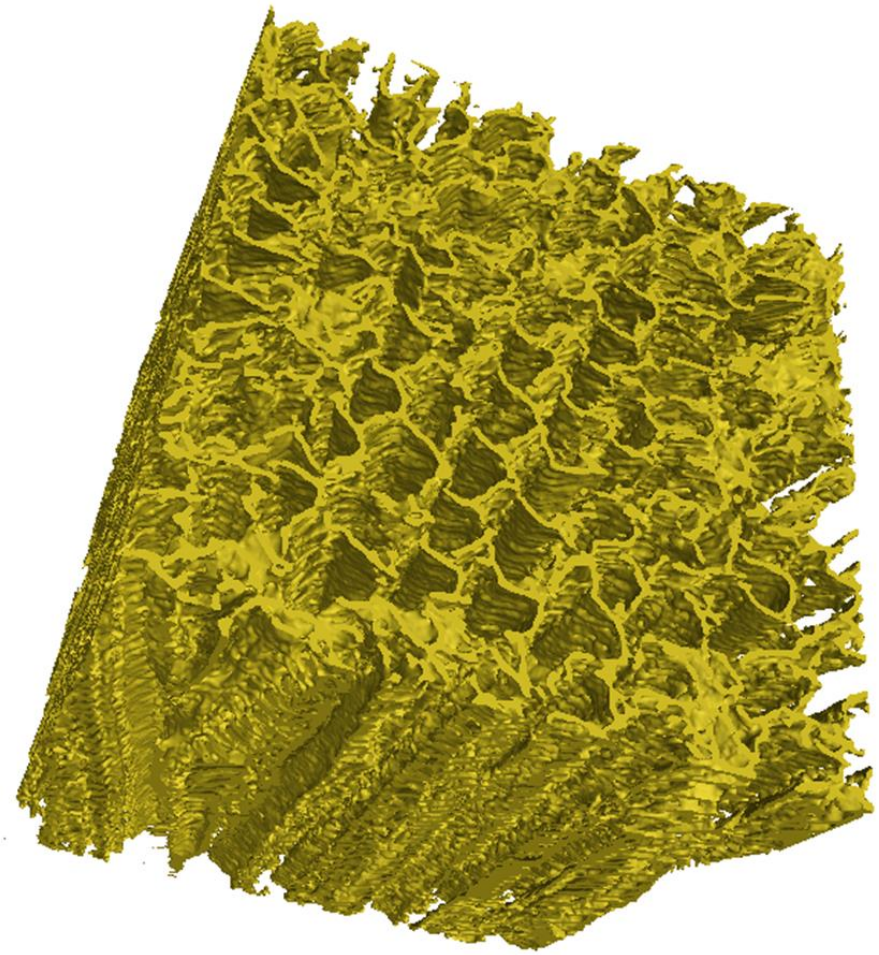
UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Herstellung von Wärmedämmstoffen aus Polyvinylalkohol-Kompositen mittels Freeze-Casting

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von
Kevin Voges, geboren in Braunschweig



Herstellung von Wärmedämmstoffen aus Polyvinylalkohol-Kompositen mittels Freeze-Casting

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Bauwissenschaften,
Institut für Materialwissenschaft
der Universität Duisburg-Essen

genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

M.Sc. Kevin Voges
geboren am 11. September 1986 in Braunschweig

Datum der Einreichung: 21. November 2018
Datum der Prüfung: 14. Februar 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Doru C. Lupascu
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Renatus Widmann

„Das wahre Vergnügen ist nicht, etwas zu wissen,
sondern es herauszufinden.“

Isaac Asimov

Danksagung

Diese Arbeit widme ich meiner Frau Daniela, die mich während dieser ganzen Zeit unterstützt hat. Sie hat mir die nötige Kraft, Zuversicht und Hilfestellung gegeben, damit ich diese Arbeit vollenden und auch die aussichtslosen Phasen überwinden konnte.
Ich bedanke mich recht herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Doru C. Lupascu für die Möglichkeit ein Teil seiner Arbeitsgruppe am Institut für Materialwissenschaft zu werden und dieses Projekt zu bearbeiten. Er hat mir neue Wege aufgezeigt, Hilfestellung geleistet und gab mir die größtmögliche Freiheit, meine Ideen selbstständig umzusetzen.
Für die Begutachtung meiner Dissertation möchte ich Prof. Dr.-Ing. Renatus Widmann vielmals danken.
Ein besonderer Dank geht an meine direkten Kollegen des Thermostop-Projekts, Christian Hübner und Miriana Vadalá, für die hilfreichen Diskussionen über dieses schwierige Thema, sowie an die Straßenbau-Crew Tommy Mielke und Domenic Ganter. Ohne euch alle wäre die Laborarbeit nur halb so produktiv und unterhaltsam gewesen.
Ich danke auch den Technikern für die Hilfestellung im Labor und bei den Messungen. Namentlich sei hier vor allem Karl-Heinz Menze für die Hilfe beim Freeze-Casting-Aufbau gedankt sowie Merlin Schmuck und Stefan Nawrath für die Messungen am REM und der Quecksilberporosimetrie. Aber auch Patrick, Alfred und Andreas haben mir bei technischen Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden.
Für die Hilfe bei allen organisatorischen Fragestellungen danke ich unserer Sekretärin Frau Sabine Kriegel und dem Finanzminister Herr Dr. Hans-Joachim Keck, die immer ein offenes Ohr, ein Formular oder eine Kostenstelle zur Hand hatten. Außerdem werde ich den Humor und Wortwitz von Herrn Keck niemals vergessen, der immer wieder für lustige Situationen gesorgt und allen den Arbeitsalltag versüßt hat.
Ein großer Dank geht auch an das gesamte UDEMAT-Team für die schöne Zeit und die gute Zusammenarbeit. Ich habe hier über die Jahre viele tolle und interessante Menschen aus allen Teilen der Welt kennen gelernt, denen ich sonst vermutlich nie begegnet wäre. Danke Vladimir, Harsh, Naveed, Danka, Irina, Martina, Maryam, Marianella, Christian F., Lacky, Morad, Nazrabi, Gabriel und Yanling, dass ihr so wunderbare Kollegen wart.
Ich möchte mich auch besonders bei meiner Familie und bei meinen Homies bedanken, die immer zu mir gehalten und mich unterstützt haben. Ohne euch und euren Zuspruch hätte ich sicher nicht so lange durchgehalten.
Zuletzt möchte ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung des „Thermostop“-Projekts (03SF0517) im Rahmen der Förderinitiative „Materialforschung für die Energiewende“ danken. Ohne diese Förderung, mit der auch die nötige technische Ausstattung angeschafft werden konnte, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Zusammenfassung

Die Wärmedämmung von Gebäuden ist wichtig, um Wärmeverluste durch die Gebäudehülle zu verringern. Die dafür eingesetzten Dämmstoffe sind hochporös und die Isolationswirkung basiert auf der Ausnutzung der geringen Wärmeleitfähigkeit ruhender Luft oder anderer Gase in den Poren. Diese hohe Porosität sorgt aber auch für eine geringe Festigkeit solcher Materialien.
Eine Möglichkeit der Festigkeitserhöhung besteht darin, die Form und Ausrichtung der Poren zu beeinflussen. In dieser Arbeit wird die Freeze-Casting-Methode zur Herstellung von porösen, anisotropen Polymerkompositen genutzt, um das Potential solcher Werkstoffe für die Nutzung als Wärmedämmstoff zu untersuchen. Bei diesem Verfahren werden Polymerlösungen oder Partikeldispersionen unter hohen Temperaturgradienten ausgehend von einer gekühlten Oberfläche gefroren. Durch das gerichtete Gefrieren und anschließende Sublimieren des Lösemittels (meist Wasser) wird ein Werkstoff mit anisotroper Porenstruktur erzeugt, dessen Eigenschaften sich parallel und senkrecht zum Temperaturgradienten signifikant unterscheiden.
Für diese Arbeit wurde der wasserlösliche Polyvinylalkohol (PVA) als Polymermatrix in verschiedenen Konzentrationen in Wasser gelöst und mit unterschiedlichen Zuschlägen zu Dispersionen gemischt. Als Zuschläge kamen sowohl oxidische Partikel (SiO_2-Nanopartikel und nanoskopische Tonminerale) als auch Cellulosefasern zum Einsatz. Das Lösemittel der so hergestellten Dispersionen wurde auf stickstoffgekühlten Substraten zur Kristallisation gebracht, wodurch sich Polymer und Zuschläge in den Zwischenräumen der Kristalle ablagerten und nach dem Entfernen des Eises im Vakuum einen anisotropen, porösen Werkstoff bildeten. Diese Werkstoffe wurden auf ihre Porenstruktur sowie thermische Leitfähigkeit und Druckfestigkeit hin untersucht, wobei beide Eigenschaften sowohl parallel (axial) als auch senkrecht (transversal) zur Gefrierrichtung gemessen wurden.
Es hat sich gezeigt, dass die Poren ein gerichtetes Gefüge aufweisen mit Kanälen bzw. Lamellen, die in Richtung des Temperaturgradienten verlaufen. Sie besitzen eine eng begrenzte Größenverteilung mit Durchmessern von ca. 15 - 40 µm. Die Wärmeleitfähigkeit liegt mit 0,030 - 0,085 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ im Bereich gängiger Dämmstoffe, wobei die Werte axial um ca. 10 - 30% höher sind als transversal. Deutlich stärker ausgeprägt ist die Anisotropie der Druckfestigkeit, die je nach Zusammensetzung in axialer Richtung um mehr als das 10-fache größer sein kann. Sie liegt mit Werten von bis zu 1,9 N/mm^2 höher als bei den meisten handelsüblichen Dämmstoffen. Es konnte auch gezeigt werden, dass sich die Anfälligkeit dieser Werkstoffe gegenüber Feuchtigkeit negativ auf die Festigkeit auswirkt, was sich durch chemische Quervernetzung des Polymers nur geringfügig verbessern ließ. Dies stellt daher den größten Nachteil dieses Materials für den Einsatz als Dämmstoff dar.

Schlagwörter: Freeze-Casting, Polymerkomposite, Wärmedämmstoffe, Anisotropie Wärmeleitfähigkeit, Druckfestigkeit

Abstract

Thermal insulation of buildings is important to reduce the loss of heat through the building envelope. Highly porous materials are widely used. They have good insulation properties due to the low thermal conductivity of stagnant air or other gases in the pores. High porosity however, results in reduced strength of such materials.

A possibility to increase the strength of pore based materials is by controlling and manipulating the pore morphology and orientation. In this work, the freeze-casting technique is utilized to produce anisotropic porous polymer composites. The potential of these materials as thermal insulators is investigated. Freeze-Casting is a method where polymer solutions or particle dispersions are cast on a cold substrate well below the melting point of the solvent. The solvent (often water) crystallizes along the temperature gradient forcing the polymer or particles to accumulate between the ice crystals. Subsequent sublimation of the solvent yields an anisotropic, porous material with different properties parallel and perpendicular to the freezing direction.

In this work, water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) is used as polymer matrix dissolved in water at different concentrations. Oxide particles (SiO_2 nanoparticles or nanoscopic clay minerals) or cellulose fibers were dispersed in these solutions and the dispersions were cast on a metallic substrate that was cooled by liquid nitrogen. After complete solidification, the ice was sublimed in vacuum. The obtained materials were examined regarding their pore structure, thermal conductivity and compressive strength, both parallel (axial) and perpendicular (transverse) to the freezing direction.

The freeze-cast materials show directional pore morphologies with channels and lamellae running parallel to the temperature gradient. They exhibit a narrow pore size distribution with diameters between 15 and 40 µm. Thermal conductivities of 0,030 - 0,085 W m^{-1} K^{-1} are in the range of conventional building insulation materials and show differences of 10 - 30% between the axial and transverse directions. The anisotropy is even more prominent for the compressive strength. Depending on the composition, it can be more than 10 times higher in axial direction with values up to 1.9 N/mm^2 which is above most of the common insulants. But it turned out that the freeze-cast materials are susceptible to moisture and the strength is significantly reduced. Chemical cross-linking of the polymer only led to slight improvements of moisture resistance. Therefore, the moisture susceptibility of these materials is the biggest drawback for the application as building insulation material.

Keywords: Freeze-casting, polymer composite, thermal insulation material, anisotropy, thermal conductivity, compressive strength

Inhaltsverzeichnis

Danksagung ..... **III**

Zusammenfassung ..... **IV**

Abstract ..... **V**

Inhaltsverzeichnis ..... **VI**

Symbole und Abkürzungen ..... **IX**

1. Einleitung **1**

2. Theoretische Grundlagen **3**

2.1 Grundlagen des Wärmetransports 3

2.1.1 Wärmeleitfähigkeit 4

2.1.2 Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit 6

2.1.3 Wärmetransport in porösen Medien 8

2.1.4 Definitionen im Bauwesen 10

2.2 Wärmedämmstoffe im Bauwesen 11

2.2.1 Historie der Wärmedämmung in Deutschland 12

2.2.2 Anforderungen an Dämmstoffe für den Einsatz in Gebäuden 15

2.2.3 Überblick über die verfügbaren Dämmstoffe 17

2.3 Grundlagen des Freeze-Castings 22

2.3.1 Bildung von Kristallkeimen 22

2.3.2 Kristallwachstum 26

2.3.3 Kristallstruktur und -wachstum von Eis 28

2.3.4 Kristallwachstum unter Temperaturgradienten 29

2.3.5 Die Freeze-Casting-Methode und ihre Anwendungsmöglichkeiten 33

2.3.6 Einflussfaktoren auf den Prozess des Freeze-Castings 39

3. Material und Methoden **43**

3.1 Verwendete Materialien 43

3.1.1 Polyvinylalkohol (PVA) 43

3.1.2 Nano-Silika (SiO_2) 45

3.1.3 Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) 46
3.1.4 Nano-Ton 48

3.2 Herstellung und Präparation der Freeze-Casts 49
3.2.1 Herstellung der Ausgangslösung/-dispersion 49
3.2.2 Versuchsaufbau und -ablauf des richtungsabhängigen Gefrierens 51
3.2.3 Vakuumtrocknung der gefrorenen Probekörper 53
3.2.4 Präparation der getrockneten Probekörper für die Analysen 54
3.2.5 Nomenklatur und Zusammensetzung der Proben 55

3.3 Verwendete Analysemethoden 57
3.3.1 Messung der Wärmeleitfähigkeit – Light Flash Analyse (LFA) 58
3.3.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit – Transient Hot-Bridge (THB) 60
3.3.3 Messung der Wärmekapazität – Differenzkalorimetrie (DSC) 63
3.3.4 Abbild der Porenstruktur – Rasterelektronenmikroskopie (REM) 65
3.3.5 Räumliches Abbild der Porenstruktur – 3D-Röntgenmikroskopie 67
3.3.6 Messung der Porengrößenverteilung – Quecksilberporosimetrie 68
3.3.7 Messung der Druckfestigkeit – mechanische Prüfmaschine 69
3.3.8 Abschätzung der Kristallinität – Röntgendiffraktometrie (XRD) 69
3.3.9 Bestimmung der Partikelgröße – dynamische Lichtstreuung (DLS) 70

4. Ergebnisdarstellung und -diskussion der untersuchten Freeze-Casts 72

4.1 Beschreibung der hergestellten Freeze-Casts 72
4.2 Rohdichte der hergestellten Freeze-Casts 73
4.3 Kristallinität der PVA-Freeze-Casts 79
4.4 Innere Struktur der Freeze-Casts 80
4.4.1 Rastermikroskopische Aufnahmen 81
4.4.2 Abhängigkeit der Struktur von der Gefriergeschwindigkeit 87
4.4.3 3D-Abbild der Porenstruktur 90
4.4.4 Porengrößenverteilung der Freeze-Casts 91

4.5 Wärmeleitfähigkeit der Freeze-Casts 95
4.5.1 Wärmekapazität der Ausgangsstoffe 95
4.5.2 Wärmeleitfähigkeit aus THB-Messungen 98
4.5.3 Anisotrope Wärmeleitfähigkeit aus LFA-Messungen 101

4.5.4 Einordnung der gemessenen thermischen Leitfähigkeiten 105

4.6 Uniaxiale Druckfestigkeit der Freeze-Casts 107

4.6.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramme und Versagensmechanismen 107

4.6.2 Ermittlung der Druckfestigkeit 112

4.6.3 Einordnung der gemessenen Festigkeitswerte 118

4.7 Einfluss von Feuchtigkeit auf die Freeze-Casts 122

4.7.1 Veränderung der Eigenschaften durch Luftfeuchtigkeit 123

4.7.2 Verbesserung der Feuchtebeständigkeit durch Quervernetzung 124

4.8 Skalierungspotential des Freeze-Casting-Prozesses 127

4.9 Brennbarkeit des Materials 129

4.10 Weitere potentielle Materialien für das Freeze-Casting 132

5. Fazit und Ausblick 136

5.1 Bewertung der Freeze-Casts als potentieller Dämmstoff 136

5.2 Ausblick: Weitere mögliche Materialkombinationen 140

5.3 Ausblick: Weitere Anwendungsfelder der Freeze-Casts 140

6. Anhang 142

6.1 Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe 142

6.2 Ultraschallbehandlung der SiO_2-Partikel – DLS-Messung 143

6.3 Typische Schädigungen der Freeze-Casts 144

6.4 Zusammenstellung der Wärmeleitfähigkeiten 145

6.5 Zusammenstellung der uniaxialen Druckfestigkeitsversuche 146

Literaturverzeichnis 147

Abbildungsverzeichnis 165

Tabellenverzeichnis 172

Eidesstattliche Erklärung 173

Symbole und Abkürzungen

Symbole

A	Fläche
α	Temperaturleitfähigkeit
β	Wärmeausdehnungskoeffizient
β	Parameter zur Berücksichtigung des Energieübergangs zwischen Porengas und Porenwand
C	Konzentration
C_i	Konzentration der Diffusionsschicht
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	Proben-/Bauteildicke
d	Netzebenenabstand
D	Diffusionskoeffizient
d_p	Porendurchmesser
δ	Dicke der Diffusionsschicht
ΔG	freie Enthalpie
ΔG_{crit}	kritische freie Enthalpie der Keimbildung
ΔG_{hetero}	freie Enthalpie der heterogenen Keimbildung
ΔG_{homo}	freie Enthalpie der homogenen Keimbildung
ΔG_s	freie Enthalpie einer Oberfläche
ΔG_v	freie Enthalpie eines Volumens
$\Delta_v G$	freie Enthalpie der Zusammenlagerung einzelner Moleküle/Atome
ΔH_f	Latente Wärme
ΔT	Temperaturdifferenz
E	Elastizitätsmodul
ε	Emissionsgrad

η	Viskosität
F	Korrekturfaktor
g	Erdbeschleunigung
H_{liq}	Enthalpie einer Schmelze
H_{sol}	Enthalpie eines Festkörpers
I	Stromstärke
J_{hin}	Materialfluss zur Oberfläche
$J_{rück}$	Materialfluss von Oberfläche weg
k	Extinktionskoeffizient
Kn	Knudsen-Zahl
L	Löslichkeit
L_∞	Löslichkeit eines großen Kristalls
L_c	Kristallgröße
L_g	Mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ_c^*	Beitrag der Konvektion zur Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe
λ_g^*	Beitrag der Gaswärmeleitfähigkeit zur Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe
λ_r^*	Beitrag der Wärmestrahlung zur Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe
λ_s^*	Beitrag der Feststoffwärmeleitfähigkeit zur Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe
m	Masse
M_w	Molekulargewicht
p	Druck
P_{el}	elektrische Leistung
p_∞	Dampfdruck einer ebenen Phasengrenze
Φ	gemessenes DSC-Signal
Φ	Porosität
ϕ	Kontaktwinkel

Q	Wärme
$\dot{Q}$	Wärmestrom
q	Wärmestromdichte
q_r	Beitrag der Strahlung zur Wärmestromdichte
q_r^0	Beitrag der Strahlung zur Wärmestromdichte in porösen Stoffen
R	allgemeine Gaskonstante
R	Wärmedurchlasswiderstand
r	Radius
R_c	Keimbildungsrate
r_c	kritischer Keimbildungsradius
R_{se}	Wärmeübergangswiderstand zwischen Bauteil und Außenluft
R_{si}	Wärmeübergangswiderstand zwischen Bauteil und Raumluft
R_T	Wärmedurchgangswiderstand
Ra	Rayleigh-Zahl
ρ	Dichte
ρ_s	Dichte des Feststoffgerüsts
ρ^*	Rohdichte eines porösen Stoffes
ρ_{cube}	Würfeldichte
ρ_{theo}	theoretische Dichte
ρ_{zyl}	Zylinderdichte
σ	mechanische Spannung
σ	Grenzflächenspannung
σ_{nl}	Grenzflächenspannung zwischen Keim und Flüssigkeit
σ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit
σ_{sn}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Keim
θ	Glanzwinkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene eines Kristalls
T	Temperatur
t	Zeit

T_m	Schmelztemperatur
U	Spannung
U	Wärmedurchgangskoeffizient (früher k)
v_{cr}	kritische Gefriergeschwindigkeit
V	Volumen
V_m	Molvolumen
w	Massenanteil
x	Weglänge

Abkürzungen

CSH	Calcium-Silikat-Hydrat
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
EDX	energiedispersive Röntgenspektrometrie
EnEG	Energieeinspargesetz
EnEV	Energieeinsparverordnung
EPS	expandiertes Polystyrol
FC	Freeze-Casting
GA	Glutaraldehyd
HAP	Hydroxylapatit
IR	Infrarot
KAK	Kationenaustauschkapazität
LFA	Light Flash Analyse
MFC	mikrofibrillierte Cellulose
NC	Nano-Ton (engl.: Nanoclay)

PAA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglycol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
THB	Heizbrückenverfahren (engl.: Transient Hot-Bridge)
THS	Heizstreifenmethode (engl.: Transient Hot-Strip)
VIP	Vakuumisolationspaneel
WLF	Wärmeleitfähigkeit
XPS	extrudiertes Polystyrol
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)

1. Einleitung

Damit Menschen sich in einem Gebäude wohlfühlen, bedarf es unter anderem einer gewissen Raumtemperatur, die das ganze Jahr über etwa konstant gehalten werden sollte – unabhängig von äußeren klimatischen Bedingungen. Hierfür müssen die Räume in der kalten Jahreszeit geheizt und an heißen Tagen teilweise gekühlt werden. Ein nicht unerheblicher Teil der für die Klimatisierung eines Gebäudes aufgewendeten Energie geht jedoch durch die Gebäudehülle verloren. Damit diese Verluste möglichst niedrig ausfallen, ist es nötig, den Wärmetransport durch die Außenwände in Form geeigneter Materialien, der Wärmedämmstoffe, zu minimieren. Auch der Gesetzgeber gibt Richtlinien vor [1], um unnötige Wärmeverluste zu vermeiden, Ressourcen zu sparen und so dem Klimawandel entgegenzuwirken. Eine effektive Wärmedämmung ist daher essentiell, um diese Richtlinien einzuhalten und den Energieverbrauch zu verringern. Doch nicht nur für die Umwelt, sondern auch für den eigenen Geldbeutel zahlt sich eine effektive Dämmung aus, da durch die Senkung des Energiebedarfs Heizkosten eingespart werden können.

Wärmedämmstoffe zeichnen sich durch eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit aus, die in der Regel auf der Ausnutzung der niedrigen Wärmeleitfähigkeit stehender Luft in den Hohlräumen (Poren) des Materials basiert. Einige Ansätze gehen sogar noch weiter und ersetzen die in den Poren vorhandene Luft durch Gase niedrigerer Leitfähigkeit wie Argon oder Krypton [2] oder reduzieren den Luftdruck stark, um den Wärmetransport weiter zu verringern (Vakuumisolationspaneele [3]).

Die hohe Porosität solcher Materialien geht aber auch immer mit einer geringen Festigkeit einher. Einen Ansatz, die Festigkeit porenbasierter Dämmstoffe zu erhöhen, kann die Formgebung der Poren hin zu einer gerichteten Struktur sein, bei der parallele Porenkanäle ähnlich wie Hohlstäbe wirken und so für eine Festigkeitssteigerung sorgen. Um solch eine Strukturierung zu erreichen, wird in dieser Arbeit das Potential der so genannten Freeze-Casting-Methode für die Herstellung von Wärmedämmstoffen erhöhter Festigkeit auf Basis eines Polymers und verschiedener Zuschläge (Partikel und Fasern) untersucht. Bei dieser Methode wird eine, meist wasserbasierte, Polymerlösung bzw. Partikeldispersion in einen Behälter gefüllt, dessen Unterseite kontinuierlich auf Temperaturen unterhalb der Gefriertemperatur gekühlt ist. So entsteht ein gerichtetes Wachstum von Eiskristallen in Richtung des Temperaturgradienten, während sich das Polymer und die Partikel bzw.

Fasern in den Zwischenräumen der Eiskristalle ablagern. Durch Sublimation des Eises im Vakuum erhält man dann ein anisotropes Gefüge mit Porenkanälen senkrecht zur gekühlten Fläche – ein Negativabdruck der Eiskristalle. Die Eigenschaften eines so hergestellten Werkstoffs, wie beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit oder die Festigkeit, zeigen ebenfalls eine starke Richtungsabhängigkeit und sollen in dieser Arbeit in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsmaterialien und Zusammensetzungen untersucht werden.

Als Polymer wurde der ungiftige, wasserlösliche Polyvinylalkohol (PVA) in Verbindung mit verschiedenen Zuschlägen (Silika-Nanopartikel, Cellulosefasern und nanoskopische Tonminerale) verwendet. Bei der Materialauswahl wurde in erster Linie auf eine geringe Toxizität und eine gute Verfügbarkeit der Rohstoffe geachtet, da Dämmstoffe in der Regel in großen Mengen benötigt werden. Der Anteil und das Verhältnis von PVA und Zuschlägen wurden variiert, um die Einflüsse auf die Eigenschaften des Materials zu untersuchen. Neben der Porenstruktur, die mittels Rasterelektronenmikroskopie, 3D-Röntgenmikroskopie (räumliche Struktur) und Quecksilberporosimetrie analysiert wurde, ist vor allem das wichtigste Merkmal eines Dämmstoffs – die Wärmeleitfähigkeit – mit zwei unterschiedlichen Verfahren (Light Flash Analyse und Transient Hot-Bridge-Methode) gemessen worden. Die Festigkeit des Materials wurde über uniaxiale Druckversuche bestimmt. Da beide Eigenschaften strukturbedingt stark anisotrop sind, wurden sie jeweils axial (parallel zu den Porenkanälen) und transversal (senkrecht zu den Porenkanälen) gemessen. Des Weiteren wurden die Feuchtebeständigkeit, das Brandverhalten und die Möglichkeit des Hochskalierens der Probengröße untersucht, die ebenfalls wichtig für die Bewertung des Materials als potentieller Dämmstoff sind.

Der Aufbau der Arbeit besteht aus fünf Hauptkapiteln. Zunächst wird im zweiten Kapitel die Theorie zum Wärmetransport beschrieben und die Eigenschaften und Anforderungen von Wärmedämmstoffen im Bauwesen erläutert. Außerdem wird ein Überblick über die so genannte Freeze-Casting-Technik zur Herstellung anisotroper, poröser Werkstoffe gegeben. In Kapitel drei folgt dann die Beschreibung der verwendeten Ausgangsstoffe, der Probenherstellung sowie der eingesetzten Analysemethoden. Daran anschließend werden in Kapitel vier die Ergebnisse aller Messungen dargestellt und mit Bezug auf die gängigen Dämmstoffe im Bauwesen diskutiert. Im fünften Kapitel folgt schließlich das Fazit mit der Bewertung der hergestellten Materialien als potentielle Dämmstoffe für den Einsatz in Gebäuden sowie ein Ausblick über mögliche weitere Materialsysteme und Anwendungen.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigsten theoretischen Grundlagen erläutert. Dazu gehören vor allem die Betrachtung des Wärmetransports sowie die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse. Im Anschluss folgt ein Abschnitt über die bereits vorhandenen Dämmstoffe im Bauwesen, in dem kurz auf deren Geschichte sowie deren Anforderungen im Bausektor eingegangen und ein Überblick über die gängigen Dämmstoffe gegeben wird. Abgeschlossen werden die theoretischen Grundlagen mit einer Passage zur Kristallisation sowie zur Technik der Freeze-Casting-Methode und den Einflussfaktoren, die die Struktur der so hergestellten Materialien bestimmen.

2.1 Grundlagen des Wärmetransports

Dieses Kapitel beschreibt die grundlegenden Prozesse des Wärmetransports und der Wärmeleitung. Die Informationen stammen aus den Büchern von Fischer et al. [4], Gibson und Ashby [5], Wagner [6], Böckh und Wetzel [7], Özişik [8] sowie der Arbeit von Martin Zeitler [9]. Alle weiteren Quellen wurden entsprechend gekennzeichnet.

Die Wärme ist in der Thermodynamik als eine Form des Energietransportes über Systemgrenzen hinaus definiert und demnach eine Prozessgröße. Gibt ein Körper Wärme ab, so verringert sich seine thermische Energie, im umgekehrten Fall nimmt sie zu. Ein Wärmetransport tritt immer dann auf, wenn ein Temperaturgradient vorhanden ist. Dabei fließt Wärme von Bereichen mit hoher Temperatur zu solchen mit niedriger Temperatur. Liegt kein Temperaturgradient vor, so kann auch keine Wärme übertragen werden und das System ist im thermischen Gleichgewicht. Energieübertragung in Form von Wärme kann dabei auf drei unterschiedliche Arten erfolgen:

- Wärmeleitung in Festkörpern und ruhenden Fluiden
- Wärmeströmung (Konvektion) durch den Transport von Teilchen in strömenden Fluiden
- Wärmestrahlung durch elektromagnetische Wellen

Die Wärmeleitung (auch Konduktion genannt) geschieht in Festkörpern in Form von gekoppelten Schwingungen des Gitters (Phononen). Bei Metallen kommt ein zusätzlicher

Beitrag zum Wärmetransport durch die Beweglichkeit und Stöße der freien Elektronen hinzu. In Flüssigkeiten und Gasen wird Wärme als kinetische Energie durch Stöße der Atome/Moleküle untereinander transportiert.

Im Fall der Konvektion können zwei Arten unterschieden werden. Bei der erzwungenen Konvektion handelt es sich um Strömungen, die durch äußere Einflüsse angeregt werden (z.B. durch Pumpen oder Unterschiede der Geländehöhe). Bei der freien Konvektion hingegen führt der temperaturinduzierte Dichteunterschied eines Fluids zu einer makroskopischen Materialströmung, mit der das System versucht diese Unterschiede auszugleichen.

Der Transport durch Wärmestrahlung unterscheidet sich von den anderen beiden Prozessen grundlegend. Hierbei geschieht der Energietransport in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dazu ist kein Trägermedium notwendig, wodurch auch eine Übertragung im Vakuum möglich ist. Als Wärmestrahlung wird der Wellenlängenbereich von 0,8 - 400 µm bezeichnet.

2.1.1 Wärmeleitfähigkeit

Der Wärmestrom $\dot{Q}$ ist definiert als die Wärmemenge dQ, die pro Zeit dt übertragen wird:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \tag{2.1}$$

Die Wärmeleitfähigkeit kann nun mithilfe des Fourier'schen Gesetzes zum stationären Wärmestrom hergeleitet werden. Durch eine ebene Wand mit der Fläche A und dem Temperaturgradient dT/dx fließt der Wärmestrom $\dot{Q}$ (Abbildung 2.1). Es gilt die folgende Gleichung:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \tag{2.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor λ ist hierin die temperatur- und materialabhängige Wärmeleitfähigkeit [W m^{-1} K^{-1}]. Sie beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes Energie in Form von Wärme zu transportieren. Das negative Vorzeichen in Gleichung (2.2) zeigt an, dass die Wärme immer von heiß nach kalt fließt. Dabei ist der Wärmestrom umso größer, je höher die Wärmeleitfähigkeit ist.

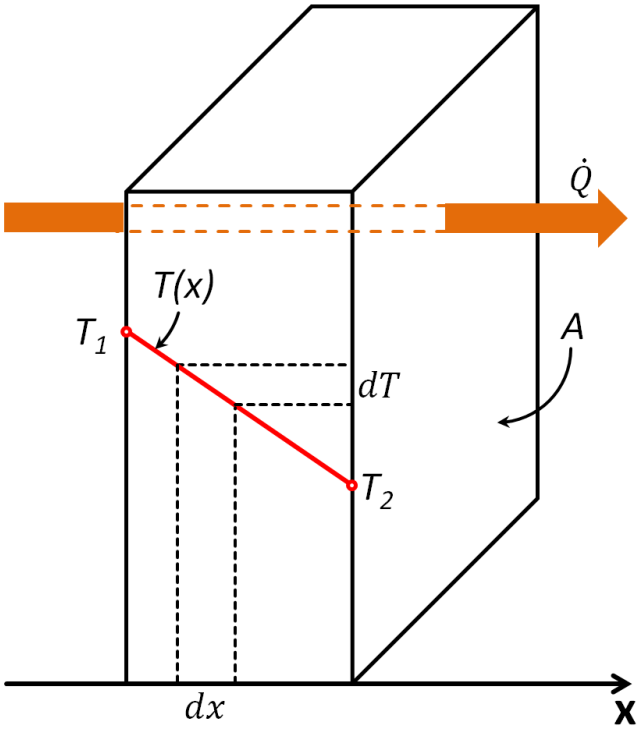


Abbildung 2.1: Temperaturverlauf in einer ebenen Platte mit der Fläche *A* bei einem stationären Wärmestrom (nach [6]).

Mit

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} \tag{2.3}$$

lässt sich der Wärmestrom pro Fläche noch zur Wärmestromdichte q zusammenfassen, sodass man die stationäre Wärmeleitungsgleichung für den eindimensionalen Fall erhält:

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \tag{2.4}$$

Und für den dreidimensionalen Fall lautet sie:

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \text{grad}\, T \tag{2.5}$$

In anisotropen Werkstoffen und Kristallen ist die Wärmeleitfähigkeit in verschiedenen Richtungen unterschiedlich. Die Wärmeleitfähigkeit ist dann nicht einfach ein Skalar, sondern ein Tensor zweiter Stufe in der Form

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Stehen die anisotropen Achsen senkrecht zueinander, so sind nur drei voneinander unabhängige Koeffizienten vorhanden und ungleich Null. Der Wärmeleitfähigkeitstensor vereinfacht sich zu

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

Somit ist der Vektor der Wärmestromdichte in anisotropen Materialien nicht zwingend senkrecht zu den Isothermen und die Richtung des Wärmestroms weicht von der Richtung des Temperaturgradienten ab.

2.1.2 Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit

Bei der stationären Wärmeleitungsgleichung geht man von zeitlich konstanten Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen aus. In den meisten Fällen bleiben diese über die Zeit jedoch nicht konstant, sondern verändern sich durch äußere Einflüsse. Bei der zeitabhängigen instationären Wärmeleitung spielt die Fähigkeit des Materials Wärme zu speichern eine Rolle, die so genannte spezifische Wärmekapazität c_p [J kg^{-1} K^{-1}] bei konstantem Druck. Sie gibt an, welche Wärmemenge von einem Körper der Masse m aufgenommen oder abgegeben werden muss, um diesen um eine gewisse Temperatur ΔT aufzuheizen oder abzukühlen:

$$dQ = c_p \cdot m \cdot dT \tag{2.8}$$

Oder ausgedrückt als Wärmestrom:

$$d\dot{Q} = c_p \cdot m \cdot \frac{dT}{dt} \tag{2.9}$$

Die Wärmekapazität ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu.

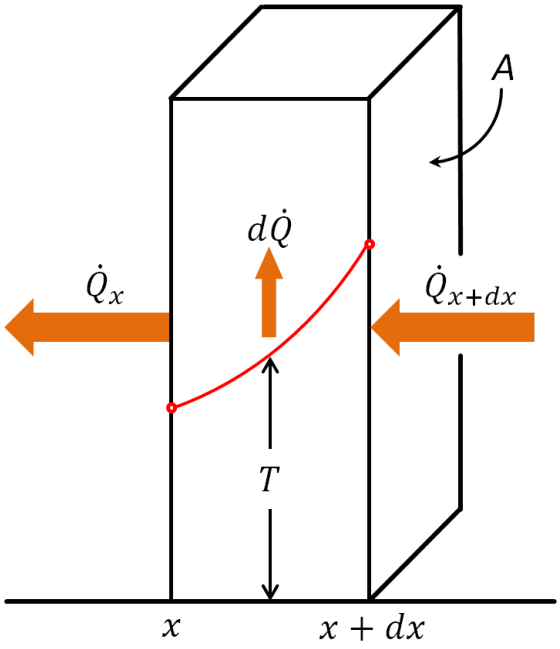


Abbildung 2.2: Temperaturverlauf in einer dünnen Schicht *dx* einer ebenen Platte mit der Fläche *A* bei einem instationären Wärmestrom (nach [6]).

Geht man nun für die Herleitung der stationären Wärmeleitung wieder von einer ebenen Platte aus (Abbildung 2.2), wobei der in die Platte eingehende Wärmestrom ungleich dem ausgehenden Wärmestrom ist, so ergibt sich für den Wärmestrom $\dot{Q}_x$ an der Stelle *x*:

$$\dot{Q}_x = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \tag{2.10}$$

Und $\dot{Q}_{x+dx}$ an der Stelle $x + dx$:

$$\dot{Q}_{x+dx} = \dot{Q}_x + \frac{\partial \dot{Q}}{\partial x} dx = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda \cdot A \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \tag{2.11}$$

Somit beträgt die Änderung des Wärmestroms:

$$d\dot{Q} = \dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+dx} \tag{2.12}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.9) - (2.11) in (2.12) erhält man:

$$c_p \cdot m \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot A \cdot dx \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{2.13}$$

Die Masse *m* kann ausgedrückt werden über die Dichte ρ und das Volumen $V = A \cdot dx$, sodass sich die partielle Differentialgleichung für die orts- und zeitabhängige Temperaturverteilung der Platte ergibt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{2.14}$$

Das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu Dichte und Wärmekapazität kann nun zu einem neuen Materialkennwert, der Temperaturleitfähigkeit α [m^2/s], zusammengefasst werden:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \tag{2.15}$$

Der Wert α ist ebenfalls temperaturabhängig und die einzige Materialeigenschaft, welche den zeitlichen Verlauf der Temperaturverteilung bei Erwärmung oder Abkühlung bestimmt.

2.1.3 Wärmetransport in porösen Medien

Der Wärmetransport in porösen Medien wird maßgeblich von der Porosität bestimmt. Sie kann mithilfe der Rohdichte ρ^* und der Reindichte des Feststoffs ρ_s ermittelt werden:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \tag{2.16}$$

Die Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe (λ_{ges}) ist das Resultat verschiedener Formen des Wärmetransports: der Wärmeleitfähigkeit des Feststoffgerüsts λ_s^*, der Wärmeleitfähigkeit des Porengases λ_g^*, der Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung λ_r^* und dem Beitrag der Konvektion λ_c^*.

$$\lambda_{ges} = \lambda_s^* + \lambda_g^* + \lambda_r^* + \lambda_c^* \tag{2.17}$$

Der Anteil des Feststoffgerüsts an der Gesamtwärmeleitfähigkeit ist dabei vor allem abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials λ_s multipliziert mit dessen Volumenanteil $(1 - \Phi)$ sowie einem Korrekturfaktor, der die Struktur, Anordnung und Konnektivität der Poren berücksichtigt.

Der Beitrag durch die Wärmeleitung des Gases in den Poren kann durch Multiplikation der Wärmeleitfähigkeit des Porengases λ_g mit dem Volumenanteil der Luft (Φ) abgeschätzt werden. Hinzu kommt der Einfluss durch die Größe der Poren. Ist diese sehr klein und liegt im Bereich der mittleren freien Weglänge L_g der Gasmoleküle, so verringert sich die Wärmeleitfähigkeit des Gases innerhalb der Pore $\lambda_{g,P}$ (häufig als „Knudsen-Effekt“ bezeichnet [10–12]).

$$\lambda_{g,P} = \frac{\lambda_{g,0}}{(1 + 2 \cdot \beta \cdot Kn)} \tag{2.18}$$

Hierbei ist $\lambda_{g,0}$ die Wärmeleitfähigkeit des Gases bei Standardbedingungen (25 °C, 1013 hPa), β ist ein Parameter, der den Energieübergang zwischen Gasmolekülen und Porenwand berücksichtigt (zwischen 1,5 und 2 [10], für Luft etwa 2 [11]) und *Kn* ist die Knudsen-Zahl, die sich aus L_g und dem Porendurchmesser d_P ergibt:

$$Kn = \frac{L_g}{d_P} \tag{2.19}$$

Um die Wärmeleitfähigkeit in Poren zu reduzieren, müssen diese somit sehr klein sein oder die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle muss sehr groß sein, was beispielsweise durch Reduktion des Drucks erreicht werden kann. Die mittlere freie Weglänge gewöhnlicher Luft unter Standardbedingungen liegt bei etwa 70 nm [11,13], sodass dieser Effekt erst ab einer Porengröße unter etwa 10 µm zum Tragen kommt.

Der Wärmetransport durch Strahlung kann im einfachsten Fall durch den Strahlungsaustausch zweier paralleler Oberflächen abgeschätzt werden. Besitzen diese die Temperaturen T_1 und T_2 sowie die Emissionsgrade ε_1 und ε_2, so kann die Wärmestromdichte durch Strahlung q_r^0 mithilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes abgeschätzt werden:

$$q_r^0 = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \cdot ({T_1}^4 - {T_2}^4) \tag{2.20}$$

Hierin ist σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4}). Wird nun ein poröser Stoff zwischen den beiden Oberflächen platziert, so kann die Strahlungsabschwächung über das Lambert-Beer'sche Gesetz abgeschätzt werden:

$$q_r = q_r^0 \cdot exp - (k \cdot d \cdot \frac{\rho^*}{\rho_s}) \tag{2.21}$$

Mit dem Extinktionskoeffizient *k* des Feststoffs sowie der Dicke *d* des porösen Materials. Somit kann der Strahlungsanteil der Wärmeleitfähigkeit durch einen porösen Stoff ermittelt werden, dessen Temperaturdifferenz von einer Außenfläche zur anderen ΔT beträgt:

$$\lambda_r^* = \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \cdot \frac{({T_1}^4 - {T_2}^4)}{\Delta T} \cdot exp - (k \cdot d \cdot \frac{\rho^*}{\rho_s}) \tag{2.22}$$

Der Einfluss der Konvektion auf die Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe ist stark von der Porengröße abhängig. In kleinen Poren sind die Temperatur- und damit die Dichteunterschiede sehr gering, wodurch sich keine freie Konvektion einstellen kann. Die Porengröße, ab der freie Konvektion eintritt, kann mit Hilfe der Rayleigh-Zahl *Ra* abgeschätzt werden:

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot \rho \cdot \Delta T \cdot {d_p}^3}{\eta \cdot \alpha} \tag{2.23}$$

Hierin ist g die Erdbeschleunigung, β der Wärmeausdehnungskoeffizient des Porengases, ρ die Dichte des Porengases, ΔT die Temperaturdifferenz zwischen den gegenüberliegenden Porenwänden, d_p der Abstand der Porenwände, η die Viskosität des Porengases und α die Temperaturleitfähigkeit des Porengases. Es gilt, dass $Ra > 1700$ sein muss, damit freie Konvektion stattfindet [6,9]. Geht man von Luft unter atmosphärischen Bedingungen aus, so zeigt sich, dass Konvektion für poröse Stoffe in der Regel vernachlässigt werden kann [5,9].

2.1.4 Definitionen im Bauwesen

Die Wärmeleitfähigkeit λ stellt im Bauwesen eine der wichtigsten Größen dar, um den Wärmetransport durch Bauteile wie Wände, Decken, Fenster etc. zu bemessen. An ihr lässt sich erkennen, wie gut ein Baustoff Wärme leitet und ob er als Dämmstoff in Frage kommt. Daneben haben sich im Bauwesen noch weitere Größen etabliert. Sie beziehen den materialabhängigen λ-Wert auf die Dicke *d* eines Bauteils und beinhalten auch die Wärmeübertragung aus der Luft an das Bauteil und umgekehrt.

Für eine ebene Schicht eines quasihomogenen Materials ergibt sich der Wärmedurchlasswiderstand *R* [m^2 K W^{-1}] aus dem Quotienten von *d* und λ:

$$R = \frac{d}{\lambda} \tag{2.24}$$

Da Wände in der Regel ein Verbund aus verschiedenen Materialschichten sind (Putz, Beton, Dämmstoff usw.), werden die *R*-Werte einzelner Schichten einfach aufsummiert und man erhält den so genannten Wärmedurchgangswiderstand R_T:

$$R_T = R_{si} + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \cdots + \frac{d_n}{\lambda_n} + R_{se} \tag{2.25}$$

Die beiden Größen R_{si} und R_{se} nennen sich Wärmeübergangswiderstände. Sie stellen den Widerstand dar, der beim Wärmeübergang von der Luft an die Bauteiloberfläche und umgekehrt auftritt. Hierin enthalten sind die Einflüsse durch Wärmestrahlung und Konvektion. In der DIN EN ISO 6946 [14] liegen Bemessungswerte für die Wärmeübergangswiderstände tabellarisch vor, die sich unter anderem auch je nach Ausrichtung der Bauteiloberfläche (horizontal oder vertikal) unterscheiden.

Aus dem Wärmedurchgangswiderstand R_T kann schließlich der so genannte Wärmedurchgangskoeffizient *U* durch Kehrwertbildung bestimmt werden:

$$U = \frac{1}{R_T} \tag{2.26}$$

Mithilfe des *U*-Wertes (früher *k*-Wert) lässt sich schließlich bei einer Temperaturdifferenz ΔT der Luft zwischen beiden Seiten einer Wand die Wärmestromdichte bestimmen:

$$q = U \cdot \Delta T \tag{2.27}$$

Der *U*-Wert ist also die Größe, die den Wärmeübergang zwischen zwei Luftschichten quantifiziert, die durch ein ebenes Bauteil getrennt sind. Er ist eine wichtige Bemessungsgröße in der Bauphysik und wird auch in gesetzlichen Vorgaben zum Wärmeschutz herangezogen, um die maximal zulässigen Wärmeverluste durch einzelne Bauteile eines Gebäudes zu erfassen. So dürfen beispielsweise in der aktuellsten Fassung der Energieeinsparverordnung (EnEV) die *U*-Werte einer Wand nach der Gebäudesanierung nicht über 0,24 W m^{-2} K^{-1} hinausgehen [1]. Mithilfe der Gleichungen (2.25) und (2.26) kann also die erforderliche Schichtdicke *d* eines Dämmstoffs mit bekannter Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden, die für die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben nötig ist.

2.2 Wärmedämmstoffe im Bauwesen

Um die Energiebilanz von Gebäuden zu verbessern, ist es unerlässlich, sie thermisch möglichst gut nach außen abzudichten. Die täglichen und jährlichen Temperaturschwankungen sollen abgeschirmt werden, um die Temperatur im Gebäudeinneren auch mit geringen Heiz- bzw. Kühlleistungen stabil auf behaglichem Niveau zu halten. Hierfür werden unterschiedliche, in der Regel poröse Dämmstoffe mit geringen Wärmeleitfähigkeiten eingesetzt, um Wände, Decken und Böden damit

auszukleiden. Das folgende Kapitel soll einen kurzen historischen Abriss über die Geschichte der Wärmedämmung in Deutschland geben. Zudem werden die Anforderungen an Dämmstoffe beschrieben und die wichtigsten Materialien mit Vor- und Nachteilen vorgestellt.

2.2.1 Historie der Wärmedämmung in Deutschland

Bereits in der Bronzezeit nutzten die Menschen ohne genauere Kenntnis über die zugrundeliegenden Mechanismen die isolierende Wirkung von Strohdächern und Wänden aus Flechtwerk, zwischen die trockenes Gras eingebracht wurde. Diese Bauweise sorgte schon damals für beachtliche Dämmeigenschaften. Lange Zeit boten Häuser aus natürlichen Baustoffen wie Holz, Stroh, Seegras und Pflanzenfasern einen relativ guten und dem Material intrinsischen Wärmeschutz. Mit dem Beginn des Baus von Stein- und Fachwerkhäusern aufgrund von Holzmangel und Bevölkerungswachstum stieg der Wärmetransport durch die Wände stark an und somit sank der Wohnkomfort. Erst mit der Industrialisierung und dem Aufkommen von Wärmekraftmaschinen wurde sich eingehender mit thermischer Isolation und dem Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse beschäftigt, um die Wirkungsgrade der Maschinen zu verbessern. Hier waren vor allem Hochtemperatur-Dämmstoffe gefragt, wie Schlackenwolle, Kieselgur oder das gesundheitsschädliche Asbest [15].

Der Einsatz in Gebäuden ließ zunächst noch auf sich warten und begann bis auf einige wenige Ausnahmen erst Anfang des 20. Jahrhunderts, als unter anderem J. S. Cammerer mit seinem Buch „Die konstruktiven Grundlagen des Wärme- und Kälteschutzes im Wohn- und Industriebau“ [16] eine der damals umfangreichsten Betrachtungen von Bau- und Dämmstoffen bezüglich Wärmeleitwerten veröffentlichte. Es lieferte belastbare Kennwerte, bei denen auch die nicht zu vernachlässigenden Einflüsse der Feuchte betrachtet wurden. Bis diese Kenntnisse aus der Wissenschaft bei Architekten und Baumeistern Beachtung fanden, vergingen erneut einige Jahre und eine 38 cm starke Vollziegelwand, die im Preußischen Staat als Maß für ausreichenden Wärmeschutz galt, blieb bis nach dem zweiten Weltkrieg im Hausbau das Mittel der Wahl. Die höhere Wärmekapazität massiver Wände wurde als wichtiger angesehen als eine geringe Wärmeleitfähigkeit [15]. Erst in der Nachkriegszeit kam mit der „DIN 4108 Wärmeschutz im Hochbau“ [17] dann das erste

technische Regelwerk, das die Anforderungen an den Wärmeschutz von Aufenthaltsräumen in Gebäuden genauer beschrieb. Doch auch diese Norm ging, bis auf einige Ausnahmen in ungünstigen Klimaregionen Deutschlands, nicht über den typischen *U*-Wert einer 38 cm starken Vollziegelwand von 1,56 W/(m^2·K) hinaus.

Striktere gesetzliche Regelungen folgten dann, bedingt durch die Ölkrise in den 1970er Jahren, im Rahmen des Energieeinsparungsgesetzes (EnEG) und der darin enthaltenen „Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden“ (Wärmeschutzverordnung) von 1977 [18]. In dieser wird staatlich geregelt, wie groß die Wärmedurchgangskoeffizienten von Wänden, Decken, Fenstern, etc. bei Neubauten und Sanierungen maximal sein dürfen. Diese Regelung sorgte für eine Steigerung der Dämmstoffabsätze in den Folgejahren, doch Kritik an der Wärmedämmung von Gebäuden blieb weiterhin bestehen [19]. Die Wärmeschutzverordnung wurde dann in den Jahren 1984 [20] und 1995 [21] neu gefasst, wobei neben einigen Detailänderungen vor allem das Niveau des Wärmeschutzes hin zu niedrigeren *U*-Werten verändert wurde.

In 2002 wurde dann die Energieeinsparverordnung (EnEV) [22] als Ersatz für die Wärmeschutzverordnung eingeführt und mit der Verordnung über Heizungsanlagen zusammengelegt. Darin sind nicht mehr direkt die *U*-Werte der Bauteile ausschlaggebend, sondern der „auf die wärmeübertragende Umfassungsfläche bezogene Transmissions-wärmeverlust“ (vgl. [22], S. 5). Hierbei kommt es demnach auf den maximal zulässigen Wärmeverlust aller Außenflächen eines Gebäudes an, also auch Verluste durch Fugen oder Wärmebrücken und nicht allein auf die Durchgangskoeffizienten einzelner Bauteile. Für die Gebäudesanierung werden jedoch weiterhin maximale *U*-Werte angegeben, da hier in der Regel nur einzelne Bauteile ausgetauscht bzw. zusätzlich eingebaut werden.

Mehrfache Überarbeitung der EnEV erhöhte das Niveau des Wärmeschutzes weiter und gipfelt (momentan) in der aktuellsten Fassung der EnEV von 2013 [1]. Zudem wurde mit der EnEV 2007 [23] der so genannte „Energieausweis“ eingeführt, der auch dem Gebäudeinhaber und -nutzer die Energieeffizienz der Immobilie transparent und anschaulich über eine Farbskala darstellen soll. Abbildung 2.3 stellt das Wärmeschutzniveau der verschiedenen Richtlinien für Gebäudesanierungen seit Einführung der DIN 4108 gegenüber. Man erkennt, dass sich besonders in den letzten Jahrzehnten politisch viel getan hat, um Wärmeverluste von Gebäuden zu minimieren.

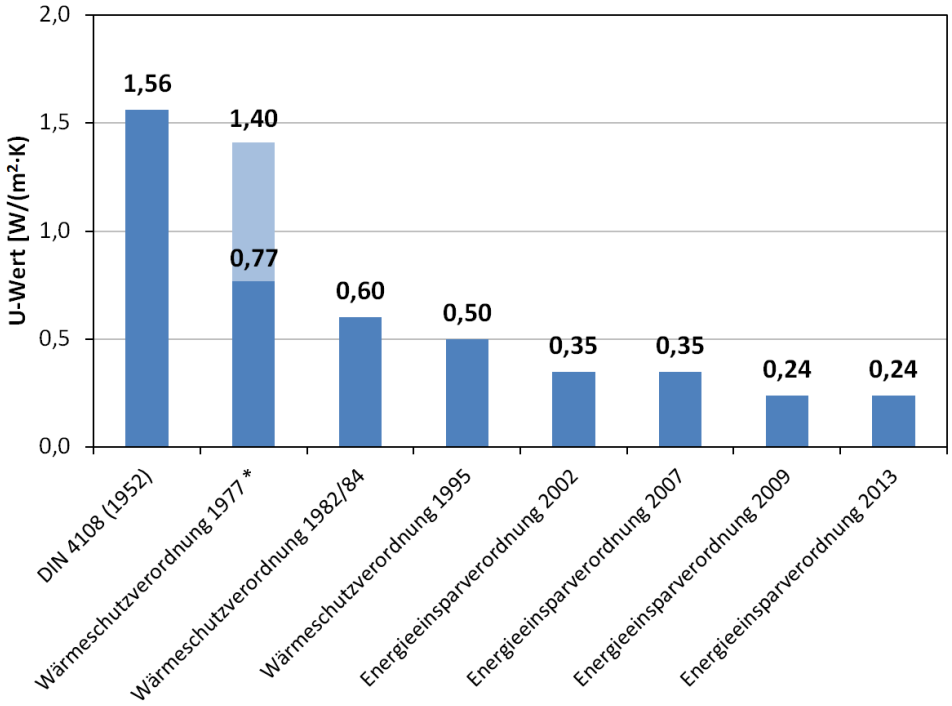


Abbildung 2.3: Vergleich der Wärmeschutzniveaus der verschiedenen Richtlinien (*U*-Werte in W m^{-2} K^{-1}) für erstmaligen Einbau, Ersatz oder Erneuerung von Bauteilen [1,17,18,20–24].
*In der ersten Wärmeschutzverordnung von 1977 wurden die zulässigen *U*-Werte noch in Abhängigkeit vom Verhältnis Außenfläche/Gebäudevolumen *F*/*V* angegeben – bei großem Verhältnis mussten die *U*-Werte gering sein und umgekehrt.

Heute dominiert vor allem die Mineralwolle den Dämmstoffmarkt mit über 50% Marktanteil (siehe Abbildung 2.4). An zweiter Stelle folgt, wohl vor allem aufgrund der geringeren Dichte sowie niedrigeren Preisen, das expandierte Polystyrol (EPS) mit fast einem Drittel Marktanteil, das im Volksmund als „Styropor“ bekannt ist. Die weiteren Dämmstoffe wie Polyurethan-Schäume, extrudiertes Polystyrol (XPS) oder andere klassische Werkstoffe (Holzfaserplatten, Kork) haben geringere Absatzzahlen, da sie etwas teurer sind oder andere Nachteile wie beispielsweise eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen. Neuentwicklungen wie Aerogel und Vakuumisolationspaneele (VIP) kommen langsam im Markt an, sind aber bisher eher zu vernachlässigen, was hauptsächlich an höheren Preisen und Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf der Baustelle liegt. Eine genauere Betrachtung der Vor- und Nachteile verschiedener Dämmstoffe findet sich im Kapitel 2.2.3.

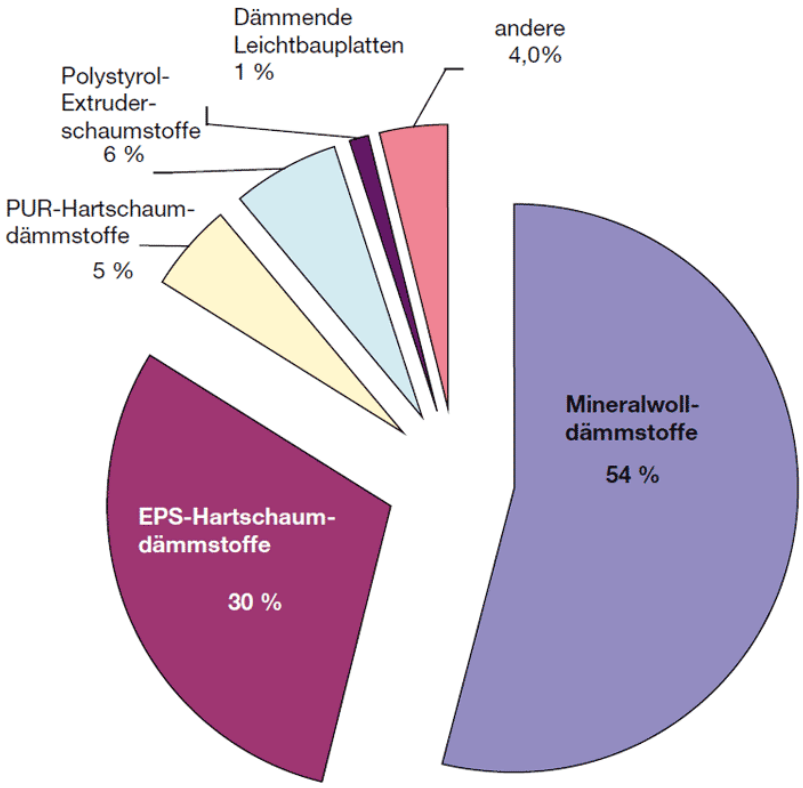


Abbildung 2.4: Häufigkeit der wichtigsten Dämmstoffe im deutschen Gebäudebestand (Stand: Januar 2011) [25].

2.2.2 Anforderungen an Dämmstoffe für den Einsatz in Gebäuden

Es gibt verschiedene Anforderungen, die ein Dämmstoff vor allem im Bauwesen erfüllen muss. Neben der offensichtlichsten – einer geringer thermischen Leitfähigkeit – sind weitere Faktoren zu beachten. Als wichtigstes sei hier die Brandschutzklasse zu nennen. An dem Hochhausbrand im Londoner Grenfell Tower im Juni 2017 mit rund 80 Toten [26], bei dem unter anderem die Fassadendämmung in Verdacht steht, die Ausbreitung des Feuers begünstigt zu haben, sowie den darauffolgenden Evakuierungen ähnlicher Gebäude auch hier in Deutschland [27], zeigt sich, wie wichtig nicht brennbare bzw. nur schwerentflammbare Baumaterialien sind. Die Brandschutzklassifizierung erfolgt dabei nach DIN EN 13501-1 [28] (vorher DIN 4102 [29]) von nichtbrennbar (Klasse A1) bis hin zu leicht entflammbar (Klasse F), wobei noch eine feinere Aufteilung nach dem Potential der Rauchentwicklung und dem Abtropfen/Abfallen brennender Teile geschieht. Näheres dazu ist der Norm zu entnehmen. Die Einstufung der gängigen Dämmstoffe in diese Brandschutzklassen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist Umweltverträglichkeit, sowohl bei der Herstellung des Dämmstoffs als auch bei der Nutzung und der anschließenden Entsorgung. Ein möglichst geringer Primärenergiebedarf sowie der Einsatz von nicht gesundheitsschädlichen Ausgangsstoffen sollten hierbei das Ziel sein.

Besonders bei der Verwendung eines Dämmstoffs als Innendämmung kann es bei großen Temperaturunterschieden zwischen dem Gebäudeinneren und der Außenluft zu Tauwasserbildung durch Unterschreiten der Taupunkttemperatur im Bauteil kommen. Daher sollte ein guter Isolationswerkstoff auch wasserbeständig sein. Kondensation von Luftfeuchtigkeit kann zwar durch das raumseitige Anbringen einer dichten Folie, der so genannten Dampfbremse, verhindert werden, aber Beschädigungen der Folie oder unsachgemäßer Einbau können trotzdem zu Tauwasser im Dämmstoff führen, was die Schimmelbildung begünstigt oder die Isolationswirkung negativ beeinflusst [30]. Alternativ können dampfdichte Materialien wie beispielsweise Schaumglas verwendet werden, um das Durchfeuchten der Wände zu verhindern.

Des Weiteren bietet es auch Vorteile, wenn ein Dämmstoff einfach zu bearbeiten und an die Gebäudegeometrie anpassbar ist. Um Wärmebrücken zu verhindern, müssen die einzelnen Teile bündig aneinander liegen und Lücken vermieden werden. Diese Anpassbarkeit ist nicht bei allen Materialien gegeben, da beispielsweise Vakuumdämmplatten durch Beschädigung der Außenhaut ihre durch das Vakuum gegebene Isolationswirkung verlieren [3].

Zu guter Letzt sei hier noch die Wirtschaftlichkeit zu beachten: Die EnEV schreibt unter anderem die maximal zulässigen Wärmeverluste bei Neubauten und Gebäudesanierungen vor, an die sich jeder Bauherr zu halten hat. Dämmstoffe sind zum Erreichen dieser Vorgaben unverzichtbar und bei vielen Quadratmetern an zu dämmender Fläche (Wände, Dach, Böden) können schon wenige €/m^2 Mehrkosten die nötigen Investitionen in die Höhe treiben. Somit müssen Isoliermaterialien auch möglichst kostengünstig und in großer Menge herstellbar sein.

Die Anforderungen an einen guten Dämmstoff lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

- Geringe Wärmeleitfähigkeit
- Keine bzw. geringe Brenn- / Entflammbarkeit
- Wasserbeständigkeit
- Umweltverträglichkeit

- Bearbeitbarkeit (vor Ort)
- Kosteneffizienz

2.2.3 Überblick über die verfügbaren Dämmstoffe

Das folgende Kapitel beschreibt die am häufigsten eingesetzten Dämmstoffe sowie deren Vor- und Nachteile und beruht vor allem auf der Schriftenreihe von Reyer et al. [31], dem Handbuch Bauphysik von Willems et al. [30] und dem Review von Jelle [10]. Andere Quellen wurden entsprechend gekennzeichnet.

Mineralwolle:

Hierzu gehören die Steinwolle aus natürlichen Gesteinen und die Glaswolle, die hauptsächlich aus Altglas hergestellt wird. Die Rohstoffe werden eingeschmolzen und zu Fasern gezogen oder geschleudert. Anschließend werden die Fasern über Harze als Bindemittel meist zu Matten verbunden oder alternativ lose als Einblasdämmung in Hohlräume verwendet. Die hohe Verfügbarkeit der Rohstoffe, die Nichtbrennbarkeit sowie der geringe Preis und der relativ geringe Primärenergiebedarf sind die größten Vorteile der Mineralwolle und daher wohl auch der Grund für den Spitzenplatz als Dämmstoff in Deutschland. Nachteile sind die in der Regel geringe Druckfestigkeit und Hautreizungen, die bei Kontakt mit dem Material entstehen können.

Expandiertes Polystyrol (EPS):

Dieses vor allem als Styropor bekannte Material wird aus Polystyrolgranulat hergestellt, in das Pentan als Treibmittel eingebaut und durch heißen Wasserdampf bei Temperaturen über 100 °C expandiert wird. Über eine zweite Dampfbehandlung werden die expandierten Kügelchen dann zu Platten oder Blöcken gepresst. Vorteile sind vor allem der geringe Preis und die niedrige Dichte. Nachteile sind wie bei allen Polymerdämmstoffen der Einsatz von Rohöl zur Herstellung und der hohe Primärenergieverbrauch. Zudem ist das Material nicht feuerfest und es entstehen giftige Dämpfe beim Verbrennen, weshalb es der Zugabe von Flammschutzmitteln oder speziellen Kaschierungen bedarf, um als Gebäudedämmung eingesetzt werden zu können.

Extrudiertes Polystyrol (XPS):

Anders als EPS wird XPS aus aufgeschmolzenem Polystyrol hergestellt, zu dem ebenfalls ein Treibmittel (z.B. CO_2) beigegeben wird. Anschließend wird die Schmelze unter Druck durch eine Düse gepresst, wodurch die Masse expandiert und dann zu Platten geschnitten wird. Das häufig als Styrodur bezeichnete Material hat ähnliche Vor- und Nachteile wie EPS. Generell ist es aber etwas druckbelastbarer, aber auch teurer.

Polyurethan-Schaum (PU oder PUR):

PU-Schaum wird durch die Reaktion zwischen Isocyanaten und Polyol synthetisiert. Auch hier kommen Treibmittel wie Pentan oder CO_2 zum Einsatz, um das Material aufzuschäumen. Noch im weichen Zustand wird der Schaum in Form gebracht und nach dem Erhärten in Platten geschnitten. Zudem gibt es den so genannten PU-Ortschaum, der alle Komponenten einzeln enthält und dann auf der Baustelle aufgeschäumt wird, um beispielsweise Fugen oder Hohlräume um Fenster und Türen abzudichten. Vor- und Nachteile sind auch hier ähnlich wie bei Styrol-Dämmstoffen, jedoch hat PU-Schaum eine etwas niedrigere Wärmeleitfähigkeit bis runter zu 0,020 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$. Dafür müssen aber bei der Verarbeitung Schutzmaßnahmen getroffen werden, da Stäube des Materials als gesundheitsschädlich gelten.

Schaumglas:

Wie der Name schon sagt, handelt es sich hierbei um aufgeschäumtes Glas. Hierzu werden Glasrohstoffe erhitzt, geschmolzen und nach dem Abkühlen zu Pulver zermahlen. Dem wird dann reiner Kohlenstoff beigemengt. Diese Mischung wird anschließend erneut erhitzt, wodurch der Kohlenstoff oxidiert und das Glas durch das entstehende CO_2 aufschäumt. Schaumglas wird meist in Form von Platten eingesetzt und bietet ähnliche Vor- und Nachteile wie Steinwolle, vor allem was die Nichtbrennbarkeit angeht. Zudem ist es diffusionsdicht und hat eine hohe Druckfestigkeit verglichen mit den meisten anderen Dämmstoffen.

Calciumsilikat:

Calciumsilikat-Platten werden aus den mineralischen Rohstoffen CaO (gebrannter Kalk) und SiO_2 hergestellt, wobei der Kalk durch Zugabe von Wasser zu $Ca(OH)_2$ reagiert. Meist werden noch bis zu 10% Cellulosefasern beigemengt, um die Festigkeit weiter zu erhöhen.

Dieses Gemisch wird anschließend in die gewünschte Form gebracht und bei Temperaturen um 200 °C unter Sättigungsdampfdruck im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Während dieser Hydrothermalbehandlung entstehen ineinander verzahnte Calcium-Silikat-Hydrate (CSH-Phasen, ähnlich wie in Beton) mit Poren in den Zwischenräumen der Kristalle. Das Material ist nicht brennbar und der hohe pH-Wert des $Ca(OH)_2$ sorgt für eine schimmelhemmende Wirkung. Dem Vorteil der recht guten Festigkeit steht eine etwas höhere Wärmeleitfähigkeit verglichen mit anderen Dämmstoffen als Nachteil gegenüber.

Natürliche Dämmstoffe:

Zu den natürlichen Dämmstoffen gehören vor allem nachwachsende Materialien wie Holz, Kork, Schilf, Hanf, Seegras, Cellulose, Baumwolle und auch Schafwolle. Sie liegen meist als Fasern vor und werden entweder zu Vliesen oder Filzen verarbeitet oder mittels Bindemitteln wie Harzen oder Bitumen verklebt. Vorteil dieser Dämmstoffe ist vor allem die Umweltverträglichkeit bei der Herstellung sowie die biologische Abbaubarkeit nach dem Einsatz im Gebäude. Der größte Nachteil ist die hohe Brandgefahr, die zwar durch Zugabe von Borsalzen verringert werden kann, aber den Einsatz in Gebäuden doch beschränkt.

Mineralische Korndämmstoffe:

Hierzu gehören vor allem Tonminerale (Schichtsilikate) und Perlit, ein alteriertes vulkanisches Glas. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf etwa 1000 °C blähen sich diese Minerale unter Abgabe des enthaltenen Wassers auf das zehn- bis zwanzigfache ihres Volumens auf, was für eine geringe Dichte sorgt. Das Material wird meist als Granulat für Schüttdämmung vertrieben. Die Wärmeleitfähigkeit ist in der Regel höher als bei vielen anderen Dämmstoffen, weshalb es heute nur noch selten eingesetzt wird.

Aerogel:

Aerogele sind relativ neu im Dämmstoffbereich und zählen zu den effektivsten Materialien mit den geringsten Wärmeleitwerten. Es handelt sich dabei um SiO_2-Aerogele, die aus wässrigen silikathaltigen Präkursor-Lösungen (z.B. aus Alkoxysilanen oder Wasserglas) mittels Zugabe einer Base zur Erhöhung des pH-Werts hergestellt werden. Dadurch bildet sich ein poröses SiO_2-Netzwerk aus, was durch anschließende überkritische Trocknung erhalten bleibt. Die gute Dämmwirkung erreicht es vor allem durch die hohe Anzahl von

Nanoporen und den geringen Feststoffanteil. Aerogele sind nicht brennbar und haben eine recht hohe Druck- aber sehr geringe Zugfestigkeit. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Festigkeit von Silica-Aerogelen hängen stark von der Dichte des Materials ab. Durch Zugabe von Fasern oder Fasermatten in die Präkursor-Lösung lassen sich die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Aerogele verbessern und flexible Aerogel-Matten herstellen [32,33]. Der sehr hohe Preis verhindert bislang noch eine größere Verbreitung dieses Dämmstoffs.

Vakuumisolationspaneele (VIP):

Die auch unter dem Begriff Vakuumdämmplatten bekannten Paneele bestehen aus einem Kern aus gepresstem pyrogenem SiO_2, welches eine offenporige Struktur besitzt, sowie einer mehrlagigen Ummantelung aus Polymer- und Aluminium-Lagen. Im Inneren der Platte wird ein Vakuum von etwa 1 mbar erzeugt, um die Wärmeleitfähigkeit der Luft stark zu reduzieren. Die Hülle dient dabei der Erhaltung des Vakuums und der Kern sorgt für die Stabilität des VIP. Dieser ebenfalls sehr neue Dämmstoff gehört mit seinen geringen Wärmeleitfähigkeiten unter 0,010 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ zu den effektivsten auf dem Markt. Demgegenüber hat das Material – neben den sehr hohen Anschaffungskosten – auch einige Nachteile. Zum einen lässt das Vakuum im Laufe der Jahre nach, da Luft durch die Hülle diffundiert, was zu einem Anstieg der Wärmeleitung führt. Zum anderen ist das Material anfällig für Beschädigungen und kann nach der Fertigung nicht zugeschnitten werden [3].

Tabelle 2.1: Aufstellung der wichtigsten Dämmstoffe im Bauwesen und deren Eigenschaften. Die meisten Daten stammen aus [31] und [34]. Die Beurteilung des Brandverhaltens geschieht nach DIN EN 13501-1 [28]. Werte aus anderen Quellen wurden entsprechend gekennzeichnet.

Material	Wärmeleitfähigkeit [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$]	Brandverhalten[(a)]	Druckfestigkeit [N/mm^2]	Rohdichte [kg/m^3]	Preis [$€/m^3$]	Primärenergiebedarf [kWh/m^3]
Mineralwolle	0,035 - 0,045	A1	0 - 0,15[(b)] [35]	35 - 165	45 - 250	100 - 400
Expandiertes Polystyrol (EPS)	0,030 - 0,040	E	0,06 - 0,26[(b)]	10 - 60	100 - 325	850 - 1000
Polyurethan-Schaum	0,020 - 0,040	E	0,10 - 0,20[(b)]	30 - 60	150 - 420	800 - 1300
Extrudiertes Polystyrol (XPS)	0,030 - 0,040	E	0,10 - 0,70[(b)]	20 - 60	250 - 300	850 - 1000
Schaumglas	0,035 - 0,055	A1	0,50 - 1,70	100 - 115	400 - 460	400 - 750
Calciumsilikat	0,060 - 0,075	A1	1,20 - 1,50	200 - 290	1000 - 1275	800 - 1200
Holzfaserdämmstoffe	0,045 - 0,150	E	0,15 - 0,44[(b)]	30 - 440	40 - 720	50 - 700
Naturfaserdämmstoffe	0,035 - 0,060	E	≈ 0	25 - 130	25 - 140	<10 - 150
Kork	0,045 - 0,050	E	0,10 - 0,25[(b)]	65 - 220	120 - 330 [36]	250 - 400
Mineralische Korndämmstoffe	0,040 - 0,250	A1	0,15 - 1,60	60 - 500	115 - 300	150 - 400
Aerogel	0,014 - 0,021	A1	0,01 - 4,20 [37,38]	80 - 200 [33]	1800 - 3750	>2000
Vakuumisolationspaneele (VIP)	0,004 - 0,008 [3]	E	0,14 - 0,18 [39]	150 - 210	3000 - 10000	k.A.

[(a)] gilt für die reinen Stoffe ohne Kaschierung oder Zusätze wie Flammschutzmittel/Brandhemmer

[(b)] Druckspannung bei 10% Stauchung – dies ist für kompressible poröse Dämmstoffe die übliche Angabe der Druckfestigkeit

2.3 Grundlagen des Freeze-Castings

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen des Freeze-Casting-Prozesses. Zunächst soll ein kurzer Überblick über die Entstehung von Kristallen und deren Wachstum gegeben werden. Anschließend wird das Freeze-Casting genauer erläutert, wobei die wichtigsten Einflussfaktoren, welche die Struktur der entstehenden Materialien beeinflussen, beschrieben werden. Am Ende folgt noch ein kurzer Überblick über die bisherigen Arbeiten zur Wärmeleitfähigkeit von Freeze-Casts. Die Abschnitte über Keimbildung und Wachstum von Kristallen stammt vor allem aus den Büchern von Matz (1969) [40], Beckmann (2013) [41] und Glicksman (2011) [42]. Alle weiteren Quellen wurden entsprechend gekennzeichnet.

2.3.1 Bildung von Kristallkeimen

Grundsätzlich können Kristalle unter zwei verschiedenen Bedingungen entstehen. Zum einen durch Abkühlen einer Flüssigkeit unter den Gefrierpunkt und zum anderen durch Übersättigung einer Lösung. Letzteres wird meist ebenfalls durch eine Verringerung der Temperatur erreicht, kann aber auch durch Zugabe anderer Stoffe, Druckänderung oder mechanische Einflüsse induziert werden. Dabei entstehen zunächst nanometergroße Kristallkeime, aus denen schließlich die Kristalle erwachsen. Doch auch wenn eine Lösung übersättigt bzw. eine Flüssigkeit unterkühlt ist, startet die Kristallisation nicht sofort von selbst. Vielmehr gibt es einen metastabilen Bereich im Temperatur-Konzentrations-Diagramm, innerhalb dessen Keimbildung und Kristallisation stattfinden (Abbildung 2.5).

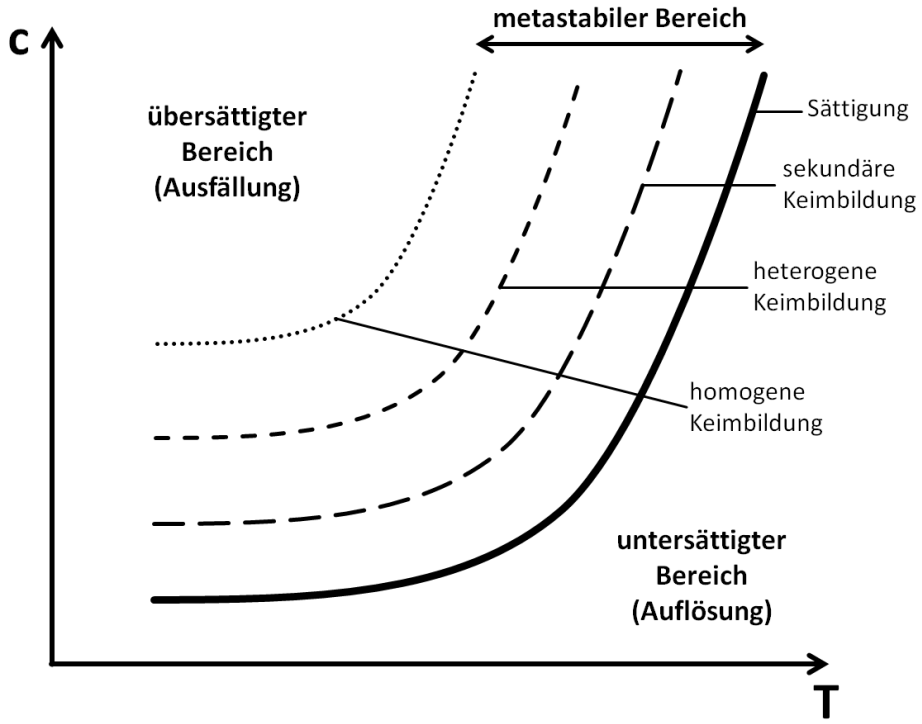


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des metastabilen Keimbildungs-Bereichs im Konzentrations-Temperatur-Diagramm – c: Konzentration; T: Temperatur (nach [43]).

Die Bildung von Kristallkeimen (auch Nukleation genannt) kann dabei in drei mögliche Prozesse unterteilt werden. Dies sind zum einen die homogene Keimbildung, die in Abwesenheit jeglicher Fremdphasen geschieht, und zum anderen die heterogene Keimbildung, bei der die Oberflächen von Fremdphasen als Ursprung für die Entstehung der Keime dienen. Sie gehören beide zu den primären Nukleationsprozessen. Hinzu kommt noch die sekundäre Nukleation, bei der die Keimbildung an einem bereits vorhandenen Kristall des gleichen Materials stattfindet. Die sekundäre Keimbildung findet schon bei geringer Übersättigung statt, während heterogene und homogene Keimbildung erst bei stärkerer Übersättigung beginnen. Vor allem die Nukleation ohne die Anwesenheit irgendwelcher Partikel/Oberflächen benötigt eine starke Unterkühlung/Übersättigung, um abzulaufen. Die Größe dieses metastabilen Bereichs ist dabei von verschiedenen Parametern abhängig, wie beispielsweise der Konzentration von Zusatzstoffen oder Verunreinigungen oder der Abkühlrate, die häufig den größten Einfluss hat: Je höher die Abkühlrate, umso größer ist auch der für die Keimbildung infrage kommende Bereich.

Der Ablauf der Nukleation wird meist anhand der Tropfenbildung aus der Dampfphase beschrieben, was den Vorteil bietet, dass kugelförmige Phasen und keine polyedrischen Kristalle betrachtet werden müssen, deren Oberflächenspannung an verschiedenen Kristallflächen zudem unterschiedlich sein kann. Die zugrundeliegenden Prinzipien sind jedoch in beiden Fällen gleich und können auf reale Kristalle übertragen werden.

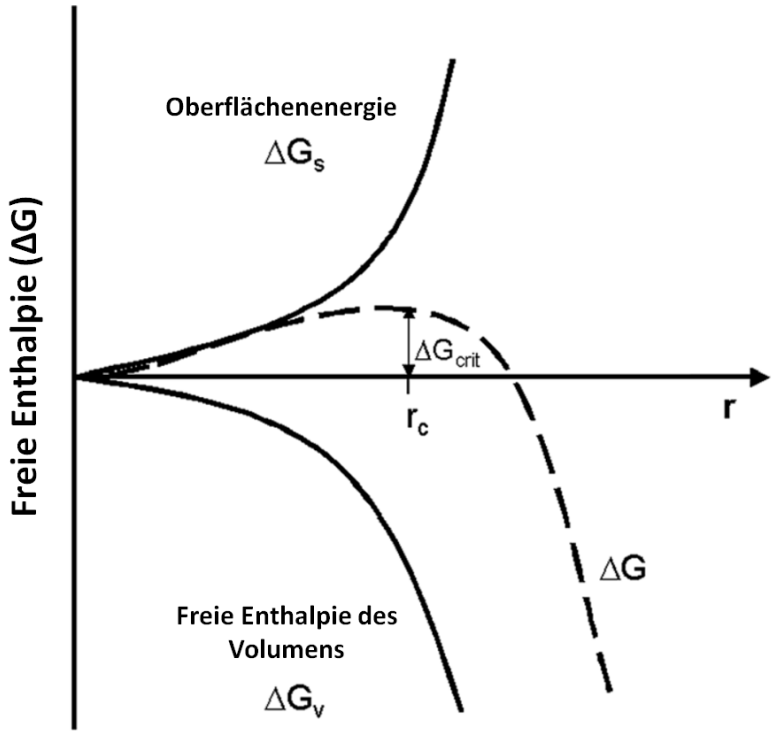


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der freien Enthalpie der Keimbildung über den Radius des Keims [44].

Damit ein Keim überhaupt wächst und nicht direkt wieder aufgelöst wird, muss er zunächst einen kritischen Radius r_c erreichen. Dies lässt sich am besten anhand der freien Enthalpie der Keimbildung ΔG erklären, die sich zusammensetzt aus der freien Enthalpie zur Bildung der neuen Oberfläche zwischen Keim und Umgebungsmedium (ΔG_s) und der freien Enthalpie des durch Kondensation gebildeten Volumens (ΔG_v).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta_v G \tag{2.28}$$

ΔG_s setzt sich hierbei zusammen aus der Oberfläche des Keims/Tropfens ($4\pi r^2$) und der Oberflächenspannung σ. Der Term ΔG_v beinhaltet das Keimvolumen ($\frac{4}{3}\pi r^3$) und die Volumenenergie durch Zusammenlagerung der einzelnen Atome/Moleküle $\Delta_v G$ zu:

$$\Delta_v G = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) \tag{2.29}$$

Hierin ist R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und V_m das Molvolumen. Der Quotient p/p_∞ ist das Verhältnis des Dampfdrucks des Tropfens zum Dampfdruck einer ebenen Phasengrenze und stammt aus der Gibbs-Thomson-Beziehung. Handelt es sich um einen Kristallkeim aus einer übersättigten Lösung, kann dieser Term durch den Löslichkeitsquotienten L/L_∞ ersetzt werden, also der Löslichkeit des Keims L und der eines sehr großen Kristalls L_∞.

ΔG_s steigt mit dem Keimradius r, ist also positiv, während ΔG_v sinkt, also negativ ist (Abbildung 2.6). Die resultierende Funktion ΔG durchläuft dabei ein Maximum beim kritischen Radius r_c. Es lässt sich daraus erkennen, dass zur Bildung eines kritischen Keims zunächst die Energie ΔG_{crit} aufgewendet werden muss. Ist dieser Keim dann größer als r_c, so wird die Energie des Systems durch die Anlagerung weiterer Moleküle reduziert und der Kristall wächst. Durch Bestimmung der Extremstelle der Funktion ΔG ergibt sich der kritische Radius zu

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right)} \tag{2.30}$$

und die Keimbildungsenergie zu

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi\sigma\, {r_c}^2}{3}. \tag{2.31}$$

Liegen außerdem noch weitere Phasen vor, spricht man von heterogener Keimbildung. Hierbei kann es sich beispielsweise um Fremdpartikel, Luftblasen oder auch Gefäßwände handeln, die eine Phasenänderung/Keimbildung durch Vorhandensein einer Grenzfläche begünstigen. Um diese Änderung zu quantifizieren, wird ein Korrekturfaktor F eingeführt, dessen Wert zwischen 0 und 1 liegt. Die freie Enthalpie der heterogenen Keimbildung wird im Vergleich zur homogenen um diesen Faktor verringert:

$$\Delta G_{hetero} = F \cdot \Delta G_{homo} \tag{2.32}$$

F ist abhängig von dem Kontaktwinkel ϕ zwischen dem Keim und der vorhandenen Grenzfläche, und es gilt:

$$F = \frac{1}{4}(2 + \cos\phi) \cdot (1 - \cos\phi)^2 \tag{2.33}$$

Hieran lässt sich erkennen, dass es bei einem Kontaktwinkel von 0° (voll benetzend, $F = 0$) keine Energiebarriere für die Keimbildung gibt, während bei θ = 180° ($F = 1$) die Aktivierungsenergie genauso groß ist, wie im Fall der homogenen Nukleation. Der Kontaktwinkel kann über die Young'sche Gleichung bestimmt werden:

$$\cos\phi = \frac{\sigma_{sl} - \sigma_{sn}}{\sigma_{nl}} \tag{2.34}$$

Die verschiedenen σ stellen dabei die Grenzflächenspannungen zwischen Substrat und Flüssigkeit (σ_{sl}), zwischen Substrat und dem neu gebildeten Nukleus (σ_{sn}) und zwischen dem Nukleus und der Flüssigkeit (σ_{nl}) dar, wie in der Abbildung 2.7 gezeigt ist.

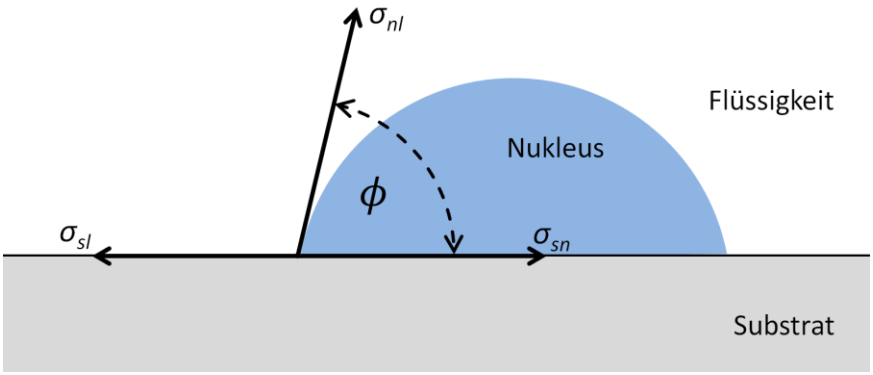


Abbildung 2.7: Skizze der Grenzflächenspannungen und des Kontaktwinkels eines neu gebildeten Keims an der Kontaktfläche zu einer Fremdphase (Substrat) bei der heterogenen Keimbildung (nach [42]).

2.3.2 Kristallwachstum

Hat sich erst einmal ein Kristallkeim gebildet, der größer ist als der kritische Radius r_c, so beginnt er durch die Anlagerung weiterer Bausteine (Atome/Moleküle) zu wachsen. Die Wachstumsrate R_c ist dabei der wichtigste Parameter und ist definiert als Verschiebung der Kristallflächen entlang ihrer Flächennormalen pro Zeit. Sie wird bestimmt vom Gleichgewicht zwischen dem diffusionsgetriebenen Materialfluss zur Oberfläche (J_{hin}) und dem von der Oberfläche weg ($J_{rück}$). Ist der Fluss $J_{hin} > J_{rück}$, so wächst der Kristall, im umgekehrten Fall hingegen schrumpft er.

$$R_c = V_m(J_{hin} - J_{rück}) \tag{2.35}$$

Zwei Faktoren beeinflussen dabei die Wachstumsrate maßgeblich. Dieses ist zum einen die Diffusionsgeschwindigkeit der Bausteine hin zum Kristall durch eine ihn umgebende Diffusionsschicht, die abgereichert ist an Kristallbausteinen, und zum anderen deren

Einbau in das Kristallgitter. Der langsamere dieser beiden Prozesse bestimmt dabei die Wachstumsrate. Im Falle der Diffusion kann R_c unter Einbeziehung des Fick'schen Gesetzes bestimmt werden [45]:

$$R_c = \frac{2D}{\rho_c}\left(\frac{1}{L_c} + \frac{1}{2\delta}\right)(C - C_i) \tag{2.36}$$

Hierbei ist *D* der Diffusionskoeffizient der Atome/Moleküle in der umgebenden Lösung, ρ_c die Dichte des Kristalls, L_c die Kristallgröße (Kantenlänge oder Radius), δ die Dicke der Diffusionsschicht sowie C und C_i die Bulkkonzentrationen in der Lösung bzw. in der Diffusionsschicht.

Wird dagegen das Wachstum von der Geschwindigkeit des Einbaus der Kristallbausteine in das Kristallgitter bestimmt, so ist vor allem der Grad der Übersättigung, aber auch die Menge an Kristallbaufehlern oder die betrachtete Kristallfläche entscheidend. Die Kristallbausteine lagern sich dabei nicht an beliebiger Stelle auf einer Kristallfläche an, sondern dort, wo der Energiegewinn am größten ist. Dies ist vor allem an bestehenden Stufen und in Ecken der Struktur der Fall, da hier mehr nächste Nachbarn als Bindungspartner zur Verfügung stehen. Strömen die Baueinheiten zur Kristallfläche, so werden sie zunächst lose auf der Oberfläche adsorbiert, bis sie sich durch Platzwechsel (Oberflächendiffusion) und gegebenenfalls Rotation schließlich an den Stellen fest an das Kristallgitter binden, an denen eine möglichst große Anzahl benachbarter Baueinheiten vorhanden ist. Somit werden die Leerstellen in der Oberfläche schnell geschlossen, da hier die Bindung am stärksten und damit der Energiegewinn am größten ist [46–48].

Ist eine Kristallebene komplett gefüllt, so gibt es in einem idealen Kristall keine Vorzugsplätze, an denen sich neue Bausteine anlagern können. Es muss daher zu einer erneuten sekundären Keimbildung auf der Oberfläche kommen, bei der sich einige Bausteine als Cluster auf der Oberfläche absetzen. Dies geschieht nur bei einer gewissen Übersättigung, wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist. An die so erzeugten Stufen können dann wieder weitere Baueinheiten binden und die nächste Kristalllage aufbauen. Solche Cluster können auch auf unvollständigen Lagen entstehen, sodass der Einbau auf mehreren Ebenen stattfinden kann. Dieses Modell wird als „birth and spread" (BS) bezeichnet [49].

In realen Kristallen können Kristallbausteine außerdem an Kristallbaufehler oder Versetzungen (vor allem Schraubenversetzungen) binden, da diese ebenfalls Stufen im Kristallgitter erzeugen. Für diesen Prozess ist nur eine sehr geringe Übersättigung nötig,

wodurch reale Kristalle auch unter Bedingungen wachsen können, bei der es aufgrund von zu geringer Übersättigung nicht zu einer Keimbildung auf der Kristallfläche – und damit zu weiterem Wachstum – kommen würde [49,50].

2.3.3 Kristallstruktur und -wachstum von Eis

Wasser kann in bis zu 17 verschiedenen Kristallstrukturen kristallisieren [51], wobei nur zwei davon unter Atmosphärendruck entstehen können und eine davon nur bei Temperaturen unterhalb von 72 K [52]. Somit ist für diese Arbeit nur das „gewöhnliche“ Eis I von Bedeutung. Es besitzt zwei Modifikationen, wobei die kubische Form (I_c) nur metastabil ist und nur durch Kondensation von Wasserdampf auf sehr kalten Oberflächen oder in extrem unterkühltem Wasser bei Temperaturen unter 235 K gebildet wird [52]. Es wandelt sich bei Temperaturen darüber irreversibel in die stabile, hexagonale Form (I_h) um. Da die nötigen Bedingungen zur Bildung von Eis I_c während des Freeze-Casting – wenn überhaupt – nur am direkten Kontakt zur kalten Oberfläche vorherrschen und sonst für die Strukturbildung keine Rolle spielen, soll hier nur kurz auf die Struktur von Eis I_h eingegangen werden.

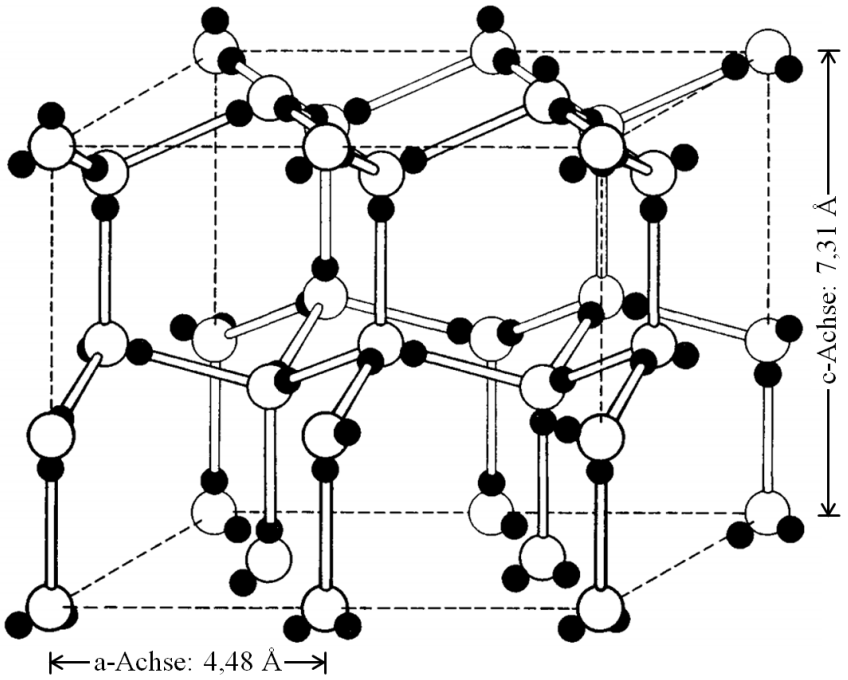


Abbildung 2.8: Kristallstruktur des hexagonalen Eises I_h. Die Sauerstoffatome sind in weiß und die Wasserstoffatome in schwarz dargestellt (nach [53]).

Eis I_h besitzt eine hexagonale Kristallstruktur, in der die Wassermoleküle zu gewinkelten 6er-Ringen angeordnet sind. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier weiteren Sauerstoffatomen umgeben, wobei sich je eines der Wasserstoffatome dazwischen befindet (Abbildung 2.8). Die Wasserstoffatome des einen Sauerstoffs zeigen dabei immer zu einem nicht-bindenden Elektronenpaar eines benachbarten Sauerstoffs. Somit besitzt jedes Sauerstoffatom Bindungen zu vier Wasserstoffatomen, wobei je zwei davon kovalent gebunden sind (Wassermolekül) und die anderen beiden nur über schwächere Wasserstoffbrückenbindungen [52]. Die Struktur ist sehr offen mit Kanälen parallel und senkrecht zur c-Achse, weshalb es auch eine geringere Dichte hat als Wasser [54].

Das Wachstum von Eis und der Habitus der entstehenden Kristalle ist maßgeblich davon abhängig, ob es aus der Dampfphase geschieht oder aus flüssigem Wasser. Bei der Kristallisation aus der Dampfphase sind vor allem die Umgebungstemperatur sowie die Übersättigung der Luft für die Wachstumsform entscheidend. Je nachdem wie weit die Temperatur unter dem Gefrierpunkt liegt und wie stark die Luft an Wasser übersättigt ist, können Kristalle mit sehr unterschiedlichem Habitus entstehen (Nadeln, Plättchen, Dendriten etc.) [53]. Da diese Art der Kristallisation für die vorliegende Arbeit jedoch nicht von Belang ist, soll sie hier nicht weiter beschrieben werden.

Der maßgebliche Mechanismus bei der Kristallisation aus der flüssigen Phase ist das Abführen der Kristallisationswärme. Diese kann entweder an die Umgebung abgegeben werden, sofern die Temperatur des Wassers noch oberhalb der Schmelztemperatur liegt, oder an das Wasser selbst, sofern dieses zu einem gewissen Grad unterkühlt ist [53]. Die zugrundeliegenden Prinzipien sind allgemeingültig und sollen im folgenden Kapitel beschrieben werden.

2.3.4 Kristallwachstum unter Temperaturgradienten

Für den Prozess des Freeze-Castings ist die richtungsabhängige Kristallisation des Lösemittels bzw. Dispergiermediums entscheidend. Dazu wird eine Oberfläche, die in direktem Kontakt mit der Lösung/Suspension steht, unter die Schmelztemperatur abgekühlt, sodass die Kristallisation an dieser Oberfläche startet und senkrecht dazu fortschreitet. Bei einem ausreichend hohen Temperaturgradienten entstehen dabei Kristalle, deren Orientierung parallel zu diesem Gradienten verläuft.

Eine Kristallisation verläuft immer exotherm, es wird also Energie in Form von Wärme, der sogenannten „latenten Wärme“ ΔH_f, frei. Diese errechnet sich aus der Differenz der Enthalpie der Schmelze H_{liq} und der Enthalpie des wachsenden Kristalls H_{sol} bei der Schmelztemperatur T_m:

$$\Delta H_f = H_{liq}(T_m) - H_{sol}(T_m) \geq 0 \tag{2.37}$$

Diese latente Wärme muss abgeführt werden, damit die Kristallisation fortschreiten kann. Das geschieht zum einen an die kalte Oberfläche, kann im Fall der Unterkühlung aber auch an die flüssige Phase geschehen. So ergeben sich je nach Temperaturgradient in der Flüssigkeit unterschiedliche Erscheinungsbilder der Wachstumsfront (Abbildung 2.9). Sie kann entweder planares, säulenartiges oder dendritisches Wachstum aufweisen.

Für ein stabiles planares Wachstum müssen drei Bedingungen erfüllt sein: Die Gefriergeschwindigkeit muss niedrig sein, die Konzentration gelöster Stoffe muss gering sein und der Temperaturgradient in der flüssigen Phase vor der Wachstumsfront muss positiv sein, d.h. die Temperatur muss mit zunehmendem Abstand zur Phasengrenze ansteigen. Dies sorgt dafür, dass jegliche Unregelmäßigkeit der Grenzfläche wieder ausgeglichen wird, da Kristalle, die weiter in die flüssige Phase hineinwachsen als andere, ihre Kristallisationswärme schlechter abgeben können und somit die anderen Bereiche der Phasengrenze wieder aufholen (Abbildung 2.9a). Unregelmäßigkeiten an der Wachstumsfront können dabei durch kleinste lokale Fluktuationen der Temperatur, des Drucks, der Zusammensetzung oder durch Fremdphasen an der Grenzfläche entstehen.

Ist jedoch die flüssige Phase unterkühlt und dadurch der Temperaturgradient vor der Wachstumsfront negativ (Temperaturinversion), so befindet sich jede Unregelmäßigkeit der Grenzfläche, die weiter in die Schmelze hineinreicht, in einem kälteren Temperaturregime als der Rest der Grenzfläche. In der Folge verläuft das Wachstum in diesen Bereichen deutlich schneller als in anderen Bereichen der Phasengrenze, wodurch es zu einem säulen- oder lamellenartigen Wachstum kommt. Die Kristallisationswärme wird dabei vor allem an die Flüssigkeit abgegeben und weniger durch den Festkörper abgeführt. Der Abstand zwischen den einzelnen Säulen/Lamellen ist dabei sehr regelmäßig und davon abhängig, wie schnell die Wärme abgeführt werden kann. Bei schnellerer Abkühlung werden der Abstand und die Breite der Säulen/Lamellen geringer. Lamellenartige Strukturen entstehen, wenn ein Kristall mehrere Vorzugsrichtungen hat – wie beispielsweise das hexagonale Eis entlang der a-Achsen [53].

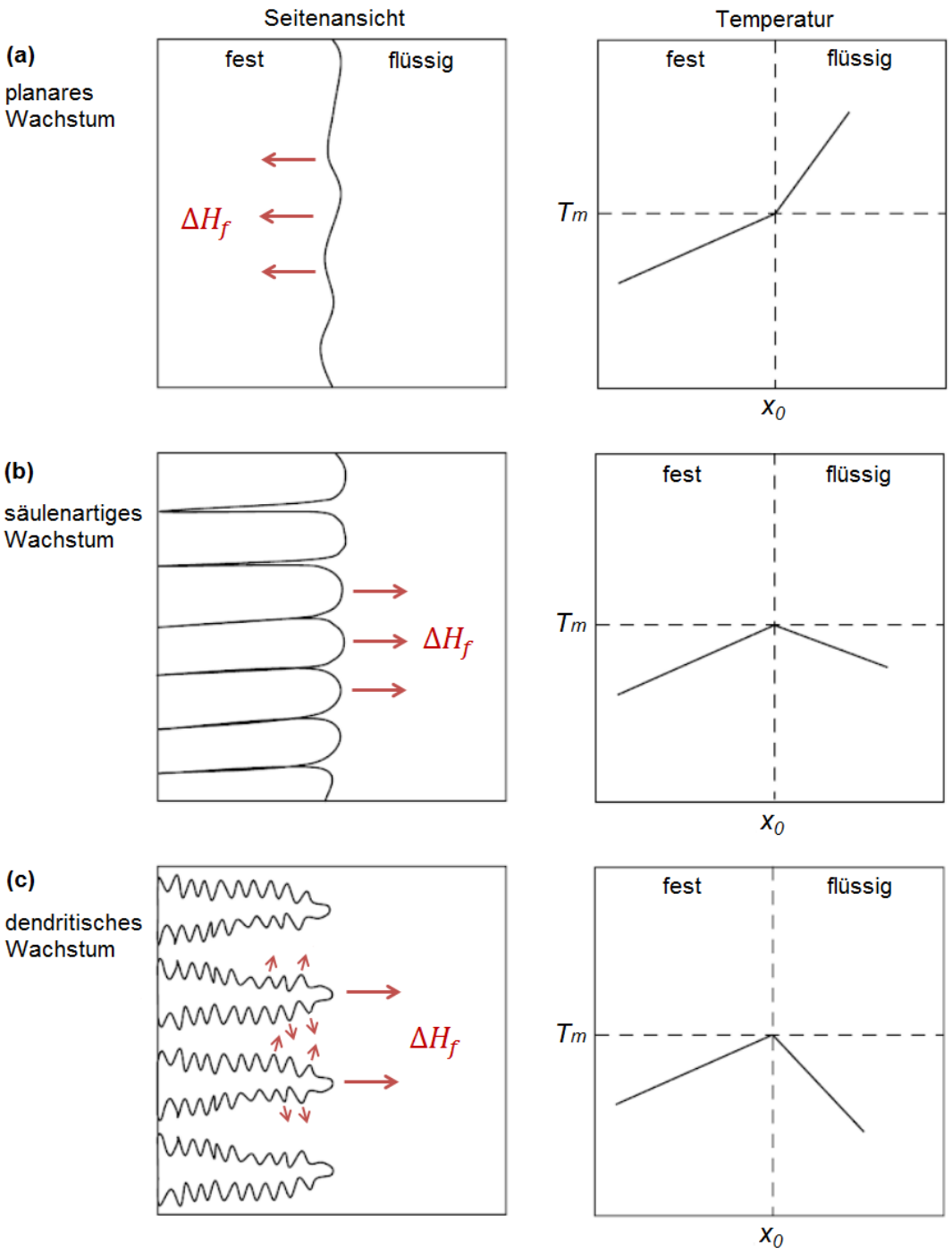


Abbildung 2.9: Darstellung des Kristallwachstums in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten der flüssigen Phase. Die Wachstumsfront propagiert von links nach rechts. (a) Planares Wachstum mit einem positiven Temperaturgradienten. (b) Säulen-/lamellenartiges Wachstum mit einem negativen Temperaturgradienten (Temperaturinversion an der Grenzfläche). (c) Dendritisches Wachstum bei sehr hohem negativen Temperaturgradienten (nach [55]).

Bei sehr hohem negativen Temperaturgradienten der Flüssigkeit kommt es dann zu dendritischem Wachstum. Der Prozess ist derselbe wie beim säulenartigen Wachstum. Durch die starke Unterkühlung ist jedoch auch die Flüssigkeit zwischen den Säulen noch stark unterkühlt, weshalb es auf den Kristallen zur Bildung von sekundären Armen kommen kann, die senkrecht von den primären Armen wachsen. Auch tertiäre Arme oder Arme höherer Ordnung sind möglich, wodurch das typische dendritische Gefüge entsteht (vom griechischen „dendros“ = Baum).

Die Unterkühlung der Flüssigkeit geschieht bei reinen Stoffen dabei rein thermisch, also durch Abkühlen. In Phasengemischen (z.B. Legierungen oder Lösungen) kommt aber noch ein weiterer Prozess zum Tragen, nämlich eine zusammensetzungsabhängige Unterkühlung (engl. „constitutional supercooling“). Durch die Kristallisation werden Legierungselemente bzw. der in Lösung befindliche Stoff an der Phasengrenze angereichert, da sie im Kristall selbst in der Regel schlechter löslich sind. Dadurch verringert sich lokal der Schmelzpunkt der Flüssigkeit, was zu einer lokalen Unterkühlung führt. Diese zusätzliche Unterkühlung sorgt dafür, dass säulenartiges und dendritisches Wachstum in Phasengemischen deutlich häufiger eintritt als in reinen Phasen [55]. Entdeckt und beschrieben wurde dieser Mechanismus erstmals von Rutter und Chalmers [56] bei der Kristallisation von Zinn mit geringen Verunreinigungen anderer Metalle. Das Prinzip gilt aber genauso auch bei anderen Phasengemischen wie beispielsweise Wasser mit darin gelösten Substanzen [53].

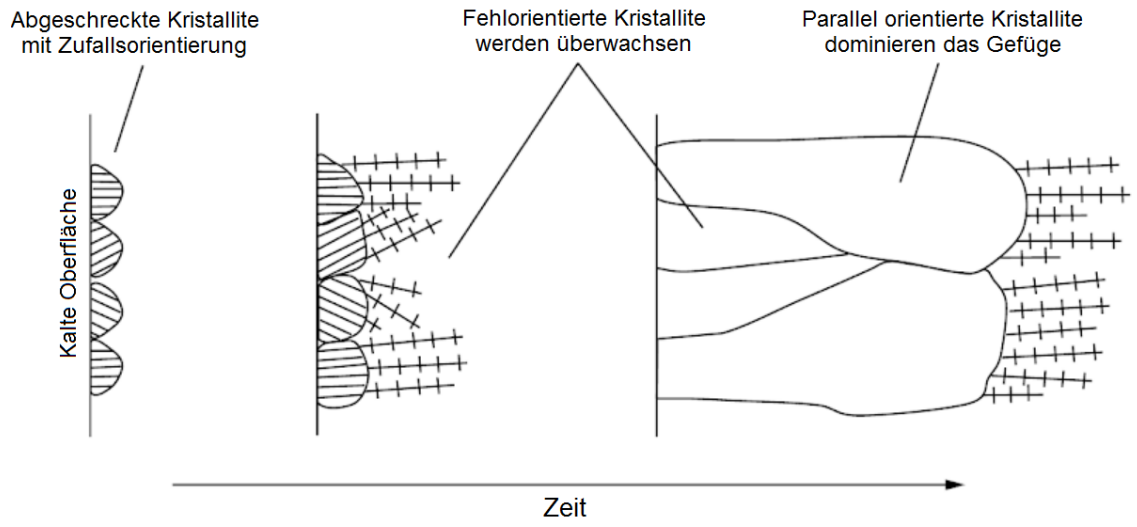


Abbildung 2.10: Darstellung des Kristallwachstums ausgehend von kalten Oberflächen (nach [55]).

Beim Freeze-Casting wird eine Lösung bzw. eine Partikeldispersion in eine Form gefüllt, bei der die Temperatur der Bodenfläche deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Lösemittels liegt. Die Kristallisation des Lösemittels verläuft hierbei analog zu einer metallischen Schmelze, die in eine kalte Gussform geschüttet wird. Zunächst kommt es durch das Abschrecken der Schmelze zu einer sehr hohen Keimbildungsrate am direkten Kontakt mit der kalten Oberfläche, sodass viele sehr kleine und zufällig orientierte Kristallite entstehen. Diese wachsen dann entlang des Temperaturgradienten (senkrecht zur kalten Oberfläche), wobei sich nur solche Kristalle herausbilden, deren bevorzugte kristallographische Wachstumsrichtung nahezu parallel zum Wärmefluss verläuft (Abbildung 2.10). Fehlorientierte Körner werden von den schneller wachsenden, parallel orientierten blockiert, wodurch ihre Entwicklung zum Erliegen kommt [55]. Somit entsteht nach einem Bereich mit unregelmäßiger Orientierung direkt an der kalten Oberfläche (einige 100 Mikrometer dick [57]) ein parallel orientiertes Gefüge mit gleichmäßigem Abstand und Durchmesser der Kristalle.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Mechanismen der Kristallisation unter Temperaturgradienten sind die Grundlage für die Methode des Freeze-Casting, die im Folgenden erläutert werden soll.

2.3.5 Die Freeze-Casting-Methode und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Wie im vorigen Absatz beschrieben, ist die Theorie zur gerichteten Kristallisation unter Temperaturgradienten bereits seit den 1950ern aus der Metallurgie bekannt. Bis dieses Phänomen jedoch für die Herstellung von Materialien mit gerichteter Porenstruktur eingesetzt wurde, sind noch einige Jahrzehnte vergangen. Erst Anfang der 2000er Jahre (Abbildung 2.11) kamen die ersten nennenswerten Veröffentlichungen zum Thema Freeze-Casting (FC; auch unter „ice-templating“ bekannt) auf, bei denen das gerichtete Kristallwachstum von Wassereis und anderen Lösemitteln genutzt wurde, um anisotrope Poren in verschiedenen Materialsystemen einzubringen [58–60].

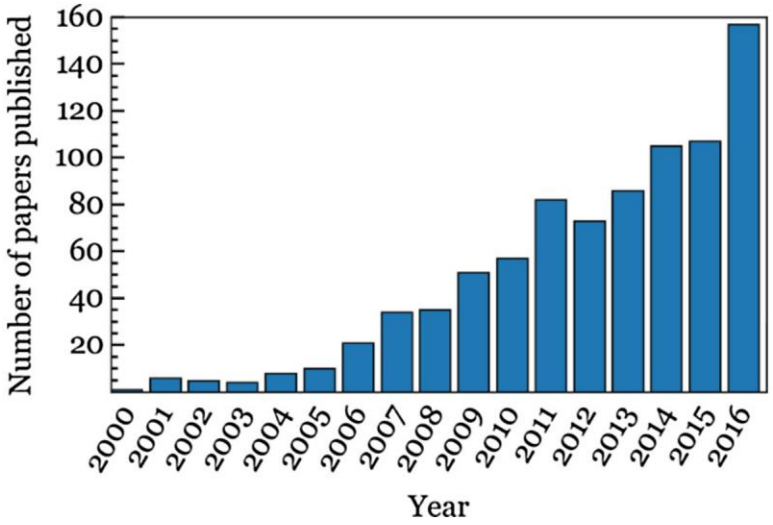


Abbildung 2.11: Anzahl der Publikationen zum Thema Freeze-Casting von 2000 bis 2016 [58].

Beim Freeze-Casting wird eine Partikeldispersion bzw. eine Polymerlösung in Richtung eines hohen Temperaturgradienten durchgefroren, um daraus nach Entfernen des Lösemittels poröse Keramiken [57,61–79], aber auch poröse Polymere [79–87], Metalle [88–91] oder organisch-anorganische Komposit-Materialien [84,92–102] herzustellen.
Der Prozess lässt sich grob in drei Schritte unterteilen (Abbildung 2.12): Zunächst müssen die Partikel in einer geeigneten Flüssigkeit (häufig Wasser) dispergiert bzw. das Polymer gelöst werden. Anschließend wird diese in eine Form gegossen und auf einer gekühlten Oberfläche platziert, von wo aus die Kristallisation beginnt und die Kristalle in Richtung des Temperaturgradienten wachsen. Als Kühlmedium wird meist Flüssigstickstoff oder eine Mischung aus Trockeneis und Ethanol verwendet, in das ein metallischer Block mit hoher Wärmeleitfähigkeit als Kühlfinger getaucht ist. Der Kühlfinger kann auch thermoelektrisch gekühlt werden [89]. Für andere Lösemittel, wie Camphen ($C_{10}H_{16}$) beispielsweise, eignet sich auch ein Wasserbad mit Eis als Kühlmedium [65]. Ist die Lösung/Dispersion komplett gefroren, wird sie aus der Form geholt und bei einem Druck unterhalb des Tripelpunktes des Lösemittels getrocknet (bei Wasser: $p < 6$ mbar [103]). Hierfür wird meist ein Gefriertrockner verwendet. So kann das Eis direkt sublimiert werden, ohne die geschaffenen Strukturen durch Schmelzwasser wieder zu zerstören. Als Resultat erhält man einen porösen Körper mit dem typischen Freeze-Casting-Gefüge. Handelt es sich um keramische Materialien, so ist nach dem Trocknen noch ein Sinterschritt nötig, um daraus einen festen Werkstoff zu erzeugen [58–60].

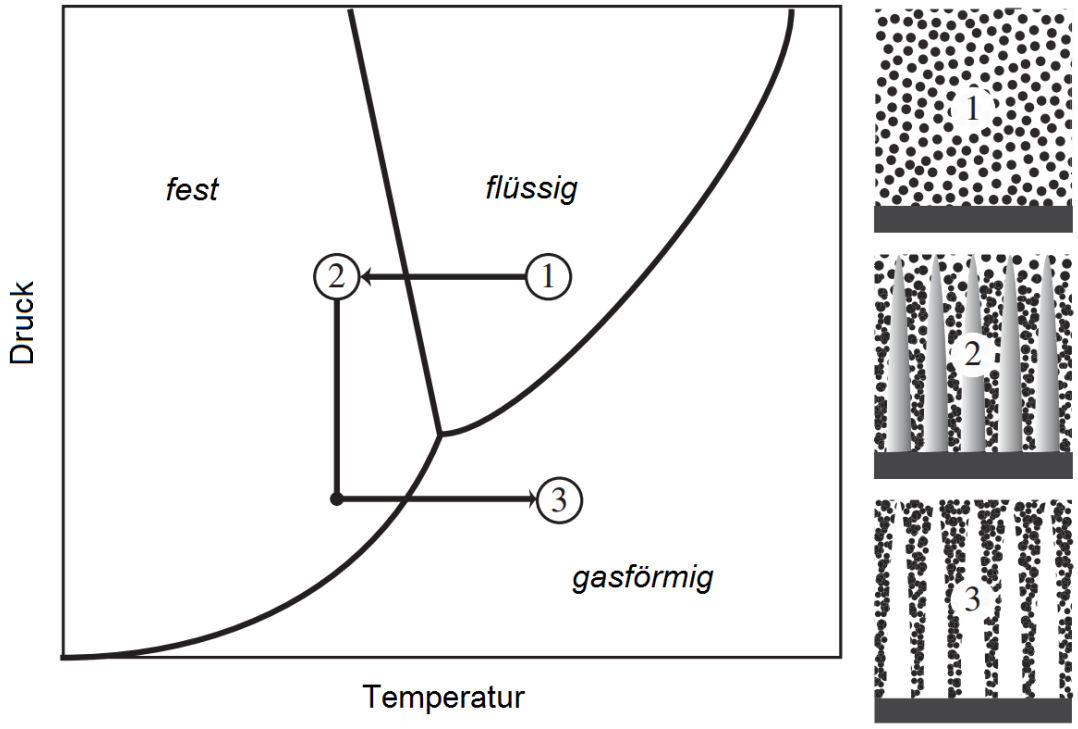


Abbildung 2.12: Phasendiagramm von Wasser zur Verdeutlichung der Phasenübergänge während des Freeze-Castings (nach [104]).

Die möglichen Einsatzgebiete für poröse, durch Freeze-Casting hergestellte Materialien sind vielfältig. Die wichtigste Eigenschaft ist dabei ihre gerichtete Porenstruktur und die damit einhergehende Festigkeitssteigerung im Vergleich zu Werkstoffen mit isotropem Porengefüge. Diese Festigkeitssteigerung kann dabei mehr als 400% betragen [80]. Dieses Phänomen ist aus der Natur bekannt und kommt dort sehr häufig vor. Betrachtet man beispielswiese die Struktur von Holz oder von Knochen, so sind diese sehr ähnlich aufgebaut: Eine hohe Porosität sorgt für ein geringes Gewicht und die gerichtete Struktur der Poren sorgt für eine gute Stabilität [5,105]. Abbildung 2.13 zeigt beispielsweise das Gefüge von Zedernholz im Querschnitt und im Längsschnitt im Vergleich zu FC-Strukturen aus Gelatine. Hierbei wird die Ähnlichkeit zu Werkstoffen, die durch Freeze-Casting hergestellt wurden, sehr deutlich.

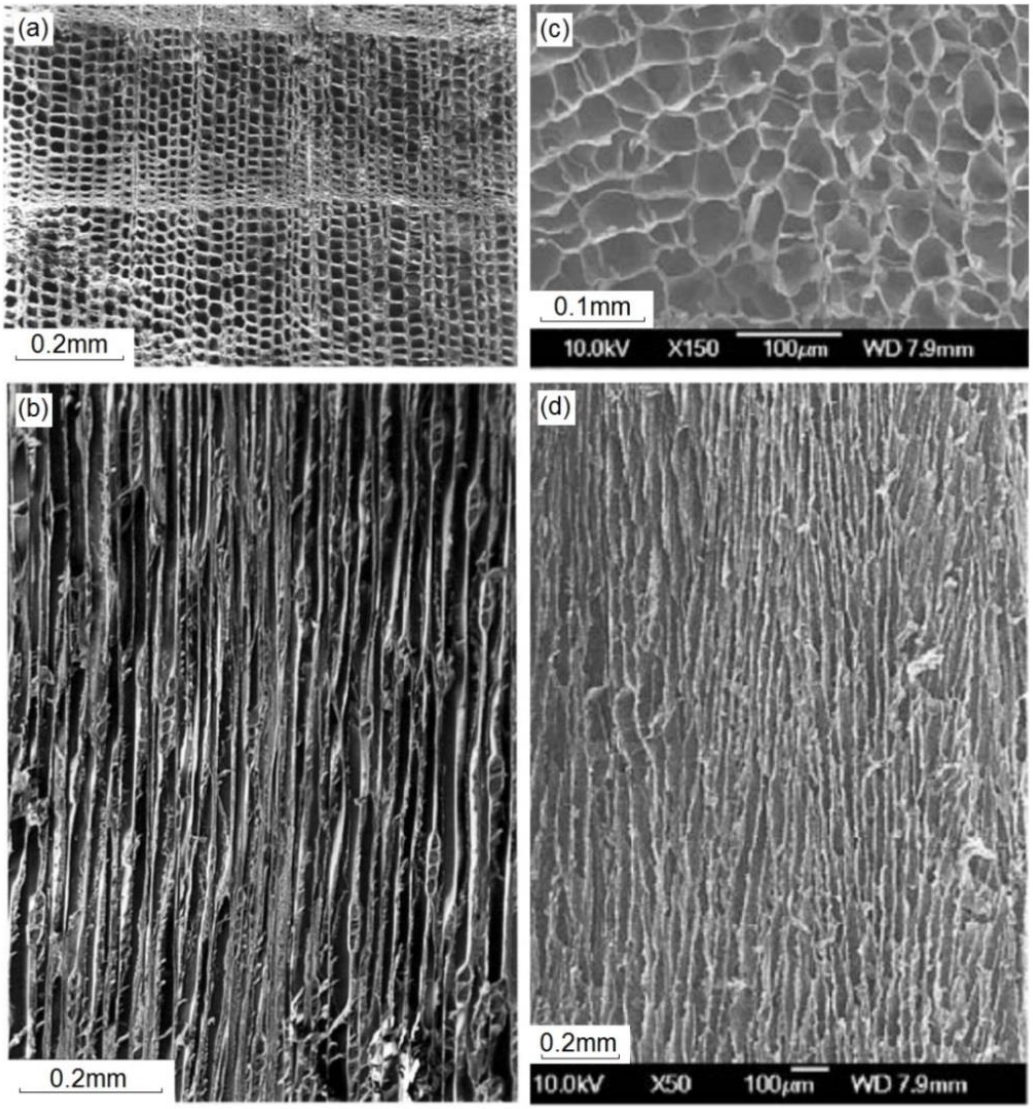


Abbildung 2.13: Vergleich von natürlicher Struktur und synthetischer FC-Struktur in REM-Aufnahmen. (a) und (b) Querschnitt und Längsschnitt durch Zedernholz [5]. (c) und (d) Querschnitt und Längsschnitt einer synthetischen FC-Struktur aus Gelatine [85].

Damit wird auch eines der Hauptforschungsfelder im Bereich des Freeze-Castings deutlich: die Herstellung von Knochen- oder Gewebenachbildungen für Implantate. Bei den Materialien handelt es sich meist um Hydroxylapatit (HAP), da unsere Knochen zu einem großen Teil aus diesem Mineral bestehen und damit auch die Biokompatibilität gegeben ist [105]. Das HAP wird als Mikro- oder Nano-Partikel in Wasser dispergiert und anschließend entlang eines Temperaturgradienten durchgefroren. Nach der anschließenden Sublimation des Eises im Vakuum werden diese dann zu einem festen Werkstoff gesintert. Deville et al. (2006) [94] berichten über eine Festigkeitssteigerung um mehr als das

Dreifache im Vergleich zu isotropen Materialien der gleichen HAP-Zusammensetzung und Porosität. Cheng et al. [61] haben das Freeze-Casting unter elektrischen Feldern von 10 - 90 kV/m durchgeführt und konnten zeigen, dass sich dadurch der Radius der Porenkanäle beeinflussen lässt. Zudem sorgt die Zugabe geringer Mengen von Wasserstoffperoxid zu der Dispersion dafür, dass sich neben den Porenkanälen noch Bereiche mit sphärischen Poren bilden (durch Zersetzung des H_2O_2 in $H_2O + O_2$), die die Festigkeit der HAP-Freeze-Casts erhöhen. Eine weitere Festigkeitssteigerung kann außerdem erreicht werden, indem das gesinterte Material anschließend noch mit Polymeren wie Polymethylmethacrylat (PMMA) [98], Epoxidharzen [94] oder Gelatine [97] imprägniert wird. Weitere mögliche medizinische Anwendungen ergeben sich durch die offene Porosität. Freeze-Casts aus PVA [83] oder Gelatine [85] beispielsweise können für die gezielte Wirkstoffabgabe von Arzneimitteln genutzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Zeit für die Freisetzung eines Antibiotikums an ein Nährmedium für Bakterien in der Größenordnung von Minuten bis zu Tagen kontrolliert werden kann, allein durch die Änderung der PVA-Konzentration und der Gefriergeschwindigkeit [83].

Doch nicht nur für die Medizin ist Freeze-Casting ein vielversprechendes Werkzeug. Auch für viele technische Probleme bietet die Methode eine Möglichkeit, die Porenstrukturen anzupassen, um bestimmte Eigenschaften zu erreichen. Lichtner et al. [69–71] beispielsweise stellen poröse Keramiken aus Lanthan-Strontium-Magnetit und Yttrium-stabilisiertem Zirkon her, um sie als Elektroden für Festoxidbrennstoffzellen zu nutzen. Der Vorteil gegenüber isotropen Poren liegt neben der Festigkeitssteigerung darin, dass entlang der Kanäle der Gasfluss deutlich verbessert wird und gleichzeitig eine gute elektrische Leitfähigkeit entlang der Porenwände besteht, was die Effektivität der Zellen erhöht. Auch im Feld der ferroelektrischen Werkstoffe lässt sich durch Freeze-Casting eine Verbesserung der Eigenschaften erzielen. Roscow et al. [74] erreichen in $BaTiO_3$ eine Verbesserung der Leistungszahl (figure of merit) für piezoelektrische Energiegewinnung von 250% gegenüber dichtem Bariumtitanat. Ähnliche Versuche von Zhang et al. [77] mit Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) zeigten ebenfalls eine deutliche Verbesserung der piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften sowie der Leistungszahl. Auch die Energiedichte eines Testaufbaus zur thermischen Energiegewinnung ließ sich um 374% gegenüber dichtem PZT steigern. Grund hierfür ist die Verringerung der Permittivität und der Wärmekapazität im Vergleich zum dichten Material. Durch Freeze-Casting lassen sich zudem elektrisch

leitfähige Komposite herstellen, indem Carbon Black [93], Kohlenstoffnanoröhren [99] oder Graphen [102] in Polymere eingebracht werden, um sie beispielsweise als Werkstoffe für chemische Sensoren, Feldemission oder kapazitive Deionisation zu nutzen. Auch metallische Freeze-Cast-Strukturen lassen sich herstellen, wobei hier oft der Umweg über die entsprechenden Oxide gegangen wird. Fe_2O_3 [91] oder WO_3 [90] können beispielsweise nach dem Freeze-Casting und anschließendem Sintern in Wasserstoff-Atmosphäre zu Gerüststrukturen aus reinem Eisen bzw. reinem Wolfram reduziert werden. Fukushima und Yoshizawa [88] konnten Nickelpartikel auch direkt in einer Gelatine-Wasser-Mischung gefrieren und über anschließendes Sintern unter Stickstoff zu porösen Gerüsten verfestigen. Mögliche Anwendungen hierfür sind unter anderem Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, Lichtbogenkontakte oder die reversible Speicherung von Wasserstoff. Sogar für Solarzellen könnte sich Freeze-Casting als nützlich erweisen, wie bereits an anodisiertem Titan-Schaum als Photoelektrode gezeigt werden konnte [89]. Weitere mögliche Anwendungsmöglichkeiten der FC-Strukturen sind Träger für Katalysatoren, aber auch Absorptionsmittel, Hydrogele oder Filtermaterial [58,58,58,59,64,81].

Bleibt zuletzt noch das Potential der Freeze-Casts als Wärmedämmstoff. Hu et al. [66] zeigten – abhängig von der Gefriergeschwindigkeit – für Yttrium-stabilisierten Zirkon mit 75% Porosität eine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit von 0,06 - 0,15 W m^{-1} K^{-1} senkrecht zur Gefrierrichtung und 0,2 - 0,6 W m^{-1} K^{-1} parallel dazu. Noch geringere Werte konnten mit Zirkonoxid erreicht werden, dessen Porenkanäle in situ mit Silika-Aerogel gefüllt wurden. Sie lagen abhängig von der Porosität bei 0,041 - 0,098 W m^{-1} K^{-1} [65]. Nutzt man Polymer-Gerüste anstatt Keramiken, so lässt sich die Wärmeleitfähigkeit weiter verringern. Für PVA gefüllt mit Na-Montmorillonit ergaben sich Werte von 0,030 W m^{-1} K^{-1} senkrecht und 0,039 W m^{-1} K^{-1} parallel zur Gefrierrichtung [96]. Die niedrigste bisher gemessene Wärmeleitfähigkeit an Freeze-Casts konnten Wicklein et al. [100] für Komposite aus Cellulose-Nanofasern, Graphenoxid und Sepiolit-Nanostäbchen zeigen. Diese weisen zudem eine starke Anisotropie auf, bei der die Werte in axialer Richtung um mehr als eine Größenordnung höher sind als senkrecht zu den Poren (0,160 W m^{-1} K^{-1} axial im Vergleich zu 0,015 W m^{-1} K^{-1} transversal). Solch geringe Leitwerte liegen im Bereich von Aerogelen und man kann sie damit bereits zu den s.g. „Superisolierungen“ zählen [10,33]. Damit wird das Potential des Freeze-Castings zur Herstellung von Wärmedämmstoffen und der Grund für den in dieser Arbeit gewählten Ansatz deutlich.

Eine ausführlichere Zusammenstellung über die meisten Publikationen im Bereich Freeze-Casting bietet die Veröffentlichung von Scotti und Dunand [58] sowie die zugehörige Homepage www.freezecasting.net [106]. Hier sind nicht nur nahezu alle Publikationen zu diesem Thema aufgelistet, sondern sie lassen sich auch nach Material oder verwendetem Lösemittel sortieren und graphisch darstellen. So kann man schnell einen Einblick in dieses immer weiter wachsende Forschungsfeld bekommen. Da viele Eigenschaften der Freeze-Casts maßgeblich durch ihre Porenstruktur beeinflusst werden, sind die entscheidenden Parameter bei der Herstellung im folgenden Kapitel beschrieben.

2.3.6 Einflussfaktoren auf den Prozess des Freeze-Castings

Die Strukturen, die beim Freeze-Casting entstehen, lassen sich durch verschiedene Prozessparameter beeinflussen. Hierzu zählen die Art des Lösemittels, bestimmte Additive, die Gefriergeschwindigkeit, die Konzentration des gelösten/dispergierten Materials sowie die Partikelgröße (im Fall von Dispersionen). Auch die Form des Substrats, also der kalten Oberfläche, hat einen gewissen Einfluss. Dabei lassen sich die einzelnen Parameter oft nicht unabhängig voneinander betrachten, sondern sind die Folge des Zusammenspiels verschiedener Einflussfaktoren.

Gehen wir zunächst auf die Art des Lösemittels und den Einfluss bestimmter Additive ein. In den meisten Fällen wird Wasser verwendet, da es ungiftig, umweltfreundlich und reichlich vorhanden ist. Beim richtungsabhängigen Gefrieren bilden sich lamellenartige Porengefüge aus, die sich durch Zugabe von Additiven in das Wasser beeinflussen lassen, um beispielsweise Säulenstrukturen herzustellen [78,88]. Der Einfluss der Additive ist darauf zurückzuführen, dass sie die Wechselwirkung der Partikel untereinander, die Grenzflächenenergien zwischen Partikeln, Lösemittel und Feststoff sowie die Viskosität des Lösemittels und die Stärke der Unterkühlung verändern [72]. Beispiele für mögliche Zusätze sind Glycerin [75,78], Gelatine [88] (beide sorgen durch eine Erhöhung der Viskosität der wässrigen Lösung für ein säulenartiges anstatt einem lamellaren Wachstum der Eiskristalle) oder Wasserstoffperoxid [61]. Neben Wasser wird häufig auch Camphen verwendet, ein zyklischer, wachsartiger Kohlenwasserstoff. Es ist ebenfalls ungiftig mit einem Schmelzpunkt von 44 - 48 °C und kann daher bereits bei Raumtemperatur gefrieren. Bei der gerichteten Kristallisation von Camphen entstehen, im Gegensatz zu Wasser,

ausgeprägte dendritische Strukturen [59,107,108]. Weitere bisher verwendete Lösemittel sind unter anderem tert-Butylalkohol [66,109], Dioxan [80,81], DMSO [82] oder flüssiges CO_2 [86]. Zudem lassen sich durch Mischung verschiedener Lösemittel, wie z.B. Wasser und Ethanol, bimodale Porengrößenverteilungen erreichen [72].

Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Gefriergeschwindigkeit. Ist diese sehr langsam (<0,5 µm/s bei Wasser), der Temperaturgradient also gering, so bildet sich eine planare Eisfront, da es nicht zu Unterkühlungseffekten in der Lösung vor der Eisfront kommt [79]. Bei höheren Temperaturgradienten steigt dann auch die Wachstumsrate an und es kommt zur Bildung des regelmäßigen lamellaren Gefüges. Die Gefriergeschwindigkeit bestimmt außerdem den Durchmesser der entstehenden Kristalle und damit auch den der Poren. Generell gilt: je höher die Gefriergeschwindigkeit, umso schmaler sind die entstehenden Eiskristalle und schließlich die Poren [57,104,108]. Wird der Porendurchmesser kleiner, so gilt dies bei gleicher Feststoffmenge natürlich auch für die Porenwände. Zhang et al. [87] konnten durch eine Veränderung der Gefriergeschwindigkeit von 10 µm/s auf 100 µm/s den Porendurchmesser für PVA-Freeze-Casts von 50 µm auf etwa 13 µm verringern. Ähnliches gilt auch für andere Materialsysteme (z.B. [66,71,79]). Bei konstanter Temperatur an der Probenunterseite nimmt die Geschwindigkeit der Kristallisation immer weiter ab, da die dicker werdende Eisschicht isolierend wirkt. Um die Temperatur an der Probenunterseite mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu verringern, sodass die Wachstumsgeschwindigkeit über die gesamte Probe konstant bleibt, wird meist ein Heizdraht verwendet, der nahe der Probe um den Kühlfinger gewickelt ist (z.B. [62,63]). Alternativ kann auch ein Probenbehälter verwendet werden, der unten durch ein dünnes Blech als Kühlfläche verschlossen ist und mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit in das Kühlmedium hineingefahren wird (z.B. [93,99]). So kann die Abkühlrate an die immer dicker werdende Eisschicht angepasst werden, sodass der Temperaturgradient während des Gefriervorgangs konstant ist und damit auch der Porendurchmesser über die gesamte Probe gleich bleibt. Die Gefrierrate lässt sich aber nicht auf beliebige Werte erhöhen, da – abhängig von der Partikelgröße – eine kritische Geschwindigkeit v_{cr} existiert, bei der die Partikel nicht mehr genug Zeit haben, um von den Eiskristallen verdrängt zu werden. Es kommt dann zum Einschluss der Partikel und zur Ausbildung eines isotropen Gefüges [79,110].

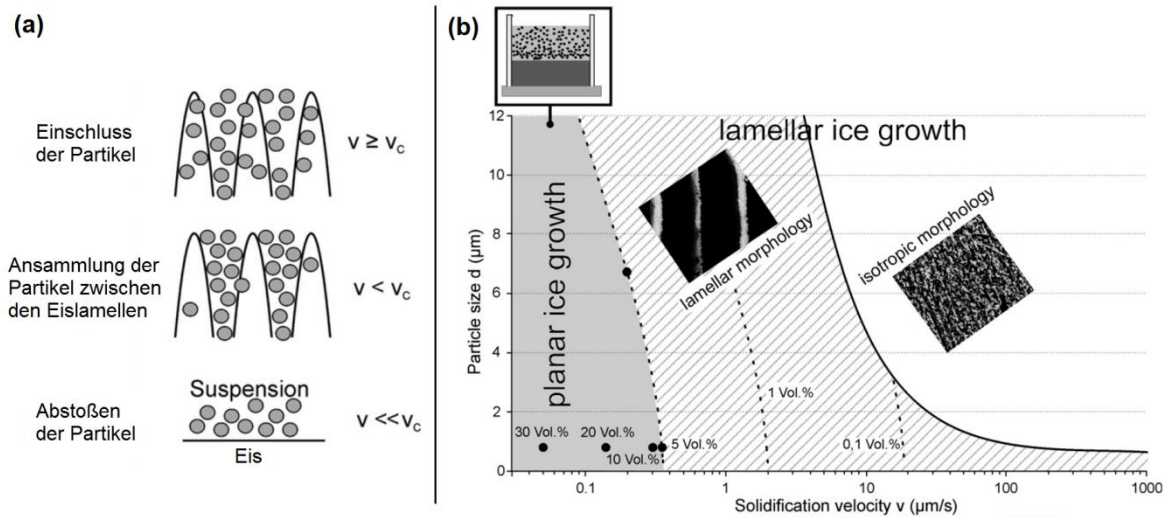


Abbildung 2.14: Einfluss der Gefriergeschwindigkeit und der Partikelgröße auf das Eiswachstum und die daraus entstehenden Gefüge. Die Vol.-%-Angaben zeigen an, wie sich der Bereich des planaren Eiswachstums je nach Partikelkonzentration in der Dispersion verschiebt (nach [79]).

Damit wird ein weiterer wichtiger Parameter deutlich: die Partikelgröße. Je kleiner die Partikel sind, umso höher ist die kritische Gefriergeschwindigkeit v_{cr}, bevor es zum Einschluss durch die Eisfront kommt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei großen Partikeln die Gefrierrate geringer gewählt werden muss, um ein Einschließen zu verhindern. Im Fall von sehr kleinen Partikeln ist v_{cr} dagegen so hoch, dass es quasi nicht möglich ist, diese zu überschreiten. Waschkies et al. [79] konnten für Al_2O_3-Partikel mit einer Größe von 0,8 µm keine Gefriergeschwindigkeit erreichen (bis zu 700 µm/s), die ausreichend für die Bildung eines isotropen Gefüges ist. In Abbildung 2.14b sind die entsprechenden Bereiche für die unterschiedlichen Gefüge in Abhängigkeit von Gefriergeschwindigkeit und Partikelgröße dargestellt. Die ausführliche Theorie zur kritischen Geschwindigkeit für ein Umschließen der Partikel kann der Veröffentlichung von Wegst et al. [104] entnommen werden. Hier sei nur kurz erwähnt, dass diese unter anderem abhängig ist von der Viskosität η des Lösemittels und dem Partikelradius r:

$$v_{cr} \sim \frac{1}{\eta\, r} \tag{2.38}$$

Beim Freeze-Casting von Polymerlösungen verhält es sich ähnlich mit der kritischen Gefriergeschwindigkeit wie bei Nanopartikeln. Hier ist v_{cr} ebenfalls so hoch, dass sie quasi nicht erreicht werden kann.

Die Konzentration der gelösten Substanz bzw. der dispergierten Partikel hat in erster Linie Einfluss auf die Dichte, die Gesamtporosität sowie die Stärke der Porenwände. Ist mehr Material vorhanden, so werden auch die Wände dicker [108]. Bei Polymeren ist die maximale Löslichkeit der begrenzende Faktor, während bei keramischen Dispersionen in der Regel Dispergiermittel eingesetzt werden, um die erreichbare Partikelkonzentration zu steigern. So lassen sich wasserbasierte Schlicker mit einer Feststoffkonzentration von bis zu 60 Vol.-% für das Freeze-Casting herstellen [75]. Außerdem ist in Abbildung 2.14b zu erkennen, wie sich der Bereich des planaren Eiswachstums je nach Partikelkonzentration in der Dispersion verschiebt. Sind weniger Partikel in der Lösung vorhanden, so verschiebt sich die Grenze des planaren Eiswachstums zu höheren Gefrierraten. Dies wird mit Unterkühlungseffekten durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erklärt: Steigt die Partikelkonzentration an, so nimmt die Erstarrungstemperatur ab, wodurch der kritische Wert für den Übergang zu lamellarem Wachstum bei geringeren Gefriergeschwindigkeiten erreicht wird [79].

Neben all diesen Faktoren kann auch die Beschaffenheit des Substrats Einfluss auf die Orientierung der entstehenden Kristalle haben. In der Regel wird als Kühlfläche ein glattes Metallsubstrat verwendet, wodurch die Kristalle zwar parallel zum Temperaturgradienten wachsen, aber regellos orientiert sind. Munch et al. [72] konnten zeigen, dass sich die wachsenden Eiskristalle durch eine Strukturierung der kalten Oberfläche in bestimmten Vorzugsrichtungen ausrichten lassen, wodurch sich eine weitere Ordnung in die FC-Struktur einbringen lässt. Die entstehenden Eisplättchen konnten dadurch beispielsweise alle parallel oder sogar ringförmig ausgerichtet werden. Weitere Möglichkeiten der Strukturierung ergeben sich durch das Gefrieren von verschiedenen Richtungen. Beispiele hierfür sind das Gefrieren von zwei Seiten [57,94] oder das radiale Gefrieren von außen nach innen [91].

3. Material und Methoden

Dieses Kapitel beschreibt kurz die Eigenschaften der Ausgangsstoffe, die für die Durchführung dieser Arbeit verwendet wurden. Außerdem sollen die Messmethoden erläutert werden, die für die Untersuchung und Charakterisierung der hergestellten Freeze-Casts zum Einsatz kamen.

3.1 Verwendete Materialien

In dieser Arbeit wurde das wasserlösliche Polymer Polyvinylalkohol für das Freeze-Casting verwendet. Es kam alleine und in Kombination mit oxidischen (Siliziumdioxid-Nanopartikel und nanoskopische Tonminerale) und biologischen (mikrofibrillierte Cellulose-Fasern) Stoffen zum Einsatz, um daraus die Lösungen bzw. Dispersionen für den eigentlichen Gefrierprozess herzustellen. Diese Ausgangsstoffe wurden ausgewählt, da sie ungiftig und in großen Mengen verfügbar sind, was ein wichtiges Kriterium für den Einsatz als Dämmstoff in Gebäuden ist. Zudem sind sie aufgrund der Hydroxylgruppen an der Oberfläche gut in Wasser dispergierbar, was eine wichtige Voraussetzung für das Freeze-Casting von wasserbasierten Lösungen und Dispersionen ist. Dieses Unterkapitel beschreibt die wichtigsten Eigenschaften dieser Stoffe.

3.1.1 Polyvinylalkohol (PVA)

Polyvinylalkohol (PVA oder auch PVOH) ist ein synthetisch hergestelltes wasserlösliches Polymer mit thermo-plastischem Materialverhalten. Das Monomer des PVA, Vinylalkohol (Ethenol), ist unter Normalbedingungen nicht stabil, weshalb für die Herstellung von PVA der Umweg über die Hydrolyse von Polyvinylacetat genommen wird [111]. Die Strukturformel der Wiederholeinheit ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Die hohe Zahl der Hydroxylgruppen sorgt für eine starke Polarität und damit für die Löslichkeit des PVAs in Wasser. Sie sind in der Regel ataktisch angeordnet und können Wasserstoffbrücken bilden, sowohl innerhalb der Polymer-Ketten als auch zu anderen Stoffen wie beispielsweise Cellulose, was für eine starke Adhäsion sorgt [112].

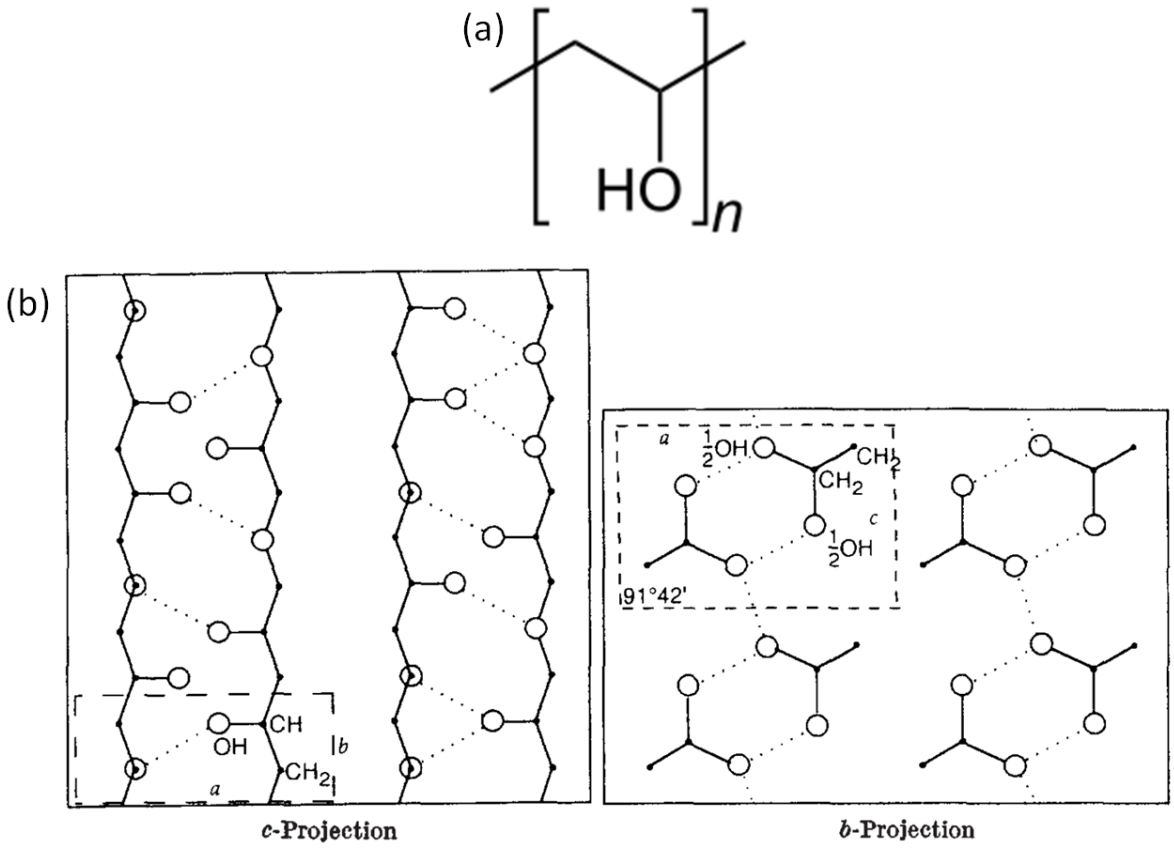


Abbildung 3.1: (a) Strukturformel der Wiederholeinheit von Polyvinylalkohol. (b) Projektion der Struktur von kristallinem Polyvinylalkohol entlang der kristallographischen c-Richtung (links) und der b-Richtung (rechts). Die gestrichelten Linien zeigen die Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der Polymerketten [113].

Polyvinylalkohol liegt meist teilkristallin vor, wobei die Affinität zur Kristallisation maßgeblich vom Hydrolysierungsgrad, also der Belegung der funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat mit Hydroxylgruppen, bestimmt wird. Die kristallinen Bereiche besitzen eine monokline Symmetrie mit je zwei Vinylakohol-Einheiten pro Elementarzelle. Die Polymer-Ketten liegen dabei parallel zur b-Achse und sind über Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen verbunden (Abbildung 3.1b). Aufgrund der großen Anzahl dieser Brückenbindungen hat PVA mit einem hohen kristallinen Anteil im Vergleich zu vielen anderen Polymeren einen relativ hohen Schmelzpunkt von über 200 °C. Außerdem sind deshalb zum Lösen von PVA in Wasser erhöhte Temperaturen notwendig, um die Wasserstoffbrücken zu zerstören und die Kristallstruktur aufzubrechen [114].

PVA ist nicht toxisch und somit biokompatibel, was die Anwendung in der Medizin ermöglicht. Beispiele hierfür sind transdermale Pflaster, chirurgisches Fadenmaterial,

Eintageskontaktlinsen oder künstliches Knorpelgewebe [115,116]. Zudem können mit Hilfe anderer Materialien unterschiedliche PVA-Komposite hergestellt werden, die viele weitere Einsatzmöglichkeiten bieten. Dazu zählen unter anderem Kohlenstoffnanoröhren [117], Silika [118] oder hochporöse Komposite mit Cellulosefasern [119–121].

In dieser Arbeit wurde Polyvinylalkohol der Firma Sigma Aldrich verwendet mit einem Molekulargewicht M_W von 13000 - 23000 und einem Hydrolysierungsgrad von 98 Mol-%, d.h. 98% der funktionellen Gruppen am Polymerrückgrat sind mit OH-Gruppen belegt und nur 2% mit Acetylgruppen als Überreste der Synthese aus Polyvinylacetat. Das PVA liegt als gelblich-transparente Pellets vor und ist teilweise kristallin, wie aus den gemessenen Röntgendiffraktogrammen hervorgeht (siehe Abschnitt 4.3). Die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten PVA unter Standardbedingungen sind folgende:

Reindichte [g/cm^3]:	1,27 [122]
Molekulargewicht [g/mol]:	13000 - 23000
Hydrolysierungsgrad [Mol-%]:	98
Spez. Wärmekapazität c_p [J g^{-1} K^{-1}]:	1,53 [123]
Wärmeleitfähigkeit λ [W m^{-1} K^{-1}]:	0,31 [124]

3.1.2 Nano-Silika (SiO_2)

Siliziumdioxid (SiO_2) kommt als Mineral in der Natur in verschiedenen Modifikationen vor und zählt zu den Gerüstsilikaten, in denen die SiO_4-Tetraeder an allen vier Ecken mit weiteren SiO_4-Tetraedern kovalent verknüpft sind. Die am häufigsten vorkommende Modifikation ist der trigonale Quarz, der bei Standardbedingungen stabil ist. Hinzu kommen noch weitere Hochdruck- und Hochtemperaturvarianten wie beispielsweise Tridymit und Cristobalit, die an der Erdoberfläche nur metastabil vorliegen, sowie die amorphen Formen des SiO_2 [125].

In dieser Arbeit wurden SiO_2-Nanopartikel der Firma Evonik Industries AG verwendet (AEROSIL MOX 80). Es handelt sich dabei um pyrogene, also durch Flammpyrolyse aus $SiCl_4$, Wasserstoff und Sauerstoff hergestellte, Kieselsäure mit einer Primärpartikelgröße von 30 nm und einem geringen Anteil Al_2O_3 (0,3 - 1,3 %). Diese sind röntgenamorph und zu größeren Aggregaten und Agglomeraten verbunden. Die Oberfläche der Partikel besteht

aus Silanolgruppen (Si-OH), ist also hydrophil. Es ist als weißes Pulver mit einer Schüttdichte von nur 0,05 - 0,25 g/cm^3 erhältlich.

Verwendung findet Nano-Silika unter anderem als Füllstoff in Elastomeren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, sowie zur Steuerung der rheologischen Eigenschaften von Flüssigkeiten [126]. Weitere Anwendung findet es in der Zementindustrie [127], der Pharmaindustrie [128] oder oberflächenmodifiziert in verschiedenen Kompositen [129].

Einige der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des hier verwendeten Silika unter Standardbedingungen sind im Folgenden aufgeführt (Angaben von Evonik [130]):

Reindichte [g/cm^3]:	2,20
Primärpartikelgröße [nm]:	30
Agglomeratgröße [µm]:	4 - 200 (im Mittel 40)
Spez. Wärmekapazität c_p [J g^{-1} K^{-1}]:	0,81
Wärmeleitfähigkeit λ [W m^{-1} K^{-1}]:	1,38 (für Quarzglas) [131]

3.1.3 Mikrofibrillierte Cellulose (MFC)

Cellulose ist ein unverzweigtes Homopolysaccharid, das in Pflanzen gebildet wird, den Hauptbestandteil ihrer Zellwände darstellt und für deren Festigkeit sorgt. Daneben ist es auch noch in anderen Zellwand bildenden Lebensformen wie Bakterien, Pilzen und Algen vorhanden, was Cellulose zur häufigsten organischen Verbindung auf Erden macht [132]. Sie tritt in unterschiedlichen polymorphen Formen auf, wobei nur Cellulose I natürlich gebildet wird und alle anderen Formen nur durch den Einsatz chemischer Verfahren entstehen [133]. Das Monomer der Cellulose ist ein Zweifachzucker aus zwei Glucose-Molekülen, die kovalent über ein Sauerstoffatom verbunden sind (Abbildung 3.2a). Die typische Kettenlänge von natürlich gebildeter Cellulose beträgt etwa 10.000 - 15.000 Wiederholeinheiten [134].

Cellulosefasern von Pflanzen sind hierarchisch aufgebaut (Abbildung 3.2b). Mehrere Cellulose-Ketten sind zu semikristallinen Elementar-Fibrillen angeordnet, in denen sowohl amorphe als auch kristalline Teilabschnitte mit monokliner Symmetrie vorliegen. Diese Elementar-Fibrillen bündeln sich zu s.g. Cellulose-Mikrofibrillen (synonym auch nanofibrillierte Cellulose genannt) mit Durchmessern von 2 - 10 nm und einer Länge von

einigen Mikrometern [135]. Diese wiederum sind zu Makrofibrillen und schließlich den eigentlichen Cellulosefasern verflochten [136]. Dieser Aufbau erinnert stark an den eines Kabels für Hängebrücken, in denen Stahldrähte zu immer dickeren Strängen gebündelt werden. Dieses Gedankenbild erklärt auch die hohe Zugfestigkeit von Cellulosefasern und deren Einsatz zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beispielsweise in faserverstärkten Polymerkompositen [137] oder Beton [138].

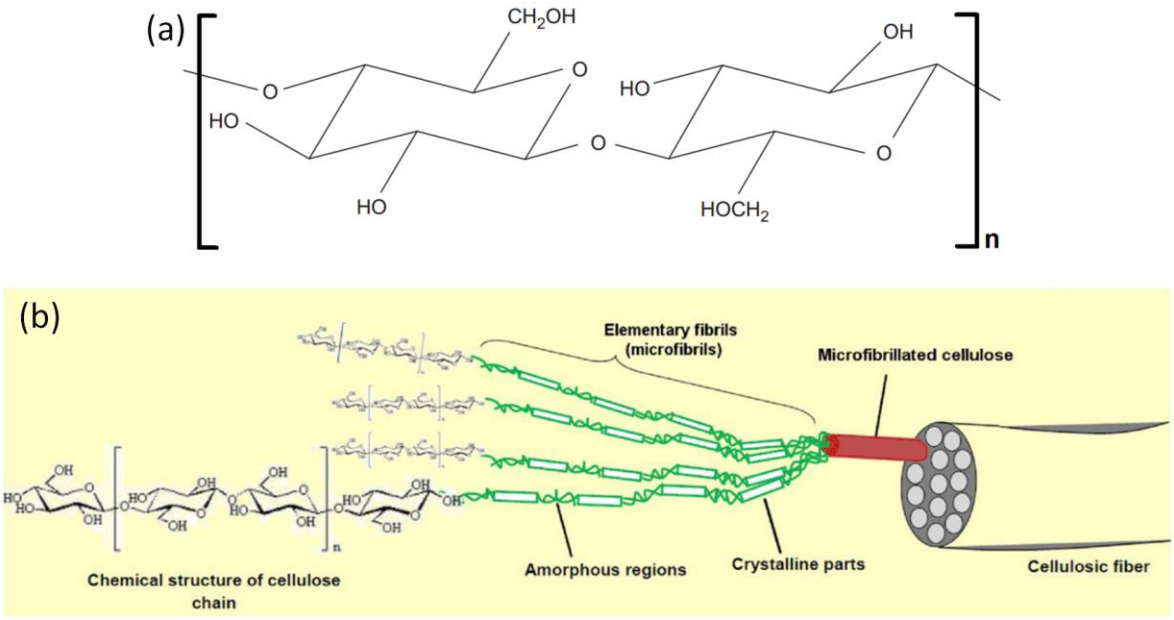


Abbildung 3.2: Cellulose-Struktur. (a) Wiederholeinheit des Polysaccharids Cellulose (nach [132]). (b) Typischer Aufbau einer Cellulosefaser beginnend bei der Molekülstruktur [136].

In dieser Arbeit wurde mikrofibrillierte Cellulose (MFC) verwendet, wobei der Begriff nicht mit den eigentlichen Cellulose-Mikrofibrillen verwechselt werden darf, denn es handelt sich bei MFC in der Regel um Aggregate aus mehreren 10 - 100 Mikrofibrillen [135,136]. In der Literatur werden die Begriffe häufig nicht scharf voneinander abgegrenzt, sodass auch Mikrofibrillen-Aggregate [139], Nanofibrillen [140] oder Cellulose-Nanofasern [141] synonym für MFC verwendet werden. Wenn in dieser Arbeit von MFC gesprochen wird, sind im Folgenden immer die Aggregate aus mehreren Mikrofibrillen gemeint.

MFC für die Freeze-Casting-Experimente stammt von der Firma Weidmann Fiber Technology AG (Weidmann WMFC Q_standard). Es handelt sich um gebleichte

Cellulosefasern aus Nadelholz, die über mechanische Defibrillation in die mikrofibrillierten Fasern aufgetrennt wurden. Die Defibrillation findet in Wasser statt, sodass das Produkt auch in Wasser dispergiert mit einer Konzentration von 3,21 Gew.-% vorliegt. Die mittlere Faserlänge beträgt 100 µm und der Durchmesser liegt im Bereich von etwa 10 - 100 nm. Nachstehend sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Cellulose bei Standardbedingungen aufgeführt:

Reindichte [g/cm]:	≈ 1,5 [142,143]
Faserlänge [µm]:	100 [144]
Faserdurchmesser [nm]:	≈ 10 - 100 (aus REM-Bildern ermittelt)
Spez. Wärmekapazität c_p [J g^{-1} K^{-1}]:	2,01 [145]
Wärmeleitfähigkeit λ [W m^{-1} K^{-1}]:	0,03-0,05 (für Cellulose-Fasermatten [146])

3.1.4 Nano-Ton

Bei Nano-Ton (engl.: Nanoclay - NC) handelt es sich um Tonminerale im Nanometer-Bereich. In dieser Arbeit wird hydrophiles Bentonit der Firma Sigma-Adrich verwendet. Bentonit ist ein Verwitterungsprodukt vulkanischer Gläser und besteht hauptsächlich aus dem Tonmineral Montmorillonit mit geringen Beimengungen anderer Minerale wie beispielsweise Feldspäten oder Quarz. Montmorillonit ist für die typischen Eigenschaften des Bentonit verantwortlich. Es handelt sich um ein Dreischicht-Tonmineral mit der allgemeinen chemischen Formel $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ und einer monoklinen Symmetrie [147]. In den Zwischenschichten können sehr leicht Kationen und auch Wasser adsorbiert und desorbiert werden, was zu einer Vergrößerung bzw. Verringerung der Schichtabstände führt. Diese Kationenaustauschkapazität (KAK) stellt in Böden einen wichtigen Mechanismus für die Nährstoffversorgung von Pflanzen dar [148].
Durch ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme in die Zwischenschichten neigen sie zu starkem Quellen. Dadurch findet Bentonit vor allem Anwendung bei der Endlagerung von radioaktiven Stoffen. Treten Risse im Gestein auf, durch die Wasser zur Endlagerstätte vordringt, werden diese durch das quellende Bentonit geschlossen, was mit einem Quelldruck von bis zu 50 MPa geschieht [149,150]. Zudem werden Bentonit-Schlämmen in Bohrspülungen verwendet [151]. Es wird auch in Polymer-Kompositen eingesetzt, um beispielsweise Schwermetallionen aus Abwässern zu filtern [152] oder

Pflanzenschutzmittel gezielter abzugeben [153]. Die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Nano-Tons sind folgende:

Reindichte [g/cm]:	2,40 [154]
Agglomeratgröße [µm]:	≈ 5 - 40 (aus REM-Bildern ermittelt)
Plättchendurchmesser:	wenige µm (Herstellerangabe)
Schichtdicke:	wenige nm (Herstellerangabe)
Spez. Wärmekapazität c_p [J g^{-1} K^{-1}]:	0,65 (trocken) - 1,25 (feucht) [155]
Wärmeleitfähigkeit λ [W m^{-1} K^{-1}]:	1,0 - 1,3 [155]

3.2 Herstellung und Präparation der Freeze-Casts

In diesem Kapitel wird die in dieser Arbeit angewendete Herstellungsmethode der Freeze-Casts beginnend bei der Ausgangslösung über das eigentliche Freeze-Casting und die Trocknung im Vakuum bis zur Präparation der Probekörper für die einzelnen Messungen beschrieben. Der schematische Ablauf ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Außerdem erfolgt eine Auflistung aller angefertigten Probenzusammensetzungen.

3.2.1 Herstellung der Ausgangslösung/-dispersion

Zu Beginn wurden die Lösungen bzw. Dispersionen hergestellt, die als Basis für den Prozess des Freeze-Castings dienten. Der erste Schritt bestand immer darin, das PVA-Granulat einzuwiegen und in der entsprechenden Menge destilliertem Wasser zu lösen, um die gewünschte Konzentration (z.B. 10 Gew.-% PVA in H_2O) zu erhalten. Da PVA bei Raumtemperatur nur schwer löslich ist, wurde das Gemisch in einem Rundkolben bei 90 °C im Ölbad für einige Stunden mit einem Magnetrührer gerührt (Abbildung 3.3a). Die so erhaltenen Stammlösungen wurden dann entweder direkt für das Freeze-Casting verwendet oder mit den entsprechenden Zuschlägen (Partikel oder Fasern) vermischt.

Im Fall der SiO_2-Partikel konnten diese einfach eingewogen und der Stammlösung zugegeben werden. Die anfangs agglomerierten Partikel wurden mit einer in die Lösung getauchten Ultraschall-Spitze (Bandelin Sonoplus HD 2200, 16 kHz) für 15 Minuten bei einer Pulsdauer von 0,5 s/s beschallt, um die vorhandenen Agglomerate zu zerstören und die Partikel möglichst fein zu verteilen. Anhang 6.2 zeigt die Wirksamkeit der

Verkleinerung der Agglomerate durch Ultraschallbehandlung anhand der Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung. Besonders bei höherer Konzentration von Silika (10 und 15 Gew.-%) entstand zunächst eine breiartige Masse, die noch vor der Behandlung mit dem Ultraschallfinger in einem gewöhnlichen Ultraschallbad verflüssigt werden musste. Die so erhaltenen Dispersionen waren über mehrere Wochen stabil und damit gut für das Freeze-Casting geeignet.

Die mikrofibrillierte Cellulose lag mit einer Konzentration von 3,21 Gew.-% in H_2O dispergiert als Gel vor. Somit musste das darin enthaltene Wasser bei der Erstellung der Dispersionen miteinberechnet werden. Um beispielsweise 100 ml mit einer Zusammensetzung von 5 Gew.-% PVA und 0,5 Gew.-% MFC bezogen auf das Wasser zu erhalten, wurden 50 g einer 10 Gew.-% PVA-Lösung mit 15,6 g der 3,21%igen MFC-Dispersion vermischt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Mischungen wurden ebenfalls für 15 Minuten mit dem Ultraschallfinger beschallt. Hierbei stieg die Viskosität leicht, aber merklich an, was auf eine Zerkleinerung der Fibrillen der Cellulose hindeutet. Zudem bildeten sich kleine Agglomerate, die sich aber durch anschließendes Rühren mit dem Magnetrührer wieder zerstören ließen. Vermutlich lag dies daran, dass die Cellulosefasern aufgrund des mechanischen Energieeintrags temporäre Agglomerate bilden, die dem Wellenmuster der Ultraschallwellen entsprechen (pers. Komm. mit dem Hersteller).

Bei der Zugabe des Nano-Ton (NC) zu den PVA-Lösungen musste anders verfahren werden als bei den Silika-Partikeln, da die Tonminerale sich nicht in die vorgefertigten PVA-Lösungen einbringen ließen. Sie sammelten sich an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft und sanken trotz Rühren nicht in die flüssige Phase ein, was möglicherweise auf eine hohe Grenzflächenspannung zwischen PVA-Lösung und Tonmineralen zurückzuführen ist. Daher wurden sie zunächst mithilfe der Ultraschallspitze in destilliertem Wasser dispergiert. Diese Dispersion wurde anschließend mit den PVA-Lösungen gemischt, um die gewünschten Zusammensetzungen zu erhalten. Es sei noch erwähnt, dass sich die Tonmineral-Dispersionen besonders bei höheren Konzentrationen thixotrop verhalten. Somit musste der Gehalt an Nano-Ton in dieser Arbeit auf maximal 5 Gew.-% begrenzt werden. Eventuell ließen sich durch chemische Zusätze wie Dispergiermittel höhere Konzentrationen erreichen [156].

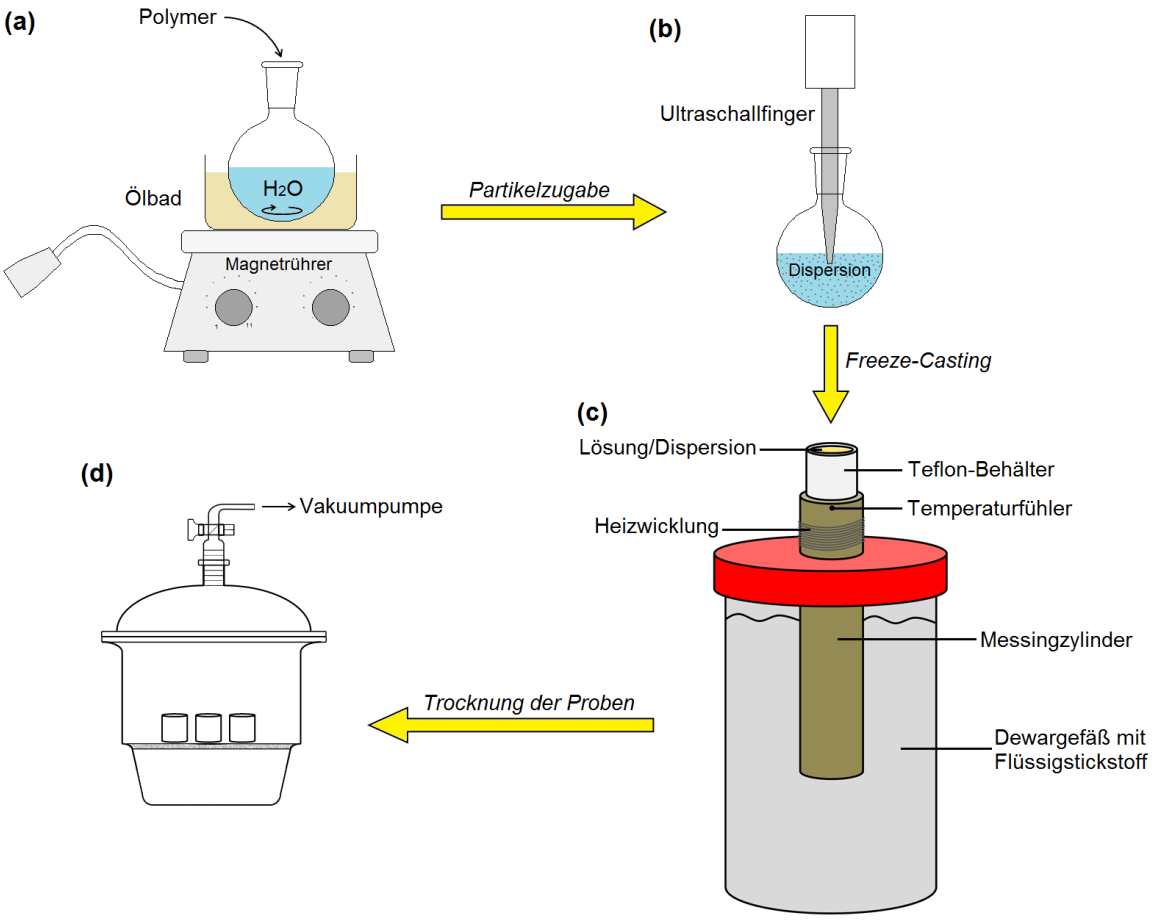


Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf der Freeze-Casting-Experimente. (a) Polymer in Wasser lösen. (b) Partikel zugeben und mit Ultraschall dispergieren. (c) Freeze-Casting-Aufbau für das gerichtete Einfrieren der Lösungen/Dispersionen. (d) Proben im Vakuumexsikkator trocknen.

3.2.2 Versuchsaufbau und -ablauf des richtungsabhängigen Gefrierens

Nachdem die Lösungen bzw. Dispersionen hergestellt waren, begann der eigentliche Prozess des Freeze-Castings: Das gerichtete Einfrieren. Hierzu wurde ein eigens dafür konstruierter Aufbau genutzt, der in Abbildung 3.3c und Abbildung 3.4 gezeigt ist. Ein Dewar-Gefäß dient als Container für das Kühlmedium (Flüssigstickstoff), dessen Gefäßdeckel eine Bohrung in der Mitte besitzt. In dieser Aussparung ist ein 170 mm langer Messing-Vollzylinder mit 35 mm Durchmesser befestigt, der als Kühlfinger dient und etwa 140 mm in das Dewar-Gefäß hineinragt. Nach oben ragt der Zylinder etwa 20 mm aus dem Gefäßdeckel heraus, sodass seine flache Oberseite als Kühlfläche für die Dispersionen eingesetzt werden kann. Messing wurde aufgrund seiner relativ hohen Wärmeleitfähigkeit

von etwa 120 - 130 W m^{-1} K^{-1} [157] und seiner hohen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit (die durch Kondensation aus der Luft an den kalten Bauteilen auftritt) verwendet. Sollen in zukünftigen Versuchen noch höhere Kühlraten erreicht werden, lässt sich das Bauteil leicht gegen einen Zylinder aus beispielsweise Kupfer ersetzen.

5 mm unterhalb der Oberseite des Messingzylinders befindet sich eine Bohrung mit einem Pt100-Widerstandsthermometer, das an einen Regler der Firma Eurotherm (Modell 3216) angeschlossen ist, um die Temperatur nahe der Probenunterseite anzuzeigen. Direkt darunter befindet sich eine Heizwicklung um den Messingstab, die an ein Netzteil (Voltcraft Digi 40) angeschlossen ist, um die Temperatur an der Probenunterseite zu regulieren. Bisher erfolgte diese Temperaturregelung manuell (durch Einstellen der Stromstärke am Netzteil), wodurch ein präzises Abkühlen mit einer bestimmten Abkühlrate im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Die Temperatur an der Probenunterseite wurde daher in allen Versuchen konstant auf -175 ± 5 °C gehalten, um bei allen Versuchen gleiche Bedingungen zu garantieren.

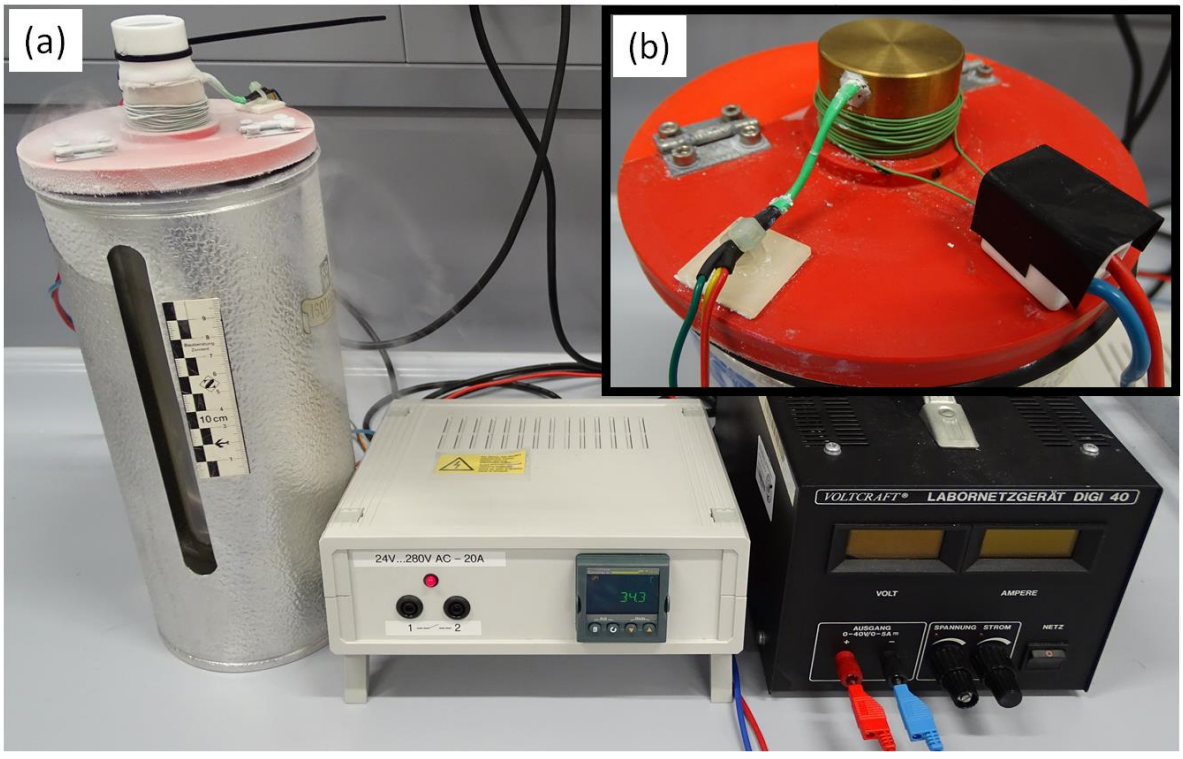


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau für das Freeze-Casting. (a) Gesamter Aufbau mit Dewargefäß und Probenhalter (links), Regler (mitte) und Netzteil (rechts). (b) Nahaufnahme der Kühlfläche mit Temperaturfühler und Heizwicklung. Auf der Messingfläche wird der Teflonring platziert, in den die Probelösung/-dispersion eingefüllt wird.

Als Behälter für die Probelösungen wurde ein Teflonring mit einer Höhe von 25 mm, sowie einem Innendurchmesser von 25 mm und einer Wandstärke von 3 mm verwendet, der auf der Oberseite des Messingzylinders platziert wurde. Damit sich die Probekörper nach dem Gefrieren leichter entfernen lassen, wurde der Teflonring zweiteilig angefertigt und die beiden Halbringe während des Gefrierens über Kabelbinder miteinander verbunden. Um ein Auslaufen der Lösungen sowohl an den Kontaktstellen der Halbringe als auch am Kontakt zum Messingzylinder zu verhindern, wurde Silikonpaste (Korasilon der Firma Kurt Obermeier GmbH & Co. KG) als Dichtungsmittel verwendet. Die hergestellten Probelösungen wurden dann in den Ring gefüllt, sodass sie in direktem Kontakt zur kalten Oberfläche des Messingzylinders standen und das enthaltene Wasser von unten nach oben durchfrieren konnte. Der Gefriervorgang dauerte je nach Feststoffgehalt zwischen 15 und 20 Minuten, wodurch sich eine mittlere Gefriergeschwindigkeit von etwa 20 - 30 µm/s ergibt. Die gefrorenen Probekörper wurden anschließend in einem Gefrierschrank bei -25 °C zwischengelagert, bis sie schließlich im Vakuum getrocknet werden konnten.

3.2.3 Vakuumtrocknung der gefrorenen Probekörper

Für die Trocknung der gefrorenen Proben wurden diese in einen Glasexsikkator gelegt, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen war. Der Druck musste auf Werte unterhalb des Triplepunkts von Wasser (6 mbar [103]) reduziert werden, um das Eis direkt zu sublimieren und eine Zerstörung des Gefüges durch schmelzendes Eis zu verhindern. Zwischen Exsikkator und Pumpe wurden noch zwei mit Flüssigstickstoff gekühlte Kühlfallen eingebaut, damit der Wasserdampf nicht in der Pumpe kondensieren und dort Schäden anrichten konnte. Die keramische Lochplatte des Exsikkators wurde zuvor zusammen mit den Probekörpern im Gefrierschrank bei -25 °C gelagert, damit die Proben nicht schon bei Berührung zu Schmelzen beginnen. Die Trocknungsdauer im Vakuum betrug 72 - 96 Stunden. Kürzere Trocknungszeiten führen dazu, dass die Probekörper im Inneren noch gefrorene Bereiche besitzen, die nach dem Schmelzen ungewollte Hohlräume zurücklassen. Anhang 6.3 zeigt eine Zusammenstellung der möglichen Schädigungen der Probekörper, die unter anderem durch zu kurze Trocknungszeiten oder unzureichendes Vakuum entstehen.

3.2.4 Präparation der getrockneten Probekörper für die Analysen

Nach der Trocknung wurden die Proben für die verschiedenen Analysen präpariert. Hierbei kam eine Accutom-Trennmaschine der Firma Struers mit einer 0,5 mm starken, diamantbesetzten Messing-Trennscheibe zum Einsatz. Die Proben wurden in einer manuell verfahrbaren Halterung eingespannt und mit einer Umdrehungszahl von 400 - 500 rpm in die benötigte Form geschnitten. Der Vortrieb erfolgte über ein Handrad und musste dem Probenmaterial angepasst werden. Besonders die Proben mit hohen Polymer- und Partikelgehalten mussten langsam geschnitten werden, da sonst das Gefüge zerstört wurde und Riefen an der Schnittfläche entstanden. Der Vorteil der verwendeten Diamanttrennscheibe ist, dass die Oberflächen sehr glatt herausgearbeitet werden, da die Trennscheibe auch seitlich mit Diamanten besetzt ist. Ein nachträgliches Schleifen der gesägten Flächen war somit in den meisten Fällen nicht mehr nötig.

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels Light-Flash-Verfahren (Abschnitt 3.3.1) wurden planparallele Scheiben aus den Probekörpern mit einer Dicke von 2 - 3,5 mm herausgearbeitet. Um die Anisotropie des Wärmetransports zu erfassen, wurde jedes Material sowohl senkrecht als auch parallel zur Porenausrichtung geschnitten (Abbildung 3.5a). Die so erhaltenen Scheiben konnten außerdem auch noch für die Wärmeleitfähigkeitsmessung mit dem Hot-Point-Sensor der Transient Hot-Bridge (Abschnitt 3.3.2) genutzt werden. Die Druckfestigkeit des Materials wurde anhand von möglichst gleichseitigen Quadern (Würfel) mit einer Kantenlänge von 15 ± 3 mm bestimmt (Abbildung 3.5b). Die relativ großen Abweichungen von ± 3 mm rührten daher, dass einige Proben nach dem Trocknungsprozess stärker schrumpften als andere und daher die 15 mm Kantenlänge nicht immer eingehalten werden konnte. Dies wurde aber in der Auswertung berücksichtigt. Die Würfel wurden ebenfalls mit der Trennmaschine aus den Probezylindern geschnitten. Um das Gefüge der Freeze-Casts und die Porenstruktur mittels Rasterelektronenmikroskop bzw. Röntgenmikroskopie zu analysieren, wurden mithilfe einer Rasierklinge kleine Stücke herausgetrennt. Hierbei wurde auf die Nutzung der Trennmaschine verzichtet, da durch die starke Reibung das Probengefüge an der Schnittfläche gestört würde. Die Proben für die Quecksilberporosimetrie wurden ebenfalls mit Rasierklingen zerkleinert, um sie an die Größe der Messkammer anzupassen. Die untersten 3 - 5 mm sowie die obersten 1 - 2 mm der Freeze-Casts wurden dabei immer

verworfen, um sicher zu gehen, dass nur Bereiche mit gerichteten Porenkanälen untersucht wurden [57].

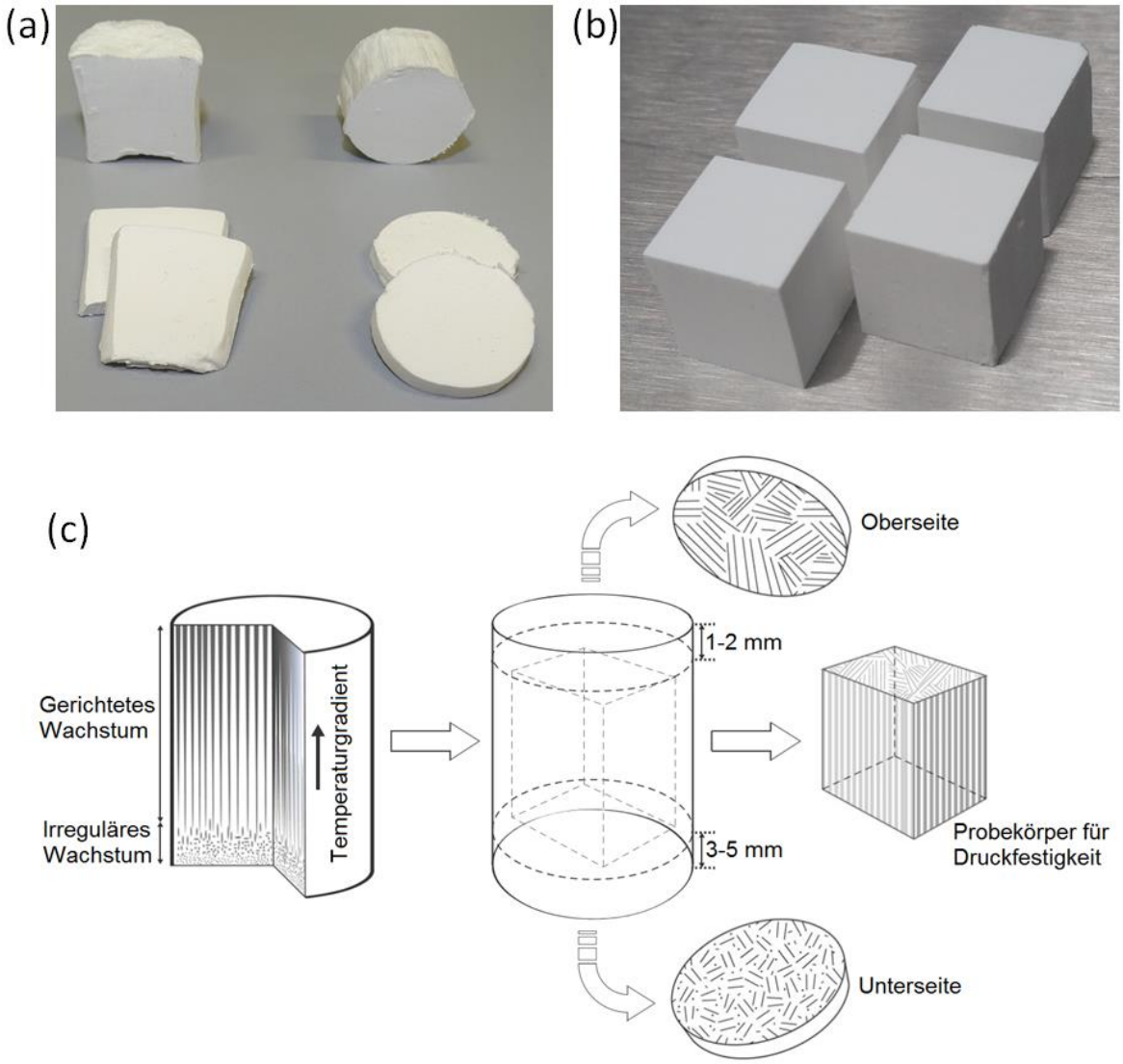


Abbildung 3.5: Präparation der Probekörper für die Messungen. (a) Scheibenschnitt für die LFA-Messungen (links für transverse Messung und rechts für axiale Messung). (b) Probewürfel für die Bestimmung der Druckfestigkeit (Kantenlänge: 15 mm) [158]. (c) Schema zur Präparation der Würfel. Ober- und Unterseite werden für Messungen nicht verwendet (nach [70]).

3.2.5 Nomenklatur und Zusammensetzung der Proben

In den folgenden Tabellen 3.1 - 3.3 sind die Zusammensetzungen der hergestellten Freeze-Casts dargestellt sowie deren Kürzel, wie sie fortan im Text verwendet werden. Alle Proben enthielten PVA als Bindemittel sowie einen der drei Zuschläge (Silika-Partikel,

mikrofibrillierte Cellulose oder Nano-Ton) in verschiedenen Konzentrationen. Der PVA-Gehalt wurde von 5 - 10 Gew.-% variiert (bei den MFC-Proben 2 - 10 Gew.-%). Die Zuschläge wurden entsprechend ihrer maximalen Dispergierbarkeit zugegeben – bei SiO_2 waren 15 Gew.-% noch dispergierbar, bei MFC nur 1 Gew.-%, bevor die Viskosität zu hoch war und im Fall des Nano-Ton waren es nur 5 Gew.-% (aufgrund des thixotropen Verhaltens bei höherer Konzentration).

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der reinen PVA-Freeze-Casts und derer mit SiO_2 als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt.

		SiO_2-Gehalt			
		0 Gew.-%	**5 Gew.-%**	**10 Gew.-%**	**15 Gew.-%**
PVA-Gehalt	**5 Gew.-%**	*5-0*	*5-5 SiO_2*	*5-10 SiO_2*	*5-15 SiO_2*
	7,5 Gew.-%	*7,5-0*	*7,5-5 SiO_2*	*7,5-10 SiO_2*	*7,5-15 SiO_2*
	10 Gew.-%	*10-0*	*10-5 SiO_2*	*10-10 SiO_2*	*10-15 SiO_2*

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Freeze-Casts mit mikrofibrillierter Cellulose (MFC) als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt.

		MFC-Gehalt	
		0,5 Gew.-%	**1 Gew.-%**
PVA-Gehalt	**2 Gew.-%**	-	*2-1 MFC*
	3 Gew.-%	*3-0,5 MFC*	*3-1 MFC*
	5 Gew.-%	*5-0,5 MFC*	*5-1 MFC*
	7,5 Gew.-%	*7,5-0,5 MFC*	*7,5-1 MFC*
	10 Gew.-%	*10-0,5 MFC*	-

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Freeze-Casts mit Nano-Ton (NC) als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt.

		Nano-Ton-Gehalt	
		2,5 Gew.-%	**5 Gew.-%**
PVA-Gehalt	**5 Gew.-%**	*5-2,5 NC*	*5-5 NC*
	7,5 Gew.-%	*7,5-2,5 NC*	*7,5-5 NC*
	10 Gew.-%	*10-2,5 NC*	*10-5 NC*

Die Nomenklatur der Proben setzt sich wie folgt zusammen: Die erste Zahl bedeutet jeweils die PVA-Menge in der Ausgangslösung in Gew.-%, und die zweite Zahl die Menge der Zuschläge, ebenfalls in Gew.-% sowie ein Kürzel für die Art des Zuschlags. Somit wäre die Probe mit Namen „10-5 SiO_2“ eine Probe mit 10 Gew.-% PVA und 5 Gew.-% Silika

bezogen auf das Wasser als Löse-/Dispersionsmittel. Alle weiteren Zusammensetzungen sind in den Tabellen 3.1 - 3.3 dargestellt. Da die Eigenschaften der Freeze-Casts aufgrund ihrer Porenstruktur sehr anisotrop sind, wurden die meisten Messungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Gefrierrichtung durchgeführt. „Axial“ bedeutet dabei immer in Richtung der Porenkanäle und „transvers“ senkrecht dazu.

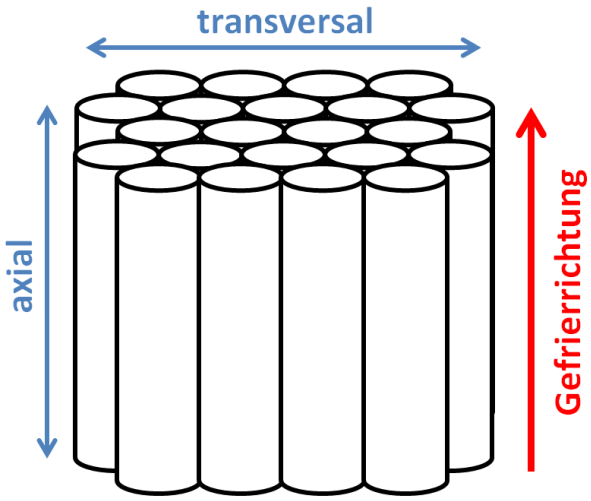


Abbildung 3.6: Prinzipskizze zur Nomenklatur der Proben – „axial“ bedeutet parallel zur Gefrierrichtung (entlang der Porenkanäle) und „transversal“ bedeutet senkrecht dazu.

3.3 Verwendete Analysemethoden

Zur Untersuchung der mittels Freeze-Casting hergestellten Werkstoffe kamen unterschiedliche Untersuchungsmethoden zum Einsatz. Neben zwei verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde vor allem die Struktur über das bildgebende Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie (REM) betrachtet. Für die Ermittlung der Porengrößenverteilung kam die Quecksilber-Porosimetrie zur Anwendung. Die Bestimmung der Druckfestigkeit der Freeze-Casts wurde in einer hydraulischen Presse uniaxial an Würfeln durchgeführt, die aus den Probekörpern herausgearbeitet wurden. Zudem wurde ein dreidimensionales Abbild einer ausgewählten Probe mittels 3D-Röntgenmikroskopie angefertigt. In diesem Unterkapitel sollen die Grundlagen dieser Methoden sowie deren Anwendung erläutert werden.

3.3.1 Messung der Wärmeleitfähigkeit – Light Flash Analyse (LFA)

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit und indirekt auch der Wärmekapazität sowie der Wärmeleitfähigkeit wurde erstmals 1961 von Parker et al. [159] beschrieben. Hierbei wird ein sehr kurzer (< 1 ms) Energiepuls in Form eines Laser- oder Lichtblitzes auf die Unterseite einer dünnen Probenscheibe abgegeben und erwärmt diese. Die so eingebrachte Wärme breitet sich durch die Probe bis zur Oberseite aus und der Temperatur-Zeit-Verlauf an dieser Fläche wird mittels eines Infrarotdetektors erfasst. Ein entsprechendes Diagramm ist in Abbildung 3.7b dargestellt. Aus der Zeit $t_{1/2}$, bei der die Temperatur die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht hat, lässt sich dann bei bekannter Probendicke *d* die Temperaturleitfähigkeit α nach der folgenden Gleichung ermitteln [160]:

$$\alpha = 0{,}1337\frac{d^2}{t_{1/2}} \qquad [\frac{cm^2}{s}] \tag{3.1}$$

Neben der Temperaturleitfähigkeit kann auch die spezifische Wärmekapazität c_p der Probe über eine Vergleichsmessung mit einem Referenzmaterial bestimmt werden. Hierfür sollten Probe und Referenz möglichst ähnlich in Größe, Dichte und thermischen Eigenschaften sein, um reproduzierbare Ergebnisse zu liefern. Ist die Dichte der Probe bekannt, so kann dann aus der gemessenen Temperaturleitfähigkeit α und der spezifischen Wärmekapazität c_p die Wärmeleitfähigkeit durch umstellen von Gleichung (2.15) berechnet werden [5]:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \tag{3.2}$$

Bei den Freeze-Casts in dieser Arbeit hat sich jedoch gezeigt, dass sich zwischen dem Referenzverfahren der LFA und Vergleichsmessungen, die mit der DSC durchgeführt wurden, teilweise Abweichungen von mehr als 100% ergeben. Daher wurden die c_p-Werte aus den Kalorimetrie-Daten verwendet und nur die Temperaturleitfähigkeiten mithilfe der LFA bestimmt.

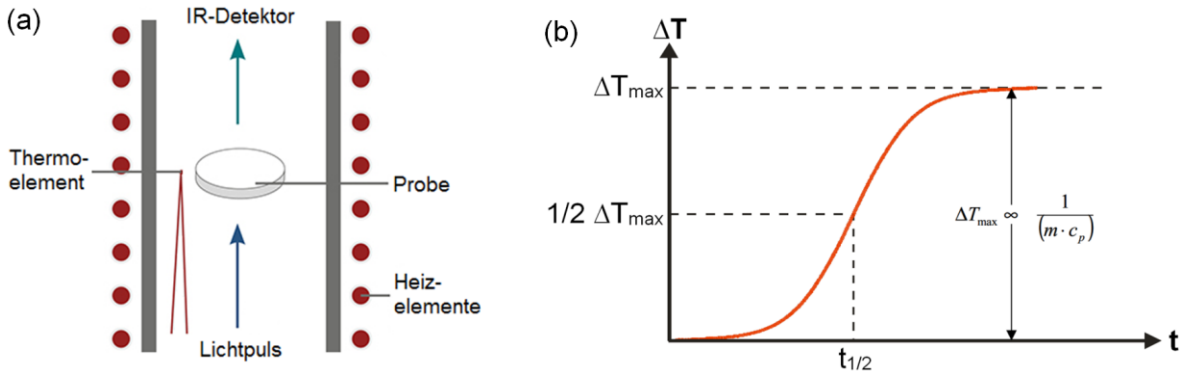


Abbildung 3.7: (a) Vereinfachter schematischer Aufbau einer LFA. (b) Theoretisches Signal einer Temperaturleitfähigkeitsmessung – Temperaturanstieg ΔT über die Zeit t, gemessen an der Probenoberseite (nach [161]).

In dieser Arbeit stand eine LFA 467 Hyperflash mit der Software Proteus (Version 7.0.1) der Firma Netzsch Gerätebau GmbH zur Verfügung. Der Energiepuls wird hierbei von einer Xenon-Blitzlampe erzeugt und von unten auf die Probe gestrahlt, während der IR-Detektor auf die Probenoberseite gerichtet ist. Die Temperatur der Probenkammer kann zwischen Raumtemperatur und 500 °C variiert werden und wird während der Messung mit Stickstoff-Gas gespült, um vor allem bei hohen Temperaturen eine Oxidation der Materialien zu verhindern. Der Messbereich für die Temperaturleitfähigkeit liegt zwischen 0,01 und 2000 mm^2/s bei einer Genauigkeit von ±3%.

Die zylinderförmigen Probekörper wurden, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, in planparallele Scheiben gesägt und bis zur Messung in einem Exsikkator gelagert, um Einflüsse durch Feuchtigkeit zu vermeiden. Die Dicke der Proben wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Vor der Messung wurde beidseitig eine dünne Schicht Graphitspray (Graphit 33 der Firma Kontakt Chemie) aufgetragen, damit sowohl die Absorption des Lichtes als auch die Emission auf der Oberseite hoch und für alle Proben gleich ist. Die Temperatur wurde von 25 °C in 5 K Schritten auf 40 °C erhöht und bei jeder Temperatur wurden drei Einzelwerte pro Messung ermittelt. Um die Proben nicht ausstanzen zu müssen und dabei eventuell das Gefüge zu beeinflussen, wurden große Probenhalter (Ø = 25,4 mm) verwendet, in die dünne Unterlegscheiben mit einem Innendurchmesser von 16 mm eingelegt wurden (Abbildung 3.8 rechts). Der Messfelddurchmesser des IR-Detektors auf der Probenoberfläche betrug 6 mm. Als Puls- und Strahlungskorrektur kamen die Modelle von Cowan [162] und von Clark und Taylor [163] zum Einsatz.

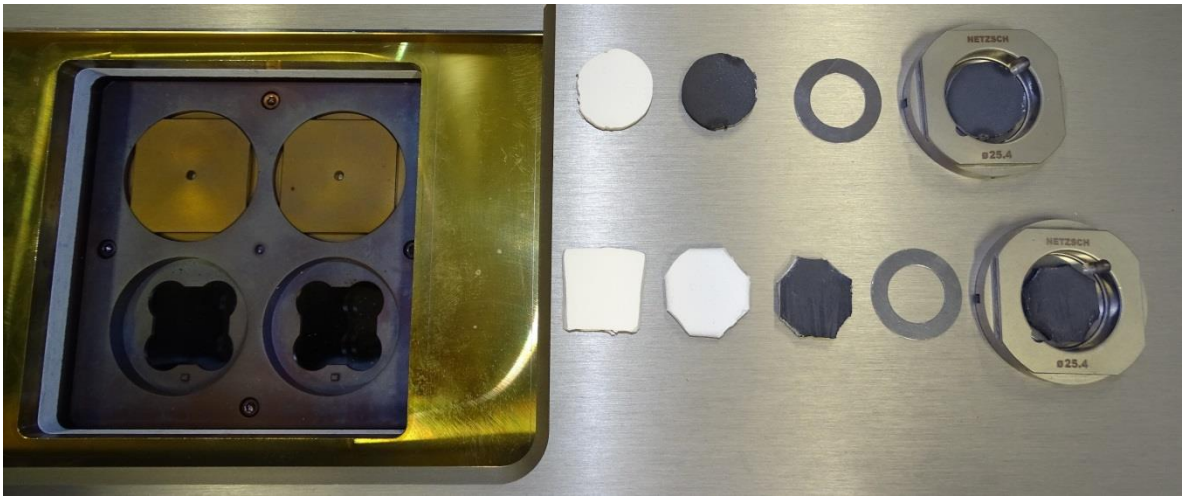


Abbildung 3.8: Links: Messkammer der LFA mit Positionen für die Probenhalter. Rechts: Präparationsschritte für die LFA-Messung. Nachdem die Proben in Scheiben geschnitten wurden (oben für axiale Messung, unten für transversale), werden sie mit Graphitspray besprüht und zusammen mit der Unterlegscheibe im Probenhalter platziert. Bei den transversalen Proben mussten noch die Ecken abgetrennt werden, um sie für den Probenträger anzupassen.

Es wurde nur die Temperaturleitfähigkeit gemessen und anschließend mit der zuvor bestimmten Rohdichte der Probekörper und den c_p-Werten aus den Kalorimeterdaten multipliziert, um die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (3.2) zu erhalten. Von jeder Probenzusammensetzung sind 16 Messungen durchgeführt worden: 8 davon in axialer und 8 in transversaler Richtung jeweils an 4 verschiedenen Probescheiben.

3.3.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit – Transient Hot-Bridge (THB)

Die Transient Hot-Bridge-Methode (THB oder auch Heizbrückenverfahren genannt) ist ein Verfahren zur Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen. Es gehört zu den instationären Verfahren und ist somit nicht auf das Erreichen einer Gleichgewichtstemperatur angewiesen, was sehr kurze Messzeiten ermöglicht. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der s.g. Transient Hot-Strip-Methode (THS oder Heizstreifenmethode [164]).

Ein Sensor in Form eines mäandrierenden Metalldrahts, der in eine Kapton-Folie eingebettet ist (Abbildung 3.9b), wird zwischen zwei planparallele Probenhälften gelegt. Fließt durch diesen Draht nun ein Strom, so erwärmt er sich und gibt diese Wärme an die Probe weiter, welche sie umso schneller vom Sensor abführt, je höher deren

Wärmeleitfähigkeit ist. Die Messung der Temperaturerhöhung des Sensors geschieht simultan während des Erwärmens, indem der elektrische Widerstand des Heizstreifens beispielsweise mithilfe einer Wheatstone'schen Messbrücke ermittelt wird. Aus dem Temperatur-Zeit-Verlauf kann dann die Wärmeleitfähigkeit der Probe berechnet werden.
Für das in dieser Arbeit verwendete Gerät THB-100 der Firma Linseis mit der zugehörigen Software (Version 2.0.5) stehen unterschiedliche Sensorgeometrien zur Verfügung, die abhängig von der Probengröße eingesetzt werden können. Sensoren für größere Proben basieren dabei auf dem Modell einer streifenförmigen Heizquelle, wohingegen der s.g. Hot-Point-Sensor für kleine Proben auf dem einer punktförmigen Wärmequelle beruht. Mathematisch unterscheiden sich diese Verfahren ein wenig voneinander. Da in dieser Arbeit nur der Hot-Point-Sensor verwendet wurde, soll im Folgenden auch nur auf diesen kurz eingegangen werden.

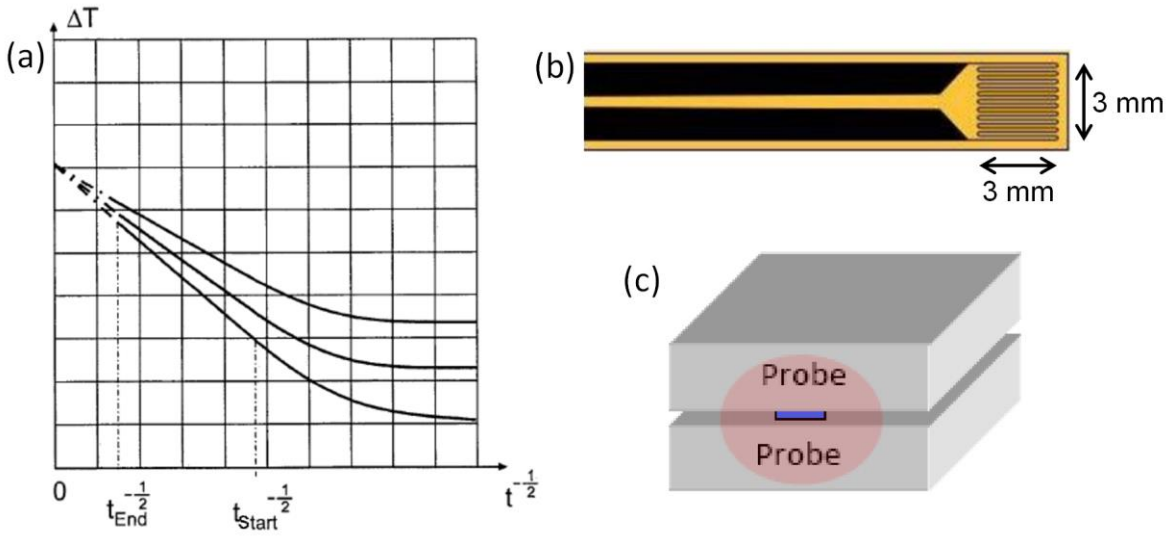


Abbildung 3.9: (a) Schematische Auftragung der Temperaturänderung über die Zeit für die Auswertung einer THB-Messung mit dem Hot-Point-Sensor. (b) Hot-Point-Sensor. (c) Querschnitt einer Probemessung mit dem Sensor zwischen den Probehälften [165].

Die elektrische Heizleistung P_{el}, die für das Erwärmen von Sensor und Probe verantwortlich ist, erhält man aus der Gleichung

$$P_{el} = U \cdot I \tag{3.3}$$

mit der Spannung U und dem Heizstrom I. Durch die Annahme einer punktförmigen Wärmequelle kann die Wärmeleitungsgleichung in folgender Form dargestellt werden [166]:

$$\Delta T(r,t) = \frac{P_{el}}{4\pi r\lambda} erfc\left(\frac{r}{\sqrt{4\alpha t}}\right) \tag{3.4}$$

Hierin ist *r* der effektive Radius des Sensors (konstant), α die Temperaturleitfähigkeit, *t* die Zeit und ΔT die Temperaturerhöhung. Über eine Reihenentwicklung erhält man eine quasi-lineare Abhängigkeit der Temperatur über $t^{-1/2}$ in der Form

$$\Delta T \approx n\left(1 - \frac{r}{\sqrt{\pi\alpha t}}\right) = n - \left(\frac{nr}{\sqrt{\pi\alpha}}\right)\frac{1}{\sqrt{t}} = n - m\frac{1}{\sqrt{t}} \tag{3.5}$$

mit dem Achsenabschnitt

$$n = \frac{P_{el}}{4\pi r\lambda} \tag{3.6}$$

und der Steigung

$$m = \left(\frac{nr}{\sqrt{\pi\alpha}}\right). \tag{3.7}$$

Plottet man nun die Temperaturdifferenz ΔT über $t^{-1/2}$ wie in Abbildung 3.9a, dann ergibt sich ein linearer Bereich, aus dem die Wärmeleitfähigkeit λ sowie die Temperaturleitfähigkeit α der Probe bestimmt werden kann [167]:

$$\lambda = \frac{P_{el}}{4\pi r n} \tag{3.8}$$

$$\alpha = \frac{1}{\pi}\left(\frac{nr}{m}\right)^2 \tag{3.9}$$

Für den Messbereich wird eine Wärmeleitfähigkeit zwischen 0,02 und 30 W m^{-1} K^{-1} mit einer Genauigkeit von ± 5 - 10% angegeben. Die variablen Messparameter beschränken sich auf die Heizleistung und die Messdauer. Es gilt, dass die Heizleistung umso höher gewählt werden muss, je höher die Wärmeleitfähigkeit der Probe ist. Der Grund dafür ist, dass bei hohem λ die Wärme schnell in die Probe abgeführt wird und sich bei niedriger Heizleistung kein signifikanter Temperaturanstieg ergeben würde. Im Umkehrschluss darf die Leistung bei geringem λ nicht zu hoch sein, da sonst ein turbulentes Temperaturfeld entsteht, welches die Messung ebenfalls verfälschen würde. Der Hersteller gibt für ΔT während einer Messung einen idealen Wert von 1 - 2 Kelvin an [165].

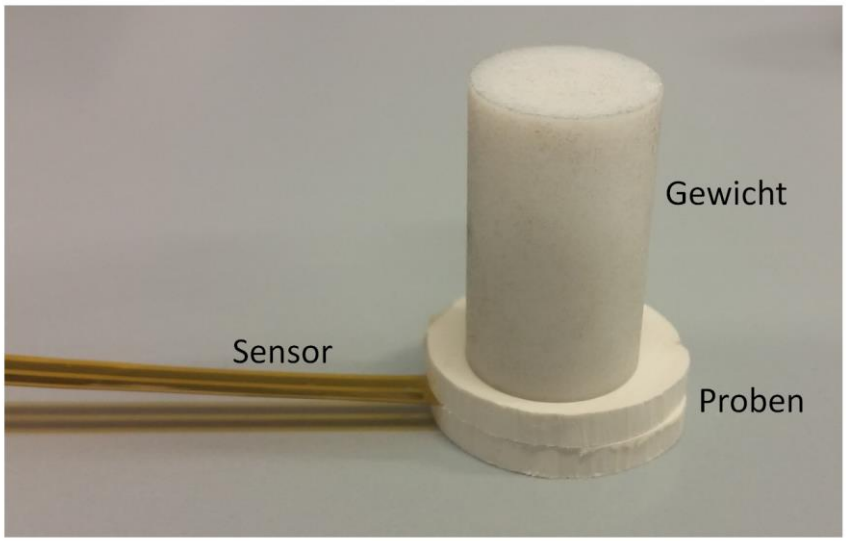


Abbildung 3.10: Messaufbau einer THB-Messung. Die Spitze des Hot-Point-Sensors wird zwischen zwei planparallelen Probenscheiben (hier: axial geschnitten) platziert und mit einem Gewicht beschwert (m = 10g), um Luftspalte zwischen Probe und Sensor zu vermeiden.

Alle Messungen mit der THB wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die im klimatisierten Labor relativ konstant zwischen 20 und 25 °C betrug. Die Proben wurden wie in 3.2.4 beschrieben in planparallele Scheiben von 2 - 3 mm geschnitten und der Hot-Point-Sensor jeweils zwischen zwei dieser Scheiben platziert. Um einen guten Kontakt ohne Hohlräume zwischen Probe und Sensor zu garantieren, wurde diese Sandwich-Anordnung durch ein kleines Gewicht (m = 10 g) belastet. Die Messdauer betrug bei allen Messungen jeweils 15 Sekunden mit einer Ruhezeit von mindestens 150 Sekunden, damit die Probe wieder die Gleichgewichtstemperatur erreichen konnte. Es wurden für jede Zusammensetzung und Richtung (axial oder transvers) 10 Einzelmessungen an verschiedenen Probenscheiben durchgeführt und die gemessenen Werte anschließend gemittelt.

3.3.3 Messung der Wärmekapazität – Differenzkalorimetrie (DSC)

Da die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p der Freeze-Casts mit dem Referenzverfahren der LFA zu sehr großen Fehlern geführt hat, wurde zunächst die spezifische Wärmekapazität der verwendeten Ausgangsstoffe mithilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry - DSC) temperaturabhängig

ermittelt. Daraus konnten dann im nachhinein c_p-Werte der Komposite berechnet werden, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene DSC-Verfahren, wobei hier nur die verwendete Wärmestrom-DSC kurz beschrieben werden soll. Die Messzelle einer solchen DSC-Apparatur besteht aus einem Ofen mit einer Metallscheibe guter Wärmeleitfähigkeit, auf der zwei Tiegel platziert sind – ein Referenztiegel (immer leer) und ein Probentiegel. Somit durchlaufen sowohl der Proben- als auch der Referenztiegel immer das gleiche Temperaturprogramm. Unterhalb der Tiegelpositionen befinden sich Thermoelemente, wodurch die Temperaturdifferenz zwischen beiden Tiegeln genau bestimmt werden kann. Diese Differenz ist proportional zur Differenz der Wärmeströme zwischen Probe und leerem Referenztiegel [168]. Um nun die spezifische Wärmekapazität einer Substanz mithilfe von DSC-Messungen zu erhalten, wird meist die so genannte Saphir-Methode angewendet, bei der es sich um ein genormtes Verfahren handelt [169]. Hierbei wird die Wärmekapazität einer Probe durch Vergleich mit dem Referenzmaterial Saphir ermittelt, dessen c_p-Werte sehr genau bekannt sind. Die Tiegel bestehen aus Aluminium und besitzen einen gelochtem Deckel, um Druckänderungen während des Aufheizens auszuschließen.

Die Messung läuft so ab, dass nach einer 20-minütigen Haltephase bei der gewünschten Starttemperatur eine Aufheizphase mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur festgelegten Endtemperatur folgt. Diese wird anschließend ebenfalls für 20 Minuten konstant gehalten. Die beiden Haltephasen sind nötig, um vor und nach dem Heizen isotherme Bedingungen herzustellen. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt, wobei zunächst der leere Probentiegel gegen den ebenfalls leeren Referenztiegel gemessen wird. Daraus kann dann die Basislinie (Leerkurve) bestimmt werden, welche das Grundsignal der DSC mit allen Einflüssen (Asymmetrie des Systems) repräsentiert. Im zweiten Schritt wird die Saphir-Referenz im Probentiegel platziert und das Referenzsignal unter identischen Bedingungen gemessen. Als drittes wird die Proben-Messung analog durchgeführt. Durch die Verwendung desselben Tiegels bei allen Messungen, können Fehler durch unterschiedliche Tiegelmassen vermieden werden. Die spezifische Wärmekapazität der Probe $c_{p,Pr}$ wird schließlich nach der folgenden Gleichung aus den drei Messsignalen berechnet [170]:

$$c_{p,Pr} = \frac{\Phi_{Pr} - \Phi_{leer}}{\Phi_{Ref} - \Phi_{leer}} \cdot \frac{m_{Ref}}{m_{Pr}} \cdot c_{p,Ref} \tag{3.10}$$

Hierin ist $c_{p,Ref}$ die spezifische Wärmekapazität der Referenz (Saphir), Φ_{leer}, Φ_{Ref} und Φ_{Pr} die gemessenen DSC-Signale [µV] des leeren Tiegels, der Referenz und der Probe und m_{Ref} und m_{Pr} sind die Massen von Referenz und Probe.

In dieser Arbeit wurde ein DSC 204 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH mit der Proteus-Software (Version 6.0.0) verwendet. Der Temperaturbereich wurde mit 0 - 60 °C gewählt, bei einer Heizrate von 10 K/min. Als Referenzmaterial wurde eine 0,25 mm dicke Saphirscheibe mit einer Masse von 12,41 mg benutzt. Da die Schüttdichte der verschiedenen Ausgangsstoffe sehr unterschiedlich ist, war auch die verwendete Masse des Probenmaterials sehr unterschiedlich und reichte von 1,74 mg (MFC) bis zu 25,54 mg (Nano-Ton).

3.3.4 Abbild der Porenstruktur – Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen eingesetzt, um Strukturen zu visualisieren, die mit optischer Mikroskopie nicht mehr auflösbar oder aufgrund der Transparenz einer Probe nur schlecht erkennbar sind. Bei dieser ortsauflösenden Methode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, indem ein metallisches Filament (meist Wolfram) aufgeheizt wird und dabei Elektronen emittiert, die über elektrische Felder auf eine Energie von mehreren keV beschleunigt werden. Durch ein System aus elektromagnetischen Linsen kann der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert und deren Oberfläche abgerastert werden. Um die Streuung des Elektronenstrahls an Gasmolekülen zu minimieren, steht das ganze System unter Vakuum. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche, so dringt er, abhängig von der Beschleunigungsspannung, wenige Mikrometer ein und es kommt zu verschiedenen Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe (Abbildung 3.11).

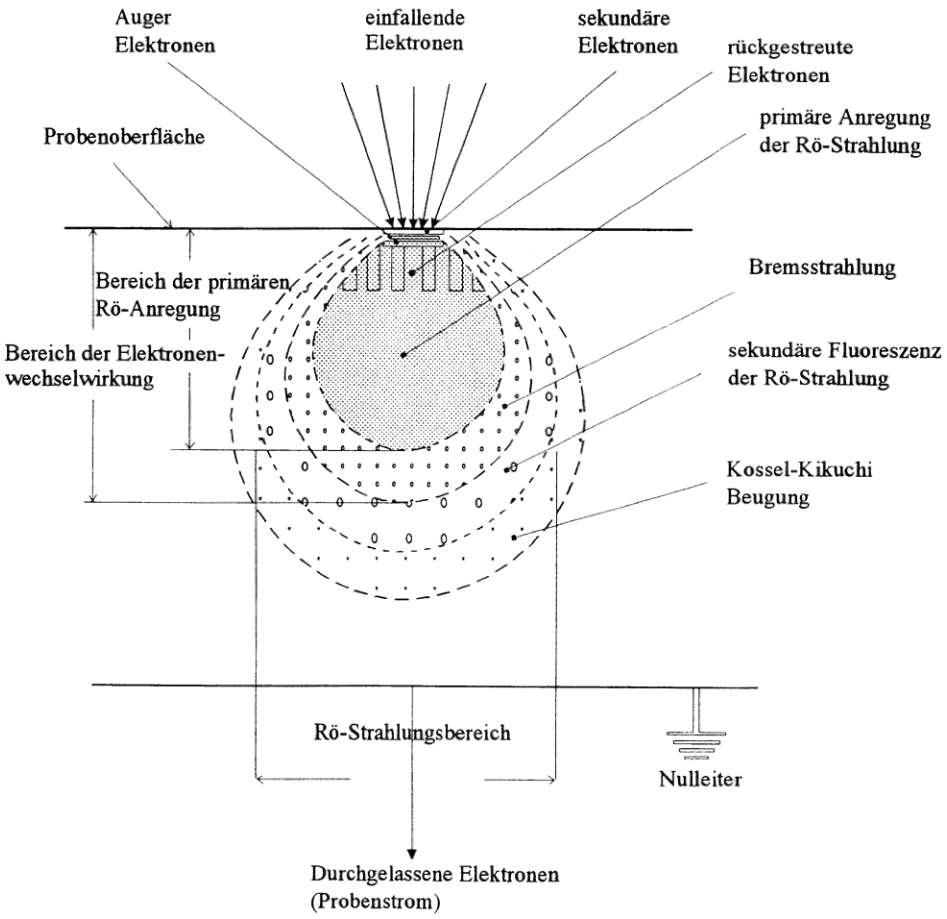


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen des Elektronenstrahls eines REM mit der Probenoberfläche [171].

In den obersten Schichten der Probe werden sekundäre Elektronen (SE) aus den inneren Schalen der Elektronenhüllen herausgeschlagen. Diese werden von einem Detektor registriert. Da der Detektor seitlich angebracht ist, ist die Menge der dort ankommenden SE abhängig vom Relief der Oberfläche und liefert so ein Abbild der Oberflächenmorphologie (SE-Bild). Die so entstandenen Lücken in der Elektronenhülle werden durch Elektronen aus höheren Schalen wieder aufgefüllt, wobei Röntgenstrahlung emittiert wird. Durch energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy – EDX) lässt sich diese Strahlung energieaufgelöst messen. Da jeder Elektronenübergang eine für das Element charakteristische Röntgenenergie erzeugt, können die in der Probe vorhandenen Elemente mit einem EDX-Detektor identifiziert und quantifiziert werden. Des Weiteren besteht auch noch die Möglichkeit, die von der Probe zurückgestreuten

Elektronen (RE) zu messen. Deren Energie – und damit der Kontrast des RE-Bildes – gibt Aufschluss über die mittlere Ordnungszahl der im Anregungsbereich des Elektronenstrahls befindlichen Elemente [172].

In dieser Arbeit wurde ein Quanta 400F der Firma FEI genutzt und mit der zugehörigen xT microscope Control Software (Version 2.3) angesteuert. Jede Probe wurde mit einer doppelseitigen Klebefolie auf dem Probenhalter fixiert und vor der Messung mit einer 5 - 10 nm dicken Schicht aus einer Gold-Paladium-Legierung besputtert (Cressington Sputter Coater 208 HR), um die akkumulierte Ladung durch die auftreffenden Elektronen wieder abzuführen. So kann eine Aufladung der Probe verhindert werden, die zu Artefakten in den aufgenommenen SE-Bildern (z.B. Streifenbildung, Überstrahlen) führen würde. Das Vakuum in der Probenkammer betrug $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 5 und 20 kV variiert. Es wurden ausschließlich SE-Bilder der Freeze-Casts aufgenommen, um deren Struktur zu visualisieren.

3.3.5 Räumliches Abbild der Porenstruktur – 3D-Röntgenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop lassen sich nur zweidimensionale Schnitte der Proben untersuchen. Um auch 3D-Daten der Struktur zu erhalten und diese eventuell für eine spätere Modellierung der Eigenschaften des Materials mittels Finite-Elemente-Methode nutzen zu können, wurden Stücke aus dem Inneren einer reinen PVA-Probe mit 10 Gew.-% für eine 3D-Röntgenmikroskopie-Messung an das Zeiss Metrology Center in Köln geschickt. Bei dieser Methode handelt es sich um ein nichtdestruktives Verfahren, um dreidimensionale Bilder von Strukturen bis in den Nanometer-Bereich zu erhalten. Sie basiert auf der Technik der Computertomographie, bei der ein Objekt in einer Ebene aus verschiedenen Winkeln von Röntgenstrahlen durchleuchtet und die Absorption gemessen wird. Durch Integration der Absorption über alle Winkel kann daraus ein Abbild der Schnittebene erzeugt werden und durch Übereinanderlegen der Schnittbilder mehrerer Ebenen kann dann eine dreidimensionale Darstellung des Objekts erzeugt werden [173]. Bei der Röntgenmikroskopie wird nicht die Röntgenstrahlung direkt gemessen, sondern durch einen Szintillator in sichtbares Licht umgewandelt, welches über optische Linsen vergrößert wird. So lässt sich die Auflösung im Vergleich zur gewöhnlichen Computertomographie signifikant erhöhen [174].

Verwendet wurde ein Xradia 520 Versa der Firma Carl Zeiss AG mit der zugehörigen Software Scout-and-Scan (Version 11.1). Als Strahlungsquelle kam eine Röntgenröhre mit Wolfram als Anodenmaterial zum Einsatz, wobei das gesamte Röntgenspektrum verwendet wurde. Die Beschleunigungsspannung betrug 60 kV und die Stromstärke 83 µA. Die Schrittweite betrug 0,1° bei jeweils 3 Sekunden Messzeit pro Schritt. Die vermessene Probe hatte ein Volumen von etwa 1 mm^3. Es wurde ein Objektiv mit 4x-Vergrößerung genutzt, wodurch eine Auflösung von 785 nm erreicht werden konnte.

3.3.6 Messung der Porengrößenverteilung – Quecksilberporosimetrie

Um die Größenverteilung der Poren zu bestimmen, kam die Quecksilberporosimetrie zum Einsatz. Hierbei wird Quecksilber als nicht-benetzende Flüssigkeit verwendet, das aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung nicht in die Poren eindringt. Erst durch Ausüben eines Drucks kann es in die Poren eindringen. Die Probenkammer inklusive Probe wird dabei zunächst evakuiert und anschließend mit Quecksilber gefüllt. Durch stetiges Erhöhen des Drucks p und gleichzeitiger Messung des in die Probe gedrückten Hg-Volumens lässt sich für zylindrische Poren dann mithilfe der Washburn-Gleichung die Porenradienverteilung ermitteln:

$$r_{Pore} = \frac{2\sigma}{p} \cdot \cos\phi \tag{3.11}$$

Hierin ist r_{Pore} der Porenradius, σ die temperaturabhängige Oberflächenspannung des Quecksilbers und ϕ der Benetzungswinkel. Durch Differenzieren kann aus der Porenverteilung dann eine Häufigkeitsverteilung erstellt werden [175].

Für die Bestimmung der Porosität der Freeze-Casts kam ein System aus zwei Quecksilberporosimetern zum Einsatz: ein Pascal 140 für den Druckbereich von 0,001 bis 4 bar sowie ein Pascal 440 für hohe Drücke bis maximal 4000 bar, beide von der Firma POROTEC GmbH und gesteuert mit der Software SOL.I.D (Version 1.6.3). Dies entspricht in etwa Porenradien zwischen 110 µm und 4 nm. Die Oberflächenspannung wurde mit 0,48 N/m und der Kontaktwinkel mit 140° angenommen. Kleine Stücke von 0,02 - 0,03 g wurden aus dem Inneren der Freeze-Casts geschnitten und für die Quecksilberporosimetrie genutzt. Aufgrund der geringen Dichte und hohen Porosität des Materials konnten keine größeren Mengen verwendet werden.

3.3.7 Messung der Druckfestigkeit – mechanische Prüfmaschine

Um die uniaxiale Druckfestigkeit der Freeze-Casts zu ermitteln, wurde eine mechanische Prüfmaschine verwendet, mit der Spannungs-Dehnungs-Kurven an den Probewürfeln (Kantenlänge 15 ± 3 mm) aufgenommen wurden. Benutzt wurde eine AG-XDplus der Firma Shimadzu mit der dazugehörigen Steuerungssoftware TrapeziumX (Version 1.3.0). Es handelt sich dabei um eine spindelgetriebene Doppelsäulen-Prüfmaschine mit einer Maximalkraft von 50 kN. Es können damit sowohl Druck- als auch Zugversuche mit einer maximalen Abtastrate von 300 Hz durchgeführt werden. Die Kraftmesszelle arbeitet über integrierte Dehnmesstreifen, deren Auslenkung proportional zur eingetragenen Kraft ist. So können Kräfte bis maximal 20 kN bei einer Genauigkeit von 0,5% gemessen werden. Die Wegmessung erfolgt mit einer Genauigkeit von 0,1%.

Der Vortrieb der Prüfmaschine geschah weggesteuert mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min und einem maximalen Weg von 10 mm. Es wurde die Kraft und die verfahrene Wegstrecke (Stauchung der Probe) mit einer Abtastrate von 100 Hz bestimmt. Anschließend wurde die gemessene Kraft [N] mit Hilfe der Grundfläche der Würfel in eine Spannung ([N/mm^2] = [MPa]) umgerechnet und die Stauchung der Probe in Prozent berechnet, um daraus die Spannungs-Dehnungs-Diagramme zu erstellen. Für jedes Material wurden 4 Probewürfel gemessen, wobei je 2 axial und 2 transversal belastet wurden.

3.3.8 Abschätzung der Kristallinität – Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction – XRD) ist ein nicht-destruktives, schnelles und vielseitiges Verfahren, um vor allem kristalline Materialien mittels fokussierter, monochromatischer Röntgenstrahlung zu untersuchen. Die häufigste Anwendung ist die Identifikation kristalliner Phasen sowie die Analyse von Kristallstrukturen (Symmetrie, Gitterparameter). Es kann aber auch zur Abschätzung der Kristallinität eines Materials und der Bestimmung der Kristallitgröße von Pulverproben herangezogen werden [176].

Das Prinzip dieser Röntgenbeugung beruht auf der Interaktion von Röntgenstrahlen mit den Elektronen der Atome des bestrahlten Materials. Durch die geordnete Struktur der Atome in Kristallen interferiert der Röntgenstrahl unter bestimmten Winkeln. Dabei muss für konstruktive Interferenz die Bragg-Gleichung erfüllt sein [177]:

$$2d\sin(\theta) = n \cdot \lambda \tag{3.12}$$

Hierbei ist d der Netzebenenabstand, θ ist der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Glanzwinkel) und $n \cdot \lambda$ ist ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Trifft also ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine Probe, so ergeben sich durch Messung der Intensität des gebeugten Röntgenstrahls unter verschiedenen Winkeln mehrere Beugungsreflexe, die unter anderem zur Phasenidentifikation oder der Bestimmung der Gitterparameter eines Kristalls genutzt werden können.

In dieser Arbeit wurde ein Empyrean Diffraktometer der Firma Malvern Panalytical mit der zugehörigen Software Data Collector (Version 5.5) verwendet. Die Maschine arbeitet mit einer Bragg-Brentano-Geometrie und einem Halbleiter-Detektor. Die Messungen geschahen im $\theta/2\theta$-Verfahren mit der K_α-Strahlung einer Kupfer-Kathode im Winkelbereich von 5 - 70° bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA. Die Schrittweite betrug 0,01° bei 10 s Messzeit pro Schritt. Das Verfahren wurde genutzt, um Unterschiede in der Kristallinität des PVA vor und nach dem Freeze-Casting abzuschätzen.

3.3.9 Bestimmung der Partikelgröße – dynamische Lichtstreuung (DLS)

Um die Partikelgröße der Ausgangsstoffe (Silika und Nano-Ton) sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Ultraschall zu erhalten, wurden diese als wässrige Dispersion mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) gemessen. Bei dieser Methode wird ein monochromatisches und kohärentes Licht in Form eines Laserstrahls in die zu messende Dispersion geschickt. Trifft es auf die Partikel, so wird das Licht gestreut und interferiert, was zur Entstehung von Beugungsmustern führt. Die Brown'sche Bewegung, deren Stärke von der Teilchengröße abhängt, sorgt dafür, dass sich die Beugungsmuster zeitabhängig verändern. Aus dieser zeitlichen Änderung kann dann auf den hydrodynamischen Radius der Partikel geschlossen werden [178].

Für diese Arbeit wurde ein NANO-flex der Firma Particle Metrix GmbH mit einem 780 nm Festkörper-Diodenlaser und der Software Microtrac FLEX (Version 11.1.0.1) verwendet. Die Besonderheit dieses Gerätes ist es, dass es im Rückstreuverfahren arbeitet, wodurch die benötigte Menge an Probelösung sehr gering (Tropfengröße) sein kann. Der messbare

Größenbereich wird mit 0,8 nm bis 6,5 µm angegeben, bei Partikelkonzentrationen von 0,01 bis 40 Vol.-% [179]. Die Messsonde wurde in die Partikeldispersion getaucht, wobei die Messzeit 300 s betrug.

4. Ergebnisdarstellung und -diskussion der untersuchten Freeze-Casts

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse der untersuchten Freeze-Casts dargestellt und diskutiert. Es wird dabei auf deren Hauptmerkmal, die Porenstruktur, eingegangen sowie auf die für die Bewertung als Dämmstoff wichtigen Parameter wie Wärmeleitfähigkeit und Druckfestigkeit. Außerdem wird der Einfluss der verschiedenen Zuschläge (Silika, mikrofibrillierte Cellulose, Nano-Ton) betrachtet. Die ermittelten Ergebnisse werden mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften verwandter Materialsysteme sowie Dämmstoffen verglichen und bewertet.

4.1 Beschreibung der hergestellten Freeze-Casts

Die Freeze-Casts wurden als zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 2,5 cm (Volumen des Teflonzylinders) hergestellt. In Abbildung 4.1 werden einige ausgewählte Proben nach der Trocknung im Vakuum gezeigt. Es ist zu erkennen, dass nicht alle Proben formstabil sind, sondern teilweise mehr oder weniger stark geschrumpft sind, nachdem das Eis sublimiert wurde. Hierbei sind die Proben mit Partikelzugabe deutlich weniger von diesem Phänomen betroffen als die reinen PVA-Proben oder die Proben mit den MFC-Fasern. Eine Diskussion zu den möglichen Ursachen dazu erfolgt im Unterkapitel 4.2, in dem auch die Rohdichten der Freeze-Casts verglichen werden.

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit sowie der Druckfestigkeit wurden die Proben wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, mit Hilfe einer Trennmaschine zugeschnitten. Die Bearbeitbarkeit hing dabei stark vom Probenmaterial ab. Besonders die Proben mit sehr geringer Dichte (z.B. 5-0 oder 3-0,5 MFC) mussten mit Vorsicht behandelt werden, da sie sehr weich waren und von der Trennscheibe teilweise zusammengedrückt wurden. Bei den hochgefüllten Proben (z.B. 10-15 SiO_2 oder 7,5-15 SiO_2) musste der Vortrieb zudem sehr langsam erfolgen, da sonst das Gefüge der Probe oberflächlich geschädigt wurde und sich Riefen im Material ausbildeten (Anhang 6.3e).

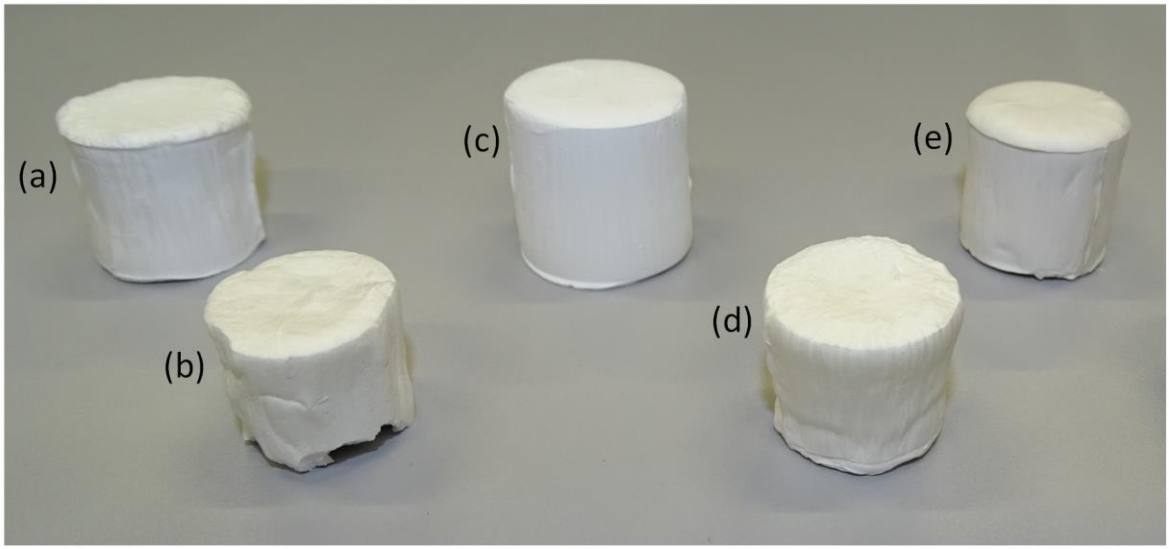


Abbildung 4.1: Freeze-Casts nach der Trocknung im Vakuum. Probekörper mit einem stützenden Partikelgerüst zeigen eine geringere Schrumpfung als reine PVA-Proben. (a) 10-0. (b) 5-0. (c) 10-15 SiO_2. (d) 5-1 MFC. (e) 10-5 NC.

Einige Proben zeigten zudem Risse im Inneren, die vermutlich auf Kontraktion des Polymers zurückzuführen sind. Diese traten vor allem bei den Proben mit hohem PVA-Gehalt in Verbindung mit Silika und Nano-Ton auf (siehe Anhang 6.3b), was vermutlich auf hohe Zugspannungen im Material zurückzuführen ist. Dies wird ebenfalls im folgenden Unterkapitel genauer diskutiert.

4.2 Rohdichte der hergestellten Freeze-Casts

Eine erste Bewertung der Freeze-Casts kann bereits über die Bestimmung der Rohdichte ρ erfolgen. Diese lässt sich aus dem Quotienten von Probemasse m und dem geometrisch bestimmten Probevolumen V berechnen. Es hat sich gezeigt, dass der Rand der Proben und das Innere unterschiedlich stark bei der Trocknung im Vakuum schrumpfen. Deshalb wurden für jede Materialkombination zwei Dichten ermittelt. Dies ist zum einen die Dichte des unbearbeiteten zylindrischen Probekörpers direkt nach dem Trocknen (ρ_{zyl}) – berechnet aus Masse und Volumen der Zylinder – und zum anderen die Dichte eines für die Festigkeitsbestimmungen aus dem Probeninneren gesägten Würfels (ρ_{cube}) – berechnet aus Masse und Volumen des Würfels.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der theoretisch berechneten und der gemessenen Rohdichten der Freeze-Cast-Probekörper sowie der Porosität.

Probe	**Theor. Dichte ρ_{theo}** [g/cm^3]	**Zylinderdichte ρ_{zyl}** [g/cm^3]	**Würfeldichte ρ_{cube}** [g/cm^3]	**Porosität Φ** [%]
5-0	0,051	0,100 ± 0,012	0,072 ± 0,005	94,3 ± 0,4
7,5-0	0,076	0,126 ± 0,014	0,097 ± 0,006	92,4 ± 0,5
10-0	0,102	0,159 ± 0,018	0,121 ± 0,009	90,5 ± 0,7
5-5 SiO_2	0,104	0,138 ± 0,014	0,107 ± 0,006	93,8 ± 0,3
5-10 SiO_2	0,161	0,183 ± 0,018	0,142 ± 0,009	92,5 ± 0,4
5-15 SiO_2	0,221	0,216 ± 0,019	0,186 ± 0,013	90,5 ± 0,7
7,5-5 SiO_2	0,131	0,179 ± 0,018	0,153 ± 0,009	90,7 ± 0,5
7,5-10 SiO_2	0,189	0,215 ± 0,020	0,194 ± 0,011	89,2 ± 0,6
7,5-15 SiO_2	0,250	0,267 ± 0,025	0,235 ± 0,013	87,6 ± 0,7
10-5 SiO_2	0,158	0,196 ± 0,020	0,178 ± 0,011	88,7 ± 0,7
10-10 SiO_2	0,217	0,254 ± 0,025	0,215 ± 0,013	87,6 ± 0,7
10-15 SiO_2	0,279	0,308 ± 0,029	0,264 ± 0,015	85,6 ± 0,8
2-1 MFC	0,030	0,047 ± 0,005	0,038 ± 0,002	97,3 ± 0,2
3-0,5 MFC	0,035	0,065 ± 0,007	0,050 ± 0,003	96,2 ± 0,2
3-1 MFC	0,040	0,075 ± 0,007	0,052 ± 0,003	96,2 ± 0,2
5-0,5 MFC	0,056	0,103 ± 0,012	0,073 ± 0,005	94,4 ± 0,4
5-1 MFC	0,061	0,113 ± 0,012	0,077 ± 0,005	94,2 ± 0,3
7,5-0,5 MFC	0,082	0,119 ± 0,012	0,096 ± 0,006	92,6 ± 0,4
7,5-1 MFC	0,087	0,137 ± 0,015	0,099 ± 0,006	92,4 ± 0,5
10-0,5 MFC	0,108	0,160 ± 0,016	0,123 ± 0,007	90,4 ± 0,6
5-2,5 NC	0,077	0,105 ± 0,010	0,081 ± 0,005	95,1 ± 0,3
5-5 NC	0,104	0,111 ± 0,010	0,099 ± 0,006	94,6 ± 0,3
7,5-2,5 NC	0,103	0,132 ± 0,013	0,101 ± 0,006	93,5 ± 0,4
7,5-5 NC	0,131	0,156 ± 0,016	0,123 ± 0,007	92,8 ± 0,4
10-2,5 NC	0,130	0,174 ± 0,018	0,133 ± 0,008	91,1 ± 0,5
10-5 NC	0,158	0,203 ± 0,021	0,154 ± 0,010	90,6 ± 0,6

Der Vergleich der gemessenen Rohdichten der Probekörper mit der „theoretisch“ zu erwartenden Rohdichte (ohne jegliche Schrumpfung der Proben beim Trocknen) liefert Hinweise darüber, ob und wie stark es beim Sublimieren des Eises im Vakuum zu einer Kontraktion des Materials gekommen ist. Die theoretische Dichte (ρ_{theo}) wurde wie folgt berechnet:

$$\rho_{theo} = \frac{m_{fest}}{V_{ges}} = \frac{m_{fest}}{V_{H20} + V_{PVA} + V_{Zu}} \tag{4.1}$$

Hierin ist m_{fest} die Masse des reinen Feststoffs (PVA + Zuschlag) ohne das Wasser und V_{ges} das Gesamtvolumen aus Wasser (V_{H2O}), PVA (V_{PVA}) und Zuschläge (V_{Zu}). Die einzelnen Volumina erhält man einfach aus den Quotienten der jeweiligen Massen und Dichten:

$$V_{H2O} = \frac{m_{H2O}}{\rho_{H2O}}\ ; \qquad V_{PVA} = \frac{m_{PVA}}{\rho_{PVA}}\ ; \qquad V_{Zu} = \frac{m_{Zu}}{\rho_{Zu}} \tag{4.2}$$

Außerdem kann die Porosität Φ der Proben mithilfe der Reindichten der Ausgangsstoffe und der Rohdichte des Würfels bestimmt werden.

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{cube}}{\rho_{PVA} + \rho_{Zu}} \tag{4.3}$$

Als Reindichte des PVA und der Zuschläge wurden die Herstellerangaben aus Kapitel 3.1 verwendet und die Dichte des Wassers wurde mit 1,0 g/cm^3 angenommen.

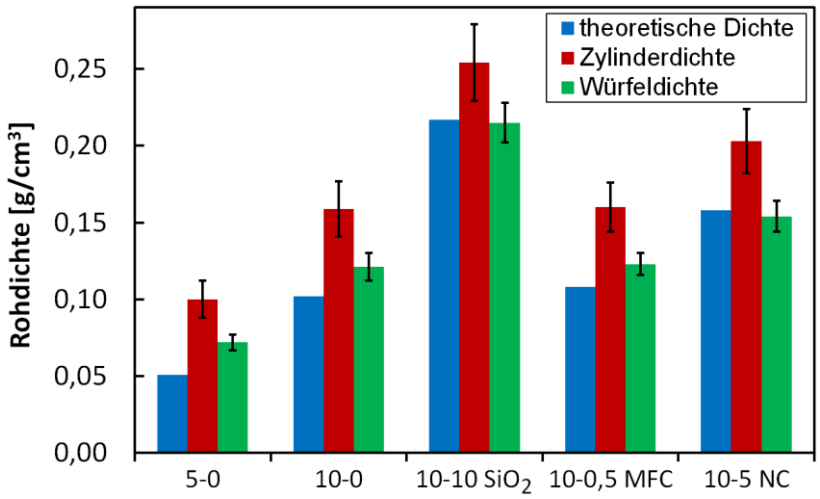


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung der verschiedenen Dichtewerte ausgewählter Proben mit den verschiedenen Zuschlägen.

Tabelle 4.1 und Abbildung 4.2 zeigen die Gegenüberstellung der drei verschiedenen Dichtewerte sowie die Porosität der Freeze-Casts. Anhand der Unterschiede der gemessenen zur theoretischen Dichte lässt sich recht gut die Kontraktion der Proben im Inneren sowie am Rand abschätzen. Es ist zu erkennen, dass sich die Proben nach dem Trocknen im Exsikkator zusammengezogen haben, wobei die Proben mit Partikeln davon

weniger stark betroffen sind als die reinen PVA-Proben ohne Partikel. Auch die Freeze-Casts mit MFC sind relativ stark kontrahiert. Es deutet also darauf hin, dass die Partikel, sowohl Silika als auch Nano-Ton, als Stützgerüst dienen und das Schrumpfen verringern. Dies passt gut zu den Beobachtungen der Probekörper in Kapitel 4.1: Partikelhaltige Proben sind nach dem Trocknen relativ formstabil, während das reine PVA deutliche Spuren von Schrumpfung zeigt. Zudem zeigt sich, dass mit geringerem PVA-Gehalt die Kontraktion zunimmt – wohl aufgrund der deutlich weicheren und weniger steifen Struktur des Materials. Hat die Probe mit 10 Gew.-% PVA eine Schrumpfung im Inneren von ca. 16%, sind es bei der Probe mit 5 Gew.-% PVA schon 30%.

Noch deutlicher sind die Unterschiede, wenn man die am Zylinder gemessenen Dichten mit den theoretischen Werten vergleicht. Die Tendenz ist dieselbe wie beim Vergleich mit den am Würfel gemessenen Werten, jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Die reine PVA-Probe mit 5 Gew.-% erreicht hier sogar eine Schrumpfung von beinahe 50% im Vergleich zum ursprünglichen Zylindervolumen. Daran lässt sich erkennen, dass die Ränder der Proben stärker kontrahieren als das Innere. Beim Trocknen im Vakuum entsteht offensichtlich eine relativ dichte Hülle durch den schnellen Entzug des Eises an der Oberfläche während des Trocknungsvorgangs.

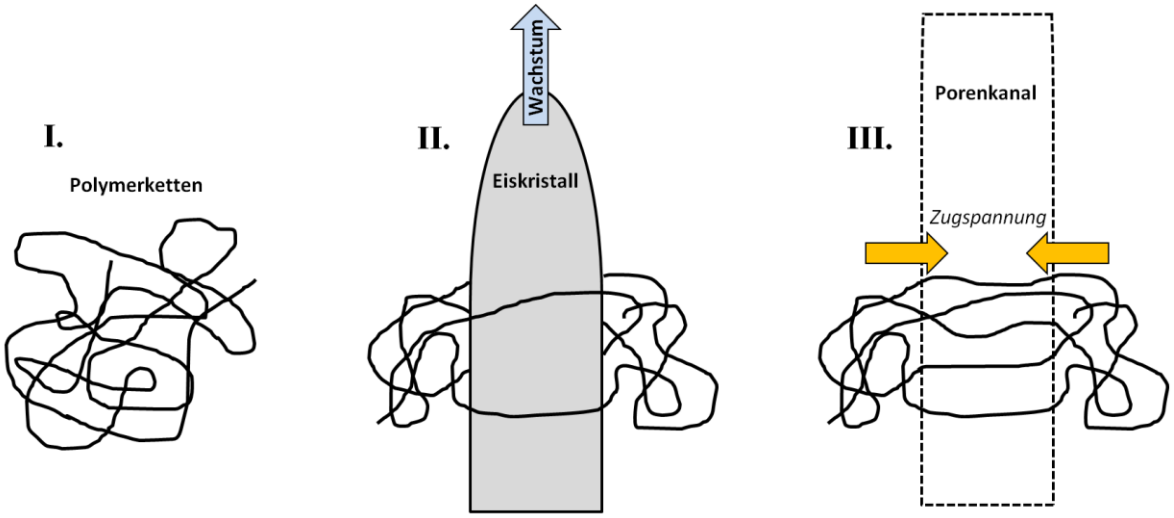


Abbildung 4.3: Mögliche Erklärung für das Schrumpfungsverhalten der Freeze-Casts nach dem Trocknen: I. Polymerketten (in Lösung). II. Polymerketten werden vom wachsenden Eiskristall durchsetzt und gedehnt. III. Ist das Eis durch Sublimation entfernt worden, könnten durch die Kontraktion der Polymerketten Zugspannungen entstehen, die das Material schrumpfen lassen.

Ein möglicher Grund für die Schrumpfung könnte eine Kontraktion der Polymerketten sein. Diese liegen typischerweise als ungeordnete Knäule vor (Abbildung 4.3). Beim Prozess des Freeze-Castings werden diese dann zwischen den wachsenden Eiskristallen gefangen und durch die Volumenvergrößerung beim Gefrieren des Wassers unter Spannung gesetzt. Wird das Eis anschließend im Vakuum sublimiert, ziehen sich die Polymerketten wieder zusammen, was zu einer Schrumpfung der Proben führt. Sind zusätzlich steife Partikel wie SiO_2 oder Tonminerale vorhanden, so wirken diese stützend auf die Polymermatrix und die Kontraktion ist deutlich geringer. Jedoch kann es, wie in Kapitel 4.1 bereits angesprochen, durch diese Steifigkeit auch zu Rissen im Inneren kommen. Gerade die Proben mit hohem PVA-Gehalt und Silika- bzw. Nano-Ton-Partikeln waren anfällig dafür. Ein möglicher Grund wäre, dass der hohe Polymergehalt für starke Zugkräfte im Material sorgt, die Partikel jedoch eine Kontraktion der Probe verhindert und es so zu Rissen an Schwachstellen im Inneren kommt. Dies trat jedoch nicht bei allen Proben der entsprechenden Zusammensetzung auf, kam jedoch häufiger vor. Daher wurden von einigen Mischungen mehr Probekörper hergestellt, um ausreichend intakte Proben für alle Messungen zu erhalten. Problematisch daran ist vor allem, dass die Risse von außen nicht zu erkennen sind und erst durch Anschneiden der Proben entdeckt werden können. Aufgrund der porösen Struktur werden auch zerstörungsfreie Prüfverfahren wie Ultraschall zur Detektion der Risse hier wohl nicht einsetzbar sein.

Trägt man die Porosität der Freeze-Casts gegen den Feststoffgehalt der verwendeten Ausgangslösungen/-dispersionen auf (Abbildung 4.4), so lässt sich ein deutlicher Trend erkennen. Wie zu erwarten war, nimmt die Porosität mit steigender Konzentration der eingesetzten Feststoffe ab – unabhängig davon, welches Material als Zuschlag verwendet wird.

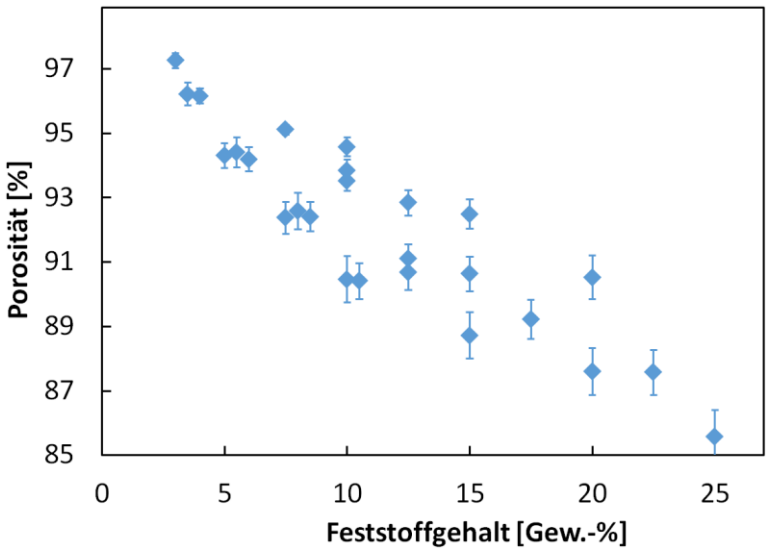


Abbildung 4.4: Auftragung der Porosität der Freeze-Casts gegen den Feststoffgehalt der Ausgangsdispersion aller Proben.

Es lässt sich also zusammenfassend sagen, dass die Schrumpfung bei reinen Polymer-Proben (bzw. Proben mit nur geringen Mengen an Zuschlägen, wie bei den MFC-Proben) umso größer ist, je geringer der PVA-Gehalt ist. Die Materialien, die durch ein Partikelgerüst in Form gehalten werden, zeigen deutlich geringere Schrumpfung, können aber durch die fehlende Möglichkeit, Spannungen durch Kontraktion auszugleichen, auch Risse im Inneren bilden. Die Porosität liegt je nach Feststoffgehalt der Proben etwa zwischen 85 und 97% und die Rohdichte im Inneren der Probekörper zwischen 0,038 und 0,264 g/cm^3. Der Vergleich mit den Rohdichten gängiger Dämmstoffe aus Tabelle 2.1 zeigt, dass die Freeze-Casts generell etwas höhere Werte aufweisen als die ebenfalls Polymer-basierten Styrol- und PU-Schäume.

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten mittels LFA, für die eine Angabe der Rohdichte des zu messenden Materials nötig ist, wurden die Würfeldichten verwendet. Diese entsprechen dem Probeninneren und sind damit am repräsentativsten für die LFA-Messungen, die ebenfalls in der Probenmitte durchgeführt wurden.

4.3 Kristallinität der PVA-Freeze-Casts

Der Kristallisationsgrad eines Polymers kann unter anderem Einfluss auf dessen Dichte, Festigkeit und auch die thermische Leitfähigkeit haben [180–183]. Höhere Kristallinität bedeutet dabei in der Regel auch eine Erhöhung dieser Eigenschaften, da die Baueinheiten in einem Kristall dichter gepackt und die Bindungskräfte höher sind als in amorphen Stoffen. Außerdem können sich in ungeordneten Festkörpern keine Phononen ausbilden sondern nur lokal begrenzte, gedämpfte Oszillationen, weshalb die Wärme weniger effektiv transportiert wird [184].

In Abbildung 4.5 sind die Röntgendiffraktogramme des PVA-Ausgangsmaterials gezeigt, sowie eines 10-0 Freeze-Casts in axialer und transversaler Richtung. Es ist zu erkennen, dass zwischen beiden Ausrichtungen der Probe kein Unterschied in den Beugungsmustern besteht. Beide weisen einen breiten Buckel auf mit einem Maximum bei 19,5° sowie einen kleineren Buckel mit zwei Peaks zwischen 40 und 45°. Diese beiden Peaks sind im Diffraktogramm des Ausgangsmaterials nicht zu erkennen und konnten auch nicht identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich um Verunreinigungen. Das Ausgangsmaterial selbst zeigt deutlich mehr Peaks als die daraus hergestellten Freeze-Casts und auch der amorphe Buckel ist schmaler. Dies weist auf eine höhere Kristallinität des Ausgangsmaterials hin. Die Positionen der Peaks stimmen gut mit den Literaturdaten von Bunn [113] überein. Der amorphe Charakter der Freeze-Casts liegt auch nahe, da durch das Auflösen des PVA in Wasser auch die kristallinen Anteile in Lösung gehen. Gefriert man diese Lösungen nun sehr schnell, so hat das PVA keine Zeit um signifikante Mengen kristalliner Bereiche zu bilden. Generell gilt: je höher die Abkühlgeschwindigkeit, umso geringer die Kristallinität von Polymeren [183]. Ein Aufheizen der Freeze-Casts auf 150 °C für zwei Stunden und anschließendes Abkühlen mit einer Rate von ca. 1 K/min zeigt im Röntgendiffraktogramm deutlich stärker ausgeprägte Peaks, die denen des Ausgangsmaterials sehr ähnlich sind. Dies deutet auf eine Zunahme der Kristallinität durch das Tempern und langsame Abkühlen hin.

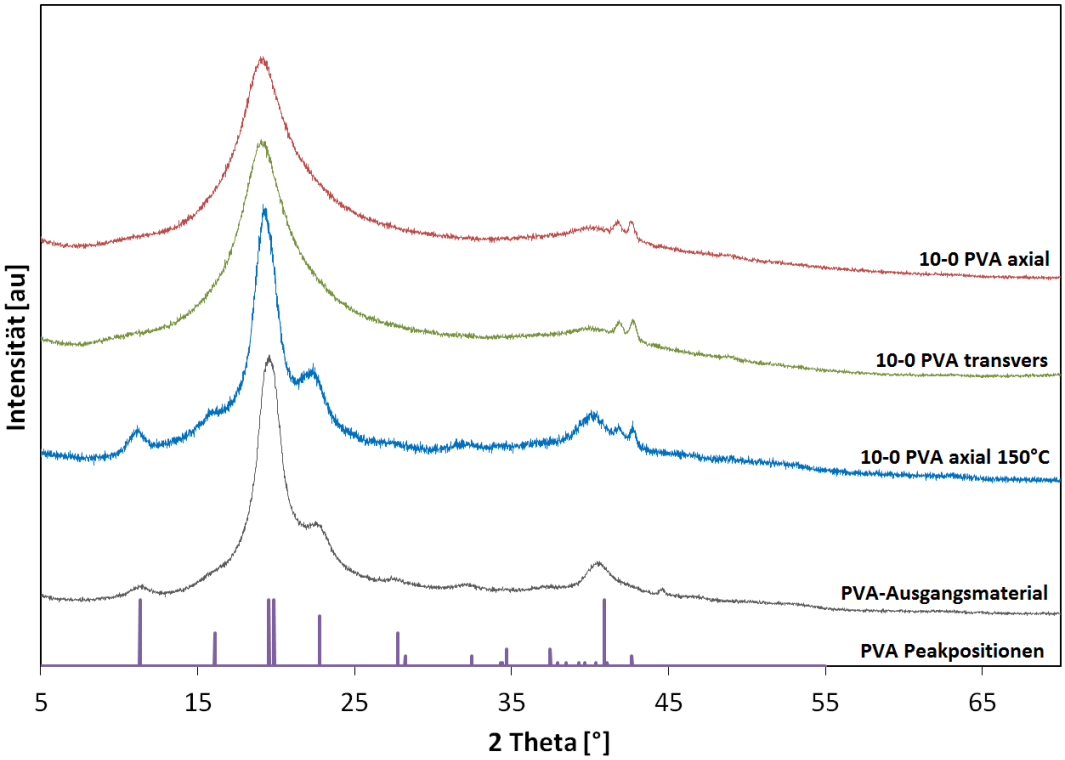


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme (Intensität über 2-Theta) des PVA-Ausgangsmaterials sowie der daraus hergestellten Freeze-Casts (10-0) in axialer und transverser Richtung gemessen und der axialen PVA Probe. Die Peakpositionen des PVA stammen aus [113].

Somit lässt sich sagen, dass Freeze-Casts aus PVA generell eher amorph sind und auch kein Unterschied in Abhängigkeit von der Gefrierrichtung besteht. Jedoch kann durch Temperaturbehandlung die Kristallinität erhöht werden, um ggf. gewisse Eigenschaften, wie beispielsweise die Wasserlöslichkeit, zu verändern [185].

4.4 Innere Struktur der Freeze-Casts

Das wichtigste eigenschaftsbestimmende Merkmal von Freeze-Casts ist deren Porenstruktur. Durch die hohe Anisotropie sind auch die meisten Eigenschaften stark von der Ausrichtung des Materials abhängig. Somit nimmt die Untersuchung des Gefüges mit Hilfe bildgebender Verfahren wie dem Rasterelektronenmikroskop in nahezu allen Publikationen zum Thema Freeze-Casting eine zentrale Rolle ein. Auch in dieser Arbeit wurde die Struktur der hergestellten Werkstoffe mit dem REM analysiert, sowie eine

röntgenmikroskopische 3D-Aufnahme einer ausgewählten Probe (10-0) angefertigt, um auch eine dreidimensionale Ansicht der Gefüge zu erhalten. Zudem wurde die Porengrößenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt.

4.4.1 Rastermikroskopische Aufnahmen

Zunächst soll auf die reinen PVA-Freeze-Casts ohne Zuschlagstoffe eingegangen werden. Diese sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Bei der PVA-Probe mit 10 Gew.-% (Abbildung 4.6a) ist zu erkennen, dass sich durch das gerichtete Gefrieren der PVA-Lösungen parallele Porenkanäle ausgebildet haben, deren Durchmesser im Bereich von ca. 15 - 40 µm liegen. Die Stärke der Wände ist aus den REM-Aufnahmen schwer abzuschätzen, da die Porenwände nicht ganz glatt sind, sondern Unebenheiten oder Rippel-Strukturen aufweisen. Im Mittel sollte die Wandstärke aber etwa 7 - 8% des Porendurchmessers betragen, was dem Volumenanteil von PVA zu Wassereis entspricht. Die Rippeln an den Porenwänden entstehen durch das Wachstum von Dendriten aufgrund von leichten Abweichungen von wenigen Grad zwischen der bevorzugten Wachstumsrichtung der Eiskristalle und dem Temperaturgradienten. Je höher der Gradient, umso kleiner ist diese Abweichung und umso weniger ausgeprägt sind auch die Rippeln an den Porenwänden. Zudem sollten sie nur jeweils an einer Seite der zylindrischen Porenwände auftreten (schematisch in Abbildung 4.10 gezeigt) [57]. Da in dieser Arbeit mit einer konstanten Temperatur am Gefäßboden gearbeitet wurde, nimmt der Temperaturgradient mit fortschreitender Kristallisation des Eises ab. Daher nehmen auch die Porenweite sowie die Ausprägung der Rippeln mit wachsendem Abstand zur Kühlfläche zu. Dies wird in Unterkapitel 4.4.2 genauer diskutiert. Schaut man sich den Querschnitt des Materials an (Abbildung 4.6b), so erkennt man sehr gut die wabenartige Struktur, die durch die Porenkanäle gebildet wird. Die Eingänge in die röhrenförmigen Kanäle sind sehr gut sichtbar und bestätigen den Porendurchmesser von ca. 15 - 40 µm. Zhang et al. [87] zeigen sehr ähnliche Strukturen für ihre PVA-Freeze-Casts. Bei stärkerer Vergrößerung der Porenwände (Abbildung 4.6c) zeigt sich, dass diese neben den Rippeln noch kleinere Löcher im unteren Mikrometer-Bereich besitzen. Sie stammen möglicherweise vom Trocknungsprozess des Eises.

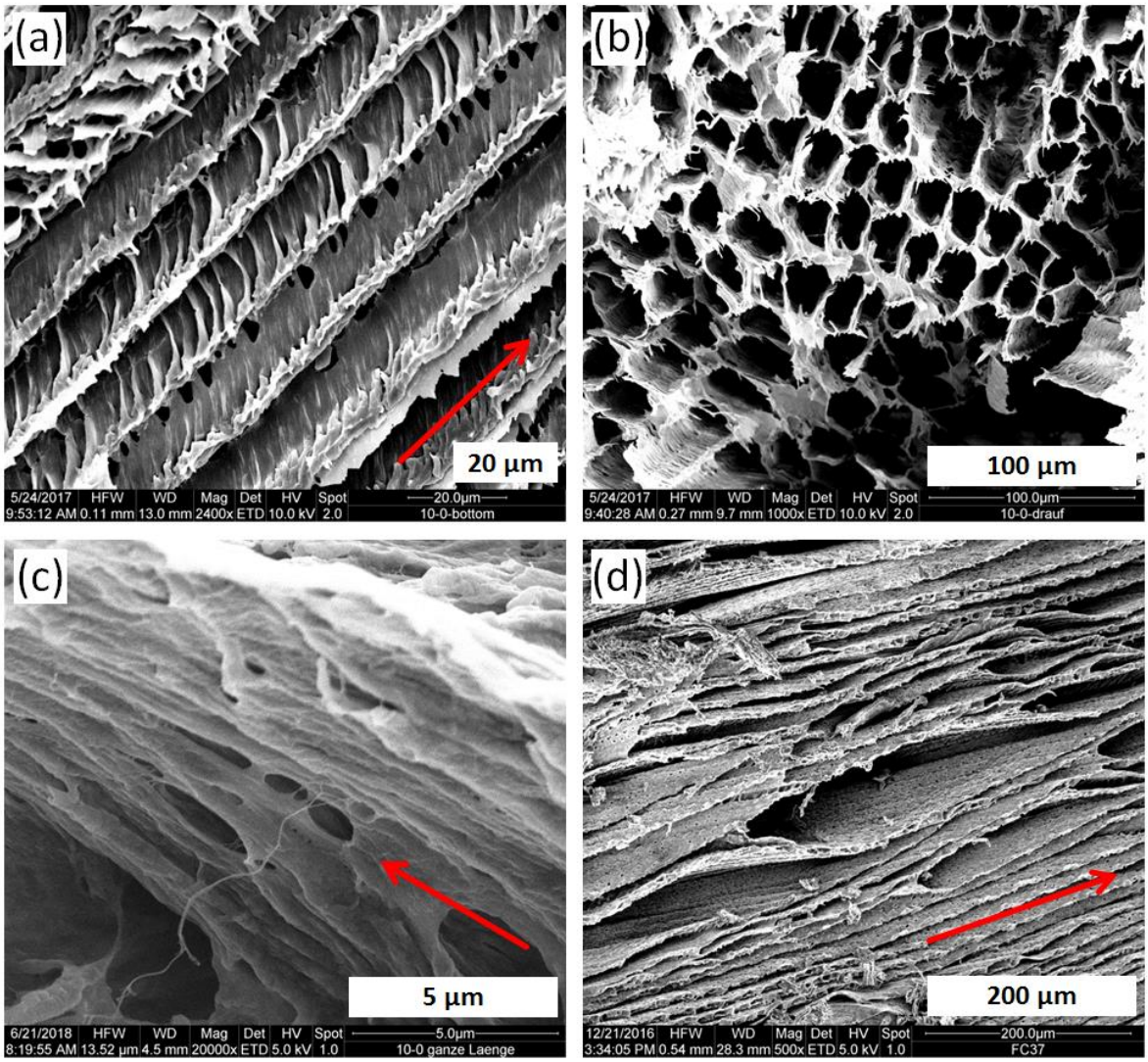


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen der reinen PVA-Freeze-Casts. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-0 Probe. (b) Querschnitt einer 10-0 Probe [158]. (c) Nahaufnahme der Porenwand einer 10-0 Probe. (d) Seitenansicht einer 5-0 Probe.

Bei geringerem PVA-Gehalt der Ausgangslösung (5 Gew.-% in Abbildung 4.6d) ist das Gefüge deutlich weniger dicht und besitzt größere Hohlräume. Zudem ist das Material eher lamellenartig ausgeprägt anstatt elliptische Kanäle auszubilden. Ein Grund dafür könnte sein, dass Wasser bei der Kristallisation unter Temperaturgradienten aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur generell eher lamellare Kristalle ausbildet [57,104]. Durch Zugabe von Additiven, wie beispielsweise Glycerol, lässt sich das Wachstum hin zu einer säulenartigen Struktur beeinflussen, was auf die Erhöhung der Viskosität zurückgeführt wird [108]. Löst man PVA in Wasser, so hat dies ebenfalls eine Viskositätserhöhung zur

Folge, die bei einer 5 Gew.-% PVA-Lösung aber merklich geringer ist, als bei 10 Gew.-%. Dies könnte eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen den Strukturen sein, die aus diesen Lösungen erzeugt wurden.

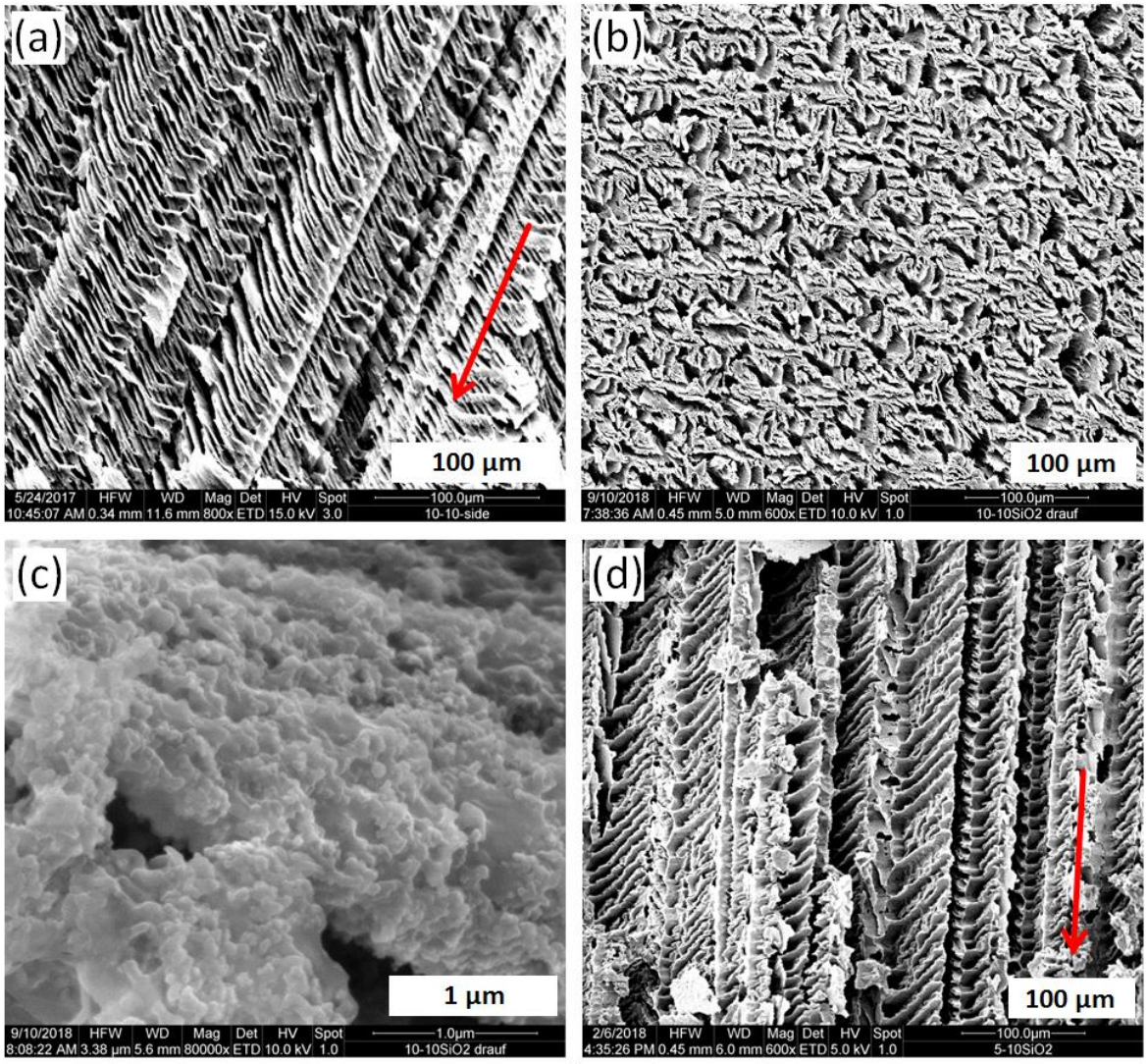


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und SiO_2-Partikeln. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-10 SiO_2 Probe. (b) Querschnitt einer 10-10 SiO_2 Probe. (c) Nahaufnahme einer 10-10 SiO_2 Probe. (d) Seitenansicht einer 5-10 SiO_2 Probe.

Gibt man Silika-Nanopartikel zu den PVA-Lösungen hinzu, so verändert dies die entstehenden Gefüge. Es bildet sich zwar ebenfalls eine gerichtete Porenstruktur entlang der Gefrierrichtung aus, jedoch entstehen auch deutlich ausgeprägte und sehr regelmäßige, parallele Strukturen mit einem Winkel von ca. 60° zur Gefrierrichtung und Abständen von

etwa 5 - 10 µm. Das so entstehende Gefüge ähnelt stark dem eines Fischgrätenmusters (Abbildung 4.7a). Vermutlich handelt es sich hierbei ebenfalls um ein dendritisches Wachstum der Eiskristalle. Warum dieses jedoch durch Zugabe von Silika deutlich stärker ausgeprägt ist als bei den reinen PVA-Freeze-Casts, ist noch unklar. Eventuell verändert die Zugabe der Partikel die Wachstumskinetik des Wassers hin zu stärkerer Dendritbildung. Am Querschnitt (Abbildung 4.7b) lässt sich zudem erkennen, dass im Gegensatz zum reinen PVA keine wabenartige Anordnung der Porenkanäle entsteht. Die Struktur wirkt auf den ersten Blick sehr unregelmäßig, wobei sich bei genauerer Betrachtung doch gewisse Muster zu wiederholen scheinen. Auch hierbei müssen die Silika-Partikel bzw. deren relativ hohe Konzentration von 10 Gew.-% Einfluss auf das Eiswachstum gehabt haben, denn bei den Proben mit 5 Gew.-% an Tonmineralen (Abbildung 4.9b) ist solch eine Gefügeänderung nicht aufgetreten. Bei starker Vergrößerung sind die einzelnen Partikel gut zu erkennen, die vom Polymer überzogen und so zu einem Komposit verbunden sind. Da sowohl das PVA als auch das Silika hydrophile Oberflächen in Form von OH-Gruppen aufweisen, kommt es nicht zur Entmischung von Polymer und Partikeln.

Durch Zugabe der mikrofibrillierten Cellulosefasern zur PVA-Lösung ändert sich die Struktur im Vergleich zum reinen PVA nur geringfügig (Abbildung 4.8). Bei der Probe 10-0,5 MFC sind ebenfalls längliche Porenkanäle zu erkennen mit einer wabenartigen Struktur im Querschnitt. Die Struktur ist jedoch an einigen Stellen von größeren knäulartigen Ansammlungen unterbrochen (rote Markierung), bei denen es sich vermutlich um nicht komplett dispergierte Zusammenballungen von Cellulosefasern handelt. Diese konnten wohl auch durch die Ultraschallbehandlung nicht vollständig zerstört werden und stören dadurch das regelmäßige Porengefüge. Bei den Proben mit höheren MFC-Gehalten von 1 Gew.-% sind diese Knäule deutlich häufiger (Abbildung 4.8d), wobei auch die Struktur davon teilweise unterbrochen wird. Eventuell kann längeres Rühren nach der Ultraschallbehandlung zu einer besseren Verteilung der Cellulosefasern führen, wie Lu et al. [186] für PVA-MFC-Komposite zeigen konnten. Vielleicht würde auch der Einsatz kürzerer Fasern eine Knäulbildung verhindern. Bei stärkerer Vergrößerung sind teilweise Fasern bzw. Faserbündel zu erkennen, welche die Porenkanäle überspannen. Dies ist möglicherweise auch ein Grund für die höhere Druckfestigkeit der MFC-Freeze-Casts verglichen mit den reinen PVA-Proben – besonders auch in transversaler Richtung

(Abschnitt 4.6). Bei niedrigem PVA-Gehalt bilden sich zudem wieder die lamellenartigen Strukturen, wie sie auch bei reinem PVA niedriger Konzentration auftreten.

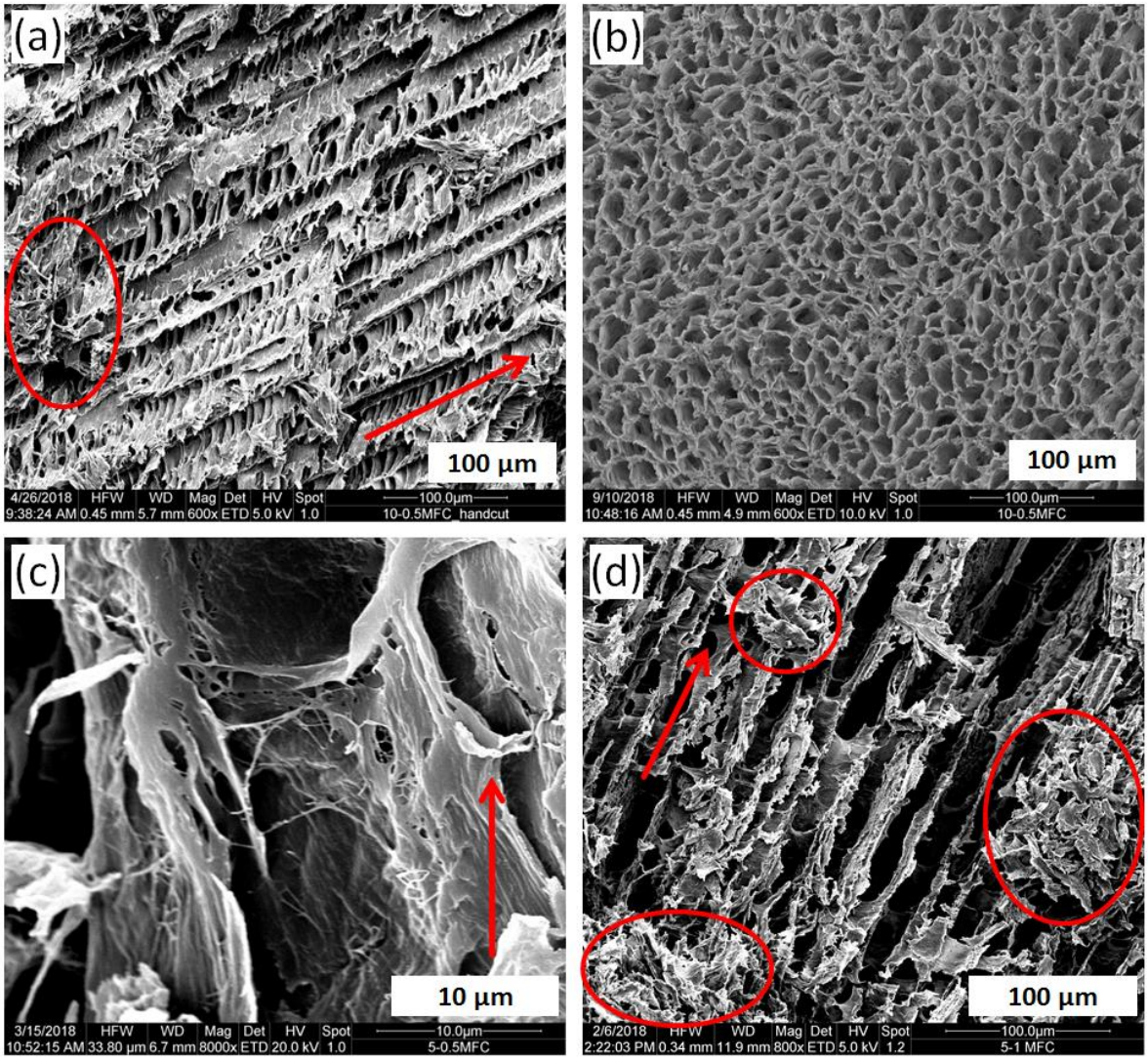


Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und MFC-Fasern. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-0,5 MFC Probe. (b) Querschnitt einer 10-0,5 MFC Probe. (c) Nahaufnahme einer 5-0,5 MFC Probe. (d) Seitenansicht einer 5-1 MFC Probe.

Abbildung 4.9 zeigt die REM-Aufnahmen der Freeze-Casts mit nanoskopischen Tonmineralen. Auch bei diesen Proben bilden sich parallele Porenkanäle mit einer hohen Anzahl an rippelartigen Strukturen, die ähnlich stark wie bei den SiO_2-Freeze-Casts ausgeprägt sind. Im Querschnitt weisen sie jedoch eher die Wabenstrukturen auf, wie sie bei den reinen PVA-Freeze-Casts vorkommen. Die Nahaufnahme einer 5-5 NC Probe zeigt

eine sehr raue Oberfläche der Porenwände, wobei einzelne Tonmineral-Plättchen nicht aufgelöst werden konnten. Die löchrigen Wände entstehen möglicherweise dadurch, dass die Tonminerale im Vakuum das Wasser aus ihren Zwischenschichten abgeben und dadurch schrumpfen, was Hohlräume in der PVA-Matrix zurücklässt. Bei höheren PVA-Gehalten (10-5 NC, nicht gezeigt) sind die Wände deutlich glatter, wobei Unebenheiten vermutlich vom Überschuss an PVA gefüllt wurden. Auch bei dieser Materialkombination bilden sich bei geringem Polymergehalt wieder Lamellenstrukturen aus.

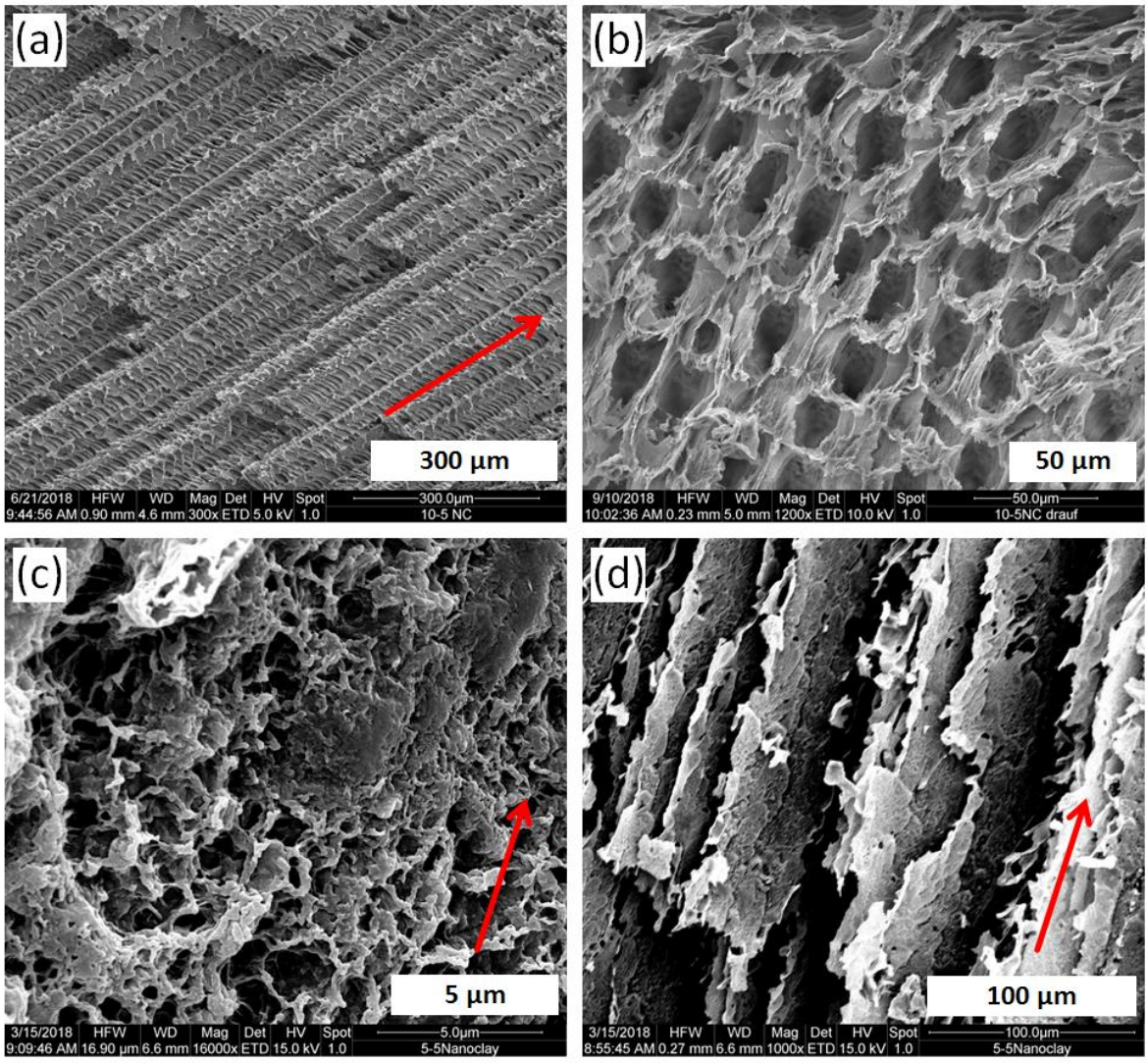


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und Nano-Ton. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-5 NC Probe. (b) Querschnitt einer 10-5 NC Probe. (c) Nahaufnahme einer 5-5 NC Probe. (d) Seitenansicht einer 5-5 NC Probe.

Abschließend lässt sich zur Struktur der Freeze-Casts sagen, dass die Porenkanäle bei höheren PVA-Gehalten eher rund ausgebildet sind, während sich bei geringer konzentrierten Lösungen eher lamellenartige Strukturen ausbilden. Die Zugabe von Partikeln ändert daran nichts, beeinflusst aber, wie stark die Ausbildung von Rippelstrukturen quer zur Gefrierrichtung ist. Zudem scheinen die Cellulosefasern nicht komplett homogen verteilt zu sein, sondern bilden stellenweise Knäule von mehreren 10 Mikrometern. Im nächsten Unterkapitel folgt eine Betrachtung der Strukturänderung in Abhängigkeit von der Gefriergeschwindigkeit.

4.4.2 Abhängigkeit der Struktur von der Gefriergeschwindigkeit

Die Gefriergeschwindigkeit hat einen starken Einfluss auf den Porendurchmesser beim Freeze-Casting. Je höher der Temperaturgradient und damit die Wachstumsrate der Eiskristalle, umso schmaler werden diese und umso enger sind auch die daraus resultierenden Poren [66]. Doch auch ein weiteres Merkmal ändert sich: die Ausbildung der „Rippeln“ an den Porenwänden. Sie sind bei geringerer Gefriergeschwindigkeit deutlich stärker ausgeprägt. Denn je geringer der Temperaturgradient ist, umso mehr neigen sich die Eiskristalle wieder entsprechend ihrer bevorzugten Wachstumsrichtung (siehe Abbildung 4.10) und umso ausgeprägter sind die Rippeln, die an den Porenwänden entstehen.

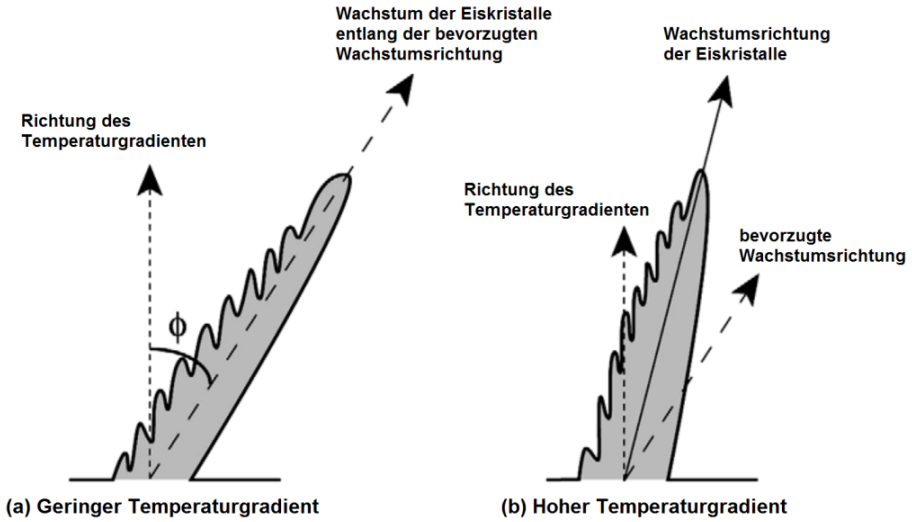


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Wachstums von Eiskristallen unter äußeren Temperaturgradienten. Die Rippeln an der Oberseite der Eiskristalle lassen sich meist als Negativform auf den Porenwänden wiederfinden (nach [57]).

Da die Freeze-Casts in dieser Arbeit mit einer konstanten Temperatur des Kühlfingers hergestellt wurden, nimmt die Gefriergeschwindigkeit mit fortschreitendem Wachstum immer weiter ab. Um dies zu untersuchen, wurden Freeze-Casting-Versuche mit einem transparenten Acrylglas-Behälter (gleiche Größe wie bei den anderen Versuchen auch) für die Probelösung durchgeführt und als Video aufgezeichnet. Daraus konnte dann die Wachstumsgeschwindigkeit des Eises über die gesamte Höhe bestimmt werden. Außerdem wurden REM-Bilder an verschiedenen Stellen des Probekörpers gemacht, um daraus den Durchmesser der Poren abzulesen. So konnte die Gefrierrate mit der Porenweite und dem Abstand zum Gefäßboden korreliert werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Während das Eiswachstum mit dem Abstand zur kalten Fläche immer langsamer wird, nimmt dadurch bedingt der Porendurchmesser zu. Die gemessenen Werte stimmen relativ gut mit den Angaben von Zhang et al. [87] überein, die ebenfalls die Porenweite mit der Gefrierrate von PVA-Freeze-Casts verglichen haben. Kleinere Abweichungen von maximal 30% stammen vermutlich daher, dass bei ihnen eine PVA-Lösung mit 5 anstatt mit 10 Gew.-% verwendet wurde. Zudem nutzten sie ein kurzkettigeres PVA mit anderem Hydrolysegrad.

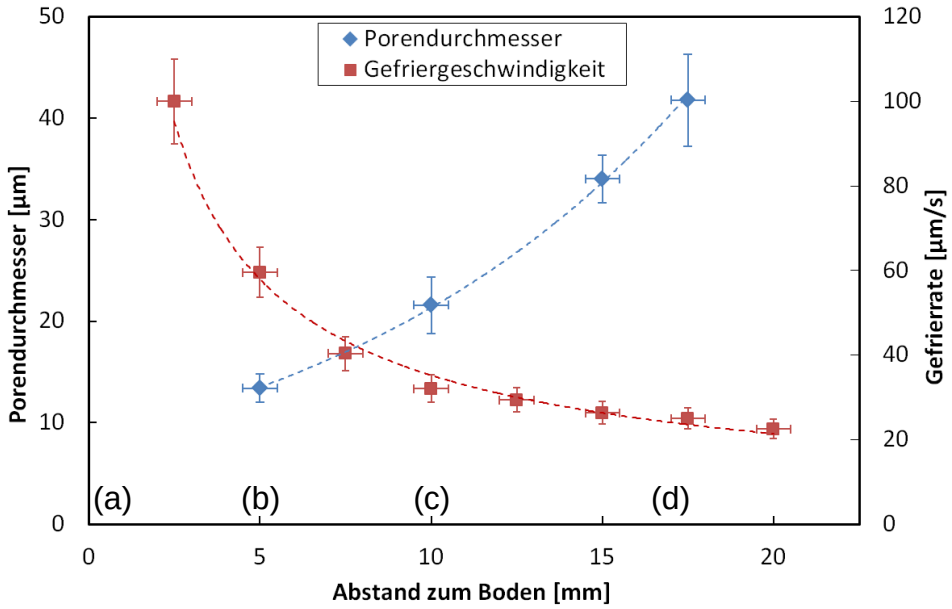


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Gefrierrate (rote Kurve) und des Porendurchmessers (blaue Kurve) zum Abstand von der kalten Fläche eines 10-0 Freeze-Casts. Wie erwartet zeigt sich eine Zunahme der Porenweite mit abnehmender Gefriergeschwindigkeit. Die Fehlerbalken zeigen Standardabweichungen bei der Porenweite bzw. die Ablesegenauigkeit bei der Gefrierrate (ca. 10%) und dem Bodenabstand (ca. 0,5 mm). (a) - (d) beziehen sich auf die zugehörigen REM-Aufnahmen in Abbildung 4.12.

Abbildung 4.12 zeigt REM-Aufnahmen des 10 Gew.-%igen PVA-Freeze-Casts in unterschiedlichen Abständen zur Kühlfläche mit der Gefrierrichtung von rechts nach links. Direkt am Boden der Proben hat sich zunächst ein Bereich mit irregulärem Wachstum der Eiskristalle gebildet, die noch keine Vorzugsorientierung aufweisen. Eine gewisse Tendenz ist jedoch bereits zu erkennen. Nach einigen Millimetern hat sich schließlich ein sehr regelmäßiges, gerichtetes Porengefüge eingestellt, das nur eine sehr geringe Texturierung der Porenwände aufweist. Je weiter man sich schließlich von der kalten Fläche entfernt, umso stärker sind die Rippeln an den Porenwänden ausgeprägt.

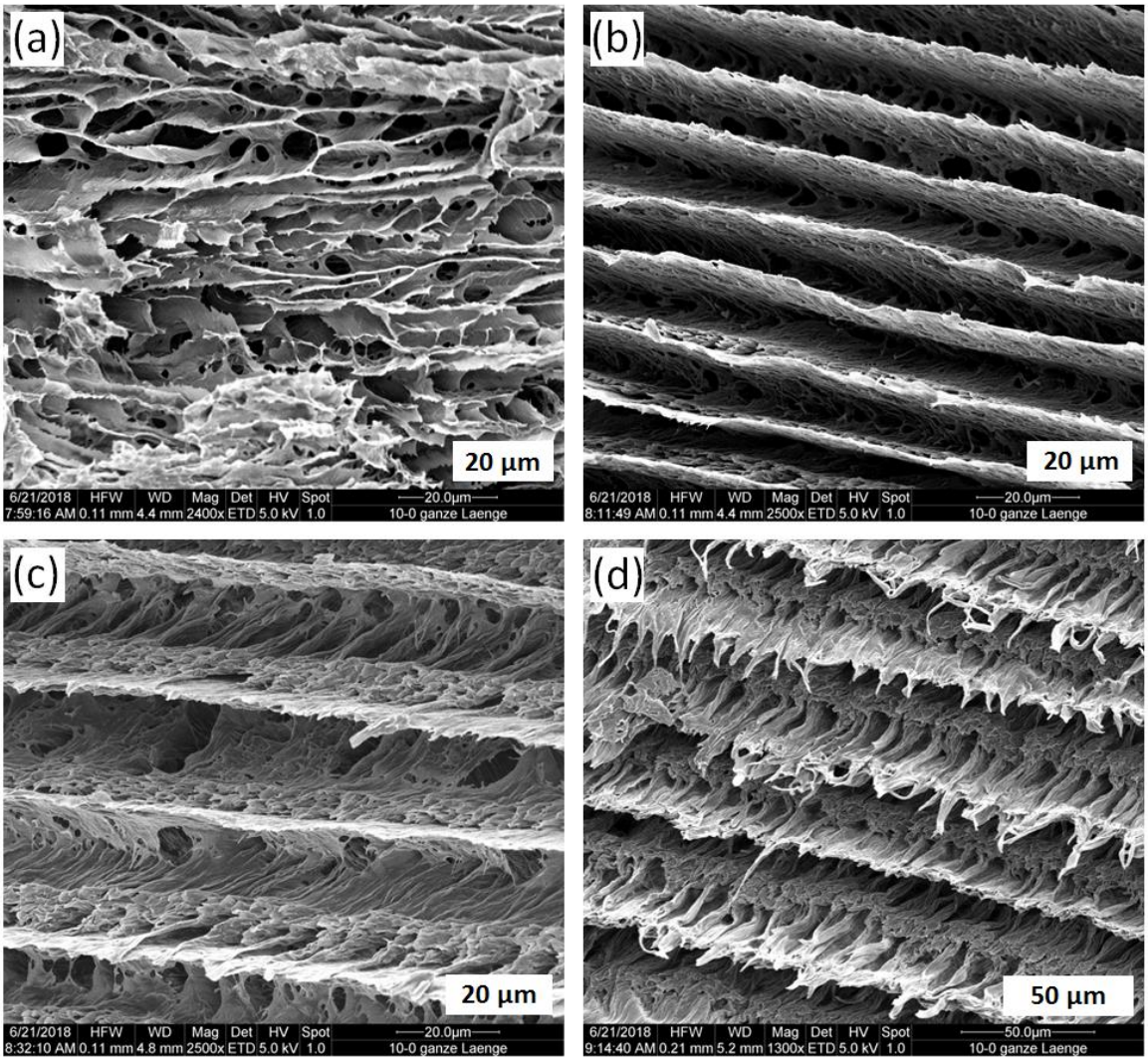


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen eines 10-0 Freeze-Casts bei unterschiedlichen Abständen zur Kühlfläche (gefroren wurde von rechts nach links). (a) wenige Mikrometer; (b) 5 mm; (c) 10 mm; (d) 17 mm.

4.4.3 3D-Abbild der Porenstruktur

REM-Aufnahmen liefern immer nur zweidimensionale Schnitte durch einen Werkstoff, weshalb für eine ausgewählte Probe (10-0) noch eine 3D-Röntgenmikroskopie-Messung in Auftrag gegeben wurde, um die räumliche Struktur des Materials zu erhalten. Die erreichte Auflösung betrug 785 nm (Kantenlänge der einzelnen Voxel). Damit konnten die Porenkanäle sehr gut abgebildet werden. Eine genauere Betrachtung der internen Merkmale der Porenwände war jedoch nicht möglich. Ausgewählte 3D-Ausschnitte der Struktur sind in Abbildung 4.13 zu sehen.

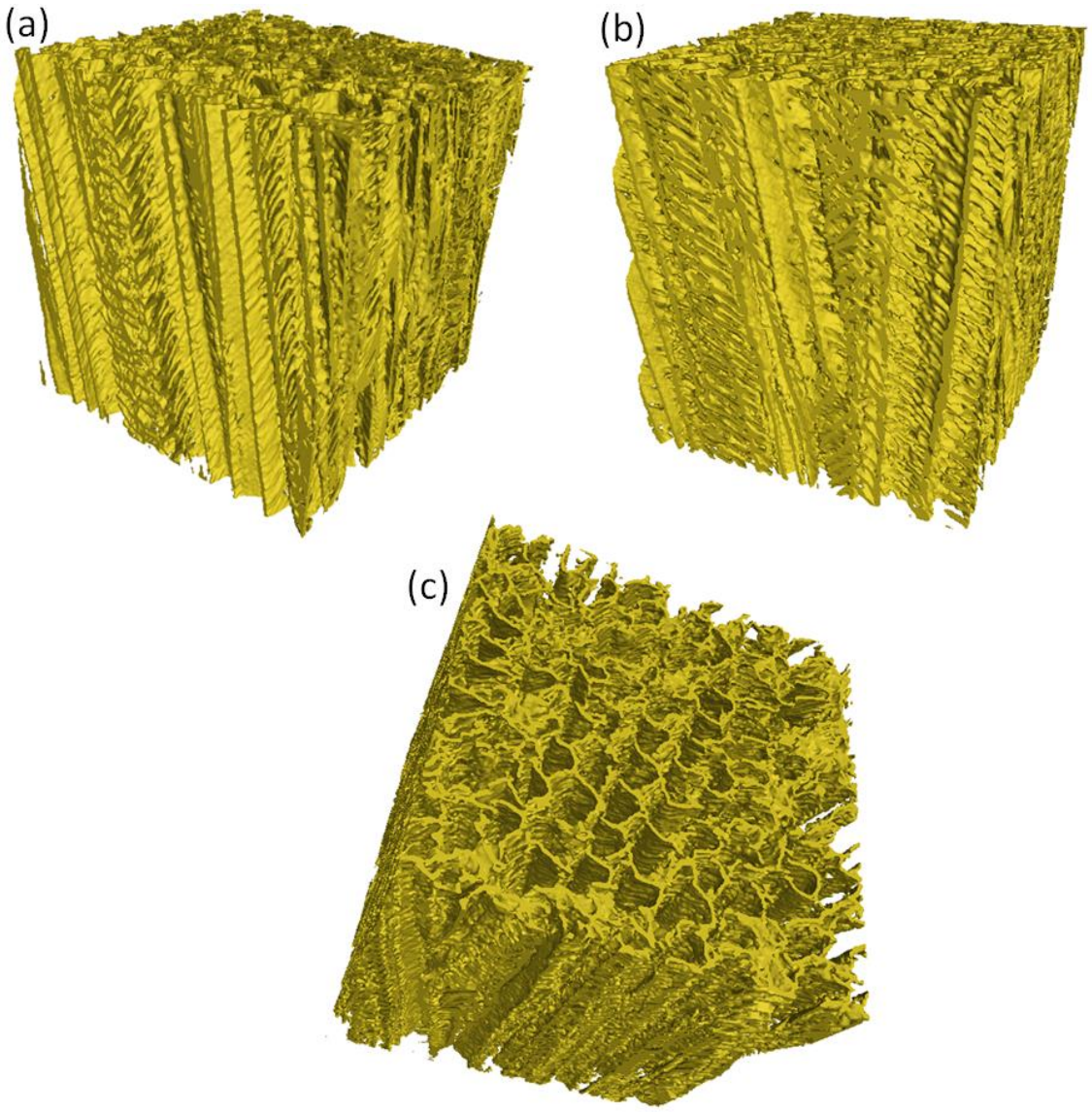


Abbildung 4.13: 3D-Ausschnitte eines 10-0 Freeze-Casts aus verschiedenen Blickwinkeln, aufgenommen mit einem 3D-Röntgenmikroskop. Die Kantenlänge der Würfel beträgt etwa 250 µm.

In den 3D-Ausschnitten der 10-0 Probe ist eine starke Ähnlichkeit mit den REM-Aufnahmen zu erkennen. Die Porenkanäle sind gut sichtbar und auch die rippelartigen Strukturen an den Porenwänden konnten mit dieser Methode aufgelöst werden. Das wabenartige Gefüge in der Draufsicht (Abbildung 4.13c) zeigt sich deutlich und bei direktem Blick in die Kanäle ist es teilweise möglich, mehr als 1 mm „in“ die Probe zu schauen, da die Poren sehr geradlinig verlaufen. Ein Merkmal, das bisher nicht so klar zu erkennen war, ist das Zusammenlaufen einiger Porenkanäle unter spitzem Winkel und die Herausbildung einer V-förmigen Struktur, wie in Abbildung 4.13b zu sehen. Die Winkel betragen dabei nur wenige Grad. Der Grund hierfür ist nicht ganz klar und wurde auch in bisherigen Publikationen zum Freeze-Casting nicht beobachtet bzw. diskutiert. Eventuell hängt dies mit der abnehmenden Gefriergeschwindigkeit aufgrund der konstanten Kühltemperatur am Boden zusammen. Wie bereits erwähnt, nimmt der Porendurchmesser mit dem Abstand zur Kühlfläche zu, die Anzahl der Kanäle muss folglich abnehmen, da seitliches Ausdehnen durch die Behälterwände begrenzt wird. Eventuell ist das Zusammenlaufen der Eiskristalle ein Mechanismus des Systems, um auf die abnehmende Gefrierrate zu reagieren und die Anzahl der Porenkanäle zu reduzieren.

Mit einer Auflösung von 785 nm sollten die erstellten 3D-Modelle genau genug sein, um damit erste Simulationen der mechanischen und/oder thermischen Eigenschaften der Freeze-Casts durchzuführen. Hierfür müssen die Daten entsprechend verarbeitet werden, um daraus beispielsweise ein Finite-Elemente-Netz zu erstellen, anhand dessen die entsprechenden Größen dann simuliert werden könnten [187]. In weiterführenden Arbeiten könnten so die Ergebnisse aus dieser Arbeit mit theoretischen Simulationen verglichen werden. Zudem könnten durch weitere 3D-Scans der Proben mit den verschiedenen Zuschlägen oder durch noch genauere Methoden mit höherer Auflösung (z.B. Röntgen-Nanotomographie [188]) zusätzliche Erkenntnisse über die entstehenden Strukturen und die Verteilung der Partikel/Fasern erlangt werden.

4.4.4 Porengrößenverteilung der Freeze-Casts

Die Verteilung der Porengröße der verschiedenen Freeze-Casts wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den REM-Bildern. Abbildung 4.14 zeigt die Porengrößenverteilung von zwei Messserien

mit unterschiedlichen PVA-Gehalten und steigendem SiO_2-Anteil. In beiden ist zu erkennen, dass das Gesamtvolumen der Poren mit steigender SiO_2-Menge abnimmt, was nicht verwunderlich ist. Bei der Probenserie mit 10 Gew.-% PVA liegt der Hauptanteil der Porenradien im Bereich von 8 - 20 µm, was sehr gut mit Beobachtungen aus den REM-Bildern übereinstimmt. Zudem verschiebt sich die Größe bei höherem SiO_2-Anteil zu niedrigeren Werten – entweder weil die Wände der Freeze-Casts allgemein dicker werden oder auch wegen der häufiger auftretenden Rippelstrukturen quer zur Gefrierrichtung. Der Anteil an Poren unter 1 µm ist eher gering, nimmt aber mit steigendem SiO_2-Gehalt leicht zu. Hierbei handelt es sich möglicherweise um die Zwischenräume zwischen größeren Partikel-Agglomeraten, die nicht vollständig mit dem Polymer ausgefüllt wurden.

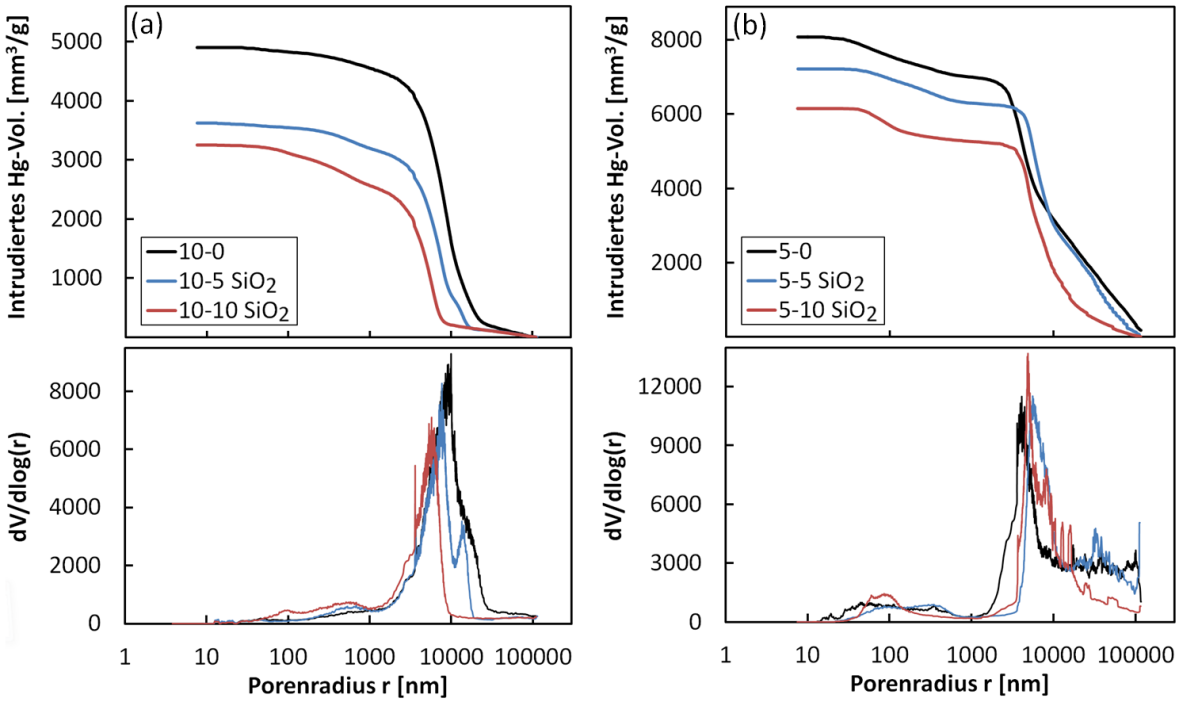


Abbildung 4.14: Auftragung des introdierten Quecksilber-Volumens und des differentiellen Volumens gegen den Porenradius. (a) Messserie mit 10 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten. (b) Messserie mit 5 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten.

Bei der Messserie mit 5 Gew.-% PVA zeigt sich, dass einige Poren sogar noch außerhalb des Messbereichs von ca. 100 µm liegen. Zudem liegt ein signifikanter Teil der Radien in der Größenordnung von 20 - 100 µm, was vermutlich auf die Lamellenstruktur dieser Proben und die teilweise auftretenden Hohlräume (Abbildung 4.6d) zurückzuführen ist. Im Bereich um 100 nm ist ein weiterer kleiner Anstieg des Porenvolumens zu erkennen, der

mit steigendem SiO_2-Gehalt größer wird und vermutlich durch die Zwischenräume zwischen den Partikeln und Partikelagglomeraten entsteht. Warum dieser allerdings auch bei der reinen 5-0 Probe zu erkennen ist, ist nicht ganz klar. Eventuell sind kleine Löcher in den Porenwänden dafür verantwortlich, wie sie bei hoher Vergrößerung auch in der 10-0 Probe erkennbar sind (Abbildung 4.6c). Beim Vergleich mit Literaturdaten von Quecksilberporosimetrie-Messungen keramischer Freeze-Casts ist zu erkennen, dass es auch dort einen sehr steilen Anstieg im Mikrometerbereich gibt, der den Freeze-Casting-Strukturen zugeordnet wird, sowie einen kleineren im Sub-Mikrometerbereich, der in etwa mit der verwendeten Partikelgröße korreliert und die Poren in deren Zwischenräumen repräsentiert [64,66,97].

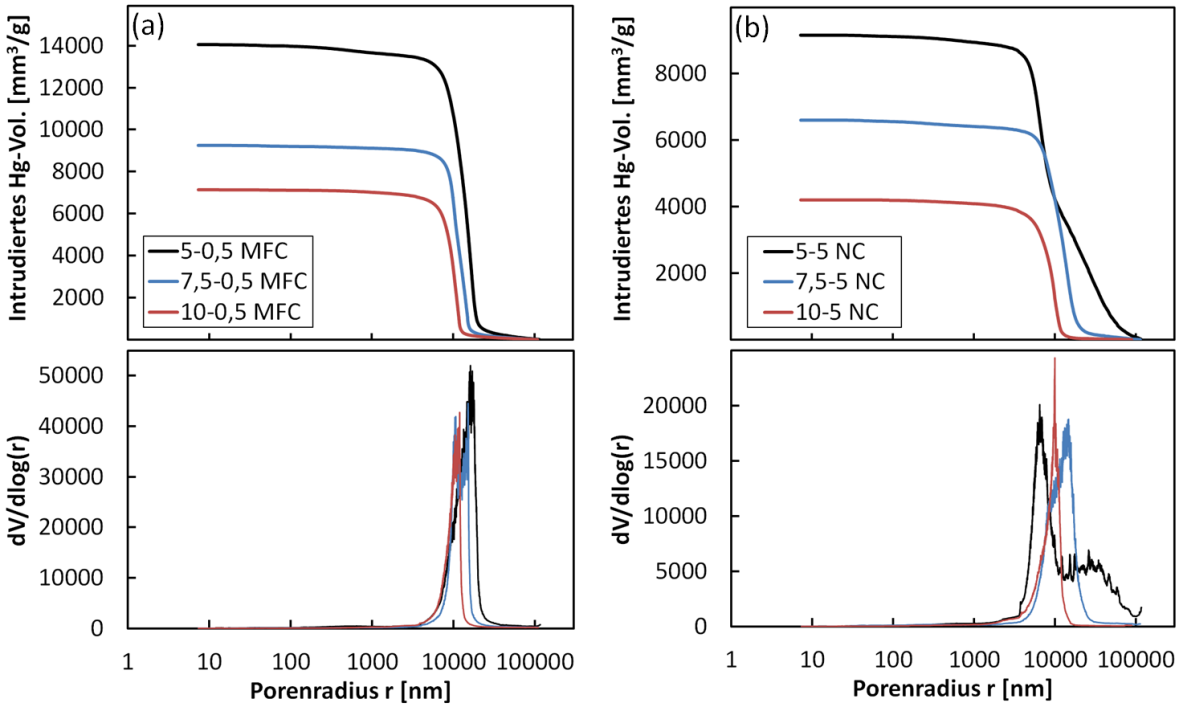


Abbildung 4.15: Auftragung des introdierten Quecksilber-Volumens und des differentiellen Volumens gegen den Porenradius. (a) Messserie mit 0,5 Gew.-% MFC-Fasern und verschiedenen PVA-Gehalten. (b) Messserie mit 5 Gew.-% Nano-Ton und verschiedenen PVA-Gehalten.

Bei den Porositätsmessungen der MFC-Proben (Abbildung 4.15a) zeigen sich deutliche Unterschiede zum SiO_2: Zum einen ist der Anstieg im Bereich von 10 µm deutlich steiler, die Porengrößenverteilung also deutlich enger begrenzt und es gibt nahezu keine kleineren Poren und zum anderen ist das intrudierte Hg-Volumen deutlich höher. Die Gründe hierfür sind nicht eindeutig auszumachen. Eventuell sorgt die hohe Zugfestigkeit der

Cellulosefasern dafür, dass das Material nicht so stark vom Quecksilber zusammengedrückt wird und mehr Poren offen bleiben, die gefüllt werden können. Der Grund für die deutlich geringere Porosität im Größenbereich unter einem Mikrometer könnte dadurch erklärt werden, dass sich zwischen den Fasern – anders als bei starren, kugelförmigen Partikeln – keine bzw. weniger Hohlräume bilden können. Warum allerdings auch die 5-0,5 MFC Probe so eine eng begrenzte Porenverteilung zeigt und nicht, wie bei den SiO_2-Freeze-Casts mit 5 Gew.-% PVA, eine breitere Verteilung hin zu größeren Radien besitzt, kann nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise ist ein Teil der Lösung auf Seiten des Gerätes zu finden, da dieses zwischen den SiO_2-Proben und allen darauffolgenden Messungen generalüberholt. Solche Änderungen könnten zu leichten Unterschieden in den Messergebnissen führen.

Betrachtet man die Freeze-Casts mit Nano-Ton, so liegt das intrudierte Volumen wieder in der Größenordnung der Messungen der SiO_2-Komposite. Da es sich hierbei auch um Nanopartikel handelt (wenn auch um Plättchen anstatt Kugeln), legt dies nahe, dass die Faser-Werkstoffe tatsächlich ein anderes Verhalten zeigen. Zudem ist bei der Probe mit 5 Gew.-% PVA auch wieder die breitere Verteilung hin zu größeren Poren erkennbar, was durch die Lamellenstruktur und eventuell Hohlräume erklärbar ist. Jedoch ist auch hier die Porosität im Submikrometerbereich vernachlässigbar gering, obwohl gerade bei der REM-Nahaufnahme der 5-5 NC Probe (Abbildung 4.9d) zu erkennen ist, das hier viele kleinere Hohlräume vorhanden sind. Jedoch ist deren Gesamtvolumen wohl sehr klein, weshalb sie im Vergleich zu den sehr großen, durch den Freeze-Cast-Prozess gebildeten Strukturen, kaum ins Gewicht fallen. Zudem gilt hier vermutlich ein ähnliches Argument wie bei den Cellulosefasern: Zwischen den runden SiO_2-Partikeln können sich deutlich mehr Hohlräume bilden als zwischen den Tonmineralplättchen – sofern diese größtenteils flach aufeinanderliegen.

Abschließend kann man sagen, dass die Messungen der Porengrößenverteilung relativ gut mit den Beobachtungen aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmen – besonders was den Durchmesser der Porenkanäle angeht. Das Volumen der Poren im Größenbereich unter 1 µm ist vor allem bei den Proben mit MFC und NC eher gering verglichen mit den großen, durch das Eis gebildeten, Poren. Weitere Informationen über die Eigenschaften der Poren könnte zudem eine systematische Analyse der inneren Oberfläche

mittels Stickstoff-Adsorption liefern, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Fehlerdiskussion der Quecksilberporosimetrie:

Bei den Proben in dieser Arbeit handelt es sich um Materialien auf Polymerbasis. Diese sind elastisch verformbar, wodurch sich bei dieser Messmethode Fehler durch die Kompressibilität des Materials einstellen können. Poren können vom steigenden Druck des Quecksilbers zusammengedrückt anstatt gefüllt werden. Zudem konnte aufgrund der geringen Dichte nur eine sehr geringe Probenmenge (0,02 - 0,03 g) eingesetzt werden, da sonst die kapazitive Füllstandmessung des Quecksilbers zu Fehlern und damit zum Abbruch der Messung führte, wenn das verpresste Hg-Volumen zu groß war. Weitere Fehler können dadurch entstehen, dass die Poren teilweise nicht zylinderförmig sind, wie bei der Berechnung mittels Washburn-Gleichung angenommen wird. Nicht zuletzt kann die Generalüberholung des Gerätes dazu geführt haben, dass sich leichte Unterschiede zwischen den Messungen davor und danach ergeben.

4.5 Wärmeleitfähigkeit der Freeze-Casts

Die wichtigste Eigenschaft eines Wärmedämmstoffs ist eine geringe Wärmeleitfähigkeit. In diesem Kapitel wird zunächst die Wärmekapazität der Ausgangsstoffe betrachtet, die für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mittels LFA bekannt sein muss. Anschließend werden die Ergebnisse der THB-Messungen sowie der LFA-Messungen dargestellt und miteinander verglichen. Da es sich bei der LFA um eine Durchstrahlmethode handelt, kann damit auch die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit deutlich besser bestimmt werden als durch die THB-Methode.

4.5.1 Wärmekapazität der Ausgangsstoffe

Mit der Light-Flash-Apparatur lässt sich zunächst nur die Temperaturleitfähigkeit einer Probe bestimmen und daraus dann über Gleichung (3.2) die Wärmeleitfähigkeit berechnen. Die dafür benötigte Wärmekapazität des Materials kann prinzipiell ebenfalls mit der LFA über ein Referenzmaterial ermittelt werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Es hat sich jedoch

gezeigt, dass die Abweichungen zu Vergleichsmessungen mit einem dynamischen Differenzkalorimeter sehr groß waren. Aus diesem Grund wurden die massebezogenen Wärmekapazitäten c_p [J g^{-1} K^{-1}] der Ausgangsstoffe (PVA, SiO_2, MFC und Nano-Ton) mithilfe der DSC im Temperaturbereich von 0 - 60 °C gemessen und daraus anschließend für jede Probenzusammensetzung die c_p über die Mischungsregel (rule of mixture) berechnet:

$$c_p(AB) = c_p(A) \cdot w(A) + c_p(B) \cdot w(B) \tag{4.4}$$

Hierbei ist $c_p(AB)$ die Wärmekapazität der Mischung, $c_p(A)$ und $c_p(B)$ sind die Wärmekapazitäten der einzelnen Phasen (z.B. PVA und SiO_2) und $w(A)$ und $w(B)$ sind die Massenanteile der jeweiligen Phasen. Die Wärmekapazität der Luft in den Poren wurde vernachlässigt, da deren Massenanteil in porösen Stoffen vernachlässigbar klein ist und somit die Wärmekapazität im Wesentlichen der des Feststoffs entspricht [5,189,190]. Somit konnte für jede Materialkombination der c_p-Wert aus den Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe bestimmt werden. Die Ergebnisse der einzelnen Ausgangsstoffe sind graphisch in Abbildung 4.16 dargestellt und die daraus berechneten c_p-Werte der Mischungen, die für die LFA-Daten genutzt wurden, in der Tabelle 6.1 im Anhang gezeigt.

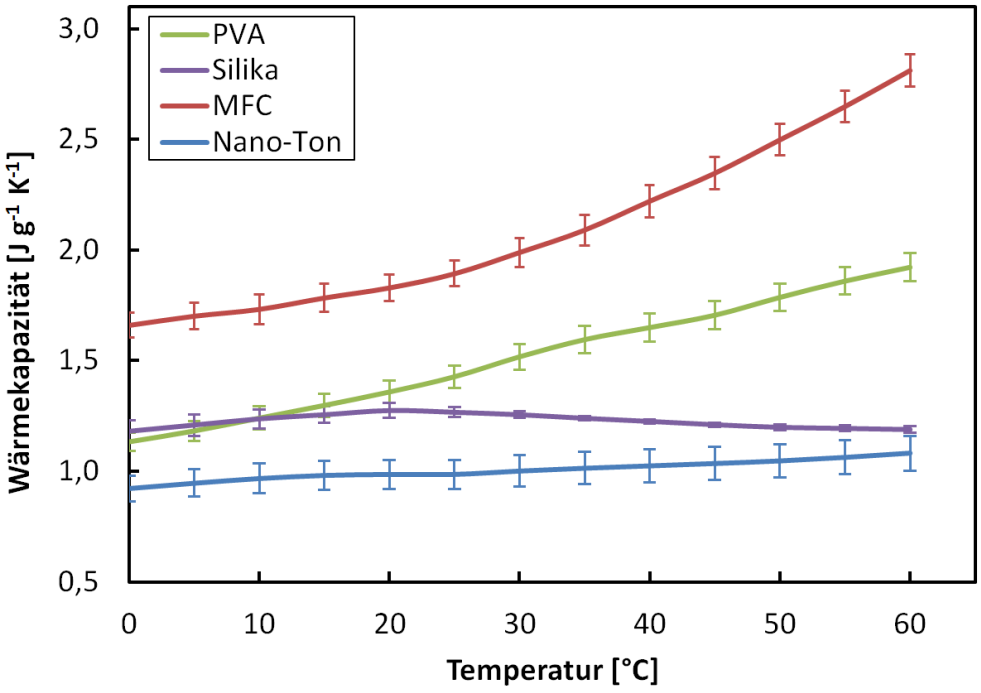


Abbildung 4.16: Gemessene Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe zwischen 0 und 60 °C. Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Messungen.

Die Wärmekapazität aller Materialien steigt wie erwartet mit der Temperatur an, wobei der Anstieg bei den Cellulosefasern und dem PVA deutlich steiler ist als bei Nano-Ton oder Silika. SiO_2-Partikel weisen ab 20 °C sogar eine leicht negative Steigung auf, was aber vermutlich auf Messungenauigkeiten aufgrund geringer Probenmasse zurückzuführen ist.

Der Vergleich der gemessenen c_p-Werte der Ausgangsstoffe unter Standardbedingungen mit Literaturdaten zeigt geringfügige Abweichungen. PVA wird mit 1,53 J g^{-1} K^{-1} angegeben [123], also etwas höher als die hier gemessenen Werte von 1,43 ± 0,05 J g^{-1} K^{-1}. Dies kann vor allem an Unterschieden in Kettenlänge und Hydrolysegrad liegen.

Das Silika wird von Evonik mit 0,81 J g^{-1} K^{-1} angegeben [130], während die Messungen für diese Arbeit Werte von 1,27 ± 0,03 J g^{-1} K^{-1} zeigen. Hier sind Abweichungen durch die starke Hygroskopie des Pulvers möglich, wodurch es trotz Ofentrocknung relativ schnell wieder Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen konnte. Eine weitere Fehlerquelle ist die geringe Probenmasse aufgrund der sehr niedrigen Schüttdichte des Silikas (0,05 g/cm^3). Wegen der relativ großen Abweichung der gemessenen c_p-Werte wird für der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus den LFA-Daten auf die Angaben von Evonik zurückgegriffen, da diese genau für das verwendete Silika gelten und vermutlich näher an der wahren Wärmekapazität liegen.

Gewöhnliche Cellulosefasern (Flocken) liegen bei 2,01 J g^{-1} K^{-1} [145] und damit geringfügig höher als die hier gemessenen Werte der MFC von 1,89 ± 0,06 J g^{-1} K^{-1}. Die Unterschiede entstehen vermutlich vor allem durch das Trocknen der Fasern aus der Dispersion, bei dem sich Brückenbindungen zwischen den einzelnen Fasersträngen bilden (pers. Komm. mit dem Hersteller), was sicherlich Einfluss auf die Wärmekapazität hat.

Für Bentonit, welches die Basis des verwendeten Nano-Tons bildet, werden c_p-Werte von 0,65 J g^{-1} K^{-1} in trockenem Zustand angegeben [155], also niedriger als die gemessenen 0,99 ± 0,07 J g^{-1} K^{-1}. Bentonit ist ein heterogenes Phasengemisch und hat keine feste Zusammensetzung. So können die chemischen Gehalte und mineralischen Beimengungen von Lagerstätte zu Lagerstätte schwanken, was gewisse Abweichungen erklären kann. Zudem war das Material vor der Messung möglicherweise nicht komplett durchgetrocknet, da es nur bei 80 °C im Trockenschrank lag und nicht bei über 100 °C ausgeheizt wurde. So konnte eventuell vorhandenes Wasser nicht komplett aus den Zwischenschichten entweichen.

Fehlerdiskussion:

Die gemessenen Ausgangsstoffe lagen alle in Pulverform bzw. als Fasern vor. Damit ist der Kontakt zu den Tiegelwänden sehr gering und es kann zu Verzögerungen beim Heizen/Kühlen des Probenmaterials kommen. Dadurch können beim Festlegen der Basislinie leichte Abweichungen entstehen, wodurch der Fehler der Messung – besonders zu höheren Temperaturen hin – ansteigt. Auch die großen Unterschiede der eingewogenen Probenmenge von mehr als einer Größenordnung können dazu führen, dass das Material unterschiedlich schnell erwärmt wird. Weitere Fehlerquellen entstehen, wenn der Kontakt des Tiegels zur Bodenplatte bei Proben- und Referenzmessung nicht genau gleich ist. Die Genauigkeit des Geräts bei einer Wärmekapazitätsbestimmung mittels Saphir-Methode wird vom Hersteller mit 2 - 3% angegeben.

4.5.2 Wärmeleitfähigkeit aus THB-Messungen

Die Messungen mit dem Hot-Point-Sensor der THB 100 wurden, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, für jede Zusammensetzung durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt die Wärmeleitfähigkeit λ der hergestellten Freeze-Casts in Abhängigkeit von der PVA-Konzentration (5 - 10 Gew.-%) und dem Gehalt an SiO_2-Nanopartikeln (0 - 15 Gew.-%) der Ausgangslösung. Die Messwerte liegen mit 0,038 - 0,049 W m^{-1} K^{-1} im mittleren bis oberen Bereich gängiger Dämmstoffe. Wie erwartet steigt λ sowohl mit dem PVA-Gehalt, als auch mit dem SiO_2-Gehalt an. Dies liegt vor allem daran, dass durch die höhere Materialmenge die Porosität geringer wird. Zudem ist ein geringer Unterschied zwischen den Werten in axialer und in transversaler Richtung zu erkennen. Dieser ist mit maximal 2 - 3 mW m^{-1} K^{-1} jedoch sehr klein und liegt im Bereich der Messunsicherheit, da diese Methode solche Unterschiede nur bedingt abbilden kann. Hierfür ist das Light-Flash-Verfahren deutlich besser geeignet, da die Wärme dabei die Probe wirklich durchströmt und nicht nur oberflächlich eingetragen wird.

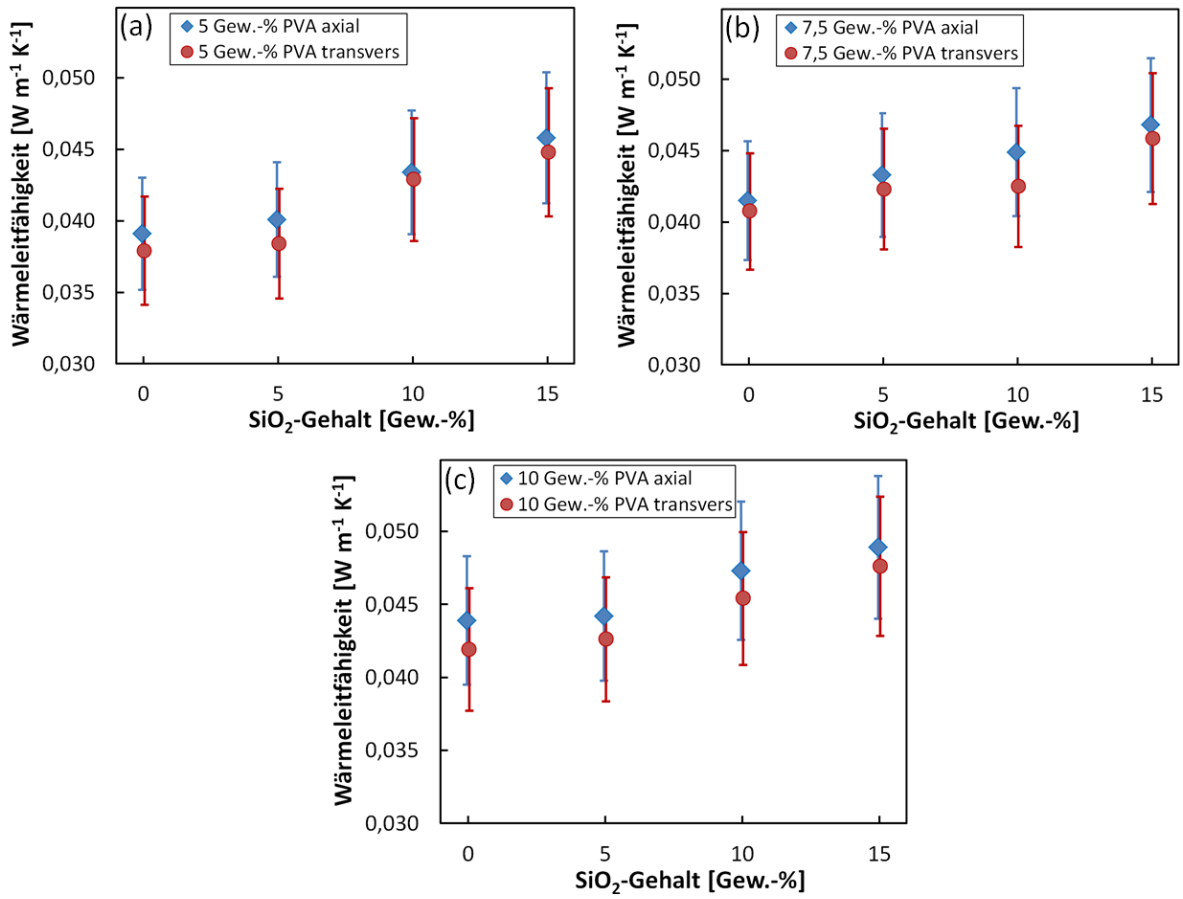


Abbildung 4.17: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der THB in Abhängigkeit vom Gehalt an SiO_2-Partikeln. Die Fehlerbalken repräsentieren den Gerätefehler von 10%. (a) 5 Gew.-% PVA. (b) 7,5 Gew.-% PVA. (c) 10 Gew.-% PVA.

Bei den Freeze-Casts mit mikrofibrillierter Cellulose und Nano-Ton (Abbildung 4.18) verhält es sich sehr ähnlich. Die Wärmeleitfähigkeit liegt in einem Bereich von 0,034 - 0,045 W m^{-1} K^{-1} für die MFC-Komposite und 0,041 - 0,049 W m^{-1} K^{-1} für die Nano-Ton-Komposite. Auch hier steigen die Wärmeleitfähigkeiten mit dem PVA-Gehalt und dem Ton- bzw. Faser-Gehalt an. Aufgrund der geringen Menge an MFC ist dieser Anstieg gegenüber den reinen PVA-Proben jedoch sehr gering.

Die Standardabweichung der Messungen war in allen Fällen geringer als die Genauigkeitsangabe des Herstellers für diese Messmethode (5 - 10%), weshalb die Fehlerbalken entsprechend der Gerätefehler bei ±10% der Messwerte angesetzt wurden. Dadurch sind die gemessenen Ergebnisse zwar nicht signifikant unterschiedlich, aber ein deutlicher Trend zu höheren Leitfähigkeiten bei steigender Dichte (abnehmender Porosität) ist klar erkennbar.

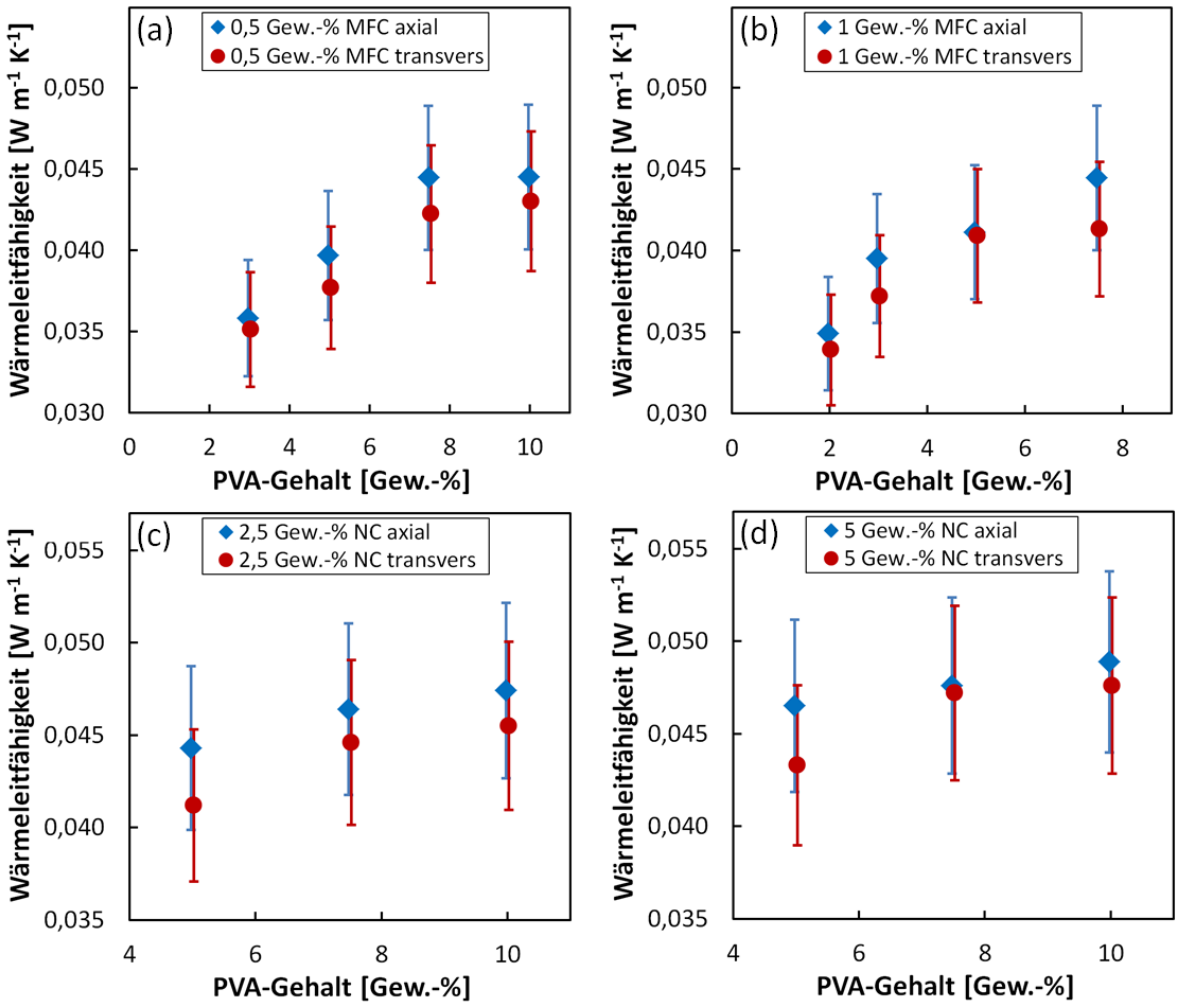


Abbildung 4.18: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der THB für die Freeze-Casts mit MFC und Nano-Ton in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. Die Fehlerbalken repräsentieren den Gerätefehler von 10%. (a) 0,5 Gew.-% MFC. (b) 1 Gew.-% MFC. (c) 2,5 Gew.-% Nano-Ton. (d) 5 Gew.-% Nano-Ton.

Fehlerdiskussion der THB-Messungen:

Fehler bei dieser Messmethode können durch unzureichenden Kontakt zwischen Sensor und Probe auftreten, da Luftspalte die gemessenen Werte signifikant beeinflussen. Da die Proben jedoch plan geschnitten und durch leichtes Gewicht (10 g) angedrückt wurden, sollten daraus resultierende Fehler gering sein. Das Verfahren ist allerdings sehr oberflächensensitiv und die Proben wurden durch das Sägen (und gleichzeitige Schleifen) stark beansprucht. Beispielsweise kann das Gefüge oberflächlich gestört sein oder kleinere Stücke können von den Porenwänden abbrechen und sich in den Poren festsetzen, was Einfluss auf die gemessenen Werte haben kann. Die Auswirkungen durch

Temperaturschwankungen sollten minimal sein, da das Labor klimatisiert ist und die Variation nur wenige Grad beträgt. Die Luftfeuchtigkeit hingegen kann einen Einfluss auf das wasseranfällige PVA haben, doch auch dieser Fehler sollte klein sein, da die Proben vor den Messungen in einem Exsikkator mit Kieselgel als Trockenmittel gelagert wurden. Die größte Messunsicherheit stammt vom Gerät selbst, da für dessen Kalibrierung zertifizierte Standardmaterialien mit bekannter Wärmeleitfähigkeit benutzt werden, jedoch keine mit ähnlich geringen Werten wie den hier gemessenen Proben vorliegen (der niedrigste ist Polymethylmethacrylat mit 0,194 W m^{-1} K^{-1} bei 25 °C). Somit können gewisse systematische Abweichungen bei den Messungen der Freeze-Casts nicht ausgeschlossen werden. Zudem beträgt der vom Hersteller angegebene Gerätefehler bis zu 10%.

4.5.3 Anisotrope Wärmeleitfähigkeit aus LFA-Messungen

Im Folgenden sind die ausgewerteten Ergebnisse der Messungen mittels Light-Flash-Apparatur dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben aus den gemessenen Temperaturleitfähigkeiten unter Berücksichtigung der Wärmekapazität und der Dichte berechnet. Da die Wärme bei dieser Methode durch die Probe fließt, ist sie viel sensitiver für die Unterschiede der Wärmeleitfähigkeit in axialer und transversaler Richtung als das THB-Verfahren. Dies zeigt sich auch in den Diagrammen der Abbildungen 4.19 und 4.20.

Die Silika-Freeze-Casts zeigen bei den LFA-Messungen den gleichen Trend zu höheren Wärmeleitfähigkeiten bei steigender PVA- und SiO_2-Konzentration. Im Gegensatz zu den THB-Messungen scheinen die Werte jedoch generell etwas höher zu liegen und auch die Spanne ist größer und reicht von 0,030 W m^{-1} K^{-1} (5-0 transversal) bis zu 0,068 W m^{-1} K^{-1} (10-15 SiO_2 axial). Wie erwartet ist auch die Differenz zwischen den beiden Messrichtungen größer und liegt typischerweise bei 5 - 10 mW m^{-1} K^{-1}, was einen Unterschied von bis zu 30% ausmachen kann. Die Fehlerbalken repräsentieren hier die Standardabweichungen der Einzelmessungen. Sie schwanken in ihrer Größe relativ stark, was vermutlich daran liegt, dass die geschnittenen Scheiben aus verschiedenen Höhen der Probezylinder geschnitten wurden. Wie in 4.4.2 gezeigt, ändert sich auch die Porenweite mit Abstand zur kalten Fläche, was die Schwankungen der λ-Werte des gleichen Materials

von bis zu 20% erklären könnte. Ein weiterer Grund könnte auch das Aufsprühen des Graphits per Hand sein, was zu unterschiedlichen Schichtdicken führen kann und damit die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst.

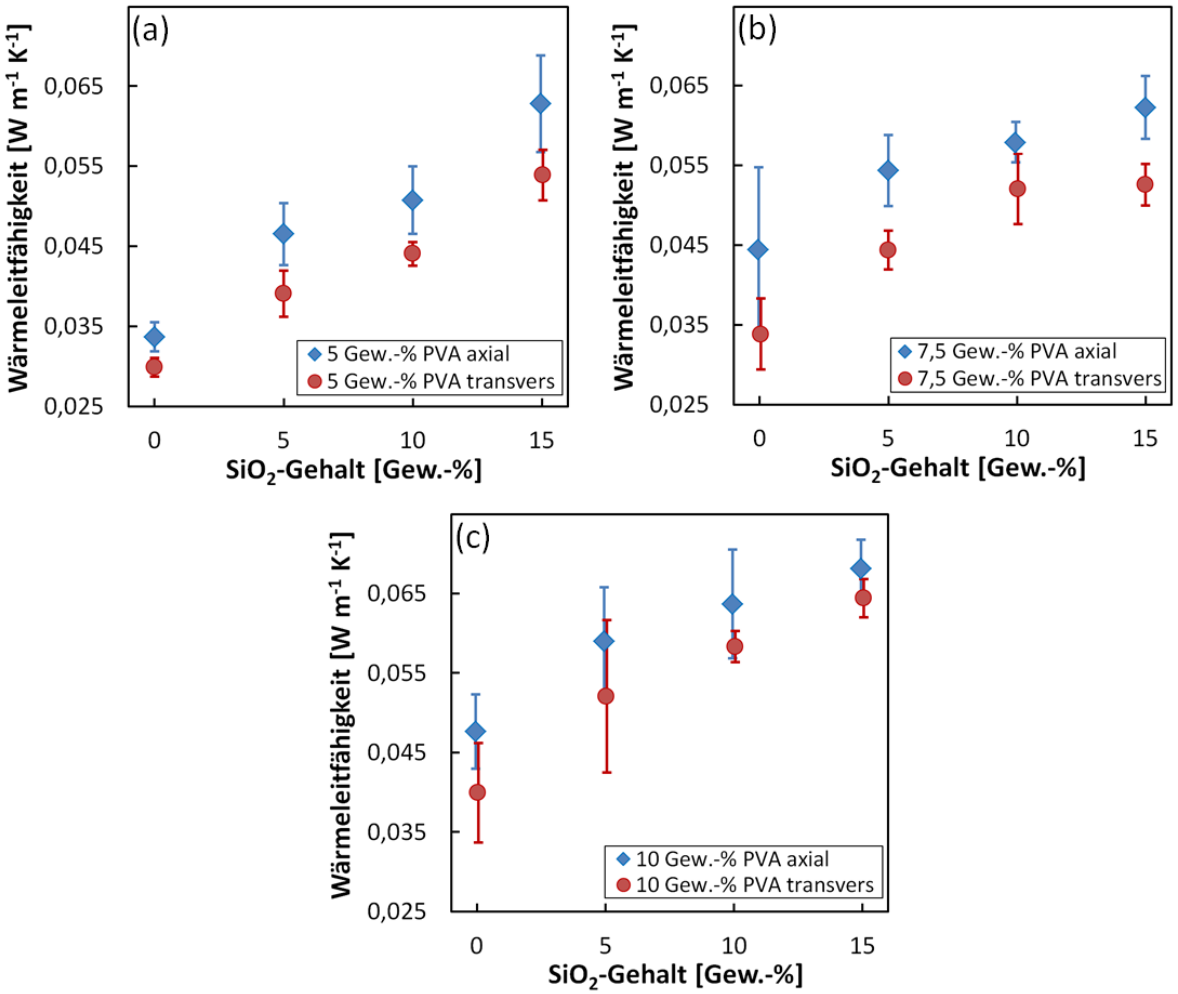


Abbildung 4.19: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der LFA in Abhängigkeit vom Gehalt an SiO_2-Partikeln bei 25 °C. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen der Einzelmessungen. (a) 5 Gew.-% PVA. (b) 7,5 Gew.-% PVA. (c) 10 Gew.-% PVA.

Bei den Freeze-Casts mit mikrofibrillierter Cellulose zeigen sich je nach Zugabemenge gewisse Unterschiede (Abbildung 4.20a und b). Während bei den Proben mit 0,5 Gew.-% MFC der zu erwartende Trend zu höheren Wärmeleitfähigkeiten mit steigendem PVA-Gehalt zu erkennen ist und sich auch Unterschiede zwischen axial und transversal zeigen, ist dies bei höherem MFC-Gehalt geringer ausgeprägt. Hier steigen die Werte nur sehr schwach mit dem PVA-Gehalt an und auch die Anisotropie ist geringer. Erklären lässt sich dies eventuell dadurch, dass es bei hohem Fasergehalt zu knäulartigen Ansammlungen der

Cellulose kommt (Abbildung 4.8d). Diese weisen keine Vorzugsrichtung auf und könnten damit für die geringe Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit sorgen. Bei den ungewöhnlich hohen Werten der 7,5-1 MFC Proben scheint es sich um Ausreißer zu handeln, die auch bei erneutem Messen der Probescheiben wieder auftraten. Eventuell hat auch hier der hohe Fasergehalt für eine Störung des Porengefüges gesorgt. Warum die Werte allerdings in den THB-Messungen dieser Zusammensetzung nicht so stark abweichen, bleibt unklar.

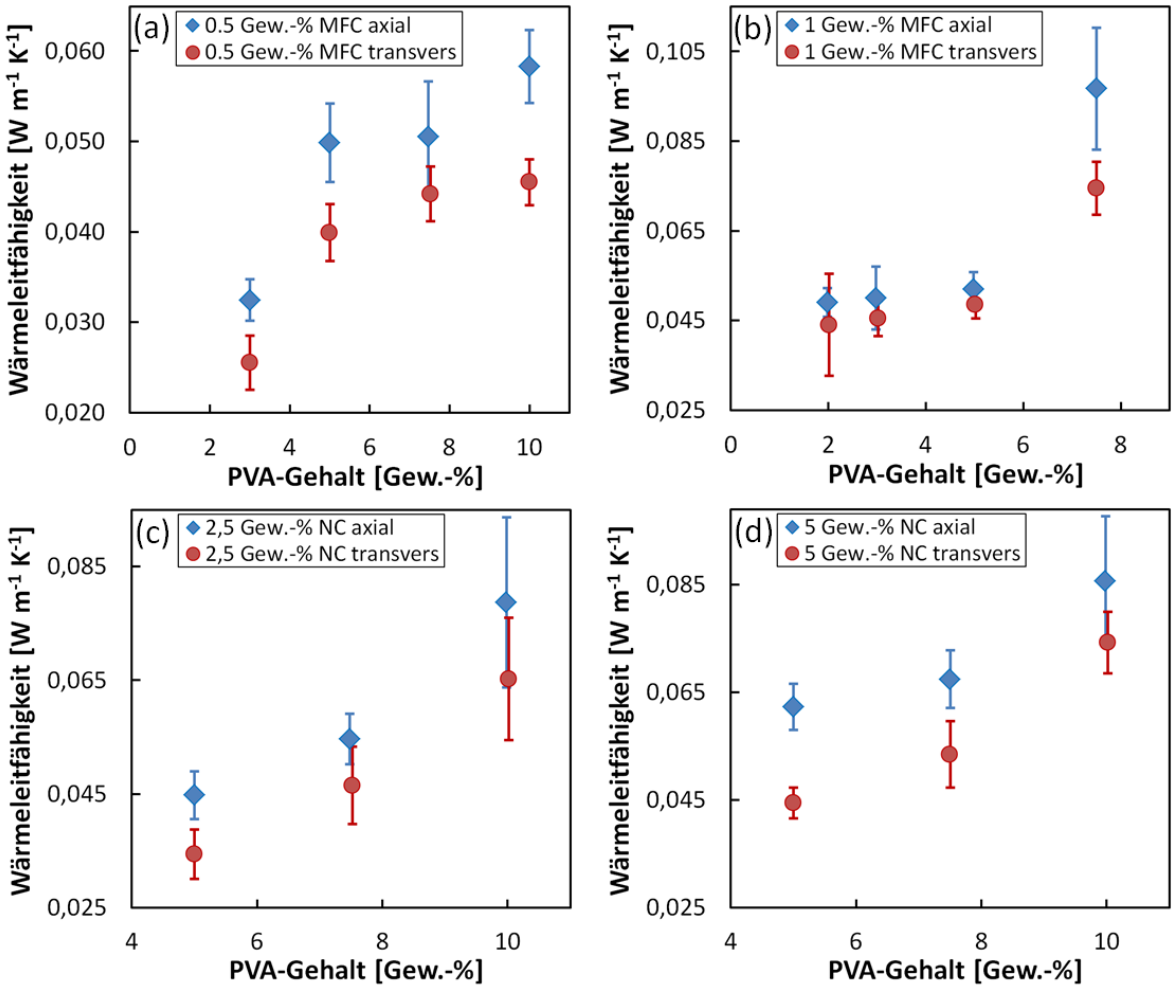


Abbildung 4.20: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der LFA für die Freeze-Casts mit MFC und Nano-Ton in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt bei 25 °C. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen der Einzelmessungen. (a) 0,5 Gew.-% MFC. (b) 1 Gew.-% MFC. (c) 2,5 Gew.-% Nano-Ton. (d) 5 Gew.-% Nano-Ton.

Die Probekörper mit Nano-Ton liegen zwischen 0,034 W m^{-1} K^{-1} (5-2,5 NC transvers) und 0,086 W m^{-1} K^{-1} (10-5 NC axial). Besonders die Freeze-Casts mit einem Tonmineralgehalt

von 5 Gew.-% liegen deutlich höher als die Silika-Proben mit der gleicher Konzentration. Hierbei spielt möglicherweise die Plättchenform der Partikel eine Rolle, welche durch die wachsenden Eiskristalle vermutlich ebenfalls in eine gewisse Vorzugsorientierung parallel zur Gefrierrichtung rotiert werden. Da die Wärmeleitfähigkeit von Schichtsilikaten ebenfalls stark anisotrop ist und in den Schichten etwa eine Größenordnung höher als senkrecht dazu [191,192], könnte dies die höheren λ-Werte erklären (besonders in axialer Richtung). Damit wird deutlich, dass Nano-Ton von den drei untersuchten Zuschlägen am wenigsten geeignet ist, um es für die Herstellung von Dämmstoffen zu nutzen, da es den Wärmetransport am stärksten erhöht.

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden nicht nur bei 25 °C gemessen, sondern zwischen 25 und 40 °C. Ein Anstieg der Temperatur zeigte aber nur sehr geringe Änderungen (wenn überhaupt) der gemessenen Temperaturleitfähigkeit α. Allein durch den Anstieg der Wärmekapazität ergab sich eine gewisse Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von wenigen mW m^{-1} K^{-1}, die bei den partikelhaltigen Freeze-Casts aufgrund der geringeren Temperaturabhängigkeit der c_p-Werte deutlich niedriger ausfielen als bei reinem PVA und PVA+MFC.

Fehlerdiskussion der LFA-Messungen:

Fehler bei dieser Messmethode können unter anderem durch das aufgesprühte Graphit entstehen. Graphit hat eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und bildet damit besonders zu den niedrigen Werten der Freeze-Casts einen hohen Kontrast. Gerade bei sehr leichten Proben wie beispielsweise 5-0 oder 3-0,5 MFC kann das aufgesprühte Graphit einen Massenanteil von bis zu 15% ausmachen. Hinzu kommt, dass die Graphitpartikel des Sprays einen mittleren Durchmesser von 10 µm besitzen (pers. Komm. mit dem Hersteller) und damit auch durch das Lösemittel in die Poren der Freeze-Casts transportiert werden, wodurch sie den Wärmetransport zusätzlich beeinflussen (voraussichtlich erhöhen) können. Außerdem kann bei dieser Messmethode auch die Feuchtigkeit der Proben zu Fehlern führen, die aber durch die trockene Lagerung vor der Messung minimal sein sollten. Weitere Ungenauigkeiten können entstehen, wenn die Flächen der Proben nicht ganz planparallel sind, schief im Probenhalter liegen oder die Dicke falsch bestimmt wurde, da der Fokus des Detektors dann nicht mehr direkt auf der Probenoberfläche liegt. Die Genauigkeit des Gerätes wird mit 3% angegeben und ist damit deutlich geringer als bei der THB-Methode.

Da mithilfe der LFA nur die Temperaturleitfähigkeit gemessen wurde, stammt die Ungenauigkeit der daraus berechneten Wärmeleitfähigkeiten auch von den Messungen der Wärmekapazität und der Dichte. Zur Berechnung der Gesamtunsicherheit der Wärmeleitfähigkeit wurde die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung auf Gleichung (3.2) angewendet:

$$\Delta\lambda = \sqrt{\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\alpha}\cdot\Delta\alpha\right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial c_p}\cdot\Delta c_p\right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial\rho}\cdot\Delta\rho\right)^2} \tag{4.5}$$

$$\Delta\lambda = \sqrt{\left(c_p\cdot\rho\cdot\Delta\alpha\right)^2 + \left(\alpha\cdot\rho\cdot\Delta c_p\right)^2 + \left(\alpha\cdot c_p\cdot\Delta\rho\right)^2} \tag{4.6}$$

Mit $\Delta\alpha$, Δc_p und $\Delta\rho$ als Fehler der eingehenden Größen und $\Delta\lambda$ als Gesamtfehler der daraus bestimmten Wärmeleitfähigkeit. Alle Werte und Unsicherheiten sind in Tabelle 6.1 im Anhang gezeigt.

4.5.4 Einordnung der gemessenen thermischen Leitfähigkeiten

Aus den LFA-Messungen wird die Anisotropie des Wärmetransports in den Freeze-Casts deutlicher als aus den zuvor dargestellten THB-Messungen. Die Differenz der Werte zwischen axialer und transversaler Richtung beträgt hier typischerweise 5 - 10 mW m^{-1} K^{-1} und mehr, wodurch λ entlang der Porenkanäle teilweise um mehr als 30% höher liegt als quer dazu. Mit der THB ergaben sich nur maximal 2 - 3 mW m^{-1} K^{-1} Unterschied und damit deutlich weniger als 10%. Somit wird die Überlegenheit der LFA-Methode für diese Art von Proben klar und THB-Messungen können in Folgearbeiten zum Freeze-Casting ausgelassen werden, da sie die Richtungsabhängigkeit nur unzureichend abbilden.

Beim Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeiten aus Tabelle 2.1 zeigt sich, dass die hergestellten Freeze-Casts problemlos mit den gängigen Dämmstoffen konkurrieren können. Besonders die Proben mit geringem Feststoffgehalt und niedriger Dichte (z.B. 5-0 oder 3-0,5 MFC) zeigen sehr niedrige Werte um die 0,030 W m^{-1} K^{-1}. Aber auch die höher gefüllten Systeme gehen – bis auf wenige Ausnahmen – nicht über Werte von 0,065 W m^{-1} K^{-1} hinaus und liegen transversal sogar noch darunter. Ordnet man die verschiedenen Zuschläge entsprechend ihres Einflusses auf die thermische Leitfähigkeit

der daraus hergestellten Freeze-Casts (bei gleicher PVA-Konzentration) von niedrig nach hoch, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

reines PVA < PVA+MFC < PVA+SiO_2 < PVA+NC

Dabei muss natürlich erwähnt werden, dass der Gehalt an Cellulosefasern deutlich geringer ist als der von Silika oder Nano-Ton. Trotzdem reichen auch schon geringe Fasermengen aus, um eine signifikante Steigerung der Festigkeit zu bewirken, wie im folgenden Kapitel deutlich wird. Die Tonminerale schneiden, wie bereits erwähnt, am schlechtesten ab.

Wie bereits im Theorieteil beschrieben (Abschnitt 2.3.5), haben auch schon einige andere Arbeitsgruppen das Potential der Freeze-Casting-Methode für die Herstellung von thermischen Isolationswerkstoffen erkannt. Hostler et al. [96] haben ebenfalls eine Dispersion aus PVA und Montmorillonit gerichtet gefroren und konnten axial Werte von 0,039 W m^{-1} K^{-1} und transversal von 0,030 W m^{-1} K^{-1} zeigen. Leider wurde das genaue Mischungsverhältnis nicht angegeben, sodass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Neben einigen Arbeiten zur Wärmeleitfähigkeit von keramischen Freeze-Casts, die vor allem für Hochtemperaturanwendungen interessant sind [66,109,193], konnten vor allem Wicklein et al. [100] demonstrieren, dass mittels Freeze-Casting sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten bis runter zu 0,015 W m^{-1} K^{-1} (transversal gemessen) möglich sind. Vielversprechende Ansätze bietet auch das nachträgliche Befüllen der Porenkanäle mit Aerogel, wie bereits mehrfach gezeigt wurde [65,194]. So konnte neben der Verringerung der Wärmeleitfähigkeiten auch noch eine Steigerung der Festigkeit realisiert werden. Diese bisher nur bei keramischen Freeze-Casts angewendete Methode sollte jedoch auch für Polymere möglich sein.

Der Grund für die Anisotropie des Wärmetransports liegt in der Struktur der Freeze-Casts begründet. In axialer Richtung sind vor allem die Wärmeleitung über die sehr gerade verlaufenden Porenwände sowie die Konvektion der Luft entlang der röhrenförmigen Kanäle erhöht. Bei transversaler Ausrichtung hingegen ist der Pfad der Wärmeleitung im Feststoff sehr gewunden und verläuft um die Porenkanäle herum. Die Konvektion der Luft ist zudem auf die Breite der Röhren begrenzt und damit unterhalb der kritischen Größe für das Einsetzen von Konvektionsströmungen in luftgefüllten Hohlräumen/Poren unter Standardbedingungen [5,100]. Der Knudsen-Effekts sollte in den Freeze-Casts kaum eine Rolle spielen, da dieser erst bei Porengrößen <10 µm einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat [11]. Auch der Strahlungsanteil sollte in transversaler Richtung

geringer sein, da hier deutlich mehr Materialschichten in Form von Porenwänden vorhanden sind. Somit findet auch häufiger Reflektion und Brechung an den Grenzflächen statt, was den effektiven Wärmetransport durch Strahlung verringert [5,9].

4.6 Uniaxiale Druckfestigkeit der Freeze-Casts

Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist es, einen Wärmedämmstoff zu entwickeln, der eine höhere Festigkeit aufweist als die gängigen Werkstoffe dieser Art. Die Festigkeit wurde als einaxiale Druckfestigkeit an den hergestellten Materialien bestimmt. Da die Freeze-Casts stark anisotrop sind, erfolgte die Prüfung sowohl in axialer als auch in transversaler Richtung. Dabei wurde neben der Laststeigerung auch die Stauchung aufgezeichnet Im Anschluss wurden die beanspruchten Probekörper optisch untersucht, um eine Aussage zur Art des Versagens machen zu können.

4.6.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramme und Versagensmechanismen

Die Abbildung 4.21 zeigt Spannungs-Dehnungs-Diagramme, wie sie sich bei der Bestimmung der Druckfestigkeit der Freeze-Casts grundsätzlich ergeben. Dabei wird der eindeutige Unterschied zwischen der Belastung in axialer und in transversaler Richtung deutlich.

Bei axialer Belastung der reinen PVA-Proben deutet der lineare Anstieg zu Belastungsbeginn darauf hin, dass sich das Material zunächst elastisch verformt. Nach diesem steilen Anstieg der Spannung wird ein Maximum durchlaufen und die Kurve fällt anschließend zunächst wieder etwas ab, was auf eine irreversible Strukturschädigung hindeutet. Bei höheren Dehnungen steigt die Spannung schließlich wieder an, was auf die Verdichtung des Materials durch Schließen der Poren zurückzuführen ist [5]. Im transversalen Belastungsfall hingegen ist der Anfangsanstieg flacher und die Spannungen sind deutlich niedriger. Die Kurve durchläuft kein Maximum, sondern geht in ein Plateau mit geringem Spannungsanstieg über. Schließlich steigt auch hier die Spannung wieder stärker durch die Verdichtung des Materials an. Dabei ist die Steigung umso größer, je höher die Dichte des Materials ist. Dieser Unterschied zwischen den beiden

Druckrichtungen deutet darauf hin, dass sich die Versagensmechanismen unterscheiden, was auf die anisotrope Struktur zurückzuführen sein dürfte.

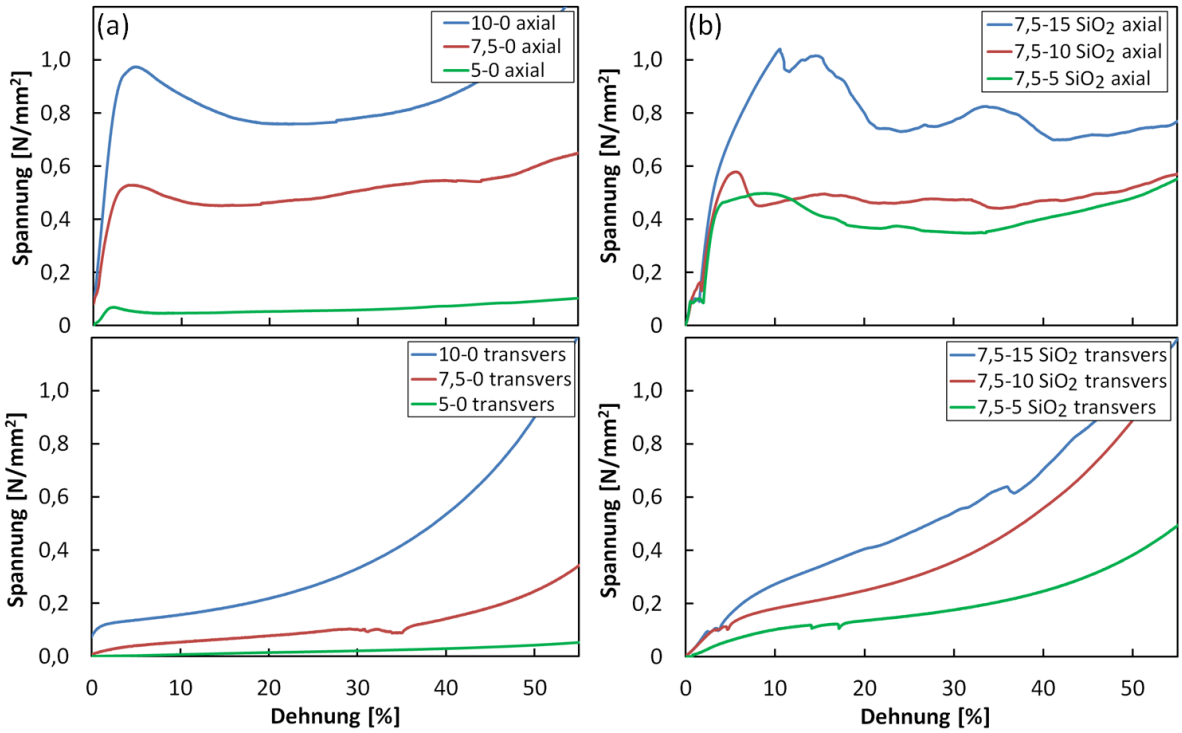


Abbildung 4.21: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Freeze-Casts unter axialer (oben) und transversaler (unten) Belastung. (a) reine PVA-Proben. (b) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten. Gerätefehler für Druck- und Dehnungsmessung <0,5%.

Eine weitere deutliche Veränderung ergibt sich durch die Zugabe von SiO_2-Partikeln (Abbildung 4.21b). Bei axialer Belastung zeigt sich, dass der Anstieg zu Beginn besonders bei hohen Partikelgehalten von 15 Gew.-% nicht komplett linear ist, sondern zu höheren Spannungen leicht gekrümmt verläuft. Dies deutet auf einen gewissen permanenten Verformungsanteil hin, bevor das Spannungsmaximum erreicht wird. Außerdem wird der Kurvenverlauf nach Erreichen des Maximums mit steigendem Partikelgehalt deutlich unregelmäßiger/unsteter. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass das Versagen kleinerer Teilbereiche der Proben (z.B. dem Brechen mehrerer Porenkanäle) zu kleineren Spannungseinbrüchen führt, was den unruhigen Kurvenverlauf erklären würde. Bei Betrachtung der Fotos der Silika-Freeze-Casts nach der Druckbeanspruchung (Abbildung 4.24) zeigt sich, dass es tatsächlich zum Versagen (Bruch) einzelner Teilbereiche der Proben gekommen ist. Somit scheinen sich die Silika-Proben mit steigendem Partikel/Polymer-Verhältnis zu einem gewissen Grad spröde zu verhalten. Bei transversaler

Belastung zeigen die Messkurven der Silika-Freeze-Casts einen sehr ähnlichen Verlauf wie die reinen PVA Proben. Sie sind deutlich glatter als bei axialer Belastung, obwohl man auch hier gewisse Unregelmäßigkeiten erwarten würde. Bei großer Verformung steigen die Spannungen ebenfalls wieder durch Materialverdichtung an. Die kleineren Sprünge der Messkurven bei einer Spannung von ca. 0,1 N/mm^2 sind nicht dem Material selbst zuzuschreiben, sondern auf ein Problem mit der Arretierung des Pressstempels zurückzuführen.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Freeze-Casts mit Cellulosefasern (Abbildung 4.22a) verhalten sich sehr ähnlich zu denen des reinen PVA – sie verlaufen ebenfalls sehr glatt und ohne Unregelmäßigkeiten. Dies liegt sicherlich an der Flexibilität der Fasern, wodurch es nicht wie bei den Silika-Proben zum Versagen einzelner Bereiche kommt, sondern nur zur plastischen Verformung wie bei den reinen PVA-Freeze-Casts. Die Proben mit Nano-Ton hingegen (Abbildung 4.22b) verhalten sich eher wie die SiO_2-Freeze-Casts und der Kurvenverlauf ist ebenfalls eher unregelmäßig.

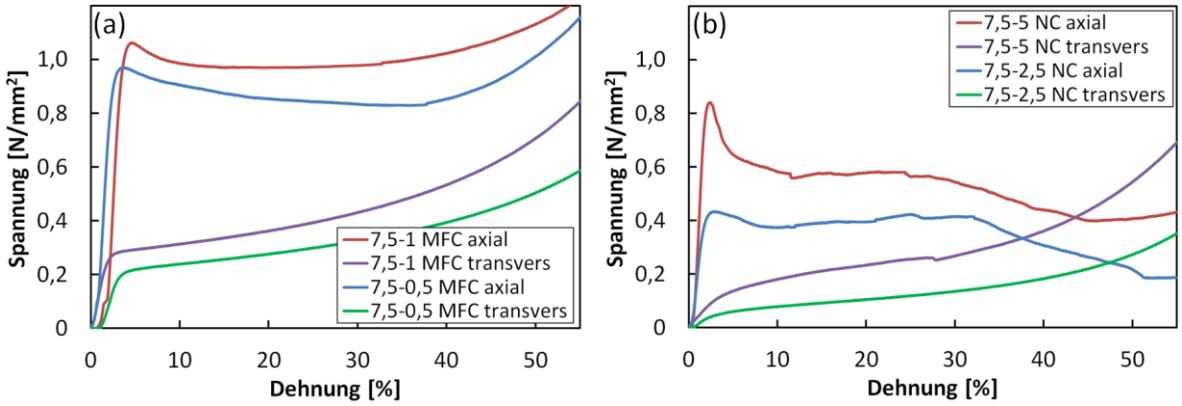


Abbildung 4.22: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Freeze-Casts unter axialer und transversaler Belastung. (a) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen MFC-Gehalten. (b) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen Nano-Ton-Gehalten. Gerätefehler für Druck- und Dehnungsmessung <0,5%.

Schaut man sich die Probekörper nach der Druckbeanspruchung an, so zeigt sich ein Zusammenhang zwischen den verformten Endzuständen der Proben nach der Belastung und den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen. Sie lassen sich, abhängig von Druckrichtung und Zusammensetzung (mit Partikeln oder ohne), in vier unterschiedliche Kategorien einteilen.

Die axiale Belastung der partikelfreien Freeze-Casts (Abbildung 4.23) führt dazu, dass das Material mit seinen röhrenförmigen Poren gestaucht wird und seitlich ausbeult bzw. abknickt, jedoch ohne erkennbare Risse zu bilden. Die Kompression ist nicht reversibel, die Proben bleiben nach der Druckentlastung deformiert. Dies deutet darauf hin, dass sich das Material eher plastisch verhält und nur geringe Elastizität zeigt.
Bei transversaler Belastung wird die Probe in Richtung der Hauptspannung komprimiert. Offensichtlich werden die Porenkanäle hierbei lediglich zusammengedrückt – eine Dehnung in lateraler Richtung erfolgt nicht. Auch bei transversaler Belastung ist die Verformung nicht reversibel, was das plastische Verhalten des Materials bestätigt. Proben mit Cellulosefasern verhalten sich bei uniaxialer Druckbeanspruchung nahezu identisch und zeigen ähnliche Verformungen.

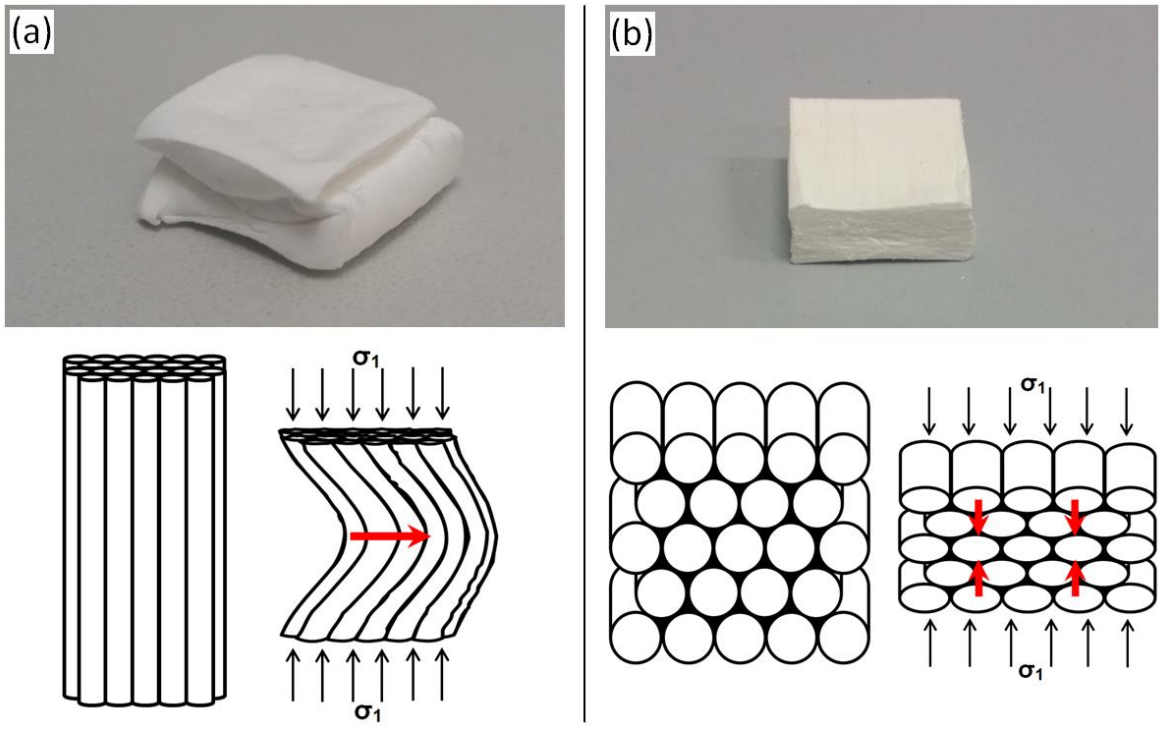


Abbildung 4.23: Verformungsverhalten (Foto und vereinfachtes Schema) der reinen PVA-Freeze-Casts bei uniaxialen Druckversuchen. Die roten Pfeile stellen die Richtung der Materialverschiebung während der Belastung dar. (a) 10-0 Probe nach axialer Belastung. (b) 10-0 Probe nach transversaler Belastung [158].

Werden die partikelhaltigen Freeze-Casts axial belastet, so zeigt sich ein deutlich anderes Schadensbild (Abbildung 4.24). Sie verhalten sich mit ansteigendem Partikelgehalt zunehmend spröde und es kommt zur Zerstörung der Probekörper. Zum einen spaltet sich

das Material in größere Bündel entlang der Spannungsrichtung auf und zum anderen brechen die Porenkanäle schließlich senkrecht dazu. Vergleichbar ist dieses Bruchbild mit dem eines Holzstücks, welches entlang seiner Faserrichtung belastet wird und dabei auffasert und splittert. Je höher das Partikel/Polymer-Verhältnis ist, umso mehr einzelne Bündel entstehen und umso kleiner werden diese. Das deutet darauf hin, dass die Zugfestigkeit senkrecht zur Druckbelastung mit steigendem Partikelgehalt abnimmt, was nachvollziehbar ist, da immer weniger Polymer für den Zusammenhalt der Partikel zur Verfügung steht. So dienen größere ungebundene Partikelansammlungen als Schwachstellen in den Porenwänden, an denen es zum Materialversagen kommt.

Bei transversaler Belastung dieser Proben kommt es ebenfalls zur Kompression in Spannungsrichtung, aber im Gegensatz zum reinen PVA zusätzlich zu einer Verschiebung bzw. Verdrängung von Material in lateraler Richtung. Ganze Bündel werden seitlich aus dem Probestück herausgedrückt. Auch hier werden die Bündel bei größerem Partikel/Polymer-Verhältnis immer feiner. Die Freeze-Casts mit Nano-Ton zeigen ein ähnliches Verhalten, obwohl es sich hier um Plättchen und nicht um runde Partikel handelt.

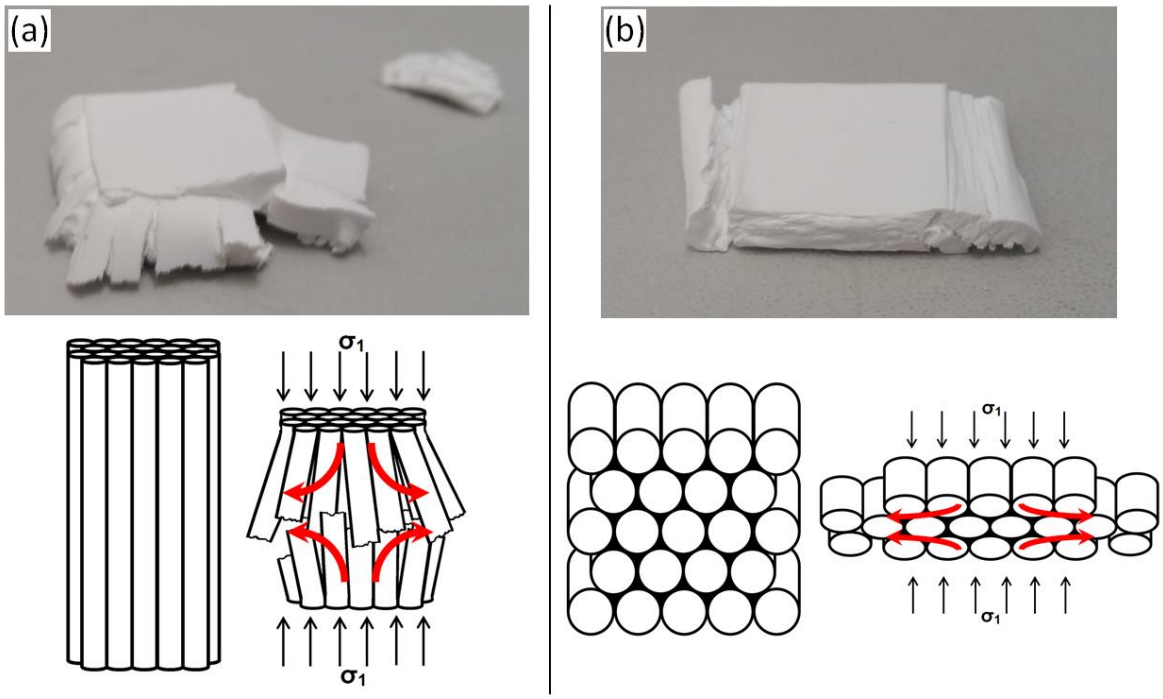


Abbildung 4.24: Verformungsverhalten (Foto und vereinfachtes Schema) der PVA-Freeze-Casts mit SiO_2-Partikeln bei uniaxialen Druckversuchen. Die roten Pfeile stellen die Richtung der Materialverschiebung während der Belastung dar. (a) 10-10 SiO_2 nach axialer Belastung. (b) 10-10 SiO_2 nach transversaler Belastung.

Letztlich kann man sagen, dass die Spannungs-Dehnungs-Diagramme sehr gut mit den Schadensbildern nach der Belastung korrespondieren. Die Proben ohne Partikel (reines PVA und PVA+MFC) zeigen eher plastisches Verhalten, während die Zugabe von Partikeln (Silika oder Nano-Ton) dazu führt, dass sich das Material zunehmend spröde verhält, je höher das Partikel/Polymer-Verhältnis ist.

4.6.2 Ermittlung der Druckfestigkeit

Aus den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde die Druckfestigkeit der unterschiedlichen Freeze-Casts ermittelt. Dies geschah nach dem folgenden Schema und war für die Proben mit plastischem Materialverhalten (reines PVA und PVA+MFC) i.d.R. eindeutiger. Zudem sind hier die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen oft geringer als bei den partikelhaltigen Proben, wie an den Unsicherheiten zu erkennen ist.

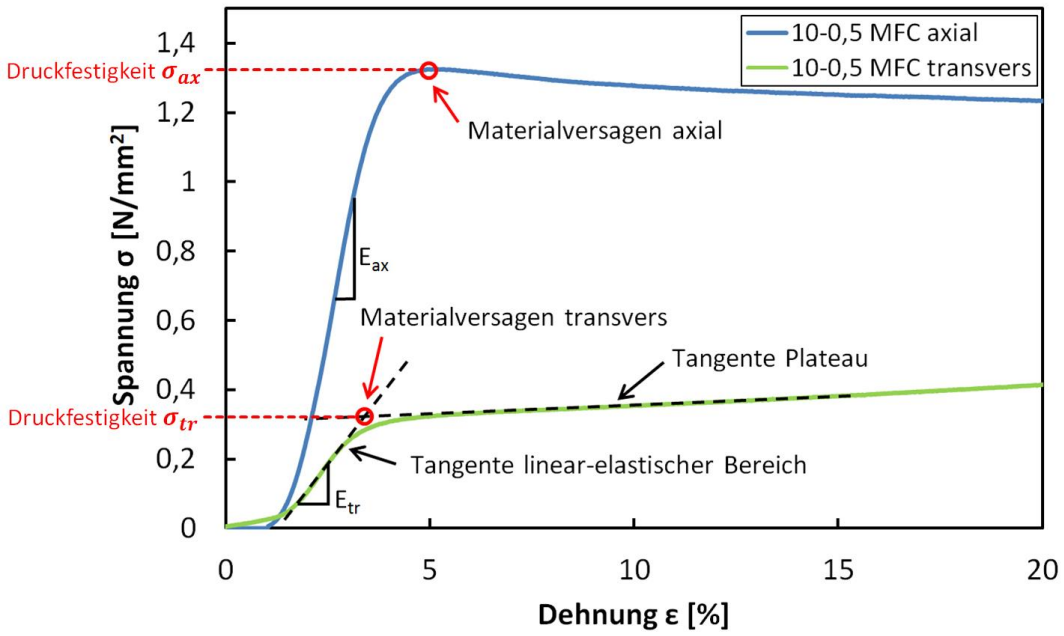


Abbildung 4.25: Schema zur Bestimmung der Druckfestigkeit der Freeze-Casts bei axialer und transverser Belastung am Beispiel der Spannungs-Dehnungs-Kurven der 10-0,5 MFC Proben.

Im Fall der axial belasteten Proben wurde als Versagensspannung σ_{ax} das Maximum des ersten Peaks am Ende des ersten steilen Kurvenanstiegs als Versagensspannung gesetzt. An dieser Stelle beginnt das Abknicken der röhrenartigen Porenkanäle, was nicht reversibel ist und damit das Materialversagen definiert. Es entspricht der Fließgrenze bei duktilen

Werkstoffen. Da bei transversaler Belastung dieses Maximum in den Spannungs-Dehnungs-Kurven nicht auftritt, musste die Druckfestigkeit des Materials wie folgt abgeschätzt werden. Dazu wurde eine Tangente sowohl an den linear-elastischen Bereich der Kurve als auch an das Plateau dahinter angelegt. Der Schnittpunkt beider Tangenten wurde als Versagensspannung σ_{tr} definiert (Abbildung 4.25). Bei Proben mit sehr geringer Festigkeit (z.B. 5-0) war bei transversaler Belastung keine Unterscheidung zwischen linear-elastischem Bereich und dem anschließenden Plateau möglich. Daher wurde in diesen Fällen (wie bei porösen Dämmstoffen üblich [31]) der Spannungswert bei 10% Dehnung abgelesen. E_{ax} und E_{tr} sind die Elastizitätsmoduln in axialer und transversaler Richtung. Sie wurden aus den Steigungen des linear-elastischen Bereichs der Kurven (siehe Abbildung 4.25) mithilfe des Hooke'schen Gesetzes bestimmt:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{4.7}$$

Auch diese waren bei sehr weichen Proben in transversaler Richtung nicht immer bestimmbar. Alle aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven abgelesenen Werte sind in den Abbildungen 4.26 - 4.28 sowie der Tabelle 6.2 dargestellt.

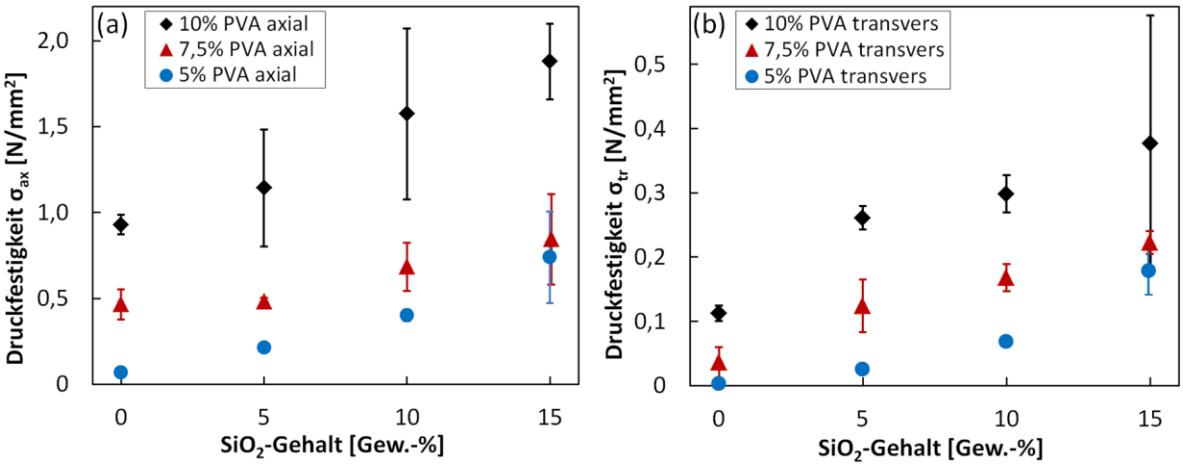


Abbildung 4.26: Druckfestigkeit aufgetragen gegen den SiO_2-Gehalt der Freeze-Casts. (a) bei axialer Belastung (σ_{ax}). (b) bei transversaler Belastung (σ_{tr}). Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind.

Bei allen Freeze-Casts steigt die Druckfestigkeit mit dem PVA-Gehalt stark an, sowohl bei axialer als auch bei transversaler Belastung. Die axialen Werte liegen jedoch deutlich höher als die transversalen (um das 3- bis teilweise mehr als das 10-fache). Durch die Zugabe von Silika-Partikeln steigt die Festigkeit im Vergleich zum reinen PVA noch weiter an. Die

Partikel dienen vermutlich als Stützgerüst, was das Abknicken der Porenwände erschwert und so zu einer Festigkeitssteigerung führt. Die Maximalwerte der Versagensspannung liegen bei axialer Belastung der 10-15 SiO_2 Proben vor, mit nahezu 1,9 N/mm^2. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Messunsicherheit (Standardabweichung) in einigen Fällen sehr groß ist, d.h. die Festigkeiten zweier Proben gleicher Zusammensetzung können sich teilweise deutlich unterscheiden. Hierbei spielen vermutlich Defekte in der Struktur eine wichtige Rolle, welche die regelmäßige Porenstruktur unterbrechen (z.B. kleine, nicht sichtbare Risse im Inneren oder die V-förmigen Strukturen in Abbildung 4.13c). Sie stellen Startpunkte für den Rissfortschritt dar und wirken sich im Fall der eher spröde reagierenden Freeze-Casts deutlich stärker aus als bei den duktilen Proben ohne Partikel. Dieses Verhalten kennt man beispielsweise von spröden keramischen Werkstoffen, bei denen es durch unterschiedliche Defektgrößen auch zu großen Streuungen in der Versagensspannung kommen kann [195]. Daher sollten besonders für partikelhaltige Freeze-Casts in zukünftigen Arbeiten noch deutlich mehr Probekörper für die Festigkeitsbestimmung hergestellt und untersucht werden, um eine verlässlichere Versagenswahrscheinlichkeit der Materialien vorhersagen zu können. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr geleistet werden.

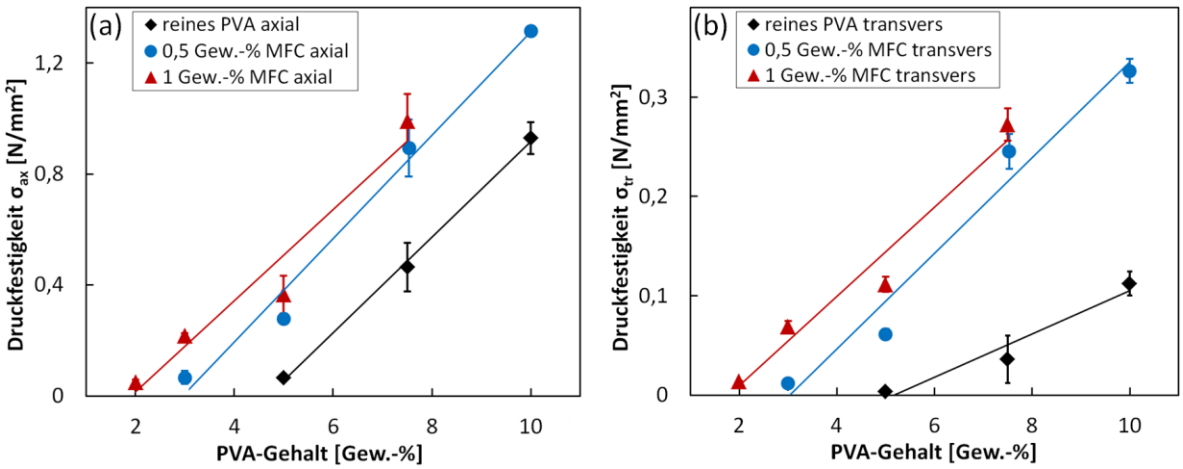


Abbildung 4.27: Vergleich der Druckfestigkeit der reinen PVA- und der PVA+MFC-Freeze-Casts in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. (a) bei axialer Belastung. (b) bei transversaler Belastung. Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind. Die Geraden sind in erster Linie als Trendlinien zu verstehen, da nicht klar ist, ob der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und PVA-Gehalt wirklich linear ist.

Auch durch Zugabe von mikrofibrillierten Cellulosefasern kann die Druckfestigkeit erhöht werden. In Abbildung 4.27 sind die abgelesenen Versagensspannungen der reinen PVA- und der PVA+MFC-Freeze-Casts gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Festigkeit sich durch Zugabe der Fasern zu höheren Werten verschiebt – sowohl axial als auch transversal. Die Fasern sorgen in erster Linie für eine Steigerung der Zugfestigkeit des PVA [196], wodurch eine Verformung des Materials und das Abknicken der Porenwände anscheinend erst bei höheren Spannungen geschieht. Während die Zugabe von 0,5 Gew.-% Fasern einen recht großen Einfluss auf die Festigkeit hat, sorgt eine Erhöhung von 0,5 auf 1 Gew.-% nur noch für geringe Festigkeitssteigerungen. Die benötige Fasermenge kann also relativ gering gehalten werden und liefert dennoch eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Außerdem kann so die Dichte niedrig gehalten und trotzdem die Festigkeit deutlich erhöht werden. Die Messunsicherheit ist bei den MFC-Proben geringer als bei den Silika-Freeze-Casts, was vermutlich daran liegt, dass sie sich eher plastisch und nicht spröde verhalten.

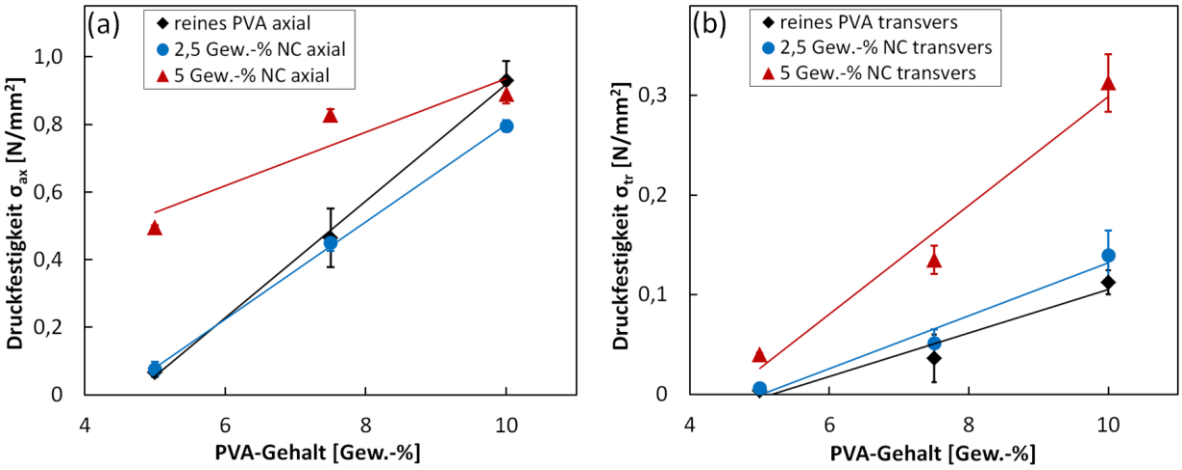


Abbildung 4.28: Vergleich der Druckfestigkeit der reinen PVA- und der PVA+NC-Freeze-Casts in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. (a) bei axialer Belastung. (b) bei transversaler Belastung. Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind. Die Geraden sind in erster Linie als Trendlinien zu verstehen, da nicht klar ist, ob der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und PVA-Gehalt wirklich linear ist.

Die Zugabe von nanoskopischen Tonmineralen scheint hingegen nur eine eher geringe Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erbringen (Abbildung 4.28). Proben mit 2,5 Gew.-% Nano-Ton liegen ähnlich niedrig wie die reinen PVA-Freeze-Casts und zeigen in axialer Richtung teilweise sogar eine Verschlechterung der Druckfestigkeit. Erst bei

5 Gew.-% stellt sich eine erkennbare Steigerung der Druckfestigkeit ein, obwohl auch hier die 10-5 NC unterhalb der 10-0 Probe liegt. Möglicherweise hatte diese Probe schon Risse im Inneren, die von außen nicht sichtbar waren. Weshalb die Freeze-Casts mit 2,5 Gew.-% Nano-Ton keine Festigkeitssteigerung zeigen, ist nicht ganz klar. Durch die geringe Menge der zweidimensionalen Plättchen, können diese vermutlich kaum ein stützendes Partikelgerüst bilden. Zudem bieten flach aufeinanderliegende Tonplättchen die Möglichkeit des Abgleitens übereinander, was nur geringe Scherkräfte benötigt, wenn kein Polymer dazwischen ist. Da vermutlich trotz der Ultraschallbehandlung noch einige Agglomerate existieren, können diese somit als Schwachstellen fungieren, an denen das Material schließlich versagt. Aber auch das Schrumpfen der Tonminerale im Vakuum durch Abgabe des Zwischenschichtwassers könnte die Struktur schädigen und die eher niedrigen Festigkeiten erklären. Erstaunlicherweise sind die Standardabweichungen der NC-Proben jedoch meist sehr gering, was aufgrund des eher spröden Verhaltens ähnlich der Silika-Proben jedoch verwunderlich ist. Dennoch sollten auch hierfür deutlich mehr Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt und gegebenenfalls die Defektgrößen ermittelt werden, um das Versagen des Materials mit größerer Sicherheit vorhersagen zu können.

In der folgenden Abbildung 4.29 sind die abgelesenen Druckfestigkeiten sowie die E-Moduln aller Freeze-Casts gegen deren Dichte ρ_{cube} aufgetragen. Es lässt sich gut erkennen, dass beide Eigenschaften mit zunehmender Dichte (abnehmender Porosität) ansteigen. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar und gilt für poröse Medien generell [5]. Die Proben mit Cellulosefasern jedoch zeigen schon bei geringerer Dichte höhere mechanische Kennwerte als die partikelbasierten. Durch ihre geringe Dichte besitzen sie zudem auch eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit, weshalb die mikrofibrillierte Cellulose von den drei verwendeten Zuschlägen am vielversprechendsten für die Herstellung eines auf Freeze-Casting basierenden Dämmstoffs mit relativ guten mechanischen Eigenschaften ist. Bereits geringe Fasermengen reichen hierbei aus, um die Festigkeit signifikant zu steigern.

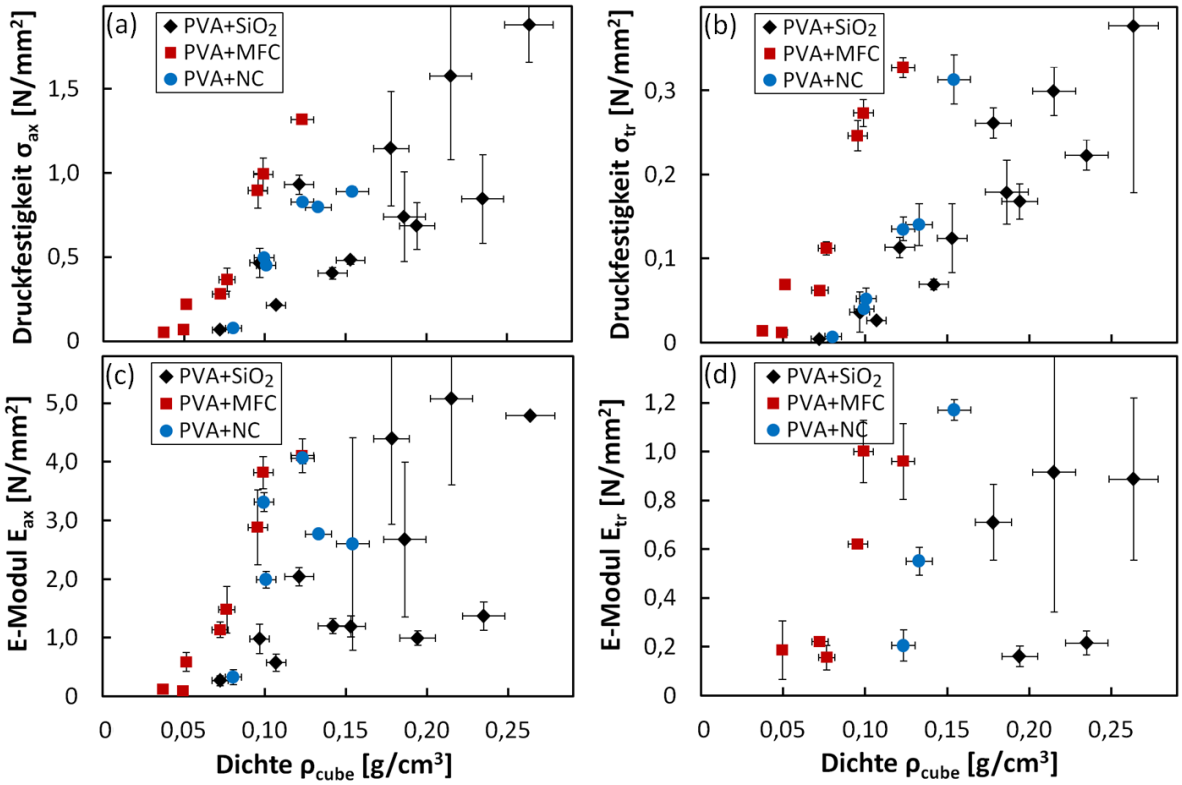


Abbildung 4.29: Gegenüberstellung der mechanischen Kennwerte und der Dichte ρ_{cube} aller Freeze-Casts mit den unterschiedlichen Zuschlägen. (a) axiale Druckfestigkeit, (b) transversale Druckfestigkeit, (c) axiales E-Modul, (d) transversales E-Modul.

Bei den abgelesenen E-Moduln der Freeze-Casts verhält es sich sehr ähnlich. Auch diese steigen mit zunehmender Rohdichte an und sind bei axialer Belastung deutlich höher als bei transversaler (sofern ablesbar). Axial ergeben sich Werte bis zu 5 N/mm^2, während transversal maximal nur 1,2 N/mm^2 erreicht werden. Die Cellulosefasern zeigen genau wie bei der Druckfestigkeit bereits bei geringer Dichte recht hohe E-Moduln im Vergleich zu den Silika- und Nano-Ton-Proben. Alle aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven abgelesenen Werte sind im Anhang in Tabelle 6.2 dargestellt.

Fehlerdiskussion:

Bei allen Festigkeitsmessungen ist in erster Linie auf eine gute Probenpräparation zu achten, um die größten Fehler zu vermeiden. Sind die gegenüberliegenden Seiten der Proben beispielswiese nicht exakt planparallel oder die Kanten nicht rechtwinklig, kann dies besonders bei spröden Werkstoffen zu Abweichungen der Ergebnisse führen. Da die Dimension der Proben in die Berechnung der Spannung und der Dehnung eingehen, ist

auch bei deren Bestimmung auf möglichst hohe Genauigkeit zu achten. Aufgrund der hohen Präzision der Druckmesszelle, sollte der Gerätefehler deutlich kleiner sein als Fehler durch die Probenpräparation. Außerdem könnte es vorkommen, dass die spröderen Proben (mit Silika und Nano-Ton) im Inneren Risse enthalten, die von außen nicht sichtbar sind und zu frühzeitigem Materialversagen führen. Die geringe Probenzahl sorgt zusätzlich für eine gewisse Unsicherheit der Ergebnisse und sollte vor allem bei den spröde reagierenden Freeze-Casts in Folgearbeiten erhöht werden, um verlässliche Aussagen über das Materialverhalten zu erhalten.

4.6.3 Einordnung der gemessenen Festigkeitswerte

Der Vergleich der gemessenen Druckfestigkeiten mit Literaturdaten anderer Freeze-Casts ist schwierig, da es sich häufig um keramische Werkstoffe handelt, die nach dem Sintern meist noch deutlich höhere Festigkeiten zeigen. Zhang et al. [78] erreichten beispielsweise bis zu 250 MPa axiale und 100 MPa transversale Druckfestigkeit für Al_2O_3-Freeze-Casts mit 30 vol.-% Feststoffgehalt. Belastbare Daten über Polymer-Freeze-Casts sind bisher selten. Für quervernetzte Gelatine mit 5 Gew.-% konnten Werte von 0,227 MPa axial und 0,045 MPa transversal gezeigt werden [85]. Zhang et al. [87] berichten über eine Druckfestigkeit von 0,067 N/mm^2 axial und 0,023 N/mm^2 transversal für Freeze-Casts aus einer Lösung mit 2,5 Gew.-% PVA und 15 Gew.-% SiO_2-Nanopartikeln. Chu et al. [82] zeigten für 10 Gew.-%ige Polylactid-Freeze-Cast 1,2 MPa axial und 0,8 MPa transversal, jedoch abgelesen bei 50% Verformung. Die Komposite aus Cellulose-Nanofasern, Graphenoxid und Sepiolit-Nanostäbchen, welche die bisher niedrigsten gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von Freeze-Cast-Werkstoffen zeigten (0,015 W m^{-1} K^{-1} transversal), haben nur sehr geringe Druckfestigkeiten von rund 25 kPa in axialer Richtung [100]. Wie bereits erwähnt, könnte eine Imprägnierung der Poren mit Silika-Aerogel die Festigkeit weiter erhöhen und gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit senken [65,194].

Ein Vergleich mit den Dämmstoffen in Tabelle 2.1 lässt erkennen, dass die gemessenen Festigkeitswerte, vor allem in axialer Richtung und bei höherem PVA-Gehalt, die Druckfestigkeit der häufigsten Dämmstoffe Mineralwolle, EPS und PU-Schaum deutlich übersteigen und sogar an Glasschaum und Calciumsilikat heranreichen. Somit kann das Ziel der Arbeit – höhere Festigkeiten bei geringer Wärmeleitfähigkeit zu erreichen –

durchaus als Erfolg gesehen werden. Nachteilig hingegen ist das eher plastische bzw. spröde Materialverhalten der PVA-Freeze-Casts, wodurch das Material nach Erreichen der Versagensspannung irreversibel geschädigt ist. Die Polymerdämmstoffe und auch Mineralwolle reagieren elastisch auf Druckbeanspruchung und erreichen nach Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form.

Die Ergebnisse der uniaxialen Druckversuche sind in guter Näherung mit dem anisotropen Verhalten von Holz unter Druckbelastung vergleichbar. Holz ist ebenfalls ein sehr anisotropes Material mit großen Unterschieden der mechanischen Eigenschaften in axialer und transversaler Richtung, wie beispielsweise von Gibson und Ashby [5] beschrieben. Ein Unterschied zu den Freeze-Casts besteht jedoch darin, dass Holz durch seine Jahresringe nicht nur in zwei, sondern sogar in drei Richtungen anisotrop ist. Neben der axialen Richtung, also entlang der Holzfasern, besteht transversal noch eine gewisse Anisotropie senkrecht und tangential zu den Jahresringen. Dieser Unterschied ist jedoch eher klein und die Festigkeiten zwischen diesen beiden Richtungen differieren nur geringfügig. Die Druckfestigkeit entlang der Faserrichtung hingegen kann je nach Holzart um das 2- bis 20-fache höher sein.

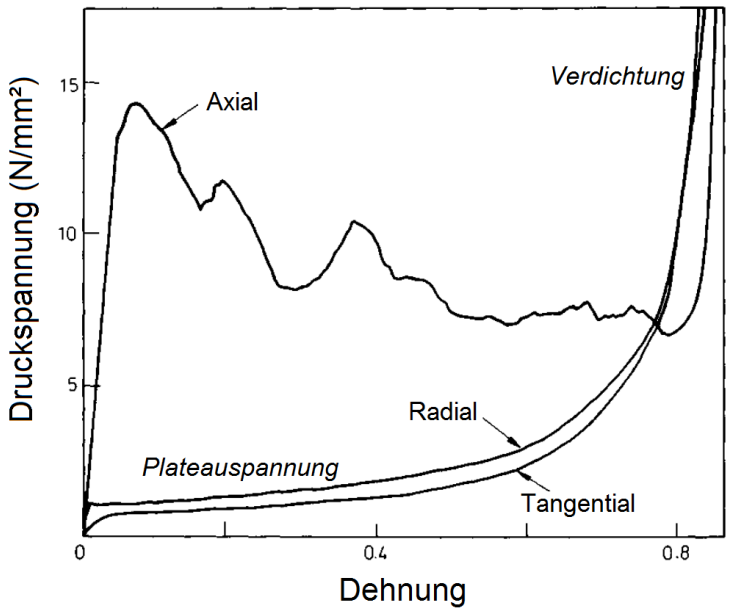


Abbildung 4.30: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Balsaholz unter verschiedenen Belastungsrichtungen. Axial bedeutet parallel zu den Fasern, radial und tangential senkrecht dazu (nach [197]).

Abbildung 4.30 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Balsa-Holz unter uniaxialer Kompression. Vergleicht man diese mit den gemessenen Kurven der Freeze-Casts, so ist eine starke Ähnlichkeit zu erkennen. Die tangentiale Kurve des Holzes zeigt quasi den gleichen Verlauf wie die transversal belasteten Probekörper. Die axiale Kurve des Holzes ist ähnlich der der partikelhaltigen Proben, die ebenfalls einen unregelmäßigen/gezahnten Verlauf nach dem Erreichen des ersten Maximums zeigen. Die Freeze-Casts ohne Partikel haben einen glatteren Verlauf, was darauf hindeutet, dass ihre Porenwände axial eher plastisch und weniger spröde versagen als die Zellwände von Holz.

Das mechanische Verhalten von Holz unter Druckbelastung kann vereinfachend aus der Betrachtung von hexagonalen Honigwabenstrukturen abgeleitet werden [5]. Solche Strukturen zeigen bei einer Kompression in transversaler Richtung, also in der Wabenebene, zunächst eine linear-elastische Deformation mit leichter Biegung der Zellenwände (Abbildung 4.31a). Bei Erreichen eines kritischen Spannungswertes kommt es dann zum Kollaps der Zellen durch Versagen der Zellwände, was sich durch ein Plateau im Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit nahezu konstanter Spannung zeigt. Die Art des Versagens ist bei transversaler Belastung von Holz typischerweise plastisch, kann bei Verwendung eines anderen Wabenmaterials aber auch elastisch oder spröde sein. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind dann entweder:

- elastisches Biegen/Knicken der Zellwände (reversibel)
- plastisches Fließen der Zellwände
- Sprödbruch der Zellwände (Biegefraktur durch Überschreiten der Zugfestigkeit der Zellwände)

Wird solch eine Struktur darüber hinaus noch weiter belastet, so kommt es letztendlich zur Verdichtung des Materials durch Zusammenpressen der Poren. Die Spannungskurve steigt dann stark an und nähert sich der maximalen Verdichtung (Porosität $\Phi = 0$) an. Dieser Wert wird in der Realität aufgrund der gegenseitigen Verkeilung/Blockierung der Zellwände beim Kollaps jedoch nie erreicht. Der Übergang zwischen Plateauspannung und Verdichtung geschieht typischerweise bei einer relativen Dichte von 0,5 [5].

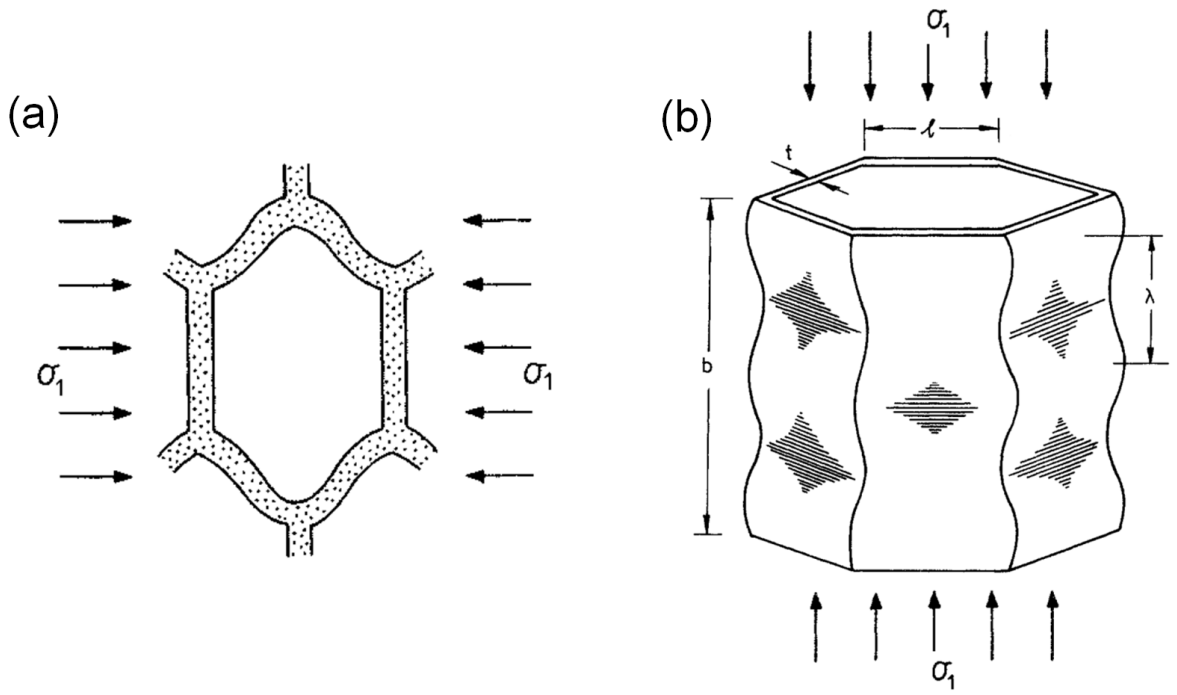


Abbildung 4.31: Elastische Verformung eines hexagonalen Wabensegments unter uniaxialer Druckbeanspruchung. (a) Biegung der Zellwände bei transversaler Belastung. (b) Stauchung der Zellen bei axialer Belastung (nach [5]).

Bei axialer Belastung des Holzes gelten andere Versagensmechanismen als transversal. Zunächst erfolgt eine elastische Stauchung der Wabensegmente entlang der Spannungsrichtung (Abbildung 4.31b) bei der die Zellwände ausbeulen. Wenn eine kritische Versagensspannung überschritten wird, kommt es zum Versagen durch Knickung der Zellwände, wodurch die Spannung zunächst wieder abfällt. Das Knicken kann je nach Art des Holzes entweder plastisch (Bildung eines Fließgelenks) oder spröde (Biegefraktur durch Überschreiten der Zugfestigkeit) sein. Die benötigte Knickspannung ist im axialen Fall jedoch deutlich höher als transversal, da die Zellwände in einem gewissen Winkel zueinander stehen (120° bei hexagonalen Waben), wodurch sie sich gegenseitig aussteifen. Das zugrundeliegende Prinzip ist die Erhöhung des Flächenträgheitsmoments, was beispielsweise auch im Bauwesen bei T-Trägern aus Stahl ausgenutzt wird, um die Biegesteifigkeit deutlich zu erhöhen [198]. Daher liegen die Festigkeitswerte in axialer Richtung sowohl bei Holz, als auch bei Wabenstrukturen um ein Vielfaches höher als bei transversaler Belastung.

Die Druckfestigkeit und die E-Moduln von Holz sind – neben den Eigenschaften des verwendeten Materials – vor allem abhängig vom Verhältnis der Wandstärke *t* zur Kantenlänge *l* (Abbildung 4.31b). Dieses wiederum ist proportional zum Verhältnis der Rohdichte ρ^* der Holzwaben zur Reindichte ρ_s der Zellwände, aus dem sie bestehen:

$$\frac{\rho^*}{\rho_s} \sim \frac{t}{l} \tag{4.8}$$

Der Zusammenhang zwischen der Festigkeit und dem Dichteverhältnis bzw. *t/l* ist dabei nicht immer linear. Je nach Art des Holzes und Belastungsrichtung können die Festigkeit und das E-Modul auch quadratisch oder sogar mit der dritten Potenz von *t/l* ansteigen. Für ein genaue und umfangreiche Betrachtung dieser Zusammenhänge sei hier auf das Buch von Gibson und Ashby [5] verwiesen.

Holz kann damit sehr gut als Analogon zu den porösen, Freeze-Cast-Strukturen in dieser Arbeit gesehen werden. Unterschiede bestehen jedoch darin, dass Holz durch die Jahresringe in allen drei Raumrichtungen anisotrop ist (Orthotropie). Des Weiteren sind die Porenwände der Freeze-Casts in sich noch strukturiert (z.B. Rippelstrukturen) und der Porendurchmesser variiert mit dem Abstand zur kalten Fläche, was auch die Dicke der Porenwände beeinflusst. Hinzu kommt noch, dass bei geringer PVA-Konzentration eher lamellenartige Poren entstehen, die stark von der Wabenform der Holzstruktur abweichen. Nichtsdestotrotz zeigen auch die Proben eine starke Richtungsabhängigkeit der Versagensspannung mit bis zu 19-fach höheren Werten als bei axialer Belastung. Im Mittel liegen die Unterschiede bei ca. dem 3 - 6-fachen (Tabelle 6.2).

4.7 Einfluss von Feuchtigkeit auf die Freeze-Casts

Einen der größten Einflüsse auf die PVA-basierten Freeze-Casts und damit auch auf die Eignung des Materials als Dämmstoff hat Feuchtigkeit. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, muss ein solches Material feuchteresistent sein, da es bei großen Temperaturdifferenzen zwischen beiden Seiten einer gedämmten Wand zu Tauwasserausfall kommen kann. Somit wird die Wasserlöslichkeit des PVA, die für das Freeze-Casting entscheidend war, nun zum größten Hindernis für dessen Einsatz als Dämmstoff.

4.7.1 Veränderung der Eigenschaften durch Luftfeuchtigkeit

Ein Serie 10-0 Probekörper (bereits als Würfel bzw. Scheiben geschnitten) wurde für eine Woche bei 100% Luftfeuchte gelagert, um den Einfluss der Luftfeuchte auf das Material zu untersuchen. Nach der Entnahme fühlten sich die Proben feucht an und waren zudem deutlich weicher als in trockenem Zustand. Außerdem haben sich besonders die geschnittenen Scheiben deutlich verformt, sodass die Wärmeleitfähigkeit daran nicht mehr bestimmt werden konnte. Sie sollte aber, ähnlich wie bei anderen Dämmstoffen auch, signifikant mit der enthaltenen Wassermenge ansteigen [199]. Der Grund für die Verformung ist das Quellverhalten von PVA in Anwesenheit von Feuchtigkeit. Bei einer relativen Luftfeuchte von 100% sollte die Struktur etwa 25 Gew.-% Wasser aufnehmen können [200]. Eigene Messungen der Probenmasse vor und nach der Woche unter 100% Luftfeuchte ergaben eine Gewichtszunahme von 30 - 40 Gew.-%. Der Grund für die höheren Werte ist vermutlich kapillar gebundenes Wasser in den Poren der Freeze-Casts.

Die Druckfestigkeit der feuchten Probewürfel (nur leicht verformt) konnte bestimmt werden und zeigte eine sehr deutliche Abnahme. Während die trockenen 10-0 Proben in axialer Richtung eine Druckfestigkeit von 0,93 ± 0,06 MPa zeigen, sind die Werte der drei gemessenen feuchten Proben gleicher Zusammensetzung nahezu um das 50-fache geringer. Hier liegen die Werte nur noch bei 0,020 ± 0,004 MPa. Das Versagensbild ist dem der trockenen Proben in axialer Richtung sehr ähnlich (Abbildung 4.32): Es kommt zur Stauchung der Proben und zum Abknicken der Porenkanäle. Zusätzlich reißt das Material jedoch an einigen Stellen auf, was auf eine ebenfalls verringerte Zugfestigkeit hindeutet.

Zwei 7,5-15 SiO_2 Proben, die ebenfalls für eine Woche bei 100% Luftfeuchtigkeit gelagert wurden, zeigen eine geringere, aber dennoch sehr deutliche Abnahme der Druckfestigkeit von 0,85 N/mm^2 auf ca. 0,13 N/mm^2, also etwa 6,5-fach niedriger. Die Partikel wirken vermutlich stützend auf die Polymermatrix, wodurch der Festigkeitsrückgang im Vergleich zum reinen PVA verringert wurde.

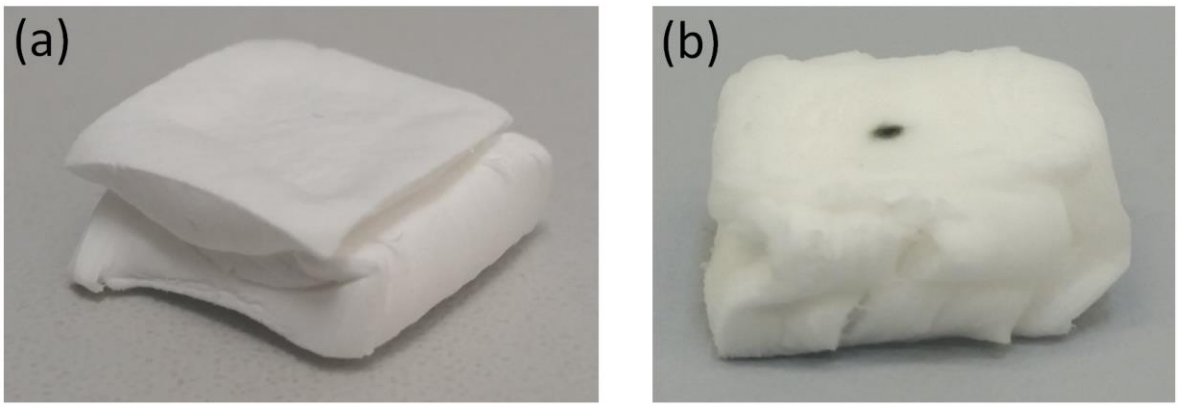


Abbildung 4.32: Vergleich der Versagensbilder von zwei 10-0 Würfelproben (a) trocken und (b) feucht belastet. Es ist zu erkennen, dass die Kanten in (b) stärker ausfransen. Bei dem schwarzen Fleck in (b) handelt es sich um beginnende Schimmelbildung.

In Abbildung 4.32b ist zudem ein weiteres Problem des Materials unter Feuchteeinfluss zu erkennen. Der kleine schwarze Punkt auf der Oberfläche ist beginnende Schimmelbildung. Dass diese bereits nach so kurzer Zeit sichtbar ist, deutet darauf hin, dass das Material auch beim Einsatz in Gebäuden recht schnell von Schimmelpilzbefall betroffen wäre.

4.7.2 Verbesserung der Feuchtebeständigkeit durch Quervernetzung

Die Stabilität von PVA gegenüber Wasser kann prinzipiell auf zwei Arten verbessert werden. Dies ist zum einen durch Erhöhung der Kristallinität des PVA (z.B. durch Temperaturzyklen [185] oder Strahlung [201]), da die kristallinen Anteile im PVA nur bei erhöhten Temperaturen in Wasser gelöst werden. Die zweite Möglichkeit ist die Quervernetzung der Polymerketten des PVA. Hierfür können verschiedene Chemikalien genutzt werden, die über mehrere funktionelle Gruppen verfügen und so die einzelnen Ketten an den OH-Gruppen miteinander verbinden, was die Stabilität in Wasser deutlich erhöht. Beispiele für solche Quervernetzer sind Formaldehyd, Glutaraldehyd, Poly-Carboxylsäuren oder Alkoxysilane [202]. Die chemische Vernetzung ist dabei wesentlich effektiver als bei physikalischen Methoden.

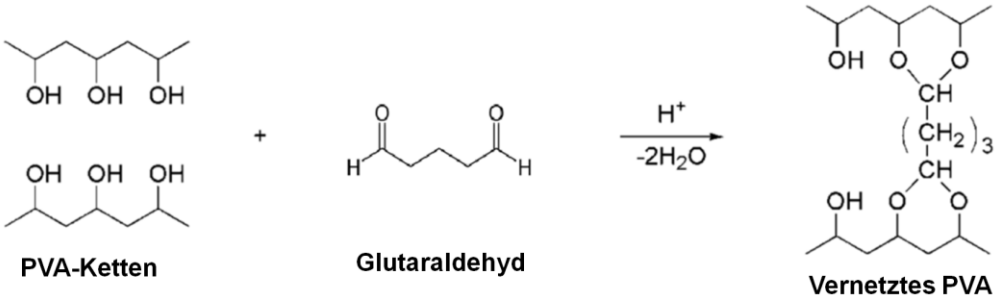


Abbildung 4.33: Reaktionsschema der Quervernetzung von PVA mit Glutaraldehyd. Die OH-Gruppen des GA reagieren in saurem Milieu mit den OH-Gruppen der PVA-Ketten unter Abspaltung von Wasser und bilden kovalente Bindungen aus (nach [203]).

In dieser Arbeit wurde eine Versuchsreihe mit 10 Gew.-% PVA-Lösungen und verschiedenen Anteilen an Glutaraldehyd (50% in H_2O, Sigma Aldrich) durchgeführt. Neben PVA und Glutaraldehyd (GA) wurde noch Salzsäure (HCl, 37%ig, Bernd Kraft GmbH) in geringen Mengen zugegeben, um die Vernetzungsreaktion zu starten [204]. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Für eine bessere Handhabbarkeit wurde das HCl mit Wasser auf 2% verdünnt. Zu den PVA-Lösungen wurde zunächst das Glutaraldehyd unter Rühren zugegeben. Nach 10 Minuten wurde dann der entsprechende Anteil an HCl zudosiert und für weitere 5 Minuten gerührt. Die so erhaltenen Lösungen wurden anschließend, genau wie für alle anderen Lösungen/Dispersionen in 3.2.2 beschrieben, gerichtet gefroren. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Versuchsreihe zur Quervernetzung des PVA mit Glutaraldehyd.

	Zugabemenge der Komponenten			**Gewichtsverhältnis**
Probe	**10% PVA [ml]**	**50% GA [ml]**	**2% HCl [ml]**	**PVA/GA**
10-0	40	-	-	-
10-0+GA1	40	0,25	1,0	≈ 30/1
10-0+GA2	40	0,38	1,5	≈ 20/1
10-0+GA3	40	0,50	2,0	≈ 15/1
10-0+GA4	40	0,80	3,2	≈ 10/1

Das Freeze-Casting der GA-Proben verlief problemlos und es bildete sich ebenfalls die typische Porenstruktur. Zu beachten ist jedoch, dass die hergestellten Lösungen nach einer bestimmten Zeit gelierten, ab der sie dann nicht mehr für das Freeze-Casting verwendet

werden konnten. Während dies bei GA1 und GA2 erst nach mehr als zwei Stunden geschah, begann es bei GA3 schon nach etwa einer Stunde und bei GA4 sogar nach ca. 30 Minuten. Somit ist das Zeitfenster für das Freeze-Casting solcher Mischungen begrenzt.
Um die Wasserstabilität der quervernetzten PVA-Freeze-Casts zu überprüfen, wurden diese für 24 h in destilliertes Wasser getaucht und anschließend begutachtet. Abbildung 4.34 zeigt die Proben direkt nach der Wasserlagerung sowie nach dem anschließenden Trocknen an der Luft. Es ist zu erkennen, dass die Verformung der Proben – und damit auch die Löslichkeit des PVA – mit zunehmendem GA-Gehalt abnimmt. Besonders die beiden Proben GA3 und GA4 haben das Wasserbad nahezu formstabil überstanden. Es zeigte sich nach dem Trocknen jedoch, dass die Proben stark schrumpften und ihre ursprüngliche Form verloren. Durch erneutes Einweichen in Wasser nahmen zumindest GA3 und GA4 wieder ihre ursprüngliche Form an, bildeten jedoch Risse durch das wiederholte Quellen und Schrumpfen. Für den direkten Kontakt mit Wasser sind also auch die behandelten Proben nicht geeignet, bieten aber dennoch eine deutlich höhere Resistenz gegen Feuchtigkeit.

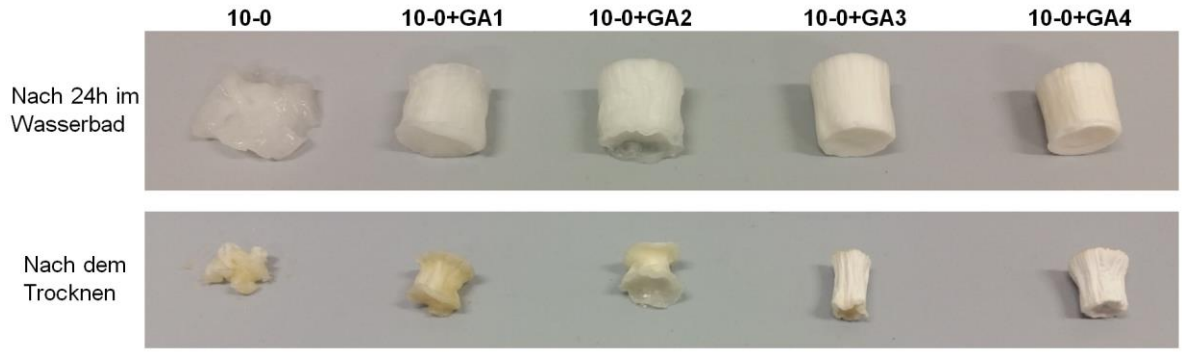


Abbildung 4.34: Test der Stabilität der GA-Freeze-Casts in Wasser.

Die Probe 10-0+GA3 hat sich als am besten geeignet gezeigt, da die Lösung noch ausreichend Zeit bietet, um das Freeze-Casting durchzuführen und gleichzeitig eine hohe Stabilität in Wasser besitzt. Daher wurden von dieser Zusammensetzung weitere Proben hergestellt, um daran die Wärmeleitfähigkeit sowie Druckfestigkeit zu bestimmen, und zu ermitteln, ob sich die Werte durch die Quervernetzung ändern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.
Es ist zu erkennen, dass sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Druckfestigkeit in trockenem Zustand quasi nicht vom Glutaraldehyd beeinflusst werden. In feuchtem Zustand zeigen die quervernetzten 10-0 Freeze-Casts zwar eine leichte Verbesserung der

Druckfestigkeit, erreichen aber bei Weitem nicht die hohen Werte der trockenen Proben. Jedoch tritt auch bei diesem Material bei längerer Feuchteeinwirkung Schimmelbildung auf.

Tabelle 4.3: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit (WLF) und Druckfestigkeit von gewöhnlichen und quervernetzten PVA-Freeze-Casts.

	10-0	**10-0+GA3**
WLF axial, trocken (LFA) [W m^{-1} K^{-1}]:	0,048 ± 0,006	0,047 ± 0,005
WLF transvers, trocken (LFA) [W m^{-1} K^{-1}]:	0,040 ± 0,007	0,042 ± 0,004
Druckfestigkeit axial, trocken [MPa]:	0,930 ± 0,057	0,945 ± 0,078
Druckfestigkeit axial, feucht [MPa]:	0,020 ± 0,004	0,039 ± 0,004

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Quervernetzung des PVA mit Glutaraldehyd sowie das Freeze-Casting solcher Lösungen gut durchführbar ist und ein erneutes Auflösen des Materials bei Wasserkontakt verhindert wird. Jedoch bringt auch die Quervernetzung des PVA nicht die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen bei hoher Luftfeuchte, die weiterhin das größte Problem für das Material beim Einsatz im Bauwesen ist.

4.8 Skalierungspotential des Freeze-Casting-Prozesses

Um das Material als Dämmstoff einzusetzen, muss es auch in großem Maßstab und in größeren Dimensionen herstellbar sein. Die gängigen Dämmstoffe haben, je nach Art und Anwendung, Stärken von bis zu 20 cm, sowie Längen und Breiten bis über einen Meter. Manche Dämmstoffe wie Steinwollematten werden sogar als Rollenbahnen mit mehreren Metern Länge vertrieben [205].

Solche Größen ließen sich im Labor nicht herstellen. Jedoch konnte mit einem anderen Dewargefäß sowie einem Messingzylinder mit 60 mm Durchmesser und einem Teflonring mit 50 mm Innendurchmesser und 60 mm Höhe ein ähnlicher Aufbau wie für die Hauptversuche konstruiert werden (ohne Temperaturmessung). Der Messingzylinder wurde ebenfalls in Flüssigstickstoff getaucht und das Freeze-Casting geschah analog zu den kleinen Proben. Dadurch ließ sich der Durchmesser verdoppeln und das Volumen (bei gleicher Probenhöhe) damit vervierfachen. Die so hergestellten Freeze-Casts zeigen im

Inneren keine Risse und die Porenstruktur ist von denen der kleinen Proben praktisch nicht zu unterscheiden (Abbildung 4.35).

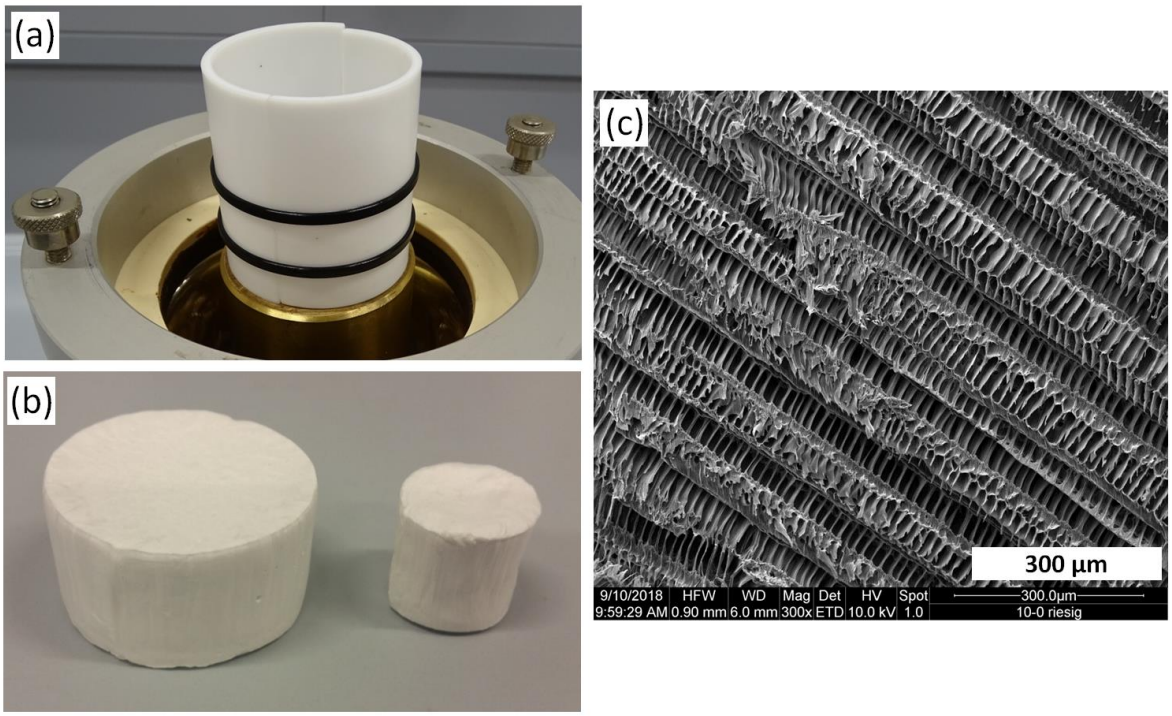


Abbildung 4.35: Versuche zur Vergrößerung der Proben. (a) Versuchsaufbau; Innendurchmesser des Teflon-Behälters: 50 mm. (b) Vergleich eines gewöhnlichen 10-0 Freeze-Casts (rechts) und einer hochskalierten Probe gleicher Zusammensetzung (links). (c) REM-Aufnahme des vergrößerten Freeze-Casts.

Die Höhe der Proben wurde beibehalten, da die Gefriergeschwindigkeit bei konstanter Temperatur an der Unterseite immer weiter abnimmt (siehe Abschnitt 4.4.2) und es bei solchen langen Wegen zu einem deutlichen Gradienten der Struktur und damit der Eigenschaften entlang der Gefrierrichtung kommen würde. Es konnte jedoch in anderen Arbeiten bereits gezeigt werden, dass durch Absenken des Probenbehälters in den Flüssigstickstoff mit einer bestimmten Geschwindigkeit ein gleichmäßiges Porengefüge mit konstantem Porenradius über 5 bzw. 7,5 cm möglich ist [83,87]. Damit sollte dann auch ein Hochskalieren der Höhe möglich sein. Fraglich ist jedoch, ob sich mit dieser Methode sowohl Durchmesser als auch Höhe gleichzeitig vergrößern lassen, da der Temperaturgradient immer abnimmt, je weiter die kalte Fläche entfernt ist. Daher wird es immer einen gewissen Gradienten in der Struktur geben zwischen den Randbereichen und dem Inneren – und dieser fällt umso höher aus, je größer die Probe letztendlich ist.

Somit lässt sich sagen, dass der Vergrößerung der Freeze-Casts in transversaler Richtung nichts entgegenstehen sollte. Sie ließen sich theoretisch in der Größe herstellen, in der auch die Kühlfläche vergrößert werden kann. Für eine Vergrößerung in axialer Richtung hingegen muss der Durchmesser gering bleiben, damit auch der Temperaturgradient vom Rand zum Inneren klein und die Porenstruktur homogen bleibt. Das Material in allen Dimensionen gleichzeitig zu erweitern ist jedoch kaum möglich, was den Einsatz als Dämmstoff eher auf kleinere Spezialanwendungen beschränkt. Als einzige Option bliebe die Verbindung mehrerer Schichten des Materials nach der Trocknung zu einem mehrlagigen Systems aus übereinandergestapelten Schichten.

4.9 Brennbarkeit des Materials

Für den Einsatz in Gebäuden ist es zum Schutz der Bewohner oder Nutzer immer sinnvoll, wenn das Baumaterial nichtbrennbar ist. Bei gewissen Nutzungsarten oder ab einer Gebäudehöhe von 22 m ist es sogar Pflicht, nichtbrennbare (Brandschutzklasse A) Dämmstoffe zu verwenden [28]. Somit hätte es ein brennbarer Dämmstoff schwerer, sich auf dem Markt zu etablieren, als ein feuerfester.

Das Sicherheitsdatenblatt des PVA-Ausgangsmaterials gibt für die Brandgefahr an: „Material zersetzt sich bei Feuereinwirkung unter Bildung brennbarer und/oder mit Luft explosiver Gemische“ (vgl. [122] S. 2). Die ebenfalls verwendeten SiO_2-Partikel sowie der Nano-Ton sind beide nichtbrennbar, wohingegen die Cellulosefasern als „normal entflammbar“ eingestuft werden [28]. Um die Brandgefahr der PVA-basierten Freeze-Casts abzuschätzen, wurden eigene, einfache Tests des Materials über einer offenen Flamme durchgeführt. Diese sind bei weitem nicht normgerecht, geben aber einen ersten Eindruck über das Verhalten des Materials im Brandfall.

Etwa gleichgroße Bruchstücke der verschiedenen Proben wurden mit einer Pinzette in die Flamme gehalten und die Zeit bis zum Entflammen bestimmt, sowie die Rußentwicklung und ein eventuelles Abtropfen brennender Stücke bewertet. Zum Vergleich wurden auch ähnlich große Stücke PU-Schaum (tecta-PUR, Firma Karl Bachl Kunststoffverarbeitung GmbH und Co. KG) sowie XPS (JACKODUR, Firma Jackon Insulation GmbH) überprüft.

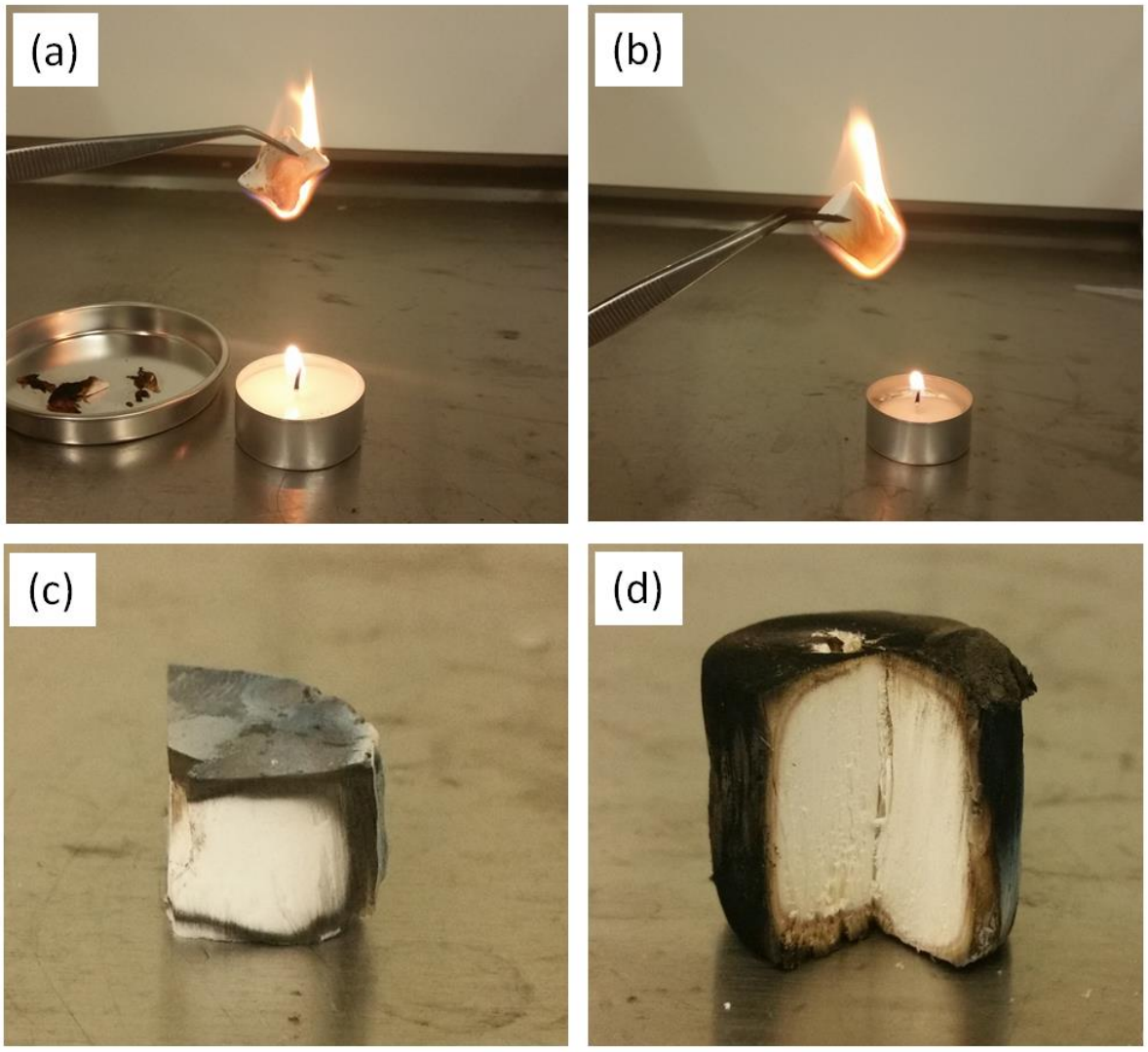


Abbildung 4.36: Ergebnisse der Kerzentests zum Brandverhalten der Freeze-Casts. (a) Die Probe 10-0 brennt komplett ab. (b) Die Probe 10-0,5 MFC brennt ebenfalls komplett ab. (c) Anschnitt der Probe 10-10 SiO_2 nach ca. einer Minute Flammenexposition. Nachdem die Oberfläche verkohlt ist, brennt sie nicht mehr und das Innere ist vor den Flammen geschützt. (d) Die Probe 10-5 NC ebenfalls nach ca. einer Minute Flammenexposition. Auch hier hat sich eine schützende Hülle um das Material entwickelt, sobald das PVA an der Oberfläche abgebrannt ist.

Die reinen PVA-Proben fingen bei Kontakt mit der Kerzenflamme quasi sofort Feuer (nach 1 - 2 s) und verbrannten anschließend vollständig. Die Flamme rußte relativ stark und es tropften brennende Stücke vom Material ab. Die Proben mit mikrofibrillierter Cellulose verhielten sich ähnlich: Sie fingen ebenfalls sehr schnell Feuer und brannten komplett ab, wobei die Flamme stark rußte. Es fielen jedoch keine brennenden Stücke ab, was vermutlich daran lag, dass die Fasern das Material so lange zusammenhielten, bis es

komplett abgebrannt war. Deutlich besser war das Ergebnis bei den Freeze-Casts mit SiO_2 und Nano-Ton. Sie fingen weniger schnell Feuer (3 - 5 s), rußten kaum und sobald die Oberfläche komplett verbrannt war, blieb das Innere unversehrt zurück. Auch bei erneuter Flammenexposition für die Dauer von einer Minute fingen die Stücke nicht wieder Feuer, sondern blieben unverändert. Nach dem Aufschneiden des Materials (Abbildung 4.36c und d) zeigte sich, dass die verkohlte Oberflächenschicht eine Dicke von etwa 1 - 2 mm erreicht, aber das Material im Inneren durch das Einwirken der Flamme nicht verändert wurde. Dies liegt vermutlich daran, dass – sobald das PVA in der äußeren Schicht abgebrannt ist – sich eine schützende Schicht aus den nichtbrennbaren Partikeln um den Kern gebildet hat, die weiteres Verbrennen des Materials verhinderte.

Die zum Vergleich ebenfalls in die Kerzenflamme gehaltenen Stücke des PU-Schaums zeigten auch eine sehr schnelle Entflammbarkeit und eine starke Rauchentwicklung. Jedoch brannte dieser Schaum – ähnlich der Freeze-Casts mit SiO_2 ebenfalls nicht komplett ab, sondern das Feuer erstarb nach Herausnehmen aus der Flamme sehr schnell. Dies liegt vermutlich am Einsatz von Flammschutzmitteln im PU-Schaum. Diese bestehen in der Regel aus chlorhaltigen Phosphatverbindungen, die jedoch im Verdacht stehen Krebs zu erzeugen und deren Partikel im Hausstaub von PU-Schaum gedämmten Gebäuden zu finden sind [206].

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Versuche zur Brennbarkeit der verschiedenen Freeze-Casts.

Probe	**Entflammbarkeit**	**Verhalten**	**Rauchentwicklung**	**brennendes Abtropfen**
10-0	schnell	brennt komplett ab	stark	ja
10-0,5 MFC	schnell	brennt komplett ab	stark	nein
10-10 SiO_2	mittel-schnell	brennt nur oberflächlich	schwach	nein
10-5 NC	mittel-schnell	brennt nur oberflächlich	schwach	nein
PU-Schaum	schnell	brennt nur oberflächlich	stark	nein
XPS	schnell	brennt komplett ab	stark	ja

Was die Brennbarkeit angeht, schnitt das XPS sogar noch schlechter ab. Es fing sofort Feuer, rußte stark und brannte komplett und mit brennendem Tropfen ab. Das deutet an, dass sich die in vielen Gebäuden befindlichen XPS-Dämmstoffe im Brandfall sogar deutlich negativer auswirken könnten als die Freeze-Casts mit oxidischen Partikeln. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Feuertests sind in Tabelle 4.4 dargestellt.
Mithilfe dieses einfachen Tests zur Brennbarkeit ließ sich feststellen, dass die reinen PVA-Proben sowie die mit Cellulosefasern zwar recht schnell Feuer fangen, die partikelhaltigen Freeze-Casts jedoch nur kurz brennen und dann eine schützende Schicht um das Material bilden, was eine Ausbreitung der Flammen in das Innere verhindert. Somit schlagen sich diese Werkstoffe bei einem Feuer deutlich besser als die heute in vielen Gebäuden eingesetzten Polymerschaum-Dämmstoffe. Eventuell lässt sich die Brennbarkeit der PVA-Freeze-Casts durch geeignete Flammschutzmittel zudem weiter verringern, wie beispielsweise Wang et al. zeigen [207].

4.10 Weitere potentielle Materialien für das Freeze-Casting

Abgesehen von den in dieser Arbeit eingesetzten Ausgangsstoffen bietet sich durch die Freeze-Casting-Methode noch eine Vielzahl weiterer Materialkombinationen an, die für den Einsatz als Dämmstoffe in Frage kommen könnten. Seien es die keramischen Freeze-Casts, die möglicherweise als Hochtemperaturdämmstoffe einsetzbar wären oder weitere Polymere bzw. Polymer-Komposite. Neben PVA gibt es noch mehrere andere, wasserlösliche Polymere, die potentiell für das Freeze-Casting einsetzbar wären. Hierzu zählen vor allem die synthetischen Polymere wie Polyethylenglycol (PEG), Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyacrylsäure (PAA), aber auch natürliche Polymere wie Xanthan, Stärke oder die bereits für das Freeze-Casting verwendete Gelatine [85]. Zudem ist man nicht ausschließlich auf wasserbasierte Systeme beschränkt. Auch andere Lösungsmittel können verwendet werden und erweitern die Palette an potentiellen Werkstoffen deutlich, wie entsprechende Arbeiten mit Dioxan [80,81] oder Dimethylsulfoxid (DMSO) [82] bereits zeigen. Durch die Verwendung anderer Lösemittel und wasserfester Polymere könnte so auch das Problem der Feuchteanfälligkeit der PVA-Freeze-Casts umgangen werden.

Gegen Ende dieser Arbeit wurden einige weitere Materialkombinationen für das Freeze-Casting untersucht, die für zukünftige Arbeiten interessant sein könnten. Beispielsweise wurden wässrige Lösungen aus PVP (M_W: 29000, Sigma Aldrich) und PAA (M_W: 2900, Sigma Aldrich) mit 5 und 10 Gew.-% in Wasser gelöst und ebenfalls gerichtet gefroren. Es zeigte sich jedoch, dass diese Polymere bei der Trocknung im Vakuum vollständig zerfielen, wie in Abbildung 4.37a für 5 Gew.-% PVP (rechts) zu sehen. Andere PVA-Proben, die sich zusammen mit PVP und PAA im Vakuum befanden, sind jedoch problemlos getrocknet. Der genaue Grund hierfür ist noch nicht vollständig geklärt. Einen Hinweis brachte die Zugabe von 10 Gew.-% SiO_2-Partikeln zu den PVP- bzw. PAA-Lösungen. Diese Proben ließen sich problemlos trocknen, während die reinen Polymer-Freeze-Casts trotzdem schmolzen (Abbildung 4.37a). Vermutlich liegt das Problem darin, dass sich beim Trocknen der reinen Polymere relativ schnell die Poren verschließen (durch starkes Zusammenziehen der Polymerketten wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert) und damit das Eis in den Poren der Probe eingeschlossen ist. Es kann nicht entweichen und schmilzt mit der Zeit. Warum dies allerdings bei reinem PVA als einziges nicht passiert, bleibt unklar.

Gibt man jedoch Partikel dazu, so stabilisieren diese das Porengerüst, sodass sich die Polymerketten beim Trocknen nicht so stark zusammenziehen können. Dadurch kann das Eis entweichen und die Struktur bleibt erhalten. Das Porengefüge der PVP+SiO_2-Probe ist in Abbildung 4.38a zu sehen. Es unterscheidet sich von den Strukturen der PVA-Freeze-Casts. Die Kanäle scheinen flacher zu sein und weisen keine Rippeln an den Porenwänden auf. In zukünftigen Arbeiten könnten weitere Untersuchungen Aufschluss über die Eigenschaften dieses Materials erbringen. Auch die PAA+SiO_2-Probe zeigt ein anderes Erscheinungsbild. Die Poren scheinen stärker verästelt zu sein und besitzen nicht die sehr geraden Strukturen wie Freeze-Casts aus PVA oder PVP. Zudem sind in den Porenwänden selbst noch kleinere Löchern/Poren zu erkennen, was auf eine hohe Porosität im Sub-Mikrometer-Bereich hinweist. Auch hier wären weitere Untersuchungen sinnvoll.

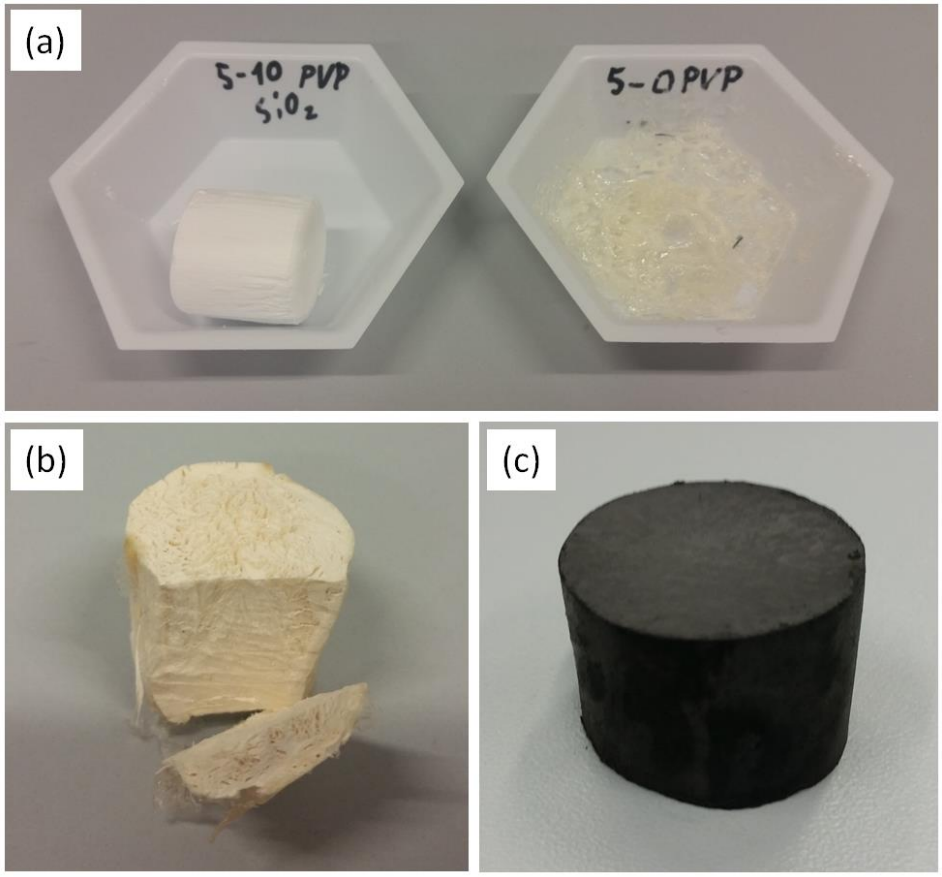


Abbildung 4.37: Versuche zum Freeze-Casting weiterer Materialkombinationen. (a) 5 Gew.-% PVP mit 10 Gew.-% SiO_2 (links, gut getrocknet) und ohne Zuschläge (rechts, geschmolzen). Beide waren gemeinsam im Vakuum. (b) 10 Gew.-% PVDF in DMSO als Lösemittel. (c) 10 Gew.-% PVA mit 0,5 Gew.-% Carbon Black.

Ein weiteres interessantes Material für Folgearbeiten könnte Polyvinylidenfluorid (PVDF, M_W: 180000, Sigma Aldrich) gelöst in Dimethylsulfoxid (DMSO, ≥99,5%, Carl Roth GmbH + Co. KG) sein. Eine solche 10 Gew.-% PVDF-Lösung ließ sich gut frieren und auch im Vakuum trocknen, wobei ein relativ weicher, elastischer Probekörper entstand (Abbildung 4.37b). Die dabei gebildete Porenstruktur ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.38c und d zu sehen. Auch diese ist gerichtet, aber unterscheidet sich stark von den bisher gesehenen Strukturen. Die Wände bestehen aus runden PVDF-Partikeln, die alle etwa die gleiche Größe haben und aussehen als seien sie miteinander versintert. Vermutlich fällt PVDF beim Gefrierprozess zunächst als sphärische Partikel aus, bevor diese sich zwischen dem sich verfestigendem DMSO sammeln und verbinden. Auch dieses Material ist weitere Untersuchungen wert – vor allem da es wasserunlöslich ist und so das Hauptproblem der PVA-Freeze-Casts vermieden wird.

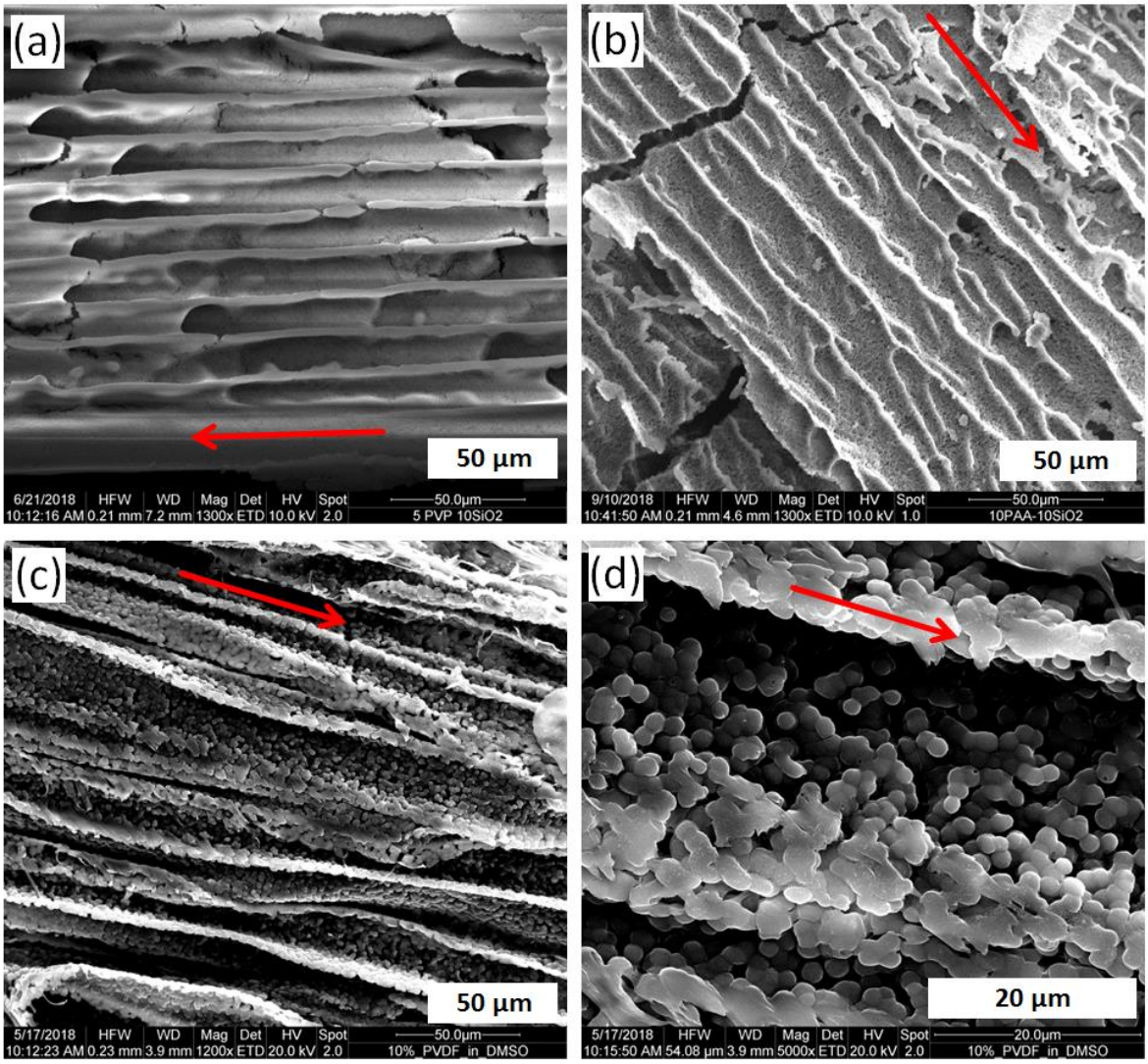


Abbildung 4.38: REM-Aufnahmen der Freeze-Cast-Strukturen verschiedener Polymere. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) 5 Gew.-% PVP + 10 Gew.-% SiO_2. (b) 10 Gew.-% PAA + 10 Gew.-% SiO_2. (c) und (d) 10 Gew.-% PVDF mit DMSO als Lösemittel.

Neben den unterschiedlichen Polymeren bieten auch andere Zuschläge eine Möglichkeit, die Eigenschaften der Freeze-Casts zu verändern. So konnte beispielsweise aus einer 10 Gew.-% PVA-Lösung mit 0,5 Gew.-% Carbon Black (N121, Evonik Industries AG) ein komplett schwarzer Probekörper hergestellt werden (Abbildung 4.37c). Solch ein Komposit bringt weitere Eigenschaften mit sich, wie eine hohe Lichtabsorption oder eventuell sogar elektrische Leitfähigkeit [208,209].

5. Fazit und Ausblick

In diesem abschließenden Kapitel sind die Eigenschaften der hergestellten Werkstoffe zusammengefasst und deren Potential als Wärmedämmung in Gebäuden wird bewertet. Im Ausblick wird auf mögliche weitere Materialien eingegangen, die sich durch Freeze-Casting erzeugen und eventuell als thermische Isolatoren nutzen lassen. Zudem wird kurz auf weitere Anwendungsmöglichkeiten eingegangen.

5.1 Bewertung der Freeze-Casts als potentieller Dämmstoff

Wärmedämmstoffe sind essenziell, um thermische Verluste durch die Außenflächen eines Gebäudes zu minimieren, Heizkosten einzusparen und die gesetzlichen Regelungen wie beispielsweise die Energieeinsparverordnung (EnEV) einzuhalten. Wie bei nahezu all diesen Materialien beruht auch die gute Isolationswirkung der durch Freeze-Casting hergestellten Werkstoffe auf einer hohen Porosität und der geringen Wärmeleitfähigkeit der darin enthaltenen Luft. Der größte Unterschied besteht jedoch in der starken Anisotropie des Porengefüges, was auch die Eigenschaften – namentlich vor allem die Wärmeleitfähigkeit und die Festigkeit – beeinflusst.

Das gerichtete Einfrieren der wässrigen Lösungen und Dispersionen auf Basis von Polyvinylalkohol (PVA) und diversen Zuschlägen (Silika-Nanopartikel, mikrofibrillierte Cellulose und Nano-Ton) unter hohen Temperaturgradienten sorgt dafür, dass die entstehenden Eiskristalle sehr gleichmäßig und parallel zueinander wachsen. Das Polymer bzw. die Zuschläge werden in die verbleibenden Zwischenräume gedrängt, wodurch nach dem Sublimieren des Eises im Vakuum ein Gefüge aus röhren-, bzw. bei geringem PVA-Gehalt, lamellenförmigen Hohlräumen zurückbleibt. Der Durchmesser der entstehenden Porenkanäle ist relativ unabhängig von der Zusammensetzung, nicht jedoch von der Gefriergeschwindigkeit. Diese nimmt mit dem Abstand zur Kühlfläche von etwa 100 auf 20 µm/s ab, was zu einem Anstieg des Porendurchmessers von etwa 15 auf 40 µm führt. Die Dichte der Freeze-Casts kann über den Feststoffgehalt der Ausgangsdispersion gesteuert werden und liegt generell etwas höher als bei den polymerbasierten Dämmstoffen. Eine Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit der hergestellten Freeze-Casts zeigt, dass diese durchaus im Bereich der üblichen Dämmstoffe liegen. Besonders transversal, also

senkrecht zu den Porenkanälen, ergeben sich sehr geringe Werte, die je nach Zusammensetzung und Feststoffgehalt zwischen 0,030 und maximal 0,075 W m^{-1} K^{-1} liegen. Steigt die Menge des Feststoffs (PVA + Zuschlag), so steigt auch der Wärmetransport, wobei sich Nano-Ton deutlich negativer auf die Dämmeigenschaften auswirkt als Cellulosefasern oder auch Silika-Partikel. In Richtung der Porenkanäle sind die λ-Werte strukturbedingt generell etwa 10 - 30% höher, weshalb das Material bei der Verwendung als Dämmstoff entsprechend ausgerichtet werden muss.

Die Druckfestigkeit der Freeze-Casts ist ebenfalls stark von der Belastungsrichtung abhängig. Bei axialer Beanspruchung ergeben sich um ein Vielfaches höhere Werte (bis zu einer Größenordnung). Ebenso ist auch die Form der Spannungs-Dehnungs-Kurven unterschiedlich. Während bei Kompression in axialer Richtung nach dem elastischen Bereich ein Maximum erreicht wird, bevor sich ein Spannungsplateau einstellt, gehen die in transversaler Belastungsrichtung ermittelten Kurven direkt in ein Plateau über. Weitere Laststeigerung führt schließlich zu einem Spannungsanstieg durch Verdichtung des Materials. Des Weiteren gibt es deutliche Unterschiede im Materialverhalten zwischen den Freeze-Casts mit und ohne Partikelzuschläge. Durch die steifen Partikel reagieren die Werkstoffe bei Belastung eher spröde, was sowohl an den Bruchbildern der beanspruchten Proben als auch an den Spannungs-Dehnungs-Kurven erkennbar ist. Die partikelfreien Freeze-Casts (reines PVA und PVA+MFC) dürften daher deutlich besser für eine Anwendung als Dämmstoff geeignet sein, da sie durch die Krafteinwirkung nicht zerbrechen, sondern plastisch reagieren und lediglich gestaucht/verformt werden. Gibt man hingegen Silika oder Tonminerale hinzu, so kommt es durch das eher spröde Verhalten zum Zerbrechen in kleinere Fragmente. Was die Werte der Druckfestigkeit angeht, so liegen besonders die Proben mit hohem PVA-Gehalt oberhalb der typischen Dämmstoffe wie PU-Schaum, EPS oder Glaswolle. Die stabilsten Proben (10-10 und 10-15 SiO_2) übertreffen sogar Schaumglas und Calciumsilikat. Für eine genauere Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Freeze-Casts sollten in Folgearbeiten aber noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um beispielsweise auch die Zug- und Scherfestigkeit oder das Verhalten unter zyklischen Belastungen zu ermitteln.

Die Freeze-Casts mit der höchsten Druckfestigkeit sind jedoch nicht gleichzeitig die mit der geringsten Wärmeleitfähigkeit. Somit muss ein Kompromiss zwischen Dämmwirkung und Festigkeit gefunden werden, der beide Eigenschaften möglichst gut miteinander

vereint. Hier scheinen die Freeze-Casts mit mikrofibrillierten Cellulosefasern am geeignetsten zu sein. Bereits geringe Fasermengen sorgen für einen deutlichen Anstieg der Festigkeit, während der Wärmetransport ähnlich gering ist wie bei den reinen PVA-Freeze-Casts. Zudem kommt es bei dieser Materialkombination, wie bereits angesprochen, nicht zum Zerfall der Proben bei mechanischer Beanspruchung, sondern nur zu einer Verformung. Eventuell kann auch die Kombination aus Fasern und SiO_2-Partikeln zu weiteren Eigenschaftsverbesserungen führen. Die Zugabe von Tonmineralen zeigt hingegen keine Vorteile gegenüber den anderen Zuschlägen. Sie weisen eher hohe Wärmeleitfähigkeiten in den Freeze-Casts auf und die Steigerung der Druckfestigkeit ist auch geringer als bei den anderen Zuschlägen. Außerdem sind Tonminerale durch ihr thixotropes Verhalten in Wasser nur in geringen Mengen verarbeitbar und neigen je nach Feuchtigkeit zum Quellen bzw. Schrumpfen, was den Werkstoff schädigen könnte.

Das Zuschneiden des Materials mit einer Trennmaschine ist sowohl in axialer als auch in transversaler Richtung gut möglich, wodurch auf der Baustelle gegebenenfalls Anpassungen der Bauteilgröße vorgenommen werden könnten. Aufgrund der Anisotropie sollten die Porenkanäle parallel zur zu dämmenden Fläche (z.B. Wand) ausgerichtet werden, um die niedrigen transversalen Wärmeleitfähigkeiten auszunutzen.

Als größten Nachteil des Materials für den Einsatz als Dämmstoff im Bauwesen stellten sich die Wasserlöslichkeit und das Quellverhalten des PVAs heraus. Bei hoher Luftfeuchte nimmt das Polymer Wasser auf, was zu einer leichten Verformung führt und die Druckfestigkeit drastisch verringert (bis zu 50-fach geringer). Außerdem kann es bei Kondensation von Wassertropfen dazu kommen, dass das PVA teilweise in Lösung geht, was die Festigkeit weiter schwächt und auch die Freeze-Cast-Struktur zerstört. Die Zugabe von Zuschlägen wie SiO_2-Partikel ändert an dieser Problematik nur wenig. Auch die Quervernetzung der Polymerketten mit Glutaraldehyd bietet nur eine begrenzte Besserung, da die Wasserlöslichkeit zwar verringert wird, aber die Druckfestigkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit trotzdem deutlich herabgesetzt ist. Außerdem beginnt das PVA in feuchter Umgebung zu schimmeln, was ebenfalls zu Problemen in Gebäuden – vor allem für die Gesundheit der Bewohner – führen würde. Hier kann die Quervernetzung ebenfalls keine Verbesserung liefern. Somit stellt dies eines der größten Probleme für PVA-Freeze-Casts gegenüber den etablierten, wasserfesten Dämmstoffen dar. Für Spezialanwendungen in trockener Umgebung könnte das Material hingegen durchaus in Frage kommen.

Wie alle polymerbasierten Schäume im Hausbau ist auch PVA brennbar und könnte sich im Falle eines Feuers brandfördernd auswirken. Während Cellulosefasern an diesem Sachverhalt nichts ändern, können Oxidpulver wie SiO_2 oder Nano-Ton jedoch eine deutliche Verbesserung der Resistenz gegenüber Feuer bieten. Nachdem das Polymer in den äußeren Schichten abgebrannt ist, bilden die nichtbrennbaren Partikel eine schützende Hülle und verhindern das tiefere Eindringen der Flammen in das Material. Wie bei den etablierten Polymerdämmstoffen auch könnte zudem eine Behandlung des PVAs mit geeigneten Flammschutzmitteln [207,210] das Risiko der Verbreitung eines Feuers deutlich verringern.

Was das Potential des Hochskalierens hin zu größeren Dimensionen betrifft, sollte es in lateraler Richtung, also senkrecht zu den Porenkanälen, keine Probleme geben. Die Proben mit doppeltem Durchmesser ließen sich ebenso leicht herstellen und zeigen für keine der untersuchten Materialkombinationen Risse. Anders sieht es bei der Vergrößerung entlang der Gefrierrichtung aus. Die immer dicker werdende Eisschicht sorgt für eine zunehmende Wärmeisolation zwischen der Lösung/Dispersion und der kalten Fläche am Boden. Bis zu einem gewissen Grad könnte dies durch eine Temperatursteuerung der Kühlfläche ausgeglichen werden, aber Dämmstoffdicken bis 10 cm und mehr sind so vermutlich nicht zu erreichen. Eventuell könnte eine beidseitige Kühlung von Ober- und Unterseite höhere Dicken ermöglichen [57,77] oder einfach das Verbinden mehrerer Schichten zu einem mehrlagigen System.

Die Wirtschaftlichkeit der Methode lässt sich bisher nur schwer abschätzen. Während bei der Rohstoffauswahl auf eine gute Verfügbarkeit geachtet wurde, kann sich vor allem die für die Kühlung nötige Energie als nachteilig und kostenintensiv herausstellen. Zudem benötigt das Herstellungsverfahren relativ viel Zeit, bis die komplette Dispersion durchgefroren und vor allem auch das Eis im Vakuum getrocknet ist. Somit ist eine großtechnische Produktion für Massenanwendungen eher unwahrscheinlich.

Abschließend lässt sich sagen, dass die mittels Freeze-Casting-Methode hergestellten Materialsysteme zwar ähnliche Wärmeleitfähigkeiten wie gängige Dämmstoffe und bei axialer Belastung sogar höhere Festigkeiten besitzen, aber die Anfälligkeit bei Feuchteanfall schließt den Werkstoff als Gebäudedämmung nahezu aus. Eine Ummantelung wie sie beispielsweise bei Vakuumisolationspanelen eingesetzt wird, könnte das Material zwar vor Feuchtigkeit schützen, würde aber auch deren Nachteile wie fehlende

Bearbeitbarkeit vor Ort oder die Gefahr eines Verlusts der Eigenschaften durch Perforation mit sich bringen. Nichtsdestotrotz bietet die Methode des Freeze-Casting die Möglichkeit, auf andere, eventuell besser geeignete Materialsysteme zurückzugreifen, die vor allem das Problem der Feuchteanfälligkeit des PVA umgehen.

5.2 Ausblick: Weitere mögliche Materialkombinationen

Wie bereits in Unterkapitel 4.10 beschrieben, ist das Freeze-Casting jedoch nicht auf PVA oder wasserlösliche Polymere begrenzt. Mit dem gerichteten Gefrieren von PVDF im Lösemittel DMSO konnte bereits gezeigt werden, dass auch hier ein anisotropes Porengefüge entsteht, das den größten Nachteil des PVA – die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit – umgeht. In der Literatur findet man zudem weitere Lösemittel, die für das Freeze-Casting eingesetzt werden und die Palette um weitere wasserfeste Stoffe erweitern können. Hierzu gehören zum Beispiel Dioxan für Polyurethan [80] oder Cyclohexan für Polysiloxane [211]. Mit Blick auf Hochtemperaturdämmstoffe für spezielle Anwendungen kommen auch die keramischen Freeze-Casts infrage, wie bereits gezeigt wurde [65,66,109]. Eventuell könnte auch das so genannte Wasserglas, ein wasserlösliches Alkalisilikat ($(Na,K)_2O \cdot n\ SiO_2$ mit n zwischen 1 und 4), welches nach dem Trocknen zu wasserunlöslichem SiO_2 kondensiert, für das Freeze-Casting eingesetzt werden. Es wird bereits für die Herstellung von Silika-Aerogelen verwendet [212–214] und könnte die negativen Eigenschaften des PVA wie Wasserempfindlichkeit und Brennbarkeit vermeiden. Da das Freeze-Castings eine relativ junge Disziplin ist, sind auch noch viele weitere, bisher noch nicht betrachtete Stoffsysteme denkbar, da letztendlich jedes Fluid unter genügend großen Temperaturgradienten ein gerichtetes Wachstum in Form von Lamellen, Säulen oder Dendriten zeigt.

5.3 Ausblick: Weitere Anwendungsfelder der Freeze-Casts

Letztendlich ist die Nutzung der Freeze-Casts als Wärmedämmung nicht das einzige Anwendungsfeld. Durch die hohe Porosität und vor allem auch die raue Oberfläche der Porenwände (Rippelstrukturen) ist das Material vermutlich auch als Schallabsorber ideal

geeignet. Bei solchen schallschluckenden Medien handelt es sich um hochporöse Werkstoffe mit offener Porosität (Faser- oder Schaumstoffe). Die Schwingungsenergie der Luftmoleküle wird durch Reibung an den Porenwänden in Wärme umgewandelt und der Schall somit geschluckt, wodurch es nicht zu störenden Schallreflexionen (Nachhall) von den Wänden kommen kann [215].

Eine weitere mögliche Anwendung ist die Nutzung als Filtermaterial aufgrund der offenporigen Struktur. Durch Oberflächenmodifizierung ließen sich unterschiedliche funktionelle Gruppen an die PVA-Ketten binden, die sensitiv auf verschiedene Schadstoffe reagieren und diese adsorbieren können. Hierzu gehören beispielsweise Thiole oder Amine zur Extraktion von metallischen Nanopartikeln [216] oder Schwermetallionen [217] aus Wasser. Dafür wäre eine Kenntnis der inneren Oberfläche der Freeze-Casts wichtig, um die Absorptionskapazität abschätzen zu können. Und letztlich bietet auch die Medizin ein mögliches Anwendungsfeld für die PVA-Freeze-Casts. Hier konnte bereits eine zeitlich steuerbare Medikamentenabgabe abhängig von PVA-Gehalt und Gefriergeschwindigkeit nachgewiesen werden [83].

6. Anhang

6.1 Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe

Die folgende Abbildung zeigt die Röntgendiffraktogramme der verwendeten Zuschläge SiO_2, MFC und Nano-Ton. Die Messung des MFC stimmt gut mit Literaturdaten zu Cellulose [218] überein, genauso wie die Messung des Nano-Tons gut mit Diffraktogrammen von Montmorillonit [219] übereinstimmen. Die Daten der amorphen SiO_2-Partikel passen zu den Herstellerangaben von Evonik [130]. Der Peak bei etwa 45°, der sowohl bei SiO_2 als auch beim Nano-Ton auftritt, stammt vermutlich vom Material des Probenträgers darunter.

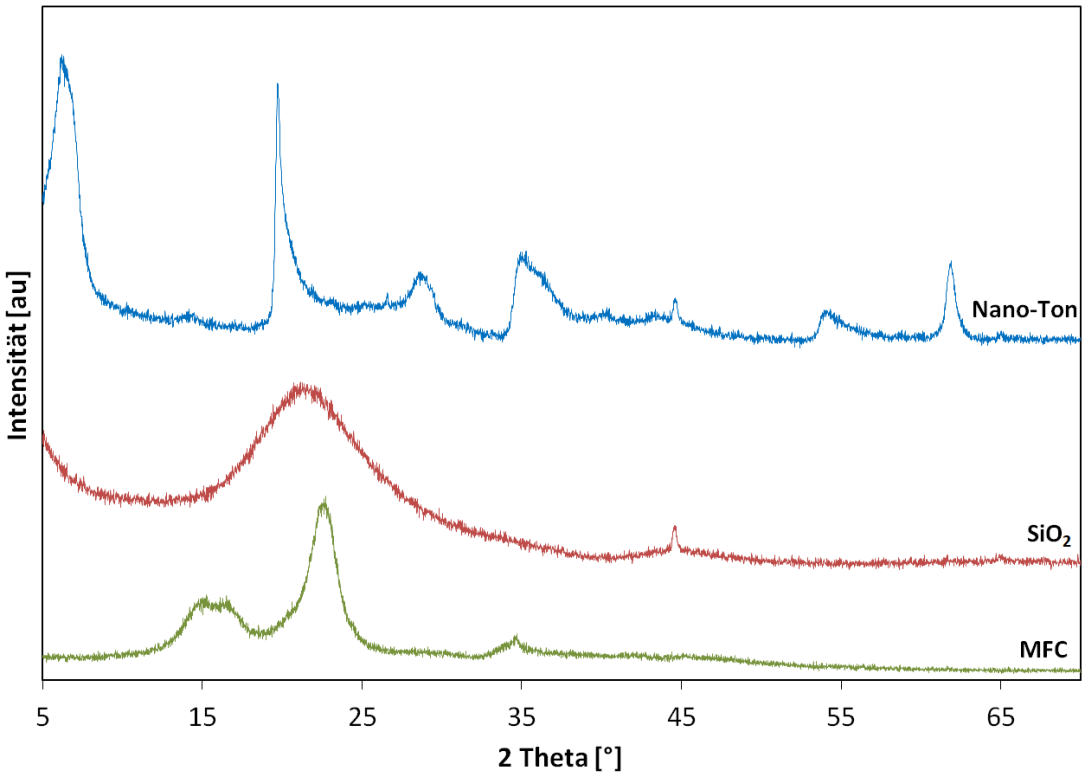


Abbildung 6.1: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe Nano-Ton (hydrophiles Bentonit, Sigma Aldrich), amorphes SiO_2 (AEROSIL MOX 80, Evonik) und MFC (mikrofibrillierte Cellulose, Weidmann Fibertechnology).

6.2 Ultraschallbehandlung der SiO_2-Partikel – DLS-Messung

Um die Dispergierbarkeit der SiO_2- und Nano-Ton-Partikel in Wasser zu bestimmen, wurde die Partikelgröße vor und nach einer fünfzehnminütigen Ultraschallbehandlung mittels DLS gemessen. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt und zeigen für Silika eine deutliche Reduktion der Agglomeratgröße durch die Beschallung. Vergleicht man die Werte mit den Herstellerangaben, so ist aber zu erkennen, dass nicht alle Agglomerate zerstört wurden.

Bei unbehandeltem Nano-Ton war außerdem noch zu beobachten, dass sehr große Partikel schnell absanken und somit nicht von der Messmethode erfasst wurden. Daher ist die mittlere Partikelgröße des unbehandelten Tons deutlich größer als mittels DLS bestimmt werden konnte. Dies lässt sich auch mithilfe von REM-Aufnahmen des Materials belegen (nicht gezeigt). Nach der Beschallung kam dies nicht mehr vor, sodass man auch hier von einer deutlichen Zerkleinerung der Agglomerate ausgehen kann.

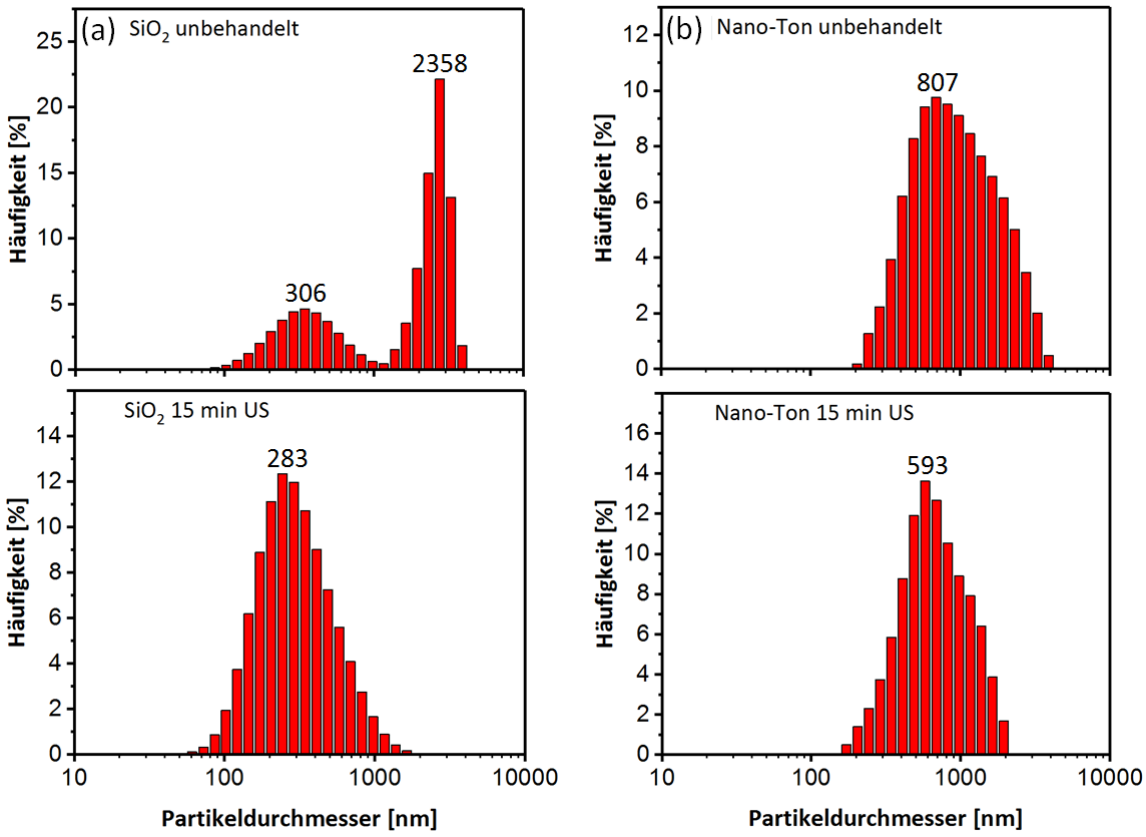


Abbildung 6.2: Partikelgröße der Zuschläge unbehandelt (oben) und nach fünfzehnminütiger Ultraschallbehandlung (unten). (a) Nano-Silika. (b) Nano-Ton.

6.3 Typische Schädigungen der Freeze-Casts

Die meisten Schädigungen der Probekörper treten bei der Trocknung auf, da diese nicht mit einem kommerziellen Gefriertrockner geschieht. Weitere Beschädigungen können durch Zugspannungen im Material entstehen. Sie sind jedoch oft nicht zu erkennen, bis der Probekörper angeschnitten wird.

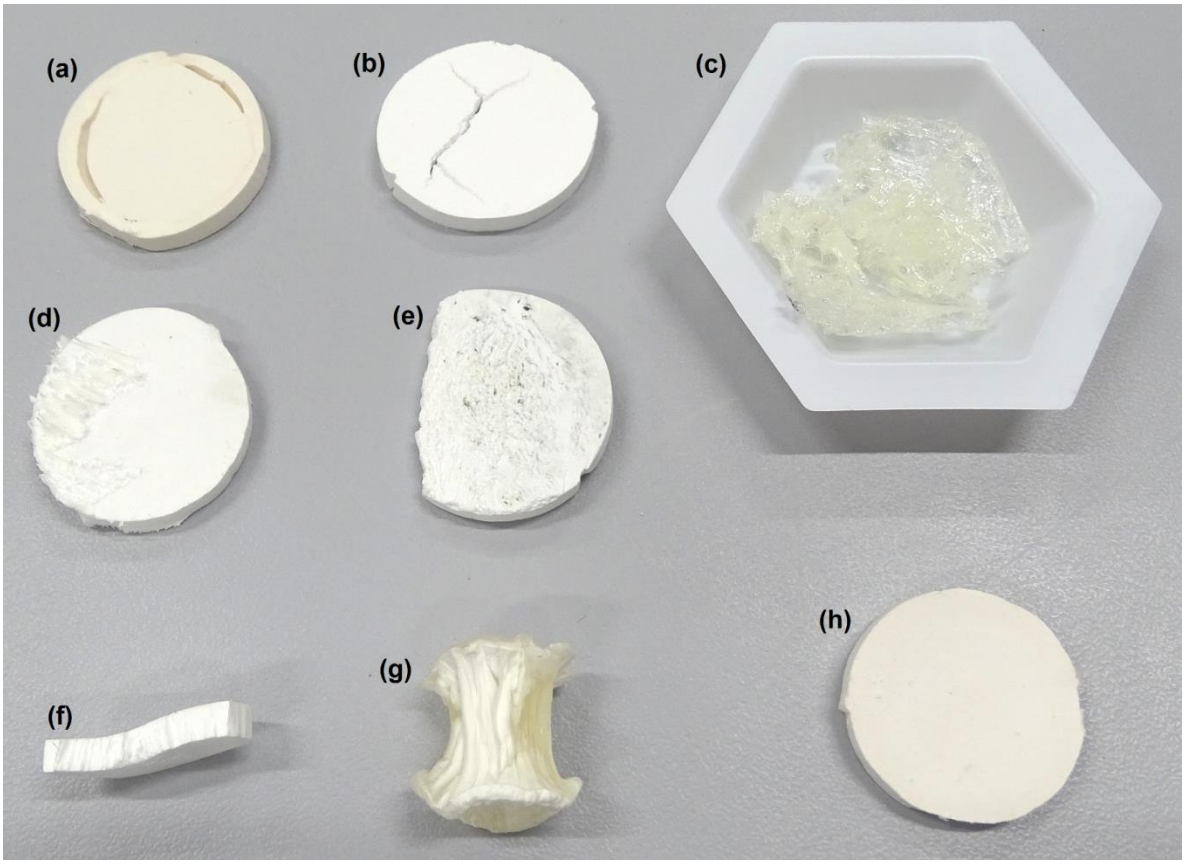


Abbildung 6.3: Zusammenstellung möglicher Schädigungen der Probekörper. (a) 10-5 NC: kurzzeitiger Verlust des Vakuums (ca. 15min) hat zu einem ringförmigen Anschmelzen im Inneren geführt. (b) 10-10 SiO_2: Risse im Inneren durch Zugspannungen nach dem Trocknen. (c) 10-0: komplett geschmolzen durch zu geringes Vakuum. (d) 10-0: einige Stellen im Inneren (links) sind nicht gut getrocknet – evtl. geschlossene Poren. (e) 10-15 SiO_2: zu schneller Vortrieb beim Sägen führte zu Rippeln auf der Probenoberfläche. (f) 5-0: bei sehr weichen Proben kann es dazu kommen, dass sie sich nach dem Sägen verformen. (g) 10-0: zu geringes Vakuum, Probe schlecht getrocknet. (h) 10-5 NC: gute, ungestörte Probe.

6.4 Zusammenstellung der Wärmeleitfähigkeiten

Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ aus den Temperaturleitfähigkeiten α der LFA-Messungen wurden unter anderem die Wärmekapazitäten c_p sowie die Dichten ρ_{cube} der verschiedenen Materialkombinationen benötigt. Alle Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung aller Ergebnisse für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C mittels Light-Flash-Verfahren. Die c_p-Werte wurden wie in 4.5.1 beschrieben bestimmt und die Wärmeleitfähigkeiten über Gleichung (3.2) berechnet.

			α aus LFA-Messungen		**λ bei Raumtemperatur**	
Probe	**Dichte ρ**	**c_p-Werte**	**axial**	**transvers**	**axial**	**transvers**
	[g/cm^3]	[J g^{-1} K^{-1}]	[mm^2/s]	[mm^2/s]	[W m^{-1} K^{-1}]	[W m^{-1} K^{-1}]
5-0	0,072 ± 0,005	1,43 ± 0,05	0,326 ± 0,018	0,289 ± 0,011	**0,034 ± 0,003**	**0,030 ± 0,003**
7,5-0	0,097 ± 0,006	1,43 ± 0,05	0,322 ± 0,074	0,245 ± 0,032	**0,044 ± 0,011**	**0,034 ± 0,005**
10-0	0,121 ± 0,009	1,43 ± 0,05	0,276 ± 0,027	0,231 ± 0,036	**0,048 ± 0,006**	**0,040 ± 0,007**
5-5 SiO_2	0,107 ± 0,006	1,12 ± 0,05	0,388 ± 0,032	0,326 ± 0,024	**0,047 ± 0,005**	**0,039 ± 0,004**
5-10 SiO_2	0,142 ± 0,009	1,02 ± 0,05	0,352 ± 0,029	0,306 ± 0,010	**0,051 ± 0,006**	**0,044 ± 0,004**
5-15 SiO_2	0,186 ± 0,013	0,97 ± 0,05	0,349 ± 0,033	0,299 ± 0,017	**0,063 ± 0,008**	**0,054 ± 0,006**
7,5-5 SiO_2	0,153 ± 0,009	1,18 ± 0,05	0,301 ± 0,025	0,245 ± 0,013	**0,054 ± 0,006**	**0,044 ± 0,004**
7,5-10 SiO_2	0,194 ± 0,011	1,08 ± 0,05	0,277 ± 0,012	0,249 ± 0,021	**0,058 ± 0,005**	**0,052 ± 0,006**
7,5-15 SiO_2	0,235 ± 0,013	1,02 ± 0,05	0,261 ± 0,016	0,220 ± 0,011	**0,062 ± 0,006**	**0,053 ± 0,005**
10-5 SiO_2	0,178 ± 0,011	1,22 ± 0,05	0,271 ± 0,031	0,239 ± 0,044	**0,059 ± 0,008**	**0,052 ± 0,010**
10-10 SiO_2	0,215 ± 0,013	1,12 ± 0,05	0,264 ± 0,028	0,242 ± 0,008	**0,064 ± 0,008**	**0,058 ± 0,005**
10-15 SiO_2	0,264 ± 0,015	1,06 ± 0,05	0,243 ± 0,012	0,231 ± 0,009	**0,068 ± 0,006**	**0,064 ± 0,005**
2-1 MFC	0,038 ± 0,002	1,58 ± 0,05	0,827 ± 0,038	0,743 ± 0,187	**0,049 ± 0,004**	**0,044 ± 0,012**
3-0,5 MFC	0,050 ± 0,003	1,49 ± 0,05	0,435 ± 0,023	0,342 ± 0,037	**0,032 ± 0,003**	**0,026 ± 0,003**
3-1 MFC	0,052 ± 0,003	1,54 ± 0,05	0,623 ± 0,082	0,567 ± 0,040	**0,050 ± 0,008**	**0,045 ± 0,005**
5-0,5 MFC	0,073 ± 0,005	1,47 ± 0,05	0,465 ± 0,033	0,372 ± 0,023	**0,050 ± 0,005**	**0,040 ± 0,004**
5-1 MFC	0,077 ± 0,005	1,51 ± 0,05	0,451 ± 0,026	0,421 ± 0,018	**0,052 ± 0,005**	**0,049 ± 0,004**
7,5-0,5 MFC	0,096 ± 0,006	1,46 ± 0,05	0,362 ± 0,040	0,317 ± 0,016	**0,051 ± 0,007**	**0,044 ± 0,004**
7,5-1 MFC	0,099 ± 0,006	1,48 ± 0,05	0,659 ± 0,087	0,508 ± 0,032	**0,097 ± 0,015**	**0,075 ± 0,007**
10-0,5 MFC	0,123 ± 0,007	1,45 ± 0,05	0,323 ± 0,017	0,255 ± 0,008	**0,058 ± 0,005**	**0,048 ± 0,004**
5-2,5 NC	0,081 ± 0,005	1,28 ± 0,06	0,431 ± 0,033	0,331 ± 0,038	**0,045 ± 0,005**	**0,034 ± 0,005**
5-5 NC	0,099 ± 0,006	1,21 ± 0,06	0,521 ± 0,020	0,372 ± 0,011	**0,062 ± 0,005**	**0,044 ± 0,004**
7,5-2,5 NC	0,101 ± 0,006	1,32 ± 0,06	0,411 ± 0,025	0,350 ± 0,048	**0,055 ± 0,005**	**0,046 ± 0,007**
7,5-5 NC	0,123 ± 0,007	1,25 ± 0,06	0,438 ± 0,025	0,344 ± 0,035	**0,067 ± 0,006**	**0,053 ± 0,007**
10-2,5 NC	0,133 ± 0,008	1,34 ± 0,06	0,442 ± 0,081	0,366 ± 0,057	**0,079 ± 0,016**	**0,065 ± 0,011**
10-5 NC	0,154 ± 0,010	1,28 ± 0,06	0,434 ± 0,056	0,376 ± 0,020	**0,086 ± 0,013**	**0,074 ± 0,007**

6.5 Zusammenstellung der uniaxialen Druckfestigkeitsversuche

Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul wurden aus den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven, wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben, ermittelt.

Tabelle 6.2: Zusammenstellung aller Ergebnisse der uniaxialen Druckversuche, abgelesen aus den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven.

	Druckfestigkeit			E-Modul		
Probe	**axial σ_{ax}** [N/mm^2]	**transvers σ_{tr}** [N/mm^2]	**σ_{ax}/σ_{tr}**	**axial E_{ax}** [N/mm^2]	**transvers E_{tr}** [N/mm^2]	**E_{ax}/E_{tr}**
5-0	0,067 ± 0,001	0,004 ± 0,001 *	19,1	0,27 ± 0,08	-	-
7,5-0	0,465 ± 0,087	0,036 ± 0,024 *	12,9	0,98 ± 0,25	-	-
10-0	0,930 ± 0,057	0,113 ± 0,012	8,3	2,04 ± 0,16	-	-
5-5 SiO_2	0,212 ± 0,006	0,026 ± 0,004 *	8,3	0,58 ± 0,15	-	-
5-10 SiO_2	0,403 ± 0,035	0,069 ± 0,006 *	5,8	1,20 ± 0,13	-	-
5-15 SiO_2	0,739 ± 0,267	0,179 ± 0,038	4,1	2,68 ± 1,32	-	-
7,5-5 SiO_2	0,481 ± 0,023	0,124 ± 0,041	3,9	1,20 ± 0,18	-	-
7,5-10 SiO_2	0,685 ± 0,139	0,168 ± 0,021	4,1	1,00 ± 0,12	0,16 ± 0,04	6,2
7,5-15 SiO_2	0,845 ± 0,264	0,223 ± 0,018	3,8	1,37 ± 0,24	0,22 ± 0,05	6,4
10-5 SiO_2	1,144 ± 0,341	0,261 ± 0,018	4,4	4,39 ± 1,46	0,71 ± 0,16	6,2
10-10 SiO_2	1,575 ± 0,498	0,299 ± 0,029	5,3	5,07 ± 1,47	0,92 ± 0,57	5,5
10-15 SiO_2	1,880 ± 0,221	0,377 ± 0,199	5,0	4,79 ± 0,02	0,89 ± 0,33	5,4
2-1 MFC	0,050 ± 0,009	0,014 ± 0,001	3,7	0,12 ± 0,06	-	-
3-0,5 MFC	0,067 ± 0,023	0,012 ± 0,001	5,5	0,10 ± 0,01	-	-
3-1 MFC	0,217 ± 0,009	0,069 ± 0,006	3,1	0,59 ± 0,16	0,19 ± 0,12	3,2
5-0,5 MFC	0,279 ± 0,011	0,062 ± 0,005	4,5	1,14 ± 0,13	0,22 ± 0,01	5,2
5-1 MFC	0,365 ± 0,068	0,112 ± 0,008	3,3	1,48 ± 0,40	0,16 ± 0,05	9,6
7,5-0,5 MFC	0,895 ± 0,103	0,246 ± 0,018	3,6	2,88 ± 0,64	0,62 ± 0,01	4,7
7,5-1 MFC	0,991 ± 0,098	0,273 ± 0,016	3,6	3,82 ± 0,28	1,00 ± 0,13	3,8
10-0,5 MFC	1,317 ± 0,011	0,327 ± 0,012	4,0	4,11 ± 0,29	0,96 ± 0,16	4,3
5-2,5 NC	0,076 ± 0,022	0,007 ± 0,002 *	11,6	0,33 ± 0,13	-	-
5-5 NC	0,495 ± 0,008	0,040 ± 0,001 *	12,4	3,32 ± 0,16	-	-
7,5-2,5 NC	0,450 ± 0,024	0,052 ± 0,013	8,7	1,99 ± 0,14	-	-
7,5-5 NC	0,828 ± 0,018	0,135 ± 0,014	6,1	4,06 ± 0,10	0,21 ± 0,06	19,8
10-2,5 NC	0,795 ± 0,017	0,140 ± 0,025	5,7	2,77 ± 0,05	0,55 ± 0,06	5,0
10-5 NC	0,890 ± 0,028	0,313 ± 0,029	2,8	2,60 ± 1,81	1,17 ± 0,04	2,2

* transversale Druckspannung abgelesen bei 10% Stauchung

Literaturverzeichnis

[1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden: Energieeinsparverordnung - EnEV* (2013).

[2] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, S. Grynning: Gas-filled panels for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* ***42*** (2010), 1969–1975.

[3] R. Baetens, B. P. Jelle, J. V. Thue, M. J. Tenpierik, S. Grynning, S. Uvsløkk, A. Gustavsen: Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. *Energy and Buildings* ***42*** (2010), 147–172.

[4] H.-M. Fischer: *Lehrbuch der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand - Klima*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden (2008).

[5] L. J. Gibson, M. F. Ashby: *Cellular solids: Structure and properties,* 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1997).

[6] W. Wagner: *Wärmeübertragung: Grundlagen,* 3. Aufl., Vogel, Würzburg (1991).

[7] P. Böckh, T. Wetzel: *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis,* 7. Aufl., Springer Berlin; Springer Vieweg, Berlin (2017).

[8] M. N. Özlşlk: *Heat conduction,* 2. Aufl., Wiley, New York (1993).

[9] M. G. Zeitler: *Dissertation: Allgemein gültiges Modell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe und Stoffschichten*, Essen (März 2000).

[10] B. P. Jelle: Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities. *Energy and Buildings* ***43*** (2011), 2549–2563.

[11] B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J. A. de Saja, M. Dumon, M. A. Rodríguez-Pérez: Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams. *Polymer* ***56*** (2015), 57–67.

[12] J. H. Qiao, R. Bolot, H. L. Liao, C. Coddet: Knudsen Effect on the Estimation of the Effective Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings. *J Therm Spray Tech* ***22*** (2013), 175–182.

[13] X. Lu, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala: Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science* ***255*** (1992), 971–972.

[14] Deutsches Institut für Normierung e.V. DIN EN ISO 6946:2018-03: *Bauteile - Wärmedurchlasswiderstand und Wärmedurchgangskoeffizient - Berechnungsverfahren* (2018) (Zugriff: 05.11.2018).

[15] W. Eicke-Hennig: Kleine Geschichte der Dämmstoffe „Erster Teil“. *Zeitschrift für Wärmeschutz, Kälteschutz, Schallschutz, Brandschutz (wksb)* ***65*** (2011), 6–27.

[16] J. S. Cammerer: *Die konstruktiven Grundlagen des Wärme- und Kälteschutzes im Wohn- und Industriebau*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1936).

[17] Deutsches Institut für Normierung e.V. DIN 4108:1952-07: *Wärmeschutz im Hochbau* (1952) (Zugriff: 24.01.2018).

[18] Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: *Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden: WärmeschutzV* (November 1977).

[19] W. Eicke-Hennig: Kleine Geschichte der Dämmstoffe „Zweiter Teil“. *Zeitschrift für Wärmeschutz, Kälteschutz, Schallschutz, Brandschutz (wksb)* ***66*** (2011), 6–34.

[20] Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: *Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden: WärmeschutzV* (Januar 1984).

[21] Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: *Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden: WärmeschutzV* (Januar 1995).

[22] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden: Energieeinsparverordnung - EnEV* (2002).

[23] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden: Energieeinsparverordnung - EnEV* (2007).

[24] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit: *Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden: Energieeinsparverordnung - EnEV* (2009).

[25] Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung: *Künstliche Mineralfaserdämmstoffe*, Bonn (2011).

[26] S. Guthardt. *Deutsche Handwerkszeitung*, 14.07.2017. https://www.deutsche-handwerks-zeitung.de/gebaeudedaemmung-wie-sicher-ist-der-brandschutz-in-deutschland/150/3094/354342 (Zugriff: 13.03.2018).

[27] P. Maxwill und A. Schulz. *Spiegel Online*, 28.06.2017. http://www.spiegel.de/panorama/gesellschaft/wuppertal-evakuierung-von-hochhaus-loest-debatte-um-brandschutz-aus-a-1154886.html (Zugriff: 12.03.2018).

[28] Deutsches Institut für Normierung e.V. DIN EN 13501-1:2002-01: *Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten – Teil 1: Klassifizierung mit den Ergebnissen aus den Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten* (2002) (Zugriff: 01.03.2018).

[29] Deutsches Institut für Normierung e.V. DIN 4102:1998-05: *Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen* (1998) (Zugriff: 13.03.2018).

[30] W. M. Willems, S. Dinter, K. Schild: *Handbuch Bauphysik: Teil 1: Wärme- und Feuchteschutz, Behaglichkeit, Lüftung*, Vieweg Verlag, Wiesbaden (2006).

[31] E. Reyer, W. Willems, A. Müller, C. Flertmann: *Kompendium der Dämmstoffe*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart (1997).

[32] K. E. Parmenter, F. Milstein: Mechanical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* ***223*** (1998), 179–189.

[33] M. Koebel, A. Rigacci, P. Achard: Aerogel-based thermal superinsulation: An overview. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* ***63*** (2012), 315–339.

[34] Energieagentur NRW: *Dämmstoffkoffer: Information zu ausgewählten Dämmstoffen* (2015). http://www.alt-bau-neu.de/_database/_data/datainfopool/Saena_Gebaeudedaemmung.pdf (Zugriff: 02.03.2018).

[35] A. Buska, R. Maciulaitis: The Compressive Strength Properties of Mineral Wool Slabs: Influence of Structure Anisotropy and Methodical Factors. *Journal of Civil Engineering and Management* ***13*** (2007), 97–106.

[36] Korkmanufaktur Jena-Rothenstein http://www.korkmanufaktur.de/daemm-kork.html (Zugriff: 14.03.2018).

[37] Z. Deng, J. Wang, E. Wu, J. Shen, B. Zhou: High strength SiO_2 aerogel insulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* ***225*** (1998), 101–104.

[38] J. C.H. Wong, H. Kaymak, S. Brunner, M. M. Koebel: Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials* ***183*** (2014), 23–29.

[39] Baupool Dämmtechnik AG http://vakuumdaemmung.ch/wp-content/uploads/2016/11/Baupool_Preisliste2016-2.pdf.pdf-Vakuumd%C3%A4mmung.pdf (Zugriff: 22.03.2018).

[40] G. Matz: *Kristallisation: Grundlagen und Technik*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin (1969).

[41] W. Beckmann: *Crystallization: Basic concepts and industrial applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2013).

[42] M. E. Glicksman: *Principles of solidification: An introduction to modern casting and crystal growth concepts*, Springer, New York, London (2011).

[43] A. Mersmann: *Crystallization Technology Handbook*, 2. Aufl., CRC Press, New York (2001).

[44] A. S. Myerson: Concluding remarks. *Faraday discussions* ***179*** (2015), 543–547.

[45] A. S. Myerson: *Handbook of industrial crystallization*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Boston (2002).

[46] W. Kossel: Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1927), 135–143.

[47] I. N. Stranski: Zur Theorie des Kristallwachstums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* ***136*** (1928), 259–278.

[48] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank: The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* ***243*** (1951), 299–358.

[49] M. Ohara, R. C. Reid: *Modeling crystal growth rates from solution*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1973).

[50] F. C. Frank: The influence of dislocations on crystal growth. *Discussions of the Faraday Society* ***5*** (1949), 48–54.

[51] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, X. Cao, Y. Su, X. Jiang, S. Meng, J. Zhao, X. C. Zeng: A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III. *Science advances* ***2*** (2016), e1501010.

[52] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks, N. Uras-Aytemiz:

Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields. *Rev. Mod. Phys.* ***84*** (2012), 885–944.

[53] N. H. Fletcher: *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, Cambridge (1970).

[54] X.-F. Pang: *Water: Molecular Structure and Properties*, World Scientific Publishing Company, Singapore (2014).

[55] F. C. Campbell: *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio (2008).

[56] J. W. Rutter, B. Chalmers: A Prismatic Substructure Formed During Solidification of Metals. *Canadian Journal of Physics* ***31*** (1953), 15–39.

[57] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia: Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia* ***55*** (2007), 1965–1974.

[58] K. L. Scotti, D. C. Dunand: Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science* ***94*** (2018), 243–305.

[59] S. Deville: Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Adv. Eng. Mater.* ***10*** (2008), 155–169.

[60] S. Deville: Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing. *J. Mater. Res.* ***28*** (2013), 2202–2219.

[61] Z. Cheng, K. Zhao, Z. P. Wu: Structure control of hydroxyapatite ceramics via an electric field assisted freeze casting method. *Ceramics International* ***41*** (2015), 8599–8604.

[62] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard: Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. *Nature materials* ***8*** (2009), 966–972.

[63] S. Deville, E. Maire, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard: Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process. *Journal of the American Ceramic Society* ***93*** (2010), 2507–2510.

[64] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, Y. Goto: Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. *Journal of Materials Science* ***36*** (2001), 2523–2527.

[65] C.-Q. Hong, J.-C. Han, X.-H. Zhang, J.-C. Du: Novel nanoporous silica aerogel impregnated highly porous ceramics with low thermal conductivity and enhanced mechanical properties. *Scripta Materialia* ***68*** (2013), 599–602.

[66] L. Hu, C.-A. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu, Z. Hu: Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures. *Journal of the European Ceramic Society* ***30*** (2010), 3389–3396.

[67] D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, G. Grathwohl: Evolution of Porosity by Freeze Casting and Sintering of Sol-Gel Derived Ceramics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* ***26*** (2003), 149–152.

[68] S.-H. Lee, S.-H. Jun, H.-E. Kim, Y.-H. Koh: Fabrication of Porous PZT-PZN Piezoelectric Ceramics With High Hydrostatic Figure of Merits Using Camphene-Based Freeze Casting. *J American Ceramic Society* ***90*** (2007), 2807–2813.

[69] A. Z. Lichtner, D. Jauffrès, D. Roussel, F. Charlot, C. L. Martin, R. K. Bordia: Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite SOFC cathodes prepared by freeze-casting. *Journal of the European Ceramic Society* ***35*** (2015), 585–595.

[70] A. Lichtner, D. Roussel, D. Jauffrès, C. L. Martin, R. K. Bordia, G. Franks: Effect of Macropore Anisotropy on the Mechanical Response of Hierarchically Porous Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* ***99*** (2016), 979–987.

[71] A. Z. Lichtner, D. Jauffrès, C. L. Martin, R. K. Bordia, H.-E. Kim: Processing of Hierarchical and Anisotropic Porosity LSM-YSZ Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* ***96*** (2013), 2745–2753.

[72] E. Munch, E. Saiz, A. P. Tomsia, S. Deville: Architectural Control of Freeze-Cast Ceramics Through Additives and Templating. *Journal of the American Ceramic Society* ***92*** (2009), 1534–1539.

[73] H. Nishihara, S. R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon: Ordered Macroporous Silica by Ice Templating. *Chem. Mater.* ***17*** (2005), 683–689.

[74] J. I. Roscow, Y. Zhang, M. J. Kraśny, R. W. C. Lewis, J. Taylor, C. R. Bowen: Freeze cast porous barium titanate for enhanced piezoelectric energy harvesting. *J. Phys. D: Appl. Phys.* ***51*** (2018), 225301.

[75] S. W. Sofie, F. Dogan: Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol. *J. Am. Ceram. Soc.* ***84*** (2001).

[76] T. Waschkies, R. Oberacker, M. J. Hoffmann: Control of Lamellae Spacing During Freeze Casting of Ceramics Using Double-Side Cooling as a Novel Processing Route. *Journal of the American Ceramic Society* ***92*** (2009), S79-S84.

[77] Y. Zhang, M. Xie, J. Roscow, Y. Bao, K. Zhou, D. Zhang, C. R. Bowen: Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications. *Journal of materials chemistry. A* ***5*** (2017), 6569–6580.

[78] Y. Zhang, L. Hu, J. Han, Z. Jiang: Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics. *Ceramics International* ***36*** (2010), 617–621.

[79] T. Waschkies, R. Oberacker, M. J. Hoffmann: Investigation of structure formation during freeze-casting from very slow to very fast solidification velocities. *Acta Materialia* ***59*** (2011), 5135–5145.

[80] S. An, B. Kim, J. Lee: Incomparable hardness and modulus of biomimetic porous polyurethane films prepared by directional melt crystallization of a solvent. *Journal of Crystal Growth* ***469*** (2017), 106–113.

[81] M. Barrow, H. Zhang: Aligned porous stimuli-responsive hydrogels via directional freezing and frozen UV initiated polymerization. *Soft Matter* ***9*** (2013), 2723.

[82] Y. Chu, Z. Lu, J. Li, Y. Zhu, S. Zhang, J. Chen: Preparation of poly (L-lactic acid) with aligned structures by unidirectional freezing. *Polym. Adv. Technol.* ***26*** (2015), 606–612.

[83] M. C. Gutiérrez, Z. Y. García-Carvajal, M. Jobbágy, F. Rubio, L. Yuste, F. Rojo, M. L. Ferrer, F. del Monte: Poly(vinyl alcohol) Scaffolds with Tailored Morphologies for Drug Delivery and Controlled Release. *Adv. Funct. Mater.* ***17*** (2007), 3505–3513.

[84] A. Kumar, Y. S. Negi, V. Choudhary, N. K. Bhardwaj: Microstructural and mechanical properties of porous biocomposite scaffolds based on polyvinyl alcohol, nano-hydroxyapatite and cellulose nanocrystals. *Cellulose* ***21*** (2014), 3409–3426.

[85] X. Wu, Y. Liu, X. Li, P. Wen, Y. Zhang, Y. Long, X. Wang, Y. Guo, F. Xing, J. Gao: Preparation of aligned porous gelatin scaffolds by unidirectional freeze-drying method. *Acta biomaterialia* ***6*** (2010), 1167–1177.

[86] H. Zhang, J. Long, A. I. Cooper: Aligned porous materials by directional freezing of solutions in liquid CO_2. *Journal of the American Chemical Society* ***127*** (2005), 13482–13483.

[87] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard, A. I. Cooper: Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles. *Nature materials* ***4*** (2005), 787–793.

[88] M. Fukushima, Y.-i. Yoshizawa: Fabrication of highly porous nickel with oriented micrometer-sized cylindrical pores by gelation freezing method. *Materials Letters* ***153*** (2015), 99–101.

[89] J. S. Kang, H. Choi, J. Kim, H. Park, J.-Y. Kim, J.-W. Choi, S.-H. Yu, K. J. Lee, Y. S. Kang, S. H. Park, Y.-H. Cho, J.-H. Yum, D. C. Dunand, H. Choe, Y.-E. Sung: Multidimensional Anodized Titanium Foam Photoelectrode for Efficient Utilization of Photons in Mesoscopic Solar Cells. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* ***13*** (2017).

[90] A. Röthlisberger, S. Häberli, R. Spolenak, D. C. Dunand: Synthesis, structure and mechanical properties of ice-templated tungsten foams. *J. Mater. Res.* ***31*** (2016), 753–764.

[91] R. Sepúlveda, A. A. Plunk, D. C. Dunand: Microstructure of Fe_2O_3 scaffolds created by freeze-casting and sintering. *Materials Letters* ***142*** (2015), 56–59.

[92] S. Aliramaji, A. Zamanian, M. Mozafari: Super-paramagnetic responsive silk fibroin/chitosan/magnetite scaffolds with tunable pore structures for bone tissue engineering applications. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* ***70*** (2017), 736–744.

[93] C. A. L. Colard, R. A. Cave, N. Grossiord, J. A. Covington, S. A. F. Bon: Conducting Nanocomposite Polymer Foams from Ice-Crystal-Templated Assembly of Mixtures of Colloids. *Adv. Mater.* ***21*** (2009), 2894–2898.

[94] S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia: Freezing as a Path to Build Complex Composites. *Science* ***311*** (2006), 515–518.

[95] M. D. Gawryla, E. M. Arndt, M. Sánchez-Soto, D. A. Schiraldi: Poly(Amide-imide) Aerogel Materials Produced via an Ice Templating Process. *Materials (Basel, Switzerland)* ***11*** (2018).

[96] S. R. Hostler, A. R. Abramson, M. D. Gawryla, S. A. Bandi, D. A. Schiraldi: Thermal conductivity of a clay-based aerogel. *International Journal of Heat and Mass Transfer **52*** (2009), 665–669.

[97] E. Landi, F. Valentini, A. Tampieri: Porous hydroxyapatite/gelatine scaffolds with ice-designed channel-like porosity for biomedical applications. *Acta biomaterialia **4*** (2008), 1620–1626.

[98] S. Lee, M. Porter, S. Wasko, G. Lau, P.-Y. Chen, E. E. Novitskaya, A. P. Tomsia, A. Almutairi, M. A. Meyers, J. McKittrick: Potential Bone Replacement Materials Prepared by Two Methods. *MRS Proc. **1418*** (2012), 177–188.

[99] S.-H. Park, K.-H. Kim, K. C. Roh, K.-B. Kim: Morphology control of three-dimensional carbon nanotube macrostructures fabricated using ice-templating method. *J Porous Mater **20*** (2013), 1289–1297.

[100] B. Wicklein, A. Kocjan, G. Salazar-Alvarez, F. Carosio, G. Camino, M. Antonietti, L. Bergström: Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nature nanotechnology **10*** (2015), 277–283.

[101] H. Zhang, A. I. Cooper: Aligned Porous Structures by Directional Freezing. *Adv. Mater. **19*** (2007), 1529–1533.

[102] L. Estevez, A. Kelarakis, Q. Gong, E. H. Da'as, E. P. Giannelis: Multifunctional graphene/platinum/Nafion hybrids via ice templating. *Journal of the American Chemical Society **133*** (2011), 6122–6125.

[103] Fakultät für Physik der Universität Wien: *Auf dem Weg vom Eis zum Wasserdampf* https://homepage.univie.ac.at/franz.embacher/Splitter/VomEisZumWasserdampf/ (Zugriff: 05.07.2018).

[104] U. G. K. Wegst, M. Schecter, A. E. Donius, P. M. Hunger: Biomaterials by freeze casting. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences **368*** (2010), 2099–2121.

[105] L. J. Gibson: Biomechanics of cellular solids. *Journal of biomechanics **38*** (2005), 377–399.

[106] K. L. Scotti, D. C. Dunand: *freezecasting.net - An open data initiative* (2017). www.freezecasting.net (Zugriff: 02.08.2018).

[107] B.-H. Yoon, E.-J. Lee, H.-E. Kim, Y.-H. Koh: Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution. *J American Ceramic Society* ***90*** (2007), 1753–1759.

[108] W. L. Li, K. Lu, J. Y. Walz: Freeze casting of porous materials: Review of critical factors in microstructure evolution. *International Materials Reviews* ***57*** (2013), 37–60.

[109] Z. Hou, J. Liu, H. Du, H. Xu, A. Guo, M. Wang: Preparation of porous Y_2SiO_5 ceramics with relatively high compressive strength and ultra-low thermal conductivity by a TBA-based gel-casting method. *Ceramics International* ***39*** (2013), 969–976.

[110] S. A. Barr, E. Luijten: Structural properties of materials created through freeze casting. *Acta Materialia* ***58*** (2010), 709–715.

[111] C. L. McCormick, S. W. Shalaby, G. B. Butler: *Water-soluble polymers: Synthesis, solution properties, and applications*, Maple Press, York (PA) (1991).

[112] S. Dumitriu, V. I. Popa: *Polymeric biomaterials: Structure and Function*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton (2013).

[113] C. W. Bunn: Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol. *Nature* ***161*** (1948), 929–930.

[114] H. E. Assender, A. H. Windle: Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer* ***39*** (1998), 4295–4302.

[115] C.C. DeMerlis, D.R. Schoneker: Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* ***41*** (2003), 319–326.

[116] M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz, B. D. Boyan: A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* ***100*** (2012), 1451–1457.

[117] Y. Bin, M. Mine, A. Koganemaru, X. Jiang, M. Matsuo: Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA–VGCF and PVA–MWNT composites. *Polymer* ***47*** (2006), 1308–1317.

[118] K. Nakane, T. Yamashita, K. Iwakura, F. Suzuki: Properties and structure of poly(vinyl alcohol)/silica composites. *J. Appl. Polym. Sci.* ***74*** (1999), 133–138.

[119] A. Javadi, Q. Zheng, F. Payen, A. Javadi, Y. Altin, Z. Cai, R. Sabo, S. Gong: Polyvinyl alcohol-cellulose nanofibrils-graphene oxide hybrid organic aerogels. *ACS applied materials & interfaces* ***5*** (2013), 5969–5975.

[120] Q. Zheng, Z. Cai, S. Gong: Green synthesis of polyvinyl alcohol (PVA)–cellulose nanofibril (CNF) hybrid aerogels and their use as superabsorbents. *J. Mater. Chem. A* ***2*** (2014), 3110–3118.

[121] Q. Zheng, A. Javadi, R. Sabo, Z. Cai, S. Gong: Polyvinyl alcohol (PVA)–cellulose nanofibril (CNF)–multiwalled carbon nanotube (MWCNT) hybrid organic aerogels with superior mechanical properties. *RSC Adv.* ***3*** (2013), 20816.

[122] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: Poly(vinyl alcohol)*, Steinheim (10.12.2014).

[123] U. Gaur, B. B. Wunderlich, B. Wunderlich: Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. VII. Other Carbon Backbone Polymers. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* ***12*** (1983), 29–63.

[124] X. Xie, D. Li, T.-H. Tsai, J. Liu, P. V. Braun, D. G. Cahill: Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Elastic Constants of Water-Soluble Polymers and Polymer Blends. *Macromolecules* ***49*** (2016), 972–978.

[125] F. Hund: Heterotype Mischphasen mit SiO_2-Strukturen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* ***321*** (1963), 1–9.

[126] H. Barthel, L. Rösch, J. Weis: Fumed Silica - Production, Properties, and Applications. *Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials* (1996), 761–778.

[127] A. M. Said, M. S. Zeidan, M. T. Bassuoni, Y. Tian: Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials* ***36*** (2012), 838–844.

[128] T. K. Barik, B. Sahu, V. Swain: Nanosilica-from medicine to pest control. *Parasitology research* ***103*** (2008), 253–258.

[129] H. Zou, S. Wu, J. Shen: Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical reviews* ***108*** (2008), 3893–3957.

[130] Evonik Industries AG: *AEROSIL - Pyrogene Kieselsäure: Technical Overview*, 8. Aufl. (2017). http://www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/aerosil-technical-overview-de.pdf (Zugriff: 16.04.2018).

[131] H. Scholze: *Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, New York (1988).

[132] A. C. O'Sullivan: Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* ***4*** (1997), 173-207.

[133] G. O. Aspinall: *The Polysaccharides*, 2. Aufl., Academic Press, Inc, New York (1983).

[134] E. Sjöström: *Wood chemistry: Fundamentals and applications*, 2. Aufl., Academic Press, Inc, San Diego, California, London, England (1993).

[135] I. Siró, D. Plackett: Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose* ***17*** (2010), 459–494.

[136] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras: Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers* ***90*** (2012), 735–764.

[137] C. Miao, W. Y. Hamad: Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: A critical review. *Cellulose* ***20*** (2013), 2221–2262.

[138] R. MacVicar, L. M. Matuana, J. J. Balatinecz: Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites* ***21*** (1999), 189–196.

[139] M. Henriksson, L. A. Berglund: Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.* ***106*** (2007), 2817–2824.

[140] S. Ahola, M. Österberg, J. Laine: Cellulose nanofibrils—adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose* ***15*** (2008), 303–314.

[141] K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano: Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules* ***8*** (2007), 3276–3278.

[142] C. C. Sun: True density of microcrystalline cellulose. *Journal of pharmaceutical sciences* ***94*** (2005), 2132–2134.

[143] K. Oksman: *Handbook of green materials. Materials and energy*, World Scientific, New Jersey, 2014.

[144] Weidmann Fibertechnology AG: *Native Microfibrillated Cellulose for Wide Range of Applications: WMFC Q_Standard* (2015), Rapperswil, Schweiz. https://weidmannfibertechnology.com/wp-content/uploads/2015/10/WEIDMANN-Fiber-Technology_WMFC_Q_standard.pdf (Zugriff: 07.05.2018).

[145] P. Kautsch, J. Engl, P. Häupl, A. Heinz, H. Hengsberger, W. Lackner, H. Petzold, R. Plagge, R. Schmied, F. Skofitsch, W. Streicher: Zellulose-Innendämmung ohne Dampfsperre: Untersuchungen zur grundsätzlichen Eignung aufgespritzter und verputzter Zelluloseschichten. *Berichte aus Energie- und Umweltforschung* ***84*** (2005).

[146] N. Sekino: Density dependence in the thermal conductivity of cellulose fiber mats and wood shavings mats: Investigation of the apparent thermal conductivity of coarse pores. *J Wood Sci* ***62*** (2016), 20–26.

[147] R. Baur: *Hydrothermalsynthese und Strukturuntersuchung von Montmorillonit*, Dissertation TH Aachen, Wiesbaden (1960).

[148] K. Jasmund, G. Lagaly: *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff-Verlag, Heidelberg (1993).

[149] R. Pusch: Use of Bentonite for Isolation of Radioactive Waste Products. *Clay Minerals* ***27*** (1992), 353–361.

[150] R. Pusch: Highly Compacted Sodium Bentonite for Isolating Rock-Deposited Radioactive Waste Products. *Nuclear Technology* ***45*** (1979), 153–157.

[151] A. Heinz: *Modifizierte Bentonitsuspensionen für geotechnische Bauverfahren in Böden hoher Durchlässigkeit*, IGT, Institut für Geotechnik; Vdf, Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich (2007).

[152] T. S. Anirudhan, P. S. Suchithra: Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* ***156*** (2010), 146–156.

[153] S. Sahoo, K. M. Manjaiah, S. C. Datta, T. P. Ahmed Shabeer, J. Kumar: Kinetics of metribuzin release from bentonite-polymer composites in water. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* ***49*** (2014), 591–600.

[154] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006: Nanoclay, hydrophilic bentonite*, Steinheim (05.01.2018).

[155] M. Plötze, U. Schärli, A. Koch, H. Weber: Thermophysical properties of bentonite. *3rd International Meeting on Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement* (2007), 579–580.

[156] A. M. Shanmugharaj, K. Y. Rhee, S. H. Ryu: Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *Journal of colloid and interface science* ***298*** (2006), 854–859.

[157] C. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, S. G. Oh, T. N. Havill: Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* ***7*** (1978), 959–1178.

[158] K. Voges, C. Hübner, M. Vadalá, D. C. Lupascu: Ice-Templated Poly(vinyl alcohol): Enhanced Strength and Low Thermal Conductivity. *Macromol. Mater. Eng.* ***303*** (2018), 1800198.

[159] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics* ***32*** (1961), 1679–1684.

[160] J. Blumm, Ed.: *Das Laserflash Verfahren - aktuelle Entwicklungen und Tendenzen. Symposium: Tendenzen in der Materialentwicklung und die Bedeutung von Wärmetransportprozessen*, Stuttgart, März 2007.

[161] Netzsch Gerätebau GmbH: *Bedienungsanleitung HyperFlash-Apparatur: LFA 467* (2013), Selb .

[162] R. D. Cowan: Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures. *Journal of Applied Physics* ***34*** (1963), 926–927.

[163] L. M. Clark III, R. E. Taylor: Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity. *Journal of Applied Physics* ***46*** (1975), 714–719.

[164] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, M. N. Khan: Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics* ***12*** (1979), 1411–1421.

[165] LINSEIS Messgeräte GmbH: *Handbuch Transient Hot Bridge: THB 100* (2015), Selb .

[166] J. R. Cannon: *The one-dimensional heat equation*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1984).

[167] U. Hammerschmidt, M. Abid: Thermophysical properties of a single coffee bean, a single peanut and an IC-Package. *International Journal of Thermal Sciences* ***100*** (2016), 20–28.

[168] A. Frick, C. Stern: *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 2. Aufl., Hanser, München (2013).

[169] ASTM E1269-11: *Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry* (2018), ASTM International, West Conshohocken, PA .

[170] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim: *Differential scanning calorimetry*, Springer, Berlin (1996).

[171] G. Amthauer, M. K. Pavićević: *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Schweizerbart, Stuttgart (2001).

[172] H. Bethge, J. Heydenreich: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin (1982).

[173] T. M. Buzug: *Einführung in die Computertomographie: Mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2004).

[174] Carl Zeiss AG: *X-ray Microscope: Hohe Auflösung in 3D-Röntgenmikroskopie*. https://www.zeiss.de/mikroskopie/produkte/roentgenmikroskopie.html (Zugriff: 02.10.2018).

[175] G. Markl: *Minerale und Gesteine: Mineralogie - Petrologie - Geochemie*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin (2015).

[176] G. Will: *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*, Springer, Berlin (2008).

[177] W. L. Bragg: The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* ***89*** (1913), 248–277.

[178] J. Wagner: Teilchengrößen-Bestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung. *Chemie Ingenieur Technik* ***58*** (1986), 578–583.

[179] Microtrac Europe GmbH: *Bedinungsanleitung NANO-flex* (2012), Meerbusch .

[180] D. G. Brady: The crystallinity of poly(phenylene sulfide) and its effect on polymer properties. *J. Appl. Polym. Sci.* ***20*** (1976), 2541–2551.

[181] D. Hansen, C. C. Ho: Thermal conductivity of high polymers. *Journal of Polymer Science A* ***3*** (1965), 659–670.

[182] M. F. Talbott, G. S. Springer, L. A. Berglund: The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK. *Journal of Composite Materials* ***21*** (2016), 1056–1081.

[183] D. M. Price, M. Jarratt: Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. *Thermochimica Acta* ***392-393*** (2002), 231–236.

[184] D. G. Cahill, R. O. Pohl: Heat flow and lattice vibrations in glasses. *Solid State Communications* ***70*** (1989), 927–930.

[185] M. G. Katz, T. Wydeven: Selective permeability of PVA membranes. II. Heat-treated membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* ***27*** (1982), 79–87.

[186] J. Lu, T. Wang, L. T. Drzal: Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* ***39*** (2008), 738–746.

[187] A. Saputra, H. Talebi, D. Tran, C. Birk, C. Song: Automatic image-based stress analysis by the scaled boundary finite element method. *Int. J. Numer. Meth. Engng* ***109*** (2017), 697–738.

[188] P. J. Withers: X-ray nanotomography. *Materials Today* ***10*** (2007), 26–34.

[189] G. G. Gadzhiev: The Thermal and Elastic Properties of Zinc Oxide-Based Ceramics at High Temperatures. *High Temperature* ***41*** (2003), 778–782.

[190] M. Engenhorst: *Dissertation: Einfluss von Mikrostruktur, Fremdphasen und Porosität auf die thermoelektrischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant und Zinkoxid aus Gasphasensynthesen*, Duisburg (April 2016).

[191] A. S. Gray, C. Uher: Thermal conductivity of mica at low temperatures. *J Mater Sci* ***12*** (1977), 959–965.

[192] W.-P. Hsieh, B. Chen, J. Li, P. Keblinski, D. G. Cahill: Pressure tuning of the thermal conductivity of the layered muscovite crystal. *Phys. Rev. B* ***80*** (2009), 1090.

[193] D. Li, M. Li: Porous Y_2SiO_5 Ceramic with Low Thermal Conductivity. *Journal of Materials Science & Technology* ***28*** (2012), 799–802.

[194] R. Zhang, Q. Qu, B. Han, B. Wang: A novel silica aerogel/porous Y_2SiO_5 ceramics with low thermal conductivity and enhanced mechanical properties prepared by freeze casting and impregnation. *Materials Letters* ***175*** (2016), 219–222.

[195] D. Munz, T. Fett: *Ceramics: Mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, 2. Aufl., Springer, Berlin (2001).

[196] D. Liu, X. Sun, H. Tian, S. Maiti, Z. Ma: Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. *Cellulose* ***20*** (2013), 2981–2989.

[197] K. E. Easterling, R. Harrysson, L. J. Gibson, M. F. Ashby: On the Mechanics of Balsa and Other Woods. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* ***383*** (1982), 31–41.

[198] J. Dankert, H. Dankert: *Technische Mechanik*, 6. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden (2011).

[199] F. Ochs, H. Stumpp, D. Mangold, W. Heidemann, H. Müller-Steinhagen, Eds.: *Bestimmung der feuchte- und temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von Dämmstoffen. 14. Symposium Thermische Solarenergie*, Bad Staffelstein, Mai 2004.

[200] Å. Nyflött, Ç. Meriçer, M. Minelli, E. Moons, L. Järnström, M. Lestelius, M. G. Baschetti: The influence of moisture content on the polymer structure of polyvinyl alcohol in dispersion barrier coatings and its effect on the mass transport of oxygen. *J Coat Technol Res* ***14*** (2017), 1345–1355.

[201] M. G. Katz, T. Wydeven: Selective permeability of PVA membranes. I. Radiation-crosslinked membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* ***26*** (1981), 2935–2946.

[202] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, Z. Xie: Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science* ***34*** (2009), 969–981.

[203] A. Jikihara, R. Ohashi, Y. Kakihana, M. Higa, K. Kobayashi: Electrodialytic Transport Properties of Anion-Exchange Membranes Prepared from Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol-co-methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride). *Membranes* ***3*** (2013), 1–15.

[204] C. Tang, C. D. Saquing, J. R. Harding, S. A. Khan: In Situ Cross-Linking of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofibers. *Macromolecules* ***43*** (2010), 630–637.

[205] Deutsche Rockwool GmbH und Co. KG: *Preislisten und Produktkataloge* https://www.rockwool.de/services-und-tools/downloads/preislisten-und-produktkataloge/ (Zugriff: 28.08.2018).

[206] T. Haumann: *Versteckte Schadstoffe im Baualltag - Bau- und Montageschäume. Symposium: 3. Deutsches Forum Innenraumhygiene*, Essen, Februar 2011.

[207] D.-L. Wang, Y. Liu, D.-Y. Wang, C.-X. Zhao, Y.-R. Mou, Y.-Z. Wang: A novel intumescent flame-retardant system containing metal chelates for polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability* ***92*** (2007), 1555–1564.

[208] A. I. Medalia: Electrical Conduction in Carbon Black Composites. *Rubber Chemistry and Technology* ***59*** (1986), 432–454.

[209] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa: Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin* ***25*** (1991), 265–271.

[210] C.-X. Zhao, Y. Liu, D.-Y. Wang, D.-L. Wang, Y.-Z. Wang: Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability* ***93*** (2008), 1323–1331.

[211] M. Naviroj, S. M. Miller, P. Colombo, K. T. Faber: Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting of preceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society* ***35*** (2015), 2225–2232.

[212] S. D. Bhagat, Y.-H. Kim, M.-J. Moon, Y.-S. Ahn, J.-G. Yeo: A cost-effective and fast synthesis of nanoporous SiO_2 aerogel powders using water-glass via ambient pressure drying route. *Solid State Sciences* ***9*** (2007), 628–635.

[213] C. J. Lee, G. S. Kim, S. H. Hyun: Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying. *Journal of Materials Science* ***37*** (2002), 2237–2241.

[214] A. V. Rao, A. P. Rao, M. M. Kulkarni: Influence of gel aging and Na_2SiO_3/H_2O molar ratio on monolithicity and physical properties of water–glass-based aerogels dried at atmospheric pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* ***350*** (2004), 224–229.

[215] J. A. Stein: *Physik für Bauingenieure: Band 1: Schall*, AVH-Verlag, Hamburg (1997).

[216] N. Mahanta, S. Valiyaveettil: Surface modified electrospun poly(vinyl alcohol) membranes for extracting nanoparticles from water. *Nanoscale* ***3*** (2011), 4625–4631.

[217] S. Wu, F. Li, H. Wang, L. Fu, B. Zhang, G. Li: Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO_2 composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Polymer* ***51*** (2010), 6203–6211.

[218] X. Ju, M. Bowden, E. E. Brown, X. Zhang: An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate polymers* ***123*** (2015), 476–481.

[219] L. Zhou, H. Chen, X. Jiang, F. Lu, Y. Zhou, W. Yin, X. Ji: Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. *Journal of colloid and interface science* ***332*** (2009), 16–21.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Temperaturverlauf in einer ebenen Platte mit der Fläche *A* bei einem stationären Wärmestrom (nach [6]). 5

Abbildung 2.2: Temperaturverlauf in einer dünnen Schicht *dx* einer ebenen Platte mit der Fläche *A* bei einem instationären Wärmestrom (nach [6]). 7

Abbildung 2.3: Vergleich der Wärmeschutzniveaus der verschiedenen Richtlinien (*U*-Werte in $W\ m^{-2}\ K^{-1}$) für erstmaligen Einbau, Ersatz oder Erneuerung von Bauteilen [1,17,18,20–24]. 14

Abbildung 2.4: Häufigkeit der wichtigsten Dämmstoffe im deutschen Gebäudebestand (Stand: Januar 2011) [25]. 15

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des metastabilen Keimbildungs-Bereichs im Konzentrations-Temperatur-Diagramm (nach [43]). 23

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der freien Enthalpie der Keimbildung über den Radius des Keims [44]. 24

Abbildung 2.7: Skizze der Grenzflächenspannungen und des Kontaktwinkels eines neu gebildeten Keims an der Kontaktfläche zu einer Fremdphase (Substrat) bei der heterogenen Keimbildung (nach [42]). 26

Abbildung 2.8: Kristallstruktur des hexagonalen Eises I_h. Die Sauerstoffatome sind in weiß und die Wasserstoffatome in schwarz dargestellt (nach [53]). 28

Abbildung 2.9: Darstellung des Kristallwachstums in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten der flüssigen Phase. Die Wachstumsfront propagiert von links nach rechts. (a) Planares Wachstum mit einem positiven Temperaturgradienten. (b) Säulen-/lamellenartiges Wachstum mit einem negativen Temperaturgradienten (Temperaturinversion an der Grenzfläche). (c) Dendritisches Wachstum bei sehr hohem negativen Temperaturgradienten (nach [55]). 31

Abbildung 2.10: Darstellung des Kristallwachstums ausgehend von kalten Oberflächen (nach [55]). 32

Abbildung 2.11: Anzahl der Publikationen zum Thema Freeze-Casting von 2000 bis 2016 [58]. 34

Abbildung 2.12: Phasendiagramm von Wasser zur Verdeutlichung der Phasenübergänge während des Freeze-Castings (nach [104]). 35

Abbildung 2.13: Vergleich von natürlicher Struktur und synthetischer FC-Struktur in REM-Aufnahmen. (a) und (b) Querschnitt und Längsschnitt durch Zedernholz [5]. (c) und (d) Querschnitt und Längsschnitt einer synthetischen FC-Struktur aus Gelatine [85]. 36

Abbildung 2.14: Einfluss der Gefriergeschwindigkeit und der Partikelgröße auf das Eiswachstum und die daraus entstehenden Gefüge. Die Vol.-%-Angaben zeigen an, wie sich der Bereich des planaren Eiswachstums je nach Partikelkonzentration in der Dispersion verschiebt (nach [79]). 41

Abbildung 3.1: (a) Strukturformel der Wiederholeinheit von Polyvinylalkohol. (b) Projektion der Struktur von kristallinem Polyvinylalkohol entlang der kristallographischen c-Richtung (links) und der b-Richtung (rechts). Die gestrichelten Linien zeigen die Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der Polymerketten [113]. 44

Abbildung 3.2: Cellulose-Struktur. (a) Wiederholeinheit des Polysaccharids Cellulose (nach [132]). (b) Typischer Aufbau einer Cellulosefaser beginnend bei der Molekülstruktur [136]. 47

Abbildung 3.3: Schematischer Ablauf der Freeze-Casting-Experimente. (a) Polymer in Wasser lösen. (b) Partikel zugeben und mit Ultraschall dispergieren. (c) Freeze-Casting-Aufbau für das gerichtete Einfrieren der Lösungen/Dispersionen. (d) Proben im Vakuumexsikkator trocknen. 51

Abbildung 3.4: Versuchsaufbau für das Freeze-Casting. (a) Gesamter Aufbau mit Dewargefäß und Probenhalter (links), Regler (mitte) und Netzteil (rechts). (b) Nahaufnahme der Kühlfläche mit Temperaturfühler und Heizwicklung. Auf der Messingfläche wird der Teflonring platziert, in den die Probelösung/-dispersion eingefüllt wird. 52

Abbildung 3.5: Präparation der Probekörper für die Messungen. (a) Scheibenschnitt für die LFA-Messungen (links für transverse Messung und rechts für axiale Messung). (b) Probewürfel für die Bestimmung der Druckfestigkeit (Kantenlänge: 15 mm) [158]. (c) Schema zur Präparation der Würfel. Ober- und Unterseite werden für Messungen nicht verwendet (nach [70]). 55

Abbildung 3.6: Prinzipskizze zur Nomenklatur der Proben – „axial“ bedeutet parallel zur Gefrierrichtung (entlang der Porenkanäle) und „transversal“ bedeutet senkrecht dazu. 57

Abbildung 3.7: (a) Vereinfachter schematischer Aufbau einer LFA. (b) Theoretisches Signal einer Temperaturleitfähigkeitsmessung – Temperaturanstieg ΔT über die Zeit t, gemessen an der Probenoberseite (nach [161]). 59

Abbildung 3.8: Links: Messkammer der LFA mit Positionen für die Probenhalter. Rechts: Präparationsschritte für die LFA-Messung. Nachdem die Proben in Scheiben geschnitten wurden (oben für axiale Messung, unten für transversale), werden sie mit Graphitspray besprüht und zusammen mit der Unterlegscheibe im Probenhalter platziert. Bei den transversalen Proben mussten noch die Ecken abgetrennt werden, um sie für den Probenträger anzupassen. 60

Abbildung 3.9: (a) Schematische Auftragung der Temperaturänderung über die Zeit für die Auswertung einer THB-Messung mit dem Hot-Point-Sensor. (b) Hot-Point-Sensor. (c) Querschnitt einer Probemessung mit dem Sensor zwischen den Probehälften [165]. 61

Abbildung 3.10: Messaufbau einer THB-Messung. Die Spitze des Hot-Point-Sensors wird zwischen zwei planparallelen Probenscheiben (hier: axial geschnitten) platziert und mit einem Gewicht beschwert (m = 10g), um Luftspalte zwischen Probe und Sensor zu vermeiden. 63

Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen des Elektronenstrahls eines REM mit der Probenoberfläche [171]. 66

Abbildung 4.1: Freeze-Casts nach der Trocknung im Vakuum. Probekörper mit einem stützenden Partikelgerüst zeigen eine geringere Schrumpfung als reine PVA-Proben. (a) 10-0. (b) 5-0. (c) 10-15 SiO_2. (d) 5-1 MFC. (e) 10-5 NC. 73

Abbildung 4.2: Gegenüberstellung der verschiedenen Dichtewerte ausgewählter Proben mit den verschiedenen Zuschlägen. 75

Abbildung 4.3: Mögliche Erklärung für das Schrumpfungsverhalten der Freeze-Casts nach dem Trocknen: I. Polymerketten (in Lösung). II. Polymerketten werden vom wachsenden Eiskristall durchsetzt und gedehnt. III. Ist das Eis durch Sublimation entfernt worden, könnten durch die Kontraktion der Polymerketten Zugspannungen entstehen, die das Material schrumpfen lassen. 76

Abbildung 4.4: Auftragung der Porosität der Freeze-Casts gegen den Feststoffgehalt der Ausgangsdispersion aller Proben. 78

Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme (Intensität über 2-Theta) des PVA-Ausgangsmaterials sowie der daraus hergestellten Freeze-Casts (10-0) in axialer und transverser Richtung gemessen und der axialen PVA Probe. Die Peakpositionen des PVA stammen aus [113]. 80

Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen der reinen PVA-Freeze-Casts. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-0 Probe. (b) Querschnitt einer 10-0 Probe [158]. (c) Nahaufnahme der Porenwand einer 10-0 Probe. (d) Seitenansicht einer 5-0 Probe. 82

Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und SiO_2-Partikeln. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-10 SiO_2 Probe. (b) Querschnitt einer 10-10 SiO_2 Probe. (c) Nahaufnahme einer 10-10 SiO_2 Probe. (d) Seitenansicht einer 5-10 SiO_2 Probe. 83

Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und MFC-Fasern. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-0,5 MFC Probe. (b) Querschnitt einer 10-0,5 MFC Probe. (c) Nahaufnahme einer 5-0,5 MFC Probe. (d) Seitenansicht einer 5-1 MFC Probe. 85

Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der Freeze-Casts aus PVA und Nano-Ton. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) Seitenansicht einer 10-5 NC Probe. (b) Querschnitt einer 10-5 NC Probe. (c) Nahaufnahme einer 5-5 NC Probe. (d) Seitenansicht einer 5-5 NC Probe. 86

Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Wachstums von Eiskristallen unter äußeren Temperaturgradienten. Die Rippeln an der Oberseite der Eiskristalle lassen sich meist als Negativform auf den Porenwänden wiederfinden (nach [57]). 87

Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Gefrierrate (rote Kurve) und des Porendurchmessers (blaue Kurve) zum Abstand von der kalten Fläche eines 10-0 Freeze-Casts. Wie erwartet zeigt sich eine Zunahme der Porenweite mit abnehmender Gefriergeschwindigkeit. Die Fehlerbalken zeigen Standardabweichungen bei der Porenweite bzw. die Ablesegenauigkeit bei der Gefrierrate (ca. 10%) und dem Bodenabstand (ca. 0,5 mm). (a) - (d) beziehen sich auf die zugehörigen REM-Aufnahmen in Abbildung 4.12 88

Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen eines 10-0 Freeze-Casts bei unterschiedlichen Abständen zur Kühlfläche (gefroren wurde von rechts nach links). (a) wenige Mikrometer; (b) 5 mm; (c) 10 mm; (d) 17 mm. 89

Abbildung 4.13: 3D-Ausschnitte eines 10-0 Freeze-Casts aus verschiedenen Blickwinkeln, aufgenommen mit einem 3D-Röntgenmikroskop. Die Kantenlänge der Würfel beträgt etwa 250 µm. 90

Abbildung 4.14: Auftragung des introdierten Quecksilber-Volumens und des differentiellen Volumens gegen den Porenradius. (a) Messserie mit 10 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten. (b) Messserie mit 5 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten. 92

Abbildung 4.15: Auftragung des introdierten Quecksilber-Volumens und des differentiellen Volumens gegen den Porenradius. (a) Messserie mit 0,5 Gew.-% MFC-Fasern und verschiedenen PVA-Gehalten. (b) Messserie mit 5 Gew.-% Nano-Ton und verschiedenen PVA-Gehalten. 93

Abbildung 4.16: Gemessene Wärmekapazitäten der Ausgangsstoffe zwischen 0 und 60 °C. Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Messungen. 96

Abbildung 4.17: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der THB in Abhängigkeit vom Gehalt an SiO_2-Partikeln. Die Fehlerbalken repräsentieren den Gerätefehler von 10%. (a) 5 Gew.-% PVA. (b) 7,5 Gew.-% PVA. (c) 10 Gew.-% PVA. 99

Abbildung 4.18: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der THB für die Freeze-Casts mit MFC und Nano-Ton in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. Die Fehlerbalken repräsentieren den Gerätefehler von 10%. (a) 0,5 Gew.-% MFC. (b) 1 Gew.-% MFC. (c) 2,5 Gew.-% Nano-Ton. (d) 5 Gew.-% Nano-Ton. 100

Abbildung 4.19: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der LFA in Abhängigkeit vom Gehalt an SiO_2-Partikeln bei 25 °C. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen der Einzelmessungen. (a) 5 Gew.-% PVA. (b) 7,5 Gew.-% PVA. (c) 10 Gew.-% PVA. 102

Abbildung 4.20: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung mit der LFA für die Freeze-Casts mit MFC und Nano-Ton in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt bei 25 °C. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen der Einzelmessungen. (a) 0,5 Gew.-% MFC. (b) 1 Gew.-% MFC. (c) 2,5 Gew.-% Nano-Ton. (d) 5 Gew.-% Nano-Ton. 103

Abbildung 4.21: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Freeze-Casts unter axialer (oben) und transversaler (unten) Belastung. (a) reine PVA-Proben. (b) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen SiO_2-Gehalten. Gerätefehler für Druck- und Dehnungsmessung <0,5%. 108

Abbildung 4.22: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Freeze-Casts unter axialer und transversaler Belastung. (a) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen MFC-Gehalten. (b) Proben mit 7,5 Gew.-% PVA und verschiedenen Nano-Ton-Gehalten. Gerätefehler für Druck- und Dehnungsmessung <0,5%. 109

Abbildung 4.23: Verformungsverhalten (Foto und vereinfachtes Schema) der reinen PVA-Freeze-Casts bei uniaxialen Druckversuchen. Die roten Pfeile stellen die Richtung der Materialverschiebung während der Belastung dar. (a) 10-0 Probe nach axialer Belastung. (b) 10-0 Probe nach transversaler Belastung [158]. 110

Abbildung 4.24: Verformungsverhalten (Foto und vereinfachtes Schema) der PVA-Freeze-Casts mit SiO_2-Partikeln bei uniaxialen Druckversuchen. Die roten Pfeile stellen die Richtung der Materialverschiebung während der Belastung dar. (a) 10-10 SiO_2 nach axialer Belastung. (b) 10-10 SiO_2 nach transversaler Belastung. 111

Abbildung 4.25: Schema zur Bestimmung der Druckfestigkeit der Freeze-Casts bei axialer und transverser Belastung am Beispiel der Spannungs-Dehnungs-Kurven der 10-0,5 MFC Proben. 112

Abbildung 4.26: Druckfestigkeit aufgetragen gegen den SiO_2-Gehalt der Freeze-Casts. (a) bei axialer Belastung (σ_{ax}). (b) bei transversaler Belastung (σ_{tr}). Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind. 113

Abbildung 4.27: Vergleich der Druckfestigkeit der reinen PVA- und der PVA+MFC-Freeze-Casts in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. (a) bei axialer Belastung. (b) bei transversaler Belastung. Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind. Die Geraden sind in erster Linie als Trendlinien zu verstehen, da nicht klar ist, ob der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und PVA-Gehalt wirklich linear ist. 114

Abbildung 4.28: Vergleich der Druckfestigkeit der reinen PVA- und der PVA+NC-Freeze-Casts in Abhängigkeit vom PVA-Gehalt. (a) bei axialer Belastung. (b) bei transversaler Belastung. Die Fehlerbalken repräsentieren Standardabweichungen. Bei einigen Messpunkten sind diese so klein, dass sie nicht erkennbar sind. Die Geraden sind in erster Linie als Trendlinien zu verstehen, da nicht klar ist, ob der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und PVA-Gehalt wirklich linear ist. 115

Abbildung 4.29: Gegenüberstellung der mechanischen Kennwerte und der Dichte $\rho cube$ aller Freeze-Casts mit den unterschiedlichen Zuschlägen. (a) axiale Druckfestigkeit, (b) transversale Druckfestigkeit, (c) axiales E-Modul, (d) transversales E-Modul. 117

Abbildung 4.30: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Balsaholz unter verschiedenen Belastungsrichtungen. Axial bedeutet parallel zu den Fasern, radial und tangential senkrecht dazu (nach [197]). 119

Abbildung 4.31: Elastische Verformung eines hexagonalen Wabensegments unter uniaxialer Druckbeanspruchung. (a) Biegung der Zellwände bei transversaler Belastung. (b) Stauchung der Zellen bei axialer Belastung (nach [5]). 121

Abbildung 4.32: Vergleich der Versagensbilder von zwei 10-0 Würfelproben (a) trocken und (b) feucht belastet. Es ist zu erkennen, dass die Kanten in (b) stärker ausfransen. Bei dem schwarzen Fleck in (b) handelt es sich um beginnende Schimmelbildung. 124

Abbildung 4.33: Reaktionsschema der Quervernetzung von PVA mit Glutaraldehyd. Die OH-Gruppen des GA reagieren in saurem Milieu mit den OH-Gruppen der PVA-

Ketten unter Abspaltung von Wasser und bilden kovalente Bindungen aus (nach [203]). 125

Abbildung 4.34: Test der Stabilität der GA-Freeze-Casts in Wasser. 126

Abbildung 4.35: Versuche zur Vergrößerung der Proben. (a) Versuchsaufbau; Innendurchmesser des Teflon-Behälters: 50 mm. (b) Vergleich eines gewöhnlichen 10-0 Freeze-Casts (rechts) und einer hochskalierten Probe gleicher Zusammensetzung (links). (c) REM-Aufnahme des vergrößerten Freeze-Casts. 128

Abbildung 4.36: Ergebnisse der Kerzentests zum Brandverhalten der Freeze-Casts. (a) Die Probe 10-0 brennt komplett ab. (b) Die Probe 10-0,5 MFC brennt ebenfalls komplett ab. (c) Anschnitt der Probe 10-10 SiO_2 nach ca. einer Minute Flammenexposition. Nachdem die Oberfläche verkohlt ist, brennt sie nicht mehr und das Innere ist vor den Flammen geschützt. (d) Die Probe 10-5 NC ebenfalls nach ca. einer Minute Flammenexposition. Auch hier hat sich eine schützende Hülle um das Material entwickelt, sobald das PVA an der Oberfläche abgebrannt ist. 130

Abbildung 4.37: Versuche zum Freeze-Casting weiterer Materialkombinationen. (a) 5 Gew.-% PVP mit 10 Gew.-% SiO_2 (links, gut getrocknet) und ohne Zuschläge (rechts, geschmolzen). Beide waren gemeinsam im Vakuum. (b) 10 Gew.-% PVDF in DMSO als Lösemittel. (c) 10 Gew.-% PVA mit 0,5 Gew.-% Carbon Black. 134

Abbildung 4.38: REM-Aufnahmen der Freeze-Cast-Strukturen verschiedener Polymere. Die roten Pfeile zeigen die Gefrierrichtung an. (a) 5 Gew.-% PVP + 10 Gew.-% SiO_2. (b) 10 Gew.-% PAA + 10 Gew.-% SiO_2. (c) und (d) 10 Gew.-% PVDF mit DMSO als Lösemittel. 135

Abbildung 6.1: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe Nano-Ton (hydrophiles Bentonit, Sigma Aldrich), amorphes SiO_2 (AEROSIL MOX 80, Evonik) und MFC (mikrofibrillierte Cellulose, Weidmann Fibertechnology). 142

Abbildung 6.2: Partikelgröße der Zuschläge unbehandelt (oben) und nach fünfzehnminütiger Ultraschallbehandlung (unten). (a) Nano-Silika. (b) Nano-Ton. 143

Abbildung 6.3: Zusammenstellung möglicher Schädigungen der Probekörper. (a) 10-5 NC: kurzzeitiger Verlust des Vakuums (ca. 15min) hat zu einem ringförmigen Anschmelzen im Inneren geführt. (b) 10-10 SiO_2: Risse im Inneren durch Zugspannungen nach dem Trocknen. (c) 10-0: komplett geschmolzen durch zu geringes Vakuum. (d) 10-0: einige Stellen im Inneren (links) sind nicht gut getrocknet – evtl. geschlossene Poren. (e) 10-15 SiO_2: zu schneller Vortrieb beim Sägen führte zu Rippeln auf der Probenoberfläche. (f) 5-0: bei sehr weichen Proben kann es dazu kommen, dass sie sich nach dem Sägen verformen. (g) 10-0: zu geringes Vakuum, Probe schlecht getrocknet. (h) 10-5 NC: gute, ungestörte Probe. 144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Aufstellung der wichtigsten Dämmstoffe im Bauwesen und deren Eigenschaften. Die meisten Daten stammen aus [31] und [34]. Die Beurteilung des Brandverhaltens geschieht nach DIN EN 13501-1 [28]. Werte aus anderen Quellen wurden entsprechend gekennzeichnet. 21

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der reinen PVA-Freeze-Casts und derer mit SiO_2 als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt. 56

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Freeze-Casts mit mikrofibrillierter Cellulose (MFC) als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt. 56

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Freeze-Casts mit Nano-Ton (NC) als Zuschlag. Die Probenbezeichnungen sind kursiv dargestellt. 56

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der theoretisch berechneten und der gemessenen Rohdichten der Freeze-Cast-Probekörper sowie der Porosität. 74

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Versuchsreihe zur Quervernetzung des PVA mit Glutaraldehyd. 125

Tabelle 4.3: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit (WLF) und Druckfestigkeit von gewöhnlichen und quervernetzten PVA-Freeze-Casts. 127

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Versuche zur Brennbarkeit der verschiedenen Freeze-Casts. 131

Tabelle 6.1: Zusammenstellung aller Ergebnisse für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C mittels Light-Flash-Verfahren. Die c_p-Werte wurden wie in 4.5.1 beschrieben bestimmt und die Wärmeleitfähigkeiten über Gleichung 3.2 berechnet. 145

Tabelle 6.2: Zusammenstellung aller Ergebnisse der uniaxialen Druckversuche, abgelesen aus den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven. 146

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe. Die Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Essen, den 26.02.19

_____

Kevin Voges