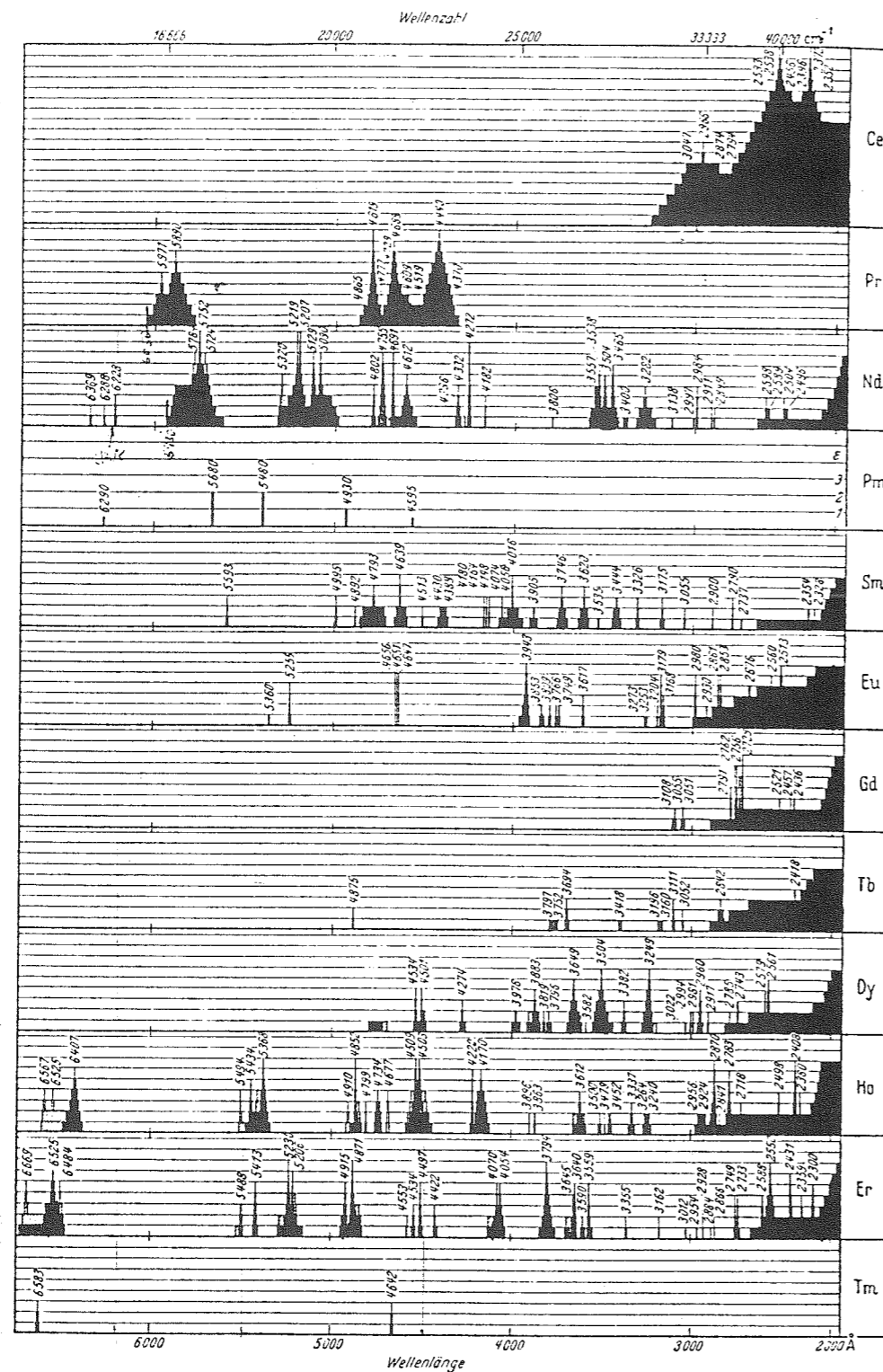


Abb.9-2 Absorptionsspektren der Ionen seltener Erden in den Lösungen ihrer Chloridsalze, aus [551].

die Wahl von geeigneten Dotierungen kann die OH-Absorption etwas beeinflusst werden. So werden durch Netzwerk wandler wie Na_2O Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht und damit die

Absorptionsschwingungen zu längeren Wellenlängen verschoben [540]. Dieser Effekt bedarf aber für die einzelnen Substanzen noch weiterer Untersuchungen. Es dürfte aber erfolgversprechender sein, den Einbau von Wasser bzw. OH-Gruppen von vorne herein zu verhindern (siehe Kapitel 7) als nach geeigneten Dotierungen Ausschau zu halten.

9.1.2 STREUUNG

Die Streuung bestimmt bei den jetzt herstellbaren, hochreinen Lichtleitfasern die optischen Verluste bei Übertragungswellenlängen größer als $1 \mu\text{m}$ und ist auf intrinsische Inhomogenitäten im Glas zurückzuführen.

Große Störungen der Glashomogenität können durch Rekristallisation des Glases entstehen. Die Rekristallisation setzt zunächst Keime voraus, die anschließend nur wachsen können, wenn eine ausreichend hohe Wachstumsgeschwindigkeit vorhanden ist. Die Rekristallisation wird dann erschwert, wenn mindestens eine dieser Voraussetzungen nicht erfüllt ist. Nach empirischen Regeln wird die Rekristallisation bei Gläsern unterdrückt, die eine hohe Viskosität beim Schmelzpunkt T_M , ein großes Verhältnis T_g/T_M (T_g : Transformationstemperatur) und/oder Zusammensetzungen (bei Mehrkomponentensystemen) haben, die Nahe einem Eutektikum des Phasendiagramms liegen. Bei den Gläsern für Lichtleitfasern besteht beim Ziehen der Glasfasern wegen der hohen Abkühlgeschwindigkeiten im allgemeinen keine Gefahr zur Rekristallisation, auch nicht bei den Gläsern mit den Komponenten P_2O_5 , TiO_2 und SnO_2 . Erst über die gesamte Lebensdauer einer Lichtleitfaser erlangt die Rekristallisation wieder Bedeutung, wobei auch weitere Einflüsse wie der OH-Gehalt eine Rolle spielen können [552].

Bei Mehrkomponentensystemen geht der Rekristallisation in der Regel eine Phasenseparation voraus. Eine Abschätzung ermöglicht hier die Dietzel-Feldstärke F

$$F = z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / a^2 \quad (9-4)$$

mit z_1 : Wertigkeit des Kations
 z_2 : Wertigkeit des Anions
 e : Elementarladung
 a : Atomabstand

wobei die Differenz der Dietzel-Feldstärken von Netzwerkformer und Dotiermaterial möglichst groß sein sollte.

In Tabelle 9-2 sind die berechneten Dietzel-Feldstärken aufgeführt. Die Werte in Klammern sind um 20% erhöht worden, um der höheren polarisierenden Wirkung der Nebengruppenelemente Rechnung zu tragen. Aus diesen Werten zeigt sich, daß das System $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ als gefährdet zu betrachten ist, was auch durch Messungen der Dichteabhängigkeit von der Konzentration der Dotiersubstanz bestätigt wird [553].

Neben diesen großen Inhomogenitäten treten schon auf Grund thermischer Bewegungen der Moleküle stets Dichteschwankungen auf, die alle zusammen zu einer räumlichen Schwankung der dielektrischen Konstante (DK) führen. Das einfallende Licht wird daher immer gestreut. Für Streuzentren $\leq 1/10\lambda$ (Rayleigh-Streuung) ergibt sich der Absorptionskoeffizient α_s zu

$$\alpha_s = \frac{8\pi^3}{3} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{\langle \delta \epsilon \rangle^2}{\epsilon^2} \cdot \delta V \quad (9-5)$$

mit λ : Wellenlänge des einfallenden Lichtes
 δV : streuendes Volumenelement
 $\langle \delta \epsilon \rangle^2$: mittleres Schwankungsquadrat der DK

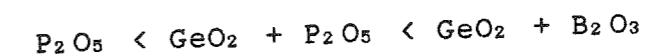
Die Schwankungen der DK können für ein binäres Glas in Anteile aufgespalten werden, die sich aus der Dichtefluktuation $\langle \delta \rho \rangle^2$ und den Konzentrationsschwankungen $\langle \delta c \rangle^2$ ergeben:

$$\langle \delta \epsilon \rangle^2 = \frac{(\delta \epsilon)^2}{\delta \rho} T_{.c} \cdot \langle \delta \rho \rangle^2 + \frac{\delta \epsilon}{\delta c} T_{.I} \cdot \langle \delta c \rangle^2 \quad (9-6)$$

Es ist klar, daß jeder einzelne Faktor der rechten Seite von dieser Gleichung möglichst klein sein oder gar verschwinden sollte.

Die einzelnen Beiträge können beispielsweise durch Schallmessungen [554] oder durch Vergleiche der Streumessungen an verschiedenen Glassystemen, bei denen einzelne Faktoren in der oben angegebenen Gleichung verschwinden [555], bestimmt werden. Hier liegen aber auch nur Werte von Alkalisilikatgläsern vor, die aber zeigen, daß die Streuung in Mehrkomponentensystemen niedriger sein kann als im reinen Kieselglas [556]. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß der Beitrag der Sauerstoffionen zur DK etwa 140-fach größer ist als der der Siliziumionen [555]. Daher sind vor allem Fluktuationen der Sauerstoffionen von großem Einfluß auf $(\delta \epsilon)^2$. Dies erklärt die geringen Streuverluste mancher Mehrkomponentengläser, bei denen die Sauerstoffionen ungestört im Glasnetzwerk verteilt sind.

Ebenfalls liegen Messungen vor für Kieselglas, das mit GeO_2 , B_2O_3 und P_2O_5 dotiert wurde [538]. Die Streuverluste nahmen, bedingt durch Clusterbildung, zum $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ System zu:



Für andere Systeme müßten entsprechende Experimente noch durchgeführt werden.

Wenn die einzelnen Streuanteile für alle Substanzen in den Tabelle 9-2 nicht abgeschätzt werden können, läßt sich doch Aufschluß über die gesamte Streuintensität gewinnen. Es läßt sich zeigen, daß die Streuung auch mit

$$\alpha_s = 8/3 \cdot \pi^3 \cdot 1/\lambda^4 \cdot (n^8 p^2) \cdot (kT) \cdot \beta \quad (9-7)$$

wobei n : Brechungsindex
 p : Photoelastischer Koeffizient
 k : Boltzmann Konstante
 T : absolute Temperatur

β : isotherme Kompressibilität

beschrieben werden kann [557], woraus mit $T = T_g$ und

$$n^2 p^2 \sim B^2 Z_a^2 / E_0^4 \quad (9-8)$$

mit E_0 : mittlere elektronische Bandlücke
($E_0 \approx 1,5 E_g$, siehe nächster Abschnitt)
 Z_a : formale chemische Valenz des Anions
 B : dimensionsloser Strukturfaktor $B \equiv N_A / d^3$
 N_A : Volumendichte der Anionen
 d : Bindungslänge zu den nächsten Nachbarn

folgt [77]. Aus Gl.9-7 und 9-8 folgt

$$\alpha_s \approx 1/\lambda^4 \cdot B^2 \cdot Z_a \cdot \beta \cdot T_g / E_0^4 \quad (9-9)$$

Der wesentliche Parameter der Gleichung 9-9 ist die mittlere Bandlücke E_0 . Eine große Bandlücke ist somit nicht nur für die Absorption (mit dem langwelligen Urbach-Ausläufer), sondern vor allem für eine geringe Streuung von Bedeutung.

9.1.3 MATERIALDISPERSION

Neben den optischen Verlusten durch Streuung und Absorption wird die Eignung einer Lichtleitfaser durch die optische Übertragungsbandbreite bestimmt. Bei der Auswahl des Glasystems ist der Brechungsindex und die Materialdispersion entscheidend, die von der Dotierungssubstanz bestimmt werden und auch bei der Einstellung des Brechungsindexprofils berücksichtigt werden muß [654].

Während der Brechungsindex möglichst hoch (oder niedrig) sein sollte, um mit einer möglichst geringen Dotierungskonzentration auszukommen, ist eine geringe oder gar verschwindende Materialdispersion für große Übertragungsbandbreiten von Lichtleitfasern notwendig. Beide Größen sind prinzipiell

miteinander gekoppelt und können damit nicht unabhängig voneinander optimiert werden. Die historische Entwicklung der optischen Gläser zu höheren Brechungsindices mit möglichst geringer Dispersion zeigt Abb.9-3. Auf der Abzisse ist die Abbe-Zahl v_e aufgetragen [432]

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_F' - n_C'} \quad (9-10)$$

mit n_e : Brechungsindex bei 479,99 nm (blaue Cd- Linie)
 n_F' : Brechungsindex bei 546,07 nm (grüne Hg- Linie)
 n_C' : Brechungsindex bei 643,85 nm (rote Cd- Linie)

Aus dieser Definition ergibt sich, daß große Abbe-Zahlen einer geringen Materialdispersion entsprechen.

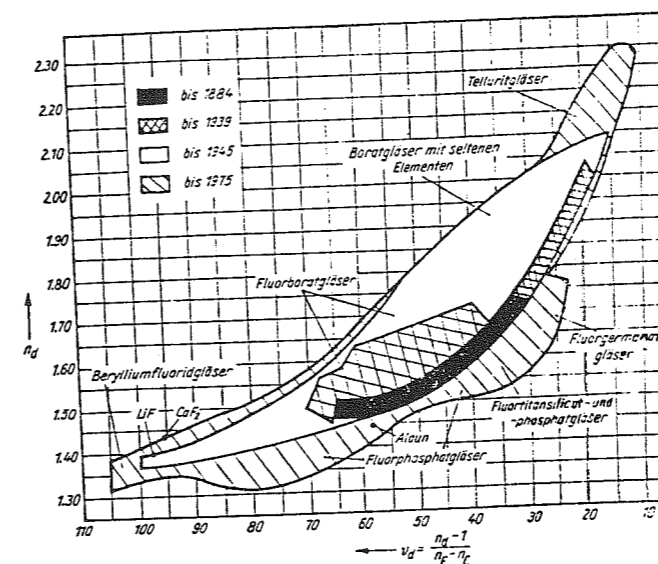


Abb.9-3
Historische Entwicklung von optischen Gläsern: Zusammenhang zwischen Brechungsindex n_D und Dispersionszahl v_e , aus [558].

Für die Abschätzung der optischen Eigenschaften neuer Glaszusammensetzungen ist es interessant, diese aus den Werten der Glaskomponenten auf möglichst einfache Weise berechnen zu können. Der Brechungsindex n läßt sich mit Hilfe der Lorentz-Lorenz Beziehung additiv aus der Molrefraktion R_M berechnen [432]:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (9-11)$$

wobei M das mittlere Molgewicht ist. Da die Molfraktion direkt proportional zur Polarisierbarkeit α ist

$$R_M = (4\pi N_L / 3) \cdot \alpha \quad (9-12)$$

mit N_L : Loschmidtsche Zahl ergibt sich aus Gl.9-11 und 9-12

$$n^2 = \frac{1 + 2y}{1 - y} \quad (9-13)$$

mit $y = (4\pi N_L / 3) \cdot \alpha \cdot \rho / M$.

Aus Gl.9-13 folgt, daß die Lichtbrechung um so höher ist, je größer die Polarisierbarkeit α und je geringer das Molvolumen M/ρ ist. Wie schon in Abschnitt 9.2 erwähnt, zeigt sich wieder der dominante Teil der Sauerstoffionen, die eine wesentlich höhere Polarisierbarkeit als die meisten Kationen haben.

Auf der Grundlage dieser theoretischen Ableitung wurden verschiedene Näherungsverfahren entwickelt, die mit Hilfe von tabellierten Faktoren die Berechnung von Brechungsindex und Dispersion mit recht guter Genauigkeit ermöglichen. An dieser Stelle werden die Berechnungsverfahren von Appen [560] und Huggins und Sun [559], [599] kurz wiedergegeben. Weitere Verfahren sind in [665] zu finden. Die zur Berechnung notwendigen Faktoren sind in Tabelle 9-2 aufgeführt. Nach dem Verfahren von Huggings und Sun ergibt sich der Brechungsindex n_D ($\lambda=489,3$ nm) aus der spezifischen Brechung r zu

$$r = (n_D - 1) / \rho \quad (9-14)$$

Die spezifische Brechung r läßt sich aus materialspezifischen Koeffizienten der einzelnen Komponenten berechnen:

$$r = 0,01 \cdot \sum r_{i,D} \cdot p_i \quad (9-15)$$

mit $r_{i,D}$: spezifische Brechung der Glaskomponente für 589,3 nm
 p_i : Gewichtsprozente der Dotierung

Aus Gl.9-14 und 9-15 folgt

$$n_D = 1 + 0,01 \cdot \rho \cdot \sum r_{i,D} \cdot p_i \quad (9-16)$$

Analog ergibt die Abbe-Zahl durch die Einführung einer spezifischen Dispersion q

$$q = (n_F - n_C) / \rho \quad (9-17)$$

mit n_F : Brechungsindex bei 486,13 nm (blaue Hg-Linie)
 n_C : Brechungsindex bei 656,28 nm (rote H-Linie)

$$v = r / q \quad (9-18)$$

und für das zusammengesetzte System

$$v = \frac{\sum r_{i,D} \cdot p_i}{\sum q_{i,(F-C)} \cdot p_i} \quad (9-19)$$

Während die Dispersion leicht nach Gl.9-19 berechnet werden kann und die Werte in Tabelle 9-2 eingetragen wurden, muß für den Brechungsindex n noch die Dichte ρ des Glases bestimmt werden, die sich in analoger Weise mit Hilfe von Dichtefaktoren q_i ergibt:

$$1/\rho = 0,01 \cdot \sum q_i \cdot p_i \quad (9-20)$$

Die Dichtefaktoren q_i hängen von der SiO_2 Konzentration im Glas ab. Da bei den hier betrachteten Dotierungssubstanzen nur kleine Konzentrationen interessieren, wurden in Tabelle 9-2 die entsprechenden q_i -Faktoren aufgenommen.

Bei dem Berechnungsverfahren nach Appen ist zu berücksichtigen, daß die entsprechenden Faktoren μ_i für Konzentrationsangaben in Molprozent gelten. Die Umrechnung aus den üblichen

Gewichtsprozenten p_i ergibt zunächst die Molvolumina MV

$$MV = 0,01 \cdot \sum \mu_i p_i \quad (9-21)$$

aus denen sich mit dem mittleren Molgewicht $\langle M \rangle$

$$\langle M \rangle = 0,01 \cdot \sum M_i p_i \quad (9-22)$$

die Dichten ausrechnen lassen

$$\rho = \langle M \rangle / MV = \sum M_i m_i / \sum \mu_i p_i \quad (9-23)$$

Der Brechungsindex n ergibt sich aus den Koeffizienten n_i und den Molprozenten m_i zu

$$n = 0,01 \cdot \sum n_i m_i \quad (9-24)$$

und die mittlere Dispersion $d = n_F - n_c$

$$d = 0,01 \cdot \sum d_i p_i \quad (9-25)$$

wobei in analoger Weise die Umrechnung auf Gewichtsprocente erfolgen kann. Das Berechnungsverfahren nach Appen ist daher einfacher, wenn die Konzentrationen in Molprozenten erfolgen. Die entsprechenden Faktoren n_i und d_i wurden in Tabelle 9-2 aufgenommen und einige Beispiele von interessanten Dotiersubstanzen in Abb.9-4 graphisch dargestellt. Herauszuheben sind La_2O_3 , Ta_2O_5 und Nb_2O_5 für höhere und Fluor für kleinere Brechungsindices, da bei diesen Substanzen die geringsten Konzentrationen notwendig sind. La_2O_3 hat die größte Bandlücke, während die Dispersion dieser drei Substanzen sich kaum unterscheidet.

Ferner ist in Tabelle 9-2 der Brechungsindex n_D der einkristallinen Dotiersubstanz in der ersten Spalte aufgeführt, um eine Abschätzung bei den Substanzen zu ermöglichen, wo entsprechende Faktoren zur Berechnung des Brechungsindex nicht bekannt sind.

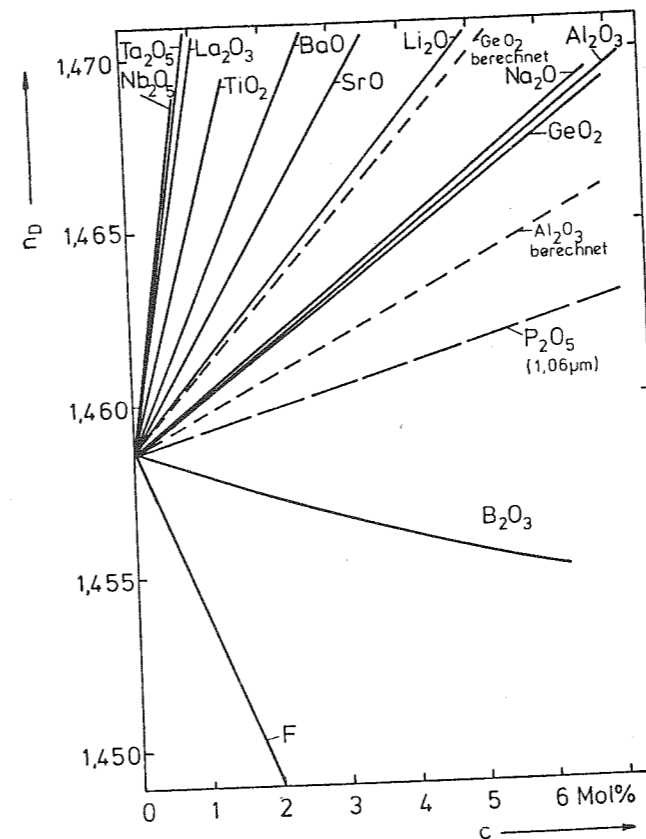


Abb.9-4

Einfluß verschiedener Dotiersubstanzen (Konzentration c) auf den Brechungsindex n_D . Messungen: F [642], B_2O_3 [531], P_2O_5 [561], Al_2O_3 [570], GeO_2 [655]. Die restlichen Werte wurden nach [560] berechnet.

Die bislang abgehandelte, klassische Berechnung der optischen Eigenschaften aus der Zusammensetzung hatte ihren Ursprung und Anwendung für optische Gläser, die im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt werden. Entsprechend wurde auch die Abbe-Zahl definiert. Für Lichtleitfasern, die in dem Spektralbereich zwischen 1,3 und 1,5 μm verwendet werden sollen, können diese Werte nur zur Orientierung dienen. Eine bessere Berechnung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist aus der spektralen Lage der angrenzenden Absorptionen (z.B. elektronische Fundamentalabsorption und Gitterschwingungen) möglich.

Die beste Genauigkeit wird bei dem Sellmeiermodell mit zwei Oszillatoren erreicht [545], [561], wobei der gesamte spektrale Absorptionsbereich mit jeweils zwei Parametern approximiert wird:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - E^2} + \frac{E' \cdot E_0'}{E_0'^2 - E^2} \quad (9-26)$$

E_0 bedeutet eine mittlere Oszillatorenergie ($E_0 \approx 1,5 E_g$), die genau nur mit Kenntnis aller elektronischen Bandübergänge bestimmt werden kann. E_d beschreibt die Dispersionsenergie und folgt der empirischen Gleichung

$$E_d = \beta \cdot N_c \cdot Z_a \cdot N_e \cdot \varrho_r \quad (9-27)$$

- mit N_c : Koordinationzahl der Kationen
 Z_a : Formale chemische Valenzzahl des Anions (z.B. 2 für Oxide)
 N_e : Anzahl aller Valenzelektronen des Anions (z.B. 8 für O_2)
 ϱ_r : Verhältnis der Dichten des Glases zur kompakten kristallinen Struktur
 β : Bindungsparameter, $\beta \approx 0,28$ eV für eine Ionenbindung, $\beta \approx 0,38$ eV für eine kovalente Bindung

E ist die Photonenenergie und E_d' und E_0' beschreiben die Energien für die infrarotaktiven Gitterschwingungen.

Mit Hilfe bekannter Brechungsindices (z.B. n_D) können zunächst noch unbekannt Parameter und danach $n(\lambda)$ berechnet werden.

In binären Systemen (x SiO_2 : dot) werden für E_0 und E_d die durch den Bindungsanteil U und Kationenanteil V modifizierte Werte eingesetzt:

$$E_0(x) = E_0(\text{dot}) + U [E_0(SiO_2) - E_0(\text{dot})] \quad (9-28)$$

$$E_d(x) = E_d(\text{dot}) + V [E_d(SiO_2) - E_d(\text{dot})] \quad (9-29)$$

Auf diese Weise lassen sich recht gute Übereinstimmungen von Theorie und Experiment erreichen.

Für die Berechnung der Wellenlänge λ_0 , an der die Materialdispersion $M(\lambda) = (-\lambda/c) \cdot (d^2 n/d\lambda^2)$ gleich null ist, wurde bei den in Tabelle 9-2 wiedergegebenen Werten überwiegend eine vereinfachte Formel benutzt [546], [548], bei der der Gitteranteil nur mit einem Parameter berücksichtigt wird:

$$\lambda_0 = h \cdot c \cdot \frac{(10^{-10} c \cdot n \cdot f \cdot \mu \cdot d^3)^{1/4}}{4 \pi \cdot e^2 \cdot Z_a \cdot E_0^3} \quad (9-30)$$

Der Zusammenhang zwischen f (typischer Wert für Festkörper 3 - 5 eV) ergibt sich aus

$$E_d = f \cdot N_e \cdot Z_a (N_a \cdot d^3) \quad (9-31)$$

Für $N_e = 8$ (z.B. O_2) vereinfacht sich Gl. 9-30 zu

$$\lambda_0 = 2,96 \frac{(d^3 \cdot f \cdot \mu)^{1/4}}{E_0^3 \cdot Z_a} \quad (9-32)$$

wobei λ_0 in μm , d in 0,1 nm und f , E_0 in eV einzusetzen sind. Der Vergleich mit experimentellen Werten ist bei wenigen, bisher vermessenen Substanzen möglich [654]. So ergibt sich beispielsweise bei GeO_2 eine gute Übereinstimmung von 1,7 μm (berechnet) mit den gemessenen 1,738 μm [655]. Da größtenteils nur die Werte für die Gitterschwingungen und Bandlücken vom kristallinen Zustand bekannt sind und daher durchweg in die Tabelle 9-2 aufgenommen wurden, wurden die Werte des glasigen Zustandes mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Die Werte von λ_0 sind für die bereits favorisierten seltenen Erden noch größer als für GeO_2 . Da die notwendigen Konzentrationen aber geringer sind, sollte kein negativer Effekt (zu große Verschiebung in den infraroten Spektralbereich) auf die Materialdispersion zu erwarten sein.

9.1.4 MECHANISCHE UND THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Bei den mechanischen Eigenschaften von homogen dotierten Kieselgläsern ist die Festigkeit von größtem Interesse, wenn daraus Fasern hergestellt werden sollen. Die Festigkeit einer Faser wird überwiegend von den Eigenschaften des Mantelglases bestimmt. Hinzu kommt der Einfluß von mechanischen Spannungen im Glas, wobei eine hohe Druckspannung in der äußeren Glas-

schicht, die durch eine entsprechende Zugspannung in der Faser hervorgerufen wird, die Faserfestigkeit deutlich erhöhen kann. Alleine schon durch das Abkühlen eines homogenen Glaskörpers entsteht eine derartige Spannungsverteilung, da die äußere Glasfläche zuerst abkühlt und erstarrt. Der später abkühlende Glaskern kann sich dann nicht mehr hinreichend zusammenziehen und verbleibt somit unter Zugspannung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß zu große Zugspannungen wiederum das Brechungsindexprofil der Faser verändern können [564].

Dieser Effekt kann bei Lichtleitfasern durch Modifizierung der Ausdehnungskoeffizienten und Viskositäten von Mantel- und Kernglas verstärkt werden. Man könnte sogar daran denken, extra eine Dotierung in die äußeren Mantelglasschichten einzubauen, um die mechanische Festigkeit der Lichtleitfaser zu erhöhen. Um eine vergrößerte Druckspannung an der Glasoberfläche zu erhalten, müßten die äußeren Glasschichten einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und/oder eine höhere Viskosität als die inneren Glasschichten aufweisen. Außerdem wäre eine intrinsische Verbesserung der Zugfestigkeit des dotierten Glases sowie eine vergrößerte Oberflächen- spannung für das äußere Mantelglas ideal. Um den Einfluß von Dotierungen auf die Festigkeit abschätzen zu können, werden zunächst die mechanischen Eigenschaften von binären Gläsern betrachtet, die sich (wie die optischen Eigenschaften) aus bekannten Faktoren berechnen lassen.

Neben den mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul E_i , Querkontraktionszahl μ , Zugfestigkeit σ_z , Druckfestigkeit σ_d) läßt sich auch noch der thermische Ausdehnungskoeffizient α , die Oberflächenspannung σ , die Wärmeleitfähigkeit λ und die spezifische Wärme c eines einphasigen Mehrkomponentenglases berechnen. Die Eigenschaften X setzen sich in guter Näherung additiv aus den Eigenschaften der Glaskomponenten x_i (siehe Tabelle 9-3) und dem Anteil p_i zusammen [432], [565]:

$$X = 0,01 \cdot \sum x_i \cdot p_i \quad (9-33)$$

Tabelle 9-3 Spezifische Faktoren zur Eigenschaftsberechnung von Gläsern [432], [565]

	σ_i mN/m 900°C	E_i MN/m ²	μ_i	σ_{zi} MN/cm ²	σ_{di} MN/cm ²	λ_i J/msK 100°C	c_i MJ/kgK 0-1300°C	α (therm) $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 25..90°C
Al ₂ O ₃	620	127,5	0,175	49,1	981	0,90	1,90	1,4
As ₂ O ₃		39,2	0,25	29,4	981			
B ₂ O ₃	80	24,5	0,284	63,8	882,9	1,04	2,51	- 6,5
BaO	370	24,9	0,356	49,1	49,1	0,31		14,0
CaO	480		0,416	196,2	196,2	1,00	1,72	16,3
CoO	450							
Cr ₂ O ₃	-450					0,72	1,59	
Fe ₂ O ₃	450					0,16	1,86	39
K ₂ O	10	24,9	0,307	9,81	49,1			
Li ₂ O	460					1,90	2,15	4,5
MgO	660	24,9	0,250	9,81	1079			
MnO	450					-0,28	3,47	43,2
Na ₂ O	150	68,7	0,431	19,6	19,6			
NiO	450							
P ₂ O ₅		68,7	0,215	73,6	745,6			
PbO	120	54,0	0,276	24,5	470,9	0,40	0,05	10,6
SiO ₂	340	68,7	0,153	88,3	1296	1,44	1,96	0,5
TiO ₂	300							
V ₂ O ₅	-610					0,69		7,0
ZnO	470		0,346	147,2	588,6			2,3
ZrO ₂	410							

Bei den Ausdehnungskoeffizienten in Tabelle 9-3 ist zu beachten, daß diese für Mol-% gelten. Eine verbesserte (und damit auch kompliziertere) Berechnungsmöglichkeit der thermischen Ausdehnung für Gläser mit i Komponenten wird mit folgenden Formel ermöglicht [566], die zu extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha < 0,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, z.B. [567]) hin ungenau wird:

$$\alpha = \frac{\varrho [11,2 (V_t - 0,4) \sum (R_c/R_a) \langle X_i \rangle] \cdot [4,18 \sum c_{p,i} X_i]}{(3V_t^2 \cdot \sum G_i \cdot X_i \quad M_i X_i) \cdot 10^4} \quad (9-34)$$

- mit V_t : Packungsdichte
 R_c/R_a : Verhältnis von Kationen- zu Anionenradius
 $\langle X_i \rangle$: Bindungsanteil des i -ten Oxides
 c_p : Wärmekapazität (cal/Grad·Mol)
 G_i : Dissoziationsenergie / Einheitsvolumen (kcal/cm³)
 M_i : Molekulargewicht der i -ten Substanz
 X_i : Molarer Anteil der i -ten Substanz

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Kriterien für Phasenseparation und Rekristallisation in gleicher Weise wie bei der Lichtstreuung (siehe Kapitel 9.1.2) berücksichtigt werden müssen, um eine zusätzliche Ausbildung von Bruchstellen zu verhindern. Zusätzliche Bruchstellen entstehen auch durch Fremdpartikel, die selbst bei den hohen Faserziehtemperaturen von etwa 2000 °C nicht homogen in der Glasmatrix gelöst werden und eine eigene Phase bilden (z.B. ZrO_2 -Partikel). Auf diese Problematik und Faserfestigkeitsmessungen wird in Kapitel 10 eingegangen. Da die Faserfestigkeit zunächst durch diese Schwachstellen bestimmt wird, muß erst eine hinreichend geringe ZrO_2 -Konzentration erreicht werden, bevor an eine Festigkeitssteigerung durch entsprechende Dotierungen gedacht werden kann.

Die Berechnung der Oberflächenspannung mit den Faktoren aus Tabelle 9-3 lassen bei den vorhandenen Dotierungskonzentrationen keinen großen Effekt erwarten. Die Sintergeschwindigkeit sollte kaum negativ beeinflusst werden, da die Viskosität im größeren Maße abfällt. Lediglich Zusätze von Kalium und Bor haben einen großen Einfluß auf die Oberflächenspannung, da diese Substanzen vorwiegend an die Glasoberfläche wandern.

9.2 MÖGLICHKEITEN ZUR HERSTELLUNG

Die in den vorangehenden Abschnitten zusammengetragenen Daten zeigten, daß mit verschiedenen Dotierungen Gläsern mit unterschiedlichsten Eigenschaften möglich sein sollte. Obwohl es nicht das Ziel dieser Arbeit war, alle möglichen Dotierungen auch praktisch auszuprobieren und zu optimieren, wären diese Betrachtungen zur Dotierung ohne eine Erörterung der Herstellungsmöglichkeiten unvollständig. Dies führt zu weiteren Auswahlkriterien der Dotiersubstanzen für die jeweiligen Verfahren. Dabei werden zwei verschiedene Routen, die Dotierung des Ausgangsmateriales vor der Formgebung und die Dotierung nach Formgebung und Reinigung, betrachtet.

9.2.1 DOTIERUNG DES AUSGANGSMATERIALES

Die Dotierung des Ausgangsmateriales kann direkt bei der Pulverherstellung (z.B. Flammhydrolyse) geschehen, wie es beim VAD und OVD Prozeß praktiziert wird. Sollen außer den von diesen Prozessen bekannten Materialien (z.B. GeO_2 , P_2O_5) weitere Substanzen verwendet werden, deren Eigenschaften bisher in den Tabellen zusammengetragen worden sind, müssen diese als flüchtige Verbindungen vorliegen. Dazu wurde der Dampfdruck möglicher Dotiersubstanzen in Tabelle 9-4 aufgeführt und eine Auswahl von Substanzen mit hohem Dampfdruck in Abb.9-5 graphisch dargestellt. Neben den durchweg aufgeführten anorganischen Verbindungen gibt es noch eine Vielzahl von flüchtigen metallorganischen Verbindungen, so daß dieser Aspekt mit wenigen Ausnahmen (z.B. Erdalkalielemente) keinen Engpaß darstellen sollte.

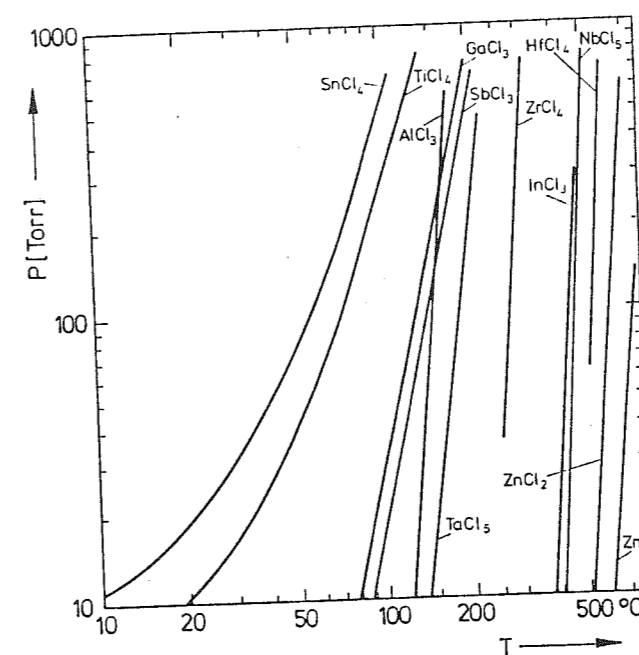


Abb.9-5
Dampfdruck p verschiedener Ausgangssubstanzen als Funktion der Temperatur T .

Problematischer dürfte es sein, daß die Dotierungssubstanzen eine ähnliche Reaktionskinetik wie das SiO_2 aufweisen müssen, um ein homogen dotiertes Glasteilchen zu bilden. Daher ist die Herstellung von dotiertem SiO_2 -Pulver nicht trivial und bedarf noch einiger Entwicklungsarbeit. Im Handel sind nur mit Al_2O_3 dotierte, hochdisperse SiO_2 Pulver zur Zeit erhältlich. Im Labormaßstab sind von der Fa. Degussa Aerosil Pulver

Tabelle 9-4

Thermodynamische Daten und Preise verschiedener Dotiersubstanzen.												
Substanz	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck bei 100 mbar	10 mbar	1 mbar	Dichte [g/cm³]	Kationenradius [0,1nm]	Elektro-negativität	Preis [DM/kg]	flüchtige Aus-gangsverbindung	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Al ₂ O ₃	2045	2980	2900	2620	2400	3,965	0,57	2,0	20	AlCl ₃	177,8	182,7
As ₂ O ₃	275	457	350		210	5,2-5,7	0,69	1,5	160	AsF ₅	- 80	- 53
B ₂ O ₃	460	1860	1800	1600	1450	2,46	0,20	1,5	13	AsCl ₅	- 8,5	63
BaO	1923	≈3000	≈2500	≈2100	≈1800	5,72	1,43	2,6	91	BF ₃	-126,7	- 99,9
BeO	2530		≈3900	≈3400	≈3000	3,03	0,34	2,0	1770	BCl ₃	-107,3	12,5
Bi ₂ O ₃	820	1890			1230	8,929	1,08	2,6	110	Ba	717	1638
CaO	2580	2850	3100	2700	2350	3,4	1,06	2,5	83	BeCl ₂	405	520
CeO ₂	≈2600	4080	3310	270	2370	7,13	0,94	2,4	360	BiCl ₃	230	447
CdO d	900	1499	1320	1150	1020	6,9-8,2	1,03	1,8	160	Ca	851	1487
CoO	1935	2600				6,45	0,82	1,7	1220	Cs	28,6	670
Cr ₂ O ₃	2265	4000				5,21	0,63	1,9	51	Acetylacetonate		
Cs ₂ O d	490	d				4,52	1,67	2,8	1139	Cd(NO ₃) ₂	132	215
CuO	1326					6,48	0,72	2,6	166	CoCl ₃		
Er ₂ O ₃	2387	3650	3240	2900	2620	8,640	0,89		1980	CrO ₂ Cl ₂	- 96,5	117
Eu ₂ O ₃	2330	3140	2740	2420	2170	7,42	0,98		12000	Cs	28,6	670
FeO	1420	2430				5,7	0,83	1,76		(Cs ₂ CO ₃)		
Fe ₂ O ₃	1565					5,24	0,67	1,7	400			
Ga ₂ O ₃	1900	≈2600	≈2360	≈2170	2000	5,88	0,62	1,9	25200			
GeO ₂	1116	2352	2074	1857	1680	4,228	0,44	1,7	6920			
		1033 (hex)				6,239						
						3,637*						
Gd ₂ O ₃	2295	5000	3440	2955	2580	7,407	0,62		5650	GaCl ₃	77,9	201,3
HfO ₂	2770	≈5400				9,68	0,82		50000	HfCl ₄	319 sub	265 (133mbar)
HgO d	500		370			11,1	1,12	1,6	350	HgCl ₂	276	302
In ₂ O ₃	2000	3300	2260	2093	1945	7,179	0,81		3280	InCl ₃	498 sub	
K ₂ O d	350		2490	2260	2066	2,32	1,33	2,7	35	K	62,3	760
										(K ₂ CO ₃)		
La ₂ O ₃	2217	4330	3470	2890	2460	6,51	1,14	2,4	324	LaCl ₃	860	1000
Li ₂ O	1727	1300-	1150-	1060-	550-	2,013	0,78	2,5	212	Li	179	1317
		2600	2320	2000	1770					(Li ₂ CO ₃)	Alkyle	
MgO	2800	3600	2700	2450	≈2200	3,58	0,78	2,3	203	Mg	651	1107
										Alkyle		
MnO	1783	4500				5,18	0,91	2,0	23	MnCl ₂	650	1190
MoO ₃	795	1153	934	801	726	4,692	0,62	1,7	310	MoF ₆	17,5	35
Na ₂ O	1275	≈1450				2,27	0,98	2,6	10	Na	97,5	883
										(Soda)		
Nb ₂ O ₅	1485	3920	3350	2900	2600	4,95	0,69	5,28		NbF ₅	97,0	229,0
										NbCl ₅	204,5	247,4

Tabelle 9-4 (Fortsetzung)

Thermodynamische Daten und Preise verschiedener Dotiersubstanzen.												
Substanz	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck bei 100 mbar	10 mbar	1 mbar	Dichte [g/cm³]	Kationenradius [0,1nm]	Elektro-negativität	Preis [DM/kg]	flüchtige Aus-gangsverbindung	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Nd ₂ O ₃	2212	4044	3390	2900	2530	7,24	1,04	1200		Acetylacetonate		
NiO	1990					6,67	0,78	1,7	99	Ni(CO) ₄	- 25	43
P ₂ O ₅	580	605		≈ 700	650	2,89	0,35	1,4	51	PCl ₃	-112	75,5
										POCl ₃	2	105,3
PbO	886	≈1480	1280	≈1100	≈ 940	9,53	1,32	1,7	102	PbCl ₄	- 15	expl.105
										Pb	327,5	1744
Pr ₂ O ₃		2296	4080	3410	2900	2535	7,07	1,06	2590			
Rb ₂ O d	400					3,72	1,47	2,7	2215	Rb	38,5	700
										(Rb ₂ CO ₃)		
Sb ₂ O ₃	656	1550	960	665	590	5,2-5,9	0,90	2,6	168	SbCl ₅	2,8	79
SeO ₂	340	350	290	235	190	3,95	0,41	1,1	226	SeF ₆	- 39	- 34,5
SiF ₄	- 90,2	- 86				7,76g/l	1,33					
						(-95°C)	(F ⁻)		2240			
SiO ₂	≈1700		≈2800	2500	2220	2,20*	0,39	1,7	10	SiCl ₄	- 70	57,5
Sm ₂ O ₃	2320	3880	3270	2810	2460	8,347	1,00	2,27		SmJ ₂	527	1580
SnO ₂		1730			≈1500	6,95	0,74	1,7	78	SnCl ₄	- 33	114,1
SrO	2430	≈3500	2920	2500	2227	4,07	1,27	2,5	120	Sr	800	1384
										(SrCO ₃)		
Ta ₂ O ₅	1872	3870	3330	2880	2600	8,02	0,62	2780		TaF ₅	96,8	229,5
										TaCl ₅	216	242
TeO ₂	732	1261			812	5,75	0,70	1,4	1760	TeF ₆	- 36	35,5
ThO ₂	3050	4400		≈3100	≈2700	9,86	1,02	2,2	2560			
TiO ₂	1825		3100	2820	2577	3,8-4,2	0,64	2,0	31	TiCl ₄	- 25	136,6
Tl ₂ O ₃	717	896				10,032	1,05	1,7	1440	TlCl ₃	25	d
UO ₂	2500				2500	10,96	0,97		600	UF ₆		56,2
V ₂ O ₅	690	d1750			1370	3,357	0,59	1,9	241	VCl ₄	- 28	148,5
WO ₃	1473	≈1800		1420	1310	7,16	0,62		368	WF ₆	2,5	17,5
Y ₂ O ₃	2376	≈4300			≈2300	5,01	0,92		3780	YCl ₃	721	1507
ZnO	1975	1950		≈1500		5,67	0,83	1,9	21	ZnCl ₂	275	756
ZrO ₂	2677	≈5000	≈4000	≈3500	≈3100	5,56	0,87	2,1	33	ZrCl ₄	sub	331

verfügbar, die mit GeO_2 dotiert sind und eine BET-Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Dieses Material wird von SEL als Kernmaterial bei deren Preßverfahren (siehe Kapitel 4) eingesetzt.

In gleicher Weise ergeben sich Probleme bei der Herstellung von submikroskopischen (monodispersen) Teilchen über den Sol-Gel Prozeß, da auch hier unterschiedliche Reaktionskinetiken sich bemerkbar machen. Neben der homogenen Mischung der Komponenten besteht die Möglichkeit, die reinen SiO_2 Teilchen mit einer Schicht aus dem Dotiermaterial zu überziehen [626].

Ein weiteres Problem entsteht durch die veränderten kolloidchemischen Eigenschaften von dotierten Kieselglasteilchen, da wohl keine Aussichten bestehen, nur den Kern eines Glasteilchen zu dotieren. So zeigte sich schon bei einem Versuch mit dem Aerosil MOX 80, das nur etwa 1% Al_2O_3 enthält, ein völlig verändertes rheologisches Verhalten der Suspension, die mehr reinen Al_2O_3 Teilchen (z.B. Degussa Alox C) glichen als dem von der Teilchengröße vergleichbaren SiO_2 -Pulver Wacker HDK S5. Diese veränderten Pulvereigenschaften, die zusätzliche Arbeiten zur Optimierung geeigneter Elektrolyte notwendig machen würden, sind ein Nachteil der Formgebungsverfahren, die von wässrigen Suspensionen ausgehen. Diese Probleme entstehen beim Trockenpressen von Pulvern nicht.

Da außerdem das hochdisperse Ausgangsmaterial mit Ausnahme einzelner Handversuche nicht selbst hergestellt sondern gekauft wurde, erschien es wenig aussichtsreich, diese Route weiter zu verfolgen.

9.2.2 DOTIERUNG DES FORMKÖRPERS VOR DER SINTERUNG

Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von dotierten Ausgangsmaterialien ist, daß bei der anschließenden Reinigung ein Teil der Dotierung wieder entfernt und damit der vorausberechnete Brechungsindex verändert werden kann. Dies

schränkt schon die Gestaltung von Brechungsindexprofilen bei der Herstellung von Lichtleitfasern nach dem OVD und VAD Verfahren ein und wäre bei der hier behandelten, pulverkeramischen Formgebung wahrscheinlich noch gravierender, da die Reinigung hier nicht nur OH-Gruppen, sondern auch Verunreinigungen wie Fe, Cr und Ni entfernen muß. Dies erfordert schärfere Bedingungen im Reinigungsprozeß. Daher sind Dotierungen, bei der man die entsprechende Substanz erst in den gereinigten Grünkörper eindiffundieren läßt, besonders vorteilhaft.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Dotierungssubstanz über die Gasphase in den Grünkörper zu transportieren. Diese Methode wurde bei der Fluordotierung von Kieselglas eingesetzt, worauf im nächsten Abschnitt wegen der besonderen Bedeutung dieser Dotierung getrennt eingegangen wird. Ein anderes Beispiel ist die Dotierung mit Nd_2O_3 . So gelang es, Neodymdotierungen von 200 bis 500 ppm trotz dessen geringen Dampfdruck beim MCVD Verfahren (abgeschiedene SiO_2 -Schicht noch porös) zu erhalten [39], [625], [649].

Eine andere Möglichkeit bietet die Lösungsmethode, bei der die hochreine Dotierungssubstanz in einer Trägerflüssigkeit gelöst und der Grünkörper damit getränkt wird. Diese Methode erschließt die Verwendung von Substanzen, von denen keine flüchtigen Verbindungen vorliegen. Allerdings erscheint die homogene Verteilung der Dotiersubstanz (spätestens beim Eintrocknen der Trägerflüssigkeit) nicht ganz unproblematisch. Mit dieser Methode konnten hohe Nd_2O_3 bis zu 0,5 Mol% (MCVD Verfahren) erhalten werden [627]. Die Dotierungshöhe hing im Wesentlichen von der Salzkonzentration in der Lösung ab. Bei höheren Konzentrationen trat leicht Rekristallisation auf.

Eine andere Schwierigkeit ergibt sich aus der Bildung von Clustern bei höheren Konzentrationen [658], die durch eine Zugabe von Flußmitteln wie P_2O_5 und Al_2O_3 verhindert werden konnte [650]. Diese Cluster dürften als Keime für die Rekristallisation dienen, die beim Sintern unterhalb der Schmelztemperatur im Bereich hoher Kristallwachstumsraten besonders wirksam sind. Bei der Neodymdotierung einer noch

porösen VAD Vorform traten diese Probleme anscheinend nicht auf und Dotierungen bis 20 000 ppm konnten (ebenfalls abhängig von der Salzkonzentration) erreicht werden [628]. Die Schwankungen der Dotierung waren kleiner als 10%.

Da diese Methode einen geringen experimentellen Aufwand erfordert, wurden einige, der Orientierung dienende Versuche durchgeführt. Um einen ausreichend hohen Brechungsindexunterschied für Lichtleitfasern mit möglichst geringen Dotierkonzentrationen zu erhalten, kommen nur hochbrechende Verbindungen wie Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , BaO und La_2O_3 (siehe Abb.9-4) in Frage. Für BaO und La_2O_3 liegen gut in Wasser und Ethanol lösliche Chloride vor (Löslichkeit in Wasser bei 20°C: $BaCl_2$ 26,0 Gew.%, $LaCl_3$ 48,98 Gew.%), während $NbCl_5$, $TaCl_5$ und TaF_5 nur in wasserfreiem Ethanol begrenzt löslich sind. In Wasser bilden diese Salze Gele aus den Hydroxiden, die durch die freigesetzten Säuren leicht peptisiert werden können.

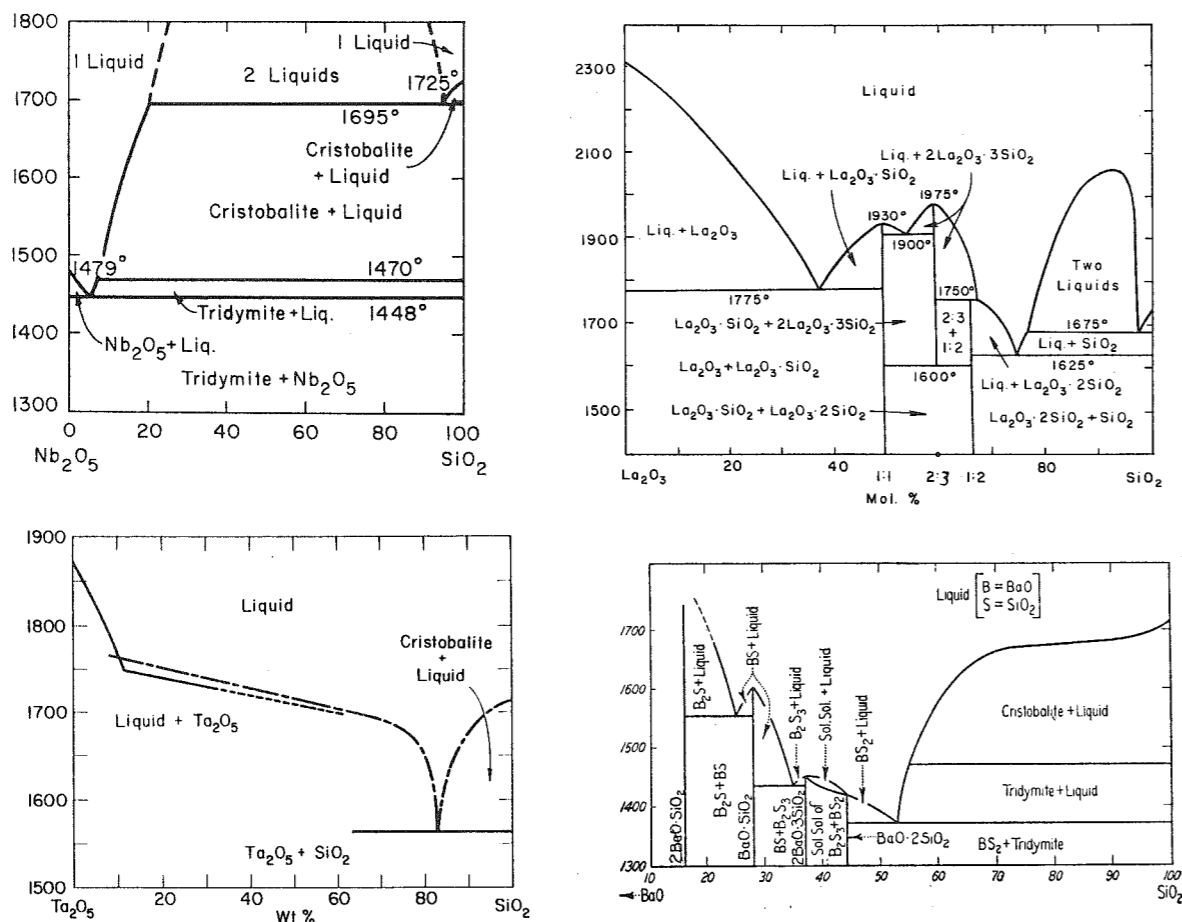


Abb.9-6 Phasendiagramme von SiO_2 und hochbrechenden Dotier-substanzen.

Durch Tränken der gereinigten Grünkörper mit wässrigen und alkoholischen Lösungen der oben genannten Chloride mit Konzentrationen bis zu 5 Gew.% konnte ein Brechungsindexerhöhung von $n_D = 1,4610$ an den gesinterten Gläsern erreicht werden. Dabei zeigte sich eine starke Tendenz zur Rekristallisation. Mit einer Lanthandotierung war ein klares Glas nur nach dem Aufschmelzen der gesinterten Probe zu erhalten. Dieses Verhalten ist aus dem Vergleich der Phasendiagramme in Abb.9-6 zu verstehen, da beim System La_2O_3 - SiO_2 kein Eutektikum mit deutlich niedrigerem Schmelzpunkt auftritt.

Diese Ergebnisse zeigen noch eine Vielzahl von Problemen auf, die noch zu lösen sind. Insbesondere müßte eine größere Erhöhung des Brechungsindexes sowie eine homogenere Verteilung der Dotiersubstanz erreicht werden.

9.3 FLUORDOTIERUNG

Die Fluordotierung nimmt unter allen Dotiersubstanzen eine Sonderstellung ein und wird daher in diesem getrennten Abschnitt ausführlicher behandelt. Nur mittels Fluordotierung kann der (im Vergleich zu anderen Gläsern schon niedrige) Brechungsindex des Kieselglases effektiv verringert werden, siehe Abb.9-4. In dieser Darstellung wurden die Werte von Fleming und Wood [642] verwendet, die etwas niedriger liegen als die Meßwerte an den durch PCVD-Abscheidung hergestellten Gläsern [631]. Der Unterschied könnte auf einen relativ hohen Chlorgehalt von 0,2 bis 0,6 Gew.% der PCVD-Gläser zurückzuführen sein. Die Messung der Dispersionskurve ergab nur eine geringfügige Verschiebung zu kleineren Wellenlängen. Ferner nimmt die Dichte linear mit der Fluorkonzentration ab [631].

Wird ein fluordotiertes Glas als Mantelmaterial in Lichtleitfasern verwendet, kann reines Kieselglas als Kernglas benutzt werden, wodurch der Streuanteil durch Konzentrationsschwankungen verringert werden sollte. Die optischen Transmissions-eigenschaften des Kieselglases werden durch Fluordotierungen

nicht negativ beeinflusst. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient durch eine Fluordotierung verringert wird [530], sollten auch höhere Faserfestigkeiten zu erreichen sein, wenn das ganze Mantelglas entsprechend dotiert wird.

Fluor wird im Kieselglas nicht wie die anderen Dotiersubstanzen über Trennstellensauerstoffatome oder auf Siliziumplätzen in das Netzwerk eingebaut, sondern ersetzt ein O_2 -Atom im SiO_4 -Tetraeder unter der Bildung einer Si-F Bindung [636]. Dabei wird die Abschirmung des Si^{4+} -Atoms im Zentrum des Tetraeders so erniedrigt, daß die restlichen Sauerstoffatome fester gebunden werden und ein weiterer Einbau von Fluor nicht ohne weiteres möglich ist. Diese Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse sind gut aus optischen Messungen möglich.

So zeigen Messungen des Ramaneffektes eine deutlich erkennbare Bande bei 945 cm^{-1} , die der Si-F Bindung zugeordnet ist. Die Höhe dieser Bande ist proportional zum Fluorgehalt in der Probe [633]. Ebenfalls bei 945 cm^{-1} wird eine schwache infrarotaktive Bande bei Reflexionsmessungen beobachtet [632]. Die Meßkurven sind in dieser Publikation aber nicht wiedergegeben.

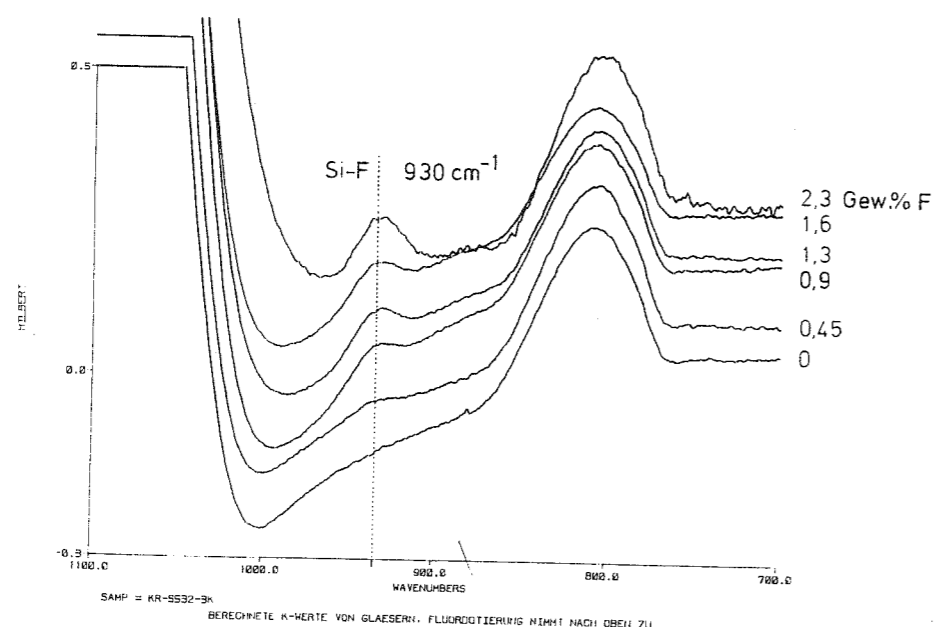


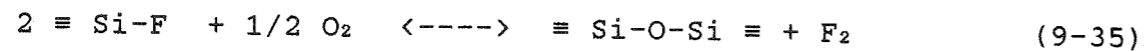
Abb.9-7 Absorption (berechnete k-Werte) von unterschiedlich fluordotierten Kieselgläsern.

Daher wurden an Sinterglasproben mit unterschiedlichem Fluorgehalt Reflexionsmessungen mit dem FTS 40 Spektrometer (vgl. Kapitel 7.5) durchgeführt und aus den Reflexionsspektren mit Hilfe einer Kramers-Kronig Analyse (Hilbert Transformation) die Absorption (k-Werte) berechnet. Die Meßwerte in Abb.9-7 zeigen eine Si-F Schwingung bei 930 cm^{-1} , deren Amplitude mit steigendem Fluorgehalt zunimmt. Durch einen Phasenfehler, der vermutlich durch eine schlechte Anpassung von $\epsilon(\infty)$ und $\epsilon(0)$ entstand (ließ sich bei dem vorhandenen Programm nicht korrigieren), treten auch negative Werte auf, so daß sich bei richtiger Berechnung die Lage der Bande noch etwas verschieben kann.

Ferner ist aus Ramaneffektmessungen zu erkennen, daß Banden, die Defekten im Kieselglasnetzwerk zugeordnet werden, schon bei geringen Fluordotierungen verschwinden [637],[643]. Dies erklärt die Beobachtung, daß einmal in das Kieselglas eingebrachte Fluordotierungen nur bis auf einen Restbetrag von 0,1 bis 0,2% wieder entfernt werden können. Diese restlichen Fluoratome dürften somit besonders fest gebunden an den Defektstellen im Kieselglasnetzwerk sitzen. Ferner wurde bei Ramaneffektmessungen eine Bande bei 480 cm^{-1} gefunden, die einer symmetrischen Bindung von SiF zu drei benachbarten Sauerstoffatomen zuzuordnen ist [662],[663]. Mit der gleichen Methode wurde festgestellt, daß Fluor im Kieselglas keine Wechselwirkung mit einer Kodotierung von Cer eingeht [661]. Bei Absorptionsmessungen zeigte sich, daß durch Fluordotierungen die Banden zu größeren Wellenlängen verschoben werden [646].

Höhere Fluordotierungen lassen sich durch Einführen von Kationen mit höherer Koordinationszahl erreichen, wie beispielsweise Titan, Tantal, Aluminium oder Bor [454]. Diese Kationen erhöhen aber wieder den Brechungsindex, und es entstehen keine zusätzlichen Si-F Bindungen, da ein Trennstellensauerstoffatom eine höhere Polarisierbarkeit als ein Brückensauerstoffatom hat und somit erst recht nicht durch ein Fluoratom mit geringerer Polarisierbarkeit ausgetauscht werden kann.

Da für Lichtleitfasern aber höchstens einige Mol-% Fluor notwendig sind, stellt die 25%-Grenze so lange kein Problem dar, solange sich keine zu großen Konzentrationsgradienten bei der Eindiffusion in das Glasteilchen bilden. Die Diffusion des Fluors ist an die Sauerstoffbeweglichkeit gekoppelt und hängt von dem Gleichgewicht ab [647]:



Da der Diffusionskoeffizient von Fluor aber größer als von Sauerstoff ist (siehe Abb.7.2), muß der Mechanismus der Fluordiffusion komplexer sein als in Gl.9-35 beschrieben, wenn nicht der Sauerstoff anstatt an die Oberfläche des Glasteilchens zu diffundieren im Kieselglas (zumindest vorübergehend) physikalisch gelöst wird. Zur Klärung dieser Fragen sind daher noch weitere Untersuchungen notwendig, da in der Literatur kaum Anhaltspunkte zu finden sind.

Fluor wird in technischen (basischen) Mehrkomponentengläsern als Trübungsmittel verwendet, da sich beim Abkühlen durch die Bildung von Fluoriden kristalline Ausscheidungen bilden, wobei die gebildeten Kristalle eine hohe Symmetrie aufweisen müssen [454]. Die Gefahr der Rekristallisation bei der Fluordotierung hochreiner Kieselgläser ist jedoch gering, da sich bei den azidischen Gläsern allenfalls Gasblasen (SiF_4), aber keine kristallinen Keime bilden können.

Da ein Sauerstoffbrückenatom durch zwei Fluoratome ersetzt wird, wird das Netzwerk geschwächt und somit die Viskosität des Glases herabgesetzt. Obwohl die Oberflächenspannung ebenfalls erniedrigt wird [454],[636] und ähnliche Werte wie bei Sulfaten erreicht werden, können fluordotierte Kieselgläser schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen dicht gesintert werden (siehe Abb.8-48). Sie sind daher auch aus sinterkinetischen Gründen sehr interessant, da die geringere Ofentemperatur eine wirtschaftlichere Herstellung ermöglicht. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung beträgt ca. 7 mN/m pro Gew.% Fluor (bis zu 1 Gew.%) und ca. 3 mN/m pro Gew.% Fluor (>1 % Gew.% F). Sie läßt sich dadurch erklären, daß das ein-

wertige Fluor nur eine geringe Abschirmung nach außen benötigt und sich deshalb bevorzugt an der Oberfläche des Glasteilchens anreichert [432].

Fluordotierungen haben ebenfalls einen positiven Effekt bei Sol-Gel Proben. Neben der Verringerung der OH-Gruppen in gleicher Weise wie Chlor wird vor allem die Blasenbildung (Cl_2 -Reboil) reduziert, da die Si-Cl Bindungen durch die bei hohen Temperaturen stabileren Si-F Bindungen ersetzt werden [634].

Bevor diese aus der Literatur bekannten Eigenschaften von Fluordotierungen durch eigene Beobachtungen und Überlegungen vertieft werden, sollen zuvor noch einige Ergebnisse aus den Anwendungen von Fluordotierungen bei Lichtleitfasern zusammengefaßt werden.

9.3.1 FLUORDOTIERUNG FÜR LICHTLEITFASERN

Der Fluordotierung kommt bei der Herstellung von Lichtleitfasern eine wachsende Bedeutung zu, so daß inzwischen mit allen, in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern für Telekommunikation Fluordotierungen zumindest als Zusatzdotierung ausprobiert wurden und teilweise sogar schon die traditionellen GeO_2 Dotierungen ganz verdrängt haben. Neben den bereits erwähnten günstigen Eigenschaften, die anschließend noch ergänzt werden, spielt hier auch die Frage der begrenzten Rohstoffvorkommen von GeO_2 eine Rolle.

Ein weiterer Vorteil der fluordotierten Lichtleitfasern liegt bei der besseren Langzeitstabilität gegenüber eindringendem Wasser und Wasserstoff [638],[652], die über die Bildung von OH-Gruppen die Transmissionseigenschaften der Fasern negativ beeinflussen. Dieser chemische Angriff erfolgt bevorzugt über Defektzentren, die aber von den Fluoratomen schon abgesättigt worden sind. Derartige Lichtleitfasern sind besonders für

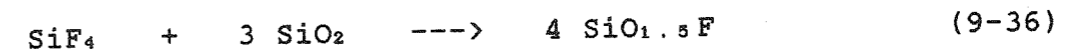
Unterwasserkabel geeignet [648].

Obwohl sich diese günstigen Eigenschaften schon mit einer Kodotierung von Fluor erreichen lassen [629],[664] und auch schon Fluordotierungen für reine GeO_2 -Fasern erfolgreich angewendet wurden [645], interessieren an dieser Stelle mehr die reinen Fluordotierungen. Bei den verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern konnte eine Fluorkonzentration von 0,9 Mol.% beim MCVD Verfahren [630] und 6,5 Gew.% beim PCVD Verfahren [342] erreicht werden. Beim VAD Verfahren konnten ohne Probleme Brechungsindexunterschiede von 0,2 bis 0,33% erreicht werden [640],[641],[653], was einer Fluorkonzentration von 0,5 bis 0,9 Mol.% entspricht. Durch besondere Maßnahmen bei der Gasversorgung und der Sinterung konnte dieser Wert auf $\Delta n_D = 0,6\%$ ($\approx 1,7$ Mol.%) verbessert werden [648].

Die Grenzen der Fluordotierungsmöglichkeiten werden an Hand von Meßergebnissen an Sol-Gel Proben deutlich [635],[651]. Die in das gesinterte Glas eingebaute Fluorkonzentration stieg mit wachsender Probenoberfläche an und war von der Aufheizzeit beim Sintern abhängig, was auf einen vorwiegenden Einbau von Fluoratomen zunächst an der Teilchenoberfläche hindeutet. Die maximal erreichte Fluorkonzentration ergibt sich aus einem gemessenen $\Delta n = 0,93\%$ zu 2,6 Gew.% [659].

In diese Vorstellung der Abhängigkeit der maximal möglichen Fluordotierung von der Probenoberfläche passen auch die hohen Werte für die PCVD Gläser, da hier Teilchen von Molekülgröße (also extrem große "Oberfläche") abgeschieden werden.

Obwohl bereits ein $\Delta n \approx 0,3\%$ ($\approx 0,9$ Mol.% Fluor im Mantelglas) für die Herstellung einer Lichtleitfaser mit undotiertem Kernglas ausreicht, sind dennoch die oberen Grenzen der Fluordotierung interessant, um weitere Aufschlüsse über die Wechselwirkung von SiO_2 und Fluor sowie deren Gleichgewichtskonstanten zu erhalten. Es wurde folgende Reaktionsgleichung, basierend auf spektroskopischen Untersuchungen während der Reaktion von SiCl_4 , O_2 und CF_2Cl_2 , vorgeschlagen [639]:



Da aber bei der Reaktion von gasförmigem Fluor mit dem festen SiO_2 andere Bedingungen vorliegen, erscheint das Problem der Klärung der SiO_2 - Fluor Wechselwirkung zur Zeit noch nicht ausreichend gelöst.

9.3.2 THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN

Um die vielfältigen Möglichkeiten, die sich aus der Variation der experimentellen Parameter ergeben, etwas einzugrenzen, wurden in gleicher Weise wie zu Beginn der Beschreibung des Reinigungsverfahrens (siehe Kapitel 7) eine Reihe von thermodynamischen Berechnungen mit dem gleichen Programm [362] durchgeführt. Dabei wurde von einem konstanten Druck (1 bar) bei der Reaktion ausgegangen und bei der Wechselwirkung nur glasiges SiO_2 berücksichtigt.

Als Ausgangssubstanzen für die Fluordotierung werden nur gasförmige Fluorverbindungen betrachtet, die bei höheren Temperaturen Fluor abspalten. Diese Gase lassen sich wesentlich einfacher handhaben als reines Fluorgas oder SiF_4 , die schon bei Raumtemperatur sehr reaktiv sind und somit Korrosionsprobleme in der Gasversorgungsanlage ergeben. Von den handelsüblichen Gasen wurden NF_3 , SF_6 , SO_2F_2 , C_2F_6 und CF_4 ausgewählt und zunächst die Partialdrucke der Zersetzungsprodukte der reinen Gase im Temperaturbereich zwischen 500 und 2000 K berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb.9-8 bis 9-12 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß NF_3 recht schnell in die Komponenten Stickstoff und Fluor zerfällt, wobei das atomare Fluor bei höheren Temperaturen überwiegt. Dagegen ist SF_6 deutlich stabiler, weist aber einen hinreichend hohen Fluorpartialdruck in dem Temperaturbereich auf, der für die Gasphasendotierung interessant ist ($T = 1000-1200^\circ\text{C}$). Geringfügig stabiler ist das Sulfurylfluorid (SO_2F_2), das in eine verwirrend große Anzahl von Gasspezies zerfällt. Da es

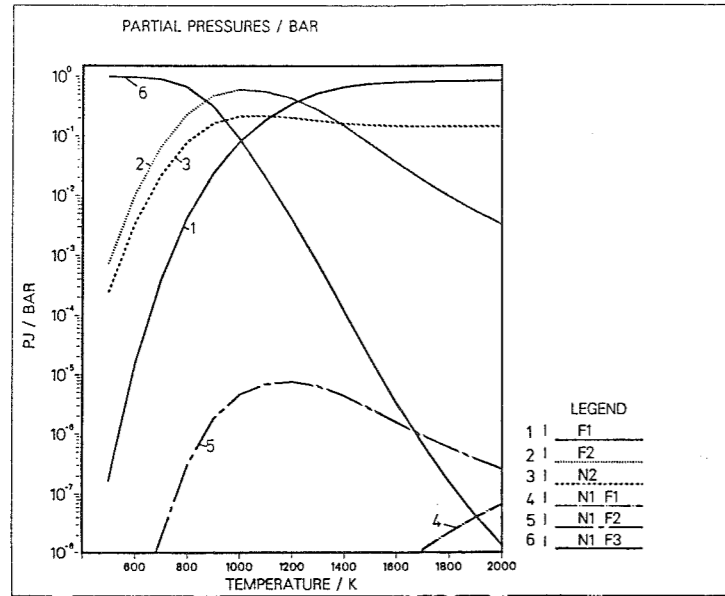


Abb.9-8
Berechnete Partialdrucke der thermischen Zersetzungsprodukte von NF_3 .

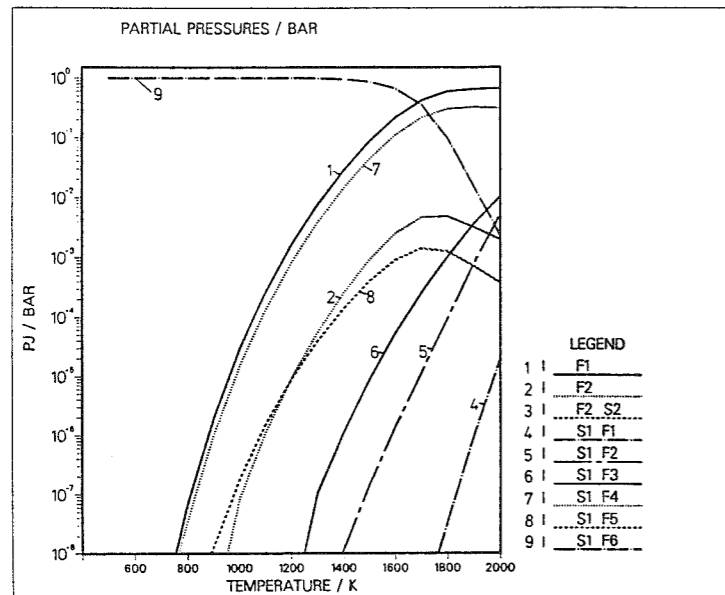


Abb.9-9
Berechnete Partialdrucke der thermischen Zersetzungsprodukte von SF_6 .

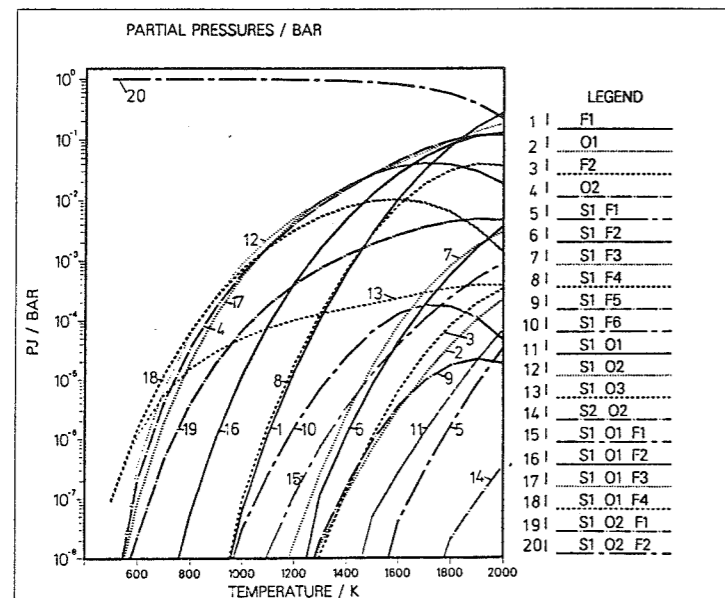


Abb.9-10
Berechnete Partialdrucke der thermischen Zersetzungsprodukte von SO_2F_2 .

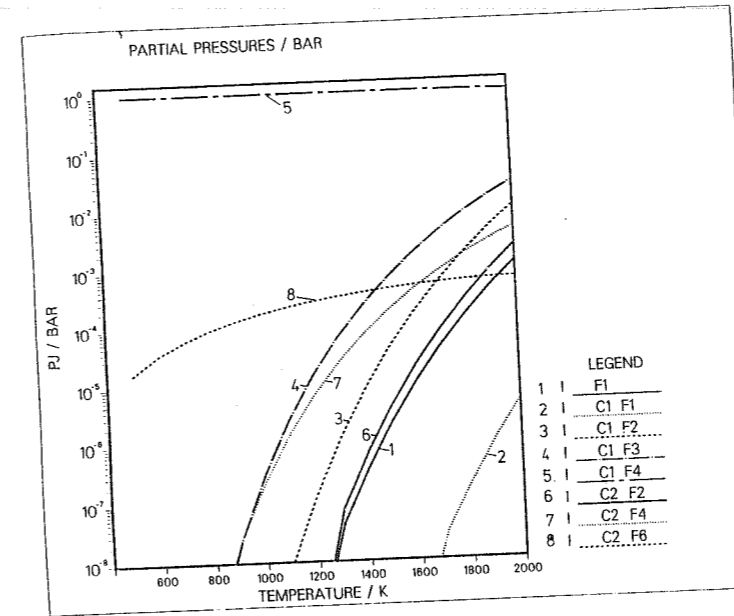


Abb.9-11
Berechnete Partialdrucke der thermischen Zersetzungsprodukte von C_2F_6 .

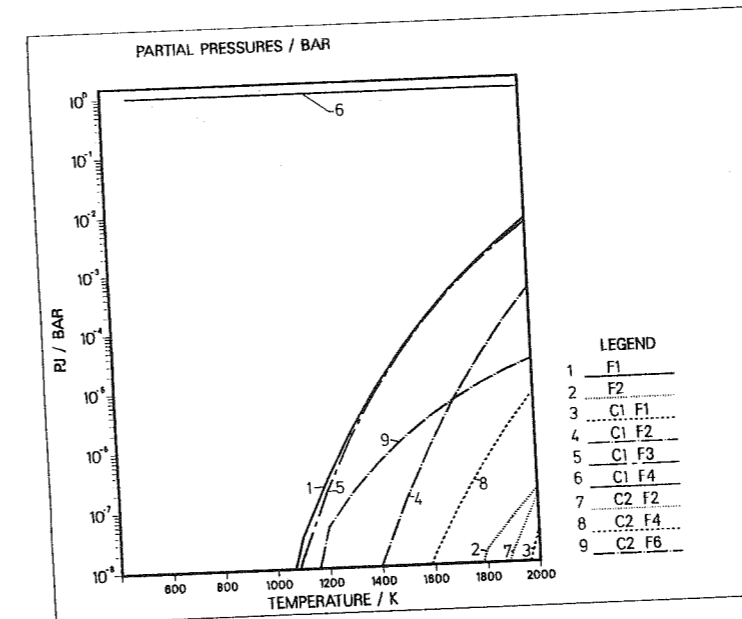


Abb.9-12
Berechnete Partialdrucke der thermischen Zersetzungsprodukte von CF_4 .

schwerer zu beschaffen ist, stellt es somit keine Alternative zu dem gebräuchlichen Schwefelhexafluorid dar. Am wenigsten Fluor spaltet das CF_4 ab, und es muß überprüft werden, ob CF_4 noch als Dotiergas geeignet ist.

In weiteren, thermodynamischen Berechnungen wurde die Wechselwirkung mit Kieselglas einbezogen sowie der Einfluß von Sauerstoff untersucht, der als zusätzliches Gas hinzugegeben wurde, um den Materialtransport von SiO_2 zu verringern. Außerdem wurde Helium verwendet, das aber nur einen Einfluß auf die Konzentration des Dotiergases hatte, da es sich unter

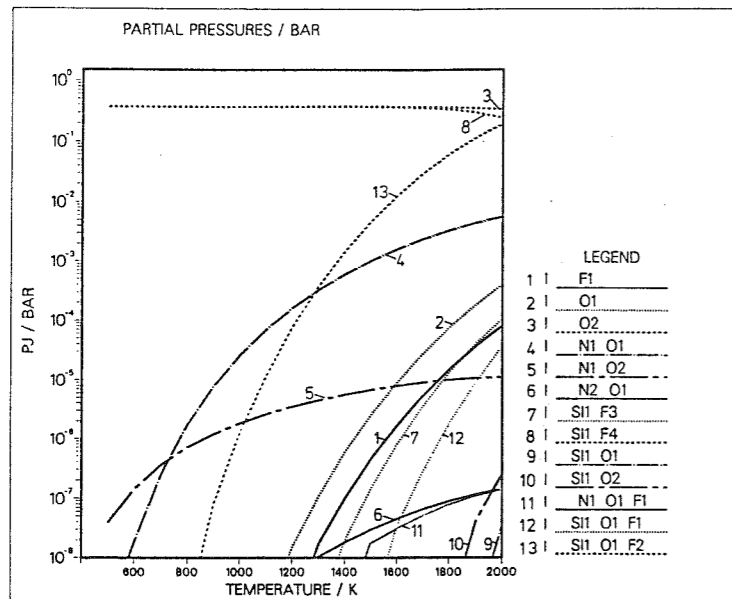


Abb.9-13
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und NF_3 .

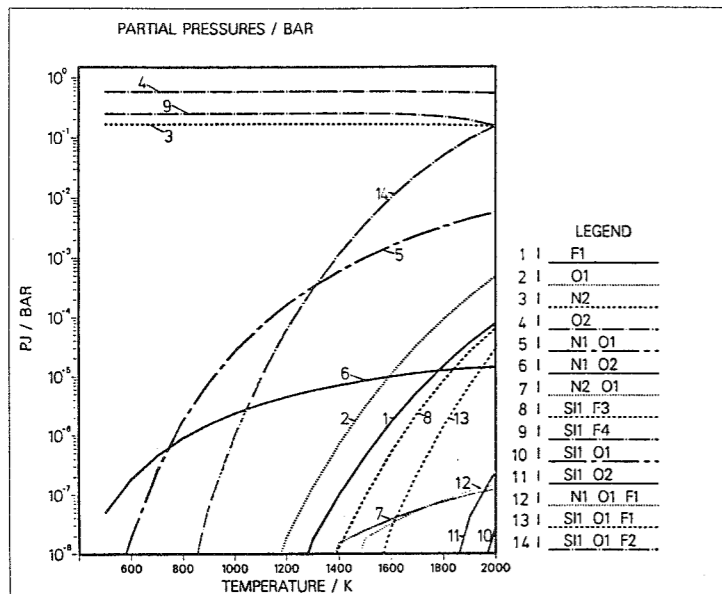


Abb.9-14
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und 50 Vol% NF_3 /
50 Vol.% O_2

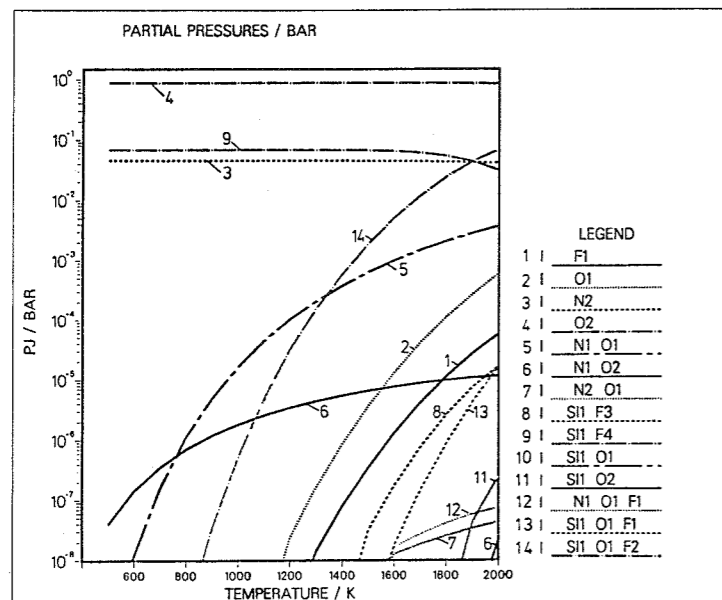


Abb.9-15
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und 10 Vol% NF_3 /
90 Vol.% O_2

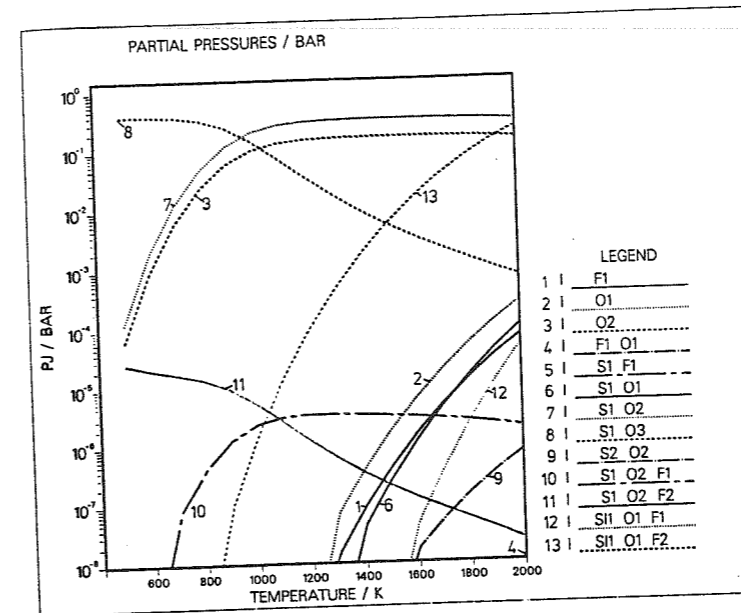


Abb.9-16
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und SF_6 .

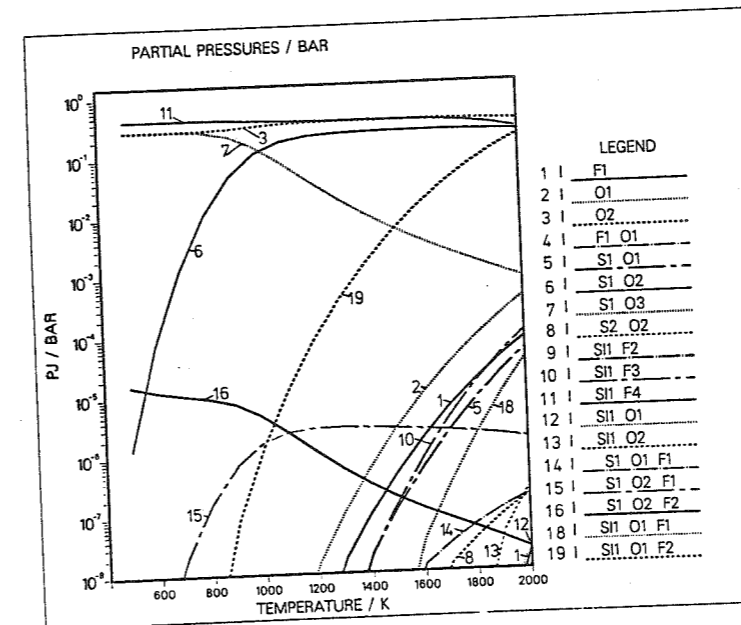


Abb.9-17
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und 50 Vol% SF_6 /
50 Vol.% O_2

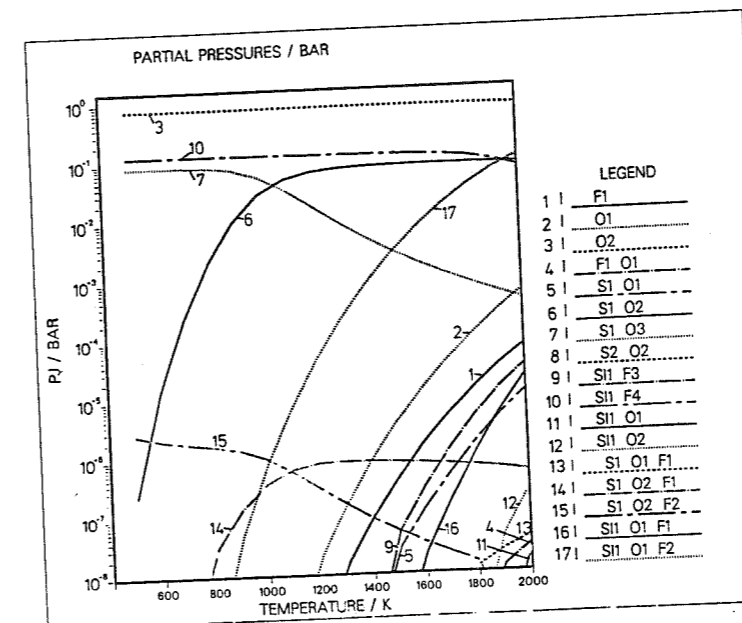
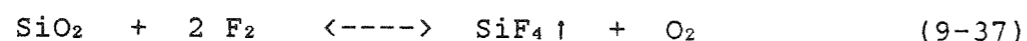


Abb.9-18
Berechnete Partial-
drucke der Reaktions-
produkte von Kiesel-
glas und 10 Vol% SF_6 /
90 Vol.% O_2 .

den vorliegenden Bedingungen chemisch vollkommen inert verhält.

Die Ergebnisse der Berechnungen mit unterschiedlichen NF_3/O_2 Verhältnissen, die in den Abb.9-13 bis 9-15 graphisch dargestellt sind, zeigen, daß jeweils ein relativ hoher SiF_4 Partialdruck vorhanden ist, der durch O_2 Zugabe kaum vermindert wird. Dies könnte zu hohen Ätzzraten an den Formkörpern und dem Arbeitsrohr aus Kieselglas führen. Der Fluorpartialdruck wird gleichzeitig abgesenkt, so daß weniger Fluor in das Kieselglas eindiffundieren und gemäß der Reaktionsgleichung 9-35 (von rechts nach links) reagieren kann.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Dotierung mit SF_6 vor, wie aus den Abb.9-16 bis 9-18 zu ersehen ist. Hier ist der Einfluß von O_2 Beimischungen noch geringer als beim NF_3 . Das SiF_4 weist schon bei geringen Temperaturen einen hohen Partialdruck auf, so daß die Reaktion



nach den Berechnungen fast vollständig zur rechten Seite verschoben sein sollte.

9.3.3 FLUORDOTIERUNG VON SINTERKÖRPERN

Nach den umfangreichen Überlegungen zur Fluordotierung von Kieselglas soll abschließend über die Versuche an Sintergläsern berichtet werden. Dabei wurde zunächst versucht, die Einbaumengen und Ätzzraten verschiedener Dotiergase zu testen und somit die Vorhersagen der thermodynamischen Berechnungen zu überprüfen. Die Höhe der Fluordotierung wurde durch Messen des Brechungsindex an den gesinterten Proben gemäß Abb.9-19 bestimmt.

Neben dieser gezielten Dotierung wird bei den durch das Vernetzungsverfahren hergestellten Proben automatisch durch die

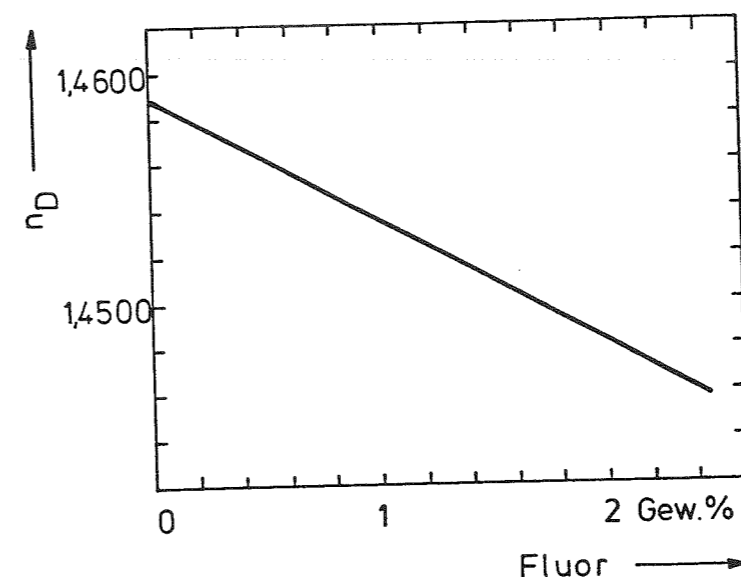


Abb.9-19
Brechungsindexabnahme
bei Fluordotierung
[642].

Zugabe von NH_4F in das Kieselglas Fluor eingebaut. Die Höhe der Fluordotierung (gemessen an den gesinterten Gläsern) ist proportional zur Oberfläche des Grünkörpers, wie Abb.9-20 zeigt. Durch die Reinigung in chlorhaltiger Atmosphäre wird die Fluorkonzentration geringfügig erniedrigt.

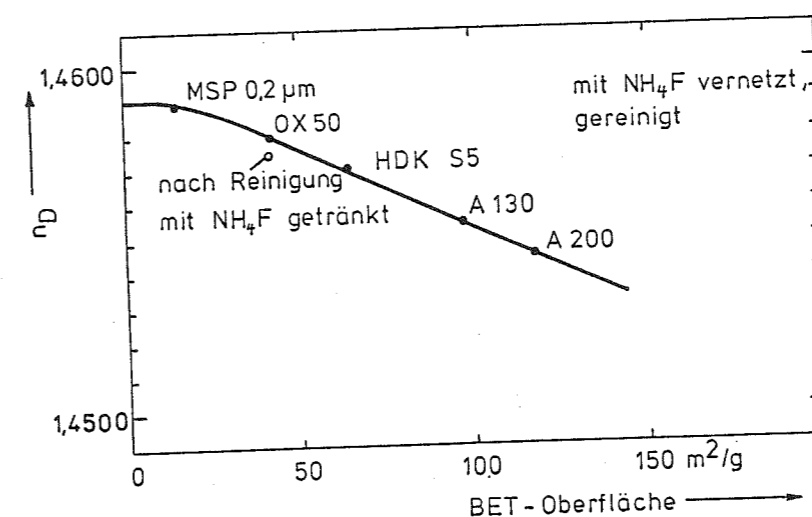


Abb.9-20
Einfluß der
Fluordotierung
von der Ober-
fläche von Grün-
körpern, die aus
unterschied-
lichen Ausgangs-
pulver herge-
stellt wurden.

Die Experimente (vgl. Kapitel 8.4) konzentrierten sich neben einigen Versuchen mit C_2F_6 und SO_2F_2 vor allem auf die Ausgangsgase NF_3 , SF_6 und CF_4 , wobei ein Spitzenwert von $n_D = 1,4520$ zunächst mit einem Gasgemisch aus NF_3/O_2 (Sinter-temperatur $\approx 1200^\circ\text{C}$) erreicht wurde. Diese Proben zeigten aber bei einem Erhitzen auf 1500°C deutliche Reboileffekte, siehe Abb.9-21. Diese Blasenentwicklung ist wahrscheinlich auf die Abspaltung von SiF_4 bei höheren Temperaturen zurückzuführen, die besonders bei azidischen Gläsern beobachtet

wird [636]. Eine experimentelle Bestimmung (z.B. mit einem Massenspektrometer) ist bisher noch nicht gelungen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß auch durch Chlor die SiO_3F -Tetraeder instabiler werden können [454], was ebenfalls die Bildung von Blasen begünstigt.

Sehr störend waren bei den Versuchen mit NF_3 die hohen Ätzraten an dem Arbeitsrohr aus Kieselglas, in dem sich die

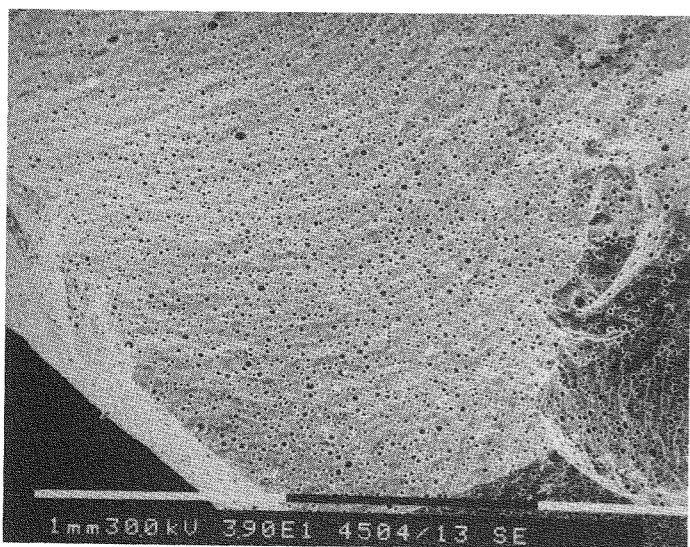
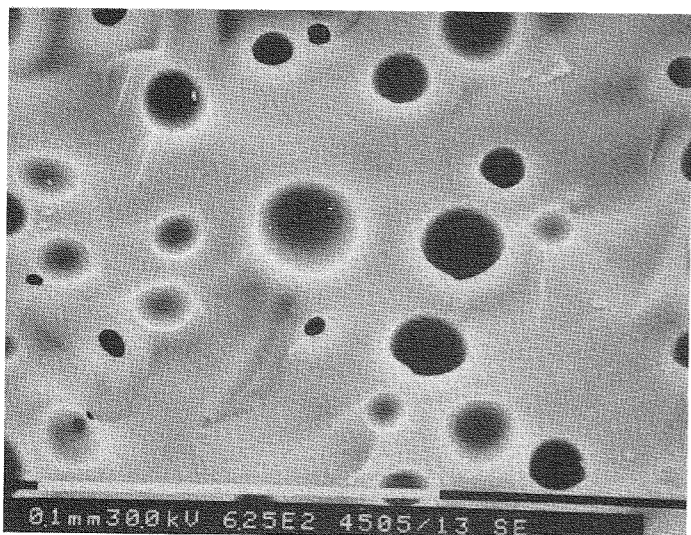


Abb.9-21
Reboileffekt von
fluordotiertem Sinter-
terglas bei 1500°C.

Oben: Übersicht

Unten: Ausschnitt



Proben bei der Sinterung befanden. Hier wurde besonders an der Gaseinlaßseite in der Temperaturzone von etwa 600 - 800°C ein starker Lochfraß beobachtet. Im Gegensatz zu den thermodynamischen Berechnungen, die keine großen Unterschiede in den Partialdrücken von SiF_4 und SiOF_2 bei den Dotiergasen NF_3 und SF_6 ergaben (siehe Abb.9-13 bis 9-18), zeigten sich

im Experiment sehr deutliche Unterschiede bei den Ätzraten. In Abb.9-22 sind die bei einer Versuchsdauer von 30 min bei der Ofentemperatur T (isotherme Erwärmung) gemessenen, relativen Gewichtsverluste Δm für verschiedene Gase aufgetragen.

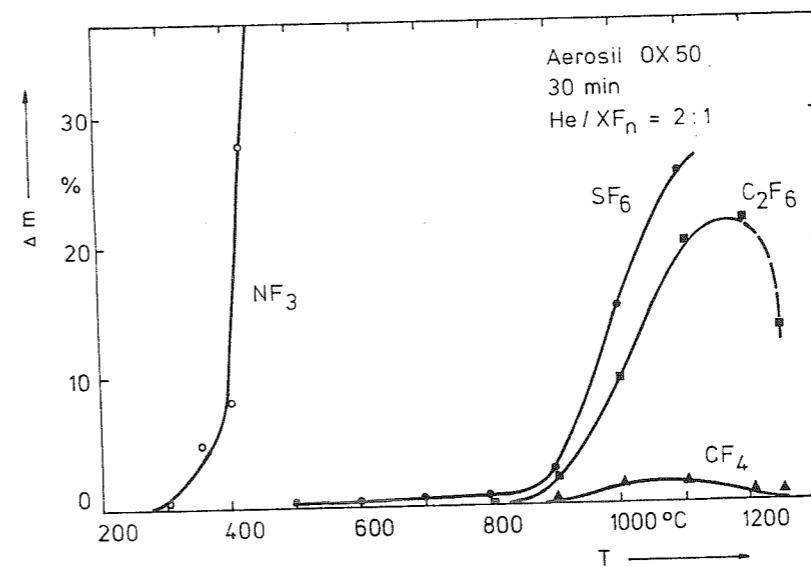


Abb.9-22
 SiO_2 -Ätzraten
für verschiedene
Gase.

Es ist nur ein Zusammenhang zwischen der Ätzrate und der thermischen Stabilität des reinen Gases (siehe Abb.9-8 bis 9-12) zu erkennen. Das Abknicken der C_2F_6 - und CF_4 -Kurven bei höheren Temperaturen erklärt sich aus der Oberflächenabnahme mit fortschreitender Sinterung, wodurch die Ätzrate abnimmt.

Da NF_3 zu derartig großen Ätzraten führte, wurde zunächst die Eignung von SF_6 als Dotiergas untersucht. Beim VAD Verfahren und Sol-Gel Prozeß konnten gute Ergebnisse mit Gasgemischen aus SF_6 und Helium erzielt werden [635], [641].

Die Ergebnisse der eigenen Messungen an Formkörpern aus Aerosil OX 50 sind in Abb.9-23 wiedergegeben, wobei die Gaszusammensetzung variiert wurde. Neben dem Brechungsindex n_D der unter isothermen Bedingungen (Temperatur 1250°C) gesinterten Gläser ist der prozentuale Massenverlust Δm aufgetragen. In reiner SF_6 -Atmosphäre wurde ein Brechungsindex $n_D = 1,4475$ erreicht, ohne Probleme mit Reboileffekten beim Erschmelzen zu erhalten. Dies entspricht einen Brechungsindexunterschied von $\Delta n_D = 0,78 \%$ oder einem Fluorgehalt von 2,3 Gew.%. Der starke Abfall der Brechungsindexkurve bei geringen Fluorkon-

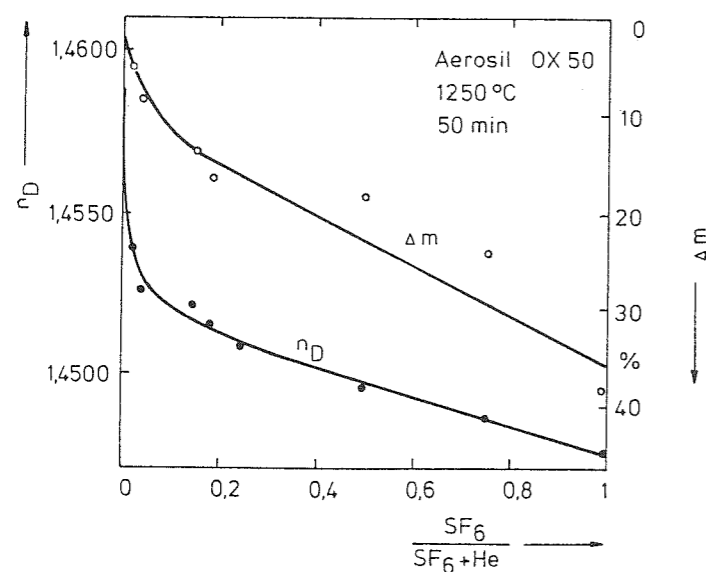


Abb.9-23

Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n_D und des Massenverlustes Δm für verschiedene SF_6 -Konzentrationen bei isothermer Sinterung.

zentrationen in der Gasphase läßt sich dadurch erklären, daß zunächst die Oberflächen der Kieselglasteilchen mit Fluor abgesättigt werden und anschließend über einen langsameren Diffusionsprozeß weiteres Fluor in das Volumen des Kieselglasteilchens eingebaut wird.

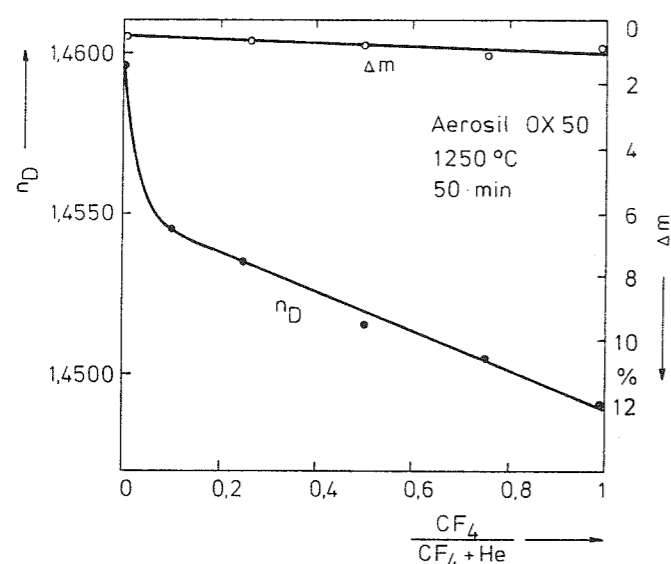


Abb.9-24

Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n_D und des Massenverlustes Δm für verschiedene CF_4 -Konzentrationen bei isothermer Sinterung.

Wegen des sehr hohen Massenverlustes, der auch matte Probenoberflächen verursachte, wurde die Meßreihe in CF_4/He Gas-mischungen durchgeführt. Wie in Abb.9-24 gezeigt ist, konnte der Massenverlust beim Sintern entscheidend verringert werden, ohne daß der Fluoreinbau in gleicher Weise zurückging.

Daher erscheint eine CF_4 -haltige Gasatmosphäre zum Dotieren am besten geeignet zu sein.

In Abb.9-25 sind analoge Meßergebnisse für CF_4/He zu sehen, bei denen die Formkörper in einem Zonenofen mit einer Maximaltemperatur von $1300^\circ C$ mit verschiedenen Geschwindigkeiten gesintert wurden. Wegen der längeren Aufenthaltszeiten der Proben bei geringeren Geschwindigkeiten ist der Fluoreinbau etwas größer. Bei hohen Fluorkonzentrationen verwischen sich die Unterschiede, da die Proben wegen der stark verringerten Viskosität des Kieselglases bereits bei geringeren Temperaturen im steileren Temperaturgradienten des Zonenofens sintern. Hier könnte die Sintertemperatur noch weiter abgesenkt werden.

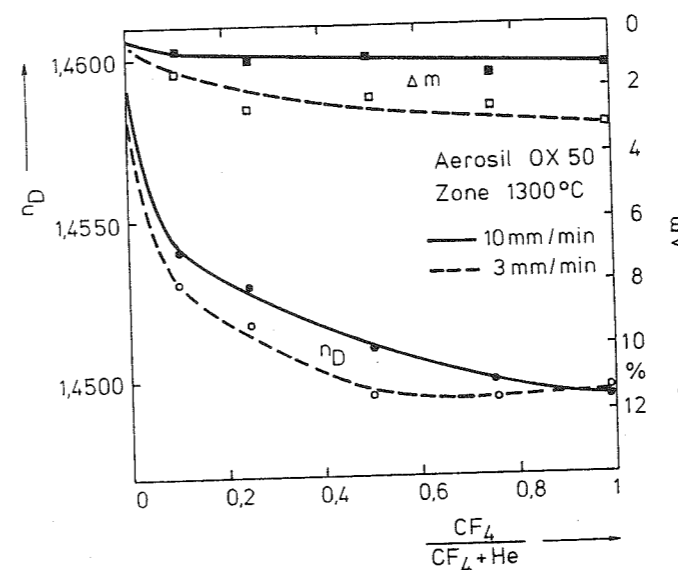


Abb.9-25

Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n_D und des Massenverlustes Δm für verschiedene CF_4 -Konzentrationen bei Zonensinterung.

Bei kleineren Kieselglasteilchen wird der Fluoreinbau in Analogie zu den Ergebnissen aus Abb.9-20 größer. Dies zeigen die Messungen an einem Formkörper aus Wacker HDK S5 mit einer spezifischen BET-Oberfläche von ca. $70 \text{ m}^2/\text{g}$, siehe Abb.9-26.

Abschließend in dieser Meßserie wurde untersucht, ob die Massenverluste der Proben in SF_6 -Atmosphären durch Zugabe von Sauerstoff, der das chemische Gleichgewicht von den flüchtigen Fluorverbindungen mehr zum SiO_2 verschiebt, reduziert werden konnten. Wie Abb.9-27 zeigt, ist eine Verringerung des Massenverlustes möglich. Allerdings verringerte sich im glei-

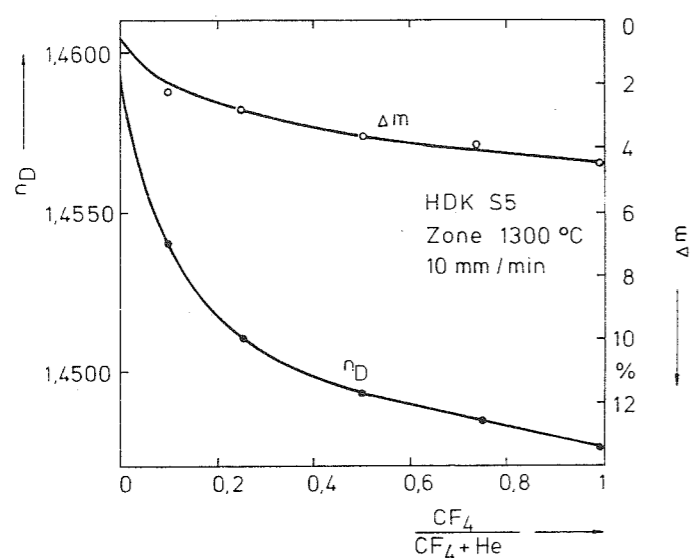


Abb.9-26 Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n_D und des Massenverlustes Δm für verschiedene CF_4 -Konzentrationen beim Zonensintern von Wacker HKD S5-Formkörpern.

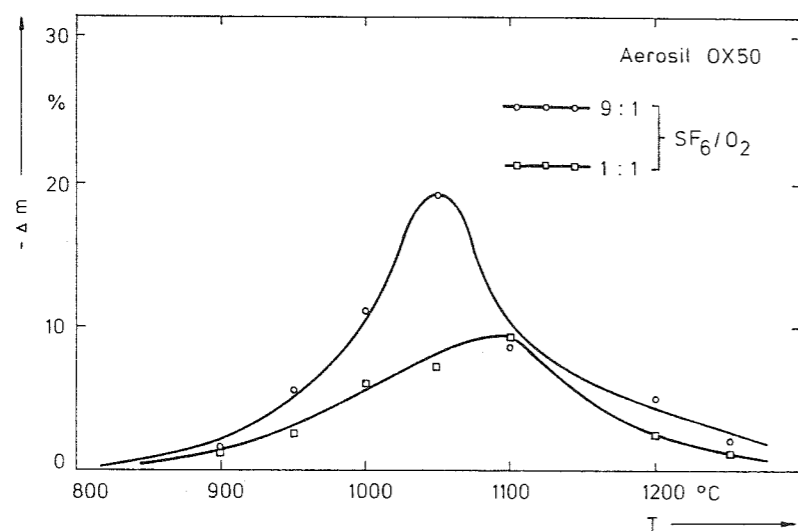


Abb.9-27 Verringerung des Massenverlustes beim Sintern in SF_6 durch Zugabe von O_2 .

chen Maße der Fluoreinbau, so daß durch die Zugabe von O_2 keine Vorteile erreicht werden können.

In Analogie zu dem Reinigungsverfahren wurde auch beim Dotieren über die Gasphase die Frage gestellt, wie homogen die Dotierungen bei größeren Probenquerschnitten sind. Auch hier wurden zunächst Gaspermeabilitätsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse an Proben unterschiedlicher Dicke sind für Helium und CF_4 in Abb.9-28 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die relativen Unterschiede für CF_4 sogar geringer sind als für

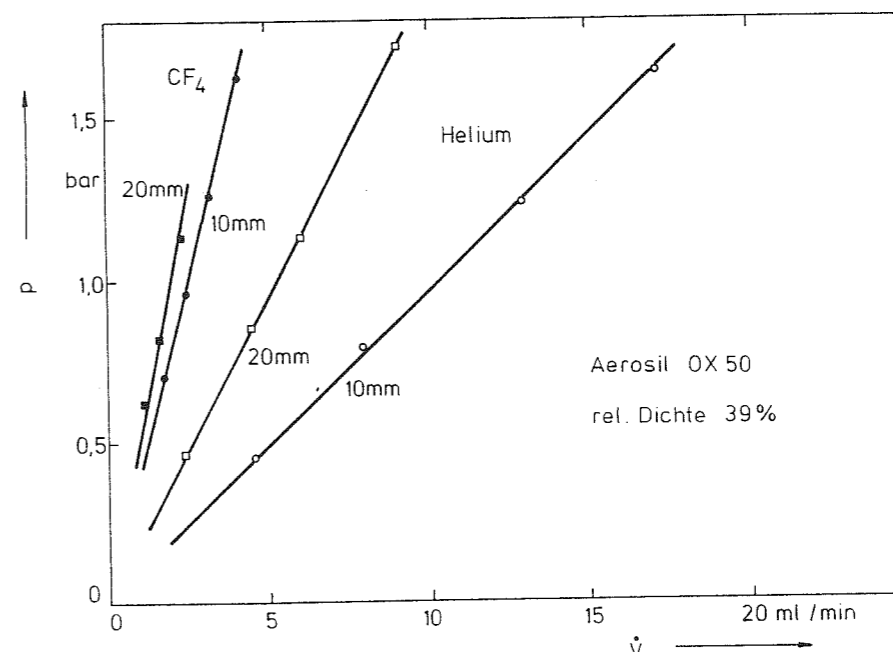


Abb.9-28 Permeabilität von CF_4 und Helium für verschiedene Probendicken von Aerosil OX 50 Formkörpern.

Helium und somit kein großer Konzentrationsgradient der Fluordotierung erwartet werden sollte.

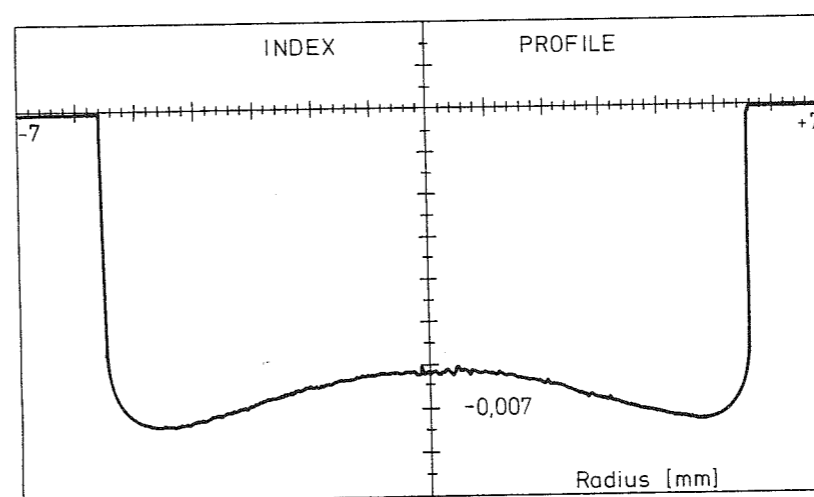


Abb.9-29 Radialer Brechungsindexgradient in einem fluordotiertem Kieselglasstab.

Aerosil OX 50, relative Dichte 40%, Fluordotierung

Dies konnte mit ortsaufgelösten Messungen des Brechungsindex an einem fluordotierten Kieselglasstab mit einem Durchmesser von 12 mm bestätigt werden, die mit einem Preformanalyser durchgeführt wurden, siehe Abb.9-29. Beim Kollabieren eines

fluordotierten Rohres mit einer ursprünglichen Wandstärke von ca. 3 mm zu einer optischen Faser mit einem Durchmesser von ca. 125 μm verschwinden jegliche Gradienten, wie Abb.9-30

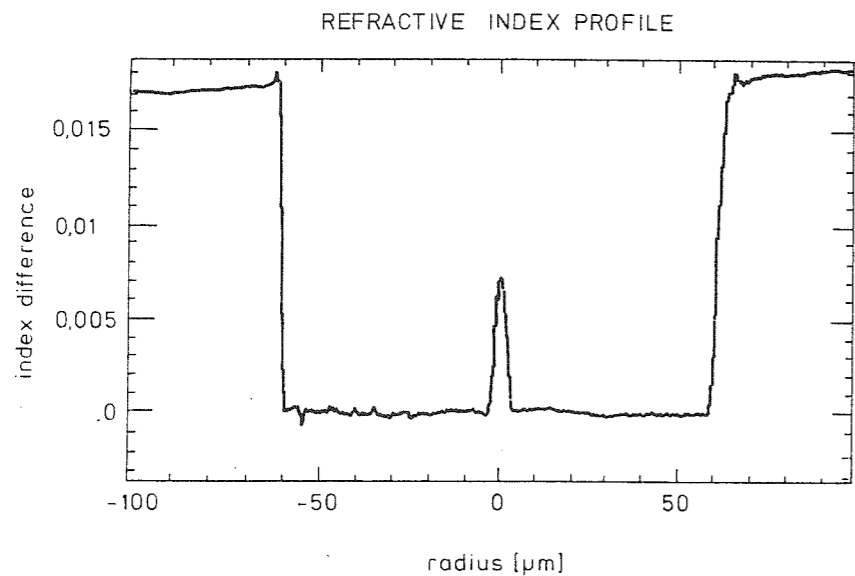


Abb.9-30
Radialer Brechungsindexgradient in einer Lichtleitfaser, die aus einem fluordotiertem Kieselglasrohr gezogen wurde.

zeigt. Das Brechungsindexprofil wurde durch Nahfeldmessungen der Strahlungsintensität am Faserende bestimmt ("refracted near field"). Der Brechungsindexanstieg in der Fasermittle ("dip") wurde durch Ausdiffusion des Fluors bei den hohen Kollabiertemperaturen ($T = 2000$ bis 2200°C) hervorgerufen.

Abschließend soll in diesem Kapitel noch auf die Wechselwirkung von Fluor und OH-Gruppen eingegangen werden. Eingangs wurde als Eigenschaft von Fluordotierungen herausgestellt, die Langzeitbeständigkeit von Kieselglasfasern gegen Wasser zu verbessern. Daher war es um so überraschender, daß an Kieselgläsern, die in C_2F_6 oder CF_4 -haltigen Atmosphären gesintert worden waren, durchaus OH-Konzentrationen im ppm-Bereich gemessen wurden. Daher können mit einer Fluordotierung alleine nicht die OH-Gruppen beseitigt werden, sondern dies erfordert eine zusätzliche Chlorbehandlung.

Noch mehr verwunderte, daß zwei, für einen Festkörper ungewöhnlich scharfe Absorptionsbanden beobachtet wurden, die in Abb.9-31 mit ihren Wellenzahlen wiedergegeben sind. Durch entsprechende Behandlungen der Probenoberfläche (Tempern in Cl_2 -haltiger Atmosphäre) und Wiederholungen der Messungen

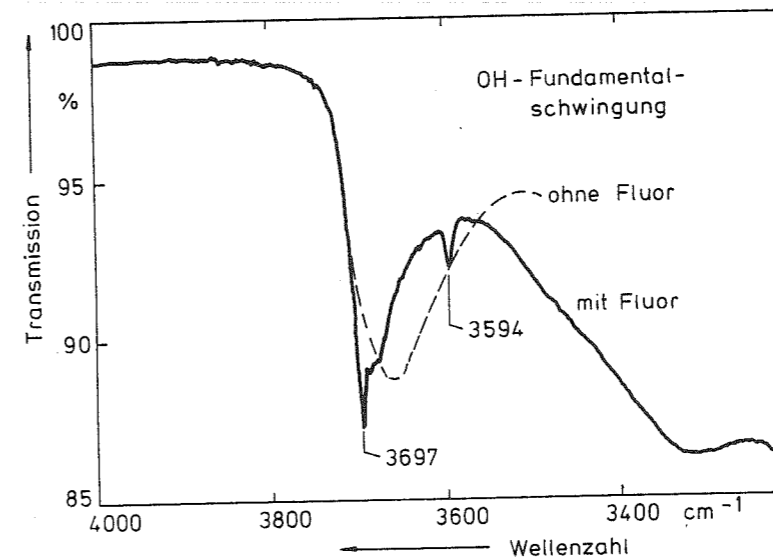


Abb.9-31
OH-Bande mit noch nicht sicher identifizierten Molekülschwingung in fluordotiertem Kieselglas.

wurde sicher gestellt, daß es sich um keine Oberflächenmoden, sondern um Schwingungen im Glasvolumen handelt. Wegen der Schmalbandigkeit muß es sich um Molekülschwingungen handeln, die nur sehr schwach an das Kieselglas ankoppeln.

Von den bekannten Molekülschwingungen [666],[667] liegen in diesem Spektralbereich nur die Banden von HF- und H_2O -Molekülen. Die OH-Banden scheiden aus, da eine OH-Gruppe nur eine Atemschwingung, die gewinkelten H_2O -Moleküle hingegen (wie in Abb.9-31 gezeigt) zwei Banden durch die etwas höherfrequente symmetrische und die antisymmetrische Atemschwingung aufweisen.

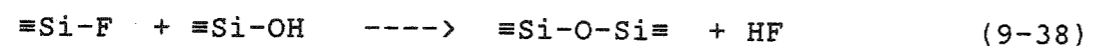
Die Atemschwingung eines einzelnen HF-Moleküls bei 3961 cm^{-1} ist zwar zu hochfrequent, aber mit zunehmender Zusammenlagerung mehrerer Moleküle (Polymerisierung) verschiebt sich die Bande zu kleineren Wellenzahlen bis bei 3400 cm^{-1} die Bande der Flüssigphase erreicht ist. Da sich aber mit dieser Frequenzverschiebung gleichzeitig durch die zunehmende Kopplung der Moleküle die Schwingungsbanden drastisch verbreitern, die beobachteten Banden aber sehr scharf sind, kommt diese Erklärung nicht in Frage.

Eine Verringerung der Schwingungsfrequenz ist auch durch die umgebende Matrix möglich. So wurde an in CCl_4 gelöstem HF

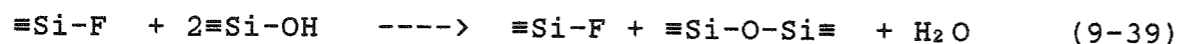
eine Verschiebung der Bande auf $3\,831\text{ cm}^{-1}$ mit einer Seitenbande bei $4\,000\text{ cm}^{-1}$ gefunden [668]. Da sowohl die Differenz der Banden noch die absolute Lage Übereinstimmung zeigt, scheiden Schwingungen von HF-Molekülen endgültig als Ursache für die gemessenen Banden aus.

Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich mit den H_2O -Banden in einer Stickstoffmatrix bei 20 K. So wurden für das monomere H_2O -Banden bei $3\,725\text{ cm}^{-1}$ und $3\,632\text{ cm}^{-1}$ und für das H_2O -Dimer bei $3\,697\text{ cm}^{-1}$ und $3\,547\text{ cm}^{-1}$ gemessen [667]. Obwohl sich die Schwingungsbänder in der Regel mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben und damit die Differenzen im Vergleich der in Abb.9-31 dargestellten Banden und der H_2O -Banden bei 20 K noch größer werden, sollte die Differenz durch den unterschiedlichen Matrixeffekt (fester Stickstoff gegen Kieselglas) zu erklären sein.

Damit wird angenommen, daß monomere H_2O -Moleküle im Kieselglas vorliegen. Da wegen der hohen Zersetzungstemperaturen von C_2F_6 bzw. CF_4 Fluor erst kurz vor dem Schließen der Poren des Formkörpers entsteht, kann das freigesetzte Wasser nicht mehr aus dem Kieselglas entweichen und wird eingeschlossen. Folglich ergibt sich nicht zwangsläufig eine Rückreaktion zwischen den Silanolgruppen und dem eingebauten Fluor [669]



sondern es kondensiert nur Wasser aus ohne die Si-F Bindungen zu zerstören:



Aus den gemessenen, schmalbandigen H_2O -Schwingungen muß geschlossen werden, daß die Wassermoleküle praktisch nicht an das Kieselglasnetzwerk oder die Fluoratome über Wasserstoffbrückenbindungen ankoppeln.

10 EIGENSCHAFTEN DES GESINTERTEN GLASES

In diesem Kapitel wird über die Eigenschaften des gesinterten Kieselglases berichtet. An einigen Stellen wurde schon auf Messungen an gesinterten Gläsern in den vorangehenden Kapiteln eingegangen, wo eine direkte Rückkopplung bzw. Verständnis von Experimenten ohne diese Ergebnisse nicht möglich war. An dieser Stelle sollen noch weitere Eigenschaften des gesinterten Kieselglases in geschlossener Form dargestellt werden, wobei mit den Messungen zur Transparenz der gesinterten Gläser begonnen wird. Daran schließt sich die Diskussion der Meßergebnisse der Geometrie der Glaskörper an, die für spätere Anwendungen recht wichtig ist.

Abschließend wird auf das übergeordnete Ziel dieser Arbeiten, die Herstellung von Lichtleitfasern, eingegangen. Die verschiedenen Konzepte zur Erreichung dieses Zieles werden vorgestellt und über erste Ergebnisse der optischen Messungen sowie von Festigkeiten der gezogen Fasern berichtet.

10.1 STREUZENTREN IM KIESELGLAS

Es war das Ziel der Sinterung, die Poren im Grünkörper vollständig dichtzusintern. Da ein ideal homogener Formkörper nur schwer zu realisieren ist, muß immer mit einem kleinen Anteil von größeren Poren gerechnet werden, die auch nach der Sinterung noch als kleine Blasen zu erkennen sind. Durch eine Messung dieser Restporen kann eine Rückkopplung zur Optimierung von vorangegangenen Prozessschritten, insbesondere der Dispergierung der hochdispersen Glasteilchen sowie der Sinterbedingungen, erfolgen. Zwar ist es bei den Anwendungen, wo das gesinterte Glas zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal aufgeschmolzen wird (z.B. Ziehen von Lichtleitfasern) zur Einsparung von Kosten vertretbar, daß die Poren nur so weit geschlossen werden, daß eine Kontamination der Probe nicht mehr möglich ist, der Formkörper aber noch nicht transparent sintert. Da aber gerade die optischen Messungen an Gläsern

viele Möglichkeiten zur Charakterisierung bieten, war dieser Weg, für den es ausschließlich ökonomische Gründe gibt, für ein Forschungsprojekt kein Thema.

Die Beurteilung der Homogenität des gesinterten Kieselglases konnten zu Beginn des Projektes durch visuelle Betrachtungen erfolgen, als die gesinterten Formkörper noch nicht generell transparent, sondern häufig trüb waren. Mit fortschreitenden Verbesserungen der Herstellungstechnologien unterschieden sich gute und schlechte Ergebnisse nur noch in der Zahl der Streuzentren, für deren quantitative Erfassung eine Meßmethode aufgebaut werden mußte. Diese Methode sollte recht einfach sein, um die routinemäßige Untersuchung aller gesinterten Proben mit möglichst geringem Aufwand zu ermöglichen.

Es ist naheliegend, die Anzahl der Streuzentren über die Messung der Lichtstreuung zu bestimmen [670]. Mit dieser empfindlichen Methode können Messungen bis hin zu intrinsischen Dichtefluktuationen (Rayleigh Streuung) gemacht werden, die letztlich auch Aussagen über die Homogenität und Struktur des Kieselglases bis zu atomistischen Strukturen ermöglichen [671], [672]. Da der Aufbau einer derartigen Apparatur doch einigen Aufwand bedeutet hätte, wurde eine einfachere Lösung gewählt, die bei den bisher vorliegenden Proben noch ausreichende Differenzierungsmöglichkeiten bot. Da ohnehin von fast allen Proben eine 10 mm dicke Glasscheibe angefertigt wurde, um die Konzentration von OH-Gruppen und Fe^{3+} -Verunreinigungen spektroskopisch zu bestimmen, ist das Transmissionsvermögen dieser Glasscheiben im absorptionsfreien Spektralbereich ein Maß für die Anzahl der Streuzentren. Ohne Absorptions- und Streuverluste ergibt sich die Transmission T aus den Reflexionen R_1 und R_2 an jeder Glasoberfläche

$$T = 1 - (R_1 + R_2) \approx 1 - 2 \cdot \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (10-1)$$

Unter der Berücksichtigung der Reflexion an der Vor- und Rückseite einer Probe ergibt sich aus Gl.10-1 für eine Wellenlänge von 900 nm eine Transmission von 93,32%. Der Unter-

schied zwischen diesem Maximalwert und dem tatsächlichen Meßwert ist ein Maß für den Streuanteil einer Probe.

In Abb.10-1 sind Ergebnisse von Transmissionsmessungen von Proben wiedergegeben, die mit dem Vernetzungsverfahren hergestellt wurden. Dabei wurden zwei verschiedene Aerosil OX 50 Chargen als Ausgangsmaterial verwendet (gleiche Dispergierbedingungen) und der Feststoffgehalt der Proben verändert. Als weiterer Parameter geht die Sintergeschwindigkeit ein: Die zunächst mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gesinterten Proben wurden nach der optischen Vermessung nochmals mit 3 mm/min gesintert und dann wiederum gemessen. Der ausgeprägte Abfall der Transmission zu hohen SiO_2 -Füllgraden erklärt sich aus der schlechteren Dispergierung der Glasteilchen in hochgefüllten, konzentrierten Suspensionen, so daß größere, schlechter sinterbare Poren als Folge von umfangreicheren Aggregaten von Glasteilchen entstehen. Eine weitere Ursache stellt die größere Viskosität dieser Suspensionen dar, wodurch ein Teil der beim Eingießen in die Form entstehenden Blasen nicht mehr rechtzeitig aufsteigen konnte und somit im Probenvolumen verblieb.

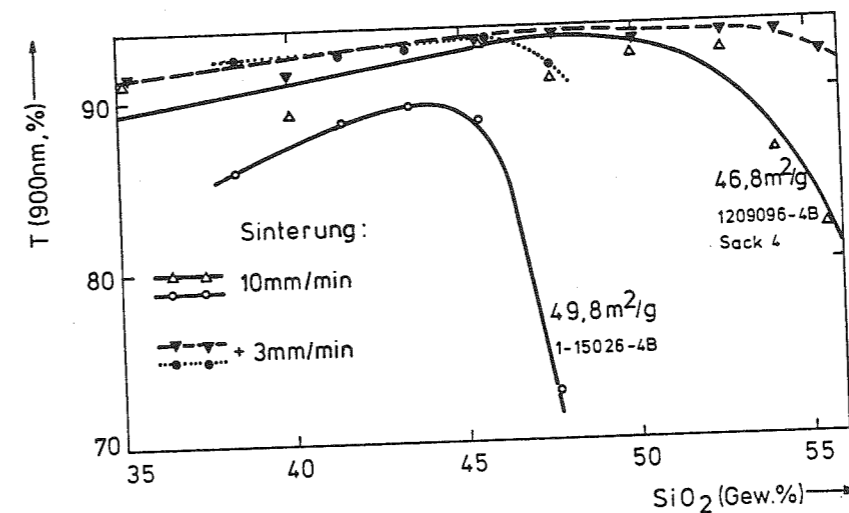


Abb.10-1
Transmissions-
eigenschaften
von gesinterten
Proben mit
unterschied-
lichem Fest-
stoffgehalten
(verschiedene
Aerosil OX 50
Chargen) in der
Suspension bei
gleichem Disper-
gieraufwand.

Der leichte Abfall der Transmission für Proben mit geringem Füllgrad erklärt sich aus den schlechteren Sinterereigenschaften bei kleineren Gründichten (siehe Kapitel 8). Durch das gegenläufige Verhalten dieser beiden Effekte ergibt sich ein

Maximum in der Glasqualität. Der große Unterschied zwischen den beiden Aerosilchargen ist ein Indiz dafür, daß die Messung der BET-Oberfläche alleine zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien nicht ausreicht, sondern auch unterschiedliche Agglomeratstrukturen einen signifikanten Einfluß haben. Dies machte sich schon in den abweichenden rheologischen Eigenschaften der Suspensionen aus diesen beiden Chargen bemerkbar.

Bei den durch das Vernetzungsverfahren hergestellten Proben konnte in der Regel keine Ortsabhängigkeit der Transmission gemessen werden, was für die gute Homogenität dieser Proben spricht.

Den Einfluß von großen, schlecht dispergierten Aggregaten auf die Anzahl der Streuzentren macht Abb.10-2 deutlich. Durch ein Sieben der Suspensionen vor der Formgebung konnten diese Aggregate abgetrennt und die Glasqualitäten durch die homogenere Porenstruktur des Grünkörpers entscheidend verbessert werden. Bei noch feineren Sieben als 15 µm (z.B. 5 µm) steigt die Durchlaufzeit der Suspensionen überproportional an, da die Fadenstärke der Siebgewebe (aus Polyester oder Polyamid) gleich bleibt und nur die Maschenweite kleiner wird.

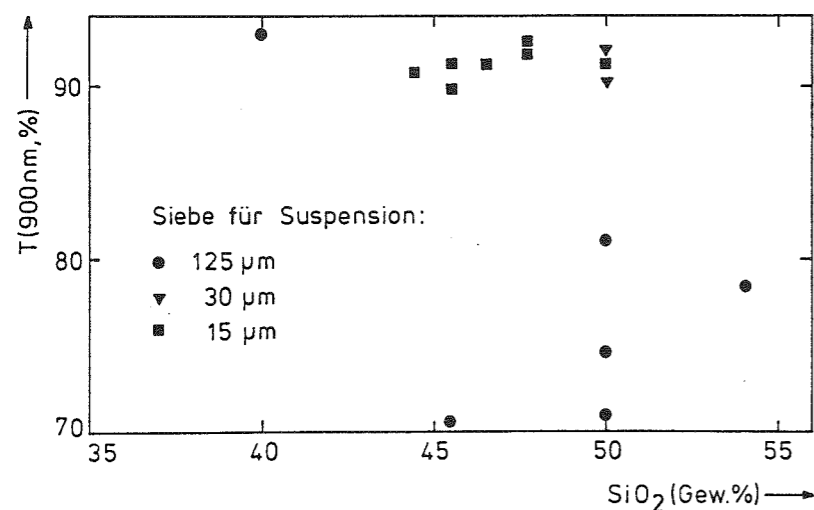


Abb.10-2
Einfluß der Suspensionsaufbereitung auf die optischen Eigenschaften der gesinterten Gläser beim Vernetzungsverfahren.

Die Transmissionsmessungen an Proben, die über das Strangpressen hergestellt wurden, zeigten erhebliche Schwankungen, sowohl an unterschiedlichen Proben gleicher Zusammensetzung als auch in einer einzelnen Probe, siehe Abb.10-3. Die Mes-

sungen wurden jeweils an Glasscheiben vorgenommen, die von den beiden Enden des etwa 400mm langen Glasrohres abgeschnitten wurden. Verschiedene Aerosilchargen machten sich auch hier bei gleichen Verarbeitungsbedingungen deutlich bemerkbar. Die insgesamt deutlich schlechtere Homogenität dieser Kieselglasrohre kam schon bei der Trocknung und Grünkörpercharakterisierung (Kapitel 5 und 6) zum Ausdruck.

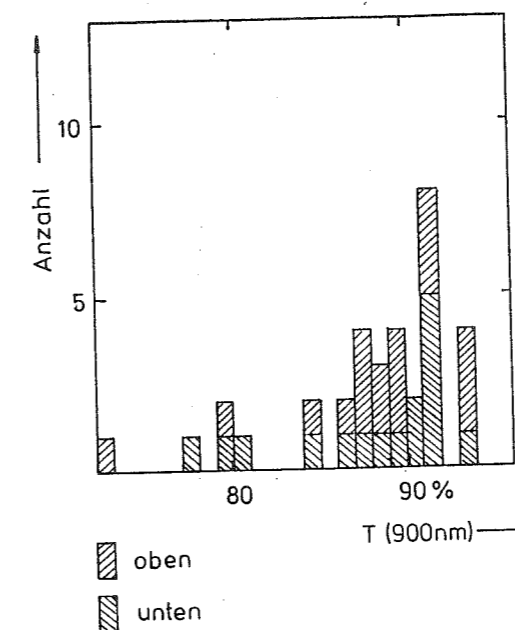


Abb.10-3
Transmission von gesinterten, durch Strangpressen hergestellten Proben gleicher Zusammensetzung aus verschiedenen Versuchen.

Bei der Interpretation von Messungen zur Bestimmung von Streuzentren muß berücksichtigt werden, daß nicht alle beobachteten Blasen zwangsläufig auf eine inhomogene Porenverteilung im Grünkörper und eine schlechte Dispergierung der Aerosilteilchen zurückzuführen sein müssen. Da die Neubildung von Blasen (Reboileffekt) bei höheren Temperaturen noch nicht vollständig verstanden wird, muß auch diese Entstehungsmöglichkeit im Auge behalten werden.

10.2 GEOMETRIE DER GLASKÖRPER

Für spätere Anwendungen, insbesondere bei Lichtleitfasern, ist die Geometrie der gesinterten Formkörper von entscheidendem Einfluß. Da bislang unter den üblichen Verarbeitungsbe-

dingungen keine Geometrieänderung (bis auf die isotrope Schrumpfung) beim Sintern beobachtet wurde, hängen auch die Endmaße von dem Formgebungsprozeß ab.

Somit dienen die in den Abb.10-4 bis 10-11 dargestellten Meßergebnisse als Ergänzung zu den Geometriemessungen an den Grünkörpern im Kapitel 6. Da die Messungen durch mechanisches Abtasten erfolgte, war die Gefahr der Probenbeschädigung an den gesinterten Gläsern geringer als an den Grünkörpern. Daher wurden die meisten Messungen nach dem Sintern durchgeführt.

Die Geometriemessungen an den Rohren erfolgten bei verschiedenen Rohrdrehungen an unterschiedlichen Schnittebenen. Die Abb.10-4 zeigt die Außendurchmesserschwankungen eines typischen, über das Extrusionsverfahren hergestellten Rohres, daß eine deutliche Elliptizität aufweist.

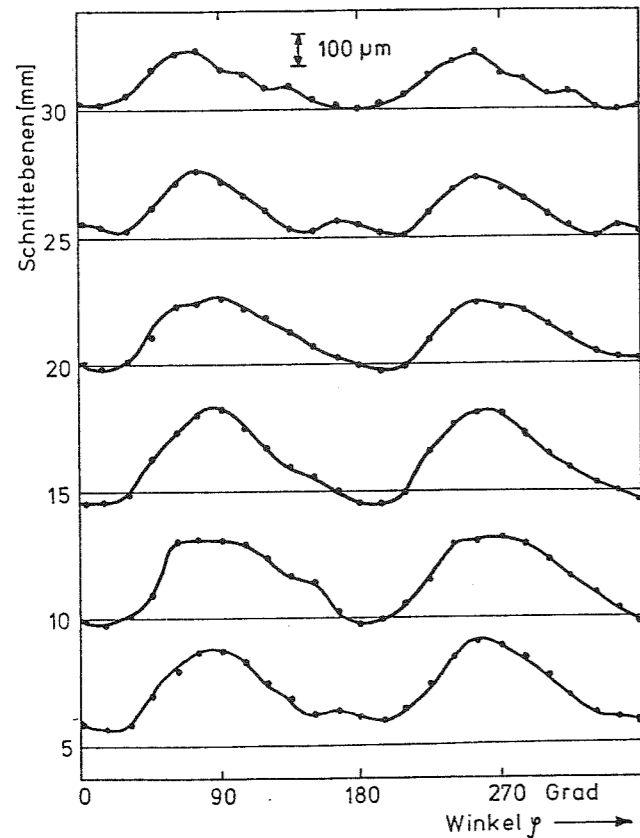


Abb.10-4
Außendurchmesser
eines gesinterten,
durch Strangpressen
hergestellten Rohres
in verschiedenen
Schnittebenen (S 318-
530 230).

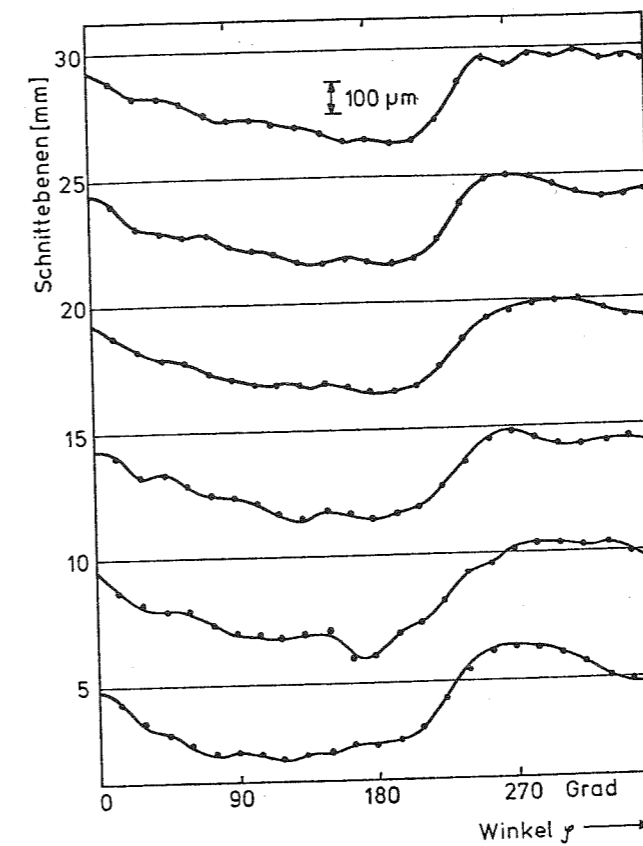


Abb.10-5
Wanddickenschwan-
kungen des Rohres von
Abb.10-4.

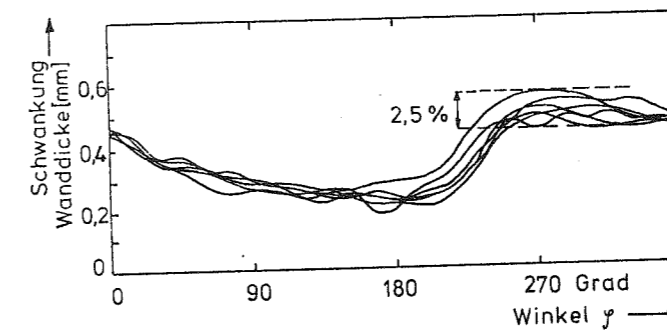


Abb.10-6
Vergleich der Wand-
dickenschwankungen
aus Abb.10-5 von
allen Schnittebenen.

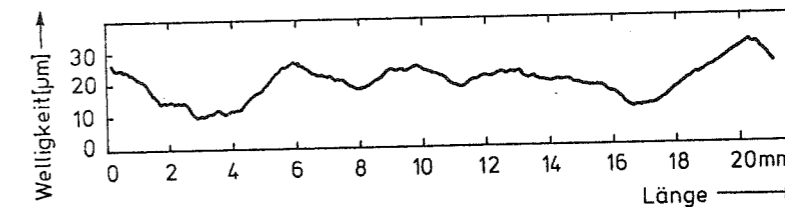


Abb.10-7 Typische Oberflächenwelligkeit eines gesinterten,
durch Strangpressen hergestellten Rohres in
axialer Richtung.

Die Wanddickenschwankungen in Abb.10-5 deuten auf eine Dezentrierung des Innendorns der Extrusionsdüse hin. Zum besseren Vergleich der statistischen Schwankungen entlang der Rohrachse wurden in Abb.10-6 die Meßergebnisse übereinander gezeichnet, woraus sich eine Wanddickenschwankung von 2,5% ableiten läßt. Die für die Extrusion typische Oberflächenwelligkeit entlang der Rohrachse, vermutlich durch slip-stick Effekte an der Extrusionsdüse hervorgerufen, ist in Abb.10-7 aufgetragen.

Noch nicht geklärt ist der Unterschied der Oberflächenrauigkeit bei extrudierten Rohren mit Durchmesern von 30/20 und 16/8 mm, die Abb.10-8 zeigt. Der geringe Unterschied des

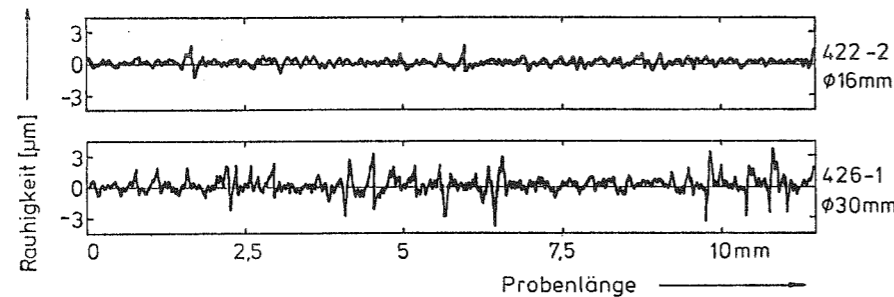


Abb.10-8 Vergleich der Oberflächenrauigkeiten von gesinterten, durch Strangpressen hergestellte Rohren mit verschiedenen Durchmesern, aber gleicher Zusammensetzung.

Verstreckungsgrades bei beiden Proben sollte keinen Einfluß haben, da in einem anderen Experiment kein Unterschied von Rauigkeit und Welligkeit von einem Stab und Rohr mit gleichem Außendurchmesser gefunden wurde. Da bei den beiden, oben genannten Proben die Zusammensetzung der Extrusionsmasse gleich war, kommt vielleicht als Erklärung eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Extrusionsdüse in Frage. Dagegen war kein Einfluß der Oberflächenrauigkeit von der Sintertemperatur ($\Delta T \pm 50^\circ\text{C}$) zu finden.

Eine deutlich bessere Geometrie wurde bei einem extrudierten Rohr gemessen, bei dem die Knetmasse nur PVA-Binder als Zuschlagstoff enthielt und daher ein relativ hoher Extrusionsdruck notwendig war, siehe Abb.10-9. Die durchgezogene Kurve

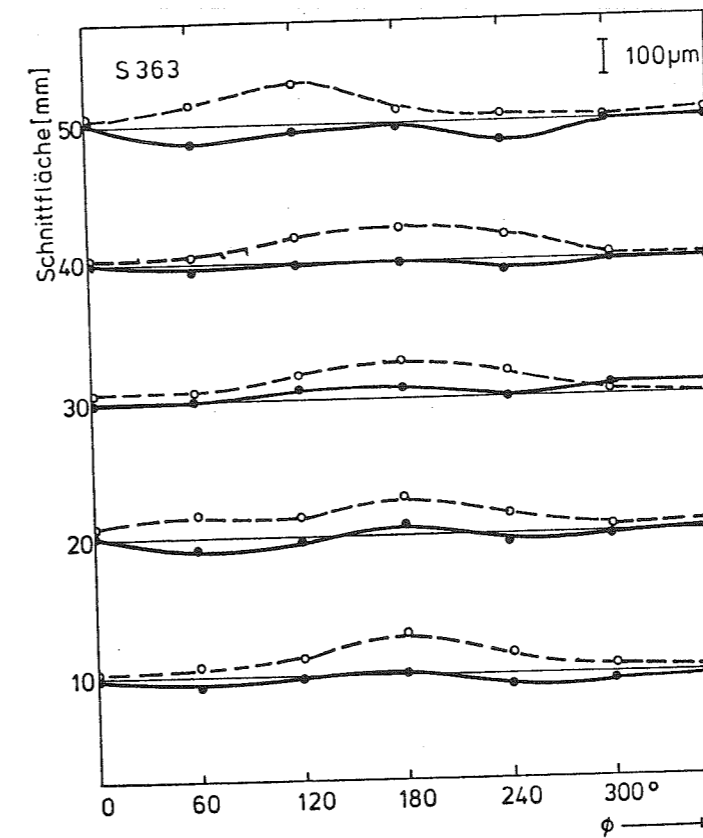


Abb.10-9 Schwankungen des Außendurchmessers (durchgezogene Linie) eines gesinterten, durch Strangpressen hergestellten Rohres guter Geometrie (S 363).

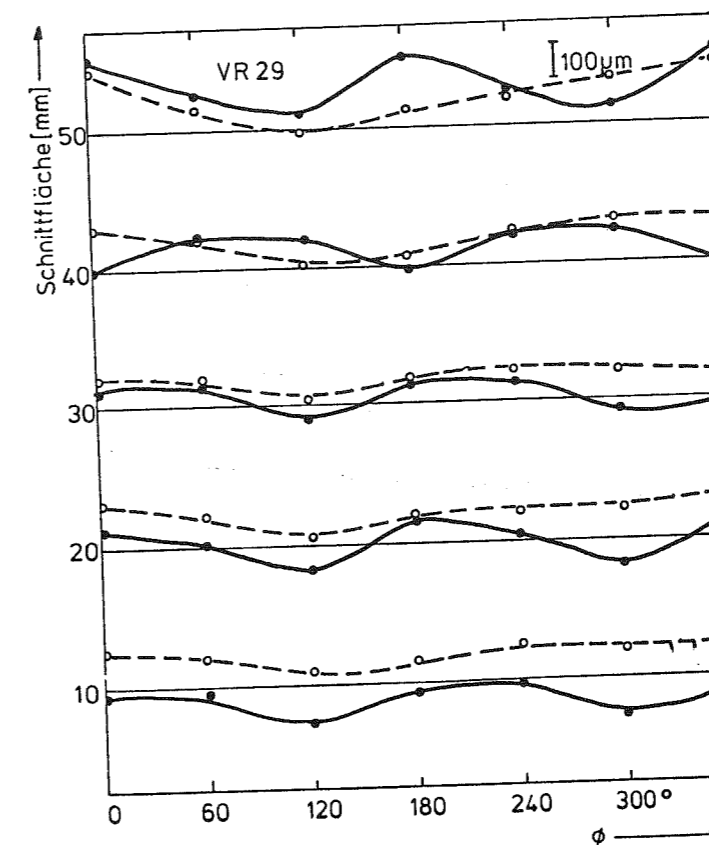


Abb. 10-10 Schwankungen des Außendurchmessers (durchgezogene Linie) und der Wanddicke (gestrichelte Linie) eines gesinterten, durch Schleuderguß hergestellten Rohres.

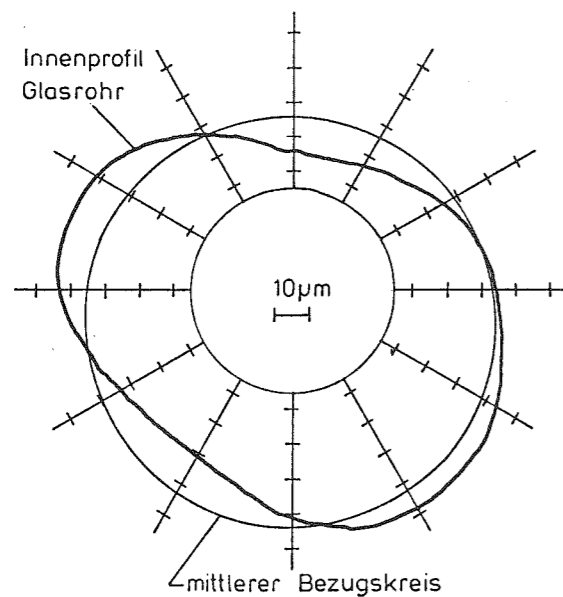


Abb.10-11
Abweichungen des Innendurchmessers eines gesinterten, durch Schleuderguß hergestellten Rohres.

gibt den Außendurchmesser, die gestrichelte Kurve die Wandstärke wieder. Eine etwas größere Elliptizität weist die nach der Schleudergußmethode hergestellte Probe (siehe Abb.10-10) auf, das auch noch in sich etwas verwunden ist. Angesichts der sehr einfachen Apparaturen und dem geringen Aufwand bei der Versuchsdurchführung bei dem Schleudergußverfahren ist das Ergebnis voll zufriedenstellend. Dank der Selbstzentrierung der Innenoberfläche beim Schleuderguß konnte selbst mit diesen einfachen Mitteln eine Abweichung von nur $\pm 10 \mu\text{m}$ erreicht werden (Abb.10-11).

10.3 HERSTELLUNG VON LICHTLEITFASERN

Die wesentliche Motivation für die Entwicklung dieses neuen Prozesses zur Herstellung von hochreinen Kieselgläsern über eine pulverkeramische Route war es, ein im Vergleich zu den vorhandenen, langsamen Gasphasenabscheidungsverfahren kostengünstigeres Produktionsverfahren für Lichtleitfasern zu entwickeln.

Zwar reichen die zur Zeit vorhandenen Produktionskapazitäten für Lichtleitfasern aus und der Preis hat sich in den letzten Jahren auf etwa 0,20 - 0,30 \$/m (USA Markt) stabilisiert. Aber es wird doch weltweit erwartet, daß bei der Installation von Ortsnetzen (LAN: Local Area Network) der Preis auf etwa 0,04 \$/m fallen wird. Da erst bei diesen lokalen Netzwerken auf Grund der dann notwendigen Produktionsmengen von mehr als $10^6 \text{ km Faser/Jahr}$ mit großen Umsätzen (und Gewinnen) gerechnet wird, muß man sich auch bei den Produktionsverfahren für diese Zeit (ab 1990-1992) rüsten. Dabei zeichnen sich zwei technologische Möglichkeiten ab:

(1) Hybridtechnologie, die eine Kombination von klassischem und neuem Verfahren (pulvertechnologische Verfahren, Sol-Gel Verfahren) zur Herstellung von Lichtleitfasern ohne Qualitätsabstriche darstellt.

(2) Strukturierte Materialien, bei der die gesamte Lichtleitfaser nach neuen Verfahren (s.o.) mit entsprechenden Dotierungsstrukturen möglichst kostengünstig hergestellt wird.

Der große Unsicherheitsfaktor bei der Festlegung der Konzepte besteht darin, daß man heute noch nicht weiß, welche Faserqualitäten für diese lokalen Netzwerke gefordert werden. Bei den Lichtleitfasern in den Fernverbindungen beträgt der Repeaterabstand zur Zeit 20-30 km, aber auch Distanzen von über 100 km wären technisch mit den vorhandenen Lichtleitfasern möglich. Im lokalen Netzwerk verringert sich der Abstand von der Knotenstelle zum Endbenutzer in Europa auf etwa 2-5 km (in den USA doppelt so groß), so daß Lichtleitfasern mit etwas schlechteren Dämpfungswerten als die für die Fernverbindungen geforderten 0,2-0,35 dB/km bei 1,3 bis 1,5 μm durchaus genügen würden.

Die Hybridtechnologie [673],[674] berücksichtigt die Tatsache, daß die klassischen Herstellungsverfahren für Lichtleitfasern über eine direkte Gasphasenabscheidung ursprünglich zur Herstellung von Gradientenfasern mit einem annähernd parabolischen Verlauf des Brechungsindex im Kernbereich ent-

wickelt wurden und wird vor allem für die Rohrrinnenbeschichtungsverfahren (PCVD, MCVD) diskutiert. Bei den Gradientenfasern war nicht nur eine möglichst genaue Herstellung dieses Brechungsindexgradienten notwendig, was durchweg mit einer Approximation mittels Schichten entsprechend dotierter Kieselgläser geschah, sondern auch ein Kernbereich mit einem Durchmesser von 50 μm bei einem Außendurchmesser der Faser von 125 μm .

Bei den heute vorwiegend verwendeten Monomodefasern verringert sich der lichtführende Kern einer Faser auf 8-10 μm , der somit nur noch 0,6% des gesamten Faservolumens ausmacht. Da bei einer Monomodefaser aber noch rund 20% des Lichtes in der kernnahen Randschicht (in radialer Richtung rasch abklingend) geführt werden, werden an diesen Bereich die gleichen Materialanforderungen gestellt wie an das Kernglas. Die verschiedenen Bereiche einer Monomodelichtleitfaser werden in Abb.10-12 verdeutlicht.

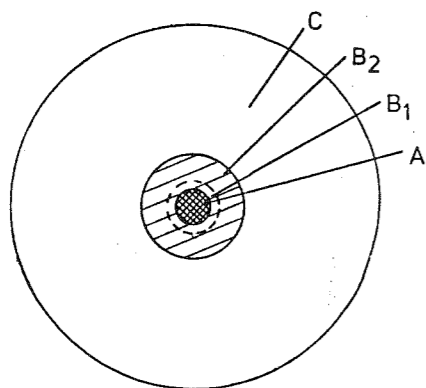


Abb.10-12

Schematische Darstellung der verschiedenen Bereiche einer Vorform zur Herstellung von Lichtleitfasern.

Kernbereich (a): Lichtleitendes Glas höchster Reinheit, besteht bei speziellen Fasertypen (z.B. Fasern mit flacher Dispersion [166]) aus verschiedenen dotierten Schichten, ansonsten entweder gleichmäßig dotiert ($n^+ > n(\text{SiO}_2)$) oder undotiert (Mantelglas $n^- < n(\text{SiO}_2)$), wird mit klassischen Gasphasenverfahren hergestellt.

Mantelbereich b_1 : Lichtleitendes Glas mit Reinheitsanforde-

rungen ähnlich dem Kernbereich, keine Dotierungsstruktur, kann mit klassischen oder neuem Verfahren hergestellt werden.

Mantelbereich b_2 : Geringe oder keine Lichtleitung (abhängig von Definition), darf keine Verunreinigungen enthalten, die bei Hochtemperaturprozessen (Kollabieren, Faserziehen) in das Kernglas diffundieren können (z.B. OH-Gruppen), soll mit neuem Verfahren hergestellt werden.

Mantelbereich c: Nur Anforderungen an Faserfestigkeit und Geometrie, Herstellung über neue pulvertechnologische Route oder konventionelle Schmelze, Rod-in-tube Verfahren mit kollabiertem Kernglas.

Die Kosteneinsparungen bei der Hybridtechnologie bestehen darin, das b-Material soweit wie möglich nicht mehr mit dem Gasphasenabscheidungsprozeß herzustellen. Diese Zwischenschicht (buffer layer) war bislang notwendig, da die über einen Schmelzprozeß hergestellten Substratrohre zu viele Verunreinigungen enthielten. Wenn als Substratrohr b_1 -Material verwendet und dies nach der Innenbeschichtung in wasserreicher Atmosphäre (z.B. Plasmafackel statt Knallgasbrenner) kollabiert werden kann, sind besonders hohe wirtschaftliche Vorteile zu erwarten. Bei der Charakterisierung der nach der Hybridtechnologie hergestellten Fasern ist daher eine Angabe zum b/a Verhältnis und eventuell eine Definition der b_1 und b_2 Zone notwendig.

Die Verwendung von strukturierten Materialien geht von den gleichen Voraussetzungen aus wie die Hybridtechnologie, da die Herstellung einfacher Dotierungsprofile, die im Regelfall ausreichen dürften, unproblematisch ist. Aber es kann eine größere Kosteneinsparung erreicht werden, da auf die teuren Gasphasenabscheidungsverfahren ganz verzichtet und zusätzlich kein Kollabieren notwendig ist. Entscheidend ist letztlich, wie effizient der Reinigungsprozeß der Grünkörper sein kann und ob die oben genannten Vorteile nicht mit zu großen Konzessionen an die Faserdämpfung erkauft werden müssen. Die folgende Aufstellung bietet dazu eine Vergleichsmöglichkeit

über den gegenwärtigen Stand der erreichten Faserdämpfungen:
Hybridtechnologie:

		b:a	Dämpfung [db/km]	
Bell Labs (USA)	Sol-Gel/MCVD	4:1	0,43	[674]
Philips Aachen	OX 50/PCVD	1:1	2,5	
Philips Eindhoven (OFP)	F300/PCVD	2:1	0,4	

Strukturierte Materialien:

SEL Stuttgart	Aerosil A300R, gepreßt	0,67	[213]
NTT (Japan)	Sol-Gel, F-dotiert	0,43	[164]
Philips Aachen	OX 50 + Silikon	≤ 17	(980nm)
" "	OX 50R + "	≤ 4	"

Die Dämpfungswerte für die nach der Hybridtechnologie hergestellten Fasern (gemessen bei 1,3 μm) erreichen schon recht gute Werte, wobei die Konkurrenz durch die F300 Rohre von Heraeus (synthetisches Ausgangsmaterial, schmelzähnlicher Prozeß) zu den pulverkeramisch aus Aerosil OX 50 hergestellten Rohren (modifiziertes Zentrifugieren) nicht zu übersehen ist.

Mit den strukturierten Materialien lassen sich aber die gleichen Spitzenwerte erreichen. Zwar mögen die Herstellungsverfahren im Einzelnen noch nicht ausgereift sein, aber es erinnert doch an die Situation vor 10 Jahren, als die Japaner zunächst mit Spitzenwerten ihres VAD Verfahrens vorpreschten und anschließend die Technologie sicher in den Griff bekamen. Die beiden letzten Werte in der Aufstellung wurden an Fasern gemessen, bei denen ein durch das Vernetzungsverfahren hergestellter, undotierter Stab zu einer Stufenindexfaser ausgezogen und mit einem Coating aus niedrig brechendem Silikonkautschuk versehen wurde. Da kein geeignet dotiertes Glasrohr zur Verfügung stand, wirkte das Silikoncoating als optisches Mantelmaterial. Dadurch wurden nicht nur die materialspezifischen Absorptionen des gesinterten Kernglases gemessen, sondern auch der Einfluß des Silikons. Dies zeigt sich deutlich an ausgeprägten Molekülbanden des Silikonkautschuks, die eine Messung im infraroten Spektralbereich (1,3 μm) unmöglich

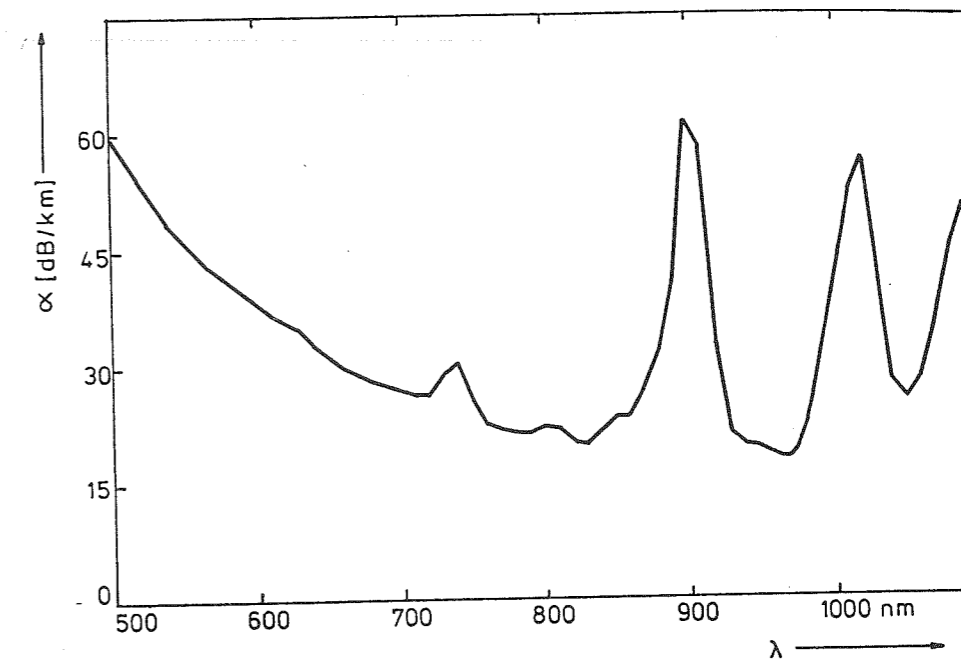


Abb.10-13 Optisches Dämpfungsspektrum einer Lichtleitfaser mit einem lichtleitenden Kern aus gesintertem Glas (Aerosil OX 50) und einem Mantel aus Silikonkautschuk (vgl. Analysenwerte in Tabelle 7-9).

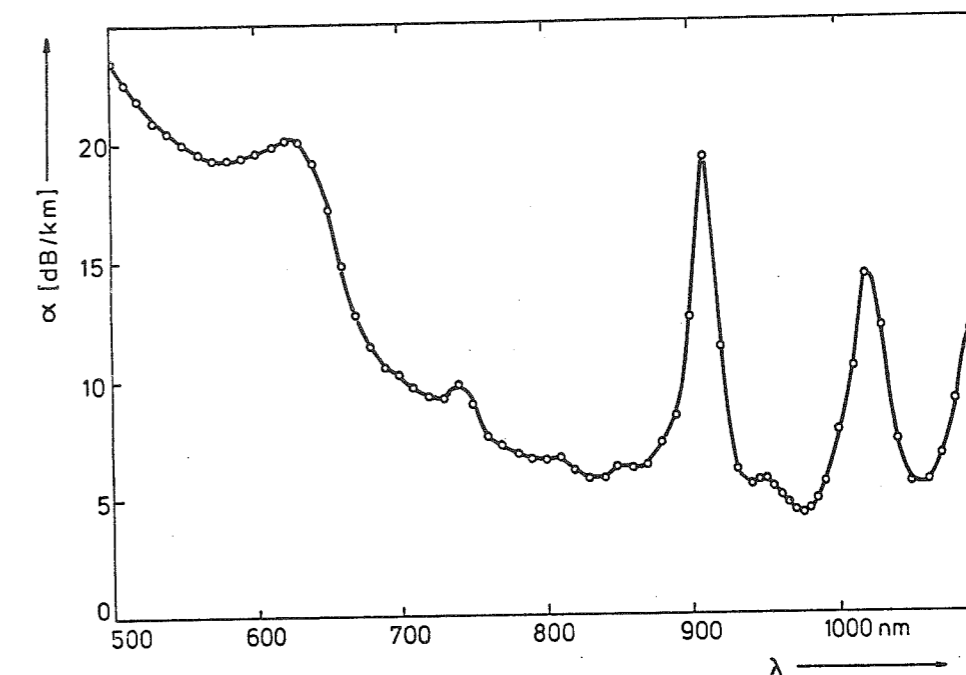


Abb.10-14 Optisches Dämpfungsspektrum einer Lichtleitfaser mit einem lichtleitenden Kern aus gesintertem Glas (Aerosil OX 50 hochrein) und einem Mantel aus Silikonkautschuk (vgl. Analysenwerte in Tabelle 7-10).

machen, siehe Abb.10-13 und 10-14. Obwohl die Messungen damit nur im beschränkten Maße mit den anderen Werten vergleichbar sind, ist eine schon recht niedrige Dämpfung von 4 db/km ermutigend. Ohne weitere Absorptionsmechanismen würde die Dämpfung bei 1300 nm nur etwa die Hälfte betragen.

Die Verunreinigungen der Ausgangsstäbe der hier vermessenen Fasern wurden in Tabelle 7-9 (VS 50) und 7-10 (VS 99) aufgeführt und erreichten die Grenzen der Neutronenaktivierungsanalyse. Aus diesen Fasermessungen ist zu ersehen, daß die Probe VS 99 (aus hochreinem Aerosil OX 50R) doch noch weniger Verunreinigungen enthält als die Probe VS 50 aus kommerziellem Aerosil OX 50. Eine weitere Steigerung der Effizienz des Reinigungsprozesses kann somit nur noch mit Hilfe von faser-optischen Messungen erfolgen. Daher wird der Herstellung von strukturierten Materialien aus entsprechend dotierten Sintergläsern (zumindest als analytisches Mittel für die pulverkeramische Formgebung von Aerosil OX 50) eine große Bedeutung zukommen.

10.4 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER LICHTLEITFASERN

Neben guten optischen Eigenschaften muß eine Lichtleitfaser eine hinreichende mechanische Festigkeit aufweisen, um die Belastungen während der Verkabelung, dem Verlegen des Kabels und natürlich während der etwa auf 20 Jahre angesetzten Lebensdauer unbeschadet überstehen zu können. An dieser Stelle soll nicht auf die komplexen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften und die Lebensdauer einer Lichtleitfaser eingegangen [675], sondern nur kurz über erste Ergebnisse von Festigkeitsmessungen an den hergestellten Fasern berichtet werden.

Die Faserfestigkeit wurde zuerst nach der Screen-Testmethode [676] gemessen, bei der die Faser mit einer Drehung von 90 Grad über zwei Rollen läuft. Durch den Durchmesser D der Rolle, dem Faserdurchmesser d ergibt sich aus der Dehnung ε

die Zugspannung σ an der Faseroberfläche

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot (d/D) \quad (10-2)$$

Mit einem Elastizitätsmodul von $E = 70$ GPa für Kieselglas und einem Faserdurchmesser von $125 \mu\text{m}$ ergibt sich beispielsweise für eine Rolle mit 10 mm Durchmesser eine Zugspannung von $0,875$ GPa ($\approx 10,6$ N). Diesen Test bestand eine Faser aus einer vernetzten Probe ohne Bruch, bei der die Suspension vor der Formgebung vorzentrifugiert und durch ein $15 \mu\text{m}$ Sieb gegossen worden war. Bei 5 mm Rollendurchmesser traten auf den ersten Metern umgerechnet 67 Brüche/km auf. Die geringe Festigkeit bei höheren Zugspannungen wird auch aus den Messungen auf einer 25 m Zerreibank deutlich, siehe Abb.10-15.

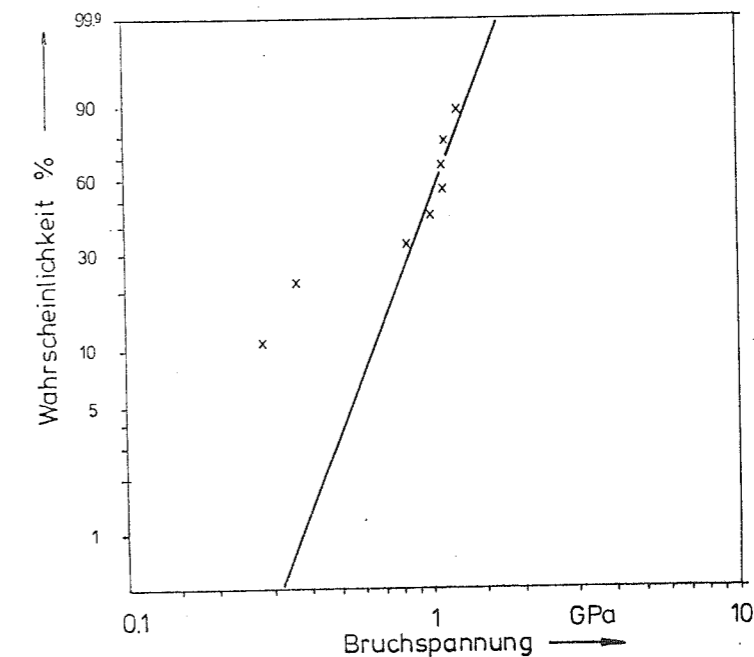


Abb.10-15 Bruchwahrscheinlichkeit einer Faser aus gesintertem, durch Vernetzung hergestellten Glases.

Eine typische Bruchursache zeigt Abb.10-16, wo ein ZrO_2 Partikel (EDAX-Mesung) im Zentrum des Bruchspiegels in der Faser zu erkennen war. Eine Faser aus einem unbehandelten, über das Strangepreverfahren hergestelltes Rohr zeigte deutlich mehr Schwachstellen, aber auch zwei Mewerte nach der theoretischen Grenze von 5 GPa, siehe Abb.10-17. Die typische Bruchursache bei den Schwachstellen waren ZrO_2 Partikel auf der

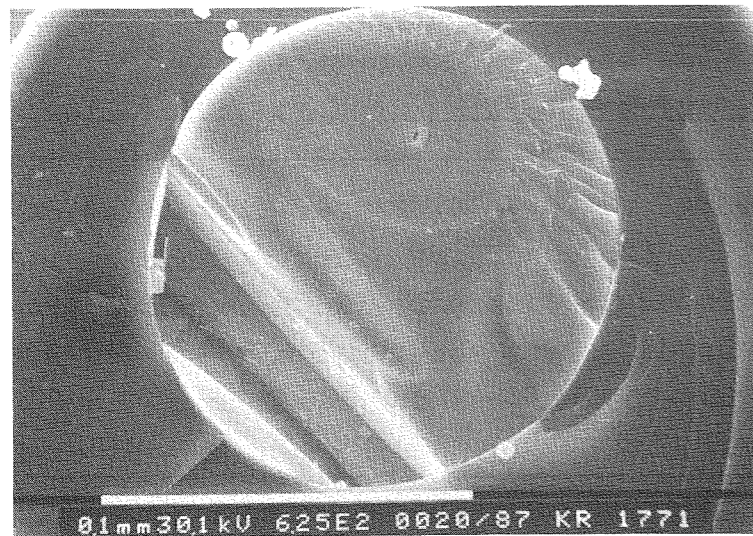


Abb.10-16
ZrO₂-Partikel in der
Faser als Bruchur-
sache (Screen-Test
Rollen-Ø 5 mm, VS 54)

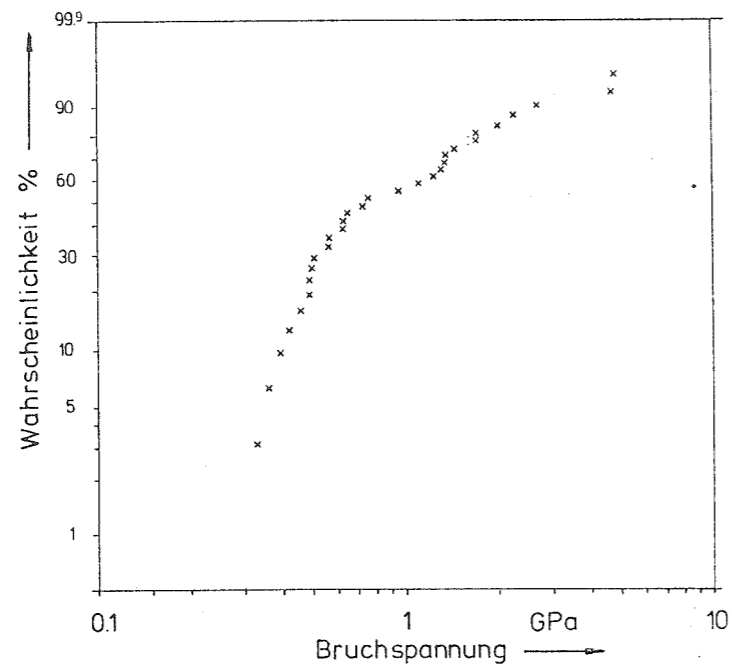


Abb.10-17 Bruchwahrscheinlichkeit einer Faser aus gesinter-
tem, durch Strangpressen hergestellten Glases.



Abb.10-18
ZrO₂-Partikel am Rand
einer Faser als
Bruchursache (Sreen-
Test Rollen-Ø 10 mm,
VS 56).

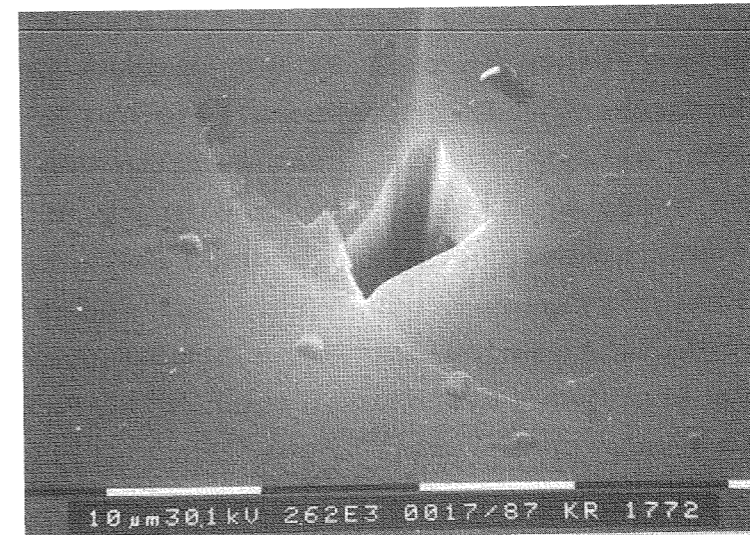


Abb.10-19
Hohlraum in der Faser
als Bruchursache,
kein Nachweis von
einem Fremdpartikel
möglich (VS 66).



Abb.10-20
Hohlraum ähnlich
Abb.10-19.

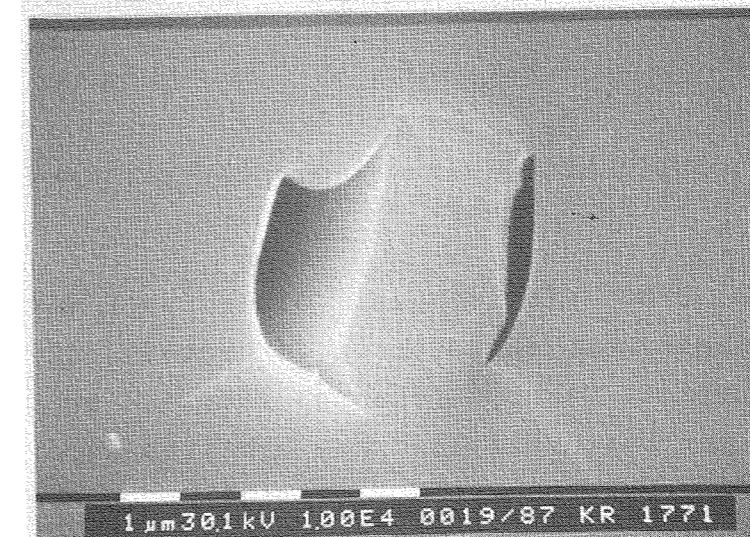


Abb.10-21
Hohlraum ähnlich
Abb.10-20.

Faseroberfläche, die in Abb.10-18 nachgewiesen werden konnte. Bei einer Faser aus hochreinem Aerosil OX 50R wurde eine Reihe von Kuriositäten beobachtet, für die noch keine plausible Erklärung gefunden werden konnte. So sind in den Abb.10-19 bis 10-21 recht große Hohlräume (trotz Siebung mit 15 μm) mit zum Teil recht scharfen Knaten in den Fasern zu sehen, ohne daß ein Fremdpartikel (auch nicht auf der Gegenseite) detektiert werden konnte. Wegen der hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten beim Faserziehen erscheint auch eine Rekristallisation nicht sehr wahrscheinlich.

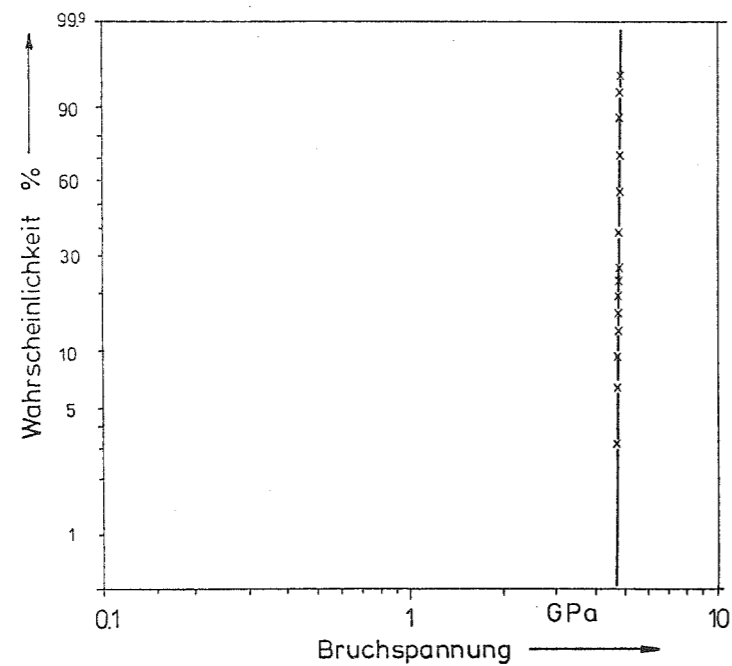


Abb.10-22 Bruchwahrscheinlichkeit (Weibullverteilung) einer hochfesten Faser ohne Schwachstellen.

Abschließend ist in Abb.10-22 ein Beispiel einer Faser mit einer sehr guten Festigkeit zum Vergleich wiedergegeben, die keine Schwachstellen aufweist. Da aber bekannt ist, daß sehr gute Faserfestigkeiten nur bei vollständigem Arbeiten unter staubarmen Bedingungen zu erreichen sind, besteht noch ein großes Verbesserungspotential. Obwohl mit den aus den gesinterten Gläsern hergestellten Fasern noch keine Spitzenwerte erzielt werden konnten, reicht die Faserfestigkeit jedoch gut

aus, um die Faser überhaupt zu ziehen und anschließend zu vermessen. Sie würden sogar jetzt schon den Screen-Test in der Produktion bestehen, der mit einer Belastung von 5 N durchgeführt wird.

11 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es war das Ziel dieser Arbeit, einen neuen Weg zur Herstellung von hochreinen Kieselgläsern über eine pulvertechnologisch Route aufzuzeigen. Der neue Prozeß sollte einerseits wirtschaftlicher als die bekannten Gasphasenabscheidungsverfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern für Telekommunikation sein und auch den Sol-Gel Prozeß übertreffen, andererseits deutlich geringere Verunreinigungen als beim konventionellen Schmelzprozeß ermöglichen. Um die hohen Anforderungen der Reinheit im ppb-Bereich zu erreichen, war ein sehr effizienter Reinigungsprozeß erforderlich, der kurze Diffusionswege in den Glasteilchen des Grünkörpers erforderte. Daher waren nur Ausgangsmaterialien aus submikroskopischen Teilchen geeignet.

Ein derartiges Pulver stand in Form von pyrogenen Kieselsäuren zur Verfügung, die im großtechnischen Maßstab durch Verbrennen von SiCl_4 mit unterschiedlichen Teilchengrößen hergestellt werden. Das Aerosil OX 50 (BET-Oberfläche 45-50 m^2/g , mittlerer Teilchendurchmesser 80 nm) erwies sich als am besten geeignet, da im Vergleich zu den feinteiligeren Pulvern die höchste Gründichte ($\rho_r = 40-45\%$) erzielt werden konnte und somit die Schrumpfung beim Trocknen und Sintern die geringsten Probleme machte. Es zeigte sich, daß die Messung der Pulveroberfläche alleine zur Charakterisierung nicht ausreichte, sondern sich Unterschiede in der (ansonsten geringen) Agglomeratstruktur deutlich in den rheologischen Eigenschaften der Suspensionen bemerkbar machte. Diese Chargenschwankungen konnten aber bei den hier betrachteten Formgebungsprozessen ausgeglichen werden.

Bei den ausführlicher betrachteten Prozessen zur Formgebung wurde das Ausgangspulver in hochreinem Wasser mit geringen Zusätzen von Ammoniumverbindungen zur ionogenen Stabilisation dispergiert. Durch eine geringe Löslichkeit von SiO_2 in Wasser (≈ 100 ppm) konnte auf die Zugabe eines Binders ohne Konzessionen an die Grünkörperfestigkeit verzichtet werden, da spätestens beim Trocknen die gelöste Kieselsäure an den

Kontaktstellen zwischen den Glasteilchen ausfiel und so stabile Materialbrücken bildete. Ein Binder stellte als technisches Produkt stets eine potentielle Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen dar, wie sich im Vergleich zu binderhaltigen Extrusionsmassen zeigte. Dagegen konnten die verwendeten ionogenen Zusätze in höchstreiner Form bezogen werden. Außerdem sprach für Wasser als Dispergiermittel, daß wegen seines hohen Dipolmomentes hohe Füllgrade in der Suspension zu erreichen waren und die Verarbeitung (Umweltbelastung) unproblematisch war. Ferner war die Kolloidchemie leichter zu verstehen, die entscheidend für eine homogene Formkörperstruktur war. Dieser Vorteil bei der Verwendung von Suspensionen rechtfertigte im Vergleich zum Trockenpressen den zusätzlichen Aufwand, der beim Trocknen erforderlich war.

Verschiedene Formgebungsverfahren wurden untersucht: Kolloidale Filtration, Vernetzung und elektrophoretische Abscheidung. Daneben wurde noch kurz auf das Strangpressen und die Zentrifugation eingegangen, die parallel von anderen im gleichen Projekt bearbeitet wurde und nur im Vergleich von manchen Materialeigenschaften interessierte.

Es zeigte sich, daß mit der kolloidalen Filtration zwar ein rißfreies Rohr hergestellt werden konnte, aber dieses Verfahren wegen der zu geringen Abscheiderate für submikroskopische Teilchen wenig geeignet ist.

Bei dem neuartigen Vernetzungsverfahren wurde durch Zugabe von Fluoridionen (z.B. NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ und NH_4HF_2) eine extrem thixotrope Suspension erhalten, die im gescherten Zustand sehr dünnflüssig war und leicht in eine Form gegossen werden konnte. Nach einer Ruhezeit, die sich beim Erwärmen auf 60-80°C auf wenige Minuten verkürzen ließ, verfestigte sich die Suspension so zu einem Formkörper, daß eine formtreue Trocknung gut möglich war. Durch Eingießen der dünnflüssigen Suspension in einen Folienschlauch konnten auf einfache Weise Stäbe mit spiegelnden Oberflächen, durch ein Schleudergußverfahren Rohre sehr guter Geometrie erhalten werden. In beiden Fällen erwies es sich als vorteilhaft, den

Formkörper vor dem Trocknen zu entformen. Die Trockenschrumpfung war abhängig von dem Füllgrad der Suspension (typ. 6 bis 9%), wobei das Optimum zwischen der Dispergier- und Vernetzungszeit für Aerosil OX 50 bei etwa 50 Gew.% SiO₂ lag.

Bei der elektrophoretischen Abscheidung aus wässrigen Suspensionen mußte zunächst das Problem der Gasblasenentwicklung gelöst werden. Da an der Anode neben Sauerstoff auch die negativ geladenen SiO₂-Teilchen abgeschieden wurden, war der Formkörper von großen Hohlräumen durchsetzt, solange keine Unterdrückungsmaßnahmen ergriffen wurden. Von den untersuchten Möglichkeiten erwies sich die neuartige Filtermethode als am besten geeignet, bei der eine Membran vor der Anode die Teilchenabscheidung und die Gasblasenentwicklung räumlich trennte. Von den vielen, in Frage kommenden Elektrolyten wurden NH₄F und Tetramethylammoniumhydroxid eingehender untersucht (Suspension typ. 40 Gew.% SiO₂). Mittels elektrophoretischer Abscheidung konnten bis zu 0,5 g SiO₂/cm²·min abgeschieden werden. Da keine Abhängigkeit der Abscheiderate von der Teilchengröße (in Übereinstimmung mit der Theorie) beobachtet wurde, ist diese Methode bei ähnlichem Aufwand wie die kolloidale Filtration deutlich besser für die Formgebung von kolloidalen Teilchen geeignet.

Die Trocknung der abgeschiedenen Formkörper erfolgte auf konventionelle Weise analog zum Vernetzungsverfahren und bereitete ebenfalls keine Schwierigkeiten. Somit war eine Trocknung unter überkritischen Bedingungen, bei der es wegen des hydrothermalen Wachstums von SiO₂ in Gegenwart von Wasser sehr große Probleme gab, nicht notwendig. Verschiedene Messungen der Trockenschrumpfung in Abhängigkeit von dem Gewichtsverlust zeigten die bekannten zwei Trockenphasen, wobei der kritische Übergang zwischen diese Phasen wegen der Gefahr der Bildung von Rissen bei der Optimierung der Trockengeschwindigkeit berücksichtigt werden muß.

Bei der Trocknung, besonders von stranggepreßten Proben, konnten Strukturen beobachtet werden, die durch Schwankungen in der Porenstruktur hervorgerufen wurden und somit eine

Aussage über die Homogenität der Proben ermöglichen. Eine noch bessere, räumliche Aussage war möglich, wenn der Grünkörper nach der Trocknung mit einer flüchtigen Immersionsflüssigkeit getränkt und anschließend wiederum das Trockenbild beobachtet wurde. Der Vergleich mit der Quecksilberporosimetrie zeigte, daß dies eine sehr empfindliche Methode zur Feststellung von Porengradienten war.

Die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Grünkörper wurden eingehend mit einer Reihe von Methoden untersucht und charakterisiert (z.B. BET-Oberflächenmessungen, Quecksilberporosimetrie, Schlierenaufnahmen mit Immersionsflüssigkeit, Dichte- und Geometriemessungen). Es zeigte sich, daß die Formkörper (mit Ausnahme der stranggepreßten Proben) eine sehr schmale Porenverteilung, eine relative Gründichte zwischen 35 und 45% (monodisperse Teilchen $\varnothing=0,2 \mu\text{m}$ bis zu 60%) und Oberflächenrauigkeiten $\leq 0,3 \mu\text{m}$ aufwiesen. Die Grünkörperfestigkeit ließ sich gut mit der Abnahme der Probenoberfläche korrelieren.

Bei dem Reinigungsverfahren konnten durch neue Modifizierungen der bekannten Verfahren die analytischen Grenzen der sehr empfindlichen Neutronenaktivierungsanalyse (z.B. Nachweisgrenze für Fe, Cr, Ni $< 3 \text{ ppb}$) erreicht werden. Der Einsatz von hochreinem, im Labormaßstab unter Reinraumbedingungen hergestelltem Aerosil OX 50R ergab noch geringere Verunreinigungskonzentrationen, die nur noch faseroptisch nachgewiesen werden konnten. Daneben gelang durch spektroskopische Untersuchungen an gesinterten Proben der Nachweis, daß die OH-Konzentration auf weniger als 11 ppb gesenkt werden konnte.

Die Sinterung der Grünkörper zu transparentem Kieselglas erfolgte in einem Zonenofen, der deutliche Vorteile gegenüber dem isothermen Sintern aufwies. So konnten Stäbe und Rohre bis zu einer Länge von 0,5 m hergestellt werden. Der Einfluß verschiedener Parameter auf die Sinterung (Ofentemperatur, Geschwindigkeit, Querschnittsfläche der Probe, Gründichte, Teilchendurchmesser, Fluordotierung) auf die Schrumpfungs-

raten der Probe wurde gemessen. Die Porenradien verringerten sich bei allen Proben stetig bei fortschreitender Sinterung, so daß die Formkörper schon bei Temperaturen von 1500°C zu transparentem Kieselglas gesintert werden konnten.

Eine Abschätzung der Wärmeflüsse in der Probe sowie die Beobachtungen mit Immersionsflüssigkeiten an Längsschnitten von Sinterzwiebeln zeigten, daß die Sinterung des Grünkörpers in axialer Richtung von dem bereits gesinterten Glas fortschreitet.

Da der Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit den Berechnungen auf der Basis von bekannten Modellen wenig Übereinstimmungen und Interpretationsmöglichkeiten ergab, wurden eigene Modellrechnungen durchgeführt. Der Vergleich von berechneten und nach der BET-Methode gemessenen Oberflächen ergab bei Grünkörpern aus Aerosil OX 50 systematische Abweichungen (im Gegensatz zu monodispersen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,2 µm), die mit der Bildung von kleinen Agglomeratstrukturen der Glasteilchen erklärt wurden.

Obwohl die Sinterung im Rekristallisationsbereich des Kieselglases erfolgte, gab es keine ernsthaften Probleme mit der Rekristallisation. Dazu fehlten bei den hochreinen Gläsern die notwendigen Keime. Dagegen ist das vor allem bei stranggepreßten Proben beobachtete Problem der Blasenbildung (Reboilefekt) beim Erschmelzen der gesinterten Gläser noch nicht vollständig verstanden.

Zur Herstellung von Lichtleitfasern sind Brechungsindexunterschiede von Mantel- und Kernglas notwendig. Daher wurden die Dotierungsmöglichkeiten von Grünkörpern aus hochdispersen Ausgangsmaterialien untersucht und die Daten von allen in Frage kommenden Substanzen zusammengetragen. Besonders erfolgversprechend sollten Dotierungen über die Gasphase (z.B. Fluor) sowie über eine Lösung eingebrachte, hochbrechende Substanzen (z.B. NbCl₅, TaF₅ und LaCl₃) sein. Bei den Versuchen zeigte sich, daß mit den festen Dotierungssubstanzen zwar eine Brechungsindexerhöhung leicht möglich ist, aber die

Gefahr der Rekristallisation deutlich steigt und transparente Gläser teilweise erst nach einem Aufschmelzen des Sinterkörpers erhalten werden können. Dagegen erscheint die Dotierung mit Fluor sehr aussichtsreich und es wurde eine recht beachtliche Brechungsindexerniedrigung von $\Delta n = 0,78\%$ erreicht. Mit CF₄ als fluorhaltigem Dotiergas konnte der SiO₂-Materialverlust auf 1 % reduziert werden.

Abschließend wurde auf die im Glas nach der Sinterung verbleibenden Poren sowie erste optische und mechanische Messungen an Lichtleitfasern eingegangen. Neben der Innenbeschichtung von Sinterglasrohren mit einem konventionellen Gasphasenabscheidungsverfahren (Hybridtechnologie) können Vorformen für Lichtleitfasern auch nur aus Sinterglas gemacht werden, wodurch eine gute Materialcharakterisierung möglich ist. Da noch keine geeignet dotierten Mantelgläser aus der Sinterroute zur Verfügung standen, mußte zunächst mit einem Silikoncoating als Mantelmaterial gearbeitet werden, das durch Absorptionsbanden die Transmissionseigenschaften der Faser leider negativ beeinflusste. Dennoch konnte schon eine Dämpfung von 4 dB/km bei 980 nm erzielt werden.

Die weiteren Aktivitäten werden sich daher besonders an dieser Aufgabe orientieren, eine Lichtleitfaser vollständig aus Material herstellen, das über eine pulvertechnologische Route gesintert wurde, um so zumindest eine Aussage über die Grenzen des Reinigungsprozesses und der erreichbaren Faserdämpfungen dieses wirtschaftlichen Prozesses zu erhalten.

Die Vervollständigung des Sintermodells und die Einbeziehung der Sinterung von geschlossenen Poren, die bei der Berücksichtigung einer Agglomeratstruktur notwendig ist, würde die Beschreibung der Sinterkinetik abrunden. Die Überprüfung von experimentellen Ergebnissen mit den Modellrechnungen erfordert aber weitere Kenntnisse über die Lösungsgleichgewichte der Gase und die Ursachen der teilweise beobachteten Blasenbildung, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Außer der Herstellung von Lichtleitfasern (bzw. Teilkomponenten) gibt es noch weitere Anwendungsgebiete für hochreine Kieselgläser, deren Herstellung mittels konventionellen Techniken problematisch oder zu teuer ist. Als Beispiel möge hier die Herstellung von Kieselglasplatten als Maskenträger bei der Halbleiterherstellung dienen, bei denen eine hohe Transparenz bei einer Wellenlänge von 180 nm gefordert wird. Dies ist nur mit hochreinen Kieselgläsern zu erreichen.

Neben diesen mehr vom industriellen Interesse geprägten Zielen soll nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, daß für mehr wissenschaftliche orientierte Aufgaben mit den hier vorgestellten Methoden die Möglichkeit besteht, hochreine Kieselgläser mit relativ geringem Aufwand selber herzustellen. Dies macht den Experimentator von den zufällig käuflichen Kieselglasqualitäten unabhängig und erschließt eine Vielzahl von neuen Untersuchungen an Kieselgläsern unter besser definierten Bedingungen. So könnten definierte, eventuell sogar ortsaufgelöste Dotierungen erfolgen oder mikrokristalline Phasen in die Kieselglasmatrix eingebracht werden. Dadurch sind nichtlineare optische Effekte sowie neue technische Möglichkeiten in der integrierten Optik möglich.

In gleicher Weise können die bei der Formgebung von kolloidalen Kieselglasteilchen gewonnenen Erkenntnisse auf andere Materialien übertragen werden. So ist beispielsweise bei der Sinterung von Keramiken wegen der erreichbaren, niedrigeren Sintertemperaturen mit geringerem Kornwachstum zu rechnen, was besonders interessante Materialeigenschaften erwarten läßt.

LITERATURVERZEICHNIS ZU DEN KAPITELN 1 UND 2

- [001] R.Clasen, K.G.Knauff, H.Lydtin, B.Schmidl, H.Scholz
Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Komponenten für optische Nachrichtenübertragungsstrecken
BMFT-Abschlußbericht, 1986, Kennzeichen 412-7491-TK 0214 5
- [002] R.Kühne, D.Eisbrenner, A.Geyer, W.Klein, M.Kuisl, H.D.Leppert, H.Merk, E.Pfeiffer
Verfahren für die großtechnische Herstellung von Gradientenprofilfasern und Monomodefasern
BMFT-Abschlußbericht der AEG, 1986, TK 019 154
- [003] R.Dorn, A.Baumgärtner, A.Gutu-Nelle, W.Rehm, R.Schneider, H.Haupt
Glass fibres from mechanically shaped preforms (MSP)
11. ECOC, 1985, S.69-72
- [004] R.Dorn, A.Baumgärtner, A.Gutu-Nelle, W.Rehm, R.Schneider, H.Haupt
Glass fibres from mechanically shaped preforms
Glastechn.Berichte 60(1987)79-82
- [005] R.Brückner
Properties and structure of vitreous silica
J.Non-Cryst.Sol. 5(1971)123-216
- [006] N.Niizeki
Recent progress in glass fibers for optical communication
Jap.J.Appl.Phys.20(1981)1347-1360
- [007] A.Sarkar
Fabrication techniques for high-quality optical fibers
Fiber and Integr.Optics 5(1980)135-149
- [008] S.E.Miller, A.G.Chynoweth
Optical fiber telecommunications
Academic Press, New York 1979
- [009] R.D.Maurer
Glass research for optical waveguides
J.Non-Cryst.Sol. 42(1980)197-208
- [010] D.Gloge
Optical fiber technology
IEEE Press, 1976
- [011] J.Geisler, G.Beaven, J.B.Boutruche
Optical fibres
Pergamon Press, Oxford 1986

- [012] H.Osani, T.Shioda, T.Moriyama, S.Araki, M.Horigushi,
T.Izawa, H.Takata Effect of dopants on transmission loss
of low-OH-content optical fibres
Electr.Lett. 12(1976)549-550
- [013] P.C.Schultz Optical absorption of the transition
elements in vitreous silica
J.Am.Ceram.Soc. 57(1974)309-313
- [014] P.Geittner, D.Küppers, H.Lydtin
Low-loss optical fibers prepared by
plasma-activated chemical vapor de-
position (CVD)
Appl.Phys.Lett. 28(1976)645-646
- [015] D.Küppers, J.Koenigs, H.Wilson
Deposition of fluorine-doped silica
layers from a $\text{SiCl}_4/\text{SiF}_4/\text{Cl}_2$ gas
mixture by the plasma-CVD method
J.Electrochem.Soc. 125(1978)1298-
1302
- [016] H.Lydtin, F.Meyer Review of techniques applied in
optical fibre preparation
Acta Electronica 22(1979)225-235
- [017] D.Küppers, H.Lydtin Preparation of optical waveguides
with the aid of plasma-activated CVD
in: M.J.S.Dewar, K.Haffner: Topics
in current chemistry, Vol.89, S.108-
130
- [018] P.Bachmann, P.Geittner, H.Wilson
The deposition efficiency for the GeO_2
doped silica glass in optical fibre
preparation by means of low pressure
PCVD
8.ECOC, Cannes 1982, poster papers,
S.614-617
- [019] G.J.Koel Technical and economical aspects of the
different fibre fabrication pro-
cesses
8.ECOC, Cannes 1982, S.1-8
- [020] P.Bachmann, H.Hübner, M.Lennartz, E.Steinbeck,
J.Ungelenk Fluorine doped single mode and step
index fibres prepared by the low
pressure PCVD process
8.ECOC, Cannes 1982, S.66-69
- [021] P.Bachmann, P.Geittner, D.Leers, M.Lennartz, H.Wilson
Low OH excess loss PCVD fibres
prepared by fluorine doping
Electr.Lett. 20(1984)35-37

- [022] H.Rau, B.Traffort, H.Wehr
Incorporation of OH in PCVD optical
fibers and its reduction by fluorine
doping
Mat.Res.Bull. 19(1984)1621-1628
- [023] F.Weling A model for the plasma-activated
chemical vapor deposition process
J.Appl.Phys. 57(1985)4441-4446
- [024] H.Lydtin PCVD: A technique suitable for large-
scale fabrication of optical fibers
IEEE J.Lightwave Techn. LT-4(1986)1034-
1038
- [025] P.Bachmann Review of plasma deposition applica-
tions: preparation of optical waveguides
Pure & Appl. Chem. 57(1985)1299-1310
- [026] P.Geittner, H.J.Hagemann, J.Warnier, F.Weling, H.Wilson
Reduction of geometric taper losses in
the PCVD process
Electr.Lett. 21(1985)870-871
- [027] S.R.Nagel, J.B.MacChesney, K.L.Walker
An overview over the MCVD process and
performance
J.Quant.Electr. 18(1982)450-476
- [028] M.C.Weinberg Thermophoretic efficiency in modified
CVD process
J.Am.Ceram.Soc. 65(1982)737-738
- [029] K.L.Walker, G.M.Homsy, F.T.Geyling
Thermophoretic deposition of small
particles in laminar tube flow
J.Colloid Interf.Sci. 69(1979)138-147
- [030] B.J.Ainslie, K.J.Beales, D.M.Cooper, C.R.Day
Fabrication and evaluation of MCVD
single-mode fibres with and without
central index depression
Electr.Lett. 18(1982)809-811
- [031] D.L.Wood, J.S.Shirk Partition of hydrogen in modified
chemical vapor deposition
J.Am.Ceram.Soc. 64(1981)325-327
- [032] M.I.Cohen Progress in multimode and single-mode
lightguides prepared by the MCVD process
Conf.on Lasers and Electrooptics, IEEE/
OSA, Washington DC, 1981, S.12-14

- [033] B.J.Ainslie, K.J.Beales, D.M.Cooper, C.R.Day, J.D.Rush
Monomode fibre with ultra-low loss and
minimum dispersion at 1,55 μm
Electr.Lett. 19(1982)842-844
- [034] S.Hopland
Characteristics of the etching of
undoped silica in MCVD-fabricated
optical fibers with buffered
hydrofluoric acid
Mat.Res.Bull. 20(1985)1367-1372
- [035] K.L.Walker, J.W.Harvey, F.T.Geyling, S.R.Nagel
Consolidation of particulate layers in
the fabrication of optical fiber pre-
forms
J.Am.Ceram.Soc. 63(1980)96-102
- [036] J.Irven, A.Robinson
Optical fibres produced by plasma
augmented vapour deposition
Phys.Chem.Glasses21(1980)47-52
- [037] J.W.Fleming, V.R.Raju
Low-loss single mode fibers prepared by
plasma-enhanced MCVD
Electr.Lett. 17(1981)867-868
- [038] J.R.Simpson, J.B.MacChesney
Optical fibers with an Al_2O_3 -doped
silicate core composition
J.Electr.Lett.19(1983)261-262
- [039] S.M.Poole, D.N.Payne, M.E.Fermann
Fabrication of low loss optical fibres
containing rare-earth ions
Electr.Lett.21(1985)737-738
- [040] M.G.Blankenship, C.W.Deneka
The outside vapor deposition method of
fabrication optical waveguide fibers
IEEE J.Quant.Electr.QE-18(1982)81-87
- [041] D.B.Keck, P.C.Schultz
Method of producing optical waveguide
fibers
U.S.Patent No.3 711 262, Jan.16, 1973
- [042] F.P.Kapron, D.B.Keck, R.D.Maurer
Radiation loss in glass optical wave-
guides
Appl.Phys.Lett.17(1970)423-425
- [043] T.Izawa, S.Sudo
Optical fibers: Materials and fabrica-
tion.
KTK Scientific Publ., Tokyo 1987

- [044] S.Suzuki, T.Kuwahara, G.Tanaka, M.Yoshida, M.Kyoto,
T.Nakahara, H.Kumamaru, H.Takada, N.Inagaki, K.Kitayama
Characteristics of graded-index fiber by
VAD method
5.ECOC, Amsterdam 1979, S.12.6-1 bis -4
- [045] T.Edahiro, M.Kawachi, S.Sudo, S.Tomaru
Deposition properties of high-silica
particles in the flame hydrolysis re-
action for optical fiber fabrication
Jap.J.Appl.Phys. 19(1980)2047-2054
- [046] T.Izawa, S.Sudo, F.Hanawa
Continuous fabrication process for high-
silica fibers preforms
Trans.IECE Japan E62(1979)779-785
- [047] T.Izawa, N.Inagaki
Materials and processes for fiber pre-
form fabrication and VAD deposition
Proc.IEEE 68(1968)1184-1187
- [048] K.Okamoto, M.Nakahara
Transmission characteristics of VAD
multimode optical fibers
Appl.Optics 20(1981)2314-2318
- [049] M.Kyoto, M.Watanabe, M.Hoshikawa
Investigation on dehydration mechanism
in the VAD process
8.ECOC, Cannes 1982, S.629-632
- [050] H.Suda, S.Sudo, M.Nakahara
Deposition mechanism of fine glass
particles and high-rate production of
fibre preforms in the VAD process
Electr.Lett. 18(1982)779-780
- [051] K.Inada
Recent progress in fiber fabrication
techniques by vapor-phase axial de-
position
IEEE J.Quant.Electr.QE-18(1982)1424-1431
- [052] M.Kawachi, M.Yasu, S.Tomaru, T.Edahiro, S.Sakaguchi
Wholly synthesised VAD single-mode fibre
Electr.Lett. 18(1982)328-330
- [053] S.J.Wilson, R.Gibson, M.R.Wilson
Microstructure of particulate and
sintered VAD preforms
8.ECOC, Cannes 1982, S.70-74
- [054] K.Imoto, M.Sumii
Modified VAD method for optical-fibre
fabrication
Electr.Lett. 17(1981)525-526

- [055] T.Miya, F.Hanawa, K.Chida, Y.Ohmori
Dispersion-free VAD single-mode fibers
in the 1.5 μm wavelength region
Appl.Optics 22(1983)372-373
- [056] H.Suda, S.Sudo, K.Chida, M.Horigushi
Deposition mechanism of fine glass
particles in the VAD process
8.ECOC, Cannes 1982, S.46-50
- [057] H.Suda, S.Sudo, M.Nakahara,
Fine glass particles-glass deposition
mechanism in the VAD process
Fiber Integr.Optics 4(1983)427-437
- [058] H.Suda, S.Shibata, M.Nak
Double-flame VAD process for high-rate
optical preform fabrication
Electr.Lett. 21(1985)29-30
- [059] H.Suda, K.Chida, M.Nakahara
Transmission loss in low grade SiCl_4
VAD fibers
Electr.Lett.16(1980)802-803
- [060] S.Sudo, T.Hosaka, M.Horigushi
Dimension-control technique in the
VAD process and wholly synthesised
single-mode fibre preform
Electr.Lett. 22(1986)990-991
- [061] S.Tomaru, M.Yasu, M.Kawachi, T.Edahiro
VAD single mode fibre with 0.2 dB/km
loss
Electr.Lett. 17(1981)91-93
- [062] M.Miyamoto, M.Akiyama, T.Shiota, K.Sanada, O.Fukuda
Fabrication and transmission of VAD
doped single mode fibers
9.ECOC, 1983, S.9-12
- [063] H.Kanamori, N.Yoshioka, M.Kyoto, M.Watanabe, G.Tanaka
Fluorine doping in the VAD method
and its application to optical fiber
fabrication
9. ECOC, 1983, S.13-16
- [064] K.Sanada, T.Shoida, T.Moriyana, K.Inada, et.al.
PbO doped high silica fibers fabricated
by modified VAD
6.ECOC, York 1980, S.14-17
- [065] Y.Ohmori, M.Horigushi, M.Nakahara
Fabrication of alumina doped VAD fibres
8.ECOC, Cannes 1982, S.590-595

- [066] Y.Omori, F.Hanawa, M.Nakahara
Fabrication of low loss Al_2O_3 -doped
silica fibers
Electr.Lett.18(1982)761-763
- [067] M.Nakahara, Y.Ohmori, H.Itoh
Loss increase in deuterium-doped VAD
fibres with heat treatment
Electr.Lett. 20(1984)327-329
- [068] M.Shimizu, Y.Ohmori, M.Nakahara
Fabrication of antimony oxide-doped
silica fibers by the VAD process
Electr.Lett. 21(1985)872-873
- [069] S.Satoh, K.Ishida, T.Katzuyama, T.Suganuma
 SiO_2 - SnO_2 - P_2O_5 glass optical fibers
Electr.Lett.20(1984)1072-1073
- [070] H.Suda, K.Chida, M.Nakahara
Transmission loss in low grade SiCl_4
VAD fibres
Electr.Lett. 16(1980)802-803
- [071] H.Takahashi, I.Sugimoto, T.Sato
Germanium-oxide Glass optical fibre
prepared by VAD method
Electr.Lett. 18(1982)398-399
- [072] D.Boucher, B.Wurrier, P.Aldebert, V.Neumann, P.Ripoche
Axial lateral plasma deposition: A new
process for the production of high
quality optical fibers
Proc.Max Born Cenetary Conf. Edinburgh,
Sept.7-10, 1982, S.395-400
- [073] C.Simmons
Ion-exchange method for fabricating
high-silica glasses
J.Am.Ceram.Soc. 64(1981)200-205
- [074] K.J.Beales, C.R.Day, A.G.Dunn, P.L.Dunn, G.R.News,
S.Partington Low loss optical fibers
with numerical apertures in the range
0.3 - 0.6
Am.Ceram.Soc.Bull. 59(1980)1119-1121
- [075] K.J.Beales, C.R.Day, A.G.Dunn, P.L.Dunn, G.R.News,
S.Partington, W.J.Duncan
Optical fibers of low loss and high
numerical aperture
Phys.Chem.Glasses 21(1980)39-42
- [076] J.H.Simmons, R.K.Mohr, D.C.Tran, P.B.Macedo, T.A.Litovitz
Optical properties of waveguides made
by a porous glass process
Appl.Optics 18(1979)2732-2733

- [077] L.G.van Uitert, S.H.Wemble
ZnCl₂ glass: A potential ultralow-loss optical fiber material
Appl.Phys.Lett. 33(1978)57-59
- [078] S.Mitachi, Y.Oshishi, S.Takahashi
Fabrication of low OH and low loss fluoride optical fiber
Jap.J.Appl.Phys.23(1984)L726-727
- [079] I.Nakai, Y.Mimura, H.Tokiwa, O.Shinbori
Reduction of absorption loss due to iron ions in fluoride glasses
Electr. Lett. 21(1985)625-626
- [080] T.Nakai, Y.Mimura, O.Shinbori, H.Tokiwa
Elimination of complex ions in fluoride glasses by NF₃ processing
Jap.J.Appl.Phys. 24(1985)1658-1660
- [081] D.C.Tran, C.F.Fischer, G.H.Sigel
Fluoride glass preforms prepared by a centrifugal casting process
Electr.Lett. 18(1982)657-658
- [082] H.Poignant, C.Falco, J.le Melot
The preparation of fluoride glass single mode fibres
Glass Technology 28(1987)38-42
- [083] R.K.Iler
Chemistry of silica
J.Wiley & Sons, New York 1979
- [084] M.Yamane, S.Aso, S.Okano, T.Sakaino
Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel
J.Mat.Sci. 14(1979)607-611
- [085] S.Sakka, K.Kamiya
Glasses from metal alkoxolates
J.Non-Cryst.Sol. 42(1980)403-422
- [086] S.P.Mukherjee
Sol-gel process in glass science and technology
J.Non-Cryst.Sol. 42(1980)477-488
- [087] M.Tomozawa, R.H.Doremus
Glass III, Treatise on Mat. Sci. and Technology, Vol.22
Academic Press, 1982
- [088] S.Sakka
Gel methods for making glass
in: [87], S.129-167
- [089] T.Kawagushi, H.Hishikura, J.Iura, Y.Kokubu
Monolithic dried gels and silica glass prepared by the sol-gel process
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)61-69

- [090] S.Sakka
Sol-gel synthesis of glasses: Present and future
Am.Ceram.Soc.Bull. 64(1985)1463-1466
- [091] D.R.Ulrich
Chemical science's impact on the future glass research
Am.Ceram.Soc.Bull. 64(1985)1444-1448
- [092] D.W.Johnson
Sol-gel processing of ceramics and glass
Am.Ceram.Soc.Bull. 64(1985)1597-1602
- [093] J.D.Mackenzie
Unusual non-crystalline solids from gels in 2004
J.Non-Cryst.Sol. 73(1985)631-637
- [094] H.Dislich
Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application
J.Non-Cryst.Sol. 57(1983)371-388
- [095] B.J.J.Zelinski, D.R.Uhlmann
Gel technology in ceramics
J.Phys.Chem.Sol. 45(1985)1069-1090
- [096] E.G.Rochow
Silicon, S.1424-1431
in: J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson
Comprehensive inorg.Chemistry, Vol.1, Pergamon Press 1973
- [097] I.Matsuyama, K.Susa, S.Sato, T.Suganuma
Synthesis of high-purity silica glasses by the sol-gel method
Am.Ceram.Soc.Bul. 63(1984)1408-1411
- [098] S.P.Murherjee
Homogeneity of gels and gel-derived glasses
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)35-43
- [099] H.Dislich
Darstellung von Mehrkomponentengläsern ohne Durchlaufen der Schmelzphase
Glastechn.Ber. 44(1971)1-8
- [100] H.Dislich
New routes to multicomponent oxide glasses
Angew. Chemie 10(1971)363-370
- [101] R.Puyane, P.F.James, H.Rawson
Preparation of silica and soda-silica glasses by the sol-gel process
J.Non-Cryst.Sol. 41(1980)105-115
- [102] C.J.Brinker, S.P.Murkherjee
Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system
J.Mat.Sci. 16(1981)1980-1988

- [103] H.Schmitt, W.Hopp, P.Strehlow
Farbbeschichtungen von Glasoberflächen
nach dem Sol-Gel Verfahren
Glastechn.Ber. 59(1986)N28
- [104] H.Schmidt, H.Scholze, A.Kaizer
Principles of hydrolysis and condensation
reaction of alkoxysilanes
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)1-11
- [105] H.Scholze
New possibilities for variation of
glass structure
J.Non-Cryst.Sol. 73(1985)669-680
- [106] C.J.Brinker, G.W.Scherer
Sol --> gel --> glass:
I. Gelation and glass structure
J.Non-Cryst.Sol. 70(1985)301-322
- [107] E.J.A.Pope, J.D.Mackenzie
Sol-gel processing of silica
II. The role of the catalyst
J.Non-Cryst.Sol. 87(1986)185-198
- [108] M.Nogami, Y.Moriya
Glass formation through hydrolysis of
Si(OC₂H₅)₄ with NH₄OH and HCl solution
J.Non-Cryst.Sol. 37(1980)191-201
- [109] G.Kordas
Paramagnetic defect centers of SiO₂-
GeO₂ gels and gel glasses
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)160-164
- [110] G.Orcel, L.Hench
Effect of formamide additive on the
chemistry of silica sol-gels
J.Non-Cryst.Sol. 79(1986)177-194
- [111] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, C.S.Ashley
Sol-gel transition in simple silicates
J.Non-Cryst.Sol. 48(1982)47-64
- [112] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, R.A.Assink
Sol-gel transition in simple
silicates II
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)45-59
- [113] C.B.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich
Better ceramics through chemistry
Mat.Res.Soc.Sym.Proc., Vol.32,
North-Holland, 1984
- [114] J.Zarzycki, M.Prassa, J.Phalippou
Synthesis of glasses from gels: The
problem of monolithic gels
J.Mat.Sci. 17(1982)3371-3379
- [115] L.C.Klein, G.J.Garvey
Monolithic dried gels
J.Non-Cryst.Sol. 48(1982)97-104

- [116] M.Prassas, J.Phalippou, J.Zarzycki
Synthesis of monolithic silica gels by
hypercritical solvent evacuation
J.Mat.Sci. 19(1984)1656-1665
- [117] J.G.van Lierop, A.Huizing, W.C.P.M.Meerman, C.A.M.Mulder
Preparation of dried monolithic SiO₂
gel bodies by an autoclave process
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)265-270
- [118] K.Susa, I.Matsuyama, S.Satoh, T.Suganuma
Reduction of chlorine content in
sol-gel derived silica glass
J.Non-Cryst.Sol. 79(1986)165-176
- [119] E.M.Rabinovich, D.L.Wood, D.W.Johnson, D.A. Fleming,
S.M.Vincent, J.B.MacChesney
Elimination of Cl₂ and H₂O in gel glass
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)42-49
- [120] C.A.M.Mulder, J.G.van Lierop, G.Frens
Densification of SiO₂-xerogels to glass
by Ostwald ripening
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)92-96
- [121] C.A.M.Mulder, G.Van Leeuwen-Stienstra, J.G.van Lierop,
J.P.Woerdman
Chain-like structure of ultra-low
density SiO₂ sol-gel glass observed
by TEM
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)148-153
- [122] D.M.Krol, J.G.van Lierop
The densification of monolithic gels
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)131-144
- [123] C.J.Brinker, G.W.Scherer, E.P.Roth
Sol-->gel-->glass: II. Physical and
structural evolution during constant
heating rate experiments
J.Non-Cryst.Sol. 72(1985)345-368
- [124] G.W.Scherer
Sol-->gel-->glass: III. Viscous
sintering
J.Non-Cryst.Sol. 72(1985)369-389
- [125] F.Orgaz
Characterisation of various stages
of the sol-gel process
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)57-68
- [126] T.Kawaguchi, J.Iura, N.Taneda, H.Hishikura, Y.Kokubu
Structural changes of monolithic
silica gel during the gel-to-glass
transition
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)50-56

- [127] K.Nassau, E.M.Rabinovich, A.E.Miller, P.K.Gallagher
Shrinkage and swelling of alkoxide
silica glass on heating
J.Non-Cryst.Sol. 82(1982)78-85
- [128] G.W.Scherer
Structural relaxation in gel-derived
glasses
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)191-197
- [129] G.Orcel, J.Phalippou, L.L.Hench
Structural changes of silica xerogels
during low temperature dehydration
J.Non-Cryst.Sol. 88(1986)114-130
- [130] J.Zarzycki
Crystallisation of gel-produced glasses
in: J.H.Simmons, D.R.Uhlmann (Hrsg.),
Nucleation and Crystallisation in
glasses, S.204-217
- [131] B.J.J.Zelinski, B.D.Fabes, D.R.Uhlmann
Crystallisation behaviour of sol-gel
derived glasses
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)307-313
- [132] ZHU Congshan, J.Phalippou, J.Zarzycki
Influence of trace alkali ions on the
crystallisation behaviour of silica gels
J.Non-cryst.Sol. 82(1986)321-328
- [133] M.Decottignies, J.Phalippou, J.Zarzycki
Synthesis of glasses by hot-pressing of
gels
J.Mat.Sci. 13(1978)2605-2618
- [134] K.Susa, I.Matsuyama, S.Satoh, T.Suganuma
New optical fiber fabrication method
Electr.Lett. 18(1982)499-500
- [135] R.Puyane, A.L.Harmer, C.J.R.Gonzales-Oliver
Optical fiber fabrication by the sol-gel
method
8.ECOC, Cannes 1982, C-24, S.623-628
- [136] E.M.Rabinovich, J.B.MacChesney, D.W.Johnson, J.R.Simpson
Sol-gel preparation of transparent
silica glass
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)155-161
- [137] S.Shibata, F.Hanawa, M.Nakahara
Low-OH-content fibre fabrication using
particle-size control sol-gel method
Electr.Lett. 21(1985)1145-1146
- [138] E.M.Rabinovich, J.B.MacChesney, D.W.Johnson
Gel-derived glasses for optical fibers
prepared from alkoxides and fumed silica
in: [149], S.208-216

- [139] E.Fitzer, S.Neumann, J.Schlichting
Thermisches Ausdehnungsverhalten von
GeO₂/SiO₂ Gläsern, hergestellt aus Gelen
Glastechn.Berichte 55(1982)198-199
- [140] M.Nogami, Y.Moriya
Glass formation of the SiO₂-B₂O₃ system
by the gel process from metal alkoxides
J.Non-Cryst.Sol. 48(1982)359-366
- [141] S.Shibata, T.Kitagawa
Fabrication of SiO₂-GeO₂ glass by the
sol-gel method
Jap.J.Appl.Phys. 25(1986)L323-L324
- [142] K.Kamiya, M.Ohya, T.Yoko
Nitrogen-containing SiO₂ glass fibers
prepared by ammonolysis of gels made
from silicon alkoxides
J.Non-Cryst.Sol. 83(1986)208-222
- [143] P.Hinz, H.Dislich
Anti-reflecting light-scattering
coatings via the sol-gel-procedure
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)411-416
- [144] H.Schröder
Properties and applications of oxide
layers deposited on glass from organic
solutions
Optica Acta 9(1962)249-254
- [145] L.L.Hench, D.R.Ulrich
Ultrastructure processing of ceramics,
glasses, and composites
J.Wiley & Sons, 1984
- [146] R.Davies, H.Palmour III, R.L.Porter
Emergent process methods for high techn.
ceramics
Mat.Sci.Res., Vol 17, Plenum Press 1984
- [147] J.A.Mangels, G.L.Messing
Forming of ceramics
Advances in Ceramics, Vol.9,
Am.Ceram.Soc. 1984
- [148] R.L.Pober, E.A.Barringer, M.V.Parish, N.Levoy, H.K.Bowen
Dispersion and packing of narrow size
distribution ceramic powders
in [146], S.193-206
- [149] L.L.Hench, D.R.Ulrich
Science of ceramic chemical processing
J.Wiley & Sons, 1986
- [150] R.H.Heistand II, Y.Oguri, H.Okamura, W.C.Moffatt, B.Novich,
E.A.Barringer, H.K.Bowen
Synthesis and processing of submicron
ceramic powders
in: [149], S.482-496

- [151] R.K.Iler Inorganic colloids for forming ultra-structures
in: [149], S.3-20
- [152] E.M.Rabinovich, D.W.Johnson, J.B.MacChesney, E.M.Vogel
Preparation of high-silica glasses from colloidal gels:I,Preparation for sintering and properties of sintered glass
II,Sintering
J.Am.Ceram.Soc. 66(1983)683-693
- [153] E.M.Rabinovich, D.W.Johnson, J.B.MacChesney, E.M.Vogel
Preparation of transparent high-silica glass articles from colloidal gels
J.Non-Cryst.Sol. 47(1982)435-439
- [154] D.L.Wood, E.M.Rabinovich, D.W.Johnson, J.B.MacChesney
E.M.Vogel
Preparation of high-silica glasses from colloidal gels
III,Infrared spectrometric studies
J.Am.Ceram.Soc. 66(1983)693-699
- [155] E.M.Rabinovich Review: Preparation of glass by sintering
J.Mat.Sci. 20(1985)4259-4297
- [156] G.W.Scherer Glass from colloids, XIII. Int. Congress on glass, Hamburg 1983,
Glastechn.Berichte LVI K, S.834-838
- [157] G.W.Scherer Glasses from colloids
J.Non-Cryst.Sol. 63(1984)163-172
- [158] G.W.Scherer Glasses and ceramics of colloids
in: [113], S.205-211
- [159] G.W.Scherer Glasses and ceramics from colloids
J.Non-Cryst.Sol. 73(1985)661-667
- [160] D.P.Partlow, B.E.Yoldas
Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems
J.Non-Cryst.Sol. 46(1981)153-161
- [161] E.M.Rabinovich Alkoxide and colloidal silica gels and glasses, a comparison
J.Non-Cryst.Sol. 71(1985)187-193
- [162] L.A.Ketron Fiber optics: The ultimate communications media
J.Am.CermSoc.Bull. 66(1987)1571-1578

- [163] Th.Hünlich, H.Bauch, R.Th.Kersten, V.Paquet, G.F.Weidmann
Fiber-preform fabrication using plasma technology: A review
J.Opt.Comm. 8(1987)122-129
- [164] T.Kitagawa, S.Shibata, M.Horiguchi
Wholly synthesised fluorine-doped silica optical fibres by sol-gel method
Electr.Lett. 23(1987)1295-1296
- [165] P.L.Bocko Magnesium-doped optical fibers by the outside deposition process
OFC'88, New Orleans (USA), TUB5
- [166] P.K.Bachmann, D.Leers, H.Wehr, D.U.Wiechert, J.A.van Steenwijk, D.L.A.Tjaden, E.R.Wehrhahn
Dispersion-flattened single-mode fibers prepared with PCVD: Performance, limitations, design optimization
J.Lightwave Techn. LT-4 (1986)858-863
- [167] P.Geittner, H.J.Hagemann, J.Warnier, H.Wilson
PCVD at high deposition rates
J. Lightwave Techn. LT-4 (1986)818-822
- [168] M.Toki, S.Miyashita, T.Takeuchi, S.Kanbe, A.Koch
A large-size silica glass production by a new sol-gel process
J.Non-Cryst.sol. 100(1988)479-482
- [169] T.Mori, M.Toki, M.Ikejiri, M.Takei, M.Aoki, S.Uchiyama, S.Kanbe
Silica glass tubes by a new sol-gel method
J Non-Cryst.Sol. 100(1988)523-525

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 3

- [170] R.Weiss Entwicklungstendenzen der Produkteigenschaften von SiO₂-Rohstoffen
Ber.DKG. 60(1983)123-129
- [171] Uhlmann Siliziumdioxid, Encyclopädie der techn. Chemie, Bd.21, 4.Aufl., S.439-485
Verlag Chemie, 1982
- [172] Degussa Über biologische Wirkungen von SiO₂, Al₂O₃ und TiO₂
Schriftenreihe Pigmente, Nr.64
- [173] Degussa Firmenschrift Aerosil: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen
- [174] K.B.Krauskopf Dissolution and precipitation of silica at low temperatures
Geochim.Cosmochim.Acta 10(1956)1-26
- [175] Degussa Untersuchungsmethoden für synthetische Kieselsäuren und Silikate
Schriftreihe Pigmente, Nr.16
- [176] Degussa Fällungskieselsäuren und Silikate
Firmenschrift
- [177] G.L.Flemmert Hydrogen fluoride and pyrogenic silica from fluosilic acid
The Fertilizer Soc., Proc. No. 163(1977) 4-23
- [178] Z.G.Smirnova, N.Z.Nikitina, V.V.Illarionov, A.A.Mazlovskii, J.Laukevics
Preparation of finely dispersed silica by the pyrohydrolytic conversion of SiF₄ in the gas phase
Zh.Prikl.Khim. 40(1967)1667-75
- [179] J.Tagaki, M.Suwa Preparation of fine silica and hydrogen fluoride by vapor-phase hydrolysis of silicon tetrafluoride at elevated temperatures
Asahi Garasu Kenkyu Hokoku 17(1967)99-108
- [180] Y.Zhao, G.Pan Manufacture of high purity low hydroxyl synthetic vitreous silica from industrial by product silicon tetra chloride
J.Non-Cryst.Sol. 52(1982)521-529
- [181] H.A.Aulich, K.H.Eisenrath, H.P.Urbach
New methods to prepare high-purity silica
J.Mat.Sci. 19(1984)1710-1717
- [182] H.A.Aulich, K.H.Eisenrath
Preparation of high-purity silica by a fiber leaching process
XIII. Int.Congress on Glass, Hamburg 1983, Glastechn.Ber.LVI K, S.742-746
- [183] W.Stöber, A.Fink Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range
J.Colloid Interf.Sci. 26(1968)62-69
- [184] J.Opitz Monosized powders for the preparation of high-purity silica glass
Glastechn.Berichte 60(1987)133-139
- [185] M.D.Sacks, T.-Y.Tseng
Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts
I, Formation and characterisation of powders, suspensions, and green compacts
J.Am.Ceram.Soc. 67(1984)526-537
- [186] M.D.Sacks, T.Y.Tseng
Preparation of SiO₂ glass from model powder compacts: II, sintering
J.Am.Ceram.Soc. 67(1984)532-537
- [187] E.Barringer, N.Jubb, B.Fegley, R.L.Pober, H.K.Bowen
Processing monosized powders in [145], S.315-333
- [188] B.Fegly, E.A.Barringer
Synthesis, characterisation, and processing of monosized ceramic powders in [145], S. 187-197
- [189] S.Hachisu, A.Kose, Y.Kobayashi, K.Takano
Segregation phenomena in monodisperse colloids
J.Colloid Interf.Sci. 55(1976)499-509
- [190] I.A.Aksay Microstructural control through colloidal consolidation
in [147], S.94-104
- [191] M.Velazquez, S.C.Danforth
Casting of monodisperse colloidal silica in: [147], S.105-114
- [192] Y.Suyama, R.M.Marra, J.S.Haggerty, H.K.Bowen
Synthesis of ultrafine SiC powders by laser-driven gas phase reactions
Am.Ceram.Soc.Bull. 64(1985)1356-1359
- [193] J.S.Haggerty Growth of precisely controlled powders from laser heated glasses
in [145], S.353-366

- [194] J.S.Haggerty Synthesis of powders and thin films by laser induced gas phase reactions in [146], S.137-154
- [195] G.Boden Untersuchungen zur Homogenität von Kieselgläsern und zur Ordnung von röntgenamorphen SiO₂ mit Hilfe von Lumineszenzmessungen
Sprechsaal 116(1983)430-435
- [196] G.Boden Untersuchungen zur Homogenität von Kieselgläsern und zur Ordnung von röntgenamorphen SiO₂ mit Hilfe von Lumineszenzmessungen, Teil II
Sprechsaal 117(1984)467-473
- [197] S.T.Tso, J.A.Pask Reaction of fused silica with hydrogen gas
J.Am.Ceram.Soc. 65(1982)457-460
- [198] H.Bradaczek, K.Plith, K.Schüller
Kleinwinkelstreuung an hochdispersen amorphen Kieselsäuren
Glastechn.Ber. 42(1969)96-98
- [199] H.Bradaczek, K.Plith, K.Schüller
Einfluß der Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung von Aerosil
Glastechn.Ber. 42(1969)324-325
- [200] J.D.Nickerson, G.M.Burkert
Silica pigments from fluosilicic acid
U.S.Patent 3 271 107 (1963)
- [201] J.J.Scholten, A.van Montfoort
Process for preparing pure silicon dioxide having high mechanical strength, as well as silicon dioxide obtained by applying this process
Europ.Pat.Spec. 0 094 138 (1983)
- [202] A.van Montfoort, C.A.M.Weterings
Process for the preparation of pure silica
Europ.Pat.Appl. 0 113 137 (1983)

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 4

- [210] G.W.Scherer Method for forming glass or ceramic article
Europ.Pat.Spez. 0 129 625 (1988)
- [211] O.J.Whittemore Particle compaction
in: [294], S.343-355
- [212] R.Dorn, A.Baumgärtner, A.Gutu-Nelle, J.Koppenborg, W.Rehm, R.Schneider, S.Schneider
Mechanically shaped preforms: Recent results
ECOC 1987, Helsinki, S.151-154
- [213] R.Dorn, A.Baumgärtner, A.Gutu-Nelle, J.Koppenborg, W.Rehm, R.Schneider, S.Schneider
Low cost process for low loss single mode fibres
OFC'88, New Orleans, USA, PD6-1...4
- [214] G.J.Onoda The rheology of binder solutions
in: [294], S.711-735
- [215] F.Moore Rheologie in der Keramik
Schriftenreihe Steine und Erden, Bd.5
H.Hübner Verlag, Goslar 1967
- [216] H.W.Hennicke Überlegungen zur modellmäßigen Darstellung der Bildsamkeit keramischer Rohmassen
cfi/Ber.DKG 63(1986)348-351
- [217] R.Brückner Der Einfluß mechanischer Schwingungen auf das Fließverhalten von Koalin-Wasser-Mischungen
Ber.DKG 43(1962)709-717
- [218] K.R.Herrmann Studie zur Messung der Thixotropie von keramisch-plastischen Massen
Sprechsaal 97(1964)332-336
- [219] R.Brückner, G.Demharter
Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Penetrationsviskosimetern
Glastechn.Ber. 48(1975)12-18
- [220] J.F.White, A.L.Clavel
Extrusion properties of non-clay oxides
Ceram.Bull. 42(1963)698-702
- [221] F.H.Norton Forming plastic masses
in: [293], S.130-156

- [222] R.Clasen, K.G.Knauff, B.Schmidl, H.Scholz
Herstellung von hochreinen Quarzglas-Substratrohren für Lichtwellenleiter
Philips: Unsere Forschung in Deutschland, Bd.4, 1988, S. 152-158
- [223] C.A.Bruch
Extruding fine alumina
Ceramic Age (1972)18-25
- [224] M.D.Sacks
Rheological science in ceramic processing
in: [149], S.522-538
- [225] A.G.Pincus, L.E.Shipley
The role of organic binders in ceramic processing
Ceram.Ind.Magazine 1969,106-109,146
- [226] J.E.Schultz
Methylcellulose polymers as binders for extrusion of ceramics
Ceram.Bull. 65(1986)1556-1559
- [227] K.Kobayashi, M.Furata, Y.Maeno
A method for producing a thin-walled ceramic tube
Europ.Pat.Spez. 0 098 119 (1983)
- [228] R.A.DiMilia, J.S.Reed
Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase
Ceram.Bull. 62(1983)484-488
- [229] C.W.Nies, G.L.Messing
Binder hardness and plasticity in granule compaction
in: [292], S.58-66
- [230] S.Levine
Temporary organic binders for ceramic systems
Ceramic Age 1960,24-28, 32-38
- [231] A.R.Teter
Binders for machinable ceramics
Ceramic Age 1966,30-33
- [232] Y.Otsubo
Effect of polymer adsorption on the rheological behavior of silica suspensions
J.Colloid Interface Sci. 112(1986)380-386
- [233] H.Sonntag, B.Ehmke, R.Miller, L.Knapschinsky
The properties of polyvinyl alcohol at the silica water interface
in: Th.F.Tadros (Hrsg.), The effect of polymers on dispersion properties
Academic Press, London 1982

- [234] C.A.Finch
Polyvinyl alkohol, properties and applications
J.Wiley & Sons, New York 1973
- [235] C.A.Finch
Properties and applications of polyvinylalcohol
S.C.I. Monographs No.30, Soc.Chem.Ind. London, 1968
- [236] R.K.Iler
Coacervates of polyvinyl alcohol and colloidal silica
J.Colloid Interf.Sci. 51(1975)388-393
- [237] R.R.Landham, P.Nahass, D.K.Leung, M.Ungureit, W.E.Rhine, H.K.Bowen, P.D.Calvert
Potential use of polymerizable solvent and dispersant for tape casting of ceramics
Am.Ceram.Soc.Bull. 66(1987)1513-1516
- [238] D.J.Shaw
Introduction to colloid chemistry
Butterworth & Co., London 1980
- [239] H.Lydtin, R.Clasen
Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens
DT-OS 34 06 148
- [240] G.Romanowski, M.Thelen
Zentrifugation als neues Formgebungsverfahren zur Herstellung von Quarzglasrohren für Lichtleitfasertechnik
PFA Laborbericht Nr.739(1988)
- [241] F.Norton
Ceramic Forming with casting slips
in: [293], S.101-129
- [242] I.A.Aksay, C.Schilling
Colloidal filtration route to uniform microstructures
in: [145], S.439-447
- [243] I.A.Aksay, F.F.Lange, B.I.Davies
Uniformity of Al₂O₃-ZrO₂ composites by colloidal filtration
Comm.Am.Ceram.Soc. 66(1983)C190-192
- [244] D.S.Adcock, I.C.McDowall
The mechanism of filter pressing and slip casting
J.Am.Ceram.Soc. 40(1957)355-362
- [245] J.E.Funk
Slip casting and casters
in: [292], S.76-84

- [246] B.Jung Verfahren zum Herstellen von Formen mit einer Vielzahl feiner offener Poren, insbesondere zur Erzeugung keramischer Gegenstände
DBP 21 63 669 (21.12.71)
- [247] I.A.Aksay, C.H.Schilling
Mechanics of colloidal filtration
in: [292], S.85-93
- [248] D.H.Napper Colloid stability
Ind.Eng.Chem:Prod.Res.Develop. 9(1970)467-477
- [249] R.H.Ottewill Stability and instability of disperse systems
J.Colloid Interf.Sci. 58(1977)357-373
- [250] J.Hennicke, D.W.Hennicke, in: Schmid, Handbuch der Keramik,
Gruppe ID I, S.13-23
Formgebung durch Abscheidung aus Schlickern im elektrischen Feld (Elektrophorese)
- [251] R.K.Iler Colloidal silica
in E.Matijevic (Hrsg.), surface and colloid science, Vol.6, J.Wiley & Sons, New York 1973, S. 3-90
- [252] W.Stumm, J.J.Morgan Aquatic chemistry
J.Wiley, New York 1980, S.647-668
- [253] A.Bleier Stability of ceramic suspensions
in: [145], S.391-403
- [254] J.Gregory Flocculation and filtration of colloidal particles
in: [295], S.59-70
- [255] A.Bleier The science of the interactions of colloidal particles and ceramic processing
in: [295], S.71-81
- [256] D.W.Cooper Coagulation of polydisperse colloidal systems
Kolloid-Z. u. Z.Polymere 250(1972)38-45
- [257] J.W.Halloran Agglomerates and agglomeration in ceramic processing
in: [145], S.404-417
- [258] J.W.Halloran Role of powder agglomerates in ceramic processing
in: [147], S.67-75

- [259] L.Pauling Die Natur der chemischen Bindung
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962
- [260] Salmang, H.Scholze Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, S. 235
Springer Verlag, Berlin 1968
- [261] W.Mayr, J.Optiz Messungen der Fluoridkonzentration an SiO₂ Suspensionen Nach der Ca-Titrationmethode
Interne Mitteilung
- [262] O.A.Neumüller Römpps Chemie-Lexikon, Bd.2, S.1107-109
8.Auflage
Frankh'sche Verlagshlg., Stuttgart 1981
- [263] J.M.Andrews, A.H.Collins, D.C.Cormish, J.Dracass The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition
Proc.Brit.Ceram.Soc. 12(1969)211-229
- [264] W.Ryan, E.Massoud Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting
Interceram 28(1979)117-119
- [265] H.H.Walter, H.Hoffmann Über die Trennung von Lagerstättentonen durch Elektrophorese
Silikat. Techn. 30(1979)67-70
- [266] S.P.Moulik, F.C.Cooper, M.Bier Forced-flow electrophoretic filtration of clay suspensions
J.Colloid Interf.Sci. 24(1967)427-432
- [267] F.S.Knoll, J.B.Taylor Advances in electrostatic separation
Minerals and Met. Proc. 2(1985)106-114
- [268] F.Händle Elektrophoretische Verformung von keramischen Materialien
Keram. Zeitschrift 32(1980)185-205
- [269] M.S.Chronberg, F.Händle Process ans equipment for the production of materials by electrophoresis ELEPHANT
Interceram 27(1978)33-34
- [270] E.W.Schmid Elephant - Experiment oder Zukunft
Ziegelindustrie Int. 1978, S.217-220
- [271] A.J.Wadham, R.G.Walker, D.White Electrophoretically deposited clay coatings
Sci.Ceram. 8(1976)363-379

- [272] A.Henker, D.Jahn, G.Pursche
Zu Problemen des elektrophoretischen Abscheidens von WC-Co Teilchen zum Zwecke der Herstellung verschleißmindernder Schichten
Wiss.Z.d.Techn.Hochsch.Karl-Marx-Stadt 21(1979)21-32
- [273] G.E.Brewer
Electrodeposition of ceramic coatings
Ceram.Bull. 51(1972)216-217
- [274] N.Furuno, H.Kawai, Y.Oyabu
Mechanism of film formation by the electrodeposition coating
J.Colloid Interf.Sci. 55(1976)297-304
- [275] H.Hoffmann
Der elektrophoretische Emailauftrag
Sprechsaal 6(1969)221-224
- [276] R.Kranich
Elektrophoretisches Emailauftragen
Silikattechnik 18(1967)229,290-296,
354-357
- [277] W.E.v.d.Viet
Verhalten farbiger Emails bei elektrophoretischer Abscheidung
Mitteilungen VDEfa 25(1977)49-52
- [278] H.Salge
Emailauftrag im elektrischen Feld
Mitteilungen VDEfa 25(1977)29-40
- [279] R.J.Hunter
Electrochemical aspects of colloid chemistry
in: B.E.Conway, J.O.M.Bockris, Modern aspects of electrochemistry, Vol.11
Plenum Press, 1975
- [280] F.A.Morrison
Electrophoresis of a particle of arbitrary shape
J.Colloid Interface Sci. 34(1970)210-214
- [281] H.Ohshima, T.H.Healy, L.R.White
Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions
J.Chem.Faraday Trans. 79(1983)1613-1628
- [282] D.R.Brown, F.W.Salt
The mechanism of electrophoretic deposition
J.Appl.Chem. 15(1965)40-48
- [283] H.Bergseth
Vergleich der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit für Teilchen eines quellfähigen und eines nicht quellfähigen Schichtsilikates
Kolloid Zeitschr. 179(1961)67-69

- [284] R.A.Deju, R.B.Bhappu
A modified electrophoresis apparatus
Trans.Soc.Min.Eng. 284(1966)88-90
- [285] H.P.Seng
Meßmethode zur Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeiten und der Untersuchung des Zetapotentials von unbehandelten und oberflächenmodifizierten SiO₂-Teilchen in wäßrigen Dispersionen
Text.Prax.Int. 39(1984)795-788
- [286] R.Hartung
Einsatz einer Mikroelektrophoreseapparatur und die Messung von Beweglichkeiten an SiO₂ Suspensionen
Studienarbeit, Inst.f.Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen, 1986
- [287] B.El-Jazairi, D.White, J.P.Roberts
On electrophoretic deposition of alumina from non-aqueous suspensions
Sci.Ceram. 9(1977)46-53
- [288] R.W.Powers
The electrophoretic forming of beta alumina ceramic
J.Electrochem.Soc. 122(1975)490-500
- [289] M.L.Hair, D.Landheer
Particle charge in nonaqueous dispersions
ACS Symp.Ser. 199(1982)313-325
- [290] J.Mizugushi, K.Sumi, T.Muchi
A high stable nonaqueous suspension for the electrophoretic deposition of powdered substances
J.Electrochem.Soc. 130(1983)1819-1825
- [291] Th.F.Tadros, J.Lyklema
Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations
J.Electroanal.Chem. 17(1968)267-275
- [292] J.A.Mangels, G.L.Messing
Forming of ceramics
Advances in ceramics, Vol.9
Am.Ceramic Soc., Columbus, 1983
- [293] F.Norton
Fine ceramics
MacGraw Hill 1970
- [294] G.J.Onoda, L.L.Hench
Ceramic processing before firing
J.Wiley, 1978

- [295] R.F.Davis, H.Palmour, R.L.Porter
Emergent process methods for high-
technology ceramics
Mat. Sci. Res., Vol.17
Plenum Press, New York 1984
- [296] L.Benguigui, I.L.Lin
A two-regime approach to the dielectro-
phoretic effect
J.Phys.D.:Appl.Phys. 17(1984)L9-L12
- [297] L.Gherardi, I.R.Mognaschi, A.Savini
The dielectrophoretic motion of a lossy
sphere in a dielectric liquid of non-
zero conductivity
in: G.Molinary, A.Viviani (Hrsg.),
Breakdown Dielectric Liquids, 8th Conf.
Rec., Int.Conf.Conductivity, S.350-355
- [298] A.S.Bahaj, A.G.Bailey
The relationship between dielectrophore-
sis and impedance response of dielectric
particles immersed in aqueous media
IEEE Trans.Ind.Appl.IA-21(1985)1300-1305
- [299] H.A.Pohl
Theoretical aspects of dielectrophoretic
deposition and separation of particles
in: H.A.Pohl, W.F.Pickard, Dielectro-
phoretic and electrophoretic deposition,
S.12-18, (1969)
- [300] M.G.Koren', A.M.Oksman, P.I.Raginskaya, N.I.Rivlin, Yu.
B.Tishkevich, G.M.Likhachev
A continuous method for dehydrating
porcelain slips
Glass & Ceramics 29(1972)34-37
- [301] N.C.Lockhart
Electroosmotic dewatering of clays.
I. Influence of voltage
Colloids and Surfaces 6(1983)229-238
- [302] R.Haase, K.Harff
On electroosmosis and related phenomena
J.Membrane Sci. 12(1983)279-288
- [303] N.C.Lockhart
Electroosmotic dewatering of clays.
II. Influence of salts, acid, and
flocculants
Colloids and Surfaces 6(1983)239-251
- [304] H.J.Kelly, H.M.Harries
Electrical dewatering of dilute clay
slurries
US.Bur.Mines Rept.Invest.6479(1964),
S.1-21

- [305] G.Schmid
Zur Theorie der Elektroosmose
Chem.Ing.Techn. 37(1965)616-621
- [306] N.C.Lockhart
Electroosmotic dewatering of clays.
III. Influence of clay type, exchange-
able cations, and electrode materials
Colloid and Surfaces 6(1983)252-269
- [307] D.L.Klass, T.W.Martinek
Electroviscous fluids. I. Rheological
properties
J.Appl.Phys. 38(1967)67-74
- [308] D.L.Klass, T.W.Martinek
Electroviscous fluids. II. Electrical
properties
J.Appl.Phys. 38(1967)75-80
- [309] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ammonium, Bd.23,
(1936) S.145-149, S.414-415
- [310] G.Romanowski, M.Thelen
Untersuchungen zur Abscheidung von
Aerosilpartikeln in einer kontinuierlich
betriebenen Röhrenzentrifuge.
PFA Laborbericht Nr.745 (1988)
- [311] P.Bachmann, P.Geittner, H.Lydtin, G.Romanowski
Verfahren und Vorrichtung zur Herstel-
lung von rotationssymmetrischen porösen
Festkörpern.
Deutsche Patentanmeldung 3 702 025
- [312] P.Bachmann, P.Geittner, H.Lydtin, G.Romanowski, M.Thelen
Preparation of quartz tubes by centri-
fugal deposition of silica particles
wird veröffentlicht: ECOC 1988, Brighton
- [313] H.A.Pohl
The motion and precipitation of suspen-
sions in divergent electric fields.
J.Appl.Phys. 22(1951)869-871
- [314] I.J.Lin, T.B.Jones
General conditions for dielectrophoretic
and magnetohydrostatic levitation.
J.Electrostatics 15(1984)53-65

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 5

- [315] H. Mostetzky Trocknung in der Keramik
cfi/Ber.DKG 11/12(1987)440
- [316] F. Moore The mechanism of moisture movement in
clays with particular reference to
drying: A concise review
Trans.Brit.Ceram.soc. 60(1961)517-539
- [317] D.M. Newitt Observation on the drying of china clay
Trans.Brit.Ceram.Soc. 56(1957)53-66
- [318] F.H. Norton Drying and finishing
in: [293], S.157-177
- [319] S. Cheng, S. Whitaker Moisture distribution during the
constant drying period for unconsoli-
dated porous media: Failure of the
diffusion theory
in: [331], S.39-48
- [320] D.W. van Krevelen, P.J. Hoftyzer
Properties of Polymers
Elsevier Sci.Publ.Comp., 1976
- [321] R.E. Collins Flow of fluids through porous materials
Reinhold Publ.Corp., New York 1961
- [322] D.A. Rose Water movement in porous materials:
Part 2 - The separation of the compo-
nents of water movement
Brit.J.Appl.Phys. 14(1963)491-496
- [323] A.R. Cooper Quantitative theory of cracking and
warping during the drying of clay bodies
in: [294], S.261-275
- [324] G. Dhatti, M. Jacquemier, C. Kadje
Modelling of refractory concrete
in: [331], S.94-104
- [325] G.W. Scherer Drying Gels
I. General theory
J.Non-Cryst.Sol. 87(1986)199-225
- [326] G.W. Scherer Drying Gels
II: Film and flat plate
J.Non-Cryst.Sol. 89(1987)217-238
- [327] G.W. Scherer Drying gels
III. Warping plate
J.Non-Cryst.Sol. 91(1987)83-100

- [328] G.W. Scherer Drying gels
IV. Cylinder and sphere
J.Non-Cryst.Sol. 91(1987)101-121
- [329] G.W. Scherer Drying gels
V. Rigid gels
J.Non-Cryst.Sol. 92(1987)122-144
- [330] P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus
Ambient-temperature supercritical drying
of transparent silica aerogels
Materials Letters 3(1985)363-367
- [331] A.S. Mujumdar Drying '86, Vol. 1,
Hemisphere Publ., 1986
- [332] R.Q. Packard Moisture stress in unfired ceramic clay
bodies
J.Am.Ceram.Soc. 50(1967)223-229
- [333] Landolt-Börnstein Band 2, Teil 5a, S.128-129, 210-211
- [334] Landolt-Börnstein Band 2, Teil 3, S. 421-426
- [335] G.W. Scherer Drying gels. VI. Viscoelastic plate
J.Non-Cryst.Sol. 99(1988)324-358

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 6

- [340] S.J.Gregg, K.S.W.Sing
Adsorption, surface area and porosity,
S.173-194
Academic Press, London 1982
- [341] O.J.Whittemore, G.D.Halsey
Pore structure characterisation by
mercury porosimetry
in: [344], S.147-158
- [342] H.F.Huisman
Contact angle and the Rootare-Prenzlow
equation in mercury intrusion porosi-
metry
J.Colloid Interface Sci. 94(1983)25-36
- [343] S.Lowell, J.E.Shields
Hysteresis in mercury porosimetry
in: [344], S.133-146
- [344] D.R.Rossington, R.A.Condrate
Advances in material characterisation
Plenum Press, 1983
- [345] D.M.Smith, D.L.Stermer
Mercury porosimetry: Theoretical and
experimental characterisation of random
microsphere packings
J.Colloid Interface Sci.111(1986)160-168
- [346] H.F.Huisman, C.J.M.Rasenberg, J.A.van Winsum
An improved mercury porosimetry appa-
ratus-some magnetic tape applications
Powder Techn. 36(1983)203-213
- [347] G.C.Robinson
Extrusion defects
in: [294], S. 391-407
- [348] S.J.Wilson, R.Gibson
Microstructure of particulate and
sintered VAD preforms
8.ECOC, Cannes 1982, A III-3, S. 70-74
- [349] W.Schatt
Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbund-
werkstoffe, S. 84-89
VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie, Leipzig 1977
- [350] R.Brodmann
Optische Rauheitsmessung in der Ferti-
gung
Automobiltechn.Zeitschr.86(1984)1-5
- [351] H.Naumann, G.Schröder
Bauelemente der Optik, S. 84-89
C.Hanser Verlag, München 1983

- [352] H.Rumpf, H.Schubert Adhesion forces in agglomeration
processes
in: [294], S.357-376
- [353] W.-O.Williamson
Strength and microstructures of dried
clay mixtures
in: [294], S.377-389
- [354] Landolt-Börnstein
Optische Konstanten, 6.Aufl., II.Band,
8.Teil, S.5-575...646
- [355] D.R.Rossington, R.A.Condrate
Advances in Material Characterisation
(1983)
- [356] O.J.Whittemore, G.D.Halsey
Pore structure characterisation by
mercury porosimetry
in: [355], S.147-159
- [357] S.Lowell, J.E.Shields
Hysteresis in mercury porosimetry
in: [355], S.133-146

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 7

- [360] T.Moriyama, O.Fukuda, K.Sanada, K.Inada, S.Tanaka, K.Chida, T.Edahiro
Fabrication of ultra-low-OH content optical fibers with the VAD method
6. ECOC, York 1980, S.18-21
- [361] T.Moriyama, O.Fukuda, K.Sanada, K.Inada
Ultimately low OH content VAD optical fibres
Electr.Lett. 16(1980)698-700
- [362] E.Schnedler
The calculation of complex chemical equilibria
CALPHAD 8(1984)265-279
- [363] S.J.Rothman, T.L.M.Marcuso, L.J.Nowicki, P.M.Baldo, A.W.McCormick
Diffusion of alkali ions in vitreous silica
J.Am.Ceram.Soc. Vol.65(1982)578-582
- [364] W.Hermann, A.Raith, H.Rau
Diffusion of fluorine in silica
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.91(1987)56-58
- [365] M.L.Hair
Hydroxyl groups on silica surface
J.Non-Cryst.Sol. 19(1975)299-309
- [366] W.Hermann, H.Rau, J.Ungelenk
Solubility and diffusion of chlorine in silica glass
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 89(1985)423-426
- [367] W.F.Knippenberg
Inorganic chemical analysis
Philips Tech.Rev. 34(1974)298-304
- [368] C.Keller
Aktivierungsanalyse
in: Ullmann, Bd.5, S.685-707
Verlag Chemie, Weinheim 1980
- [369] J.W.Mitchell, J.E.Riley
Practical applications of neutron activation and radioisotope techniques in optical waveguides research and development
J.Radioanalyt.Chem. 38(1977)79-96
- [370] M.Tomozawa
Concentration dependence of the diffusion coefficient of water in SiO₂ glass
J.Am.Ceram.Soc. 68(1985)C251-C252
- [371] M.Nogami, M.Tomozawa
Effect of stress on water diffusion in silica glass
J.Am.Ceram.Soc. 67(1984)151-154

- [372] R.W.Lee
Diffusion of hydrogen in natural and synthetic fused quartz
J.Chem.Phys. 38(1963)448-455
- [373] A.F.Colson
The micro-determination of active hydrogen in organic compound by reaction with lithium aluminium hydride
The Analyst 82(1957)358-362
- [374] K.Unger, E.Gallei
Hydroxylgruppenbestimmung an Silicagel-oberflächen
Kolloid Z. Polymere 237(1970)358-364
- [375] M. Tomozawa
Water in glass
J.Non-Cryst.Sol. 73(1985)197-204
- [376] S.Shibata, M.Nakahara
Low-OH-content fiber fabrication by particle-size control sol-gel method
ECOC 1985, S.3-6
- [377] M.Nogami, M.Tomozawa
Diffusion of water in high silica glasses at low temperature
Phys.Chem.Glasses 25(1984)82-85
- [378] J.E.Graebner, P.J.Lemaire, L.C.Allen, W.H.Haemmerle
Clustering of molecular hydrogen in fused silica
Appl.Phys.Lett. 46(1985)839-841
- [379] M.S.Paterson
The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials
Bull.Mineral. 105(1982)20-29
- [380] D.R.Rossington
Surface chemistry of glass
in: L.D.Pye, H.J.Stevens (Hrsg.), Introduction to glass science, New York, 1972
- [381] R.H.Doremus
Diffusion-controlled reaction of water with glass
J.Non-Cryst.Sol. 55(1983)143-147
- [382] W.Radloff, E.Below, H.Wagner, P.Kleinert
Laser absorption measurement of OH ion distribution profiles in silic glasses
phys.stat.sol.(a) 69(1982)K21-K24
- [383] A.Satre, J.Dazord, J.Bouix
Optical fibres: Study of the incorporation of OH groups in a CVD silica preform
J.Non-Cryst.Sol. 66(1984)467-475

- [384] K.Noguchi, Y.Murakami, K.Ishihara
Infra-red loss spectrum of hydrogen molecules in a silica fibre
Electr.Lett. 19(1983) 1045-1046
- [385] J.Stone, G.E.Walrafen
Overtone vibrations of OH groups in fused silica optical fibers
J.Chem.Phys. 76(1982)1712-1722
- [386] H.-P.Boehm, M.Schneider
Über die Hydroxylgruppen an der Oberfläche des amorphen Siliciumdioxids "Aerosil" und ihre Reaktionen
Z.Anorg.Allgem.Chem. 301(1959)326-335
- [387] W.Noll, K.Damm, R.Fauß
Zur Kenntnis des Systems SiO₂/H₂O. Silanol- und Wassergehalte in amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren und ihr Verhalten bei De- und Rehydratisierung
Kolloid-Z. 169(1960)18-28
- [388] T.Edahiro, M.Kawachi, S.Sudo, N.Inagaki
OH-ion reduction in the optical fibers fabricated by the vapor phase axial deposition method
Trans.IECE Japan E63(1980)574-580
- [389] W.A.Phillips
OH in vitreous silica, An atomic tunneling state
Phil.Mag.B 41(1981)747-764
- [390] G.J.Exarhos, W.E.Conaway
Raman study of glass/water interactions
J.Non-Cryst.Sol. 55(1983)445-449
- [391] G.Hetherington, K.H.Jack
Water in vitreous silica
Part I. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica
Phys.Chem.Glasses 3(1962)129-147
- [392] T.Bell, G.Hetherington, K.H.Jack
Water in vitreous silica
Part 2. Some aspects of hydrogen-water-silica equilibria
Phys.Chem.Glasses 3(1962)141-146
- [393] R.V.Adams
Some experiments on the removal of water from glasses
Phys.Chem.Glasses 2(1961)50-54
- [394] A.J.Moulsen, J.P.Roberts
Water in silica glass
Trans.Faraday.Soc. 57(1961)1208-1216

- [395] G.A.C.M.Spierings
The near infrared absorption of water in glass
Phys.Chem.Glasses 23(1982)101-106
- [396] T.H.Elmer
Dehydration of porous glass by means of chlorine
J.Am.Ceram.Soc. 64(1981)150-154
- [397] T.Edahiro, M.Kawachi, S.Sudo, H.Takata
OH-ion reduction in V.A.D. optical fibres
Electr.Lett. 15(1979)482-483
- [398] K.Chida, F.Hanawa, M.Nakahara, N.Inagaki
Simultaneous dehydration with consolidation for V.A.D.method
Electr.Lett. 15(1979)835-836
- [399] S.Sudo, M.Kawachi, T.Edahiro, T.Izawa
Low-OH-content optical fibre fabricated by vapour-phase Axial-deposition method
Electr.Lett. 14(1978)534-535
- [400] R.V.Adams
Infra-red absorption due to water in glasses
Phys.Chem.Glasses 2(1961)39-49
- [401] D.R.Wolters, H.Verweij
The incorporation of water in silicate glasses
Phys.Chem.Glasses 22(1981)55-61
- [402] E.Modone, G.Roba
OH reduction in preforms by isotope exchange
Electr.Lett. 17(1981)825-817
- [403] G.J.Roberts, J.P.Roberts
Influence of thermal history on the solubility and diffusion of 'water' in silica glass
Phys.Chem.Glasses 5(1964)26-32
- [404] M.Horiguchi, M.Kawachi
Measurement technique of OH-ion distribution profile in rod preform of silica-based optical fiber waveguide
Appl.Optics 17(1978)2570-2574
- [405] J.F.Shackelford, J.S.Masaryk
The thermodynamics of water and hydrogen solubility in fused silica
J.Non-Cryst.Sol. 21(1976)55-64
- [406] M.Kawachi, M.Horigushi, A.Kawana, T.Miyashita
OH-ion distribution profiles in rod preforms of high-silica optical waveguide
Electr.Lett. 13(1977)247-248

- [407] R.Brückner Der Einfluß des Hydroxylgehaltes auf die Dichte und auf den Diffusionsmechanismus in Kieselgläsern
Glastechn. Ber. 38(1965)153-156
- [408] R.Brückner Der strukturmodifizierende Einfluß des Hydroxylgehaltes in Kieselgläsern
Glastechn.Ber. 43(1970)8-12
- [409] F.L.Galeener, J.C.Mikkelsen Raman diffusion profilometry: OH in vitreous SiO₂
Appl.Phys.Lett. 38(1981)336-338
- [410] J.E.Shelby Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica
J.Appl.Phys. 48(1977)3387-3394
- [411] R.Pfeffer, M.Ohring Network oxygen exchange during water diffusion in SiO₂
J.Appl.Phys. 52(1981)777-784
- [412] T.H.Elmer, I.D.Chapman, M.E.Nordberg Changes in infrared transmittance of flourine-containing porous glass on heating
J.Phy.Chem. 67(1963)2219-2222
- [413] P.Fink, I.Plotzki Geminale und singuläre Anordnung von funktionellen Gruppen auf Oberflächen von dispersem Siliziumdioxid (Aerosil)
Wiss.Z.F.Schiller Uni.Jena Math.-Naturw. Reihe 29(1980)809-815
- [414] P.Hoffmann, E.Knözinger Novel aspects of mid and far ir fourier spectroscopy to surface and adsorption studies on SiO₂
Surface Sci. 188(1987)181-198
- [415] D.M.Krol, J.G.van Lierop Raman study of the water adsorption on monolithic silica gels
J.Non-Cryst.Sol. 68(1984)163-166
- [416] J.B.MacChesney, D.W.Johnson, D.A.Fleming, F.W.Walz, T.Y.Kometani Influence of the dehydration/sintering conditions on the distribution of impurities in sol-gel derived silica glass
Mat.Res.Bull. 22(1987)1209-1216
- [417] D.M.Dodd, D.B.Fraser Optical determination of OH in fused silica
J.Appl.Phys. 37(1966)3911

- [418] J.E.Shelby, J.Vitko, R.E.Benner Quantitative Determination of the hydroxyl content of vitreous silica
Comm.Am.Ceram.Soc. 65(1982)C59-C60
- [419] G.H.A.M.van Steen, E.Papanikolau Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica
Part I. Influence of the melting conditions on the hydroxyl content in vitreous silica
Philips Res.Repts 30(1975)103-119
- [420] G.H.A.M.van Steen, E.Papanikolau Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica
Part II. Chemical and physical solubility of hydrogen in vitreous silica
Philips Res.Repts 30(1975)192-204
- [421] G.H.A.M.van Steen Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica
Part III. Some thermodynamic data on the reduction of vitreous silica
Philips Res.Repts 30(1975)309-319
- [422] G.W.Stephenson, K.H.Jack Water in silica glass, written contribution to [425]
Trans.Brit.Ceram.Soc. 59(1960)397-399
- [423] E.N.Boulos, N.J.Kreidl Water in glass: A review
J.Can.Ceram.Soc. 41(1972)83-90
- [424] J.P.Williams, Y.-S.Su, W.R.Strzegowski, B.L.Butler, H.L.Hoover, V.O.Altemose Direct determination of water in glass
Ceram.Bull. 55(1976)524-527
- [425] A.J.Moulsen, J.P.Roberts Water in silica glass
Trans.Brit.Ceram.Soc. 59(1960)388-399
- [426] G.Hetherington, K.J.Jack The oxidation of vitreous silica
Phys.Chem.Glasses 5(1964)147-149
- [427] H.A.Schaeffer, J.Mecha Sodium diffusion anomaly in high-silica glass
J.Am.Ceram.Soc. 57(1974)535
- [428] H.A.Schaeffer, J.Mecha, J.Steinmann Mobility of sodium ions in silica glass of different OH content
J.Am.Ceram.Soc. 62(1979)343-346

- [429] Y.Namihira, K.Mochizuki, M.Kuwazuru, Y.Iwamoto
Effects of hydrogen diffusion on optical fibre loss increase
Electr.Lett. 19(1983)1034-1035
- [430] D.B.Keck, R.D.Maurer, P.C.Schultz
On the ultimate limit of attenuation in glass optical waveguides
Appl.Phys.Lett. 22(1973)307-309
- [431] G.H.Sigel
Ultraviolet spectra of silicate glasses: A Review of some experimental evidence
J.Non-Cryst.Sol. 13(1973/74)372-398
- [432] H.Scholze
Glas, S.188-190
Springer Verlag, Berlin 1977
- [433] G.H.Sigel, R.J.Ginther
The effect of iron on the ultraviolet absorption of high purity soda-silica glass
Glass Technology 9(1968)66-69
- [434] C.R.Bamford, E.J.Hudson
A spectroscopic method for the determination of the ferrous/ferric ratio of iron in soda-lime-silica glass
VII. Int.Congr.on Glass, 6.1-6.11
- [435] W.D.Johnston
Oxidation-reduction equilibria in iron containing glass
J.Am.Ceram.Soc. 47(1964)198-201
- [436] B.Kaeschke-Krischer, H.J.Heinrich
Pyrolyse und Entzündung von Polyvinylalkohol (PVA)
I. Pyrolyse im Vakuum
Chem.Ing.Techn. 32(1960)598-605
- [437] B.Kaeschke-Krischer, H.J.Heinrich
Pyrolyse und Entzündung von PVA
II. Oxidation und Entzündung
Chem.Ing.Techn. 32(1960)740-747
- [438] H.Hanafusa, Y.Tajima
Chlorine concentration profiles in silica fibres
Electr.Lett. 20(1984)178-179
- [439] R.Claßen
Preparation of high-purity silica glasses by sintering of colloidal particles
Glastechn.Berichte 60(1987)125-132
- [440] P.C.Carman
Flow of gases through porous media
Butterworth Sci.Pub., London 1956

- [441] N.V.Kostina, A.I.Lelikova, A.G.Bondarenko, M.P.Mironova
Gas permeability of microporous membranes
Glass Ceram. 39(1982)328-331
- [442] J.Kirchhof, P.Kleinert, W.Radloff, E.Below
Diffusion processes in lightguide materials
phys.stat.sol.(a) 101(1987)391-401
- [443] E.L.Williams
Diffusion of oxygen in fused silica
J.Am.Ceram.Soc. 48(1965)190-194
- [444] R.C.Weast
CRC Handbook Chem.Phy., S. F42-F44, 67.Aufl., Chem. Rubber Comp., 1986
- [445] K.F.Ferris, L.R.Pederson
In situ characterisation by Fourier transform infrared spectroscopy of the reactions between glass and water
Phys.Chem.Glasses 29(1988)9-12
- [446] J.Götz, E.Vosahlova
Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes in Glas mit Hilfe der infraroten OH-Banden.
Glastechn. Ber. 41(1968)47-55

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 8

- [450] C.J.Brinker, W.D.Drotning, G.W.Scherer
A Comparison between the densification kinetics of colloidal and polymeric silica gels
in: [113], S.25-32
- [451] T.H.Elmer Sintering of porous glass
Ceram.Bull. 62(1983)513-516
- [452] O.V.Mazurin, M.V.Streltsina, T.P.Shraikoshraikovskaya
Handbook of glass data, part a, phys.sci.data vol.15, Esvier 1983
- [453] N.M.Parikh Effect of atmosphere on surface tension of glass
J.Am.Ceram.Soc. 41(1958)18-22
- [454] M.B.Volf Chemical approach to glass
Glass science and technology, Vol.7 Elsevier, Amsterdam 1984
- [455] J.Frenkel Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension
J.Phys.(USSR) 9(1945)385-391
- [456] W.D.Kingery, M.Berg Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion
J.Appl.Phys.26(1955)1205-1212
- [457] G.C.Kuczynski, I.Zaplatynskyj Sintering of glass
J.Am.Ceram.Soc. 39(1956)349-350
- [458] G.C.Kuczynski Study of the sintering of glass
J.Appl.Phys. 20(1949)1160-1163
- [459] I.B.Cutler, R.E.Heinrichsen Effect of particle shape on the kinetics of sintering of glass
J.Am.Ceram.Soc. 51(1968)604-605
- [460] L.Zagar Theoretical aspects of sintering glass powders
Mat.Sci.Monographs 4(1979)57-64
- [461] L.Zagar Sintering of glass powders
Science of Sintering 7(1975)35-43

- [462] R.E.Heinrichsen, I.B.Cutler Isothermal shrinkage of glass powders sintering by viscous deformation
Proc.Brit.Ceram.Soc. 12(1970)155-163
- [463] G.Petzow, H.E.Exner Particle rearrangement in solid state sintering
Z.Metallkunde 67(1976)611-618
- [464] H.E.Exner, G.Petzow Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres
in: G.C.Kuczynski (Hrsg.), Sintering and Catalysis, Mat.Sci.Res., Vol.10
- [465] F.F.Lange, B.Kellett Influence of particle arrangement on sintering
in: [149], S.561-574
- [466] G.W.Scherer Sintering inhomogeneous glasses: Application to optical waveguides
J.Non-Cryst.Sol.34(1979)239-256
- [467] G.W.Scherer Viscous sintering of a bimodal pore size distribution
J.Am.Ceram.Soc. 67(1984)709-715
- [468] G.W.Scherer Viscous sintering under an uniaxial load
Comm.Am.Ceram.Soc. 69(1986)C206-C207
- [469] G.W.Scherer, T.Garino Viscous sintering on a rigid substrate
J.Am.Ceram.Soc. 68(1985)216-220
- [470] G.W.Scherer Sintering with rigid inclusions
J.Am.Ceram.Soc.70(1987)719-725
- [471] G.W.Scherer Sintering of low-density glasses: III, Effect of a distribution of pore size
J.Am.Ceram.Soc. 60(1977)243-246
- [472] G.W.Scherer Sintering low-density glasses: I, Theory
J.Am.Ceram.Soc. 60(1977)236-239
- [473] J.K.Mackenzie, R.Shuttleworth A phenomenological theory of sintering
Proc.Phys.Soc.London 62B(1949)833-852
- [474] G.W.Scherer, D.L.Bachmann Sintering of low-density glasses: II, Experimental studies
J.Am.Ceram.Soc. 60(1977)239-246
- [475] M.F.Yan, J.B.MacChesney, S.R.Nagel, W.W.Rhodes Sintering of optical wave-guide glasses
J.Mat.Sci. 15(1980)1371-1378

- [476] T.Y.Tseng, J.J.Yu Various atmosphere effects on sintering of compacts of SiO₂ microspheres
J.Mat.Sci. 21(1986)3615-3624
- [477] M.N.Rahaman, L.C.de Jonghe
Effect of rigid inclusions on the sintering of glass powder compacts
J.Am.Ceram.Soc. 70(1987)C348-C351
- [478] B.W.Budworth Theory of pore closure during sintering
Trans.Brit.Ceram.Soc. 69(1970)29-31
- [479] R.M.German, Z.A.Munir
Morphology relations during bulk-transport sintering
Metal.Trans. 6A(1975)2229-2234
- [480] R.M.German, Z.A.Munir
Morphology relations during surface-transport controlled sintering
Metal.Trans. 6B(1975)289-294
- [481] S.Sudo, T.Edahiro, M.Kawachi
Sintering process of porous preforms made by a VAD method for optical fiber fabrication
Trans.IECE Japan E63(1980)731-737
- [482] W.I.Smirnov
Lehrgang der höheren Mathematik, Bd.I, S.284
Verlag Dt.Wiss., Berlin 1975
- [483] R.Rothe
Höhere Mathematik, Bd.2, S.57 ff
Teubner Verlag, Stuttgart 1956
- [484] W.O.Smith, P.D.Foote, P.F.Busang
Packing of homogeneous spheres
Phys.Rev. 34(1929)1271-1274
- [485] H.E.White, S.F.Walton
Particle packing and particle shape
J.Am.Ceram.Soc. 20(1937)155-166
- [486] F.N.Rhines
Dynamic particle stacking
in: [294], S.321-342
- [487] K.R.Lane, D.L.Prusha, W.E.Siebold
Heating oven for preparing optical waveguide fibers
Europ.Pat.Appl. 0 232 077 (Corning)
- [488] W.C.P.M.Merman
Verfahren und Vorrichtung zum Verdichten eines vorgeformten porösen Körpers aus einem Werkstoff, dessen Hauptbestandteil aus SiO₂ besteht
Europ. Pat. 0 181 040 (7.11.1984)

- [489] F.Schiffer, R.Ziermann
Investigation of glass-cutting technology using a CO₂ laser
Sov.J.Quantum Electr. 7(1977)1490-1491
- [490] F.Schiffer, R.Ziermann, W.Bornkessel, H.Müller
Technologische Untersuchungen zum Fügen von Kieselglas mit CO₂-Laserstrahlen
Feingerätetechnik 33(1984)297-299
- [491] B.R.Pamplin
Crystal Growth, S.143
Pergamon Press, Oxford 1975
- [492] R.D.Veltri
The electrical resistivity of solid and molten fused silica in the temperature range 1000-2480° C
Phys.Chem.Glasses 4(1963)221-228
- [493] C.Keller
Hochleistungsgyrotron
GIT Fachz.Lab. 10(1987)980-981
- [494] E.L.Kemer, D.L.Johnson
Microwave plasma sintering of alumina
Am.Ceram.Soc.Bull. 64(1985)1132-1136
- [495] J.S.Kim, D.L.Johnson
Plasma sintering of alumina
Am.Ceram.Soc.Bull. 62(1983)467-472
- [496] D.L.Johnson, R.A.Rizzo
Plasma sintering of β-alumina
Am.Ceram.Soc.Bull. 59(1980)467-472
- [497] J.D.Cobine, D.A.Wilbur
The electronic torch and related high frequency phenomena
J.Appl.Phys. 22(1951)835-841
- [498] F.H.Dorman, F.K.McTaagart
Absorption of microwave power by plasmas
J.Microwave Power 5(1970)4-13
- [499] A.H.E.Breuls
High frequency inductively coupled plasma heating of quartz glass
CFT Note 014/86, Eindhoven
- [500] K.L.Wray, T.L.Connolly
Thermal conductivity of clear fused silica at high temperatures
J.Appl.Phys. 30(1959)1702-1705
- [501] R.Gordon
A review of radiant heat transfer in glass
J.Am.Ceram.Soc. 44(1961)305-312
- [502] A.V.Dvurechenskii, V.A.Petrov, V.Yu.Reznik
Spectral emittance of silica glasses at high temperatures
High Temp.-High Press. 11(1979)423-428

- [503] T.Shimohira, A.Makishima, K.Kotami, M.Wakakuwa
Sintering of monodispersed amorphous silica particles
Proc.Int.Symp.Factors in Densification and Sintering of oxide and non-oxide ceramics, 1978 Japan, S.119-127
- [504] S.Satoh, K.Susa, I.Matsuyama, T.Suganuma
Experimental study of porous gel sintering
J.Am.Ceram.Soc. 68(1985)399-402
- [505] A.Wada, K.Nishide, M.Horikoshi, R.Yamauchi, K.Inada
Two-step consolidation of large soot preforms
OFC 1988, New Orleans, USA, TUB 2
- [506] F.E.Wagstaff
Kinetics of recrystallisation of vitreous silica
Thesis, University of Utah, 1962
- [507] D.W.Johnson, J.B.MacChesney, E.M.Rabinovich, E.M.Vogel
Fabrication of high-silica glass article
Europ.Pat.Appl. 0 147 029
- [508] A.Altmann
Zum Verhalten von Blasen in Kieselglas-schmelzen
Silikattechnik 30(1979)299-302
- [509] A.G.Bogdanov, V.S.Rudenko, I.I.Cherevichin
Formation and growth of bubbles in vitreous silica
Phys. Chem. Glass 10(1984)136-143
- [510] G.J.Rosasco, J.H.Simmons
Investigation of gas content of inclusions in glass by Raman scattering spectroscopy
Am.Ceram.Soc.Bull. 53(1974)626-630
- [511] R.L.Shick, E.L.Swarts
Mass spectrometric analysis of bubbles in glass
J.Am.Ceram.Soc. 65(1982)594-597
- [512] H.R.Philipp
Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x, and SiO₂
J.Phys.Chem.Sol. 32(1971)1935-1945
- [513] D.E.Swets, R.W.Lee, R.C.Frank
Diffusion coefficients of helium in fused quartz
J.Chem.Phys. 34(1961)17-22
- [514] J.S.Shackelford, P.L.Studt, R.M.Fulrath
Solubility of gases in glass. II. He, Ne, and H₂ in fused silica
J.Appl.Phys. 43(1972)1619-1626

- [515] J.S.Flores, J.F.Shackelford
The solubility of argon in vitreous silica
J.Non-Cryst.Sol. 68(1984)327-332
- [516] F.J.Norton
Permeation of oxygen through vitreous silica
Nature 191(1961)701
- [517] J.E.Shelby, S.C.Keeton, J.J.Iannucci
Effect of gas composition on the pressure dependence of helium solubility in vitreous silica
J.Appl.Phys. 47(1976)3952-3955
- [518] K.N.Woods, R.H.Doremus
Measurement of inert gas diffusion in glasses by the powder method
Phys.Chem.Glasses 12(1971)69-74
- [519] J.F.Shackelford
A gas probe analysis of structure in bulk and surface layers of vitreous silica
J.Non-Cryst.Sol. 49(1982)299-307
- [520] E.Papanikolaou, A.J.H.Wachters
A theory of bubble growth at chemical equilibrium with application to the hydrogen reboil in fused silica
Philips J.Res. 35(1980)59-93
- [521] D.R.Biswas, D.K.Nath
Direct observation of sintering VAD soot particles by hot stage scanning electron microscopy
J.Mat.Sci.Lett. 2(1983)245-248
- [522] H.O.Mulfinger, F.Krämer
Analyse von Blasen und Gasen im Glas in: H.Jebesen-Marwedel, R.Brückner, Glastechnische Fabrikationsfehler, S.162-189, Springer Verlag, Berlin 1980

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 9

- [530] K.Rau, A.Mühlich, N.Treber
Progress in silica fibers for optical waveguides
Top.Met.Opt.Fiber Transm. II,
22.-24.1977, Williamsburg, Virginia
(USA), Tu C 4-1
- [531] L.G.van Uitert, D.A.Pinow, J.C.Williams
Borosilicate glasses for fiber optical waveguides
Mat.Res.Bull. 8(1973)469-476
- [532] J.Tauc
Optical properties of highly transparent solids, S.S.Mitra, B.Bendow (Hrsg.),
Plenum Press, New York 1975, S. 245ff
- [533] B.G.Bayly, E.M.Vogel, W.G.French, G.A.Pasteur, J.N.Gau,
J.Tauc
The optical properties of soda-lime-silica glass in the region from 0.006 to 22 eV
J.Non-Cryst.Sol. 22(1976)423
- [534] R.J.Hensler, E.Lell U.V. absorption in silicate glasses
Proc.Ann.Meetz.Int.Comm.Glass, 1969,
S.51
- [535] A.R.Silin
Multiphonon IR absorption in vitreous silica
Sov.J.Phys.Chem.Glasses 4(1978)229
- [536] T.F.Deutsch
Absorption coefficient of infra-red laser window materials
J.Phys.Chem.Sol. 34(1973)2091
- [537] T.Izawa, N.Shibata
Optical attenuation in pure and doped fused silica in the ir wavelength region
Appl.Phys.Lett. 31(1977)33
- [538] R.D.Maurer
Glass research for optical waveguides
J.Non-Cryst.Sol. 42(1980)197-200
- [539] B.Szigetti
Compressibility and absorption frequency of ionic crystals
Proc.Roy.Soc. A 204(1950)51
- [540] R.J.Bell
The dynamics of disordered lattices
Rep.Prog.Phys. 35(1972)1315-1409
- [541] P.Dean, J.Bell
A model approach to glasses
New.Sci. 15(1970)103-106
- [542] J.Wong, C.A.Angell
Glass structure by spectroscopy
M.Dekker, New York 1976, S.409 ff

- [543] R.Hanna, G.-J. Su
Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses from 4 to 30 μm
J.Am.Ceram.Soc. 47(1964)597
- [544] S.Mitachi, T.Miyashita, T.Kanamori
Fluoride-glass-cladded optical fibres for mid-infra-red ray transmission
Electr.Lett. 17(1981)672-673
- [545] C.R.Hammond
Silica-based binary glass systems, wavelength dispersive properties and composition in optical fibres
Opt.Quant.Electr. 10(1978)163-170
- [546] S.H.Wemple
Material dispersion in optical fibers
Appl.Optics 18(1979)31-35
- [547] K.Nassau
Material dispersion zero in infrared waveguides
Electr.Lett. 16(1980)924-925
- [548] K.Nassau
The material dispersion zero in infra-red optical waveguide materials
The Bell System Techn.J. 60(1981)327-337
- [549] C.R. Bamford
The application of the ligand field theory to coloured glasses
Phys.Chem.Glasses 3(1962)189-202
- [550] R.A.Condrate
The infra-red and raman spectra of glasses, in: L.D.Pye, H.J.Stevens (Hrsg.), Introduction to glass science, New York 1972
- [551] Landolt-Börnstein. Bd.I/4, S.895, 6. Auflage
- [552] V.J.Fratello, J.F.Hays, F.Spaepen, D.Turnbull
The mechanism of growth of quartz crystals into fused silica
J.Appl.Phys. 51(1980)6160-6164
- [553] R.R.Shaw, D.R.Uhlmann
Effect of phase separation on the properties of simple glasses
J.Non-Cryst.Sol. 1(1969)474
- [554] N.L.Laberge, P.K.Gupta, V.Vasitescu, P.B.Macedo
Scattering losses in binary borate glasses
J.Non-Cryst.Sol. 13(1973/74)164-172
- [555] A.R.Tynes, A.P.Pearson, W.R.Northover
Rayleigh scattering losses in soda borosilicate glasses
J.Am.Ceram.Soc. 62(1979)324-326

- [556] H.N.Daylish Light scattering in selected optical glasses
Glass Technology 11(1970)30
- [557] D.A.Pinnow, T.C.Rich, F.W.Ostermayer, M.DiDomenico
Fundamental optical absorption limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials
Appl.Phys.Lett. 22(1973)527-529
- [558] W.Vogel Glaschemie
VEB Deutscher Verlag f.Grundstoffindustrie, Leipzig 1979
- [559] J.C.Young, A.N.Finn Effect of composition and other factors on the specific refraction and dispersion of glasses
J.Res.Nat.Bur.Stand. 25(1940)759-782
- [560] A.A.Appen Berechnung der optischen Eigenschaften, der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten von Silikatgläsern aus ihrer Zusammensetzung
Ber.Akad.Wiss.USSR 69(1949)841-844
- [561] C.R.Hammond, S.R.Norman Silica based binary glass systems - refractive index behaviour and compositional optical fibers
Opt.Quant.Electr. 9(1977)399-409
- [562] J.Ainsle, S.P.Craig, S.T.Davey The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in silica based mono-mode fiber
J.Lightwave Techn. 6(1988)287-293
- [563] W.A.Gambling Novel optical fibres for sensing applications
J.Phys.E: Sci.Instrum. 20(1987)1091-1096
- [564] G.W.Scherer Stress induced index profile distortion in optical waveguides
Appl.Optics 19(1980)2000-2006
- [565] H.Jebsen-Marwedel, R.Brückner Glastechnische Produktionsfehler
Springer Verlag, Berlin 1980
- [566] A.Makishima, J.D.Mackenzie Calculation of thermal expansion coefficient of glasses
J.Non-Cryst.Sol. 22(1976)305-313
- [567] P.C.Schultz Silica rich glasses in the $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ system
J.Non-Cryst.Sol. 38-39(1980)33

- [568] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd-39-C1 (1974)
- [569] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.17 Arsen (1952)
- [570] K.Nassau, J.W.Shierer, J.T.Krause Preparation and properties of fused silica containing alumina
J.Am.Ceram.Soc. 58(1975)461
- [571] C.V.Samsonov The oxide handbook
IFI/Plenum Data Corp., New York 1973
- [572] Handbook of Chemistry and Physics, 61. Aufl., (1980-81), Chem.Rubber & Co.
- [573] J.C.Bailar, H.J.Emelius, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson Comprehensive treatise on inorganic chemistry, Vol.1-4, Pergamon Press, Oxford 1973
- [574] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.46-C1 Zinn, S.209-283 (1972)
- [575] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.19 Wismut (1964)
- [576] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.11 Tellur, Ergänzungsbd.B1 (1976)
- [577] E.Schnedler Berechnung der Dampfdrücke von Nb_2O_5 und Ta_2O_5
private Mitteilung
- [578] D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd.1-3, Springer Verlag, Berlin 1967
- [579] E.K.Kazenas, D.M.Chizhikov Mass-spectrometric study of the sublimation of germanium dioxide
Russ.J.Phys.Chem. 47(1973)389
- [580] R.J.Ackermann, E.G.Rauh, R.J.Thorn Thermodynamic properties of gaseous yttrium monoxide. Correlation of bonding in group III transitional-metal monoxides
J.Chem.Phys. 40(1964)883
- [581] Alfa Inorganics Chemikalien Katalog 1988
- [582] Merck Chemikalien Katalog 1987/88
- [583] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 35-B1, Aluminium, S.188 (1935)
- [584] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.49 Niob, S.190 (1970)

- [585] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.50-B1 Tantal, S.120 (1979)
- [586] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.42 Zirkon, S.298 (1958)
- [587] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.36 Gallium, S.76 (1936)
- [588] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.37 Indium, S.81 (1936)
- [590] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.32 Zink, Ergänzungsband S.854 (1956)
- [591] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd.15B Silizium, S.627 (1959)
- [592] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 15B Fluor (1959)
- [593] Landolt-Börnstein Band 2, Teil 8
- [594] D.G.Muth Ellipsometer study of anodic oxides formed on sputtered tantalum and tantalum-aluminium alloy films
J.Vacuum Sci.Techn. 6(1969)749
- [595] I.E.Topol, D.H.Hengstenberg
Formation of new oxide glasses by laser spin melting and free fall cooling
J.Non-Cryst.Sol. 12(1973)377
- [596] E.E.Khawaja, S.G.Tomlin
The optical properties of thin films of Ta₂O₅ and ZrO₂
Thin solid film 30(1975)361
- [597] R.C.Aagard The optical properties of thin films of reactive DC-sputtered Nb₂O₅ films
Appl.Phys.Lett. 27(1975)605
- [598] A.T.Marcinow, K.Truszkowska
Rare earth oxide films: Their preparation and optical properties
Appl.Optics 20(1981)1755-1757
- [599] M.L.Huggins, K.H.Sun
Calculations of density and optical constants of a glass of its composition in weight percentage
J.Am.Ceram.Soc. 26(1943)1-11
- [600] L.Genzel unveröffentlichte Daten
- [601] J.Houghton, S.D.Smith
Infra-red Physics
Oxford Univ.Press, Oxford 1966

- [602] M.Galtier, A.Montaner, G.Vidal
Phonons optiques de CaO, SrO, BaO a centre de la zone de Brillouin a 300 et 17 K
J.Phys.Chem.Sol. 33(1972)2295
- [603] S.S.Chang, C.W.Tanpom
Lattice dynamics of BaO
J.Phys.Chem.Sol. 36(1975)769
- [604] N.N.Kovalev, M.V.Krasin'kova
Electrical conductivity and thermal emf of alkali earth metal oxides at 700-2000K
Sov.Phys.Sol.State 16(1974/75)1960
- [605] F.J.Arlinghaus Energy bands in SnO₂
J.Phys.Chem.Sol. 35(1974)931
- [606] T.Matsuo Properties of Ta₂O₅-Al₂O₃ mixture films
Jap.J.Appl.Phys. 12(1973)1862
- [607] C.C.Wang, K.H.Zaininger, M.T.Duffy
Vapor deposition and characterization of metal oxides thin films for electronic application
RCA-Review 31(1970)728
- [608] H.Ibach, J.E.Rowe
Electron orbital energies of oxygen adsorbed on silicon surfaces and of silicon dioxide
Phys.Rev. B10(1974)2151
- [609] J.Wong, C.A.Angell
Glass, structure by spectroscopy
Dekker Inc., New York 1976
- [610] S.H.Wemple Optical oscillator strength and excitation energies in solids, liquids and molecules
J.Chem.Phys. 67(1977)2151
- [611] S.H.Wemple, M.DiDomenico
Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials
Phys.Rev. B3(1971)1338
- [612] Y.Y.Huang, A.Sakar
Relationship between composition, density and refractive index for germania silica glasses
J.Non-Cryst.Sol. 27(1978)29
- [613] C.H.Mac Gillarary, G.D.Rieck
Int.Tables X-ray Cryst., Vol. III, 1962, S.257
- [614] F.Kulasiewicz Glass blowing
Watson-Guption, New York 1974

- [615] A.S.Tenney, J.Wong Vibrational spectra of vapor-deposited binary borosilicate glasses
J.Chem.Phys. 56(1972)5516
- [616] R.Summit Infra-red absorption in single-crystal stannic oxide: Optical lattice vibration modes
J.Appl.Phys. 39(1968)3762
- [617] J.Wong Vibrational spectra of vapor-deposited binary phosphosilicate glasses
J.Non-Cryst.Sol. 20(1976)83
- [618] W.H.Knausenberger, R.N.Tauber Selected properties of pyrolytic Ta₂O₅ films
J.Electrochem.Soc. 120(1966)386
- [619] F.Petru, A.Muck Infrarot-Absorptionsspektren von Sc₂O₃, Y₂O₃ and La₂O₃
Z.Chem. 6(1966)386
- [620] Z.M.Hanafi, E.M.H.Ibrahim, F.-M.Ismail Effect of γ -radiation on the electrical conductivity and infrared absorption spectra of In₂O₃
Egyt.J.Phys. 8(1977)143
- [621] V.Schettino One- and two-phonon spectres of crystalline SiF₄
Chem.Phys.Lett. 18(1973)535
- [622] A.A.McConnel, J.S.Anderson, C.N.R.Rao Raman spectra of niobium oxides
Spectrochim.Acta 32A(1978)1067
- [623] R.J.Betsch, W.B.White Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives
Spectrochim.Acta 34A(1977)505
- [624] D.Kumar, R.G.Ward, D.J.Williams Infra-red absorption of some solid silicates nad phosphates with and without fluoride additions
Trans.Farad.Soc. 61(1965)1850
- [625] B.J.Ainslie, S.P.Craig Preparation of glass fibre
Europ.Pat.Appl. 0 243 010 (1986)
- [626] N.J.Jubb, H.K.Bowen The processing of monodisperse boron-doped SiO₂ particles
J.Mat.Sci. 22(1987)1963-1970

- [627] J.E.Townsend, S.B.Poole, D.N.Payne Solution-Doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibers
Electr.Lett. 26(1987)329-331
- [628] T.Gozen, Y.Kikukawa, M.Yoshida, H.Tanaka, T.Shintani Development of high Nd³⁺ content VAD single-mode fiber by the molecular stuffing technique
OFC'88, New Orleans, USA, WQ 1
- [629] J.Irven, A.P.Harrison, C.R.Smith Long wavelength performance of optical fibres co-doped with fluorine
Electr.Lett. 17(1981)3-4
- [630] G.Cocito, L.Cagnolato, E.Modone, G.Parisi Fluorine in MCVD optical fibres
J.Non-Cryst.Sol. 93(1987)296-302
- [631] H.Wehr, D.Wiechert Refractive index and density of fluorine doped silica prepared by the PCVD process
Mat.Res.Bull. 21(1986)559-566
- [632] P.Dumas, J.Corset, W.Carvalho, Y.Levy, Y.Neuman Fluorine doped silica analysis of fiber optic preforms by vibrational spectroscopy
J.Non-Cryst.Sol. 47(1982)239-242
- [633] C.A.M.Mulder, R.K.Janssen, P.Bachmann, D.Leers Micro-Raman spectroscopy of fluorine-doped PCVD silica fibre preforms
J.Non-Cryst.Sol. 72(1985)243-248
- [634] E.M.Rabinovich, D.L.Wood Fluorine in silica gels
Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 73(1986)251-259
- [635] S.Shibata, T.Kitagawa, F.Hanawa Fabrication of F-doped silica glasses by the sol-gel method
Jap.J.Appl.Phys. 25(1986)L902-L904
- [636] E.M.Rabinovich On the structural role of fluorine in silicate glasses
Phys.Chem.Glasses 24(1983)54-56
- [637] D.M.Krol, E.M.Rabinovich Raman study of fluorine-doped silica gels
J.Non-Cryst.Sol. 82(1986)143-147

- [638] C.A.M.Mulder, Th.P.Meeuwsen, G.E.Thomas
Analysis of the reduction of hydrogen-induced infrared loss increases in fluorine doped PCVD silica preforms
J.Phys. 46(1985)591-595
- [639] A.Marshall, K.R.Hallam
Fluorine doping and etching reactions of freon 12 in optical fibre manufacture
10.ECOC 1985,Venedig, S.73-76
- [640] M.Miyamoto, M.Akiyama, T.Shiota, K.Sanada, O.Fukuda
Fabrication and transmission characteristics of VAD fluorine doped single mode fibres
9.ECOC 1983, S.9-12
- [641] H.Kanamori, N.Yoshioka, M.Kyoto, M.Watanabe, G.Tanaka
Fluorine doping in the VAD method and its application to optical fiber fabrication
9.ECOC 1983, S.13-16
- [642] J.W.Fleming, D.L.Wood
Refractive index dispersion and related properties in fluorine doped silica
Appl.Optics 19(1983)3102-3104
- [643] K.Noguchi, Y.Murakami, N.Uesugi, K.Ishihara
Raman scattering spectrum analyses for fluorine-doped silica optical fibers
Appl.Phys.Lett. 44(1984)491-493
- [644] W.Heitmann, H.U.Bonewitz, A.Mühlich
New absorption bands in pure and F-doped silica optical fibres
Electr.Lett. 19(1983)616-617
- [645] T.Hosaka, S.Sudo, K.Okamoto
Dispersion of pure GeO₂ glass core and F-doped GeO₂ glass cladding single-mode optical fibre
Electr.Lett. 23(1987)24-26
- [646] Cheng J.J., Fan M.X. The effect of the fluorine ions and hydroxyl groups on some properties of silicate glasses
XIV.Int.Congr.Glass (1986), S.225-232
- [647] J.-F. Cottrant
Exodiffusion du fluor dans la silice dopee
XIV.Int.Congr.Glass (1986), S.126-132
- [648] M.Ogai, A.Iino, J.Tamura, M.Kogushi, S.Nakamura, E.Kinoshita
Fully fluorine-doped single mode fiber and its application to submarine cable
13. ECOC, Helsinki, 1987, S.167-170

- [649] B.J.Ainslie, S.P.Craig, S.T.Davey
The fabrication and optical properties of Nd³⁺ in silica-based optical fibres
Mat. Lett. 5(1987)143-146
- [650] B.J.Ainslie, S.P.Craig, S.T.Davey, B.Wakefield
The fabrication, assessment and optical properties of high-concentration Nd³⁺- and Er³⁺-doped silica based fibres
Mat.Lett. 6(1988)139-144
- [651] S.Shibata, T.Kitagawa, M.Horiguchi
Wholly-synthesised fluorine-doped silica optical fibres by the sol-gel methods
13. ECOC, Helsinki, 1987, S.147-150
- [652] A.Urano, Y.Ishiguro, M.Shigematsu, H.Kanamori, H.Yokota, S.Tanaka, M.Kyoto, G.Tanaka
Pure silica core dispersion-shifted single-mode fibers
13. ECOC, Helsinki, 1987, S.175-178
- [653] M.Shigematsu, H.Kanamori, Y.Ohga, H.Yokota, S.Tanaka, G.Tanaka
Transmission characteristics of dispersion-shifted single-mode fibers with dual shape core and fluorine added cladding by VAD method
13. ECOC, Helsinki, 1987, S.163-166
- [654] H.M.Presby, I.P.Kaminov
Binary silica optical fibers: Refractive index and profile dispersion measurements
Applied Optics 15(1976)3029-3036
- [655] J.W.Fleming
Dispersion in GeO₂-SiO₂ glasses
Applied Optics 23(1984)4486-4493
- [656] R.J.Mears, L.Reekie, S.B.Poole, D.N.Payne
Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers
Electr.Lett. 21(1985)738-740
- [657] J.Stone, C.A.Burrus
Neodymium-doped silica lasers in end-pumped fiber geometry
Appl.Phys.Lett. 23(1973)388-389
- [658] H.Namikawa, K.Arai, K.Kumata, Y.Yoshiro, H.Tamaka
Preparation of Nd-doped SiO₂ glass by plasma torch CVD
Japan.J.Appl.Phys. 21(1982)L360-L363
- [659] S.Shibata, T.Kitagawa, M.Horiguchi
Fabrication of fluorine-doped silica glasses by the sol-gel method
J.Non-Cryst.Sol. 100(1988)269-273

- [660] S.H.Wemple, D.A.Pinnow, T.C.Rich, R.E.Jaeger,
L.G.Van Uitert Binary $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system:
Refractive index behavior and energy
gap considerations
J.Appl.Phys. 44(1973)5432-5437
- [661] H.Imai, K.Arai, Y.Fujino, Y.Ishii, H.Namikawa
The role of fluorine as a codopant in
cerium activated silica glass
Phys.Chem.Glasses 29(1988)54-58
- [662] G.Frens, C.A.M.Mulder
The effects of fluorine dope in fused
silica
Rivista Staz.Sper.Vetro 6(1986)129-131
- [663] C.A.M.Mulder Defect structures in silica glass
J.Non-Cryst.Sol. 95&96(1987)303-310
- [664] P.K.Bachmann, P.Geittner, D.Leers, H.Wilson
Loss reduction in fluorine-doped sm- and
high n.a.-PCVD fibers
J.Lightwave Techn. LT-4(1986)813-817
- [665] M.B.Volf Mathematical approach to glass
Glass science and technology, Vol.9
Elsevier, Amsterdam 1988
- [666] H.Siebert Anwendungen der Schwingungsspektroskopie
in der Anorganischen Chemie.
Serie Anorg. u. Allgem. Chemie, Hrsg.
M.Becke-Goehring, Springer Verlag,
Berlin 1966
- [667] H.E.Hallam Vibrational spectroscopy of trapped
species.
J.Wiley & Sons, New York 1973
- [668] A.M.Buswell, R.L.Maycock, W.H.Rodebush
Infra-red absorption studies
X. The infra-red absorption of hydrogen
fluoride in the vapor state and in solu-
tion in an inert solvent.
J. Chem.Phys. 8(1970)362-365
- [669] E.M.Rabinovich, D.M.Krol, N.A.Kopylov, P.K.Gallagher
Retention of fluorine in silica gels and
glass.
J.Am.Ceram.Soc. 72(1989)1229-1232

LITERATURVERZEICHNIS ZU KAPITEL 10

- [670] E.M.Vogel Method of characterizing the optical
quality of glass
Appl.Optics 22(1983)2241-2242
- [671] H.D.Witzke Zur Homogenität und Strukturdiskussion
von Vorordnungsbereichen in Kieselglä-
sern
Silikattechnik 37(1985)5-8
- [672] C.H.L.Goodman The structure of silica glass and its
surface
Phys.Chem.Glasses 27(1986)27-31
- [673] J.B.MacChesney Sol-Gel and other forth generation pro-
cesses
13. ECOC Helsinki, 1987, S.71-77
- [674] J.B.MacChesney, D.W.Johnson, D.A.Fleming, F.W.Walz
Hybridised sol-gel process for optical
fibres
Electr.Lett. 23(1987)1005-1007
- [675] P.Bouten Lifetime of pristine optical fibres
Dissertation, TH Eindhoven, 1987
- [676] P.W.France Novel proof-tester for optical glass
fibers
Electr.Lett. 16(1980)117-119

ANHANG 1

Programmlisting (Ms-Basic) zur Berechnung Halsradien,
Tangentenwinkel und Oberflächenabnahmen.

```

10 REM BERECHNUNG VON H, DL/L, R2 UND ALPHA
20 DIM SG(50,10),H(50),L(50),R2(50),ALPHA(50),V1(50),V2(50),V(50)
30 R1=40
40 PI=3.141592654
50 R2=0
60 H=0
70 FOR I=1 TO 48
80 H=H+.2
90 H(I)=H
100 V1(I)=PI/3*H*H*(3*R1-H)
110 FOR J=1 TO 1000
120 R2=R2+.01
130 R2(I)=R2
140 B=(R1-H)/(R1+R2)
150 CB=1/R1*SQR(2*R1*H-H*H)
160 Q=(R1+R2)*CB
170 A=ATN(SQR(1-B*B)/B)
180 VS=2*PI*R2*Q*Q*COS(A)-PI*PI*R2*R2*Q+2*PI*R2*R2*Q*A
190 VS=VS-2*PI*R2^2*Q*SIN(A)*COS(A)-2/3*PI*R2^3*COS(A)+2*PI*R2^3*
  COS(A)
200 V2(I)=VS/2-PI/6*R2*CA*(3*R1^2*CB^2+3*(2*H*R1-H^2)+R2^2*CA^2)
210 IF V2(I)<V1(I) THEN 220 ELSE 230
220 NEXT J
230 ALPHA=ATN(SQR(1-B^2)/B)
240 ALPHA(I)=ALPHA/PI*180
250 REM BERECHNUNG DER OBERFL[CHEN F]R VERSCHIEDENE KOORDINATIONS
  ZAHLEN
260 SO=4*PI*R1^2
270 M=2*PI^2*R2*Q-4*PI*R2*Q*A-4*PI*R2^2*COS(A)
280 N=2
290 FOR J=1 TO 10
300 N=N+1
310 S(J)=SO-N*2*PI*R1*H+N/2*M
320 SG(I,J)=S(J)/SO
330 NEXT J
340 L(I)=H/R1
350 V(I)=V1(I)-V2(I)
360 NEXT I
370 LPRINT "BERECHNUNG DES HALSRADIUS UND KONTAKTWINKELS"
380 LPRINT
390 A$="H":B$="H/L":C$="R2":D$="ALPHA":E$="V1-V2"
400 LPRINT USING "\          \";X$; A$;B$;C$;D$;E$
410 LPRINT
420 FOR I=1 TO 48 430 LPRINT USING "\          \";X$;:LPRINT USING "###
  #####.###";H(I);L(I);R2(I),ALPHA(I),V(I)
440 NEXT I
450 STOP
460 LPRINT "BERECHNUNG DER OBERFLAECHE F]R VERSCHIEDENE KOORDINA
  TIONSZAHLEN"
470 LPRINT CHR$(27);CHR$(91);CHR$(49);CHR$(119)
480 LPRINT
490 LPRINT "          H/LO          KZ=  3    4    5    6    7
  8    9    10   11   12

```

```

500 LPRINT
510 FOR I=1 TO 48
520 LPRINT USING "\          \";X$;:LPRINT USING "###.###";L(I);
530 LPRINT USING "\          \";X$;
540 LPRINT USING "###.###";SG(I,1),SG(I,2),SG(I,3);SG(I,4),SG(I,5
  ),SG(I,6),SG(I,7),SG(I,8),SG(I,9),SG(I, 10)
550 NEXT I
560 END

```

ANHANG 2

Literaturübersicht zu den Tabellen

Schmelzpunkt	568, 569, 571-573
Siedepunkt	568, 569, 571-573
Dampfdruck Oxid	568, 569, 571, 573-580
Dichte	432, 571, 572, 578
Kationenradius	432, 571, 572
Elektronegativität	432
Preis	581, 582
flücht. Ausgangsverbindung	538, 570-578, 583-592
n_D	530, 559, 561, 571, 572, 578, 593-598
spez. Brechung	432, 559, 599
Dispersion	432, 559, 599
Abbe-Zahl	432, 559
Dichtefaktoren M_1	432, 560
Gitterschwingung	533, 535, 537, 543, 568, 600-603 615-624
E_g	545, 571, 572, 592, 596, 601, 605-609
E_0	545, 546, 548, 610, 611, 660
E_d	545, 546, 611, 660
λ_0	547, 548
therm. Ausdehnungskoeff.	432, 567, 568, 571, 612
atomare Abstände	432, 513, 571-573
Dietzel Feldstärke	432 oder selbst abgeschätzt

Tabellarischer Lebenslauf

25. 3. 1948	geboren in Hamburg
1954 - 58	Besuch von Volksschulen in Frankfurt/Main und Hamburg
1958 - 66	Besuch des Gymnasiums in Frankfurt/Main und Königstein/Taunus
Nov. 1966	Abitur an der Taunusschule Königstein Beginn des Physikstudiums an der Universität Frankfurt/Main
1968	Vordiplomprüfung Physik
Mai 1970	Diplomprüfung Physik, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Abt. für wissenschaftliche Photographie (Prof. Dr. Haase). Thema: Herstellung von Bleichlorideinkristallen (für Kernspurdetektion).
Sept. 1970	Beginn einer Dissertation am 1. Physikalischen Institut der RWTH Aachen (Prof. Dr. P. Grosse)
Dez. 1970	Ernennung zum wissenschaftlichen Assistenten (zunächst Verwalter)
Dez. 1974	Promotion mit der Arbeit: Optische Untersuchungen zur Gitterdynamik und elektronischen Struktur der Jodide des Arsens, Antimons und Wismuts
ab März 1975	wissenschaftlicher Mitarbeiter an dem Forschungslabor der Philips GmbH in Aachen Arbeitsgebiete: Elektrofotografie (1975-76) Glas- und Kohlenstofftechnologie (1976-80) Neue Verfahren zur Herstellung von Lichtleitfasern (ab 1980)
seit 1975	verheiratet, 2 Kinder (9 und 12 Jahre)
seit 1986	Mitglied der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft
SS 1988	Lehrauftrag zur Vorlesung "Technologie des Glases II" an der RWTH Aachen
Sept. 1988	Einreichung der vorliegenden Habilitationsschrift.
seit 1989	Mitglied der Deutschen Keramischen Gesellschaft und der American Ceramic Society
21.6.1989	Erteilung der "venia legendi" für Glaskunde an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH Aachen.