

# Gläser und Glaskeramiken im System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mit ZrO<sub>2</sub> als Keimbildner

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Marc Dittmer

geboren am 19. Januar 1982 in Leinefelde

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Christian Rüssel
2. Prof. Dr. Dörte Stachel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 02. November 2011

Meiner lieben Familie.

## Inhalt

1. Einleitung und Zielstellung .....	6
2. Theoretische Grundlagen.....	9
2.1. Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung.....	9
2.2. Herstellung von Glaskeramiken aus Gläsern.....	12
2.2.1. Keimbildung .....	13
2.2.2. Kristallwachstum .....	16
2.2.3. Gesteuerte Kristallisation .....	17
2.3. Das Glassystem MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	18
2.3.1. Grundglas .....	18
2.3.2. Wirkung des Keimbildners TiO <sub>2</sub> .....	23
2.3.3. Wirkung von (TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) Keimbildnergemischen .....	23
2.3.4. Wirkung des Keimbildners ZrO <sub>2</sub> .....	24
3. Untersuchungs- und Analysemethoden .....	26
3.1. Dilatometrie .....	26
3.2. Differenzthermoanalyse DTA .....	26
3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie XRD.....	27
3.4. Elektronenmikroskopie.....	28
3.5. Mikrohärteprüfung.....	30
3.6. Bestimmung der Bruchzähigkeit .....	31
3.7. Bestimmung der Biegebruchfestigkeit .....	31
3.8. Bestimmung des Elastizitätsmoduls .....	33
4. Glaszusammensetzungen und Herstellung der Glaskeramiken.....	35
4.1. Glaszusammensetzungen .....	35
4.1.1. Grundglassystem .....	36
4.1.2. Unterschiedliche ZrO <sub>2</sub> -Konzentrationen bei konstanter SiO <sub>2</sub> -Konzentration.....	36
4.1.3. Additiver Zusatz von ZrO <sub>2</sub> zur Cordierit-Zusammensetzung .....	37
4.1.4. Zusammensetzung aus dem Mullitfeld.....	37
4.1.5. Einfluss verschiedener Zusätze .....	38
4.1.6. Einsatz von monoklinem ZrO <sub>2</sub> .....	38
4.2. Herstellung der Gläser .....	38
4.3. Herstellung der Glaskeramiken .....	39

5. Ergebnisteil.....	41
5.1. Charakterisierung der Gläser .....	41
5.2. Charakterisierung der Kristallisationseigenschaften .....	47
5.2.1. Untersuchung des Grundglases Z6a .....	47
5.2.2. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens bei variierten $ZrO_2$ -Konzentrationen .....	56
5.2.3. Zusammensetzung aus dem Mullitfeld.....	59
5.2.4. Einfluss verschiedener Zusätze ( $ZnO$ , $SnO_2$ , $P_2O_5$ ) auf die Kristallisation .....	60
5.2.5. Austausch von $Y_2O_3$ -stabilisiertem $ZrO_2$ gegen monoklines $ZrO_2$ .....	64
5.3. Mechanische Eigenschaften .....	69
5.3.1. Mechanische Eigenschaften des Grundglases (Z6a) .....	69
5.3.2. Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bei veränderten $ZrO_2$ -Konzentrationen .....	70
5.3.3. Mechanische Eigenschaften der Zusammensetzung aus dem Mullitfeld.....	74
5.3.4. Mechanische Eigenschaften der Glaszusammensetzungen mit Zusätzen an $ZnO$ , $SnO_2$ und $P_2O_5$ .....	75
5.3.5. Mechanische Eigenschaften bei Austausch von $Y_2O_3$ -stabilisiertem gegen monoklines $ZrO_2$ .....	78
5.4. Raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ausgewählter Gläser und Glaskeramiken.....	84
5.4.1. Rasterelektronenmikroskopie an ausgewählten Glaskeramiken .....	84
5.4.2. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ausgewählter Glaskeramiken .....	86
6. Diskussion .....	99
6.1. Untersuchung der Gläser .....	100
6.2. Untersuchung der Kristallisationseigenschaften der Zusammensetzungen.....	101
6.3. Mechanische Eigenschaften der untersuchten Glaskeramiken.....	109
6.4. Charakterisierung der Kristallisationseigenschaften mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie .....	114
7. Zusammenfassung .....	118
8. Literaturverzeichnis .....	121
9. Abbildungsverzeichnis .....	131
10. Tabellenverzeichnis .....	136

## 1. Einleitung und Zielstellung

Im System  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ist es möglich, Glaskeramiken mit guten mechanischen Eigenschaften herzustellen, die beispielsweise als Festplattensubstrate [1] oder auch im Bereich der Dentalkeramiken verwendet werden können. In den letzten Jahrzehnten wurden sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Kristallisationseigenschaften untersucht [2 - 11]. Aufgrund der Neigung dieses Systems zur Oberflächenkristallisation [2] werden zum Erreichen einer Volumen kristallisation sowie zur Verbesserung der Feinkristallinität Keimbildner eingesetzt [12]. Die bisher am häufigsten verwendeten und untersuchten Keimbildner sind  $\text{TiO}_2$  [5, 7],  $\text{ZrO}_2$  [13, 14] oder aber ein Gemisch dieser beiden Keimbildner [11]. Durch den Einsatz dieser Keimbildner ist es möglich, Kristallphasen mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auszuscheiden, um hochfeste Glaskeramiken herzustellen [2]. Es können dadurch Glaskeramiken mit mechanischen Festigkeiten bis zu 450 MPa, Mikrohärtens bis zu 13 GPa und Elastizitätsmodulen bis zu 140 GPa hergestellt werden [15]. Zur Realisierung dieser mechanischen Eigenschaften werden in diesem System der Spinell ( $\alpha_{20-800\text{ }^\circ\text{C}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]) und der tief-Quarz ( $\alpha_{20-300\text{ }^\circ\text{C}} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]) ausgeschieden, die gegenüber der Restglasphase einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Weiterhin führt die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarzphase zu einer Volumenkontraktion von 0,8% während des Abkühlens auf Raumtemperatur [16]. Jedoch hängt die Bildung dieser Kristallphasen von der Kristallisationstemperatur ab. Bei vergleichbar niedrigen Kristallisationstemperaturen wird die hoch-Quarz-Mischkristallphase ausgeschieden und durch den Einbau von MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in das Kristallgitter stabilisiert. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur wandelt sich diese somit nicht in die tief-Quarz-Mischkristallphase um. Werden die Kristallisationstemperaturen oder die Kristallisationszeiten erhöht, nehmen die Konzentrationen an MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die in das Quarzgitter eingebaut sind, bis auf rund 2 Mol-% ab und führen somit zur Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase während des Abkühlens der Proben auf Raumtemperatur [17]. Bei den reinen Quarzphasen findet diese Umwandlung während des Abkühlens bei 573 °C statt [16]. Im Gegensatz dazu ist die Umwandlungstemperatur durch den Einbau von MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu niedrigeren Temperaturen verschoben (480 bis 530 °C) [15]. Die Umwandlung der hoch- in

die tief-Quarz-Mischkristallphase führt wiederum zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Beispielsweise berichten Wange et al. über die Herstellung von Glaskeramiken im Temperaturbereich zwischen 800 und 1200 °C dieses Systems unter Verwendung des Keimbildners TiO<sub>2</sub>. In diesen Proben wurde ein Peak bei  $2\theta \approx 26,1^\circ$  (800 °C/2 h → 1050 °C/3 h) mittels Röntgendiffraktometrie beobachtet, welcher der hoch-Quarz-Mischkristallphase zugeschrieben wurde. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen kombiniert mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) zeigten, dass diese hoch-Quarz-Mischkristallphase beträchtliche Mengen an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten. Wurden die Proben bei Kristallisationstemperaturen  $\geq 1080$  °C getempert, führte dies zu einer Kristallphase, die SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $> 97$  Mol-% bzw. nur noch geringe Konzentrationen an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufwies. Diese Phase wurde der tief-Quarz-Mischkristallphase zugeschrieben, welche sich während des Abkühlens auf Raumtemperatur durch Umwandlung der hoch-Quarz-Mischkristallphase bildete. Der Hauptpeak der tief-Quarz-Mischkristallphase wurde bei  $2\theta \approx 26,6^\circ$  gefunden. Diese Umwandlung führt zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls, der Vickers-Härte und der Bruchzähigkeit der Proben [15].

Auch Hunger et al. studierte die Kristallisation und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften im MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> System, jedoch unter Verwendung des Keimbildnergemisches TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Als Ergebnis dieser Untersuchungen konnten Vickers-Härten bis zu 13 GPa, Bruchzähigkeiten bis zu  $1,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  und Festigkeiten bis zu 459 MPa erreicht werden [18]. Des Weiteren wurde der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen an ZnO auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Kristallisationseigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich, dass ZnO die Transformationstemperatur senken kann, was auch zu einer Erniedrigung der Viskosität während des Schmelzprozesses führen sollte. Die Untersuchungen an den ZnO enthaltenden Glaskeramiken ergaben auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [12]. Auch die Zusätze P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [10, 19] und SnO<sub>2</sub> [20, 21] wirkten sich gut auf die Kristallisationseigenschaften und mechanischen Eigenschaften aus und brachten Festigkeitssteigerungen bis zu 400 MPa bzw. 180 MPa.

In der Vergangenheit wurde zur Herstellung hochfester Glaskeramiken im System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> zur Ausscheidung der Quarz-Mischkristallphase TiO<sub>2</sub> oder ein Gemisch aus TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> als Keimbildner verwendet. Jedoch führt der Einsatz von TiO<sub>2</sub> sowohl einzeln als

auch im Gemisch mit  $\text{ZrO}_2$  aufgrund der Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$  zu gefärbten Glaskeramiken (violett bis blau) [22]. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von  $\text{ZrO}_2$  zu farblosen bzw. weißen Glaskeramiken [23, 24]. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit auf den Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner im MAS-System eingegangen werden. Dafür wurden Gläser mit unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ , mit Zusätzen von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  sowie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -freie Gläser hergestellt und durch Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten in Glaskeramiken überführt. Im Vordergrund der Untersuchungen stehen die Kristallisationseigenschaften und die mechanischen Eigenschaften der Glaskeramiken, ebenso wie die Auswirkungen geringer Unterschiede in den Zusammensetzungen.

Zum Erreichen dieser Ziele wurde speziell die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase durch Röntgendiffraktometrie sowie die mechanischen Eigenschaften wie Biegebruchfestigkeiten, Elastizitätsmoduli, Mikrohärtigkeit und Bruchzähigkeiten bestimmt. Weiterhin wurde an einer ausgewählten Zusammensetzung die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarzmischkristallphase anhand einer Temperatur- und Zeitreihe durch Rietveld-Verfeinerung und Dilatometrie untersucht.

Des Weiteren wurden die Einflüsse der Zusätze  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die Kristallphasen sowie der Einfluss von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  anstatt  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  durch Röntgendiffraktometrie und Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bestimmt. An ausgewählten Gläsern und Glaskeramiken wurden zusätzlich rasterelektronenmikroskopische als auch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Strukturen und der Abfolge der Kristallisation bei Variation der Kristallisationstemperatur und auch Kristallisationszeit vorgenommen.



## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung

Glas ist bei Raumtemperatur ein spröder Werkstoff, dessen mechanische Festigkeit mit ca. 50 MPa gegenüber organischen Fasern mit 390 MPa und Metallen mit 290 bis etwa 3000 MPa recht gering ist [2]. Aus diesem Grund wird bereits seit vielen Jahren versucht die Festigkeit mit verschiedenen Methoden zu erhöhen. Primär wird die Festigkeit durch die Stärke der chemischen Bindung zwischen den einzelnen Glasbausteinen bestimmt, jedoch gibt es auch eine große Anzahl von sekundären Einflüssen, welche sich auf die Festigkeit auswirken. Zur Berechnung der theoretischen Festigkeit eines Glases gibt es verschiedene Ansätze bzw. Versuche. Bei allen Methoden gehen entweder nicht genügend bekannte Materialeigenschaften oder grobe Näherungen in die Berechnung ein. Jedoch liegen die Ergebnisse aller Berechnungsversuche in gleichen Größenordnungen und sind um ein Vielfaches höher als die resultierenden, gemessenen Festigkeiten. Beispielsweise lässt sich durch die Veränderung der Probengeometrie die Festigkeit auf 2,4 bis 4,9 GPa (je nach Glaszusammensetzung) bei Glasfasern steigern [25]. Gegenüber der Glasstruktur besitzt die Beschaffenheit der Oberfläche einen größeren Einfluss auf die Festigkeit [2]. Dabei können geringe Oberflächendefekte bereits zu einer stark abnehmenden, resultierenden Festigkeit gegenüber den theoretisch berechneten Festigkeiten, die je nach Berechnungsmethode etwa zwischen 10.000 und 30.000 MPa liegen können, führen [2]. Diese Oberflächendefekte können bereits durch eine Feuerpolitur oder durch Flusssäureätzung stark vermindert werden, wobei Festigkeitssteigerungen um das Vier- bis Fünffache erreicht werden können [2, 26, 27, 28]. Wird die Dimension der zu untersuchenden Probenkörper verkleinert, z. B. bei dünnen Stäben mit Festigkeiten von ca. 690 MPa, können die Festigkeiten mittels der Feuerpolitur bis auf 1370 MPa und mit der Flusssäureätzung sogar auf 1770 bis 3430 MPa erhöht werden [2]. Durch erneutes Einbringen von Oberflächenfehlern sinkt die Festigkeit jedoch wieder auf den Ausgangswert [2, 29]. Demzufolge ist es notwendig andere Verfahren zu nutzen, um die Festigkeiten dauerhaft zu erhöhen bzw. diese Festigkeit langfristig zu erhalten. In der Technik kommen hierbei vorwiegend Verfahren in Frage, durch welche die makroskopischen Oberflächenverletzungen verhindert oder unwirksam gemacht werden können [2, 30, 31].

Eine Möglichkeit der Festigkeitssteigerung besteht in der sogenannten „Härtung“ bzw. der thermischen Vorspannung des Glases. Die Bezeichnung „Härtung“ ist zwar immer noch üblich, allerdings irreführend, da das Glas zwar fester, aber nicht härter wird. Bei dieser Methode wird das Glas bis knapp unter die Transformationstemperatur erhitzt und dann durch Anblasen mit Kaltluft [32], durch Abschrecken mit Wasser [32], durch Andrücken von Metallplatten oder durch das Eintauchen in eine Flüssigkeit abgeschreckt [33]. Dies führt zu stark unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten des Glasstücks, wodurch die Oberfläche sehr schnell erstarrt, während es bei den darunterliegenden Schichten zu einer Kontraktion kommt. Die schnelle Erstarrung der Oberfläche führt zur Ausbildung starker Druckspannungen, wobei sich bildende Zugspannungen im Inneren des Glases in Kauf genommen werden. Infolgedessen werden Oberflächenrisse durch Zusammendrücken am Reißen bzw. am Einleiten eines Bruchvorganges bei einer Belastung gehindert. Die entstandene Druckspannungszone muss dabei so weit in das Innere hineinreichen, dass die Kerbrisse nicht in darunterliegende Bereiche gelangen. Somit konnten die Festigkeiten auf ca. 200 MPa erhöht werden. [2, 30, 34].

Außerdem können siliciumorganischer Verbindungen aufgebracht werden. Dabei wird entweder ein  $\text{SiO}_2$ -Film durch kurzzeitiges Eintauchen in eine Chlorsilanlösung oder Sprühbeschichtungsverfahren [35, 36] mit anschließender Hydrolyse auf einem Glasgegenstand erzeugt oder die Glasgegenstände werden siliconisiert. Auf diese Weise wird einerseits eine Druckspannungszone erzeugt und andererseits werden die vorhandenen groben Risse regelrecht zuzementiert. Erfolgt vorher eine Flusssäurebehandlung, können die Festigkeiten von ca. 50 auf bis zu 540 MPa gesteigert werden [2, 30].

Eine andere Möglichkeit die Festigkeit zu steigern, besteht im Entzug von Ionen nahe der Transformationstemperatur aufgrund gesteigerter Geschwindigkeit bei Ionendifusionsprozessen. Hierbei können beispielsweise die Na-Ionen durch das Überleiten von Gasen wie  $\text{SO}_2$  oder  $\text{HCl}$  durch die Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  am Rückdiffundieren gehindert werden. Somit können an Alkaliionen-verarmte und  $\text{SiO}_2$ -reiche Glasoberflächen erzeugt werden. Beim anschließenden Abkühlen führt dies aufgrund der niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu Druckspannungen [2, 30, 37, 38, 39].

Alternativ zur Möglichkeit Netzwerk wandler aus der Oberfläche zu entfernen, können diese zum einen durch Ionenaustausch ohne nachträgliche Kristallisation oder durch einen

Ionenaustausch mit nachträglicher Kristallisation erreicht werden. Beim Ionenaustausch ohne nachträgliche Kristallisation werden beispielsweise Natrium-haltige Gläser unterhalb von  $T_g$  in eine Kaliumsalzschmelze eingetaucht um den Ionenaustausch zu ermöglichen [40 - 43]. Aufgrund des höheren Platzbedarfes der Kaliumionen in der Glasoberfläche werden Druckspannungen erzeugt. Da dieses Verfahren bei Temperaturen unterhalb  $T_g$  durchgeführt wird, können die erzeugten Druckspannungen nicht mehr relaxieren und bleiben somit erhalten. Im Fall des Ionenaustausches mit nachträglicher Kristallisation werden Natrium- bzw. Kalium-haltige Gläser oberhalb der Transformationstemperatur eine bestimmte Zeit in eine Salzschnmelze (bspw.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) eingetaucht [31]. Dies führt zum Alkaliionen-Austausch, wobei die entsprechenden Kationen in einer Oberflächenglasschicht angereichert werden. Da die Temperaturen für dieses Verfahren oberhalb der Transformationstemperatur liegen, können die Spannungen während des Abkühlens relaxieren. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens stellt das „Chemcor-Verfahren“ dar [44], bei dem ein spezielles Glas ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{TiO}_2)$ ) nach dem erfolgten Ionenaustausch (Zusammensetzung gleich dem eines Pyroceramglases) einer Temperaturbehandlung unterzogen wird. Dabei kristallisieren Spodumen und h-Eukryptit in der Oberflächenschicht [2, 44], deren thermische Ausdehnungskoeffizienten extrem niedrig sind, wodurch es zur Ausbildung sehr hoher Druckspannungen kommt. Die so erreichten Festigkeiten liegen zwischen 590 - 690 MPa [2, 30]. Eine Weiterentwicklung stellt das Alkalialumo-Silicatglas CORNING®GORILLA® mit Festigkeiten bis zu 800 - 900 MPa dar [45].

Eine Festigkeitssteigerung kann auch durch ein Mehrschichtglas erreicht werden. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nehmen von innen nach außen mit jeder neuen Glasschicht ab. Durch die verschiedenen Schichten kann sich ein Bruch somit nicht bis zum Inneren des Glases ausbreiten [2, 30].

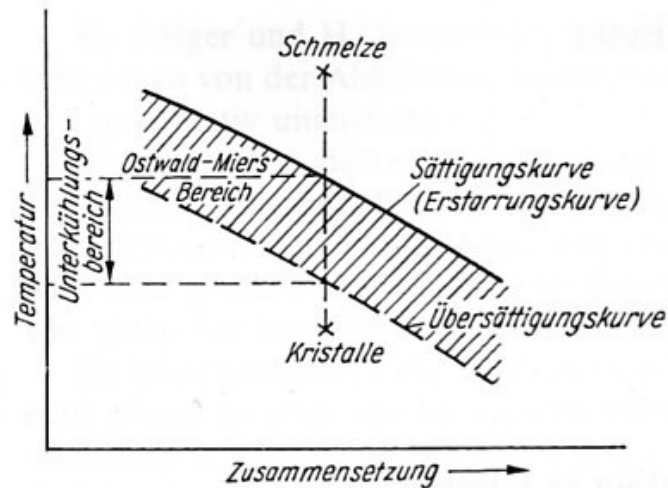
Die bisher erwähnten Verfahren beziehen sich in erster Linie auf das Verhindern bzw. Unwirksam machen von Oberflächenverletzungen. Ein großes Problem der bisher genannten Methoden besteht jedoch darin, dass bei der Verletzung dieser Oberflächenschicht oder durch ihr Anschleifen die Festigkeit wieder auf die des Ausgangsglases sinkt. Derartige Gläser müssen deshalb vor der Festigkeitssteigerung bearbeitet werden. Daher wäre es von Vorteil, ein Glas mit bereits hoher Grundfestigkeit im gesamten Volumen zu verfestigen. Zum einen sollten Alkaliionen vermieden werden, da diese die Festigkeit des silicatischen Netzwerkes besonders schwächen [2]. Zum anderen besteht die Möglichkeit das makroskopische

Druckspannungskonzept auf den mikroskopischen Bereich zu übertragen. Diese Möglichkeit bietet eine gesteuerte Kristallisation, wenn dabei Kristallphasen erzeugt werden können, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient höher ist als jener der Restglasphase [2, 46]. Die höheren Ausdehnungskoeffizienten führen beim Abkühlen zu stärkeren Kontraktionen der Kristalle und setzen somit die sie umgebende Restglasphase unter tangentialer Druckspannung [6]. Durch diese lokalen Spannungen wird den Riss erweiternden Zugkräften ein höherer Widerstand entgegengesetzt. Dieser Druckspannungs- bzw. Verfestigungseffekt wird umso größer, je größer die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten beider Phasen wird [2]. Somit besteht die Möglichkeit die Materialien nachträglich zu bearbeiten bzw. sollten kleinere Verletzungen der Oberflächen nicht zu einem Absinken der Festigkeiten führen. Glassysteme die sich für dieses Konzept besonders bewährt haben, sind zum einen das in dieser Arbeit genutzte  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System und zum anderen das  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -System. In beiden Systemen werden Kristallphasen mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgeschieden, wobei im Fall des  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System zusätzlich keine Alkaliionen zum Einsatz kommen [2, 30].

## 2.2. Herstellung von Glaskeramiken aus Gläsern

Maßgeblichen Einfluss auf die Herstellung der Keramiken aus Gläsern (Glaskeramiken) besitzen die Keimbildung und das weitere Wachstum der Kristalle. In der vorliegenden Arbeit soll dabei auf grundlegende Aspekte der Keimbildung, der Kristallisation und der gesteuerten Kristallisation eingegangen werden.

Für eine Kristallisation ist die Bildung von Kristallkeimen notwendig. Daher kommt dem Temperaturbereich zwischen flüssiger Schmelze und festem, kristallinem Zustand, in dem die Keimbildung erfolgt, besondere Bedeutung zu. Während des Abkühlens werden in einer Schmelze erst beim Überschreiten der Übersättigungskurve spontan Keime und daraus nachfolgend Kristalle gebildet. Der Bereich zwischen der Sättigungs- und Übersättigungskurve, in dem die Keimbildung verzögert abläuft, wird Ostwald-Miersscher-Bereich (Abb. 1) genannt und ist nicht exakt definierbar.



**Abb. 1** Schematische Darstellung des Übergangs einer hochviskosen Schmelze in den kristallinen Zustand [2].

So könnte in diesem Gebiet ein eingebrachter Kristall wachsen, jedoch ist die Keimbildung gehemmt. Die Häufigkeit mit der Keime gebildet werden, ist zum einen von der Keimbildungsarbeit und zum anderen von der Aktivierungsenergie abhängig. Die Keimbildungsarbeit ist der Energie proportional, welche für die Bildung des Keims aufgewendet werden muss, wenn sich die Bausteine am Ort der Keimbildung befinden, d. h. sie ist die Differenz der Energie für die Bildung einer neuen Phasengrenzfläche unter Überwindung der Oberflächenspannung der Umgebung und der Energie, die bei der Keimbildung (amorpher Bereich geht in geordnetes Kristallgitter über) frei wird. Die Aktivierungsenergie wird für den Transport der Bausteine an den Ort der Keimbildung benötigt [2].

### 2.2.1. Keimbildung

Bevor sich ein Keim bilden kann, müssen die zum Aufbau des Keims nötigen Komponenten in richtiger Zahl und Lage zusammengeführt werden, wobei die Unterkühlung der Schmelze eine wichtige Rolle spielt. Kleine Keime besitzen einen erhöhten Dampfdruck und somit einen tieferen Schmelzpunkt. Daraus folgt nach Tammann, dass die Keimbildungsrate unmittelbar unterhalb der Schmelztemperatur verschwindend klein ist. Durch das Absenken der Temperatur kann die freiwerdende Keimbildungswärme leichter abgeführt werden, allerdings steigt die Viskosität der unterkühlten Schmelze mit abnehmender Temperatur an.

Eine zunehmende Unterkühlung führt zu einer zunehmenden Triebkraft, weshalb die Keimbildung mit abnehmender Temperatur ein Maximum durchläuft und mit weiter abnehmender Temperatur wieder abfällt. Das Zentrum, an dem sich die Komponenten anlagern können, wird als Kristallisationszentrum bzw. -keim bezeichnet. Die Keimbildung kann im Fall (nahezu) gleicher Zusammensetzung von Keim und umgebender Glasphase (isochemisches System) homogen verlaufen. Thermodynamisch beschreibt man die Keimbildung über die Veränderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$ . Ein Prozess, der wie die Keimbildung mit der Bildung einer neuen Phase verbunden ist, läuft immer dann ab, wenn sich daraus eine Verringerung der Freien Enthalpie ergibt. Die Gesamtenthalpie des Systems setzt sich aus dem Volumenanteil und dem Oberflächenanteil zusammen [2]:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_o, \quad (1)$$

wobei der Volumenanteil  $\Delta G_v$  die Energie ist, die bei der Keimbildung frei wird und der Oberflächenanteil  $\Delta G_o$  die Energie ist, die immer aufzuwenden ist, wenn sich ein Keim gegen die Oberflächenspannung der ihn umgebenden Phase ausbildet oder vergrößert. Somit ergibt sich für die Gesamtenthalpie eines Systems unter Annahme eines kugelförmigen Keims:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta g_v + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma, \quad (2)$$

mit dem Keimradius  $r$ , der Änderung der Freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang  $\Delta g_v$  und der Oberflächenspannung  $\sigma$ .

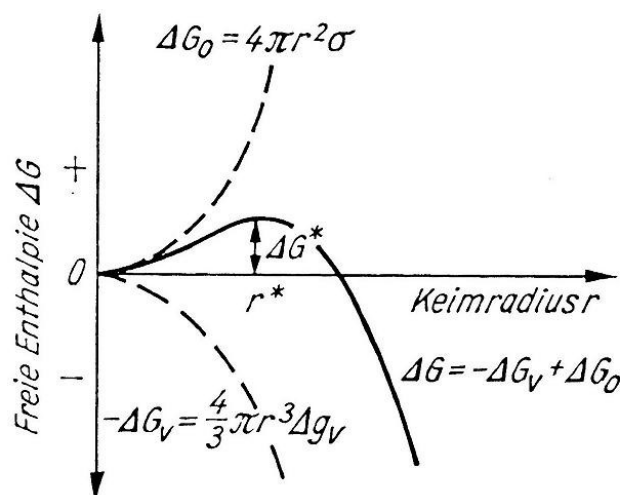
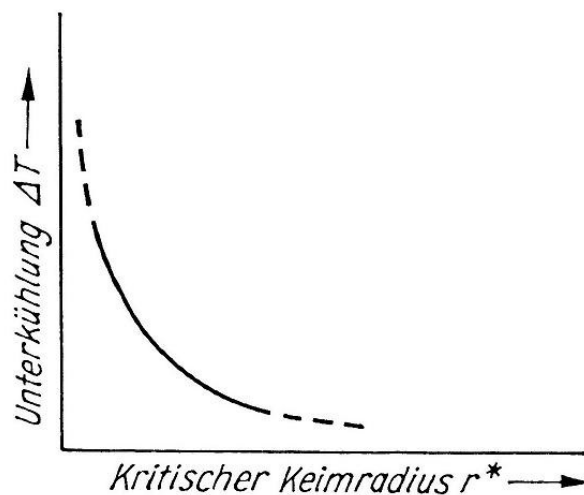


Abb. 2 Freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes als Funktion seines Radius ( $T < T_s$ ) [2].

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, dass die Kurve der Freien Gesamtenthalpie  $\Delta G$  die Resultierende aus den beiden Kurven der Freien Enthalpien  $\Delta G_O$  und  $\Delta G_v$  ist. Die Gesamtenthalpie des Systems steigt bei kleinen Keimradien an, durchläuft ein Maximum und wird ab einem bestimmten Keimradius wieder kleiner. Das Maximum der Gesamtenthalpie ist die kritische Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*$  (oder auch Keimbildungsarbeit) und stellt eine thermodynamische Barriere der Keimbildung dar. Der Radius, bei dem die Gesamtenthalpie das Maximum durchläuft, ist der kritische Keimradius. Erreicht der Keim erst einmal diesen kritischen Radius, ist er stabil und somit fähig weiter zu wachsen. Ist der Radius des Keims kleiner als der kritische Radius, zerfällt er wieder zu Gunsten geringerer  $\Delta G$ -Werte [2]. Die wieder zerfallenden Keime werden auch als Embryonen bezeichnet. Daraus ergibt sich für  $r^*$  und  $\Delta G^*$ :

$$r^* = -2\sigma / \Delta G_v \quad \text{und} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3)$$

Sehr wichtig für das Erreichen des kritischen Keimbildungsradius ist die Unterkühlung der Schmelze. In Abb. 3 ist die Abhängigkeit des Keimradius von der Unterkühlung gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass mit steigender Unterkühlung der kritische Keimbildungsradius abnimmt, da die Diffusion verschlechtert wird und demzufolge der Transport der Komponenten zum Ort der Keimbildung behindert wird [2, 30, 47, 48].

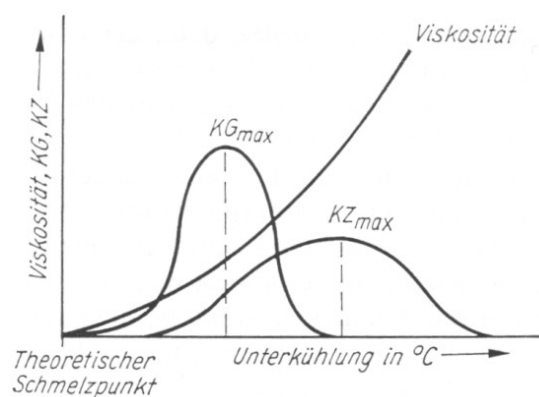


**Abb. 3** Abhängigkeit der Unterkühlung der Schmelze vom kritischen Keimbildungsradius [2].

Bei der heterogenen Keimbildung lässt sich durch die Anwesenheit von Fremdpartikeln mit bereits vorhandenen Phasengrenzen die Keimbildungsneigung verbessern. Hauptverantwortlich dafür ist die Verringerung der thermodynamischen Barriere  $\Delta G^*$  im Vergleich zur homogenen Keimbildung. Hierdurch kann die Energie, welche zur Schaffung neuer Oberflächen nötig ist, verringert werden. Folglich ergibt sich, dass als Voraussetzung für die heterogene Keimbildung gelten muss, dass die Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*_{he}$  der heterogenen Keimbildung kleiner sein muss als die Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*_{ho}$  der homogenen Keimbildung. Bei der gesteuerten Kristallisation spielt die heterogene Keimbildung eine entscheidende Rolle. Hierfür werden Substanzen in das Glas eingebracht, die als Fremdkeime wirken. Einerseits sind Edelmetalle wie Gold, Silber oder Platin einsetzbar, andererseits können aber auch Oxide wie  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  genutzt werden [2, 30, 48].

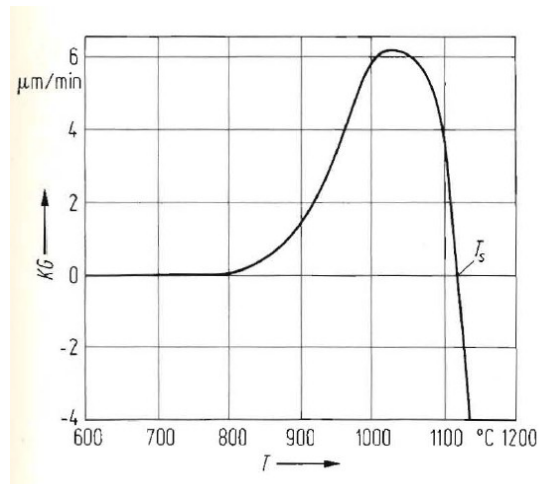
### 2.2.2. Kristallwachstum

Ähnlich wie die Keimbildung wird die Kristallisationsgeschwindigkeit durch den Anstieg der Viskosität bei tieferen Temperaturen beeinflusst. Das heißt die Freie Enthalpie  $\Delta G$  als treibende Kraft wirkt der Diffusion aufgrund unterschiedlicher Temperaturabhängigkeiten entgegen. Daraus folgt, dass die Kristallisation ebenfalls ein Maximum bei einer bestimmten Temperatur besitzt (Abb. 4), die jedoch aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen von Keimbildung und Kristallisation bei höheren Temperaturen als das der Keimbildung liegt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit muss, wie in Abb. 5 zu sehen, oberhalb der Schmelztemperatur  $T_S$  negative Werte annehmen, d. h. die Kristalle lösen sich in der Schmelze auf [2, 30, 49].



**Abb. 4** Abhängigkeit der Keimbildung, Kristallisation und Viskosität von der Unterkühlung der Schmelze; KZ-Keimbildung, KG-Kristallwachstum [2].





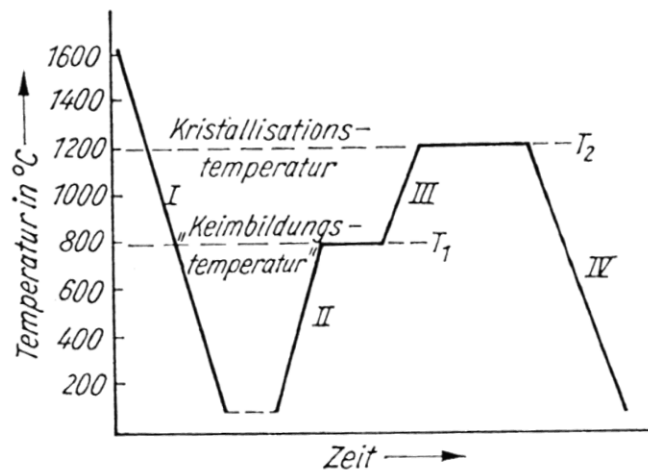
**Abb. 5 Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit von  $\text{GeO}_2$  [30].**

### 2.2.3. Gesteuerte Kristallisation

Die Anwendung der heterogenen Keimbildung für eine gesteuerte Kristallisation geht auf Stookey zurück [30, 50]. Dieser nutzte die heterogene Keimbildung, um nicht nur einzelne Bereiche eines Glases zu entglasen, sondern gezielt das komplette Glas. Hierfür wurden dem Gemenge Keimbildner in Form von Edelmetallen oder Oxiden wie  $\text{TiO}_2$  beigemischt. Auf diese Weise konnten zuerst klare, durchsichtige Gegenstände aus Glas hergestellt werden. Durch eine sich anschließende Temperaturbehandlung lässt sich das Glas je nach Zusammensetzung mehr oder weniger vollständig kristallisieren. Als Endprodukt erhält man einen keramischen Gegenstand, bzw. eine Glaskeramik. In Abb. 6 wird ein schematischer Verlauf einer gesteuerten Kristallisation gezeigt [50].

Im Prinzip erfolgt die Herstellung von Glaskeramiken nach der Methode der gesteuerten Kristallisation nach wie vor in folgenden Schritten: Im 1. Schritt erfolgt die Herstellung, Verarbeitung und Abkühlung eines Glases. Anschließend wird das Glas im 2. Schritt auf eine Temperatur im Bereich möglichst hoher Keimbildungsraten und im Schritt 3 auf eine Temperatur im Bereich maximaler Kristallisationsgeschwindigkeiten aufgeheizt. Zum Schluss wird der Gegenstand auf Raumtemperatur abgekühlt [2, 30].

Auf diese Art und Weise können Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften, bspw. einer hervorragenden Temperaturwechselbeständigkeit, einer hohen mechanischen Festigkeit und Transparenz hergestellt werden [2, 30].



**Abb. 6** Schema der gesteuerten Kristallisation in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (nach Stookey): I Verarbeitung des Glases; II Keimbildung; III Kristallisation; IV Abkühlung des Endproduktes [2, 50].

## 2.3. Das Glassystem MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

### 2.3.1. Grundglas

Aufgrund der besonderen Eignung zur Herstellung von Glaskeramiken mit guten mechanischen und chemischen Eigenschaften fiel die Wahl auf das ternäre MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System (Abb. 7), zumal in den letzten Jahrzehnten viele Forschungsarbeiten an diesem System durchgeführt wurden [3 - 11]. Geeignete Zusammensetzungen dieses Systems weisen bei thermischer Nachbehandlung eine ausgeprägte Kristallisationstendenz auf. Allerdings neigen diese Gläser ohne Zusätze von Keimbildnern zur Oberflächenkristallisation [2].

Im Gegensatz zu den binären Systemen MgO-SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (metastabile Mischungslücke [51]) ist die Phasentrennung des Systems aufgrund der Substituierung der [SiO<sub>4/2</sub>]-Gruppen durch [AlO<sub>4/2</sub>]Mg<sub>1/2</sub> Baugruppen stark zurückgedrängt [9 - 11]. Eine Rolle für das Entmischungsverhalten spielt das molare Verhältnis von MgO zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ist das Verhältnis kleiner als eins liegt ein Teil der Al<sup>3+</sup>-Ionen sechsfach koordiniert vor. Diese sechsfache Koordination führt zu einer Depolymerisierung des Netzwerkes, wodurch die Viskosität und auch die chemische Beständigkeit sinken. Ist das Verhältnis größer als eins wirkt überschüssiges MgO als Netzwerkwandler. Ein Verhältnis von eins führt bei mehrstündiger Temperaturbehandlung zu geringfügigen Phasentrennungserscheinungen. Dies

ist durch die ungenügende Stabilität der  $Mg_{1/2}(AlO_{4/2})$ -Komplexe und der geringen Unterschiede zu den  $SiO_{4/2}$ -Tetraedern begründet [9, 10].

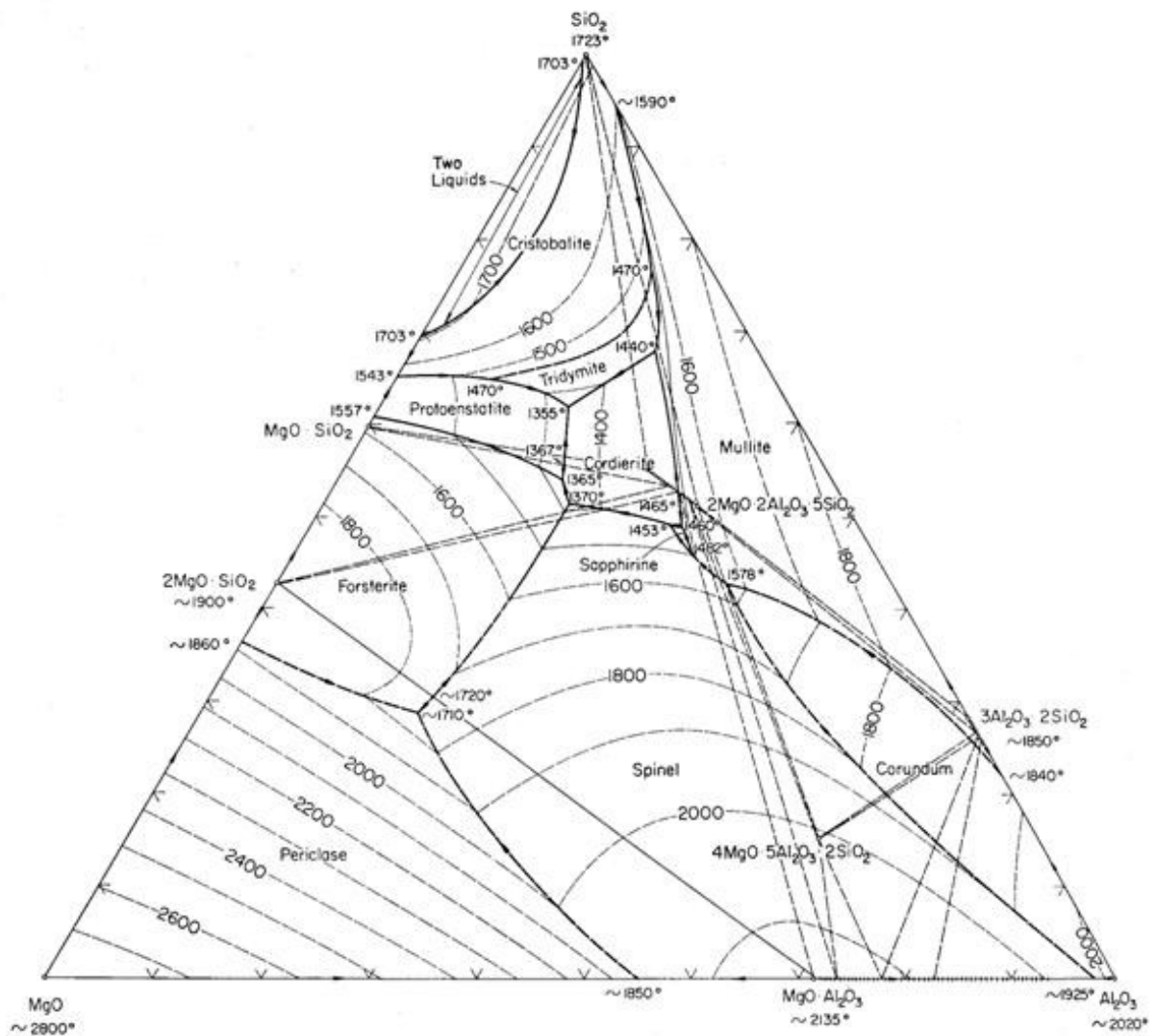
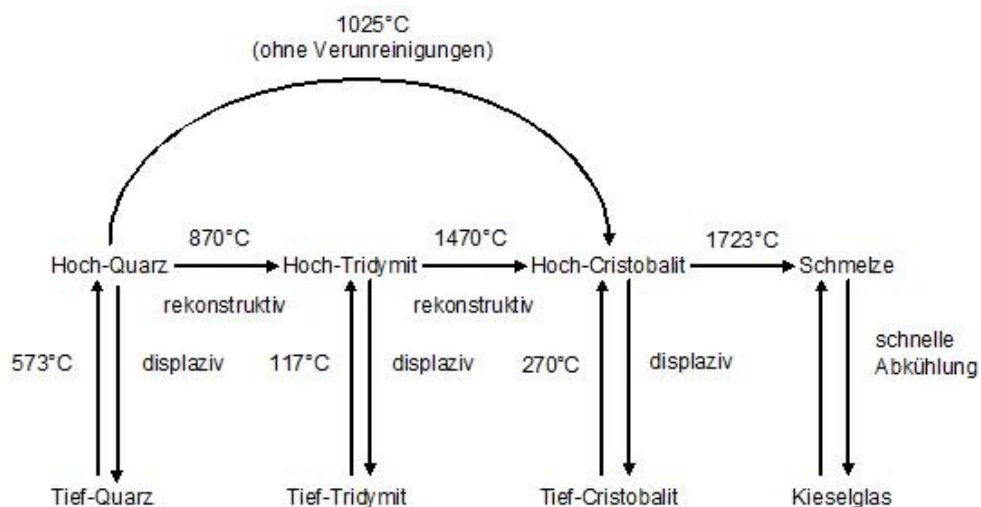


Abb. 7 Phasendiagramm des ternären Systems  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [51].

**Kristalline Phasen:** Cristobalit, Tridymit:  $SiO_2$ ; Periklas:  $MgO$ ; Korund:  $Al_2O_3$ ; Cordierit:  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ; Forsterit:  $2MgO \cdot SiO_2$ ; Mullit:  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ; Protoenstatit:  $MgO \cdot SiO_2$ ; Sapphirin:  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ; Spinell:  $MgO \cdot Al_2O_3$  [52]

Ein weiterer Einflussfaktor ist die  $SiO_2$ -Konzentration. Dieser sollte günstiger Weise zwischen 45 und 70 Ma-% liegen, da bei Konzentrationen kleiner als 45 Ma-% spontane Kristallisation von Spinell auftritt, während bei Konzentrationen größer als 70 Ma-% die Schmelztemperaturen über 1600 °C liegen [5, 9 - 11].

Die Hauptkristallphasen des untersuchten Systems sind Cordierit, Tridymit, Quarz, Mullit, Sapphirin und Forsterit. In Abb. 8 sind die Umwandlungen der Hauptphasen des  $\text{SiO}_2$  gezeigt. Die Kinetik dieser Phasenumwandlung ist abhängig von dem Gitteraufbau der jeweiligen Phase. So treten bspw. bei den Umwandlungen zwischen den Hoch- und Tieftemperaturformen innerhalb dieser Hauptmodifikationen displazive Umwandlungen auf [16]. Das heißt, dass lediglich eine geringfügige Verschiebung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder gegeneinander und somit im wesentlichen nur eine Veränderung der Bindungswinkel Si-O-Si auftritt [16]. Dagegen handelt es sich bei den Umwandlungen der Hauptmodifikationen um eine sogenannte rekonstruktive Umordnung des gesamten Kristallgitters [16], während der es zu Bindungsbrüchen und zu einer Neuordnung der Tetraeder kommt. Die Hochtemperatur/Tieftemperatur-Umwandlungen gehen dabei leicht vonstatten und sind daher reversibel. Dagegen sind die Umwandlungen zwischen den Hauptmodifikationen unter praktischen Bedingungen kinetisch gehemmt und somit nahezu irreversibel. Im Fall von reinem  $\text{SiO}_2$  erfolgt keine Umwandlung vom Quarz zum Tridymit, sondern sofort die Umwandlung zu Cristobalit [16].



**Abb. 8  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen bei Atmosphärendruck [16].**

Die displaziven Umwandlungen der Hochtemperaturphasen in die Tieftemperaturphasen sind zum Teil mit beträchtlichen Volumenänderungen verbunden. Das ist ebenfalls anhand unterschiedlicher Dichten erkennbar. So führt bspw. die Umwandlung zwischen der hoch- bzw. tief-Quarzphase (so genannter „Quarzsprung“) bereits zu einer Volumenänderung von 0,8% [16]. Diese Umwandlung ist ebenfalls durch einen Knick in der thermischen Ausdehnungskurve bei 573 °C erkennbar. Eine weitaus größere Volumenänderung tritt bei

der Kristallisation von Cristobalit auf. Diese liegt bei ca. 2,8% [16] und wirkt sich somit nachteilig auf die Stabilität der Glaskeramiken aus [16]. Die in Abb. 8 gezeigten Umwandlungen gelten für „normale“ Verunreinigungen des SiO<sub>2</sub>, jedoch können diese Umwandlungen zwischen diesen Phasen durch Zusätze beeinflusst werden [16].

Durch die Substitution von zwei Si<sup>4+</sup> durch zwei Al<sup>3+</sup> und ein Mg<sup>2+</sup> in das Quarzkristallgitter kann die Hochtemperaturphase des Quarzes stabilisiert werden. Der auf diese Weise gebildete Kristall stellt einen Mischkristall bzw. eine feste Lösung der Kristallphase dar. Diese Struktur ist auch als „stuffed quartz type“ bzw. „gestopfter Quarz“ bekannt. Aufgrund der Stabilisierung durch Al<sup>3+</sup> und Mg<sup>2+</sup> findet während des Abkühlprozesses keine Umwandlung zum tief-Quarz statt. Schreyer und Schairer untersuchten Mischungen von SiO<sub>2</sub> und MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dabei zeigte sich, dass die hoch-Quarz-Mischkristallphase bei Mischungen mit weniger als 93 Ma-% SiO<sub>2</sub> durch Mg<sup>2+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen bei Raumtemperatur stabilisiert war. Im Gegensatz dazu war die Hochquarzphase bei höheren SiO<sub>2</sub>-Gehalten nicht mehr stabilisiert und somit fand während des Abkühlens eine Umwandlung zur Tiefquarzphase statt. Als Folge des Einbaus von Mg<sup>2+</sup> und Al<sup>3+</sup> ist die Umwandlungstemperatur der so genannten Quarz-Mischkristallphase gegenüber der des reinen Quarzes zu niedrigeren Temperaturen verschoben [17]. Dilatometrische Untersuchungen von Wange et al. ergaben ebenfalls einen Knick der thermischen Ausdehnungskurve, wobei dieser bei 523 °C zu finden war. Somit zeigte sich eine um ca. 50 K niedrigere Umwandlungstemperatur gegenüber der reinen Quarzphase [15].

Aufgrund der Tendenz zur Oberflächenkristallisation des Grundglassystems und zur Verkürzung der Zeiten für die Wärmebehandlung erfolgten bereits seit vielen Jahren Untersuchungen zum Einfluss verschiedenster Zusätze auf die Keimbildung, das Kristallwachstum und die Eigenschaften der Glaskeramiken, um auf diese Weise die Materialeigenschaften gezielt auf bestimmte Anwendungsmöglichkeiten anzupassen [2, 10, 11]. Infolgedessen konnten durch Variation des Grundglases, durch Art und Konzentration von Zusätzen und deren Effekt auf die Keimbildung und die Kristallisation maschinenbearbeitbare [8, 53 - 56], biokompatible [8, 57, 58] und hochfeste Glaskeramiken [3 - 12, 15, 19, 23, 59, 60] auf Grundlage des ternären MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System hergestellt werden.

Um gute mechanische Eigenschaften zu erreichen, ist sowohl eine Volumenkristallisation als auch die Feinkristallinität der Glaskeramiken sehr wichtig [10 - 12]. Dafür sowie für eine Verkürzung der Temperzeiten stehen aktuell die Keimbildner TiO<sub>2</sub> [5, 8 - 10, 15, 19, 22, 61 - 67], ZrO<sub>2</sub> [13, 14, 23, 60, 67 - 70], eine Mischung [6, 11, 12, 18, 60, 67, 71 - 73] dieser beiden oder CeO<sub>2</sub> [1, 67, 74] im Vordergrund. Weiterhin wurde bereits untersucht, welche Einflüsse Zusätze von ZnO [11, 12, 60, 69, 75 - 77], P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4, 10, 19], CaO [78], NiO [6, 79 - 81], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 9, 81], SnO<sub>2</sub> [6, 82], WO<sub>3</sub> [4] und/oder MnO/MnO<sub>2</sub> [9] haben.

Durch den Einsatz von Keimbildnern können Kristallphasen mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einer Restglasphase mit vergleichsweise niedrigem Ausdehnungskoeffizienten ausgeschieden werden, was zu hochfesten Glaskeramiken führt (vgl. 2.1). In Tab. 1 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer nickelhaltigen Glaszusammensetzung im MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System gezeigt [2].

**Tab. 1 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten einiger Kristallphasen einer NiO-haltigen Zusammensetzung [2].**

<b>Kristallphasen</b>	<b>Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient <math>\alpha</math> in <math>10^{-6} \text{ K}^{-1}</math></b>
NiO-haltiges Grundglas	3,3
hoch-Quarz-Mischkristallphase (Mg- und Al-Einbau)	leicht negativ bis etwa 3,5
tief-Quarz	13,2 (20 - 300 °C)
Cristobalit (SiO <sub>2</sub> )	50 (20 - 300°C)
Spinell (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	8 (20 - 800 °C)
Cordierit (Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> )	1,4 (25 - 400 °C)

Mit den Glaskeramiken, die nach dieser Methode hergestellt wurden, konnten bisher Biegebruchfestigkeiten bis zu 450 MPa, E-Moduli bis zu 140 GPa und Mikrohärtens bis zu 13 GPa erreicht werden [15].

### 2.3.2. Wirkung des Keimbildners TiO<sub>2</sub>

Als Keimbildner im ternären MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System spielen TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> die größte Rolle im ternären MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System. Durch den Einsatz von TiO<sub>2</sub> ist es möglich die Phasentrennung in diesem System zu beeinflussen. Dabei entsteht bei einer Glaszusammensetzung aus dem Cordieritfeld in einer SiO<sub>2</sub>-Matrixglasphase eine MgO-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-reiche silicatische Tröpfchenphase, aus der durch thermische Nachbehandlung des Glases bei 810 °C Magnesium-Alumotitanat ausgeschieden wird [2]. Die Bildung der hoch-Quarzphase findet bei rund 900 °C statt, wandelt sich jedoch bei Gläsern, die unter normalen Bedingungen erschmolzen wurden, bereits bei 980 °C in Cordierit um [2]. Wurde ein Glas gleicher Zusammensetzung unter reduzierenden Bedingungen erschmolzen, konnte mittels elektronenparamagnetischer Resonanzuntersuchungen (EPR) nachgewiesen werden, dass 25% des Titans als Ti<sup>3+</sup> vorliegen [2, 7]. Hierbei trat ebenfalls das Magnesium-Alumotitanat als erste Kristallphase auf. Bei ca. 900 °C tritt außerdem die hoch-Quarz-Mischkristallphase auf, die sich bereits bei 980 °C in die tief-Quarz-Mischkristallphase und den Spinell umwandelt. Die Temperatur für die Umwandlung zum Cordierit konnte dadurch auf 1100 °C erhöht werden. Im Gegensatz dazu zeigte eine Zusammensetzung aus dem Mullitfeld, dass Spinell sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Ti<sup>3+</sup> gebildet wird. Jedoch führte die Anwesenheit von Ti<sup>3+</sup> zur Stabilitätssteigerung der tief-Quarz-Mischkristallphase bis zu Temperaturen von ca. 1300 °C, wodurch der Zusatz an TiO<sub>2</sub> verringert werden kann [2, 7, 11, 15].

### 2.3.3. Wirkung von (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) Keimbildnergemischen

Beim gleichzeitigen Einsatz von TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> als Keimbildnergemisch konnten ebenfalls Entmischungen in Form von Tröpfchen in sehr geringen Dimensionen von  $d < 40$  nm in einer Zusammensetzung des Cordierit-Ausscheidungsfeldes (20,8 MgO·20,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50,9 SiO<sub>2</sub>·3,7 TiO<sub>2</sub>·3,7 ZrO<sub>2</sub> in Mol-%) festgestellt werden. Hierbei wurden alle Glaszusammensetzungen unter normalen Bedingungen hergestellt. Im Vergleich erwies sich das Keimbildnergemisch von jeweils 4 Mol-% TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> gegenüber 8 Mol-% TiO<sub>2</sub> als günstiger für den Kristallphasenbestand und die Kristallitgrößen [11]. So konnte bei diesem Keimbildnergemisch ein annähernd gleicher Kristallphasenbestand über eine größere Temperaturdifferenz festgestellt werden. Beispielsweise führte der Austausch von 4 Mol-%

TiO<sub>2</sub> durch die entsprechende Menge ZrO<sub>2</sub> zu einer Unterdrückung der Kristallisation von Cordierit bzw. zu einer Verschiebung zu höheren Temperaturen [11]. Auch die Bildung von tief-Quarz konnte auf diese Weise gefördert werden, da der alleinige Zusatz an TiO<sub>2</sub> den Einbau der Mg<sup>2+</sup>- und Al<sup>3+</sup>-Ionen in die Quarzstruktur unterstützt und somit die hoch-Quarz-Mischkristallphase über eine größere Temperaturdifferenz stabilisiert ist [11]. Die Nutzung des Keimbildnergemisches zeigte, dass Mikrohärtigkeiten bis 13 GPa und E-Moduli bis zu 150 GPa erreicht werden konnten [11].

Die Wirkung dieses Keimbildnergemisches wurde im Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System mittels nanoanalytischer Transmissionselektronenmikroskopie untersucht [83, 84]. Während der Temperaturbehandlung kristallisiert ZrTiO<sub>4</sub> mit einer Kristallitgröße von ca. 4 nm homogen verteilt in der Probe aus. In Anlehnung an theoretische Modelle senkt eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angereicherte Schicht um die ZrTiO<sub>4</sub> Kristalle die Grenzflächenenergie zwischen ZrTiO<sub>4</sub> und Glas. Dieser sich entwickelnde Konzentrationsgradient um die ZrTiO<sub>4</sub> Kristalle schafft beste Voraussetzungen für die Kristallisation der hoch-Quarz-Mischkristallphase. Durch Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) war es weiterhin möglich den Keimbildungsprozess quantitativ zu beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von ZrTiO<sub>4</sub> in zwei Schritten betrachtet werden kann. Zu Beginn bildet sich in dem Ausgangsglas eine Ti<sup>4+</sup>-enthaltende Tröpfchenphase, wobei die Phasentrennung nach 30 min bei 750 °C abgeschlossen ist und von einem Koordinationswechsel des Titans von fünf- auf sechsfach begleitet ist. Dieser Koordinationswechsel ist auf die Anreicherung von ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> in der Tröpfchenphase zurückzuführen, da sich die chemischen Zusammensetzungen von Glas und Tröpfchenphase stark unterscheiden. Im anschließenden zweiten Schritt kristallisiert ZrTiO<sub>4</sub> in den Entmischungströpfchen, wobei die Ti-Ionen oktaedrische Koordination aufweisen (KZ=6). Die beschriebene Al-reiche Schicht, die sich um die ZrTiO<sub>4</sub> Kristalle aufgebaut hat, bildet sich bereits während der flüssig-flüssig Phasentrennung um die an ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> angereicherte Tröpfchenphase [83, 84].

#### **2.3.4. Wirkung des Keimbildners ZrO<sub>2</sub>**

Der alleinige Einsatz des Keimbildners ZrO<sub>2</sub> wird bisher in der Literatur recht widersprüchlich diskutiert. Als sehr problematisch stellte sich die Löslichkeit des Keimbildners dar, die natürlich auch von der jeweiligen Glaszusammensetzung abhängig ist.



So stellte Koch [14] fest, dass sich in einem Glas der Zusammensetzung 10 MgO·21,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·68,9 SiO<sub>2</sub> (in Ma-%) maximal 6 Ma-% ZrO<sub>2</sub> gelöst hatten. Bei dieser Glaszusammensetzung konnte eine Volumenkrystallisation und eine ausreichende Feinkristallinität nur durch Zusätze von 6 Ma-% ZrO<sub>2</sub> erreicht werden. Bei Zusatz von 1 Ma-% ZrO<sub>2</sub> und nach einer Temperaturbehandlung bei 1065 °C war Cordierit die Hauptkristallphase. Eine Erhöhung des ZrO<sub>2</sub>-Gehaltes drängte die Kristallisation von Cordierit zurück und verschob sie zu höheren Kristallisationstemperaturen (6 Ma-% ZrO<sub>2</sub>: Cordieritausscheidung ab 1150 °C). Somit kann ZrO<sub>2</sub> die hoch-Quarz-Mischkristallphase ebenfalls über eine größere Temperaturdifferenz stabilisieren. Neilson untersuchte ein Glas der Zusammensetzung 10,92 MgO·28,51 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·50,16SiO<sub>2</sub>·10,3 ZrO<sub>2</sub> in Ma-% mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), um Aussagen über die beginnende Kristallisation und den Einfluss des ZrO<sub>2</sub> zu erhalten. Dabei wies er nach, dass die Kristallisation von ZrO<sub>2</sub> der Kristallisation der Quarz-Mischkristallphase vorgelagert ist. Zu Beginn des Prozesses bilden und wachsen sphärische ZrO<sub>2</sub>-reiche Partikel, während sich nach längerer Temperaturbehandlung zunehmend komplexere Partikel bilden. Jeder Partikel besteht aus einer Anhäufung von ZrO<sub>2</sub> Kristallen. Das Wachstum dieser ZrO<sub>2</sub> Kristalle wird durch die Kristallisation der Glasmatrix gestoppt. Somit deutete Neilson an, dass ZrO<sub>2</sub> als Keimbildner für die Quarz-Mischkristallphase dient [85]. Von Dumas und Mitarbeitern wurde die Rolle des ZrO<sub>2</sub> bei der Keimbildung und Kristallisation in einem MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO-Glas mit 9,1 Ma-% ZrO<sub>2</sub> mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenabsorptions-Spektroskopie (EXAFS) untersucht [43]. Durch Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) konnten in dem hergestellten Glas keine Kristalle nachgewiesen werden, jedoch wies es eine flüssig-flüssig Phasentrennung auf. Nach einer zweistündigen Temperaturbehandlung bei 780 °C konnten mittels TEM erste kleine Kristalle mit einer Größe von 2 bis 8 nm festgestellt werden, die mittels XRD als tetragonales ZrO<sub>2</sub> identifiziert wurden. Die Probe war nach 2 h bei 840 °C größtenteils kristallisiert. Neben dem ZrO<sub>2</sub> konnten zwei weitere Kristallphasen mittels XRD als hoch-Quarz-Mischkristallphase und Magnesiumpetalit identifiziert werden. Beide Kristallphasen wiesen Dimensionen von 1 µm auf und bildeten eine mosaikähnliche Struktur, in der ZrO<sub>2</sub> Kristalle sowie Einschlüsse der Restglasphase enthalten sind. Die direkte Rolle des ZrO<sub>2</sub> während der heterogenen Keimbildung konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Jedoch konnte dem ZrO<sub>2</sub> eine indirekte Rolle zugeschrieben werden, da durch die Phasentrennung die Zusammensetzung der glasigen Phase für eine homogene Keimbildung begünstigt wurde [69].

## **3. Untersuchungs- und Analysemethoden**

### **3.1. Dilatometrie**

Die Dilatometrie ist ein Verfahren der Thermoanalyse zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Werkstoffen. Hierbei lassen sich die resultierenden Längen- bzw. Volumenänderungen als Funktion der Temperatur bestimmen. Allgemein erfolgt die Ermittlung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  über die Längenausdehnung der Probe. Dieser kann entweder statisch oder dynamisch ermittelt werden. Weiterhin kann durch die Dilatometrie die Transformationstemperatur von Gläsern bestimmt werden [30, 86].

Die Ermittlung der Transformationstemperaturen und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser sowie ausgewählter Glaskeramiken erfolgte dynamisch mit einer Aufheizrate von 5 K/min in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 1000 °C. Die Messungen erfolgten an einem Dilatometer (Netzsch DIL 402 PC). Die Dimensionen der Probekörper betragen 8 x 8 x 25 mm<sup>3</sup>.

### **3.2. Differenzthermoanalyse DTA**

Die Differenzthermoanalyse dient zur Ermittlung einer Temperaturdifferenz zwischen einer zu untersuchenden Probe und einer Vergleichsprobe, die im jeweiligen Temperaturbereich keine thermischen Effekte zeigen sollte. Sowohl die Probe als auch die Vergleichsprobe durchlaufen ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm. Im Fall idealer thermischer Symmetrie der Messanordnung sind die Wärmeströme von dem Ofen zur Probe und Referenzprobe gleich. Daraus ergibt sich eine Temperaturdifferenz von  $\Delta T$  gleich null. Bei Reaktionen der zu untersuchenden Probe durch das Freisetzen von Energie (exotherme Reaktion) bzw. durch den Verbrauch von Energie (endotherme Vorgänge) ist die Temperaturdifferenz ungleich null. Somit können exotherme Vorgänge wie die Kristallisation und die Umwandlung zwischen unterschiedlich stabilen Phasen und endotherme Vorgänge wie die Schmelzvorgänge und Modifikationsänderungen näher charakterisiert werden. Aufgrund dieser Vorgänge lassen sich Transformationstemperaturen ( $T_g$ ),

Kristallisationstemperaturen und auch Schmelztemperaturen von Gläsern und Glaskeramiken bestimmen [86, 87].

Die Untersuchungen wurden mit einer Thermoanalysenapparatur (Shimadzu DTA-50) durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden auf Korngrößen zwischen 250 und 315  $\mu\text{m}$  zerkleinert. Als Referenzprobe diente Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Probenbehälter bestanden aus Platintiegeln. Die Proben wurden jeweils mit 5 K/min von 20 °C auf 1200 °C aufgeheizt.

### **3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie XRD**

Die Röntgenpulverdiffraktometrie beruht auf dem Prinzip der Bragg-Beugung. Dabei wird die Intensität der an den verschiedenen Netzebenen einer Kristallphase gebeugten monochromatischen Röntgenstrahlen als Funktion des Beugungswinkels aufgenommen. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme geben sowohl qualitativ als auch quantitativ Auskunft über den Kristallphasenbestand der untersuchten Proben. Die erhaltenen Diffraktogramme sind für jede Substanz charakteristisch, d. h. sie können wie ein Fingerabdruck für die Identifizierung der Substanz herangezogen werden.

Bei diesem Verfahren werden feine Kristallpulver mittels monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. Primär wird es zur Identifizierung von Substanzen genutzt, jedoch sind ebenfalls quantitative Bestimmungen von Kristallphasen möglich [88 - 90]. Die quantitative Bestimmung kann hierbei in erster Näherung über die Intensitätsverhältnisse der Peaks der einzelnen Phasen erfolgen. Zum anderen bieten die Algorithmen des Rietveld-Verfahrens die Möglichkeit, die komplexen Informationen des gesamten Beugungsdiagramms zu verwenden. Das Rietveld-Verfahren diente ursprünglich der Kristallstrukturanalyse durch die Verfeinerung von Kristallstrukturen. Es kann aber auch sehr gut zur quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse, insbesondere unter Verwendung eines so genannten inneren Standards, eingesetzt werden. Die Genauigkeit ist stark von der Probenpräparation abhängig, d. h. die Phasen (auch der innere Standard) müssen gleichmäßig durch sorgfältige Pulverisierung und Homogenisierung in der Probe verteilt vorliegen, die Ausbildung von Texturen sollten vermieden werden, und die Korngrößen sollten ausreichend klein sein. Bei der Einhaltung dieser Voraussetzungen sind Abweichungen  $\leq 1 - 2\%$  möglich [91].

Die Untersuchungen erfolgten an einem Diffraktometer (D5000 der Firma Siemens) mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Hierfür wurden die Proben zerkleinert und mit Hilfe einer Kugelmühle pulverisiert. Die Diffraktogramme wurden in einem Bereich von  $10$  bis  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  aufgenommen. Zur Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme wurden JCPDS-Dateien (**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandards) verwendet.

An einer ausgewählten Glaszusammensetzung wurde eine quantitative Phasenanalyse mittels der Rietveld-Methode mit Hilfe eines inneren Standards durchgeführt. Hierfür wurde den zu untersuchenden, gepulverten Proben als Standardmaterial  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in einer bekannten Konzentration (Optimum zwischen  $20$  und  $30 \text{ Ma-\%}$  [92]) zugegeben. Zur Homogenisierung wurden die Proben mit Aceton aufgeschlämmt, getrocknet und gemessen. Die Auswertung erfolgte unter der Nutzung der Software TOPAS 3 (Bruker-AXS) mit den Strukturdaten aus der ICSD-Datenbank (**I**norganic **C**rystal **S**tructure **D**atabase). Somit ist es möglich, die Gitterparameter, die Kristallitgrößen, gegebenenfalls Mikrospannungen, aber auch den Anteil der in die Quarz-Mischkristallphase eingebauten  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  zu bestimmen.

### **3.4. Elektronenmikroskopie**

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ist es möglich Objekte sehr stark vergrößert abzubilden. Hierzu wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, wobei es beim Auftreffen auf eine Massivprobe zu einer Reihe von Wechselwirkungen energiereicher Elektronen mit Atomen oberflächennaher Schichten kommt. Mit Hilfe geeigneter Detektionssysteme können die entstehenden Signale registriert und elektronisch zu Bildern weiterverarbeitet werden.

Im Fall der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probenoberfläche zeilenförmig abgetastet, wobei durch verschiedene Abbildungsmodi unterschiedliche Signale ausgenutzt werden. Aufgrund dessen können spezifische Aussagen über das zu untersuchende Material erfolgen. Sekundärelektronen geben Aufschluss über den Topographiekontrast, Rückstreuielektronen über den Materialkontrast aufgrund von Ordnungszahlunterschieden und Röntgenstrahlung über die qualitative und quantitative Elementverteilung.

Im Rahmen der Arbeit fanden Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Jeol JSM 7001F FEM mit energiedispersiver (EDX) Röntgenanalyse statt. Dafür wurden die

Proben nach dem Polieren mit Kohlenstoff bedampft. Zum einen wurden ausgewählte Gläser quantitativ auf ihre Zusammensetzung analysiert und zum anderen wurden die Morphologien der Kristallphasen untersucht.

Die Transmissionselektronenmikroskopie besitzt gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie eine höhere Auflösung, jedoch ist die Probenpräparation aufwändiger, da sehr dünne Proben (<100 nm) mittels Abdruck- bzw. Replica-Verfahren oder durch Ionenstrahlätzen hergestellt werden müssen.

Mittels der Transmissionselektronenmikroskopie wurden an einem im Otto-Schott-Institut befindlichen Mikroskop (HITACHI H-8100; 200 kV) die Mikrostrukturen ausgewählter Glaskeramiken untersucht. Von den Proben wurden dünne Scheiben geschnitten, plan-parallel geschliffen und auf eine Dicke von ungefähr 10 bis 15  $\mu\text{m}$  durch einen Dimpler gedünnt. Anschließend wurden diese Proben mittels einer Ionendünnungsanlage unter Verwendung von  $\text{Ar}^+$ -Ionen geätzt.

Weiterhin wurden Proben am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle untersucht. Hierfür wurden die Proben auf eine Dicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  geschliffen, ausgebohrt und gedimpelt. Im Anschluss daran wurden die Proben mittels Ionenstrahlpräparation ((dual) ion beam milling) in einer Gatan PIPS (Precision Ion Polishing System) mit zwei 2,5 kV Ar-Ionenstrahlen unter je  $5^\circ$  von der Probenoberseite sowie von der Probenunterseite aus abgedünnt bis ein Loch in der Mitte der Probe entstanden ist. Anschließend erfolgte eine einseitige Kohlenstoffbedampfung mit einem Fadenverdampfer (Leica EM SCD 500), um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten, da sich Gläser und Glaskeramiken sonst im Transmissionselektronenmikroskop aufladen würden. Dafür wird die Probe mit einer Maske abgedeckt, um das Loch und die unmittelbare, gedünnte Umgebung des Loches nicht direkt mit Kohlenstoff zu bedampfen. Der Kohlenstoff kriecht dabei auf der Probe und bedeckt dabei auch den geschützten Bereich, was jedoch aufgrund der geringen Schichtdicken nicht störend für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen ist. Die vorbereiteten Proben wurden dann mit einem hochauflösendem (HR-TEM) JEOL JEM4010 Elektronenmikroskop (LaB6-Kathode, Beschleunigungsspannung 400 kV) in der Regel mit einer 2k x 2k CCD Kamera untersucht.

### 3.5. Mikrohärteprüfung

Den Widerstand, den ein Material dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt, bezeichnet man als *Härte*. Dabei hängt dieser Widerstand stark von der Form der Eindringkörper und den genutzten Kräften ab. Aufgrund dessen gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Bestimmung der Härte. Allgemein gilt die Beziehung: Härtewert = Prüfkraft/Eindruckgröße, wobei die Eindruckgröße auf unterschiedliche Weise ermittelt werden kann. Die für die Bestimmung der Härte verwendeten Materialien können dabei nahezu zerstörungsfrei geprüft werden [30, 93, 94].

Die Härteprüfverfahren können in drei Kategorien eingeteilt werden: statische und dynamische Eindringverfahren sowie indirekte Härteprüfverfahren. Die heute am häufigsten verwendeten Härteprüfverfahren sind die Verfahren nach Brinell, Vickers, Rockwell und Knoop. Diese zählen zu den statischen Eindringverfahren. Sie unterscheiden sich in der Wahl der Eindringkörper (Kugel, Pyramide, Kegel, rhombische Pyramide) und in der Wahl des Eindringmaterials (Stahl, Hartmetall, Diamant). Aufgrund der unterschiedlichen Verfahren bzw. Eindringkörper und -materialien können die am selben Werkstoff mit unterschiedlichen Verfahren ermittelten Härtewerte nicht oder nur bedingt miteinander verglichen werden [30, 93].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Härtewerte ausgewählter Gläser und Glaskeramiken nach dem Vickers-Verfahren im Mikrolastbereich ( $F \leq 1,96 \text{ N}$ ) bestimmt. Bei dieser Prüfmethode wird eine Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche unter bestimmter Prüflast senkrecht in den zu prüfenden Körper eingedrückt. Der Winkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen der Pyramide beträgt  $136^\circ$ . Nach dem Eindruck kann mit Hilfe des Mittelwertes, der sich aus den beiden Diagonalen des irreversiblen Eindrucks ergibt, die Härte nach folgender Gleichung bestimmt werden [93]:

$$H_V = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \approx 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

mit der Vickers-Härte  $H_V$  in GPa, der Prüfkraft  $F$  in N, der Eindruckfläche  $A$  in  $\text{m}^2$  und dem arithmetischen Mittelwert der gemessenen Eindruckdiagonalen in m. Die Einwirkdauer betrug zwischen fünf und zehn Sekunden, wobei die angegebenen Härtewerte Mittelwerte von je

zehn Einzelmessungen sind. Der Fehler ergibt sich aus der ermittelten Standardabweichung dieser zehn Einzelmessungen.

Die Messungen wurden an dem Prüfgerät Duramin 1 der Firma Struers, Deutschland, durchgeführt. Bei kleinen Prüfkraften  $F \leq 1,96 \text{ N}$  werden die ermittelten Härtewerte prüfkraftabhängig. Aufgrund der spröden zu messenden Proben können bereits Kräfte von  $1,96 \text{ N}$  zur Rissbildung führen. Daher war es bei einigen Proben erforderlich kleinere Prüfkraften zu nutzen. Die daraus resultierenden Eindrücke werden durch die verminderten Prüfkraften relativ klein, was das Ausmessen aufgrund von schlechteren Kontrastverhältnissen erschwerte.

### 3.6. Bestimmung der Bruchzähigkeit

Die maximale Spannungsbelastung, der ein Körper bei einer bestimmten Rissgeometrie noch widerstehen kann, wird als Bruchzähigkeit bezeichnet. Die Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  erfolgte analog der Ermittlung der Mikrohärtigkeit, jedoch wurden hierfür höhere Prüfkraften verwendet, um eine Rissbildung (Radialrissbildung) in der Nähe der Eindrücke zu erhalten [11]. Dafür wurden Prüfkraften von  $9,8 \text{ N}$  oder  $19,6 \text{ N}$  verwendet. Durch Bestimmung der Radialrisslänge von der Mitte des Eindrucks bis zur Risspitze der zugehörigen Mikrohärtigkeitseindrücke nach Vickers und der Hälfte der Eindruckdiagonalen wurde anschließend unter Zuhilfenahme der Formel nach Evans und Charles der Wert für  $K_{Ic}$  berechnet [95]:

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot HV \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

Für die Berechnung der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  an ausgewählten Gläsern und Glaskeramiken wurden pro Messreihe zehn Messwerte verwendet.

### 3.7. Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Die makroskopische Trennung eines Körpers infolge einer Überwindung der atomaren Bindekräfte senkrecht zu einer als Spaltebene bezeichneten Fläche wird als Bruch bezeichnet.

Spannungen, welche die Größe der atomaren Bindekräfte erreichen oder überschreiten, rufen diese Trennung hervor. Aufgrund von Mikrorissen in der Oberfläche kommt es bei spröde-elastischen Stoffen zu hohen Spannungskonzentrationen, wodurch die Bruchnennspannung um Größenordnungen unterhalb der theoretischen Festigkeit liegen kann. Die Bruchfestigkeit von Glas ist zudem stark von den Probenformen, der Probenvorbehandlung und den Versuchsdurchführungen abhängig.

Die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit kann mittels 3- oder 4-Punktbiegung erfolgen. Dabei befindet sich der Probekörper auf zwei Schneiden im Abstand  $l$  und wird durch eine über eine (3-Punkt-Biegeanordnung) oder zwei Rollen (4-Punkt-Biegeanordnung) von oben kontinuierlich steigende Kraft belastet. Der Bruch wird dann durch Kerbstellen, die sich gegenüber der Lastauflage in der Zone maximaler Zugspannungen befindet, ausgelöst. Im Gegensatz zur 3-Punkt-Biegeanordnung ist die 4-Punkt-Biegeanordnung unempfindlicher gegenüber Änderungen der Prüfbedingungen, jedoch haben Fehler in der Oberfläche einen größeren Einfluss auf die erhaltenen Festigkeiten. Dies kann zum Teil zu großen Abweichungen führen [30, 96].

Im Rahmen dieser Arbeit fand die Messung der 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit in Anlehnung an die DIN 51110 Teil 1 an einer Zwick 1445 Universalprüfmaschine statt. Die Maße der zu untersuchenden Proben betrug  $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}^3$ . Anschließend wurden zwischen fünf und acht Probekörper einer Wärmenachbehandlung (Kristallisation) unterzogen und danach vermessen. Als Prüfgeschwindigkeit wurde  $1 \text{ mm/min}$  gewählt. Der äußere ( $L$ ) bzw. der innere Abstand ( $l$ ) betrug  $40 \text{ mm}$  bzw.  $20 \text{ mm}$ . Die Biegefestigkeit  $\sigma_{4B}$  ist gegeben durch den Quotienten aus dem maximalen Biegemoment  $M_B$  und dessen Widerstandsmoment  $W$  [97]:

$$\sigma_{4B} = \frac{M_B}{W} \quad (7)$$

mit der Biegefestigkeit  $\sigma_{4B}$  in MPa ( $\text{N/mm}^2$ ), dem maximalen Biegemoment  $M_B$  und dem Widerstandsmoment  $W$ .

$$\sigma_{4B} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot (L - l)}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (8)$$



mit der  $F_{\max}$  Höchstkraft in N, dem Abstand  $L$  der Stützrollen in mm, dem Abstand  $l$  der Lastrollen in mm ( $l = L/2$ ), der Breite  $b$  und der Dicke  $d$  des Probekörpers.

### 3.8. Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Der Elastizitätsmodul oder auch Youngscher Modul ist ein Maß für die Deformierbarkeit von Stoffen im elastischen Bereich. Ein größerer Elastizitätsmodul bedeutet eine geringere Deformierbarkeit bei gegebener Krafteinwirkung. Die Bestimmung kann mittels statischer oder dynamischer Verfahren erfolgen. Im Fall der statischen Verfahren arbeitet man innerhalb des Hookschen Bereiches und misst entweder die Verlängerung des Körpers bei unterschiedlichen Zugspannungen oder die Durchbiegung mittels 3-Punkt-Biegeversuch. Dagegen können im Fall der dynamischen Bestimmungsverfahren die Konstanten aus elastischen Schwingungsvorgängen, die einer Probe aufgezwungen werden, abgeleitet werden. Alternativ kann die Ermittlung aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Ausbreitungsvorgänge in einer Probe erfolgen. Hierfür benötigt man die Geschwindigkeiten der Longitudinal- und Transversalwellen, die mittels Ultraschall erzeugt werden [94, 96].

In der vorliegenden Arbeit wurden die E-Module mittels 3-Punkt-Biegeversuch nach DIN 53457 an einer Zwick 1445 Universalprüfmaschine ermittelt. Die zu untersuchenden Proben hatten Maße von  $3 \times 4 \times 60 \text{ mm}^3$  und wurden nach dem Zuschneiden und Schleifen einer Wärmenachbehandlung unterzogen. Für eine Messreihe wurden zwischen drei und fünf Proben vermessen. Die Geschwindigkeit, mit der die Kraft zunahm, betrug  $0,1 \text{ mm/min}$ . Der E-Modul  $E$  ergibt sich aus der Beziehung:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (9)$$

$\sigma_1$  – Normalspannung bei 0,05% Dehnung

$\sigma_2$  – Normalspannung bei 0,25% Dehnung

$\varepsilon_1$  – Dehnung von 0,05%

$\varepsilon_2$  – Dehnung von 0,25%

wobei Gleichung (9) den Zusammenhang der Randfaserspannung  $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$  eines Stabes bei einer Zunahme der Randfaserdehnung  $\Delta\varepsilon_R$  von  $\varepsilon_{R1} = 0,05\%$  auf  $\varepsilon_{R2} = 0,25\%$  bei ungehinderter Querschnittsverformung darstellt. Die Berechnung der entsprechenden Durchbiegungen  $f_1$  und  $f_2$  erfolgt nach Gleichung (10):

$$f = \frac{\varepsilon_R \cdot l_v^2}{6 \cdot h} \quad (10)$$

mit der Stützweite  $l_v$  in mm und der Dicke des Probekörpers  $h$  in mm. Der resultierende E-Modul  $E_{B3}$  kann im Anschluss über die Gleichung 6 aus der Krafterhöhung  $\Delta F = F_2 - F_1$  und der Änderung der Randfaserdehnung  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,2\% = 0,002$  berechnet werden:

$$E_{B3} = \frac{l_v \cdot h}{8 \cdot I} \cdot \frac{(F_2 - F_1)}{0,002} \quad (11)$$

mit dem Flächenträgheitsmoment  $I$  in  $\text{mm}^4$ . Für Probekörper mit rechteckigem Querschnitt, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wird aus der Gleichung 6 mit  $I = b \cdot h^3/12$ :

$$E_{B3} = \frac{1,5 \cdot l_v}{b \cdot h^2} \cdot \frac{(F_2 - F_1)}{0,002} \quad (11a)$$

wobei  $b$  die Breite des Probekörpers in mm ist.

## 4. Glaszusammensetzungen und Herstellung der Glaskeramiken

### 4.1. Glaszusammensetzungen

Zur Realisierung der Zielstellung hochfeste Glaskeramiken herzustellen, wurde ein Grundglassystem aus der Arbeit von Hunger [11] übernommen. Die Zusammensetzung dieses Grundglassystems (Abb. 9) innerhalb des Phasendiagrammes des ternären  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems befindet sich im Bereich des Mullit-Ausscheidungsgebietes in der Nähe des Punktes  $(2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2\text{-Cordierit})$ . Aufgrund der starken Oberflächenkristallisation des Glassystems  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  wurden dem Grundglas  $(22,5 \text{ MgO} \cdot 22,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2)$  additiv von Hunger 6 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner zugesetzt. Das Verhältnis von  $\text{MgO}$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde bei allen weiteren Glaszusammensetzungen beibehalten.

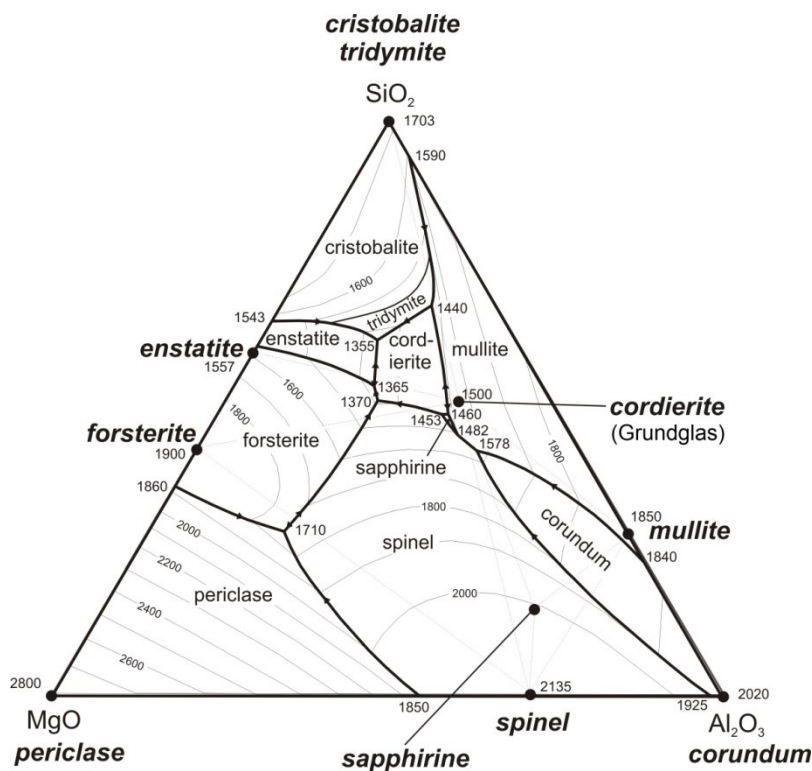


Abb. 9 Zusammensetzungsbereich des Grundglases im Mullit-Ausscheidungsgebiet.

Ausgehend von der Grundglaszusammensetzung wurde in dieser Arbeit zum einen der Gehalt des Keimbildners  $\text{ZrO}_2$  bei nahezu konstanter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration zwischen 4 und 8 Mol-% variiert. Hierfür wurde im Gegenzug zu steigenden Konzentrationen an  $\text{ZrO}_2$  die

Konzentrationen von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> herabgesetzt, wobei das molare Verhältnis gleich eins beibehalten wurde. Zum anderen wurde der Keimbildner additiv zu einer Cordierit-Zusammensetzungen (22,5 Mol-% MgO; 22,5 Mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 55 Mol-% SiO<sub>2</sub>) gegeben, um sowohl die Auswirkung steigender ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen als auch geringe Zusammensetzungsänderungen auf die resultierenden Kristallisations- und mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

Weiterhin wurde eine Glaszusammensetzung mit 4 Mol-% ZrO<sub>2</sub> erschmolzen, bei der der SiO<sub>2</sub>-Anteil auf Kosten des Anteils an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhöht wurde.

Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Zusätze wie P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO und SnO<sub>2</sub> auf das Grundglassystem untersucht.

Außerdem wurde bei ausgewählten Glaszusammensetzungen das mit 3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisierte, tetragonale ZrO<sub>2</sub> gegen unstabiliertes monoklines ZrO<sub>2</sub> ausgetauscht.

#### 4.1.1. Grundglassystem

In Tab. 2 ist die Grundglaszusammensetzung mit 6 Mol-% additiv zugesetztem ZrO<sub>2</sub> zu einer Cordierit-Zusammensetzung und einem molaren Verhältnis von MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 gezeigt [11, 23, 24].

**Tab. 2 Grundglassystem Z6a.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Z6a	21,2	21,2	51,9	5,7	Mol-%
	12,5	31,7	45,6	10,2	Ma-%

#### 4.1.2. Unterschiedliche ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei konstanter SiO<sub>2</sub>-Konzentration

Ausgehend von der Grundglaszusammensetzung in Tab. 2 wurde der Gehalt an ZrO<sub>2</sub> zwischen 4 und 8 Mol-% bei konstantem SiO<sub>2</sub>-Anteil, gezeigt in Tab. 3, variiert.

**Tab. 3 Grundglas mit variiertes ZrO<sub>2</sub>-Konzentration.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Z4	22,0	22,0	52,0	4,0	Mol-%
	13,1	33,3	46,3	7,3	Ma-%
Z7	20,5	20,5	52,0	7,0	Mol-%
	11,9	30,3	45,3	12,5	Ma-%
Z8	20,0	20,0	52,0	8,0	Mol-%
	11,5	29,4	44,9	14,2	Ma-%

**4.1.3. Additiver Zusatz von ZrO<sub>2</sub> zur Cordierit-Zusammensetzung**

Zu einer stöchiometrischen Cordierit-Zusammensetzung wurden additiv 4, 6,6 und 7 Mol-% ZrO<sub>2</sub> zugesetzt.

**Tab. 4 Cordierit-Zusammensetzung mit additiv zugesetztem ZrO<sub>2</sub>.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Z4a	21,6	21,6	52,9	3,8	Mol-%
	12,9	32,8	47,3	7,0	Ma-%
Z6,6a	21,1	21,1	51,6	6,2	Mol-%
	12,3	31,4	45,2	11,1	Ma-%
Z7a	21,0	21,0	51,5	6,5	Mol-%
	12,2	31,2	45,0	11,7	Ma-%

**4.1.4. Zusammensetzung aus dem Mullitfeld**

Bei Glas Z41 (siehe Tab. 5) wurde der MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt zu Gunsten eines höheren SiO<sub>2</sub>-Gehaltes gesenkt.

**Tab. 5 Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Konzentration.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Z41	17,5	17,5	61,0	4,0	Mol-%
	10,6	26,9	55,1	7,4	Ma-%

#### 4.1.5. Einfluss verschiedener Zusätze

Der Einfluss verschiedener Zusätze (ZnO, SnO<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wurde in den folgenden Glaszusammensetzungen (siehe Tab. 6) untersucht.

**Tab. 6 Einfluss verschiedener Zusätze.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Z6Zn10	11,2	20,6	51,9	6,3	10,0	-	-	Mol-%
	6,2	29,0	42,9	7,8	11,2	-	-	Ma-%
Z5.4Sn0,3	21,2	21,2	51,9	5,4	-	0,3	-	Mol-%
	12,4	31,6	45,6	9,7	-	0,7	-	Ma-%
Z6,2P5,4	18,4	18,4	51,6	6,2	-	-	5,4	Mol-%
	10,2	25,9	42,7	10,6	-	-	10,6	Ma-%

#### 4.1.6. Einsatz von monoklinem ZrO<sub>2</sub>

Bei ausgewählten Glaszusammensetzungen wurde das Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisierte, tetragonale ZrO<sub>2</sub> (TZ-3Y - 3 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gegen monoklines ZrO<sub>2</sub> ausgetauscht.

**Tab. 7 Austausch von tetragonal stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> gegen monoklines ZrO<sub>2</sub>.**

Probe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	
Z41m	17,5	17,5	61,0	4,0	-	Mol-%
	10,5	26,9	55,1	7,4	-	Ma-%
Z5.7m	21,2	21,2	51,9	5,7	-	Mol-%
	12,4	31,7	45,6	10,3	-	Ma-%
Z6Zn10m	11,1	21,1	51,5	6,3	10,0	Mol-%
	6,1	29,6	42,5	10,7	11,2	Ma-%

## 4.2. Herstellung der Gläser

Folgende Rohstoffe wurden für die Herstellung der Gläser verwendet:

- SiO<sub>2</sub>-Quarz; pulv. Carl Roth GmbH + Co. KG

- $4\text{MgCO}_3 * \text{Mg}(\text{OH})_2 * 5\text{H}_2\text{O}$  schwer reinst DAB, Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Deutschland
- TZ 3Y  $\text{ZrO}_2$  TOSOH-ZIRCONIA
- $\text{ZrO}_2$  Riedel de Haën, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Zirkoniumoxid rein
- $\text{Al}(\text{OH})_3$  Riedel de Haën AG, Seelze - Hannover, Aluminiumhydroxid chem. rein; bzw. Merck KGaA, 64271 Darmstadt
- $\text{ZnO} \geq 99\%$  reinst, Carl Roth GmbH + Co. KG, 76185 Karlsruhe
- $\text{SnO}_2$  99,9%, Ventron, Karlsruhe
- $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Aluminiummetaphosphat, Stickstoffwerke Piesteritz

Die Rohstoffe wurden eingewogen und anschließend gründlich homogenisiert. Danach wurde das Gemenge in einen Platintiegel überführt und in einem Superkanthalofen auf 1580 bis 1590 °C mit 10 K/min aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 2 bis 3 h wurden die Rohschmelzen in Wasser gegossen, getrocknet und zerkleinert. Im Anschluss daran erfolgte ein Wiedereinschmelzen der Fritten bei 1580 bis 1590 °C wiederum mit einer Haltezeit zwischen 2 und 3 h. Nach Beendigung des Schmelzprozesses wurde die Schmelze auf einem Messingblock in Form gegossen und in einen bereits auf 770 bis 810 °C vorgeheizten Muffelofen überführt, um den erhaltenen Glasblock mit 2 - 3 K/min spannungsfrei auf Raumtemperatur abzukühlen.

### **4.3. Herstellung der Glaskeramiken**

Die Überführung der Gläser in die Glaskeramiken erfolgte durch eine ein- bzw. zweistufige Wärmenachbehandlung in einem Nabertherm-Ofen N11/H.

#### Einstufige Temperaturbehandlung

Die Proben wurden mit 5 K/min auf eine Kristallisationstemperatur zwischen 850 und 1150 °C aufgeheizt, bis zu 120 h gehalten und anschließend mit 5 K/min wieder abgekühlt. Die Kristallisationstemperatur wurde dabei in 50 K Schritten variiert.

## Zweistufige Temperaturbehandlung

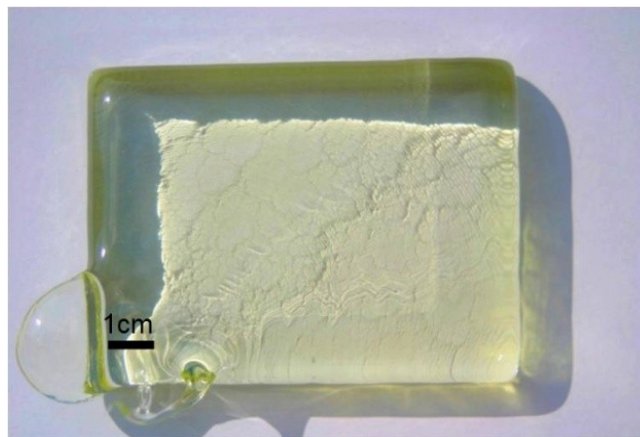
Zur Ermittlung der ersten Temperstufe (Keimbildung) wurden die Proben mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf eine Temperatur zwischen  $T_g$  und  $T_g + 40$  K aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 180 min wurden diese wiederum mit 5 K/min auf eine Kristallisationstemperatur von 1000 °C aufgeheizt und dort ebenfalls für 180 min gehalten. Das Abkühlen erfolgte mit 5 K/min, wobei die Abkühlrate mit sinkender Temperatur aufgrund der gerätebedingten Abkühlrate des Ofens abnahm.



## 5. Ergebnisteil

### 5.1. Charakterisierung der Gläser

Aufgrund ihrer Zusammensetzungen mussten die Gläser bei Temperaturen zwischen 1580 und 1590 °C in einem SuperKANTHAL-Ofen erschmolzen werden. Von allen untersuchten Zusammensetzungen ließen sich qualitativ gute Glasblöcke gießen. Trotzdem traten kleinere Blasen und auch Schlieren auf, da die verwendeten Schmelzöfen eine Homogenisierung der Glasschmelze durch Rühren nicht erlaubten. Abgesehen von den Gläsern mit erhöhtem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (Z41 und Z41m) wiesen alle untersuchten Zusammensetzungen eine niedrige Viskosität beim Gießen auf. Bei keiner der erschmolzenen Zusammensetzungen konnte visuell eine spontane Kristallisation festgestellt werden. Somit wurden von allen zu untersuchenden Glaszusammensetzungen transparente und leicht gelblich bis grünlich gefärbte Glasblöcke erhalten, wie in Abb. 10 am Beispiel des Grundglases Z6a zu sehen ist [24]. Im Fall von ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen größer als 5,7 Mol-% blieben jedoch weiße Rückstände im Tiegel zurück, die mittels XRD als ZrO<sub>2</sub> identifiziert wurden.



**Abb. 10 Grundglas Z6a [24].**

Wegen dieser nicht aufgeschmolzenen Rückstände bei den Glaszusammensetzungen mit ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen größer als 5,7 Mol-% wurden die Zusammensetzungen Z7; Z7a und Z8 mittels EDX und WDX im Vergleich zur Grundglaszusammensetzung Z6a analysiert, um Rückschlüsse auf die Glaszusammensetzung und die Konzentration des ZrO<sub>2</sub> in den Gläsern im Vergleich zum Grundglas Z6a zu erhalten. Da keine Komponenten enthalten sind, die bei

diesen Temperaturen merklich verdampfen, sollten die Analysewerte mit den angestrebten Synthesewerten übereinstimmen. In Tab. 8 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse gezeigt. Die Analysewerte für die SiO<sub>2</sub>-, MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen sind höher als die eingewogenen Oxidkonzentrationen, wobei die ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen zum Teil stark von den eingewogenen Oxidkonzentrationen abweichen. Im Vergleich zum Grundglas sind diese bei den anderen drei Zusammensetzungen sogar geringer bzw. schwankend.

**Tab. 8 Bestimmung der Glaszusammensetzung mittels EDX an ausgewählten Proben (Oxidkonzentration in Ma-%).**

Zusammensetzung	Oxid	Synthese	EDX-Analyse	statistischer Fehler	Messfehler
Glas Z6a (2 Messpunkte)	SiO <sub>2</sub>	45,6	49,7	1,6	± 4,6
	MgO	12,5	13,5	0,5	± 2,3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,7	33,5	1,2	± 2,1
	ZrO <sub>2</sub>	10,2	9,9	0,6	± 0,6
Glas Z7 (4 Messpunkte)	SiO <sub>2</sub>	45,3	50,5	1,1	± 4,6
	MgO	11,9	14,6	0,5	± 2,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,3	35,3	1,1	± 2,1
	ZrO <sub>2</sub>	12,5	9,1	0,5	± 0,6
Glas Z7a (2 Messpunkte)	SiO <sub>2</sub>	45,0	49,8	0,7	± 4,5
	MgO	12,2	14,6	0,3	± 2,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,2	35,5	0,5	± 2,1
	ZrO <sub>2</sub>	11,7	8,6	0,4	± 0,6
Glas Z8 (2 Messpunkte)	SiO <sub>2</sub>	44,9	49,3	1,1	± 4,6
	MgO	11,5	13,4	0,3	± 2,3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,4	33,1	0,8	± 2,1
	ZrO <sub>2</sub>	14,2	9,6	0,0	± 0,6

Aufgrund der abweichenden ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen wurden ergänzend zu den EDX-Analysen WDX-Analysen durchgeführt um genauere Aussagen über die ZrO<sub>2</sub>-Konzentration machen zu können (Abb. 11 und Tab. 9).

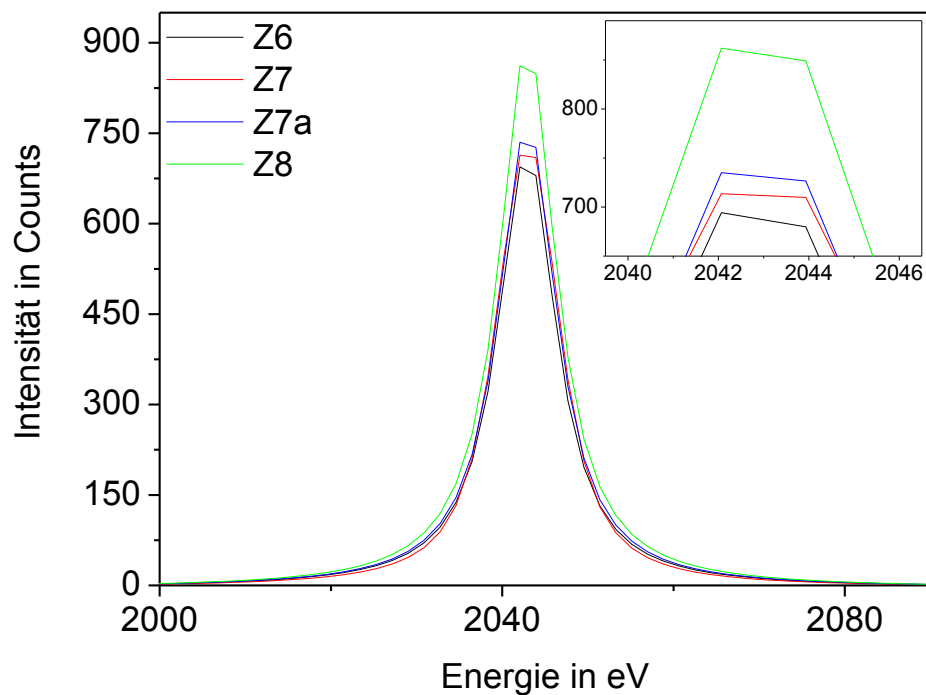


Abb. 11 WDX-Analyse der Zusammensetzungen Z7; Z6,5 und Z8 im Vergleich zum Grundglas Z6a.

Tab. 9 Gehalt an  $ZrO_2$  der Zusammensetzungen Z7; Z6,5 und Z8 im Vergleich zum Grundglas Z6a.

Zusammensetzung	eingewogenes $ZrO_2$ in Ma-%	Intensität	Gehalt in Ma-% (mittels WDX bestimmt)
Z6a	10,2	686,4	10,2
Z7	12,5	711,6	10,6
Z7a	11,7	731,0	10,9
Z8	14,2	855,9	12,7

Im Fall der WDX-Analyse zeigte sich, anders als im Fall der EDX-Analyse, kein Absinken sondern ein Anstieg der  $ZrO_2$ -Konzentration mit erhöhter Konzentration an  $ZrO_2$ . Im Vergleich zur Probe Z6a, die als Standard für die WDX-Messungen diente, stieg die  $ZrO_2$ -Konzentration von 10,2 Ma-% im Grundglas auf 12,7 Ma-% in der Zusammensetzung Z8 an. Somit lag der Verlust an  $ZrO_2$  bei den untersuchten Zusammensetzungen zwischen 1 und 2 Ma-%.

Mit Hilfe der Dilatometrie wurden die Transformationstemperaturen und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Glaszusammensetzungen bestimmt, wie in Tab. 10 zu sehen.

**Tab. 10 Transformationstemperaturen  $T_g$  und thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  aller Glaszusammensetzungen.**

Zusammensetzung	Transformationstemperatur $T_g$ in °C	thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ in $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100-500 °C)
<b>Grundglas</b>		
Z6a	811 [24]	4,0 [24]
<b>unterschiedliche <math>\text{ZrO}_2</math>-Konzentrationen bei konstantem <math>\text{SiO}_2</math> Gehalt</b>		
Z4	816	4,6
Z7	812	5,0
Z8	815	4,2
<b>Cordierit-Zusammensetzung / <math>\text{ZrO}_2</math> additiv zugesetzt</b>		
Z4a	816	4,6
Z6,6a	814	4,7
Z7a	816	4,4
<b>erhöhte <math>\text{SiO}_2</math>-Konzentration</b>		
Z41	818	5,0
<b>unterschiedliche Zusätze (<math>\text{ZnO}</math>, <math>\text{SnO}_2</math>, <math>\text{P}_2\text{O}_5</math>)</b>		
Z6Zn10	778	4,4
Z5,4Sn0,3	816	4,5 (200 - 400 °C)
Z6,2P5,4	796	4,1
<b>Austausch tetragonal, stabilisiertes <math>\text{ZrO}_2</math> gegen monoklines <math>\text{ZrO}_2</math></b>		
Z41m	821	4,0
Z5,7m	820	4,7
Z6Zn10m	783	3,8

Die Transformationstemperaturen der untersuchten Zusammensetzungen liegen im Bereich zwischen 810 und 820 °C mit einem Fehler von  $\pm 5$  K. Bei Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration von 5,7 Mol-% auf bis zu 8 Mol-% steigen die Transformationstemperaturen leicht an. Sowohl die Erhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Fall der Zusammensetzung Z41 als auch der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  führt zu einer geringen Erhöhung des  $T_g$  gegenüber dem des Grundglases bzw. den Glaszusammensetzungen mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ . Nur der Zusatz ZnO und

$P_2O_5$  senkt die Transformationstemperatur. Im Fall von ZnO konnte der  $T_g$  im Vergleich zum Grundglas um ca. 30 K gesenkt werden und im Fall des  $P_2O_5$  um ca. 15 K.

Im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten fallen die Unterschiede geringer aus. Hierbei liegen die Ausdehnungskoeffizienten nahezu aller Glaszusammensetzungen im Bereich zwischen  $4$  und  $5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Eine Ausnahme bildet das Glas Z6Zn10m mit dem monoklinen  $ZrO_2$ , dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient bei  $3,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  liegt.

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurde das Grundglas Z6a auf bereits mögliche, aber mit dem Auge nicht zu erkennende, beginnende Kristallisation untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Grundglas komplett amorph ist, wie in Abb. 12 zu sehen ist.

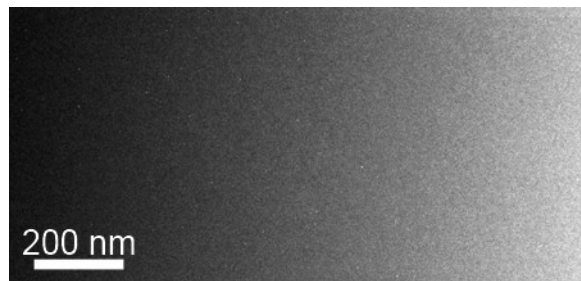


Abb. 12 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme Basisglas Z6a.

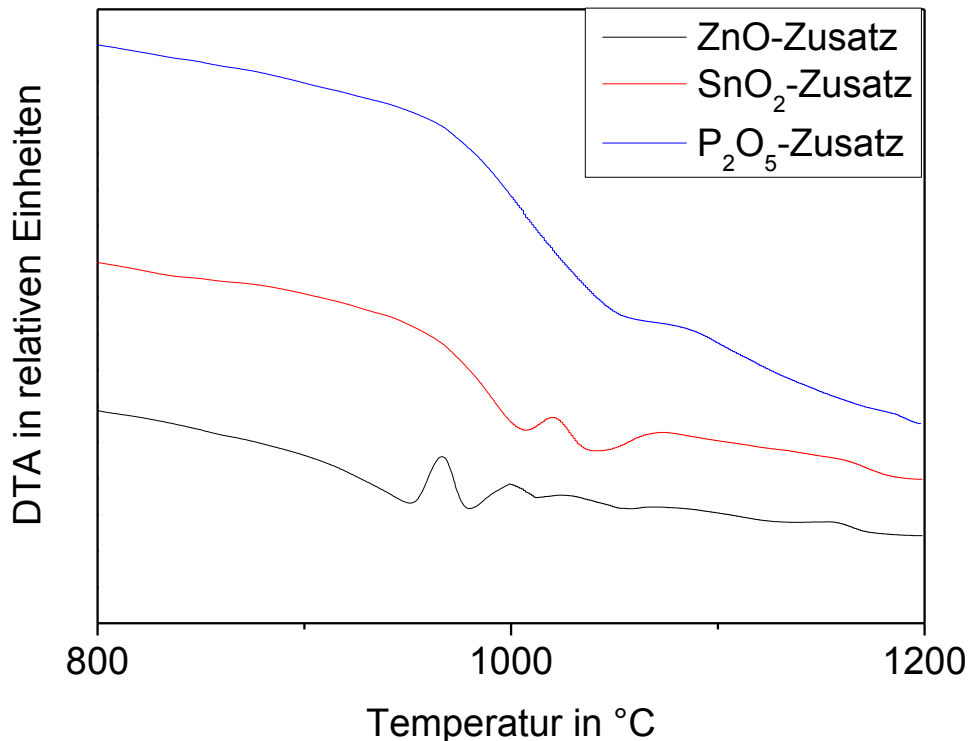


Abb. 13 Differenzthermoanalytische Untersuchungen der Zusammensetzungen mit Zusätzen von ZnO,  $SnO_2$  oder  $P_2O_5$  (Aufheizrate 5 K/min).

Von den Gläsern wurden weiterhin die Kristallisationstemperaturen mittels Differenzthermoanalyse bestimmt, wie aus Tab. 11 hervorgeht. Die Abb. 13 zeigt an den Glaszusammensetzungen, die die Zusätze ZnO, SnO<sub>2</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthalten, die Lage der Kristallisationspeaks an.

**Tab. 11 Kristallisationspeaks (onset und max.) aus Differenzthermoanalyseuntersuchungen.**

Zusammensetzung	Kristallisationspeak (onset) in °C	Kristallisationspeak (max.) in °C
<b>Grundglas</b>		
Z6a	1032 [24]	1062 [24]
<b>unterschiedliche ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei konstantem SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen</b>		
Z4	1017	1046
Z7	997	1006
Z8	981	991
<b>Cordierit-Zusammensetzung / ZrO<sub>2</sub> additiv zugesetzt</b>		
Z4a	1029	1060
Z6,6a	1004	1016
Z7a	1010	1023
<b>erhöhter SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen</b>		
Z41	-	-
<b>unterschiedliche Zusätze (ZnO, SnO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>		
Z6Zn10	953	967
Z5,4Sn0,3	1003	1020
Z6,2P5,4	-	-
<b>Austausch tetragonal, stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> gegen monoklines ZrO<sub>2</sub></b>		
Z41m	1020	1051
Z5,7m	997	1010
Z6Zn10m	948	960

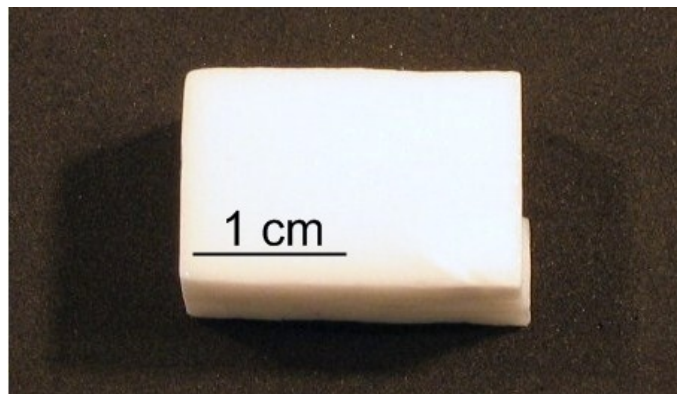
Sowohl die Konzentration an ZrO<sub>2</sub> als auch weitere Zusätze beeinflussen die Kristallisationstemperatur der Gläser. Mit zunehmender ZrO<sub>2</sub>-Konzentration sinken die Maxima der Kristallisationstemperaturen von 1062 °C beim Grundglas auf 991 °C bei der Zusammensetzung mit 8 Mol-% ZrO<sub>2</sub>. Auch der Einsatz von Zusätzen verschiebt das

Maximum des Kristallisationspeaks zu kleineren Temperaturen, wobei im Fall des Zusatzes ZnO das Maximum des Kristallisationspeaks im Vergleich zu den anderen Zusätzen am niedrigsten ist. Der Austausch von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem, tetragonalen ZrO<sub>2</sub> gegen monoklines ZrO<sub>2</sub> verschiebt das Maximum ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen. Im Fall der Zusammensetzung Z41 und bei dem Zusatz von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnte aufgrund fehlender Kristallisationspeaks keine Auswertung vorgenommen werden (siehe Abb. 13).

## 5.2. Charakterisierung der Kristallisationseigenschaften

### 5.2.1. Untersuchung des Grundglases Z6a

Zur Bestimmung der Kristallphasen wurde das Glas wie in Abschnitt 4.3. beschrieben bei 1000 °C mit einer Haltezeit von drei Stunden kristallisiert. Dabei konnten wie in Abb. 14 zu sehen ist, weiße Glaskeramiken erhalten werden, die je nach Kristallisationstemperatur transluzent bis opak sind [24].



**Abb. 14 Grundglas Z6a für drei Stunden kristallisiert bei 1000 °C [24].**

In Abb. 15 ist das Röntgendiffraktogramm einer Probe abgebildet, die bei 1000 °C für drei Stunden kristallisiert wurde. Die hoch-/tief-Quarz-Mischkristallphase kristallisiert hierbei als Hauptkristallphase mit dem Hauptpeak bei  $2\theta \approx 26^\circ$  aus. Als weitere Kristallphasen treten Spinell MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS Nr. 21-1152) und tetragonales ZrO<sub>2</sub> (JCPDS Nr. 50-1089) auf. Im nächsten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Bildung der einzelnen Kristallphasen untersucht [24]. Wie in Abb. 16 zu sehen ist, tritt der Hauptpeak der Quarz-Mischkristallphase bereits nach einer dreistündigen Kristallisation bei 900 °C auf, der jedoch nur durch eine lange Messzeit (Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses) mit Hilfe der

Röntgenpulverdiffraktometrie nachweisbar ist. Weiterhin ist der noch vorhandene amorphe Streuuntergrund (so genannter „Glasberg“) nach der Temperaturbehandlung zu erkennen. Die Proben dieser Messungen waren transparent.

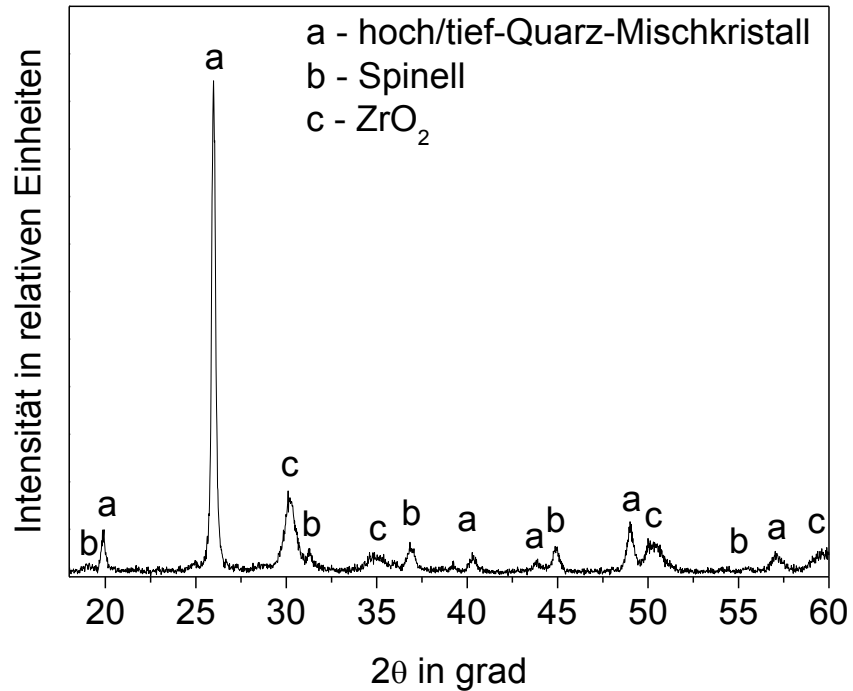


Abb. 15 Röntgendiffraktogramm des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C für 3 h [24].

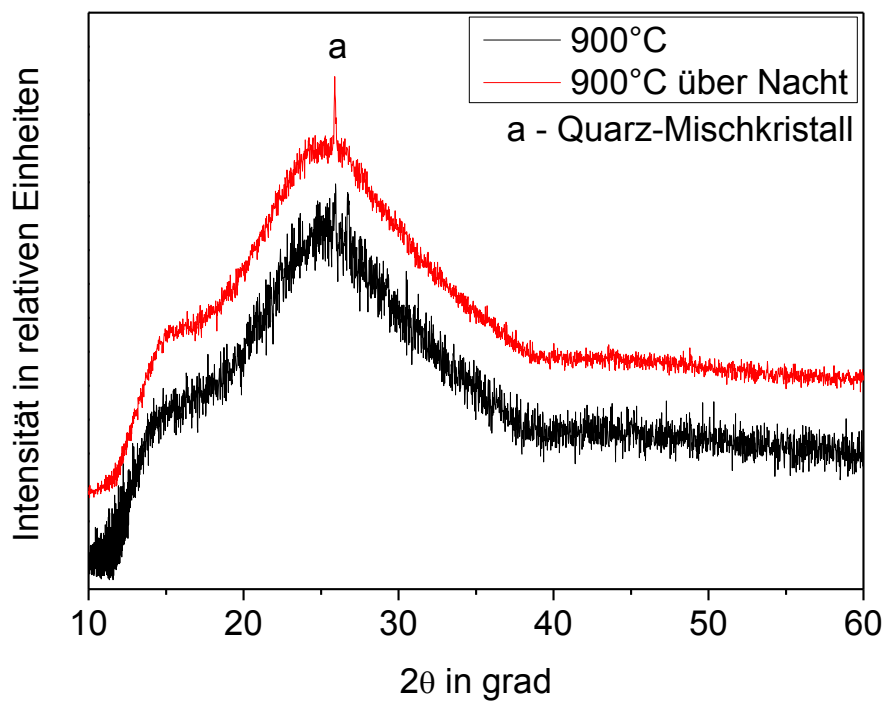
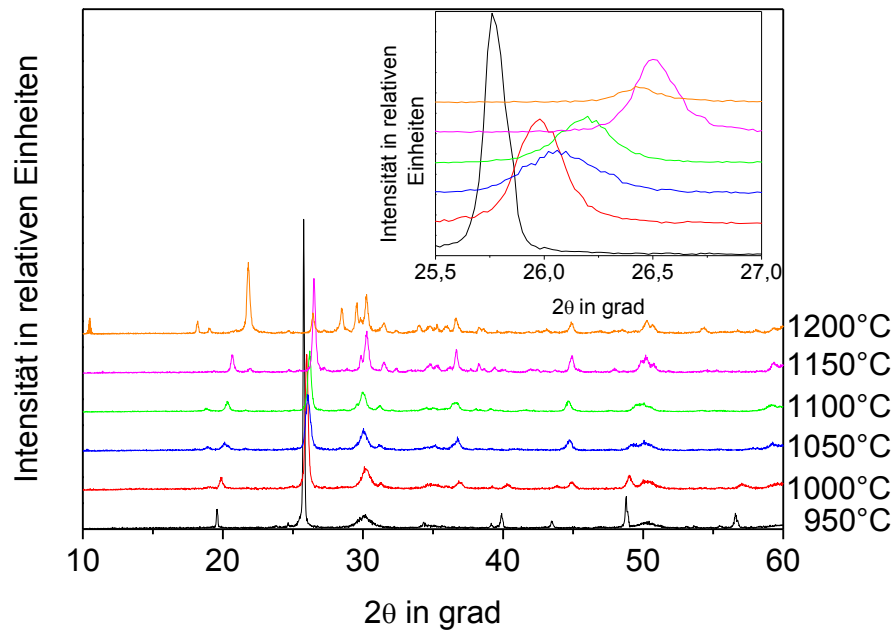


Abb. 16 Röntgendiffraktogramme der Probe Z6a kristallisiert bei 900 °C (Haltezeit: 3 h): Vergleich zwischen kurzer und über Nacht Messung.

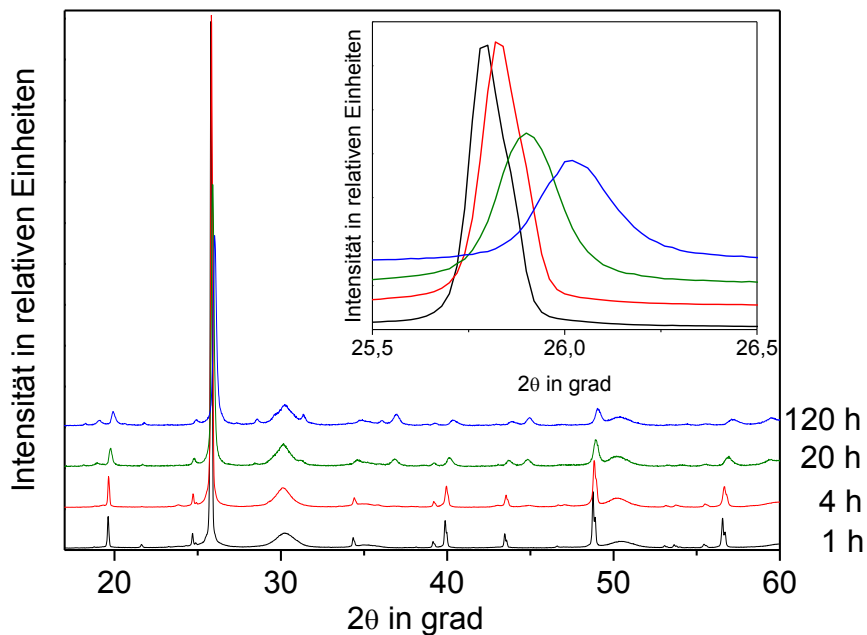




**Abb. 17 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung Z6a bei Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit 3 h) [24].**

In Abb. 17 sind Röntgendiffraktogramme von Proben zu sehen, die bei Temperaturen zwischen 950 und 1200 °C in jeweils 50 K Schritten kristallisiert wurden [24]. Die Haltezeit betrug jeweils drei Stunden. Bei 950 °C treten als Kristallphasen die Quarz-Mischkristallphase und das  $ZrO_2$  auf. Spinell konnte erst ab Temperaturen  $\geq 1000$  °C mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert werden. Mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur ist eine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks zu größeren  $2\theta$ -Werten verbunden. Dabei verschiebt sich der Hauptpeak der Quarz-Mischkristallphase von  $2\theta = 25,8^\circ$  bei 950 °C zu  $2\theta = 26,5^\circ$  bei 1150 °C. Im Temperaturbereich zwischen 950 und 1050 °C sinkt die Intensität (Peakhöhe) des Hauptpeaks mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur, wobei diese mit weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur bis 1150 °C wieder ansteigt. Bei 1200 °C ist nicht mehr die Quarz-Mischkristallphase die Hauptkristallphase, sondern Cordierit (JCPDS Nr.: 12-0303)/Indialith (JCPDS Nr.: 12-0235) bzw. Cristobalit (JCPDS Nr.: 39-1425) [24]. Die Unterscheidung zwischen Cordierit und Indialith fällt aufgrund gleicher Zusammensetzung dieser Phasen und daher ähnlich auftretender Peaks schwierig. In Abb. 18 sind ausgewählte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 950 °C für unterschiedliche Zeiten kristallisiert wurden, zu sehen. Mittels der Röntgendiffraktometrie konnten in Proben, die 15 Minuten bei 950 °C kristallisiert wurden, keine Kristallphasen detektiert werden. Die röntgendiffraktometrisch nachweisliche

Ausscheidung von Kristallphasen begann bei einer Kristallisationszeit von 30 Minuten, wobei sowohl die Quarz-Mischkristallphase als auch tetragonales  $ZrO_2$  auftraten.



**Abb. 18 Röntgendiffraktogramme vom Grundglas Z6a bei 950 °C kristallisiert für unterschiedliche Zeiten.**

Die Bildung von Spinell wurde bei 950 °C erst ab Kristallisationszeiten von acht Stunden beobachtet. Wenn die Zeit der Temperaturbehandlung erhöht wird, verschieben sich die Peaks der Quarz-Mischkristallphase zu höheren  $2\theta$ -Werten, von  $2\theta = 25,8^\circ$  bei einer Stunde auf  $2\theta = 26,0^\circ$  bei 120 Stunden. Gleichzeitig nahm die Intensität (Peakhöhe) der Peaks der Quarz-Mischkristallphase ab und es wurde eine Peakverbreiterung beobachtet. Das ist ein analoger Verlauf, wie er bei der Erhöhung der Kristallisationstemperatur beobachtet wurde, wobei der Effekt durch Variation der Kristallisationszeit bei 950 °C geringer ausfällt.

Für eine quantitative Analyse der in den Glaskeramiken ausgeschiedenen Kristallphasen wurden Algorithmen des Rietveld-Verfahrens an Röntgendiffraktogrammen der Temperatur- und Zeitreihe des Grundglases Z6a genutzt. Hierfür wurden die gepulverten Proben mit 25 Ma-%  $Al_2O_3$  als internem Standard vermischt und untersucht. In Abb. 19 ist die Konzentration der Quarz-Mischkristall- und der Spinell-Phase in Ma-% als Funktion der Kristallisationszeit gezeigt. Mit Erhöhung der Kristallisationszeit sinkt die Konzentration der Quarz-Mischkristallphase bis auf 35 Ma-%, wobei die Konzentration des Spinells von 4,5 Ma-% bei einer zehnstündigen Haltezeit auf 10 Ma-% bei einer Haltezeit von 120 Stunden zunimmt. Die Konzentrationen der Oxide  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  in den Quarz-Mischkristallen

als Funktion der Kristallisationszeit bei 950 °C sind in Abb. 20 zu sehen. Eine Erhöhung der Kristallisationszeit führt zu einem Anstieg der SiO<sub>2</sub>-Konzentration innerhalb der Quarz-Mischkristalle von 58 auf 72 Mol-%, während gleichzeitig die Konzentration von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> innerhalb der Kristalle bis auf 14 Mol-% sinkt.

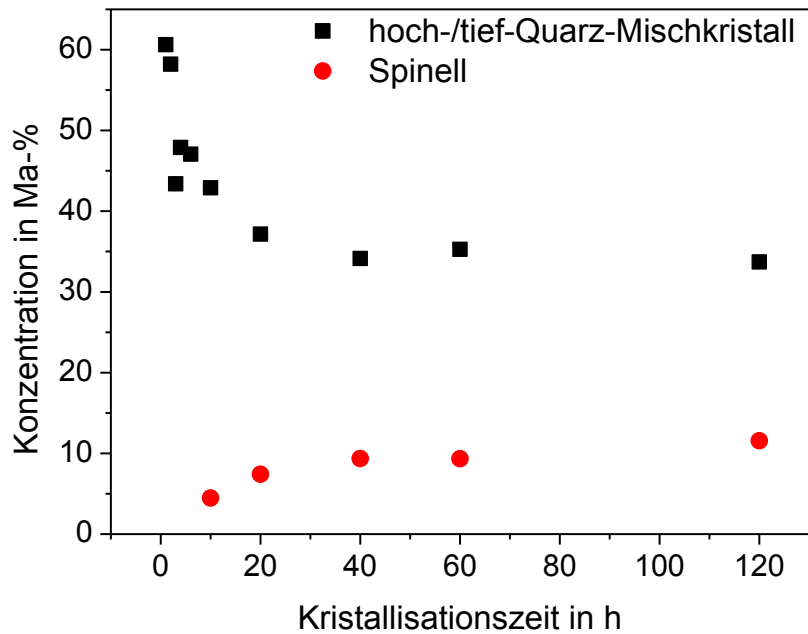


Abb. 19 Konzentrationen der Quarz-Mischkristallphase und des Spinells in Ma-% als Funktion der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).

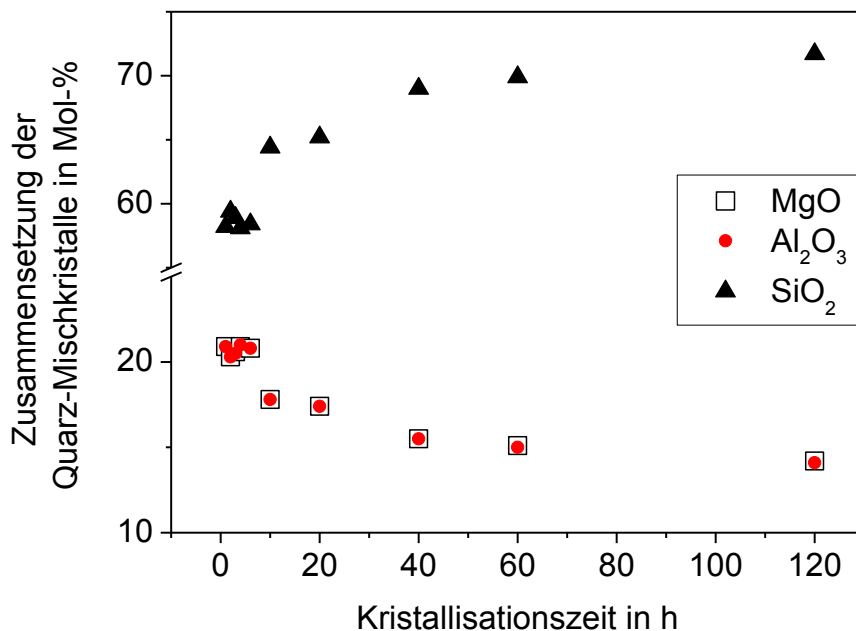
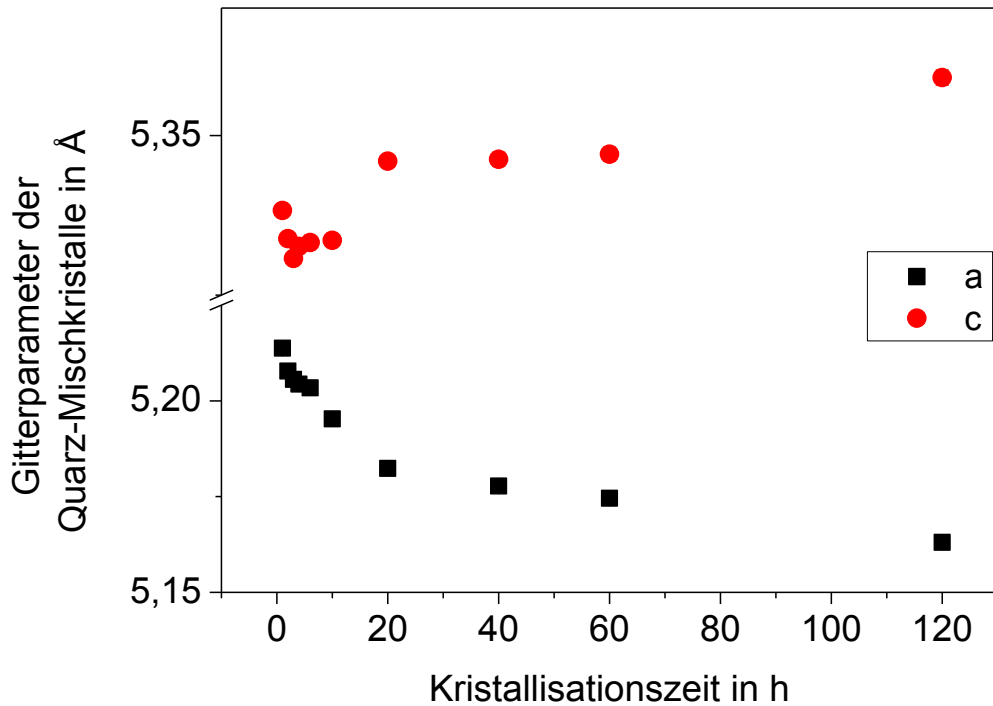
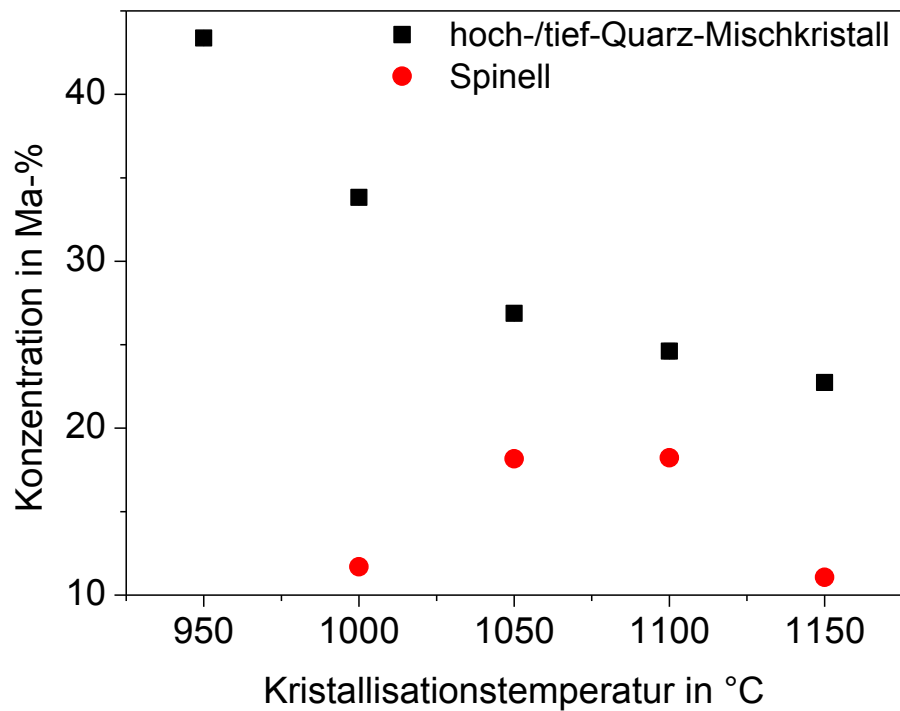


Abb. 20 Zusammensetzung der Quarz-Mischkristalle in Mol-% in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).



**Abb. 21** Gitterparameter a und c der Quarz-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).

Durch die Erhöhung der Kristallisationszeit steigt der Gitterparameter c an, während der Gitterparameter a kleiner wird, was in Abb. 21 gezeigt ist.



**Abb. 22** Konzentrationen der Quarz-Mischkristallphase und des Spinells in Ma-% als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

In Abb. 22 sind die Konzentrationen der Quarz-Mischkristallphase und des Spinells in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur gezeigt. Wird die Kristallisationstemperatur erhöht, nimmt die Konzentration der Quarz-Mischkristallphase von 51 auf 23 Ma-% ab, während die Konzentration an Spinell bis 1100 °C auf 18 Ma-% ansteigt und mit weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur wieder sinkt.

Die Änderung der Zusammensetzung der Quarz-Mischkristalle ist in Abb. 23 gezeigt. Mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur nimmt die Konzentration an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> innerhalb der Kristalle ab, wobei die Konzentration an SiO<sub>2</sub> ansteigt. Zwischen 1000 und 1050 °C ist ein großer Anstieg der SiO<sub>2</sub>-Konzentration bzw. ein deutlicher Abfall der MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration zu sehen. Oberhalb von 1050 °C sind nur noch geringe Mengen an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Kristall eingebaut (< 1 Mol-%), d. h. der Quarz-Mischkristall ist stark an SiO<sub>2</sub> angereichert. In Abb. 24 ist die Abhängigkeit der Gitterparameter a und c von der Kristallisationstemperatur gezeigt. Die Größe des Gitterparameters a sinkt während die des Gitterparameters c ansteigt.

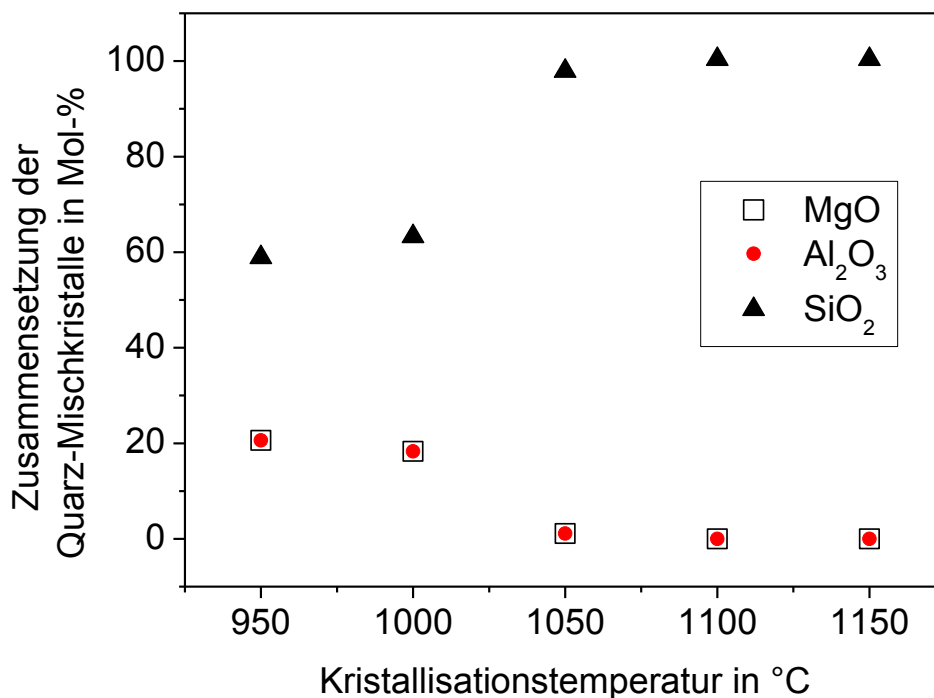


Abb. 23 Zusammensetzung der Quarz-Mischkristalle als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

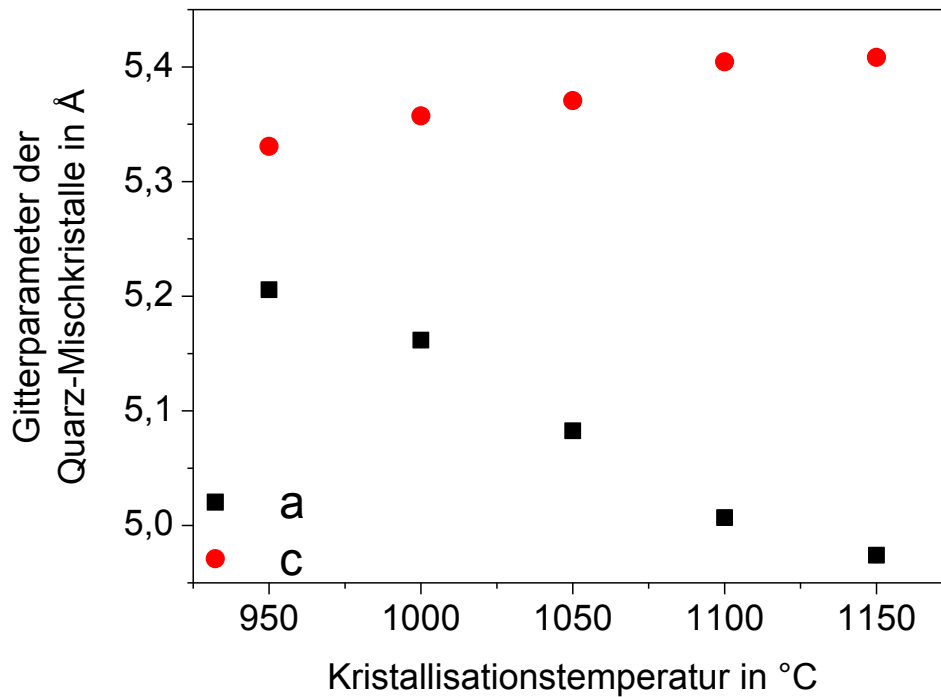


Abb. 24 Gitterparameter a und c der Quarz-Mischkristalle als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

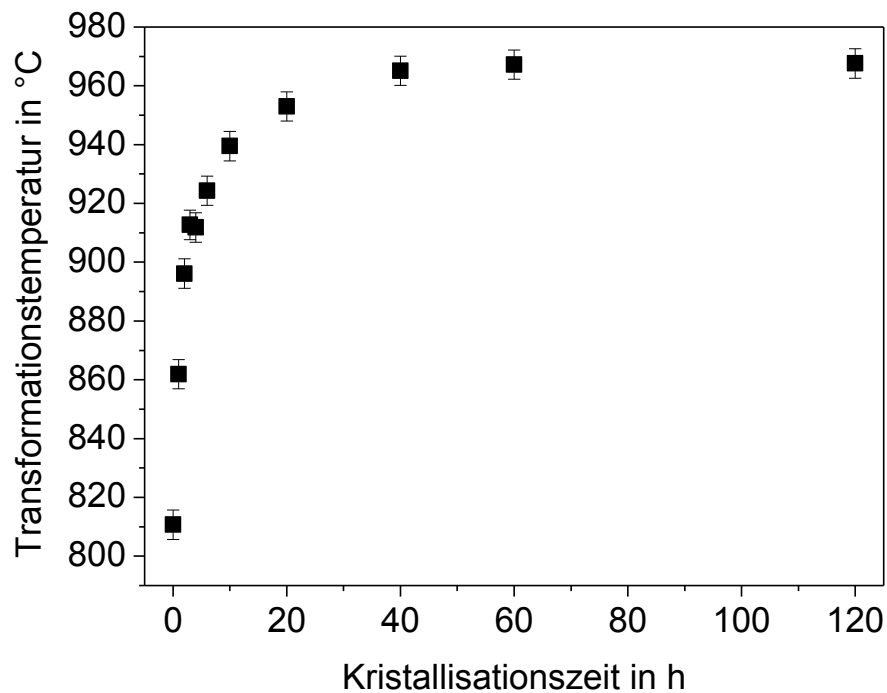
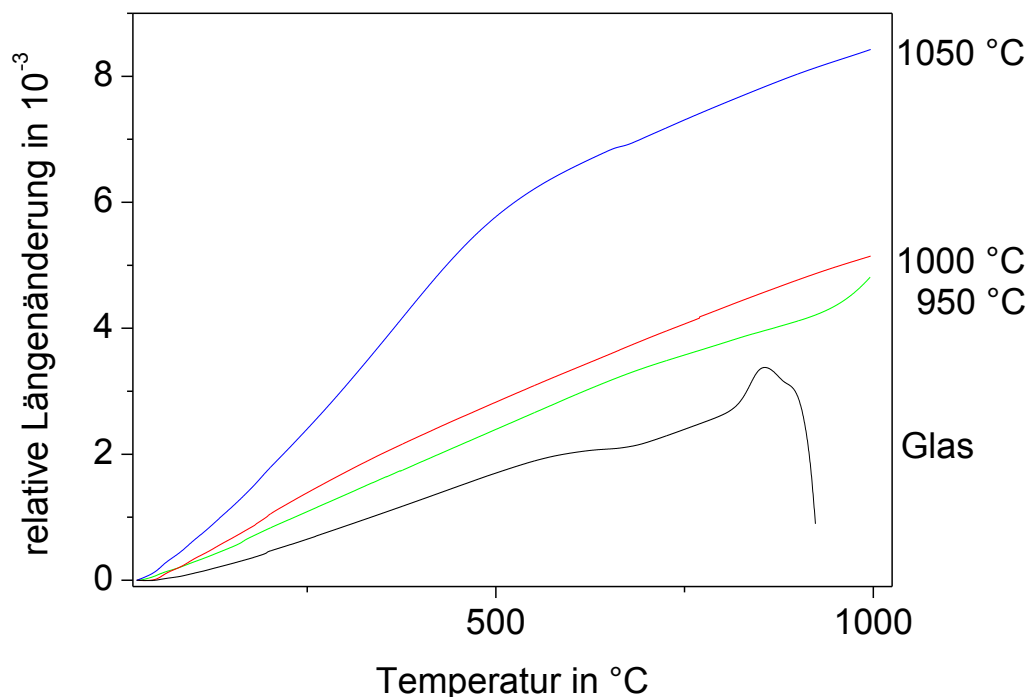


Abb. 25 Transformationstemperatur  $T_g$  als Funktion der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).

Von Proben, die bei 950 °C für unterschiedliche Zeiten getempert wurden, wurden mittels Dilatometrie die Transformationstemperaturen bestimmt (Abb. 25). Die dabei gemessene Transformationstemperatur sollte der Restglasphase zuzuschreiben sein. Die

Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases beträgt  $811\text{ °C}$ , sie ist bereits nach einer Haltezeit von 1 Stunde auf  $862\text{ °C}$  angestiegen. Nach weiterer Erhöhung der Kristallisationszeit auf 120 Stunden erreicht der  $T_g$  der Restglasphase einen Wert von  $968\text{ °C}$ , welcher sich  $18\text{ K}$  oberhalb der Kristallisationstemperatur von  $950\text{ °C}$  befindet.

Weiterhin wurde der Effekt der Kristallisationstemperatur auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  durch dilatometrische Untersuchungen bestimmt. Dabei zeigten die Glasproben den kleinsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie in Abb. 26 und Tab. 12 gezeigt. Die Proben, die bei  $950$  und  $1000\text{ °C}$  mit einer 40-stündigen Haltezeit kristallisiert wurden, zeigten einen vergleichbar kleinen Anstieg der Dilatometrikurve aufgrund kleinerer thermischer Ausdehnungskoeffizienten. Im Kontrast dazu steht der starke Anstieg der Dilatometrikurve der Probe, die bei  $1050\text{ °C}$  getempert wurde. Bei dieser Kurve ist ein starker Anstieg zwischen  $100$  und  $500\text{ °C}$  erkennbar, der jedoch ab  $500\text{ °C}$  wieder flacher wird (Abb. 26). Im Temperaturbereich zwischen  $100$  und  $500\text{ °C}$  steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur beträchtlich an (Tab. 12).



**Abb. 26 Dilatometrikurven von Proben kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 40 h).**

**Tab. 12 Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Proben getempert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 40 h).**

Probe	thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\alpha_{100-500\text{ °C}}$ (in $10^{-6}\text{ K}^{-1}$ )
Glas	4
950 °C - 40 h	5,3
1000 °C - 40 h	6,2
1050 °C - 40 h	12,8

### 5.2.2. Untersuchung des Kristallisationsverhaltens bei variierten $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen

In Abb. 27 sind die Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen mit unterschiedlichen  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen gezeigt. Zum einen wurden Proben einer Zusammensetzung von  $22,5\text{ MgO} \cdot 22,5\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{ SiO}_2$  (in Mol-%) additiv steigenden Konzentrationen an  $\text{ZrO}_2$  zugesetzt und zum anderen wurden in Glaszusammensetzungen mit konstanten  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen die  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen schrittweise erhöht. Zur Bestimmung der Kristallphasen wurden die Proben bei  $1000\text{ °C}$  und einer Haltezeit von drei Stunden kristallisiert. Dabei ist zu erkennen, dass die Kristallphasen unabhängig von geringen Änderungen der Zusammensetzungen durch additiv oder nicht additiv zugesetztes  $\text{ZrO}_2$  sind. Einzig die Konzentration an  $\text{ZrO}_2$  wirkt sich auf die Zusammensetzung der Kristallphasen aus. So tritt im Fall der Zusammensetzungen mit  $4\text{ Mol-\% ZrO}_2$  Indialith/Cordierit auf, welcher im Temperaturbereich zwischen  $1000$  und  $1100\text{ °C}$  als Hauptkristallphase erhalten bleibt. Wird die  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration auf Konzentrationen  $\geq 5,7\text{ Mol-\%}$  erhöht, erhält man als Hauptkristallphase die hoch-/tief-Quarz-Mischkristallphase sowie als weitere Phasen das  $\text{ZrO}_2$  und je nach Kristallisationstemperaturen den Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . In Abb. 28 ist ein Vergleich der beginnenden Kristallisation des Grundglases, welches für drei Stunden bei  $900\text{ °C}$  kristallisiert wurde, und der Zusammensetzung mit  $8\text{ Mol-\% ZrO}_2$  abgebildet. Wie in Abschnitt 5.2.1. gezeigt, kann im Fall des Grundglases bei  $900\text{ °C}$  ein erstes Auftreten von Kristallphase mittels XRD detektiert werden. Die Konzentration ist jedoch sehr gering bzw. die Kristalle sind sehr klein; es sind recht lange Messzeiten notwendig um diese nachzuweisen. Die untersuchten Proben waren transparent, was auch an dem großen „Glasberg“ im XRD erkennbar ist. Als erste nachweisbare Kristallphase trat die Quarz-Mischkristallphase auf. Im Fall der Zusammensetzung mit  $8\text{ Mol-\% ZrO}_2$  existiert



nachweislich bereits bei 850 °C eine erste Kristallphase, die mittels XRD als  $ZrO_2$  identifiziert wurde. Bereits nach einer dreistündigen Kristallisation bei 900 °C tritt zusätzlich die Quarz-Mischkristallphase auf.

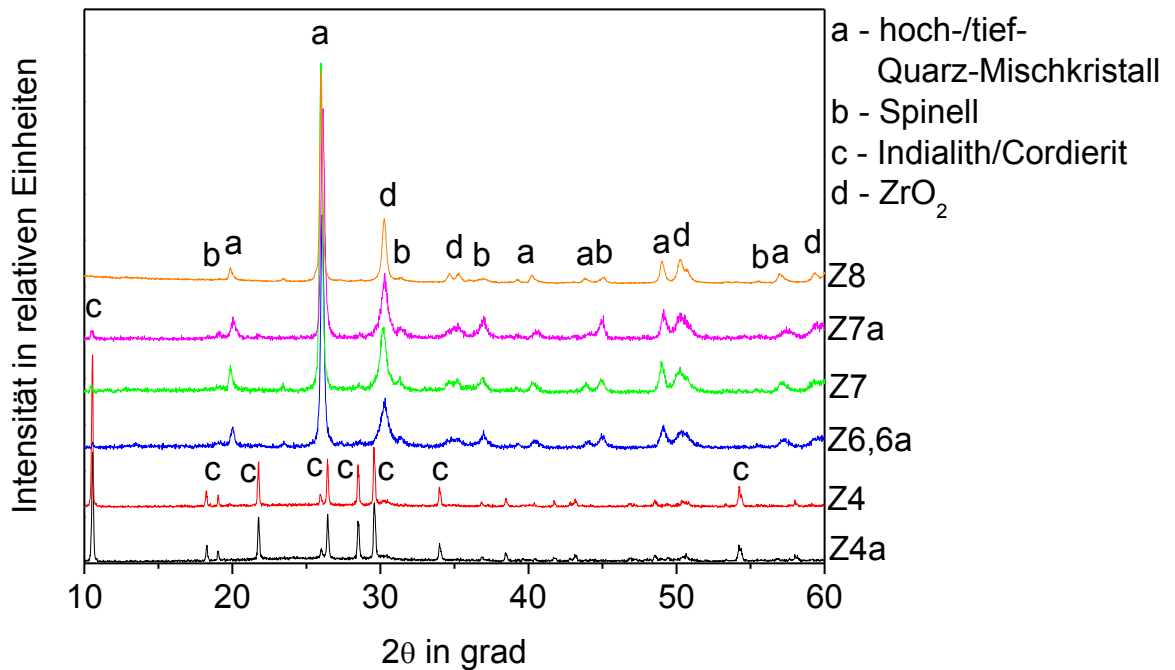


Abb. 27 Röntgendiffraktogramme von Proben unterschiedlicher  $ZrO_2$ -Konzentrationen kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).

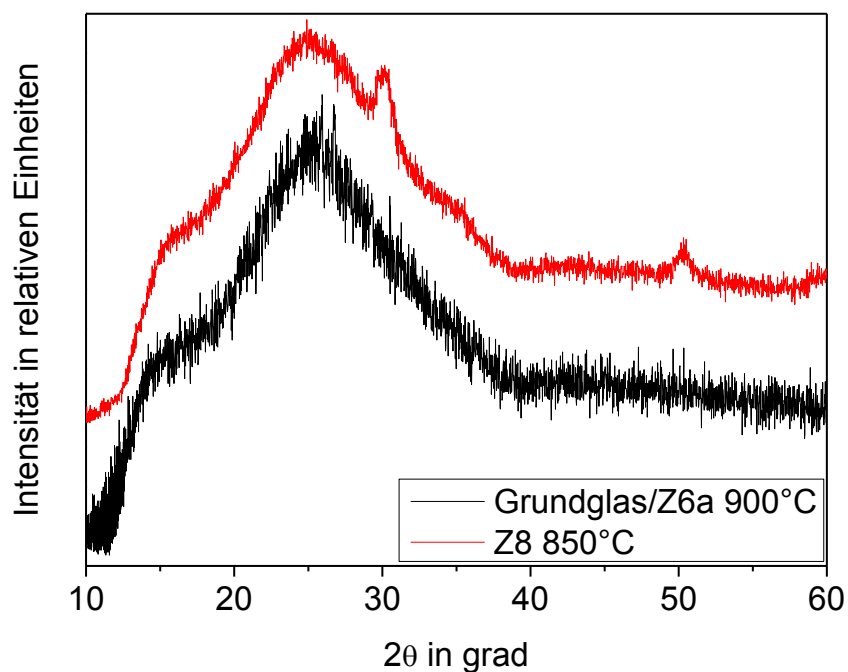


Abb. 28 Vergleich der beginnenden Kristallisation zwischen Grundglas Z6a (900 °C / 3 h) und Z8 (850 °C / 3 h).

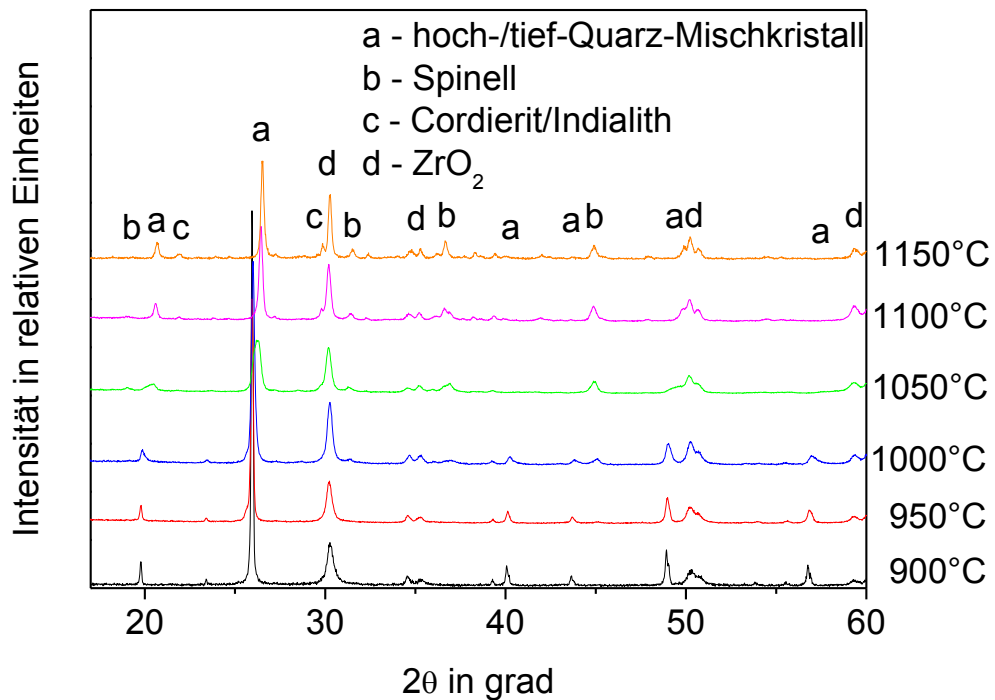


Abb. 29 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung mit 8 Mol-% ZrO<sub>2</sub> bei Variation der Kristallisationstemperatur von 900 bis 1150 °C (Haltezeit: 3 h).

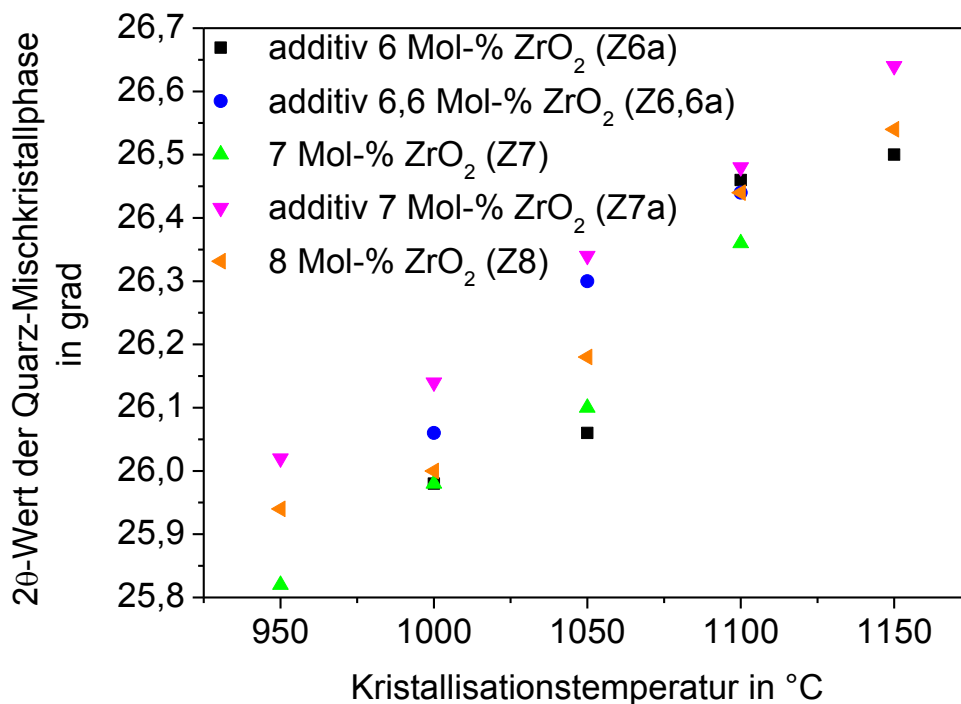
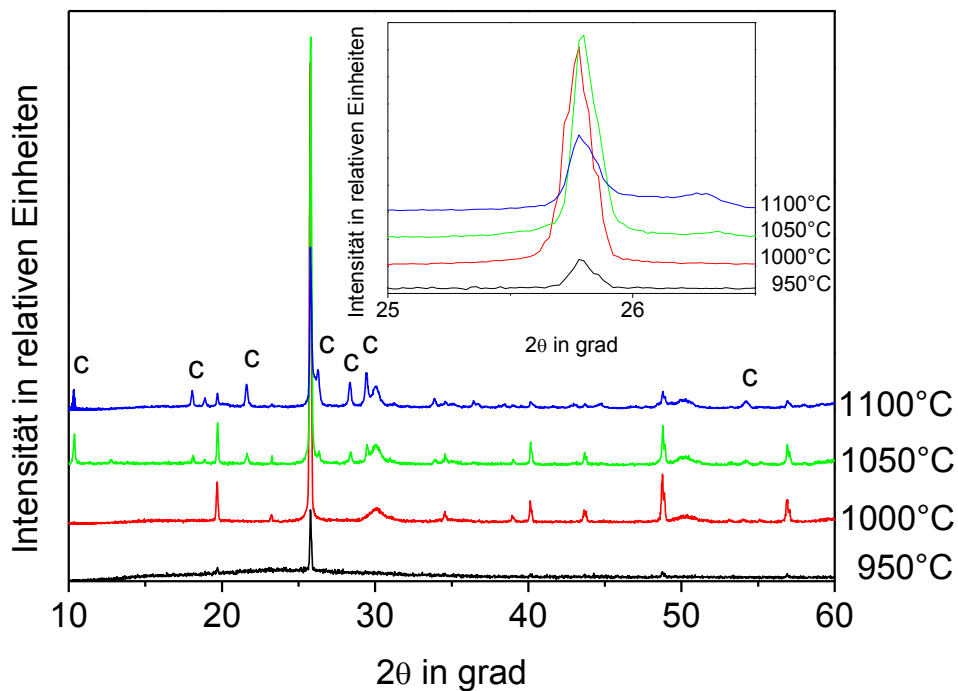


Abb. 30 Verschiebung des Quarz-Mischkristallpeaks als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeiten: 3 h).

In Abb. 29 sind die Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung mit 8 Mol-% ZrO<sub>2</sub> bei Variation der Kristallisationstemperatur von 900 bis 1150 °C gezeigt. Bei 900 °C konnte

bereits  $\text{ZrO}_2$  und die Quarz-Mischkristallphase nachgewiesen werden, wobei die Quarz-Mischkristallphase bis zu einer Kristallisationstemperatur von  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  als Hauptkristallphase erhalten bleibt. Als dritte Kristallphase tritt bei Kristallisationstemperaturen  $\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$  zusätzlich Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) in den Röntgendiffraktogrammen auf. Jedoch konnte ab einer Kristallisationstemperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  bereits eine vierte Kristallphase als Cordierit/Indialith identifiziert werden. In Abb. 30 sind die  $2\theta$ -Werte der Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase als Funktion der Kristallisationstemperatur gezeigt. Dabei ist erkennbar, dass sich das Maximum des Quarz-Mischkristallpeaks in allen Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7\text{ Mol-}\%$  zu größeren  $2\theta$ -Werten verschiebt.

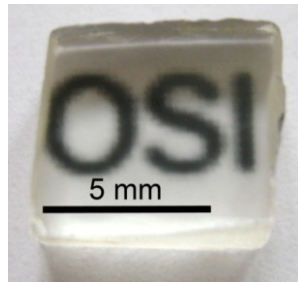
### 5.2.3. Zusammensetzung aus dem Mullitfeld



**Abb. 31** Röntgendiffraktogramme der Probe Z41 kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen, c - Cordierit/Indialith (Haltezeit: 3 h).

Da bei Zusammensetzungen mit  $4\text{ Mol-}\%$   $\text{ZrO}_2$  (Z4 und Z4a) Indialith als Hauptkristallphase kristallisierte, wurde die Konzentration an  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu Gunsten von  $\text{SiO}_2$  gesenkt. In Abb. 31 sind die Röntgendiffraktogramme dieser Proben bei variiertem Kristallisationstemperatur gezeigt. Als Hauptkristallphase tritt bei allen Kristallisationstemperaturen die Quarz-Mischkristallphase auf. Als weitere Kristallphasen treten zum einen  $\text{ZrO}_2$  auf und zum anderen bei Kristallisationstemperaturen  $T \geq 1050\text{ }^\circ\text{C}$

Cordierit/Indialith, wobei mit dem Auftreten dieser Phase die Intensität der Quarz-Mischkristallpeaks abnimmt. Im Gegensatz zu den Proben mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% tritt bei diesen Proben bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur keine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks zu größeren  $2\theta$ -Werten auf. In Abb. 32 ist eine Probe, die bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  für drei Stunden kristallisiert wurde, zu sehen. Im Gegensatz zu den anderen Zusammensetzungen ist diese Glaskeramik die einzige, die nach der Temperaturbehandlung transparent war.



**Abb. 32** Glaskeramik der Zusammensetzung aus dem  $\text{SiO}_2$ -reichen Bereich des Mullitfeldes kristallisiert bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

#### **5.2.4. Einfluss verschiedener Zusätze ( $\text{ZnO}$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ ) auf die Kristallisation**

Der Einfluss verschiedener Zusätze auf die Kristallisation des Glassystems  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  wurde anhand der Zugabe von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  untersucht. In entsprechenden Proben, die drei Stunden bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert wurden, tritt unabhängig vom verwendeten Zusatz die Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase auf (Abb. 33). Auch das  $\text{ZrO}_2$  kristallisiert in allen Zusammensetzungen im untersuchten Temperaturbereich. Der Unterschied zeigt sich beim Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), welcher in den Zusammensetzungen mit den Zusätzen  $\text{SnO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  auftritt. Beim Einsatz von  $\text{ZnO}$  wird als dritte Phase ein Gahnit- ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) / Spinell- ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Mischkristall ausgeschieden.

Je nach gewähltem Zusatz unterscheiden sich die Temperatur-Zeit-Bedingungen, bei denen die Kristallisation beginnt, wie in Abb. 34 zu sehen ist. Während im Grundglas Z6a erst bei einer Kristallisationstemperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und dreistündiger Haltezeit der Beginn der Kristallisation nur nach langen Messzeiten im XRD nachweisbar war, tritt in den Fällen der Zusätze von  $\text{ZnO}$  und von  $\text{P}_2\text{O}_5$  bereits ab einer Kristallisationstemperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und dreistündiger Haltezeit Kristallphase auf. Im Fall von  $\text{ZnO}$  treten bereits bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  die Quarz-Mischkristallphase und  $\text{ZrO}_2$  auf, während im Fall von  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur  $\text{ZrO}_2$  als Kristallphase

auftritt. Bei Zugabe von  $\text{SnO}_2$  ist es ähnlich wie im Fall des Grundglases Z6a. Hierbei kristallisiert ebenfalls nach einer dreistündigen Haltezeit bei  $900^\circ\text{C}$  die Quarz-Mischkristallphase aus.

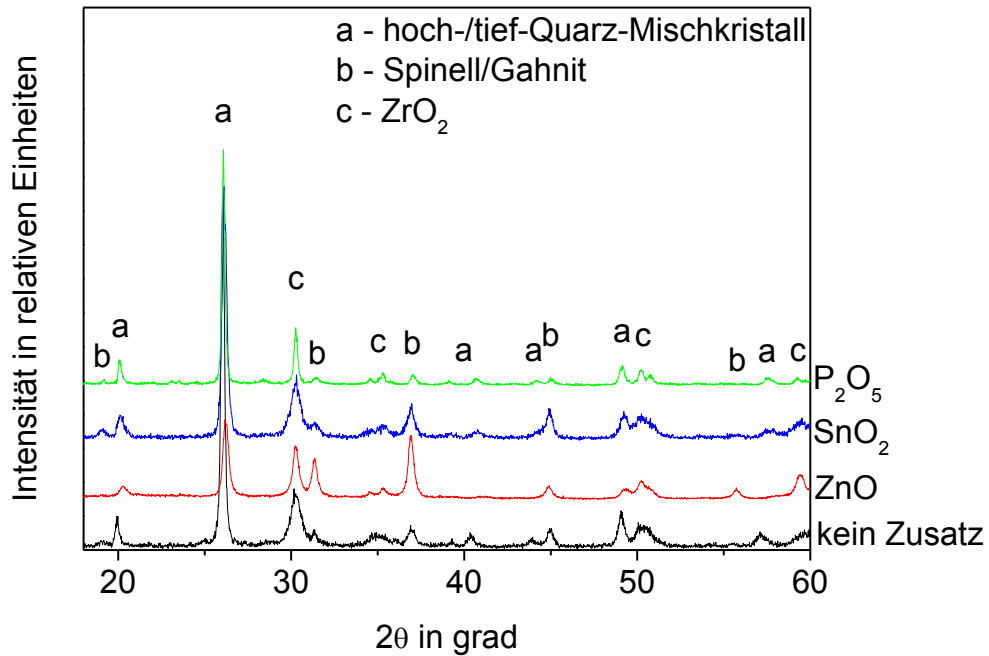


Abb. 33 Einfluss der Zusätze  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die Kristallphasen von Proben, kristallisiert bei  $1000^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

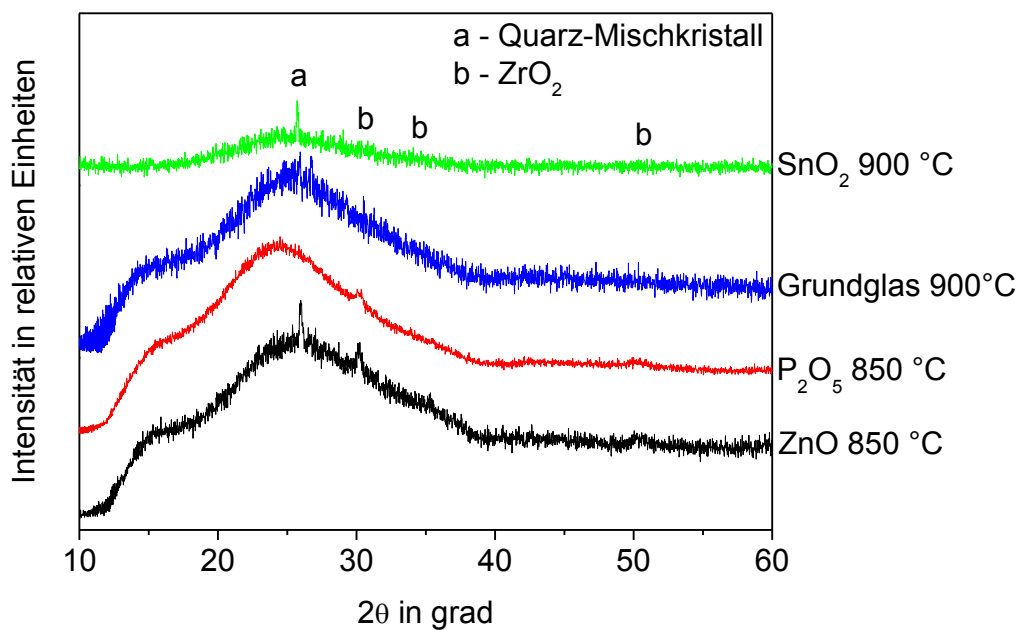


Abb. 34 Vergleich zwischen dem Grundglas Z6a und Proben mit unterschiedlichen Zusätzen: erstes Auftreten von Kristallphase (Haltezeit: 3 h).

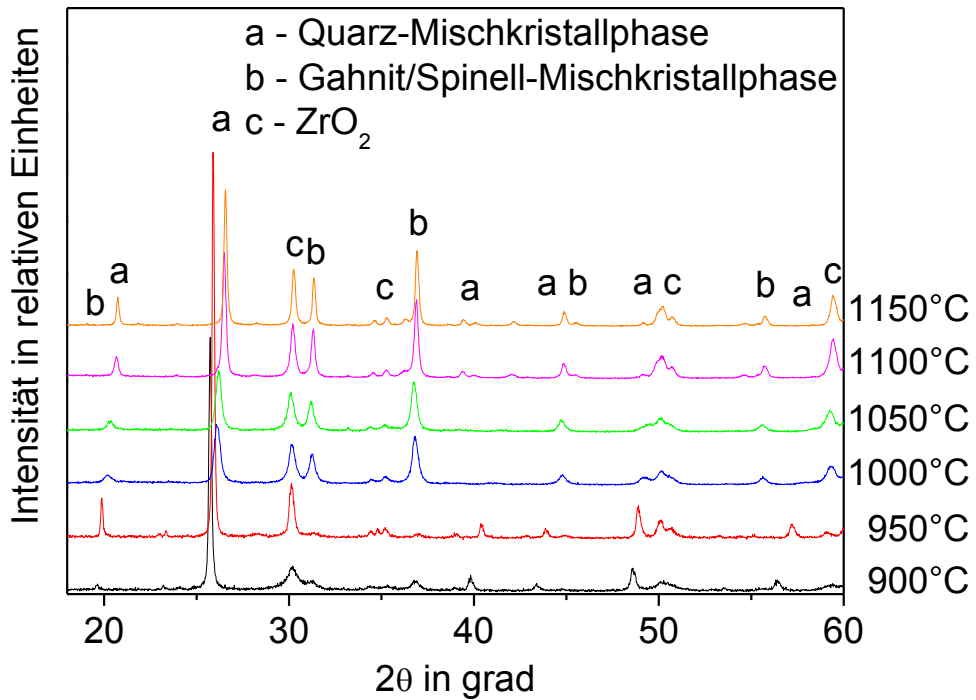


Abb. 35 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung mit dem Zusatz ZnO, kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).

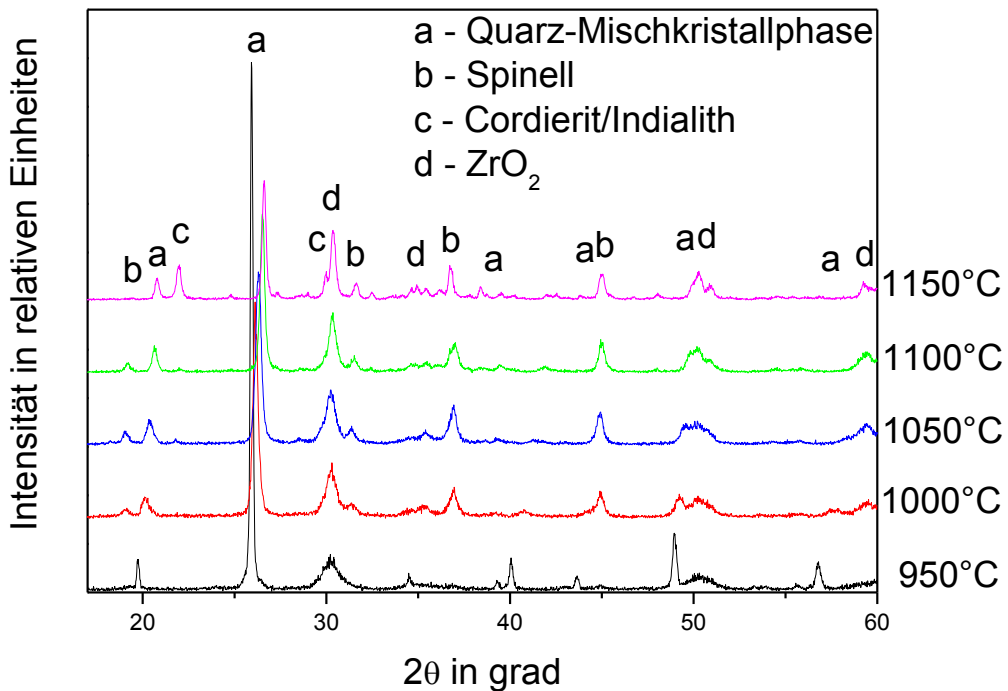
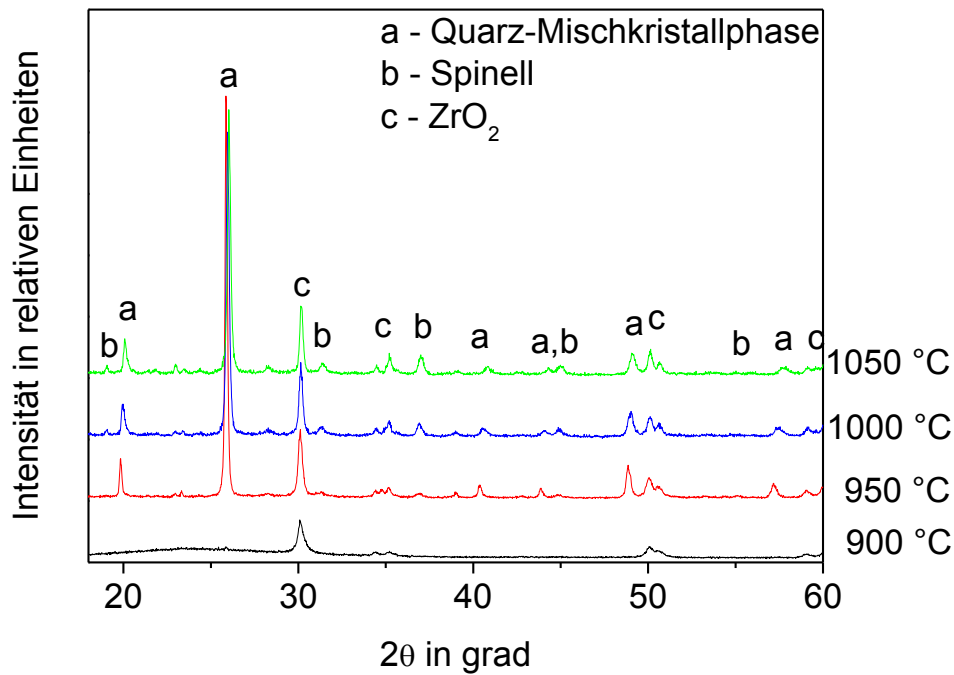


Abb. 36 Röntgendiffraktogramme von Proben mit dem Zusatz  $SnO_2$ , kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).

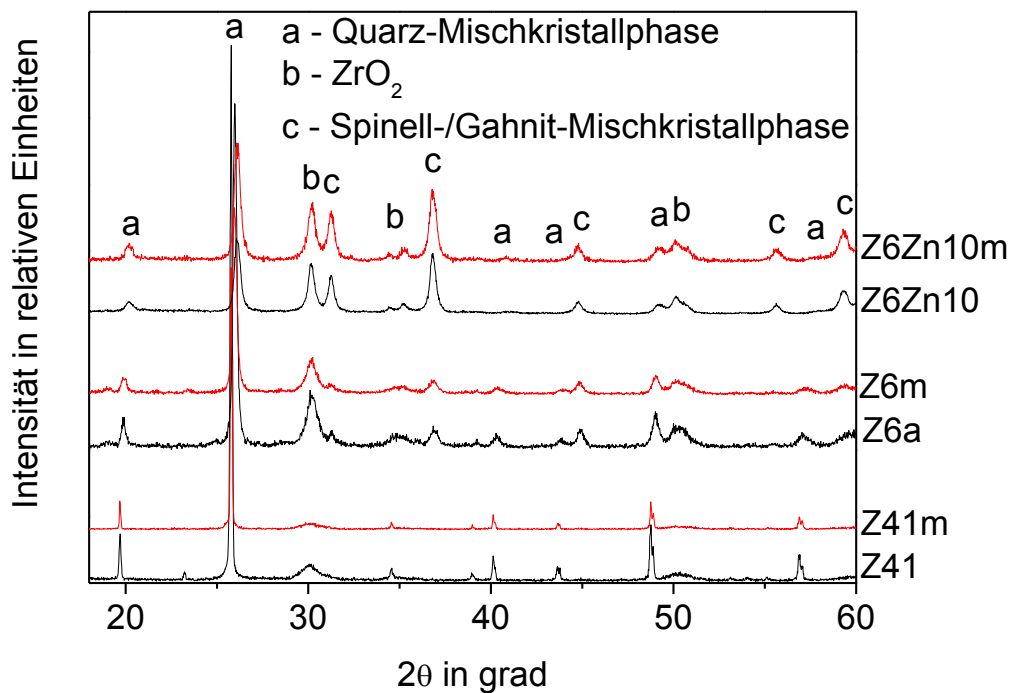


**Abb. 37 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen mit  $P_2O_5$  bei variiertem Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).**

Im Anschluss daran wurde die Abhängigkeit der Kristallphasen von den Kristallisationstemperaturen aller Glaszusammensetzungen mit unterschiedlichen Zusätzen bestimmt. Die Abhängigkeiten der Kristallphasen von der Kristallisationstemperatur sind in den Abb. 35 bis 37 zu sehen. Wie in diesen Abbildungen zu sehen ist, treten in allen Fällen die Quarz-Mischkristallphase, das  $ZrO_2$  und bei Temperaturen  $\geq 1000\text{ °C}$  der Spinell ( $MgAl_2O_4$ ) bzw. im Fall des Zusatzes  $ZnO$  die Spinell/Gahnit-Mischkristallphase über einen größeren Temperaturbereich auf. Ähnlich der Zusammensetzung mit 8 Mol-%  $ZrO_2$  treten in der Zusammensetzung mit dem Zusatz  $ZnO$ , wie in Abb. 35 zu sehen, bereits bei  $900\text{ °C}$  die Quarz-Mischkristallphase und das  $ZrO_2$  auf. Die Stabilisierung der Quarz-Mischkristallphase erfolgt im Fall des Zusatzes  $ZnO$  in einem größeren Temperaturbereich ( $850$  bis  $1150\text{ °C}$ ) als in den Zusammensetzungen mit den Zusätzen  $SnO_2$  und  $P_2O_5$ . Die Stabilisierung erfolgt, wie in Abb. 36 zu sehen, bei dem Zusatz  $SnO_2$  zwischen  $950$  und  $1150\text{ °C}$ , wobei bei  $1150\text{ °C}$  bereits erste Peaks einer neuen Kristallphase, die als Cordierit/Indialit identifiziert wurde, zu erkennen sind. Wie in Abb. 37 zu sehen ist, kann die Quarz-Mischkristallphase im Fall des Zusatzes  $P_2O_5$  nur zwischen  $950$  und  $1050\text{ °C}$  stabilisiert werden. Jedoch ist in den Röntgendiffraktogrammen aller Zusammensetzungen eine Verschiebung der Lage der Quarz-Mischkristallpeaks mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu höheren  $2\theta$ -Werten zu beobachten.

### 5.2.5. Austausch von $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem $\text{ZrO}_2$ gegen monoklines $\text{ZrO}_2$

In Abb. 38 ist ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzungen, die unter Verwendung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  präpariert wurden. Die Proben wurden bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  für drei Stunden kristallisiert. Die Quarz-Mischkristallphase mit dem Hauptpeak bei  $2\theta \approx 26^\circ$  tritt in allen Glaszusammensetzungen als Hauptkristallphase auf. Die anderen Kristallphasen sind  $\text{ZrO}_2$  und Spinell. Im Fall des Zusatzes  $\text{ZnO}$  enthalten die Proben einen Gahnit/Spinell-Mischkristall, wie bereits in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Weiterhin ist im Fall der Zusammensetzungen mit 4 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  zu sehen, das bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  nur die Kristallphasen Quarz-Mischkristall und  $\text{ZrO}_2$  auftreten, jedoch bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kein Spinell in den Röntgendiffraktogrammen zu sehen ist. In keinem Röntgendiffraktogramm der Glaszusammensetzungen mit monoklinem  $\text{ZrO}_2$  sind Anzeichen für monoklines  $\text{ZrO}_2$  als in der Glaskeramik auftretende Kristallphase erkennbar.



**Abb. 38** Vergleich der Kristallphasen zwischen Proben die aus stabilisiertem und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  bei einer Kristallisationstemperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden (Haltezeit: 3 h).



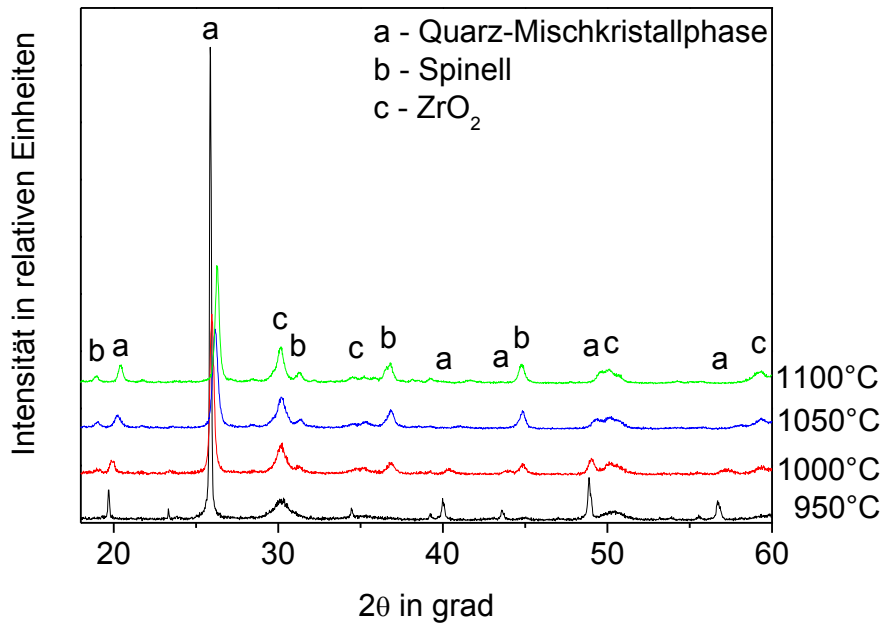


Abb. 39 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung die mit 5,7 Mol-% monoklinem  $ZrO_2$  hergestellt wurde, kristallisiert zwischen 950 und 1100 °C (Haltezeit: 3 h).

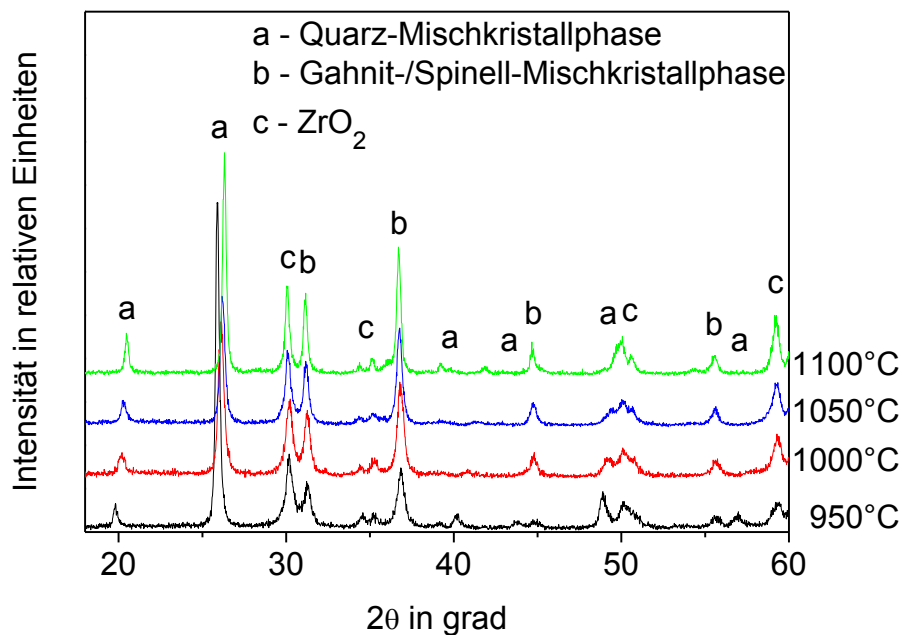
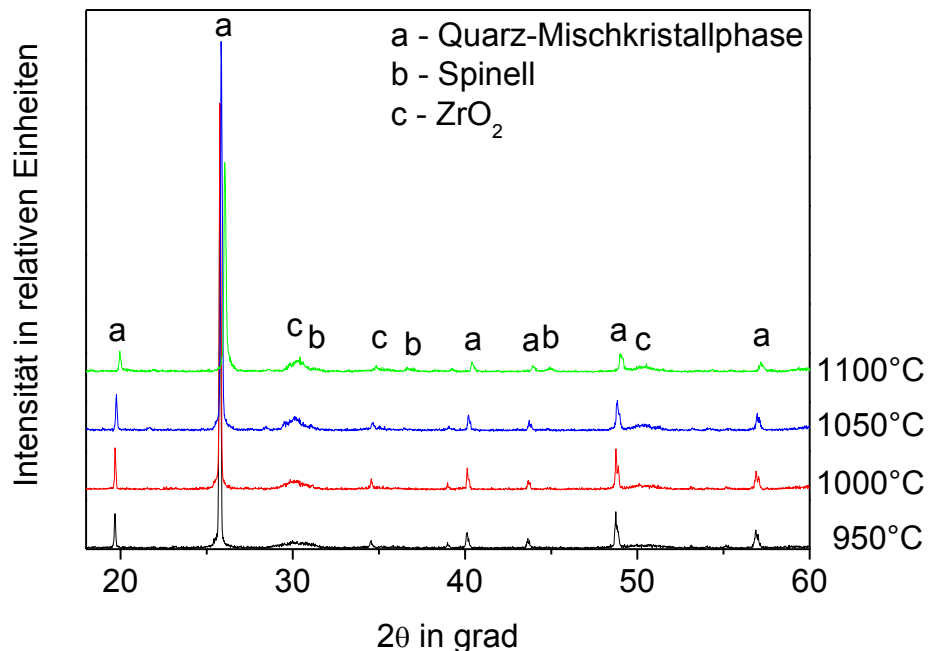


Abb. 40 Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzung mit dem Zusatz  $ZnO$ , hergestellt mit monoklinem  $ZrO_2$ , kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).

In den Abbildungen 39 und 40 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben mit monoklinem  $ZrO_2$  gezeigt, die jeweils von 950 bis 1100 °C für jeweils drei Stunden kristallisiert wurden. In beiden Fällen tritt die Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase auf. Als weitere Kristallphase tritt in beiden Zusammensetzungen  $ZrO_2$  auf, das als tetragonales und nicht als monoklines  $ZrO_2$  vorliegt. Beim Vergleich der Glaszusammensetzungen Z6a und Z6m fallen

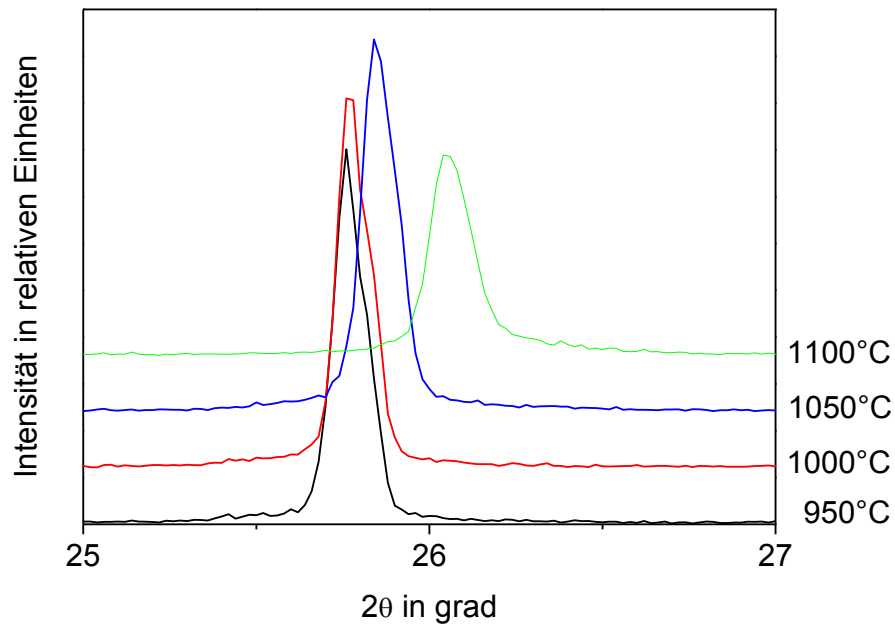
keine Unterschiede zwischen jeweils eingesetztem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  auf: bei beiden Glaszusammensetzungen verschieben sich die Peaks der Quarz-Mischkristallphase zu größeren  $2\theta$ -Werten, und der Spinell entsteht erst ab Kristallisationstemperaturen  $\geq 1000\text{ °C}$ . Ähnliches ist bei einem Vergleich der Zusammensetzungen mit dem Zusatz  $\text{ZnO}$  zu erkennen. Hierbei verschieben sich die Quarz-Mischkristallpeaks ebenfalls mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu größeren  $2\theta$ -Werten. Es ist auch kein Anzeichen für monoklines  $\text{ZrO}_2$  in der Röntgendiffraktogrammen mit dem Zusatz  $\text{ZnO}$  zu erkennen. Jedoch fällt auf, dass bei dem Einsatz von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  bereits bei Kristallisationstemperaturen  $\geq 950\text{ °C}$  der Gahnit-/Spinell-Mischkristall auftritt, wohingegen er bei dem Einsatz von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  erst bei Temperaturen  $\geq 1000\text{ °C}$  auftritt.



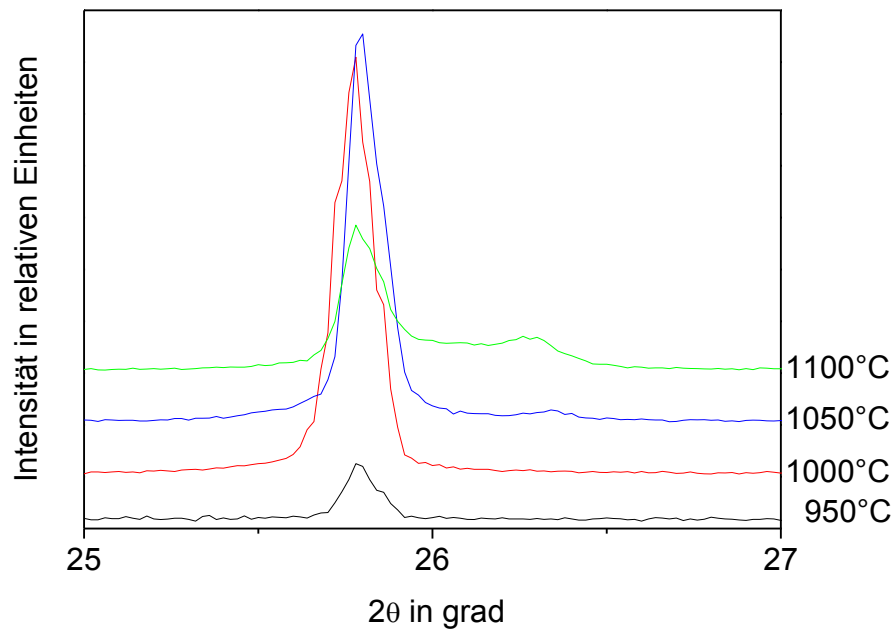
**Abb. 41 Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzung Z41m mit erhöhter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration hergestellt mit monoklinem  $\text{ZrO}_2$ , kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).**

Die Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung Z41m mit erhöhter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration hergestellt mit monoklinem  $\text{ZrO}_2$ , kristallisiert bei 950, 1000, 1050 und 1100 °C für drei Stunden, sind in Abb. 41 zu sehen. Als Hauptkristallphase tritt hier wie in den Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten  $\geq 5,7\text{ Mol-\%}$  die Quarz-Mischkristallphase auf. Als weitere Kristallphasen sind  $\text{ZrO}_2$  und Spinell ab Kristallisationstemperaturen  $\geq 1100\text{ °C}$

enthalten, wobei ebenfalls keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von monoklinem  $ZrO_2$  in den Röntgendiffraktogrammen erkennbar war.



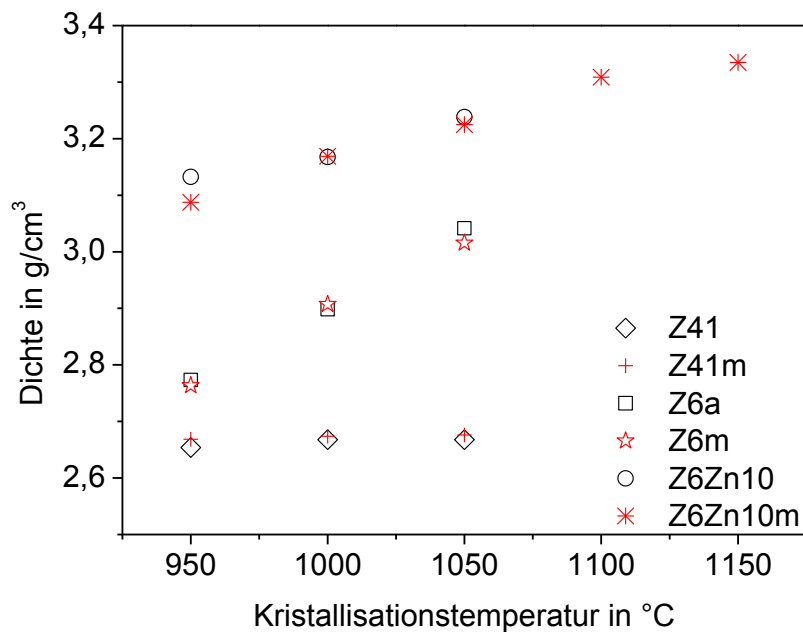
**Abb. 42** Ausschnitt der Abbildung 40 des Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase.



**Abb. 43** Ausschnitt der Abbildung 31 des Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase.

In den Abbildungen 42 und 43 sind Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen mit erhöhtem  $SiO_2$ -Gehalt und jeweils zugesetztem monoklinen  $ZrO_2$  oder  $Y_2O_3$ -stabilisiertem, tetragonalem  $ZrO_2$ . Die Zusammensetzung Z41, die 0,12 Mol-%  $Y_2O_3$  enthält, weist innerhalb des Temperaturbereiches von 950 bis 1050 °C keine

Verschiebung des Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase auf, wobei im Fall der  $Y_2O_3$ -freien Zusammensetzung eine geringe Verschiebung in Richtung größerer  $2\theta$ -Werte zu beobachten ist. Beim Vergleich der Intensitäten des Hauptpeaks der entsprechenden Zusammensetzungen fällt auf, dass die Intensität der  $Y_2O_3$ -haltigen Zusammensetzung stärker absinkt als im Fall der  $Y_2O_3$ -freien. Diese starke Intensitätsabnahme bei der Probe Z41 ist wie bereits in Abschnitt 5.2.3. beschrieben, mit der Bildung von Indialith verbunden. Diese Kristallphase tritt bei Temperaturen  $\geq 1100$  °C als Hauptkristallphase auf.



**Abb. 44 Vergleich der Dichte von Zusammensetzungen hergestellt mit  $Y_2O_3$ -stabilisiertem oder monoklinem  $ZrO_2$  (m in der Probenbezeichnung) bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).**

In Abb. 44 ist ein Vergleich der Dichten bei Zusatz von  $Y_2O_3$ -haltigem oder monoklinem  $ZrO_2$  bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen gezeigt. Bei 4 Mol-%  $ZrO_2$  tritt sowohl bei  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  als auch bei monoklinem  $ZrO_2$  keine Erhöhung der Dichte mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf. In Zusammensetzungen mit  $ZrO_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% tritt in allen Fällen unabhängig von dem verwendeten  $ZrO_2$  Rohstoff eine Erhöhung der Dichten mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf, wobei diese bei dem Zusatz ZnO mit  $3,3$  g/cm<sup>3</sup> bei 1150 °C am größten ist.

### 5.3. Mechanische Eigenschaften

Nachdem an allen Glaszusammensetzungen aus Abschnitt 4 die Kristallisation mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht wurde, erfolgte anschließend die Untersuchung der Biegebruchfestigkeiten  $\sigma_{4BB}$ , des E-Moduls  $E$ , der Mikrohärtigkeit  $H_V$  und der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$ . Fehlende Werte sind auf das Brechen der Proben während der Messung bzw. während der Temperaturbehandlung gerade bei Proben für die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit und des E-Moduls zurückzuführen.

#### 5.3.1. Mechanische Eigenschaften des Grundglases (Z6a)

In Tab. 13 und Tab. 14 sind die mechanischen Eigenschaften des Grundglases gezeigt. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen aus der angegebenen Anzahl an Messungen.

**Tab. 13 Biegebruchfestigkeit [24] und E-Modul des Grundglases Z6a bei verschiedenen Temperaturen.**

Kristallisationsprogramm T in °C/Zeit in h	Biegebruchfestigkeit $\sigma_{4BB}$ in MPa ( $\pm$ SD/Anzahl der Proben)	E-Modul $E$ in GPa ( $\pm$ SD/Anzahl der Proben)
950/3	104 (7/7)	97 (2/3)
1000/3	475 (73/7)	111 (4/6)
1050/3	391 (38/6)	-

**Tab. 14 Mikrohärtigkeit und Bruchzähigkeit des Grundglases Z6a bei verschiedenen Temperaturen.**

Kristallisationsprogramm T in °C/Zeit in h	Mikrohärtigkeit $H_V$ in GPa ( $\pm$ SD/Kraft in N)	Bruchzähigkeit $K_{Ic}$ in MPa·m <sup>1/2</sup> ( $\pm$ SD/Kraft in N)
950/3	8,3 (0,2/0,981)	-
1000/3	9,4 (0,2/1,962)	2,0 (0,2/9,81)
1050/3	11,9 (0,2/1,962)	1,9 (0,1/9,81)

Wie in der Tab. 13 zu sehen ist, steigt die Biegebruchfestigkeit mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur an, wobei der höchste Wert bei einer Temperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von drei Stunden mit  $475 \pm 73$  MPa erreicht wird. Auch der E-Modul steigt

mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur von  $97 \pm 2$  GPa bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $111 \pm 4$  GPa bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  an. Ebenfalls steigt die Mikrohärtigkeit mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur von  $8,3 \pm 0,2$  GPa bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $11,9 \pm 0,2$  GPa bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  wie in Tab. 14 zu sehen an. Im Fall der Bruchzähigkeit sind die Werte unter Berücksichtigung des Fehlers gleich.

### 5.3.2. Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bei veränderten $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen

Wie in Abschnitt 5.2.2. bereits beschrieben, tritt in den Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration  $\leq 4$  Mol-%  $\text{ZrO}_2$  nicht die gewünschte Quarz-Mischkristallphase sondern Indialith als Hauptkristallphase auf. Daher wurden von diesen Zusammensetzungen in dieser Arbeit keine mechanischen Eigenschaften bestimmt. Im Fall der Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% tritt in allen Proben die Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase auf. Weiterhin war aus den Röntgendiffraktogrammen ersichtlich, dass sich die Peaks der Quarz-Mischkristallphase mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu größeren  $2\theta$ -Werten verschoben. Mit dieser Verschiebung ging eine Zunahme der tief-Quarz-Mischkristallphase während des Abkühlens auf Raumtemperatur einher.

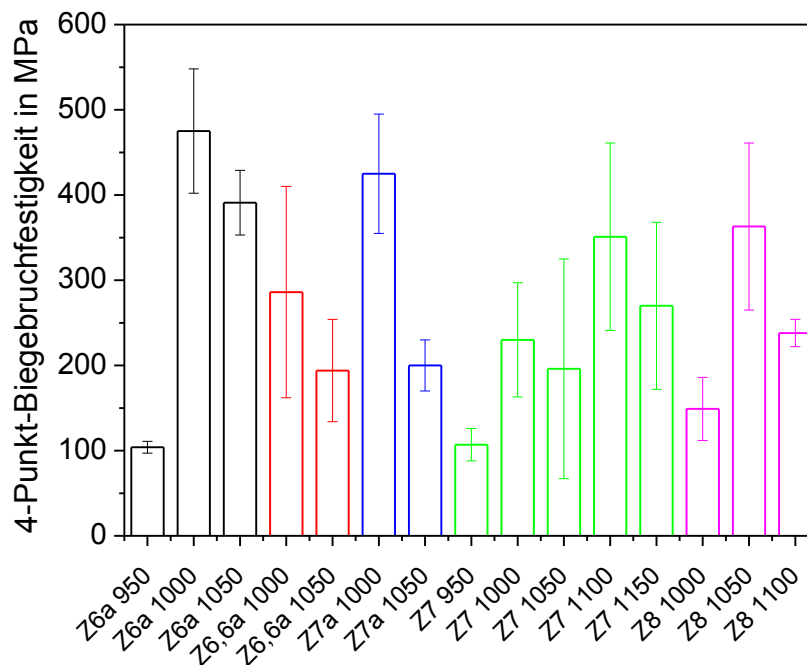
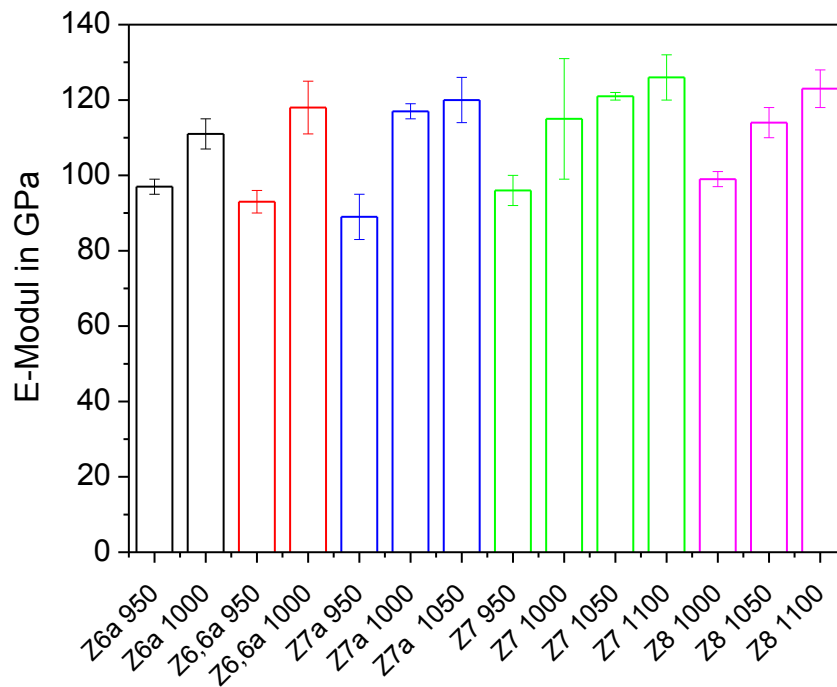


Abb. 45 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der Proben mit veränderten  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (a-additive Zugabe von  $\text{ZrO}_2$ ).

In Abb. 45 sind die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen dieser Proben gezeigt. Im Fall der Zusammensetzungen Z7 und Z8 mit konstanter SiO<sub>2</sub>-Konzentration ist, wie auch beim Grundglas Z6a, ein Anstieg der Festigkeiten mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur erkennbar. Einzig beim Glas Z7a tritt ein Abfall der Biegebruchfestigkeiten um die Hälfte auf. Jedoch ist erkennbar, dass die Standardabweichungen recht groß sind und die Festigkeiten zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.



**Abb. 46 E-Modul der Zusammensetzungen mit unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen und Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).**

In Abb. 46 ist der E-Modul der Zusammensetzungen mit unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen und einer Haltezeit von drei Stunden gezeigt. Bei allen Zusammensetzungen steigt der E-Modul mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur an, wobei Maximalwerte von ungefähr 120 GPa erreicht werden.

In den Abb. 47 und 48 sind die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen gezeigt. Sowohl beim additiven Zusatz von ZrO<sub>2</sub> als auch bei Veränderung der ZrO<sub>2</sub>-Konzentration bei konstanter SiO<sub>2</sub>-Konzentration ist ein Anstieg der Mikrohärt zu beobachten. Einzig bei der Glaszusammensetzung Z8 ist ein Abfall der Mikrohärt von 1100 °C auf 1150 °C zu beobachten, wobei der maximale Wert bei 1100 °C mit 14,3 ± 0,7 GPa bei der Glaszusammensetzung Z8 erreicht wurde.

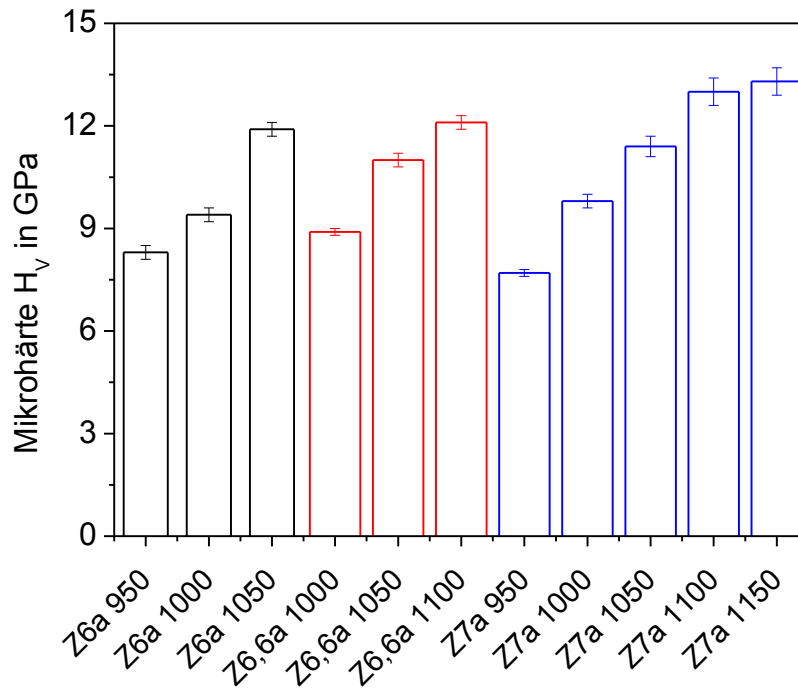


Abb. 47 Mikrohärtigkeit bei Variation der additiv zugesetzten  $ZrO_2$ -Konzentration für unterschiedliche Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

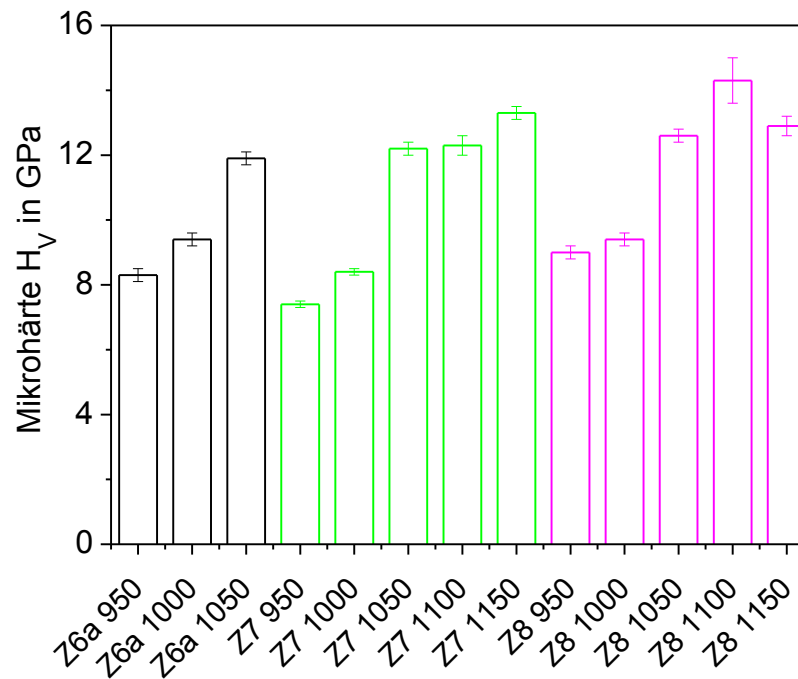


Abb. 48 Mikrohärtigkeit von Zusammensetzungen mit steigenden  $ZrO_2$ -Konzentrationen bei konstanter  $SiO_2$ -Konzentration und veränderter Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).



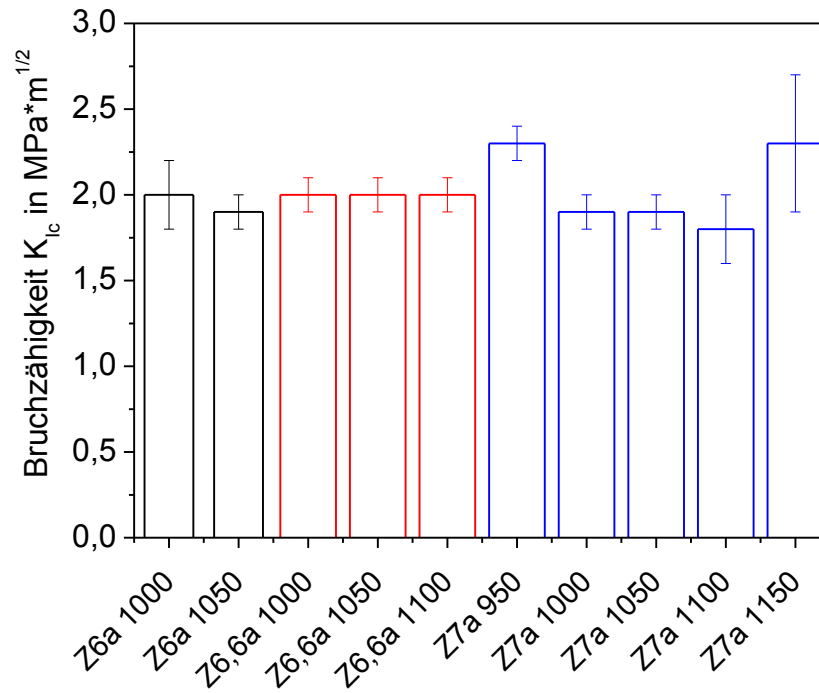


Abb. 49 Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  bei steigenden, additiv zugesetzten  $ZrO_2$ -Konzentrationen und Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

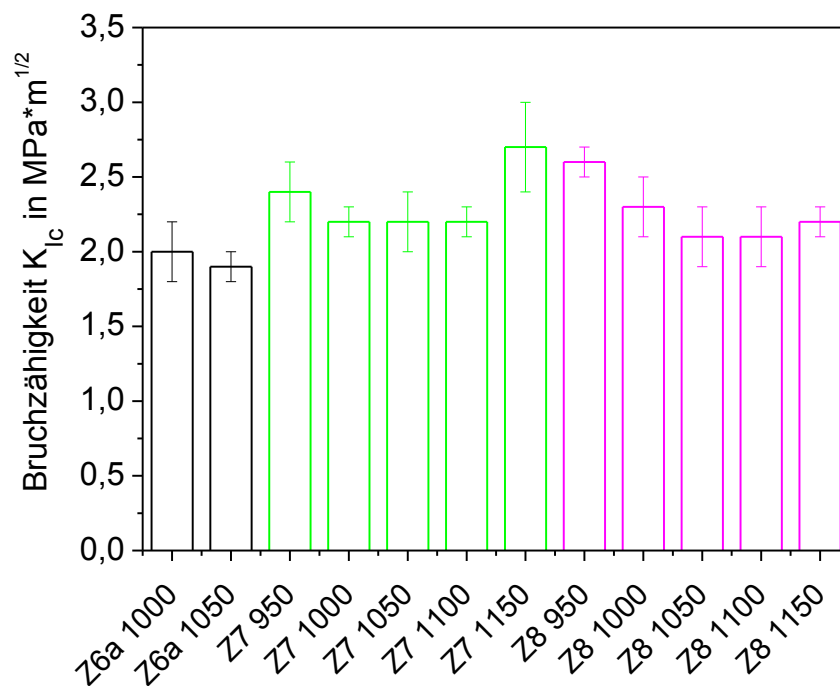


Abb. 50 Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  der Zusammensetzungen mit variiertes  $ZrO_2$ -Konzentration und konstanter  $SiO_2$ -Konzentration bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen im Vergleich zum Grundglas Z6a (Haltezeit: 3 h).

Die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsmessungen sind in den Abbildungen 49 und 50 gezeigt. Bei additiv zugesetztem  $ZrO_2$  sind die Mittelwerte der Glaszusammensetzungen Z6a und

Z6,6a innerhalb der Fehlergrenzen gleich  $2 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Im Fall der Zusammensetzung Z7a mit 7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  ist zwischen 950 und 1000 °C ein Abfall der Bruchzähigkeiten von 2,3 auf  $1,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  zu beobachten, während diese zwischen 1000 und 1100 °C innerhalb der Fehlergrenzen gleich  $1,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sind. Eine weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt wiederum zu einem Anstieg auf  $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Beim Vergleich der Zusammensetzungen mit konstanter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration ist ein ähnlicher Effekt der Mittelwerte zu beobachten, wobei diese innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Jedoch ist in beiden Bildern erkennbar, dass die Bruchzähigkeiten bei  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 6,2$  Mol-% höher sind und jeweils Maximalwerte bei 950 und 1150 °C aufweisen.

### 5.3.3. Mechanische Eigenschaften der Zusammensetzung aus dem Mullitfeld

Nach den Kristallisationsversuchen der Zusammensetzung Z41 zwischen 950 und 1100 °C für jeweils 3 h zeigte sich zwischen 950 und 1050 °C als Hauptkristallphase die hoch-Quarz-Mischkristallphase. Dabei war, wie in Abschnitt 5.2.3. bereits gezeigt, keine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu beobachten. Da bei einer Kristallisationstemperatur von 1100 °C nicht mehr Quarz-Mischkristall sondern Indialith als Hauptkristallphase auftrat, wurden die mechanischen Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen 950 und 1050 °C bestimmt, die in Tab. 15 und Tab. 16 zu sehen sind.

**Tab. 15 Biegebruchfestigkeit und E-Modul der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).**

Kristallisationsprogramm T in °C/Zeit in h	Biegebruchfestigkeit $\sigma_{4BB}$ in MPa ( $\pm$ SD/Anzahl der Proben)	E-Modul E in GPa ( $\pm$ SD/Anzahl der Proben)
950/3	233 (21/7)	96 (1/6)
1000/3	134 (22/7)	87 (6/6)

**Tab. 16 Mikrohärte  $H_V$  und Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  der Zusammensetzung Z41 bei 1000 und 1050 °C (Haltezeit: 3 h).**

Kristallisationsprogramm T in °C/Zeit in h	Mikrohärte $H_V$ in GPa ( $\pm$ SD/Kraft in N)	Bruchzähigkeit $K_{Ic}$ in $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ( $\pm$ SD/Kraft in N)
1000/3	9,2 (0,2/0,491)	1,7 (0,2/9,81)
1050/3	9,0 (0,2/0,981)	1,8 (0,2/9,81)

Die Biegebruchfestigkeiten sinken mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur von  $233 \pm 21$  MPa bei  $950\text{ °C}$  auf  $134 \pm 22$  MPa bei  $1000\text{ °C}$ . Die Mikrohärtigkeit und auch die Bruchzähigkeit bleiben, wie in Tab. 16 zu sehen, innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Diese Ergebnisse bestätigen die fehlende Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur und anschließender Abkühlung.

#### **5.3.4. Mechanische Eigenschaften der Glaszusammensetzungen mit Zusätzen an ZnO, SnO<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Wie bereits in Abschnitt 5.2.4. gezeigt, tritt die Quarz-Mischkristallphase bei allen drei Zusätzen als Hauptkristallphase auf. Jedoch unterscheiden sich die Temperaturbereiche, in denen der Quarz-Mischkristall als Hauptkristallphase erhalten bleibt. In der Reihe ZnO > SnO<sub>2</sub> > P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nimmt dieser Temperaturbereich ab. Im Fall des ZnO ist der Bereich am größten ( $850$  bis  $1150\text{ °C}$ ), während er bei Zusatz von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> am geringsten ist ( $950$  bis  $1050\text{ °C}$ ). In den Abbildungen 51 bis 54 sind die Biegebruchfestigkeiten, E-Module, Mikrohärtigkeiten sowie Bruchzähigkeiten jeweils im Vergleich zum Grundglas Z6a gezeigt. Die Biegebruchfestigkeiten der Grundglaszusammensetzung Z6a sind bei  $1000$  und  $1050\text{ °C}$  am höchsten. Die Werte bei Zusatz von ZnO variieren zwischen  $121$  und  $185$  MPa und sind, wie in Abb. 51 zu sehen, innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Auch bei einem Zusatz von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind die Biegebruchfestigkeiten bei  $950$  und  $1000\text{ °C}$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wobei es bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf  $1050\text{ °C}$  zu einem Abfall auf  $86 \pm 21$  MPa kommt.

Der Elastizitätsmodul der Zusammensetzungen im Vergleich zum Grundglas Z6a ist in Abb. 52 zu sehen. Einzig bei der Zusammensetzung mit dem Zusatz ZnO ist ein Anstieg der E-Module mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur von  $102 \pm 11$  GPa bei  $950\text{ °C}$  bis  $131 \pm 11$  GPa bei  $1100\text{ °C}$  zu erkennen. Bei Zusatz von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist der E-Modul bei  $950$  und  $1000\text{ °C}$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wobei eine weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu einem Absinken des E-Moduls auf  $72 \pm 5$  GPa führt.

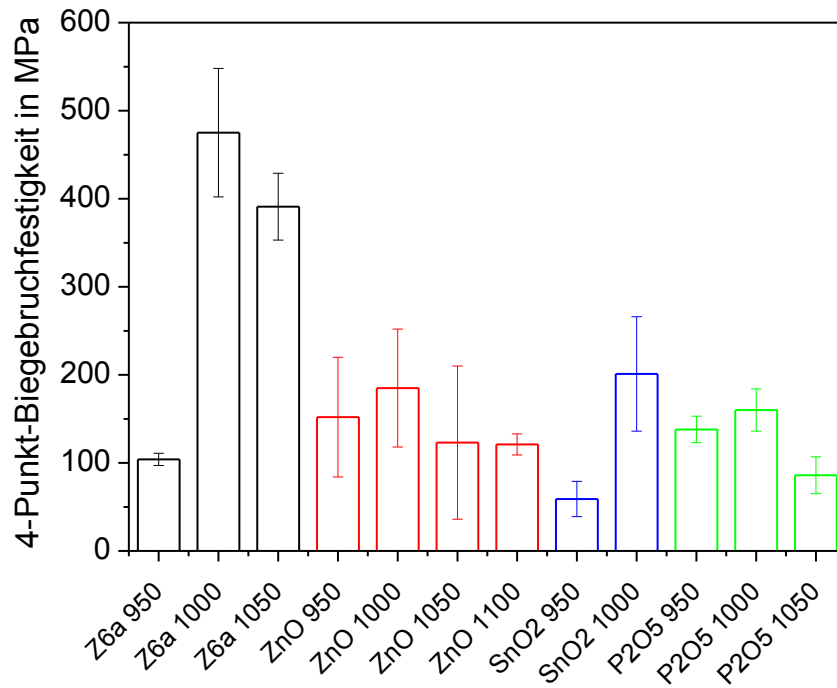


Abb. 51 Biegebruchfestigkeiten der Zusammensetzungen mit Zusätzen von ZnO, SnO<sub>2</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vergleich zum Grundglas Z6a bei Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

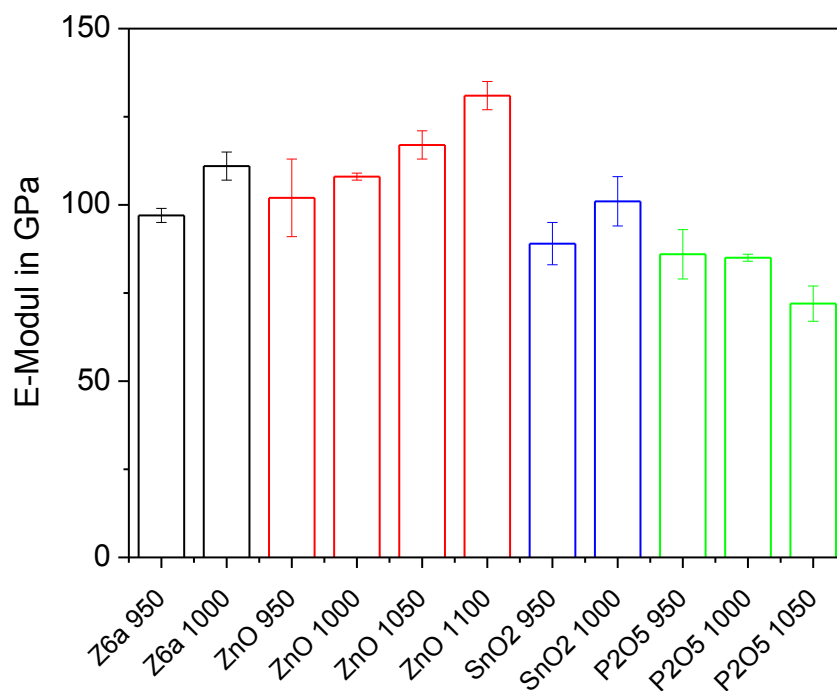
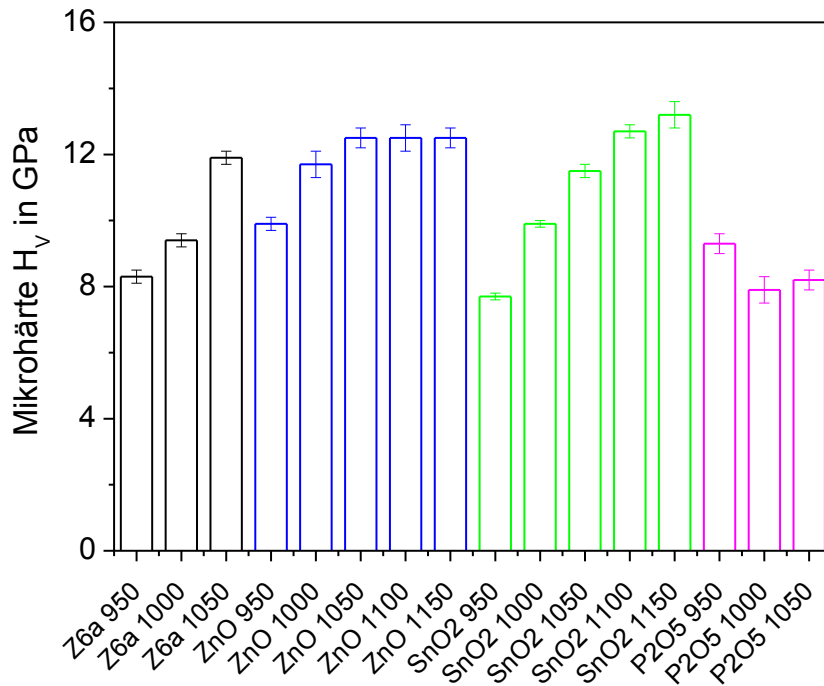


Abb. 52 E-Modul der Zusammensetzungen mit verschiedenen Zusätzen bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen im Vergleich zum Grundglas Z6a (Haltezeit: 3 h).



**Abb. 53** Mikrohärte der Proben mit unterschiedlichen Zusätzen im Vergleich mit dem Grundglas Z6a bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

Ein anderes Verhalten ist bei den Werten der Mikrohärte zu beobachten, wie in Abb. 53 zu sehen. Hier ist nur bei einem Zusatz von  $P_2O_5$  ein Absinken der Mikrohärte von  $9,3 \pm 0,3$  GPa bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $8,2 \pm 0,3$  GPa bei  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten, wobei die Werte für  $1000$  und  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. In den anderen Fällen ist wie beim Grundglas Z6a mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur ein Anstieg der Mikrohärte verbunden. Bei einem Zusatz von ZnO steigen diese von  $9,9 \pm 0,3$  GPa bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $12,5 \pm 0,3$  GPa im Temperaturbereich zwischen  $1050$  und  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei durch den Zusatz von  $SnO_2$  sogar Werte von  $13,2 \pm 0,4$  GPa bei  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht wurden.

Wie in Abb. 54 zu sehen, sind die Bruchzähigkeiten der Proben mit den Zusätzen ZnO oder  $P_2O_5$  im Vergleich zum Grundglas Z6a innerhalb der Fehlergrenzen rund  $2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Im Vergleich dazu führt der Zusatz  $SnO_2$  bei Erhöhung der Kristallisationstemperaturen von  $950$  auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  zu einem Absinken der Bruchzähigkeit von  $2,2$  auf  $1,8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Die weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt dabei zu einem Anstieg der Bruchzähigkeit bis auf  $2,0 \pm 0,2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei diese Mittelwerte innerhalb der Standardabweichung gleich sind.

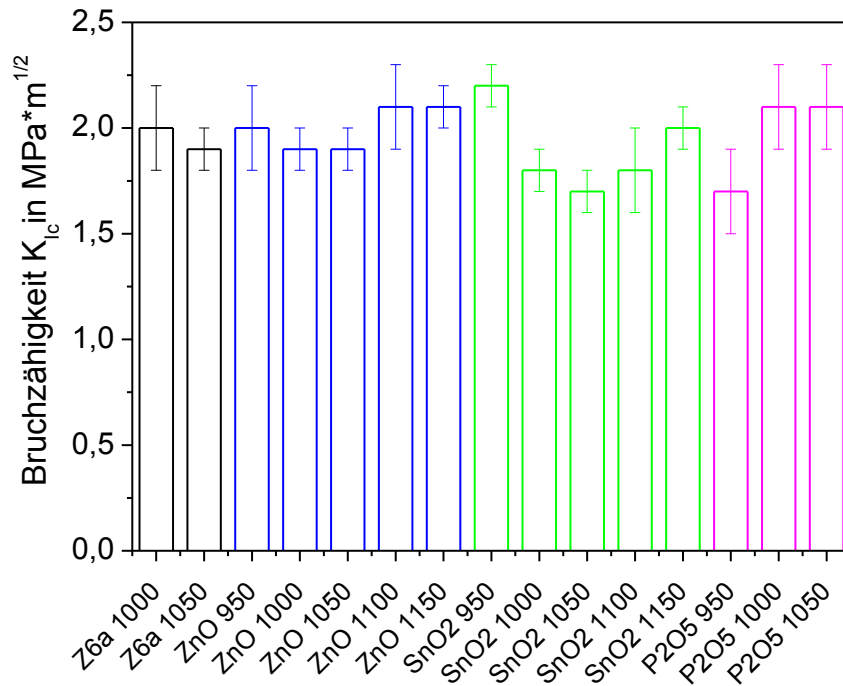


Abb. 54 Bruchzähigkeiten bei Variation der Zusätze im Vergleich zum Grundglas Z6a bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

### 5.3.5. Mechanische Eigenschaften bei Austausch von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem gegen monoklines ZrO<sub>2</sub>

In den Abbildungen 55 bis 62 sind die mechanischen Eigenschaften der Proben, bei denen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertes gegen monoklines ZrO<sub>2</sub> ausgetauscht wurde, im Vergleich zu den Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Glaszusammensetzungen gezeigt. Die Biegebruchfestigkeiten der Zusammensetzung mit 4 Mol-% ZrO<sub>2</sub> weisen die höchsten Werte mit 223 ± 21 MPa bei Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> und 244 ± 21 MPa bei monoklinem ZrO<sub>2</sub> nach einer Kristallisation bei 950 °C auf. Eine weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt zum Absinken der Festigkeiten. Im Gegensatz dazu weisen die Zusammensetzungen Z6a und Z6m die kleinsten Werte bei 950 °C mit 104 ± 7 MPa und 75 ± 13 MPa auf, während bei weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur ein Anstieg sowohl bei Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem als auch bei monoklinem ZrO<sub>2</sub> zu beobachten ist. Die Zusammensetzung Z6Zn10 mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> zeigt ebenfalls vergleichbar niedrige Werte mit ca. 200 MPa über den gesamten Bereich der Kristallisationstemperaturen. Im Vergleich dazu steigt die Biegebruchfestigkeit der Zusammensetzung Z6Zn10m mit monoklinem ZrO<sub>2</sub> von 98 ± 6 MPa bei 950 °C auf 425 ± 83 MPa bei 1100 °C an.

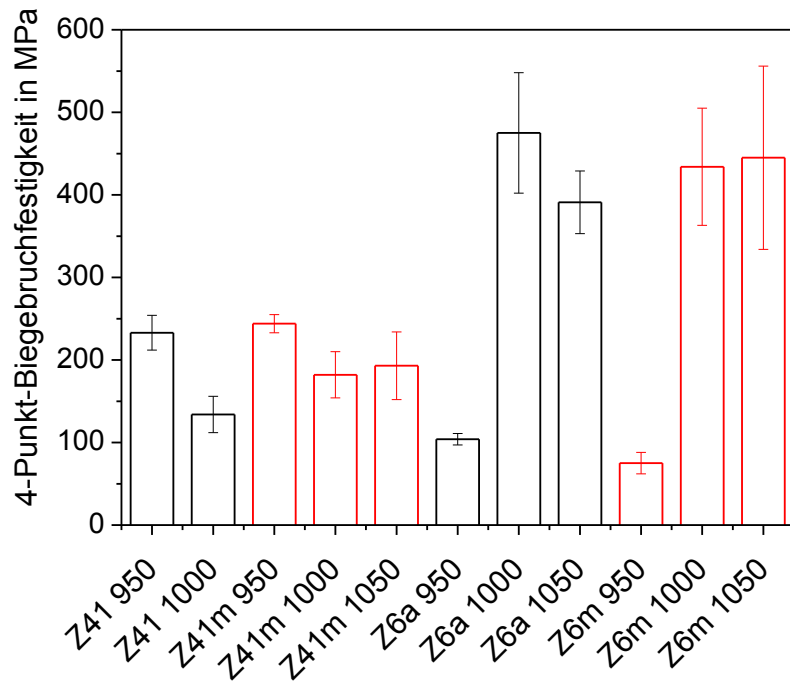


Abb. 55 Biegebruchfestigkeiten der Proben mit monoklinem  $ZrO_2$  ohne Zusatz von  $ZnO$  bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

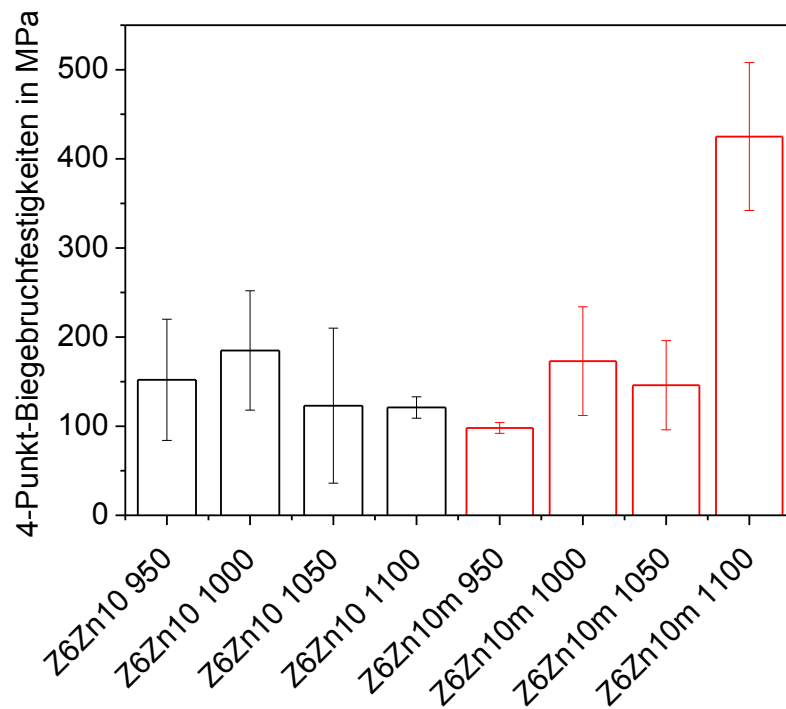


Abb. 56 Vergleich der Biegebruchfestigkeiten für die  $ZnO$ -enthaltende Zusammensetzung  $Z6Zn10$  zwischen  $Y_2O_3$ -stabilisiertem und monoklinem  $ZrO_2$  bei variiertem Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).

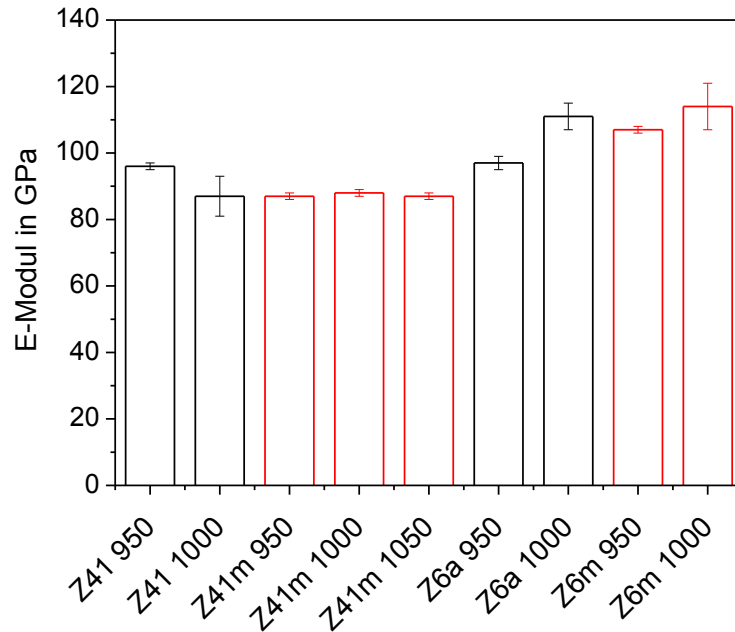


Abb. 57 Vergleich des E-Moduls von Proben mit und ohne  $Y_2O_3$ -enthaltendem  $ZrO_2$  bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

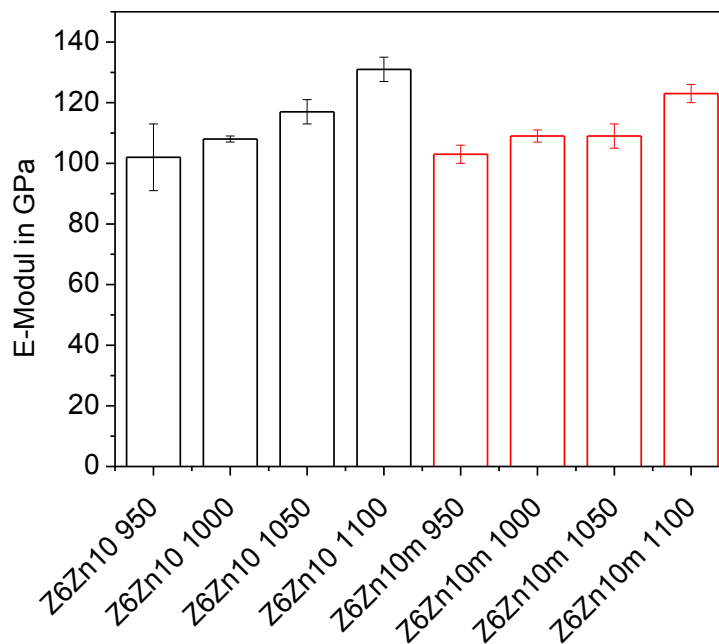
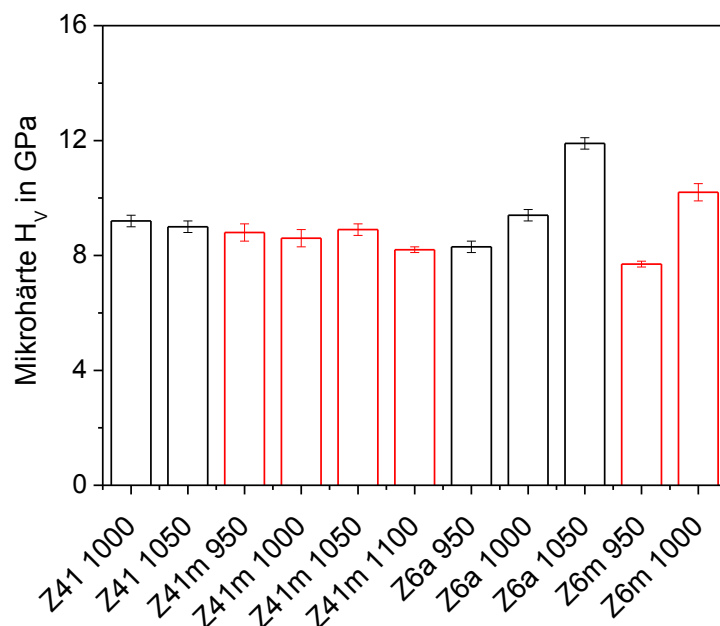


Abb. 58 Vergleich des E-Moduls zwischen  $Y_2O_3$ -stabilisiertem und monoklinem  $ZrO_2$ -enthaltenden Glaszusammensetzungen mit Zusatz von ZnO bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

In den Abbildungen 57 und 58 ist der E-Modul der Zusammensetzungen mit und ohne  $Y_2O_3$  gezeigt. Beim Vergleich fällt auf, dass der höchste E-Modul bei Zusammensetzungen mit dem Zusatz ZnO erreicht wird. Bei  $ZrO_2$ -Konzentrationen von 4 Mol-% ist der E-Modul kleiner als für die Zusammensetzungen mit  $ZrO_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-%, wobei im Fall der



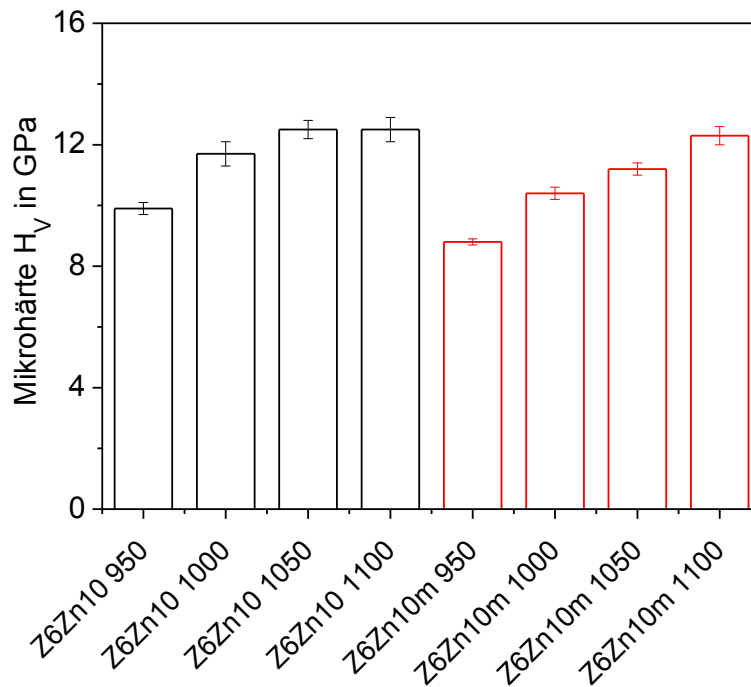
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Zusammensetzung ein Abfall von  $96 \pm 1$  GPa bei 950 °C auf  $87 \pm 1$  GPa bei 1000 °C zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu steigt der E-Modul mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur bei ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-%. Sowohl bei der Zusammensetzung Z6Zn10 mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> als auch bei der Zusammensetzung Z6Zn10m mit monoklinem ZrO<sub>2</sub> ist ein Anstieg des E-Moduls mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu beobachten. Im Fall von Z6Zn10 mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem, tetragonalen ZrO<sub>2</sub> steigen die Werte von  $102 \pm 11$  GPa bei 950 °C auf  $131 \pm 4$  GPa bei 1100 °C, wobei sie bei der Glaszusammensetzung Z6Zn10m mit monoklinem ZrO<sub>2</sub> von  $103 \pm 3$  GPa bei 950 °C auf  $123 \pm 3$  GPa bei 1100 °C ansteigt.



**Abb. 59 Vergleich der Vickershärte bei Einsatz von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem oder monoklinem ZrO<sub>2</sub> bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).**

Ein Vergleich der Mikrohärten von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-enthaltenden und nicht enthaltenden Proben bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen ist in den Abbildungen 59 und 60 gezeigt. Die Mikrohärte ist innerhalb der Fehlergrenzen sowohl für die Zusammensetzung mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-enthaltendem ZrO<sub>2</sub> als auch mit monoklinem ZrO<sub>2</sub> bei einer Konzentration von 4 Mol-% gleich 9 GPa. Einzig bei der Zusammensetzung mit dem monoklinen ZrO<sub>2</sub> ist ein Abfall der Mikrohärte von  $8,9 \pm 0,2$  GPa bei 1050 °C auf  $8,2 \pm 0,1$  GPa bei 1100 °C zu erkennen. In allen anderen Zusammensetzungen ist die Mikrohärte nahezu unabhängig vom eingesetzten ZrO<sub>2</sub>. In diesen Fällen ist mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur ein Anstieg der Mikrohärte zu beobachten, wobei die Maximalwerte bei Zusatz von ZnO mit  $12,5 \pm 0,4$  GPa

bei eingesetztem  $Y_2O_3$ -stabilisiertem, tetragonalen  $ZrO_2$  und für Z6Zn10m mit  $12,3 \pm 0,3$  GPa bei eingesetztem, monoklinen  $ZrO_2$  für jeweils 1100 °C erreicht wurden.



**Abb. 60** Vergleich der Vickershärte von Zusammensetzungen mit ZnO Zusatz bei jeweiligem Einsatz von  $Y_2O_3$ -stabilisiertem oder monoklinem  $ZrO_2$  (m) und verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

Ein Vergleich der Bruchzähigkeiten der Glaszusammensetzungen mit und ohne  $Y_2O_3$  ist in den Abbildungen 61 und 62 bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen gezeigt. Innerhalb der Standardabweichung für die Zusammensetzungen mit 4 Mol-%  $ZrO_2$  liegen die Werte zwischen  $1,6$  und  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Auch bei Zusatz von 5,7 Mol-%  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  liegen die Bruchzähigkeiten bei ca.  $2 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  und sind innerhalb der Fehlergrenzen für die Kristallisationstemperaturen von 1000 und 1050 °C gleich. Im Gegensatz dazu ist hierbei mit eingesetztem monoklinen  $ZrO_2$  eine Verminderung der Bruchzähigkeiten von  $2,1 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei 950 °C auf  $1,9 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei 1000 °C zu beobachten. Bei Zusatz von ZnO in den Glaszusammensetzungen sind die Bruchzähigkeiten beim Vergleich von  $Y_2O_3$ -haltigen und  $Y_2O_3$ -freien Zusammensetzungen zwischen 950 und 1050 °C innerhalb der Fehlergrenzen der jeweiligen Zusammensetzung gleich, wobei die erreichten Bruchzähigkeiten bei dem Einsatz von monoklinem  $ZrO_2$  höher sind als bei  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$ . Jedoch weist nur die Zusammensetzung mit monoklinem  $ZrO_2$  einen Anstieg der Bruchzähigkeit von

2,1 ± 0,1 GPa bei 1050 °C auf 2,3 ± 0,1 GPa bei 1100 °C auf, die nicht innerhalb der Fehlergrenzen der anderen Werte liegen.

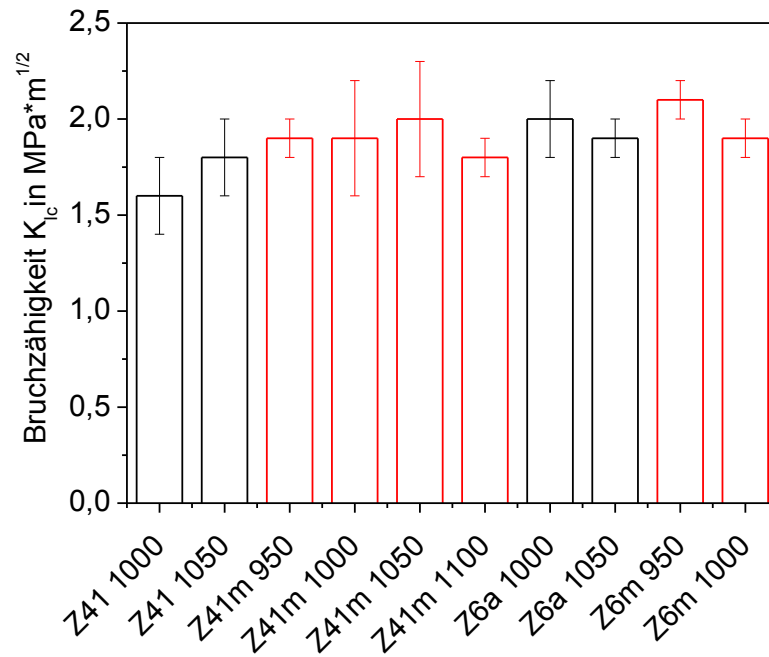


Abb. 61 Vergleich der Bruchzähigkeiten zwischen Zusammensetzungen mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem oder monoklinem ZrO<sub>2</sub> bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

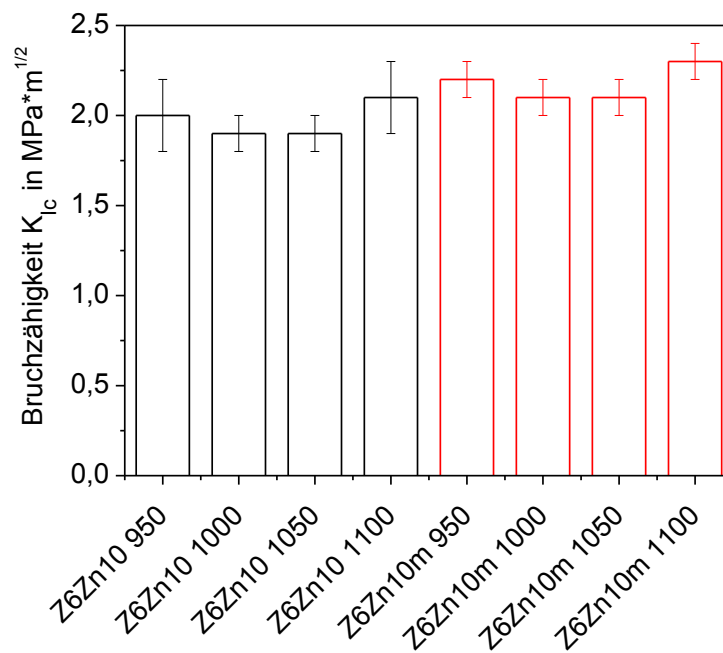


Abb. 62 Vergleich der Bruchzähigkeiten von ZnO-enthaltenden Zusammensetzungen mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem oder monoklinem ZrO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).

## 5.4. Raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ausgewählter Gläser und Glaskeramiken

### 5.4.1. Rasterelektronenmikroskopie an ausgewählten Glaskeramiken

Nachdem in Abschnitt 5.2. die Kristallisation mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen und Kristallisationszeiten untersucht wurde, soll nun in diesem Kapitel auf die Morphologie der Kristallphasen eingegangen werden. Als Kristallphasen konnten mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie die Quarz-Mischkristallphase,  $ZrO_2$  und Spinell bzw. Spinell-/Gahnit-Mischkristall identifiziert werden. Die ersten Untersuchungen dazu fanden am Rasterelektronenmikroskop Jeol 7001 im Otto-Schott-Institut in Jena statt. Die Abb. 63 zeigt ein Übersichtsbild des Grundglases Z6a, welches bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  für drei Stunden kristallisiert wurde. Hierbei sind sowohl Strukturen, wie sie beim Sintern entstehen, als auch dunkle Bereiche erkennbar. Die einzelnen Körner weisen untereinander unterschiedliche Grauwerte auf, die auf deren unterschiedliche Orientierung hinweisen. Der Orientierungskontrast konnte mittels des **Forward Scattered Detector (FSD)** an einer um  $70^\circ$  gekippten Probe untersucht werden. Hierbei sind die einzelnen Körner in sich homogen orientiert, jedoch weisen unterschiedliche Körner unterschiedliche Orientierungen auf.

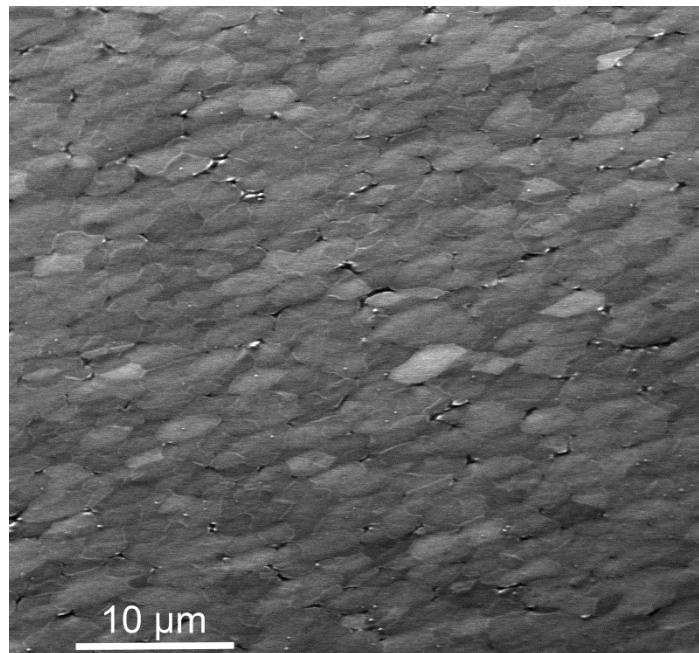
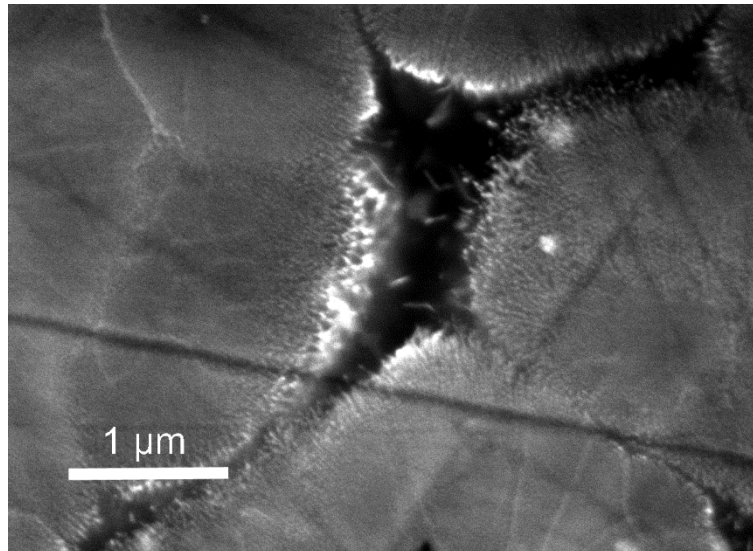


Abb. 63 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Grundglases Z6a kristallisiert bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  mittels FSD (Haltezeit: 3 h).



**Abb. 64 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a bei 950 °C kristallisiert (Haltezeit: 3 h).**

In Abb. 64 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a gezeigt, welches für drei Stunden bei 950 °C kristallisiert wurde. Dabei sind Grenzen zwischen den größeren Körnern zu erkennen, wobei die großen kornähnlichen Strukturen eine Vielzahl an kleinen Kristallen enthalten, die aufgrund der geringen Größe nicht mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht werden konnten. Bei dem ca. 1 µm großen, schwarzen Bereich in der Mitte des Bildes handelt es sich vermutlich um die Restglasphase der untersuchten Probe.

In den Abb. 65 und 66 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zusammensetzungen Z6Zn10 mit  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  und Z6Zn10m mit monoklinem  $ZrO_2$  gezeigt, welche für drei Stunden bei 1000 °C kristallisiert wurden. Von den beiden Abbildungen wurden jeweils die Verteilungen der Kristallitgrößen mittels der frei erhältlichen Software ImageJ [98] bestimmt. An die sternenförmigen Kristalle wurden Ellipsen angepasst. Der Durchmesser dieser Ellipsen, der auch Feret-Durchmesser genannt wird, ist die längste Distanz zwischen zwei Punkten dieser Ellipse entlang der Grenzen. Dieser Feret-Durchmesser wurde als Kristallitgröße genutzt. In Abb. 67 (Zusammensetzung Z6Zn10) wurden 107 Partikel und in Abb. 68 (Zusammensetzung Z6Zn10m) 170 Partikel gezählt. An die Kristallitgrößenverteilung wurde eine logarithmische Funktion angepasst, wobei das Maximum dieser Funktion im Fall der Zusammensetzung Z6Zn10 bei ca. 100 nm und das der

Zusammensetzung Z6Zn10m bei ca. 108 nm lag, wobei in beiden Fällen eine recht enge Kristallitgrößenverteilung vorliegt.

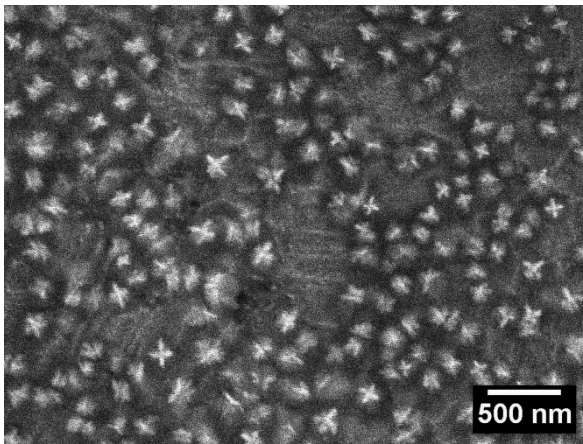


Abb. 65 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6Zn10 mit  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  kristallisiert bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit:3 h).

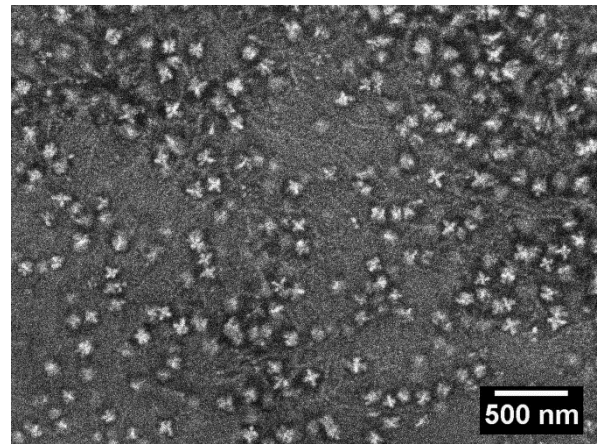


Abb. 66 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6Zn10m mit monoklinem  $ZrO_2$  kristallisiert bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

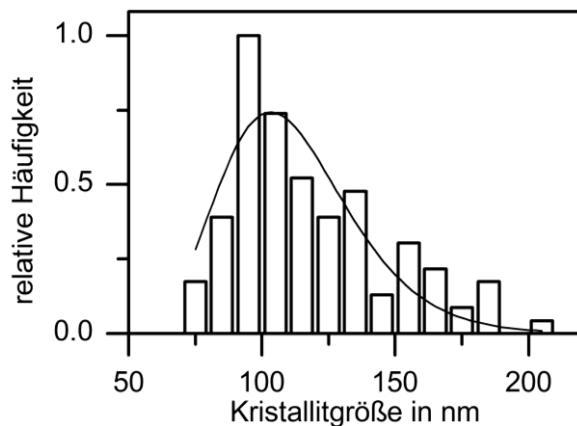


Abb. 67 Kristallitgrößenverteilung der Probe Z6Zn10 mit  $Y_2O_3$ -stabilisiertem  $ZrO_2$  kristallisiert bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

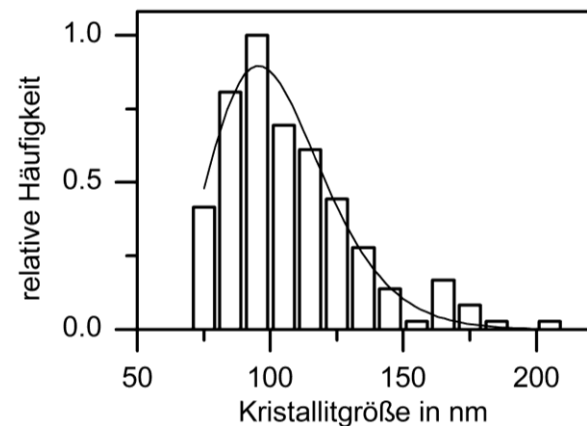
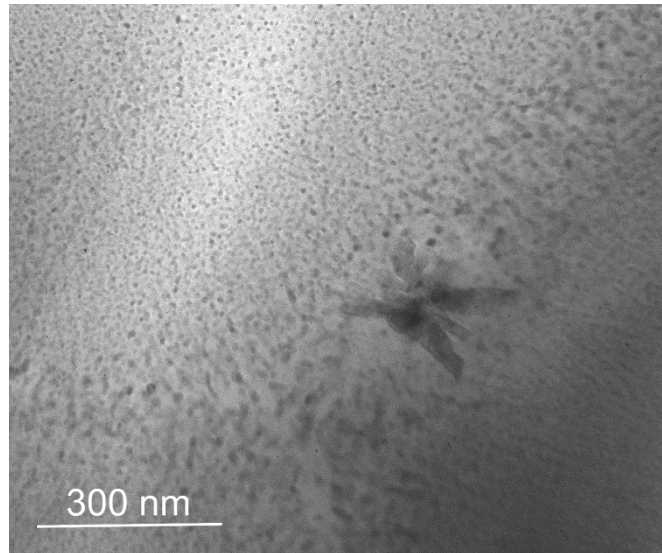


Abb. 68 Kristallitgrößenverteilung der Probe Z6Zn10m mit monoklinem  $ZrO_2$  kristallisiert bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

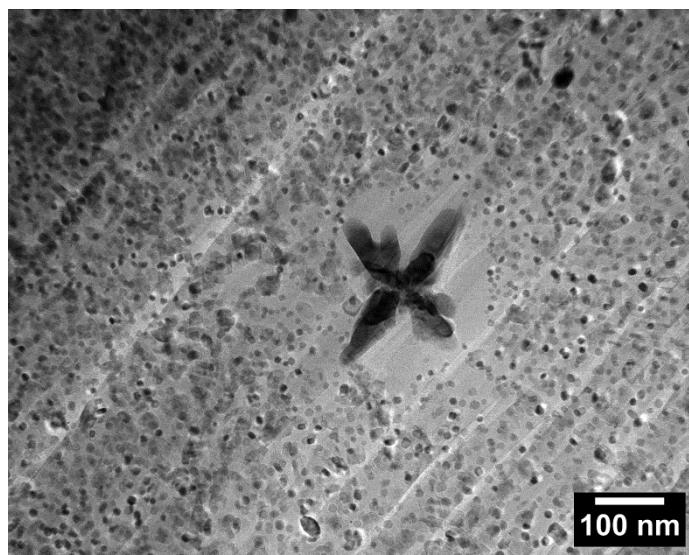
#### 5.4.2. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen ausgewählter Glaskeramiken

Die ersten transmissionselektronischen Untersuchungen fanden am Otto-Schott-Institut an einem HITACHI H-8100 mit 200 kV statt.



**Abb. 69** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).

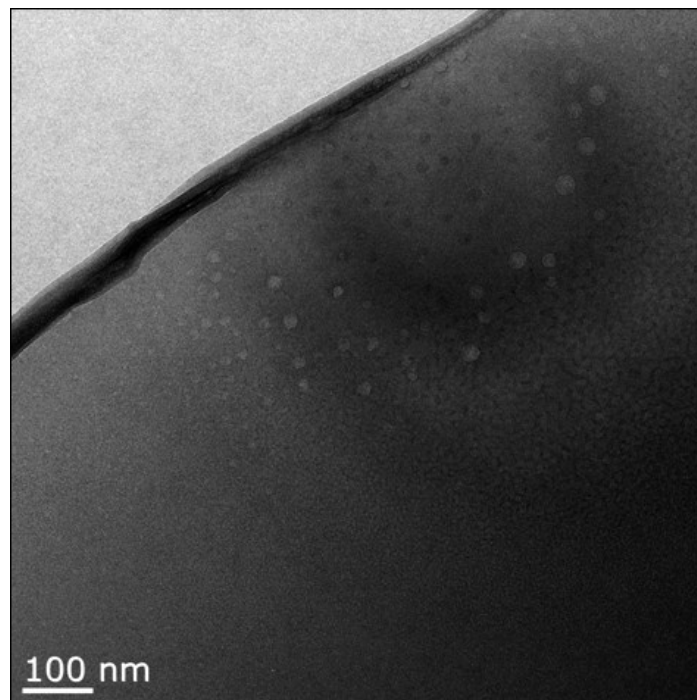
In den Abb. 69 und 70 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des Grundglases Z6a, kristallisiert bei 950 und bei 1000 °C für jeweils drei Stunden, gezeigt. In beiden Abbildungen ist ein sternenförmiger Kristall zu erkennen, der bei 950 °C eine Größe von ca. 300 nm und bei 1000 °C von ca. 200 bis 250 nm besitzt. Bei beiden Temperaturen befinden sich rund um die Kristalle im Abstand von ca. 50 nm kleinere Kristalle, die eine Größe von ca. 10 bis 20 nm haben und eine ziemlich homogene Kristallitgrößenverteilung aufweisen. Nahe den sternenförmigen Kristallen befindet sich meist eine Art Verarmungszone, wie in den Abbildungen zu sehen ist.



**Abb. 70** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).

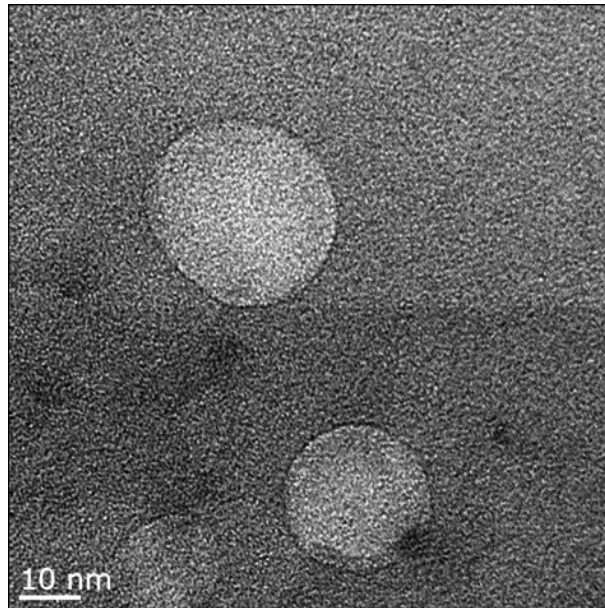
Weitere Untersuchungen fanden am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle an einem hochauflösendem (HR-TEM) JEOL JEM4010 Elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV statt. Die Untersuchungen wurden an Proben des Grundglases Z6a mit erhöhter  $ZrO_2$ -Konzentration bei konstanter  $SiO_2$ -Konzentration gegenüber dem Grundglas und an Proben aus dem Mullitfeld mit  $Y_2O_3$ -stabilisiertem oder monoklinem  $ZrO_2$  als Rohstoff durchgeführt. Von diesen Zusammensetzungen wurden Proben, die bei 950 und 1000 °C für drei Stunden kristallisiert wurden, sowie zusätzlich Proben des Grundglases, kristallisiert bei 950 °C für unterschiedliche Kristallisationszeiten, untersucht.

In Abb. 71 ist die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a, kristallisiert bei 950 °C ohne Haltezeit mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 140 K/min, gezeigt. In der linken oberen Ecke ist dabei das Loch der Probe zu sehen, wobei der dunkle Bereich den Rand der Probe darstellt. Dabei sind erste Tröpfchen bzw. Entmischungen erkennbar, die jedoch nicht in der ganzen Probe vorhanden sind. In Abb. 72 ist ein Ausschnitt aus Abb. 71 zu sehen, wobei zu erkennen ist, dass die Entmischungsbezirke eine Größe von ungefähr 20 bis 30 nm besitzen.



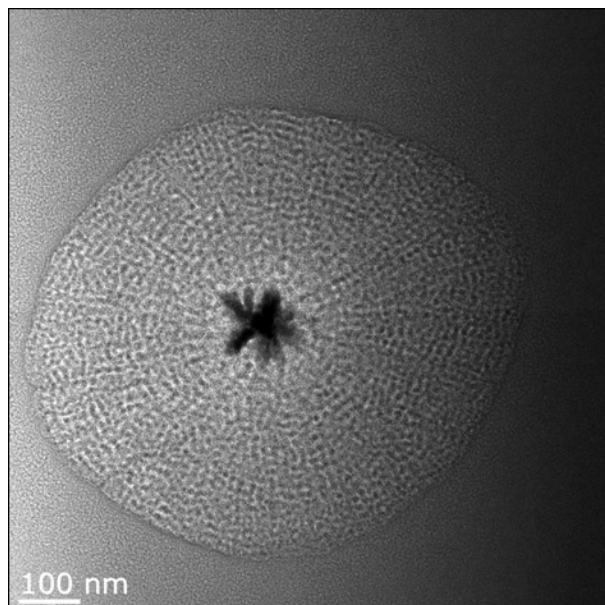
**Abb. 71** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C mit einer Aufheizrate von 140 K/min (Haltezeit: 0 h).



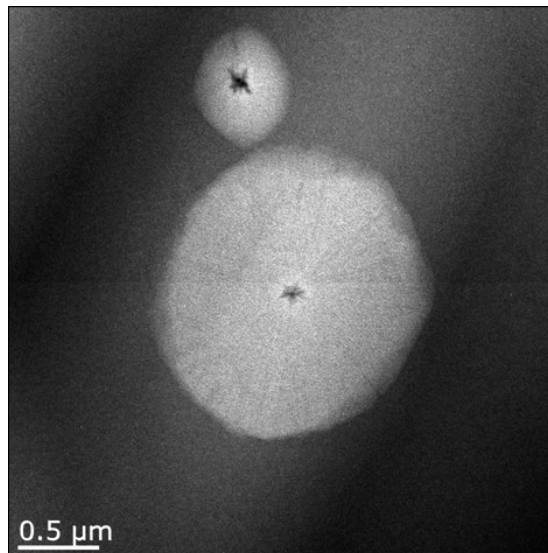


**Abb. 72** Ausschnitt der Abb. 71 bei größerer Auflösung (Z6a, 950 °C, 140 K/min, Haltezeit: 0 h).

In Abb. 73 ist die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6a, kristallisiert bei 950 °C für 15 Minuten, gezeigt. Hierbei ist in der Ausscheidung ein Dendrit erkennbar, der mittels Elektronenbeugung als  $\text{ZrO}_2$ -Dendrit identifiziert wurde. Dieser befindet sich im Zentrum der Entmischungströpfchen, welche einen Durchmesser von ca. 1  $\mu\text{m}$  besitzen. Weiterhin sind in dieser Phase bereits kristalline Sekundärausscheidungen erkennbar.

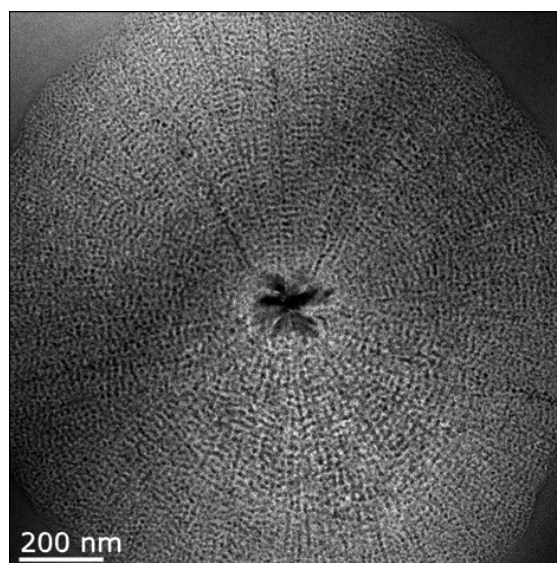


**Abb. 73** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 15 min).

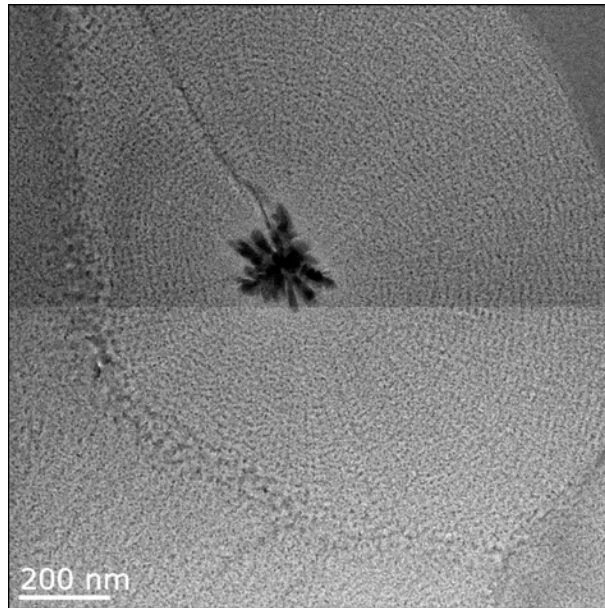


**Abb. 74** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 30 min).

In Abb. 74 ist die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a, kristallisiert bei 950 °C mit einer Haltezeit von 30 Minuten, gezeigt. Wie bei einer Haltezeit von 15 Minuten, befinden sich auch hier im Zentrum der Entmischungströpfchen die  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten. Im Gegensatz zu der 15-minütigen Haltezeit bei 950 °C sind bei 30 Minuten bereits weitere Entmischungströpfchen mit in der Mitte befindlichen  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten entstanden. Die bereits vorhandenen Entmischungströpfchen sind gewachsen und berühren sich zum Teil. Wie in Abb. 75 zu sehen, nehmen mit dem Anwachsen der Entmischungströpfchen auch die Sekundärausscheidungen innerhalb dieser zu.



**Abb. 75** Ausschnitt der Abb. 74 des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 30 min).



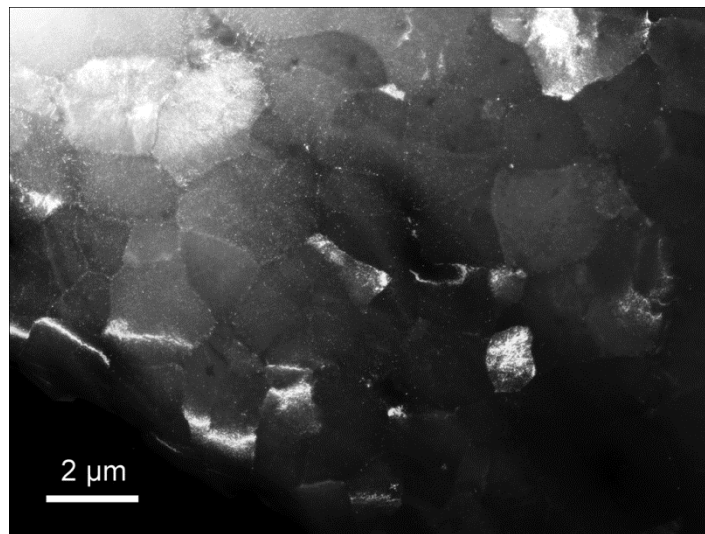
**Abb. 76** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 1 h).

Bereits nach einer Stunde Kristallisationszeit bei 950 °C ist die Matrix zum größten Teil kristallisiert, was an den verschiedenen aneinander grenzenden Entmischungströpfchen in Abb. 76 erkennbar ist.

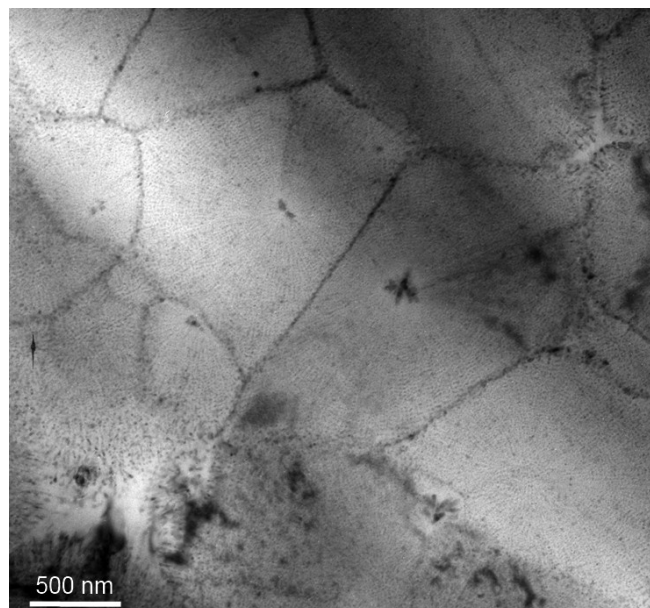
In den Abb. 77 bis 79 sind die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben Z6a, kristallisiert bei 950 °C für drei Stunden, gezeigt. Die Matrix ist komplett kristallisiert, wird jedoch durch die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl im Transmissionselektronenmikroskop amorphisiert. In der Abb. 77 sind die großen kornartigen Strukturen mit ihren kristallinen Domänen in einer Dunkelfeldaufnahme gezeigt. Meist befindet sich im Zentrum dieser kornähnlichen Strukturen ein  $\text{ZrO}_2$ -Dendrit, wie in Abb. 78 zu sehen ist. Weiterhin sind Sekundärausscheidungen innerhalb der Strukturen erkennbar, die an den Domänengrenzen verstärkt agglomerieren.

Die Abb. 79 zeigt eine HAADF (**H**igh **A**ngle **A**ngular **D**ark **F**ield) Aufnahme des Grundglases Z6a, kristallisiert bei 950 °C für drei Stunden. Die Untersuchung fand an einem TEM FEI Tecnai G2 F20 statt. Dabei wird ein Detektor in der Form einer Kreisscheibe gewählt, der im STEM-Modus (**S**canning **T**EM) die nicht elastisch gestreuten Elektronen detektiert, d. h. die Probe wird nicht parallel wie im Fall der klassischen Transmissionselektronenmikroskopie bestrahlt, sondern mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die Intensität des Signals ist ungefähr proportional zu  $Z^2$ , d. h. je schwerer ein

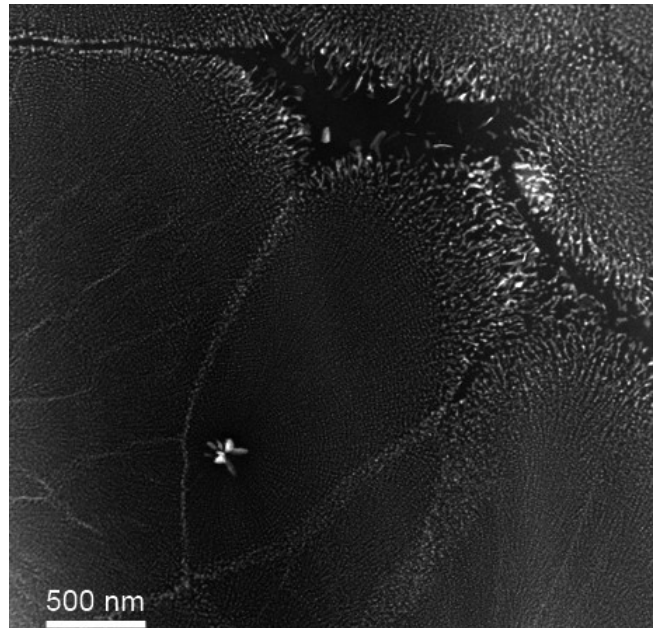
Element an einer bestimmten Stelle ist, desto intensiver wird das Signal bzw. desto heller ist dieser entsprechende Bereich im Bild. Dies ist auch als Z-Kontrast bekannt. Da Zirkonium die größte Ordnungszahl in den hier untersuchten Gläsern und Glaskeramiken aufweist, weisen die hellen Bereiche auf  $ZrO_2$  hin. Somit ist erkennbar, dass sowohl die Dendriten als auch die bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  und dreistündiger Temperaturbehandlung auftretenden Sekundärausscheidungen, welche an den Grenzen angereichert sind und teilweise agglomerieren, aus  $ZrO_2$  bestehen. In dem dunklen, oberen Bereich des Bildes zwischen den Domänengrenzen befindet sich nachweislich kein  $ZrO_2$ . Dies deutet auf die Restglasphase der Proben hin.



**Abb. 77** Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

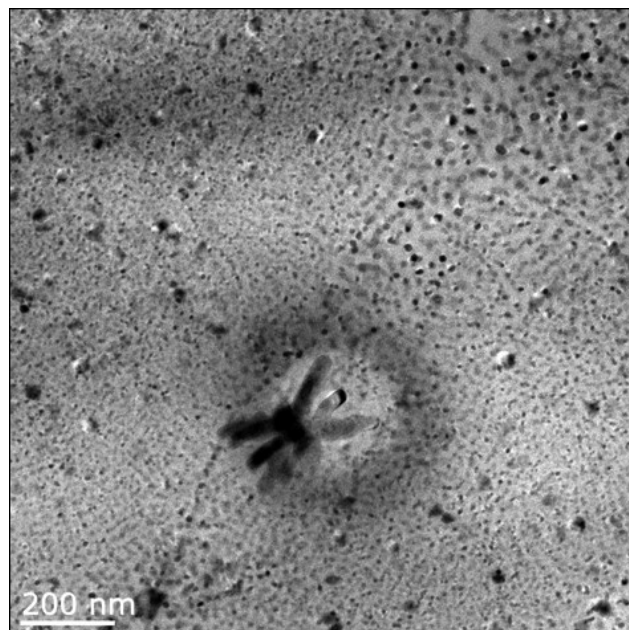


**Abb. 78** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6a kristallisiert bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit: 3 h).

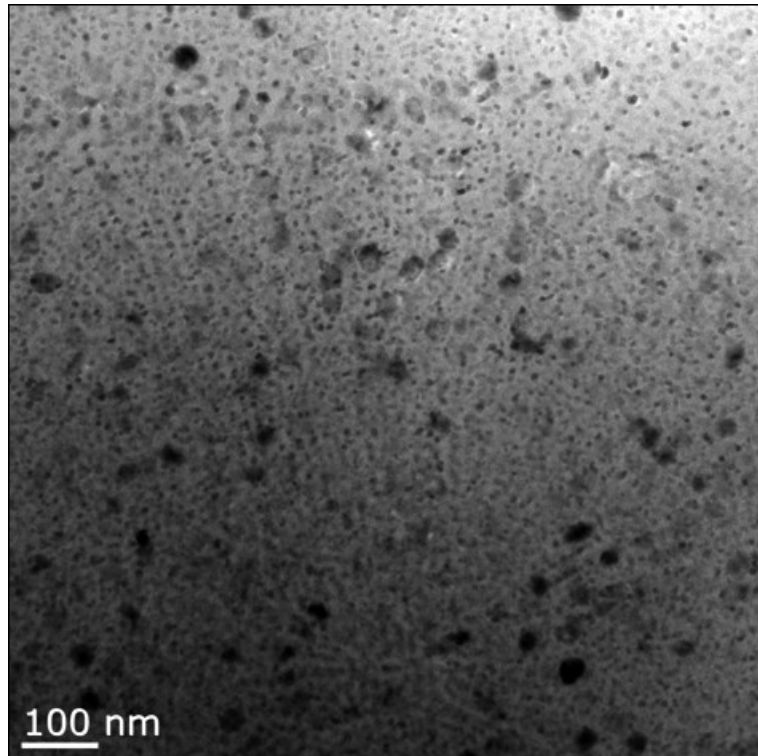


**Abb. 79** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (HAADF) des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 8 h).

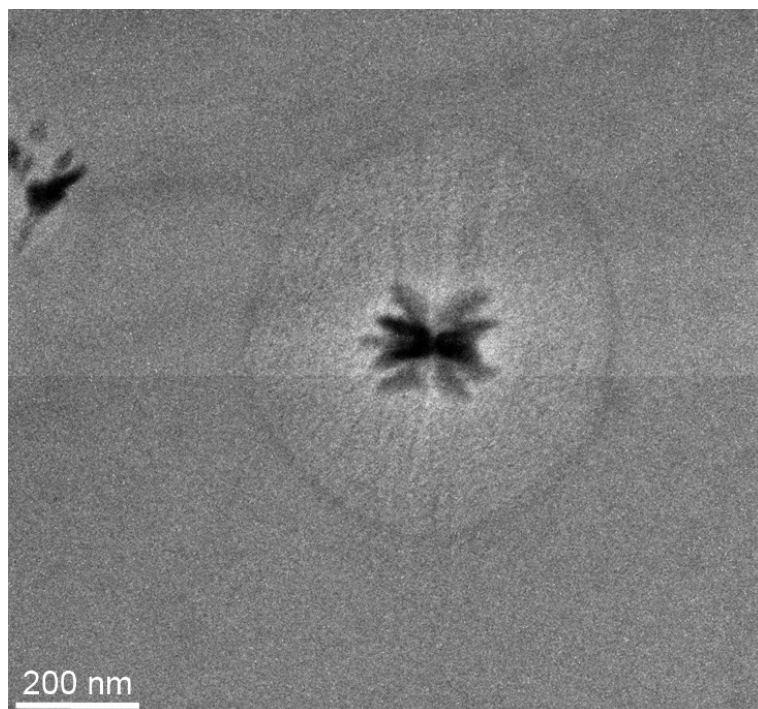
In den Abb. 80 und 81 sind die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe Z6a, kristallisiert bei 950 °C für 16 bzw. 40 Stunden, gezeigt. In beiden Bildern zeigt sich, dass mit zunehmender Kristallisationszeit zusätzlich zu den vorhandenen Ausscheidungen weitere Sekundärausscheidungen gebildet werden, die zum Teil größer sind als die ursprünglich vorhandenen.



**Abb. 80** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 16 h).



**Abb. 81** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 40 h).



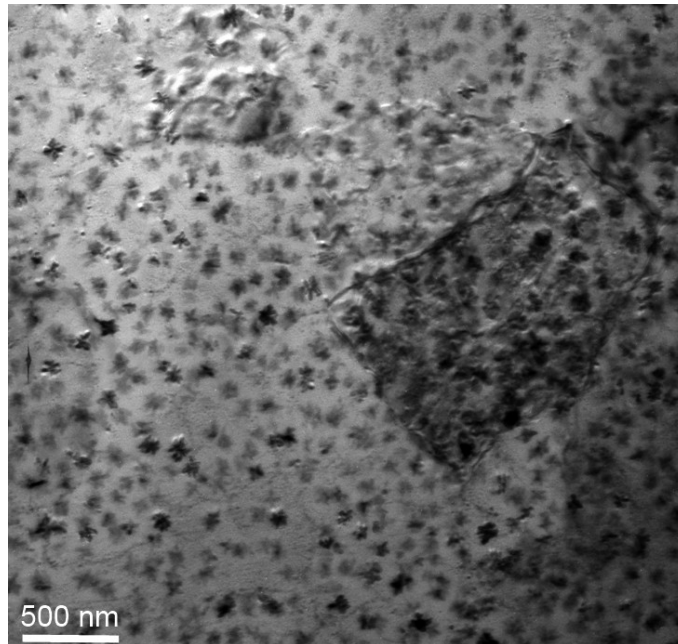
**Abb. 82** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: keine).



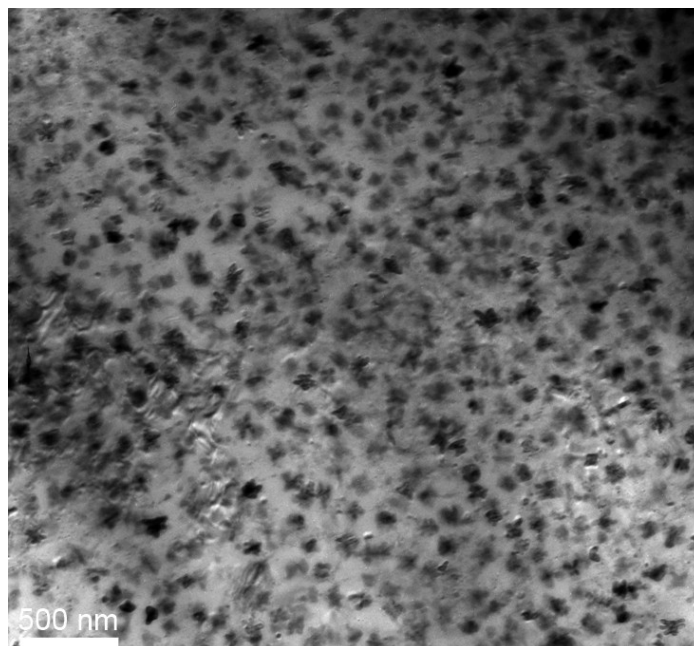
**Abb. 83** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).

In Abb. 82 ist eine Probe des Grundglases Z6a gezeigt, die mit 5 K/min auf 1000 °C aufgeheizt wurde und ohne Haltezeit anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Darin ist ein Entmischungströpfchen mit einer ungefähren Größe von 600 nm zu sehen, in welchem sich im Zentrum ein ZrO<sub>2</sub>-Dendrit mit einer Größe von 200 bis 250 nm befindet. Wird die Zusammensetzung für drei Stunden bei 1000 °C kristallisiert, wie in Abb. 83 zu sehen, wachsen die ZrO<sub>2</sub>-Dendriten bis auf Größen von ungefähr 500 nm an, wobei sich um den Dendriten eine Art Verarmungszone, die mehrere 100 nm groß ist, bildet. Weiterhin sind Sekundärausscheidungen mit Größen bis zu 50 nm erkennbar.

Im Vergleich zur Grundglaszusammensetzung Z6a zeigen sich in den Proben der Glaszusammensetzung Z8 sowohl bei 950 °C als auch bei 1000 °C mit Haltezeiten von jeweils drei Stunden, sehr viel mehr und kleinere ZrO<sub>2</sub>-Dendriten, wie in den Abb. 84 und 85 zu sehen. Die Größen dieser Dendriten variierten zwischen 80 bis 100 nm bei 950 °C und wachsen leicht auf eine Größe von 100 bis 150 nm bei einer Kristallisation bei 1000 °C an.



**Abb. 84** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung **Z8** kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).



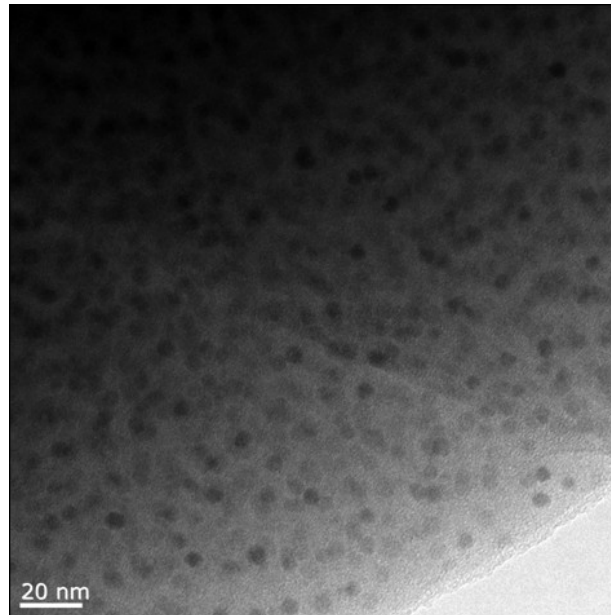
**Abb. 85** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung **Z8** kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).

Wird die  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration gesenkt und die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration erhöht (Zusammensetzung aus dem Mullitfeld), wie im Fall der Zusammensetzung Z41, sind wie an den Abb. 86 und 87 zu sehen, keine Dendriten in den Proben zu finden. Die Ausscheidungen sind bei einer dreistündigen Kristallisation bei 950 °C zwischen 5 und 10 nm groß, während die Kristalle

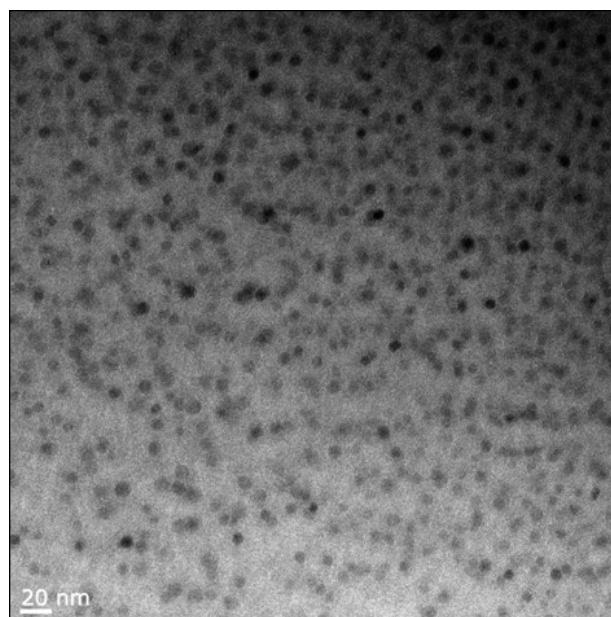


nach einer dreistündigen Kristallisation bei 1000 °C nur leicht auf ca. 10 nm angewachsen sind. Jedoch scheint die Anzahl der ausgeschiedenen Partikel zugenommen zu haben.

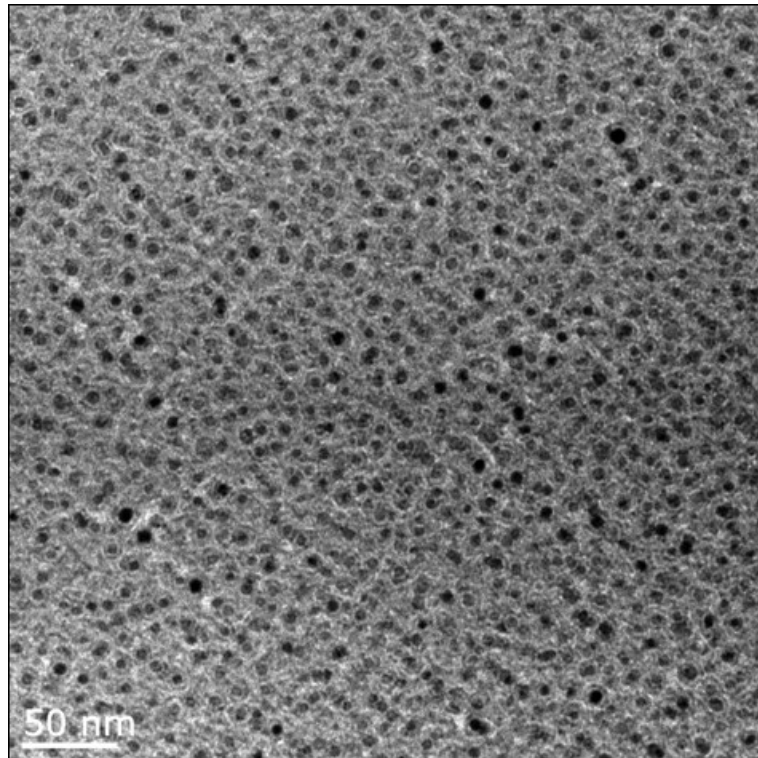
Der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  führt bei einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 1000 °C zu leicht vergrößerten Kristallen, wie in Abb. 88 zu sehen. Diese besitzen eine Größe von 10 bis 20 nm. Die  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten sind jedoch in dieser Zusammensetzung nicht erkennbar.



**Abb. 86** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld kristallisiert bei 950 °C mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (Haltezeit: 3 h).



**Abb. 87** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld kristallisiert bei 1000 °C mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (Haltezeit: 3 h).



**Abb. 88** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 m kristallisiert bei 1000 °C mit monoklinem  $\text{ZrO}_2$  (Haltezeit: 3 h).

## 6. Diskussion

Die Auswahl der Glaszusammensetzungen konzentrierte sich auf Zusammensetzungen des Cordierit-Ausscheidungspunktes ( $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ ) innerhalb des Mullitfeldes, sowie auf Zusammensetzungen in dessen Nähe. Außerdem wurde eine Zusammensetzung aus dem  $\text{SiO}_2$ -reichen Bereich des Mullitfeldes erschmolzen. Des Weiteren wurde der Einfluss sowohl von Zusätzen wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  als auch der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalen gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  untersucht. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, durch den Einsatz von  $\text{ZrO}_2$  Kristallphasen mit einem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu kristallisieren, um hochfeste Glaskeramiken herzustellen. Diese Kristallphasen sind zum einen tief-( $\alpha$ )-Quarz ( $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]) und zum anderen Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) ( $\alpha_{20-800^\circ\text{C}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]). Die hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dieser Kristallphasen gegenüber der Restglasphase ( $\alpha_{100-500^\circ\text{C}} \approx 4$  bis  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) erzeugen Mikrospannungen innerhalb der hergestellten Glaskeramiken, was wiederum zu einer Verbesserung der mechanischen Volumen-Eigenschaften wie Festigkeit, Elastizitätsmodul, Mikrohärtigkeit und Bruchzähigkeit führt. [2, 8] Die Ausscheidung von Kristallphasen mit noch höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten bspw. Cristobalit ( $\alpha_{20-300^\circ\text{C}} = 50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2]) kann zur Zerstörung der jeweiligen Proben führen [18]. Zum Erreichen dieses Ziels wurden den Zusammensetzungen sowohl additiv als auch bei einer konstanten Konzentration an  $\text{SiO}_2$  steigende  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen zugesetzt. Weiterhin wurde der Einfluss von Zusätzen wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  und der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  auf diese Kristallphasen und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht.

Für die Herstellung hochfester Glaskeramiken ist die Ausbildung eines homogenen und feinkristallinen Gefüges von entscheidender Bedeutung [2]. Aufgrund der Neigung des  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems zur Oberflächenkristallisation ist der Einsatz von Keimbildnern zur effektiven Volumenkristallisation nötig. Die am häufigsten verwendeten Keimbildner sind  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , die auch als Gemisch zugegeben werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde nur  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner eingesetzt. Um den Einfluss ausgewählter Kristallisationsbedingungen und Glaszusammensetzungen auf die Kristallmorphologien

bestimmen zu können, wurden an ausgewählten Gläsern und Glaskeramiken raster- und transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

## 6.1. Untersuchung der Gläser

Alle hergestellten Gläser waren gelblich bis grünlich gefärbt, wie in Abb. 10 zu sehen. Die Färbung ist auf die Bildung von Ilmenit durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Verunreinigungen der Rohstoffe zurückzuführen [23]. Nur im Fall der Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $> 5,7$  Mol-% blieb unaufgeschmolzenes  $\text{ZrO}_2$  am Tiegelboden zurück, was auf die schlechte Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  zurückzuführen ist. Daher liegt die Löslichkeitsgrenze der in dieser Arbeit erschmolzenen Gläser bei ca. 5,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  (Grundglaszusammensetzung Z6a). Jedoch ergaben WDX-Messungen der Zusammensetzungen Z7a, Z7 und Z8 im Vergleich zum Grundglas Z6a, dass trotz der Rückstände die Konzentration an  $\text{ZrO}_2$  durch eine „Übersättigung“ in den Gläsern leicht erhöht werden konnte. Der höchste Wert wurde im Fall der Zusammensetzung Z8 mit ca. 12,7 Ma-% erreicht. Somit lag der Verlust an  $\text{ZrO}_2$  durch die unaufgeschmolzenen Rückstände bei ca. 1 bis 2 Ma-%. In Ref. [49] wurde ebenfalls über die schlechte Löslichkeit von  $\text{ZrO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Glaskeramiken berichtet. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Ermittlung von alternativen Keimbildnern für dieses System, da der Einsatz von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen der großtechnischen Rohstoffe zu einer teils starken Gelbfärbung der transparenten Glaskeramiken führt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  in diesem System war jedoch ein vollständiger Austausch von  $\text{ZrO}_2$  gegen  $\text{TiO}_2$  deshalb nicht möglich.

In Tab. 10 sind die Transformationstemperaturen  $T_g$  und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der Gläser gezeigt. Diese liegen mit einem Fehler von  $\pm 5$  K alle im Bereich zwischen 810 und 820 °C. Sowohl durch Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration als auch durch eine erhöhte  $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Fall der Zusammensetzung Z41 steigt die Transformationstemperatur leicht an. Der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  führt ebenfalls zu einer leichten Erhöhung von  $T_g$ . Möglicherweise wirkt  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in den Gläsern als Netzwerkwandler, was die leichte Erhöhung des  $T_g$  beim Einsatz von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  erklären würde. In Ref. [99] wurden die Auswirkungen steigender  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen auf die Viskosität an einem  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System untersucht. Dabei

fürte eine Erhöhung der  $Y_2O_3$ -Konzentrationen zu einem Absinken der Viskosität. Durch die Zugabe von ZnO und  $P_2O_5$  kann der  $T_g$  am effektivsten gesenkt werden: bei  $P_2O_5$  um ca. 15 K und bei Zugabe von ZnO sogar um ca. 30 K. Die Wirkung von ZnO auf die Transformationstemperatur von Gläsern des MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Systems wurde bereits in Gläsern der Zusammensetzung MgO/ZnO/ $Al_2O_3$ / $TiO_2$ / $ZrO_2$ / $SiO_2$  erkannt [12]. Eventuell fungiert ZnO in diesem System als Netzwerkwandler, was zu einer sinkenden Viskosität und somit auch zu einer erniedrigten Transformationstemperatur führt. Auch der Einsatz verschiedener  $P_2O_5$ -Konzentrationen in einem System der Zusammensetzung MgO/ $Al_2O_3$ / $TiO_2$ / $SiO_2$  wurde bereits untersucht [10, 19]. Dabei führte die Erhöhung der  $P_2O_5$ -Konzentration von 0 auf 12 Ma-% zu einem Abfall von  $T_g$  um ca. 35 K, wobei jedoch der Einsatz von  $P_2O_5$ -Konzentrationen  $\geq 12$  Ma-% zu einem starken Anstieg von  $T_g$  führte, der noch oberhalb der Transformationstemperatur des Grundglases ohne  $P_2O_5$  lag.

Auch die Temperaturen, an denen die Kristallisationsmaxima auftreten, lassen sich durch Erhöhung der  $ZrO_2$ -Konzentration, durch Zusätze wie ZnO,  $SnO_2$  oder  $P_2O_5$  und auch den Austausch von  $Y_2O_3$ -haltigem gegen monoklines  $ZrO_2$  herabsetzen, wobei die niedrigste Kristallisationstemperatur durch den Einsatz von ZnO und monoklinem  $ZrO_2$  mit 960 °C erreicht wurde.

## 6.2. Untersuchung der Kristallisationseigenschaften der Zusammensetzungen

Trotz der gelblichen bis grünlichen Färbung der hergestellten Gläser waren die erhaltenen Glaskeramiken bis auf eine Ausnahme ( $SnO_2$  Zusatz ergab gräuliche Glaskeramiken) weiß (Abb. 14) und nicht wie im Fall des Keimbildners  $TiO_2$ , je nach Temperaturbehandlung von blau bis violett [22, 24]. Je nach Temperaturbehandlung bzw. Kristallisationszeit waren die Glaskeramiken transluzent bis opak [23, 24]. Die Quarz-Mischkristallphase mit ihrem Hauptpeak bei  $2\theta \approx 26^\circ$  tritt im gesamten untersuchten Kristallisationsbereich auf [23, 24]. Sowohl bei Veränderung der Kristallisationstemperatur zwischen 900 und 1150 °C und einer Haltezeit von drei Stunden, als auch bei Veränderung der Kristallisationszeit zwischen 30 Minuten und 120 Stunden bei 950 °C tritt diese als Hauptkristallphase auf. Jedoch sind bei 900 °C längere Messzeiten notwendig, um eine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses zu erreichen. Als weitere Kristallphasen treten  $ZrO_2$  und ab Temperaturen  $\geq 1000$  °C Spinell auf [23, 24]. Zu Beginn, bei relativ niedrigen Kristallisationstemperaturen, kristallisiert der

hoch-Quarz-Mischkristall bei 900 °C nach dreistündiger Temperaturbehandlung aus. Bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur und auch der Kristallisationszeit verschieben sich die Peaks der Quarz-Mischkristallphase zu größeren 2 $\theta$ -Werten, wobei die Verschiebung bei Erhöhung der Kristallisationszeit geringer ausfällt.

Die Variation der ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen erfolgte zum einen durch eine additive Zugabe von ZrO<sub>2</sub> zu einem Cordierit-Zusammensetzungspunkt (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>) innerhalb des Mullit-Ausscheidungsfeldes und zum anderen durch eine kontinuierliche Steigerung der ZrO<sub>2</sub>-Konzentration bei konstanter SiO<sub>2</sub>-Konzentration. Sowohl durch die Zugabe von 3,8 Mol-% ZrO<sub>2</sub> (Z4a) [11] als auch durch die Zugabe von 4 Mol-% ZrO<sub>2</sub> (Z4) wurde Cordierit/Indialith als einzige Hauptkristallphase im untersuchten Temperaturbereich erhalten. Im Gegensatz dazu trat in allen anderen Zusammensetzungen mit ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% die Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase auf. Des Weiteren enthielten die Proben ZrO<sub>2</sub> und je nach Temperaturbehandlung Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Im Fall der Zusammensetzung Z8 mit der höchsten ZrO<sub>2</sub>-Konzentration konnte bereits nach einer dreistündigen Kristallisation ZrO<sub>2</sub> als Kristallphase detektiert werden. Wie aus den Abbildungen 29 und 30 zu sehen, ist mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur eine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks zu größeren 2 $\theta$ -Werten zu beobachten. Anhand dieser Zusammensetzungen konnte gezeigt werden, dass bei ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% die gewünschte Quarz-Mischkristallphase trotz geringer Zusammensetzungsunterschiede ausgeschieden werden kann. Jedoch führen geringere ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen von rund 4 Mol-% zur Kristallisation von Cordierit/Indialith als Hauptkristallphase. In Ref. [11] wurde bereits der Einfluss von 4 Mol-% additiv zugesetztem ZrO<sub>2</sub> zu einer Cordierit-Zusammensetzung untersucht. In diesem Fall wurden als einzige Kristallphasen nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 1000 °C der Cordierit und das ZrO<sub>2</sub> ausgeschieden. Ausgehend von dieser Zusammensetzung führte auch die geringe Änderung der Zusammensetzung Z4 nicht zur gewünschten Quarz-Mischkristallphase.

Während die Zusammensetzungen Z4 und Z4a (11) mit rund 4 Mol-% ZrO<sub>2</sub> zur Kristallisation von Cordierit/Indialit führen, kann durch Erhöhung der SiO<sub>2</sub>-Konzentration die hoch-Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase im Temperaturbereich 950 bis 1050 °C ausgeschieden werden. Nach röntgendiffraktometrischen Untersuchungen tritt diese Phase nach einer dreistündigen Kristallisation bei 950 °C auf, wobei diese Glaskeramiken, wie in Abb. 32 zu sehen ist, als einzige transparent ist. Im Gegensatz zu den Zusammensetzungen

mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-%, bei denen bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur eine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks zu größeren  $2\theta$ -Werten zu beobachten war, tritt bei erhöhter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration keine Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Werten auf. Daraus ist ersichtlich, dass keine Umwandlung von der hoch- zur tief-Quarz-Mischkristallphase mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur erfolgte. Weiterhin konnte im Temperaturbereich von 950 bis 1100 °C kein Spinell detektiert werden. Die Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt im Fall dieser Zusammensetzung bereits bei Temperaturen  $\geq 1050$  °C zur Kristallisation von Cordierit/Indialith und somit zu einer Intensitätsabnahme der Quarz-Mischkristallpeaks. In Ref. [100] wurde der Effekt steigender  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen auf die Kristallisationseigenschaften des  $\text{SiO}_2$ -MgO- $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems untersucht. Bei einer Kristallisationstemperatur von 1000 °C und unterschiedlichen Kristallisationszeiten konnte in einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -freien Zusammensetzung die Quarz-Mischkristallphase ausgeschieden werden. Jedoch führte eine Erhöhung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentration auf 2 Mol-% nicht zur Kristallisation der Quarz-Mischkristallphase, sondern zur Kristallisation von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{MgSiO}_3$ . Eine weitere Erhöhung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentration bis zu 6 Mol-% führte nicht zu einer weiteren Veränderung der Kristallphasen.

Auch die Zusätze von ZnO,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  führen zur Kristallisation der Quarz-Mischkristallphase als Hauptphase, wobei sich die Stabilitätsbereiche der Hauptkristallphase unterscheiden. Als weitere Kristallphasen treten in diesen Zusammensetzungen  $\text{ZrO}_2$  und Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) bzw. bei dem Einsatz von ZnO eine Spinell-/Gahnit-Mischkristallphase auf. Die Kristallisation beginnt, wie in Abb. 34 zu sehen ist, bei den Zusätzen ZnO oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  bereits nach dreistündiger Temperaturbehandlung bei 850 °C, wobei im Fall von  $\text{P}_2\text{O}_5$  einzig  $\text{ZrO}_2$  durch längere Messzeiten zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses und bei Zusatz von ZnO bereits  $\text{ZrO}_2$  und Quarz-Mischkristallphase detektiert werden konnten. Beim Vergleich der Stabilitätsbereiche der Quarz-Mischkristallphase aus den Abbildungen 35 bis 37 fällt auf, dass der Temperaturbereich, in dem die Quarz-Mischkristallphase als Hauptkristallphase auftritt, in der Reihe  $\text{ZnO} > \text{SnO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5$  abnimmt. Somit lässt sich die Quarz-Mischkristallphase bei Zusatz von ZnO über einen Temperaturbereich von ca. 300 K stabilisieren, während diese bei Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$  einzig in einem Temperaturbereich von ca. 100 K auftritt. Katzschmann untersuchte den Einfluss von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die Struktur und Eigenschaften von Gläsern und Glaskeramiken des Systems  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mit dem Einsatz von  $\text{TiO}_2$  als Keimbildner. Mit steigenden  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konzentrationen bis 12 Ma-%

konnten das Einschmelzverhalten und auch die Kristallisationseigenschaften bzw. die sich daraus ergebenden mechanischen Eigenschaften (3-Punkt-Biegebruchfestigkeiten) verbessert werden. In Ref. [11] wurde der Einfluss verschiedener ZnO-Konzentrationen auf die Kristallisationseigenschaften der Zusammensetzung  $\text{MgO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  bestimmt [11, 12]. Dabei konnte ebenfalls bei 850 °C erstmals die Quarz-Mischkristallphase detektiert werden, die bis zu Kristallisationstemperaturen von 1100 °C als Hauptkristallphase auftrat, während  $\text{ZrTiO}_4$  erst bei Temperaturen von 900 °C detektierbar wurde.

Der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem, tetragonalem gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  im Fall von  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% wirkt sich nicht auf die Kristallisationseigenschaften der Glaszusammensetzungen aus. Auch hierbei treten die Kristallphasen Quarz-Mischkristall,  $\text{ZrO}_2$  und Spinell bzw. im Fall von ZnO Spinell-/Gahnit-Mischkristall nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 1000 °C auf. Einzig im Fall von ZnO ist der Spinell-/Gahnit-Mischkristall bereits ab Temperaturen von 950 °C deutlich in den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen. Im Gegensatz dazu führt der Austausch von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertem gegen monoklines  $\text{ZrO}_2$  bei der Zusammensetzung mit 4 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  und erhöhter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration zu anderen Kristallisationseigenschaften. So erfolgt durch  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltiges  $\text{ZrO}_2$  keine Verschiebung der Quarz-Mischkristallpeaks zu größeren  $2\theta$ -Werten durch Erhöhung der Kristallisationstemperaturen und es erfolgt keine Bildung von Spinell. Dem gegenüber führt der Einsatz von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  zu einer Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Werten mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur und auch Spinell kann bei Kristallisationstemperaturen  $\geq 1100$  °C mittels Röntgendiffraktometrie detektiert werden, wobei die Umwandlung im Gegensatz zu den Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% zu höheren Kristallisationstemperaturen verschoben ist. Somit verhindert offensichtlich  $\text{Y}_2\text{O}_3$  die Umwandlung vom hoch- zum tief-Quarz-Mischkristall mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Weiterhin konnte bei der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltigen Zusammensetzung nur die Quarz-Mischkristallphase nach einer dreistündigen Kristallisation bei 950 °C beobachtet werden, während bei Einsatz von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  auch  $\text{ZrO}_2$  als Kristallphase mittels Röntgendiffraktometrie detektiert wurde. Jedoch wurden trotz des Einsatzes von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  in keinem der Röntgendiffraktogramme Anzeichen einer monoklinen  $\text{ZrO}_2$  Kristallphase gefunden. Die Stabilisierung der tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Phase ist vermutlich (1) auf die geringen Kristallitgrößen [23] oder (2) den Einbau von MgO in den Kristall zurückzuführen, welches einen gut bekannten stabilisierenden Effekt besitzt [101]. Analog zeigten die



Dichteuntersuchungen keine signifikanten Änderungen mit Erhöhung der Kristallisationstemperaturen zwischen  $Y_2O_3$ -haltigen und -freien Glaskeramiken, wie in Abb. 44 zu sehen ist.

Die  $2\theta$ -Werte des Hauptpeaks (101) des reinen hoch-( $\beta$ )- und tief-( $\alpha$ )-Quarzes sind in Anlehnung an die JCPDS Dateien  $26,2^\circ$  (JCPDS Nr. 11-0252) und  $26,7^\circ$  (JCPDS Nr. 33-1161). Dagegen verschieben sich die  $2\theta$ -Werte des Grundglases Z6a von  $25,8^\circ$  nach dreistündiger Temperaturbehandlung bei  $950^\circ C$  auf  $26,5^\circ$  nach dreistündiger Temperaturbehandlung bei  $1150^\circ C$ . Diese Differenz der Lage der Hauptpeaks zwischen den reinen Quarzphasen und den Mischkristallphasen wird durch den Einbau von MgO und  $Al_2O_3$  in das Kristallgitter hervorgerufen. Der Einbau von MgO und  $Al_2O_3$  in das Gitter stabilisiert die Hochtemperaturmodifikation. Bei geringeren Kristallisationstemperaturen wird mehr MgO und  $Al_2O_3$  in den Kristall eingebaut, wodurch sich die gebildete hoch-Quarz-Mischkristallphase während des Abkühlens nicht in die tief-Quarz-Mischkristallphase umwandelt. Wird die Kristallisationstemperatur erhöht, führt dies zur Abreicherung von MgO und  $Al_2O_3$  bzw. zur Anreicherung von  $SiO_2$  in den Quarzkristallen sowie gleichzeitig zur Bildung von Spinell ( $MgAl_2O_4$ ). Die geringen Konzentrationen an MgO und  $Al_2O_3$  in den Quarzkristallen können die Hochtemperaturmodifikation nicht mehr ausreichend stabilisieren, wodurch sich die hoch-Quarz-Mischkristallphase während des Abkühlens in die tief-Quarz-Mischkristallphase umwandelt [15, 17]. Wange et al. [15] berichteten über die Herstellung von Glaskeramiken bei Einsatz von  $TiO_2$  im  $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ -System in einem Temperaturbereich von  $800$  bis  $1050^\circ C$  mit einer Haltezeit von drei Stunden. In den Proben konnte bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen mittels Röntgendiffraktometrie ein Peak bei  $26,1^\circ$  beobachtet werden, der der hoch-Quarz-Mischkristallphase zugeordnet wurde. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kombiniert mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) konnte gezeigt werden, dass diese Phase reich an MgO und  $Al_2O_3$  ist, wodurch die Phase stabilisiert wird und sich während des Abkühlens nicht in die tief-Quarz-Mischkristallphase umwandeln kann. Eine Temperaturbehandlung bei  $T \geq 1080^\circ C$  führte dagegen zu einer  $SiO_2$ -reichen Kristallphase ( $> 97$  Mol-%  $SiO_2$ ), die nur noch geringe Mengen an MgO und  $Al_2O_3$  aufwies. Diese Phase wurde dem tief-Quarz-Mischkristall zugeschrieben, wobei der  $2\theta$ -Wert dieser Phase im Röntgendiffraktogramm bei  $26,6^\circ$  lag. Diese Umwandlung ist auch die Ursache für die abnehmende Intensität der Quarz-Mischkristallpeaks mit zunehmender Kristallisationstemperatur bis etwa  $1050^\circ C$ , wobei eine

weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur wieder zu einem Anstieg der Intensitäten führt. Dies ist auf die Verschiebung des Verhältnisses von hoch- zur tief-Quarz-Mischkristallphase in Richtung der tief-Quarz-Mischkristallphase zurückzuführen. Die Umwandlung des hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase ist ebenfalls an der dilatometrischen Kurve der Probe, die bei 1050 °C für 40 Stunden kristallisiert wurde, in Abb. 26 erkennbar. Die Phasenumwandlung verläuft parallel zu einer beträchtlichen Volumenkontraktion. Somit verschiebt sich das Verhältnis der hoch- zur tief-Quarz-Mischkristallphase mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur kontinuierlich zur tief-Quarz-Mischkristallphase.

Auch die Erhöhung der Kristallisationszeit bei 950 °C bewirkt eine Verschiebung zu größeren 2 $\theta$ -Werten, wie in Abb. 18 zu sehen. Jedoch ist diese Verschiebung nicht so ausgeprägt wie es im Fall erhöhter Kristallisationstemperaturen beobachtet wurde. Analog resultiert die Verschiebung des Hauptpeaks zu größeren 2 $\theta$ -Werten aus der Abnahme der MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen bzw. der Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Konzentration. Die MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen sinken dabei bis auf 14 Mol-%, während die SiO<sub>2</sub>-Konzentration von 58 auf 72 Mol-% innerhalb der Kristalle, wie in Abb. 20 zu sehen, ansteigt. Die Gitterparameter a und c ändern sich ebenfalls geringfügig mit Erhöhung der Kristallisationszeit bei 950 °C, was in Abb. 21 zu sehen ist. Dies beweist, dass sich die Zusammensetzung der Quarz-Mischkristallphase stetig mit Erhöhung der Kristallisationszeit in Richtung der tief-Quarz-Mischkristallphase verschiebt. Weiterhin führt die Erhöhung der Kristallisationszeit bei 950 °C zur Bildung von Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Die Bildung von Spinell verbessert vermutlich die Triebkraft zur Abreicherung von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus den Quarz-Mischkristallen.

Die Kristallisation bei Temperaturen > 1100 °C führt zu einer Abnahme der Volumenkonzentration von Spinell und zur Bildung von Cordierit/Indialith. In Abb. 22 ist die Änderung der Konzentrationen von MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> innerhalb der Quarz-Mischkristalle bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur gezeigt. Die Konzentrationen an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind annähernd 0 Mol-% während die SiO<sub>2</sub>-Konzentration etwa 100 Mol-% bei 1100 °C erreicht. Das deutet auf eine nahezu vollständige Umwandlung von der hoch- zur tief-Quarz-Mischkristallphase während des Abkühlens nach einer dreistündigen Kristallisation bei 1100 °C hin. Auch die Gitterparameter a und c ändern sich mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur signifikant, wie in Abb. 24 zu sehen. Beim Vergleich der Prozesse durch Erhöhung der Kristallisationszeit bei 950 °C und durch Erhöhung der

Kristallisationstemperatur bei dreistündiger Temperaturbehandlung fällt auf, dass die Umwandlung der Quarz-Mischkristallphase und die Bildung von Spinell bei Temperaturänderungen ausgeprägter verlaufen. Schairer und Schreyer [17] untersuchten ebenfalls den Einfluss von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Quarzstruktur. Mit Erhöhung der MgO- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen innerhalb der Quarz-Mischkristalle stieg der Gitterparameter a an, wobei ein Abfall des Gitterparameters c beobachtet wurde. Entsprechend diesen Untersuchungen zeigten Proben mit SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen < 92 Ma-% die hoch-Quarzstruktur auch bei Raumtemperatur.

Die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase ist ebenfalls in den dilatometrischen Kurven der Abb. 26 zu sehen. Die Kristallisation bei 950 und 1000 °C mit 40-stündiger Haltezeit führt zu einem leichten Anstieg der thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich zwischen 100 bis 500 °C, was in Tab. 12 zu sehen ist. Im Gegensatz dazu führt die 40-stündige Kristallisation bei 1050 °C zu einem drastischen Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Temperaturbereich zwischen 100 und 500 °C bis zu einem Wert von  $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Die Kristallisation bei Temperaturen  $\leq 1000 \text{ °C}$  resultiert in der hoch-Quarz-Mischkristallphase, die sich während des Abkühlens nicht in die tief-Quarz-Mischkristallphase umwandelt. Dies führte zu niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Jedoch führt die Kristallisation bei Temperaturen  $\geq 1050 \text{ °C}$  zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die ein Zeichen für die erfolgte Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase sind. In den reinen Quarzphasen ist die Umwandlung mit einer Volumenkontraktion von 0,8% bei 573 °C verbunden [16]. Im Gegensatz dazu wurde die Umwandlung zwischen den beiden Quarz-Mischkristallphasen in der bei 1050 °C für 40 Stunden kristallisierten Glaskeramik bei ca. 500 °C beobachtet, wie in Abb. 26 zu sehen. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur zwischen den Quarz-Mischkristallphasen zu geringeren Temperaturen wurde bereits in der Literatur beschrieben und ist auf den Einbau geringer Konzentrationen MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das Quarzgitter zurückzuführen [11, 15, 17, 18].

In der Abb. 25 sind die Transformationstemperaturen als Funktion der Kristallisationszeit bei 950 °C gezeigt. Hierbei steigt die Transformationstemperatur der Restglasphase auf 968 °C nach einer 120-stündigen Kristallisation bei 950 °C an. Dies ist auf eine Erhöhung der kristallinen Phase innerhalb der Glaskeramiken zurückzuführen. Der Anstieg des T<sub>g</sub> verläuft parallel zu einer Erhöhung der Viskosität der Restglasphase während der Kristallisation. Das

führt zur Bildung einer hochviskosen Schicht um die Kristalle, welche als Diffusionsbarriere wirkt. Dies sollte wiederum die Kristallwachstumsgeschwindigkeit herabsetzen. In den letzten Jahren wurde das Vorhandensein einer solchen Schicht ebenfalls in anderen Glassystemen beobachtet. Zum Beispiel bei der Kristallisation von  $\text{CaF}_2$  aus  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Gläsern [102, 103], von  $\text{BaF}_2$  aus  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Gläsern [104] und von  $\text{ZrTiO}_4$  aus  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  Gläsern [105]. In all diesen Systemen wurde Nanokristallisation beobachtet, wobei die Transformationstemperatur während der Temperaturbehandlung ansteigt und einen Wert erreicht, der ähnlich der Kristallisationstemperatur ist. Dies führt zur Bildung von Spannungen aufgrund von Änderungen im Volumen während des Kristallisationsprozesses. Bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur der Glasphase um die Kristalle können diese Spannungen nicht mehr relaxieren. Somit wird die Kristallisation aufgrund der Diffusionsbarriere um die Kristalle eingefroren.

Beim Vergleich der Zusammensetzungen fällt auf, dass sich sowohl eine Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen als auch der Einsatz von  $\text{ZnO}$  positiv auf den Stabilitätsbereich der Quarz-Mischkristallphase auswirkt. In den Abbildungen 29 (Z8) und 35 (Zusatz  $\text{ZnO}$ ) sind die Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzungen, kristallisiert für drei Stunden, bei unterschiedlichen Temperaturen abgebildet. Bei beiden Zusammensetzungen ist bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bereits sowohl die hoch-Quarz-Mischkristallphase als auch das  $\text{ZrO}_2$  auskristallisiert, wobei die Quarz-Mischkristallphase in beiden Fällen bis zu Temperaturen von  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  als Hauptkristallphase vorliegt. Der Einsatz von 4 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  der Zusammensetzungen Z4 und Z4a [11] mit annähernder Cordierit-Zusammensetzung führt nicht zur gewünschten Quarz-Mischkristallphase, während durch Erhöhung der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration bei gleicher  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration zwar die hoch-Quarz-Mischkristallphase ausgeschieden werden konnte, diese sich jedoch nicht durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur in die tief-Quarz-Mischkristallphase umwandeln ließ. Der Einsatz von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  bewirkt zwar eine Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase, jedoch ist diese im Gegensatz zu höheren  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen hin zu höheren Kristallisationstemperaturen verschoben.

### 6.3. Mechanische Eigenschaften der untersuchten Glaskeramiken

In Abschnitt 6.2. wurden die Kristallisationseigenschaften der einzelnen Glaszusammensetzungen und die Auswirkungen bestimmter Zusätze, sowie der Austausch von  $Y_2O_3$ -stabilisiertem, tetragonalen gegen monoklines  $ZrO_2$  untersucht. Anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rietveld-Verfeinerung konnte gezeigt werden, dass sowohl die Erhöhung der Kristallisationstemperatur als auch die Erhöhung der Kristallisationszeit bei  $ZrO_2$ -Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% bzw. 4 Mol-% monoklinem  $ZrO_2$  (Z41m) zu einer Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase und der Bildung von Spinell führt. Daher wurden von diesen Zusammensetzungen die Biegebruchfestigkeiten, der Elastizitätsmodul, die Mikrohärtigkeit und die Bruchzähigkeiten bestimmt.

In den Tabellen 13 und 14 sind die mechanischen Eigenschaften des Grundglases gezeigt. Die Biegebruchfestigkeiten, die in Ref. [24] bereits bestimmt wurden, weisen einen starken Anstieg mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf, wobei das Maximum von  $475 \pm 73$  MPa nach einer dreistündigen Kristallisation bei  $1000$  °C erreicht wurde. Auch in Bezug auf den E-Modul und die Mikrohärtigkeit konnte ein Anstieg mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur verzeichnet werden. Einzig im Fall der Bruchzähigkeiten sind die Werte innerhalb der Fehlergrenzen gleich  $2 \pm 0,2$  MPa·m<sup>1/2</sup>. Der Anstieg der Biegebruchfestigkeiten, des Elastizitätsmoduls und der Mikrohärtigkeit mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur zeigt die zunehmende Verschiebung des Verhältnisses der hoch- zur tief-Quarz-Mischkristallphase in Richtung der tief-Quarz-Mischkristallphase und die damit verbundene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Jedoch waren die Glaskeramiken des Grundglases bei Kristallisationstemperaturen  $\geq 1050$  °C sehr brüchig, was zum Teil bereits während der Temperaturbehandlung zum Brechen der Proben führte.

Wird die  $ZrO_2$ -Konzentration bei konstanter  $SiO_2$ -Konzentration erhöht, lassen sich die Biegebruchfestigkeiten bei Verwendung von Kristallisationstemperaturen  $> 950$  °C steigern. Beim Vergleich mit dem Grundglas fällt auf, dass innerhalb der Standardabweichungen die maximal möglichen Biegebruchfestigkeiten gleich sind. Einzig im Fall des additiven Zusatzes an  $ZrO_2$  zu einer Cordierit-Zusammensetzung innerhalb des Mullit-Ausscheidungsfeldes wurde keine Erhöhung der Biegebruchfestigkeiten erreicht. Im Fall von Z6,6a sind die Biegebruchfestigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wobei diese bei der Glaszusammensetzung Z7a um rund die Hälfte sinken. Demgegenüber steigt der

Elastizitätsmodul aller Glaszusammensetzungen mit erhöhten  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur an. Beim Vergleich des maximalen Elastizitätsmoduls fällt auf, dass diese innerhalb der Fehlergrenzen rund 120 GPa betragen. Die Mikrohärtigkeit steigt ebenso mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur wie auch mit Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration in allen Glaszusammensetzungen an. Bei Einsatz von 8 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  wird der Maximalwert von  $14,3 \pm 0,7$  GPa nach einer dreistündigen Kristallisation bei 1100 °C erreicht, wobei einzig im Fall dieser Zusammensetzung eine weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu einem Abfall der Mikrohärtigkeit auf  $12,9 \pm 0,3$  GPa bei 1150 °C führte. Die Bruchzähigkeiten des Grundglases Z6a und der Zusammensetzung Z6,6a zeigen keine signifikanten Unterschiede und sind über den untersuchten Temperaturbereich gleich  $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Dagegen führt eine weitere Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration auch zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeiten, wobei bei 7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  und konstanter  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der höchste Wert nach einer dreistündigen Kristallisation bei 1150 °C mit  $2,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  erreicht wurde. Interessant sind dabei die Verläufe der Bruchzähigkeiten mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $> 6,6$  Mol-% bei Erhöhung der Kristallisationstemperaturen. Für Kristallisationstemperaturen von 950 °C werden verhältnismäßig hohe Werte erreicht, die bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur bis 1050 °C absinken und durch weitere Erhöhung der Kristallisationstemperatur wieder ansteigen. Die mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzungen mit rund 4 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  wurden aufgrund der Ausscheidung der Cordierit-/Indialithphase als Hauptkristallphase nicht weiter untersucht. Weiterhin waren diese Glaskeramiken sehr brüchig und sind bereits während der Temperaturbehandlung zerbrochen. Die Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration führte zu einer zur Ausscheidung der Quarz-Mischkristallphase, wobei durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur eine Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase beobachtet wurde, was auch an der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ersichtlich wird. Zum anderen wird die Stabilität der Proben durch höhere Konzentrationen an  $\text{ZrO}_2$  verbessert. So ließen sich beispielsweise von den Proben mit 8 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  bis zu Kristallisationstemperaturen von 1150 °C stabile Proben herstellen. Jedoch ist diese Verbesserung mit einem Verlust von rund ein bis zwei Ma-%  $\text{ZrO}_2$  aufgrund der Löslichkeitsgrenze von  $\text{ZrO}_2$  in diesem Glassystem verbunden. Möglicherweise führt die Übersättigung des Glases mit  $\text{ZrO}_2$  zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Wird die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration bei 4 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  erhöht, lässt sich die Quarz-Mischkristallphase, wie in Abschnitt 6.2 gezeigt, auskristallisieren. Jedoch führte eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu keiner Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Werten und somit zu keiner Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase beim Abkühlen, was auch an den bestimmten mechanischen Eigenschaften in den Tabellen 15 und 16 ersichtlich ist. So sinken die Biegebruchfestigkeiten mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur von  $233 \pm 21$  MPa nach einer dreistündigen Kristallisation bei  $950$  °C auf  $134 \pm 22$  MPa nach einer dreistündigen Kristallisation bei  $1000$  °C. Auch der E-Modul sinkt von  $96 \pm 1$  GPa auf  $87 \pm 6$  GPa. Im Fall der Mikrohärtigkeit und Bruchzähigkeit waren die ermittelten Werte trotz Erhöhung der Kristallisationstemperatur innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Weiterhin führte eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu einer zunehmenden Brüchigkeit der Proben, weshalb es nicht möglich war bei Temperaturen  $\geq 1050$  °C die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.

Beim Vergleich der Biegebruchfestigkeiten des Grundglases Z6a und den Zusammensetzung mit den Zusätzen  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  zeigte sich einzig im Fall des Zusatzes  $\text{SnO}_2$  eine Erhöhung der Festigkeiten. Jedoch wurden durch den  $\text{SnO}_2$  Zusatz nicht die Festigkeiten des Grundglases Z6a erreicht. Beim Einsatz von  $\text{ZnO}$  wurde keine signifikante Änderung festgestellt, während die Biegebruchfestigkeiten beim Zusatz von  $\text{P}_2\text{O}_5$  sanken. Ein anderer Verlauf war beim Elastizitätsmodul und der Mikrohärtigkeit zu beobachten. Sowohl der Zusatz von  $\text{ZnO}$  als auch der Zusatz von  $\text{SnO}_2$  führte bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur zu einem Anstieg des E-Moduls und der Mikrohärtigkeit. So konnten der E-Modul durch den Einsatz von  $\text{ZnO}$  auf  $131 \pm 4$  GPa nach einer dreistündigen Kristallisation bei  $1100$  °C und die Mikrohärtigkeit beim Einsatz von  $\text{SnO}_2$  auf  $13,2 \pm 0,4$  GPa gesteigert werden. Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu einem Absinken des E-Moduls und der Mikrohärtigkeit durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Die Bruchzähigkeiten der Zusätze  $\text{ZnO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  unterscheiden sich nicht signifikant von den Bruchzähigkeiten des Grundglases Z6a. Jedoch ist beim Vergleich der Mittelwerte der Zusammensetzungen mit  $\text{ZnO}$  oder  $\text{SnO}_2$  Zusatz ein ähnlicher Verlauf der Bruchzähigkeiten zu beobachten, wie im Fall der Zusammensetzungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen  $> 6,6$  Mol-%. Dabei wurden im Fall der bei  $950$  °C für drei Stunden getemperten Probe höhere Bruchzähigkeiten ermittelt, die zu Beginn mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur sinken und bei weiterer Erhöhung von  $1050$  auf  $1100$  °C im Fall von  $\text{ZnO}$  und bei Erhöhung von  $1100$  auf  $1150$  °C im Fall von  $\text{SnO}_2$  wieder ansteigen.

Der Einsatz von ZnO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbesserte ebenfalls die Stabilität der Proben, ohne Verlust an ZrO<sub>2</sub> während des Schmelzvorganges aufgrund der Löslichkeitsgrenze des ZrO<sub>2</sub>. Jedoch verschlechtert der Einsatz von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die mechanischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu führt der Einsatz von ZnO zu einer höheren Mikrohärtigkeit und einem höheren Elastizitätsmodul, jedoch nicht zu einer gewünschten Festigkeitserhöhung. Auch der Einsatz von SnO<sub>2</sub> führt zur Kristallisation der gewünschten Quarz-Mischkristallphase und zur Umwandlung des hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase, jedoch besitzt die Probengeometrie einen sehr großen Einfluss auf die Stabilität der Proben. So war es möglich Proben zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit mit einer Größe von 5 x 5 x 10 mm<sup>3</sup> auch nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung von 1150 °C zu erhalten, wobei die Biegebruch- und E-Modulstäbchen mit Probengeometrien von jeweils 3 x 4 x 45 und 3 x 4 x 60 mm<sup>3</sup> bereits nach dreistündigen Temperaturbehandlungen bei Temperaturen  $\geq 1050$  °C zerbrachen.

Der Austausch von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem, tetragonalem gegen monoklines ZrO<sub>2</sub> führt bei ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% bei 950 °C zu den niedrigsten Biegebruchfestigkeiten (rund 100 MPa). Eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur führt zur Erhöhung der Biegebruchfestigkeiten bis auf  $445 \pm 111$  MPa (Z6m) nach dreistündiger Kristallisation bei 1050 °C und zu  $425 \pm 83$  MPa nach dreistündiger Kristallisation bei 1100 °C (ZnO Zusatz). Im Gegensatz dazu sanken die Biegebruchfestigkeiten bei ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $< 5,7$  Mol-% wie auch bei der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Zusammensetzungen Z41 mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Dabei wurden die höchsten Biegebruchfestigkeiten nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 950 °C mit  $245 \pm 11$  MPa erreicht. Die abnehmenden Biegebruchfestigkeiten sind vermutlich auf die zunehmende Brüchigkeit der Proben bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur zurückzuführen. Der Elastizitätsmodul der Zusammensetzungen Z6m und Z6Zn10m steigt mit steigender Kristallisationstemperatur, wobei der Elastizitätsmodul der Probe Z41m innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Der höchste Wert wurde bei dem Einsatz von ZnO mit  $123 \pm 3$  GPa nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 1100 °C erreicht. Die Mikrohärtigkeit der Zusammensetzung Z41m steigt wie im Fall der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Zusammensetzung nicht an. Im Gegensatz dazu steigen die Mikrohärtigkeiten der Proben mit ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% mit steigenden Kristallisationstemperaturen an, wobei der höchste Wert mit dem Zusatz ZnO mit  $12,3 \pm 0,3$  GPa erreicht wurde. Die Bruchzähigkeiten der Zusammensetzungen ohne den Zusatz an ZnO sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wobei der Einsatz von ZnO wie auch



schon im Fall der  $Y_2O_3$ -haltigen Zusammensetzungen bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  einen höheren Wert aufweist, anschließend mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur absinkt und bis  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  gleich bleibt. Eine Erhöhung der Temperatur auf  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  führt wiederum zu einem Anstieg, wobei bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  der höchste Wert mit  $2,3 \pm 0,1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  erreicht wird.

Durch die Verwendung von  $TiO_2$  [8] oder dem Keimbildnergemisch  $TiO_2/ZrO_2$  [18] im System  $MgO/Al_2O_3/SiO_2$  konnten ähnliche mechanische Eigenschaften erzielt werden, wie in der vorliegenden Arbeit durch den Einsatz von  $ZrO_2$ . So konnten durch den Einsatz von  $TiO_2$  als Keimbildner Festigkeiten bis zu rund  $400\text{ MPa}$  erreicht werden [2]. Wange et al. berichteten über die Herstellung von Glaskeramiken in einem Temperaturbereich von  $800$  bis  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Haltezeit von drei Stunden. Dabei konnte durch eine zweistufige Temperaturbehandlung ( $800\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}\rightarrow 1080\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ) der E-Modul bis auf  $139\text{ GPa}$ , die Mikrohärtigkeit bis auf  $9,5\text{ GPa}$  und die Bruchzähigkeit bis auf  $4,3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  gesteigert werden [15]. Ähnliche Werte zeigten Untersuchungen des Keimbildners  $TiO_2$  durch Shao et al. Eine zweistündige Temperaturbehandlung bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  führte zu einem Elastizitätsmodul bis zu  $137\text{ GPa}$  und Mikrohärtigkeiten bis zu  $8,5\text{ GPa}$  [62]. Auch der Einsatz des Keimbildnergemisches  $TiO_2/ZrO_2$  führt zu vergleichbaren mechanischen Eigenschaften. Hunger et al. untersuchten dabei die Kristallisation von Quarz und Cristobalit im  $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ -System. Hierbei wurden eine Mikrohärtigkeit bis zu  $13\text{ GPa}$  und eine Bruchzähigkeit bis zu  $1,7\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  erreicht. Die höchsten Bruchzähigkeiten mit  $2,9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  wurden nach einer zweistufigen Temperaturbehandlung ( $750\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow 1080\text{ }^\circ\text{C}$ ) erreicht, wobei in diesen Zusammensetzungen Cristobalit als Kristallphase vorlag. Des Weiteren konnten Biegebruchfestigkeiten von  $391 \pm 19\text{ MPa}$  nach einer zweistufigen Temperaturbehandlung mit einer Kristallisationstemperatur von  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Biegebruchfestigkeiten wurde durch den Einsatz der Läutermittel  $As_2O_5$  und  $Sb_2O_5$  erreicht. So konnten die Festigkeiten auf bis zu  $459 \pm 65\text{ MPa}$  durch eine einstufige Temperaturbehandlung bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  gesteigert werden. Eine zweistufige Temperaturbehandlung führte bei Kristallisationstemperaturen von  $1030$  oder  $1080\text{ }^\circ\text{C}$  zu Festigkeiten von  $426 \pm 36\text{ MPa}$  bzw.  $296 \pm 36\text{ MPa}$  [18]. Der alleinige Einsatz von  $ZrO_2$  führte hingegen zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. So konnten Biegebruchfestigkeiten von  $475 \pm 73\text{ MPa}$  ( $1000\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ), Mikrohärtigkeit bis zu  $14,3 \pm 0,7\text{ GPa}$  ( $1100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ), Elastizitätsmodul bis zu  $126 \pm 6\text{ GPa}$  ( $1100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ) und Bruchzähigkeiten bis zu  $2,7 \pm 0,3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ( $1150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ) erreicht werden.

Der Einsatz verschiedener Zusätze auf die mechanischen Eigenschaften wurde ebenso bereits an Zusammensetzungen des MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Systems untersucht. Katzschmann et al. untersuchten den Einfluss von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken des Systems MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Dadurch konnten Festigkeiten bis zu 442 ± 48 MPa (800 °C/2 h → 1020 °C/3 h) und Bruchzähigkeiten bis zu 3,03 ± 0,69 MPa·m<sup>1/2</sup> (800 °C/2 h → 1020 °C/3 h) erreicht werden [10, 19]. Auch der Einsatz von ZnO wurde bereits mehrfach untersucht. Hunger et al. untersuchten den Einfluss verschiedener ZnO-Konzentrationen im System MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Dabei zeigte sich, dass eine Erhöhung der ZnO-Konzentration zu einer steigenden Mikrohärtigkeit und einem steigenden Elastizitätsmodul führte, wobei eine maximale Mikrohärtigkeit bis zu 12,7 ± 0,2 GPa (750 °C → 1080 °C) und ein maximaler Elastizitätsmodul bis zu 133 ± 4 GPa (750 °C → 1080 °C) möglich waren [11, 12]. Ähnliche Werte konnten ebenso mit dem Keimbildner ZrO<sub>2</sub> erreicht werden.

Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Dentalkeramiken wie dem IPS Empress<sup>®</sup> 2 (440 ± 40 MPa) oder In-Ceram<sup>®</sup> (400-600 MPa) zeigen die im MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-System erhaltenen Glaskeramiken ähnliche Biegebruchfestigkeiten [106]. Beispielsweise wurde durch den Einsatz von 1 Mol-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im System SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine Festigkeit von 310 MPa erreicht [107].

#### **6.4. Charakterisierung der Kristallisationseigenschaften mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie**

Nachdem in Abschnitt 6.2. die Kristallphasen der Glaskeramiken mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt wurden, soll in diesem Abschnitt auf die Untersuchung der Kristallmorphologien an ausgewählten Proben eingegangen werden. Die ersten Untersuchungen der Struktur fanden am Rasterelektronenmikroskop Jeol 7001 im Otto-Schott-Institut in Jena statt. Dabei waren kornähnliche Strukturen erkennbar, die in sich homogen orientiert sind, jedoch untereinander keine homogene Orientierung aufweisen. Zwischen den Körnern befindet sich die Restglasphase, wobei sich gerade an den Korngrenzen viele kleinere Kristalle ansammeln. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden ebenfalls diese kleinen Kristalle gefunden, die Größen von ca. 10 nm nach einer dreistündigen Temperaturbehandlung bei 950 °C aufweisen.

Des Weiteren wurden sternförmige Kristalle mit einer Größe von ca. 200 nm gefunden, die mittels Elektronenbeugung am Fraunhofer Institut für Werkstofftechnik in Halle am Transmissionselektronenmikroskop als  $\text{ZrO}_2$ -Einkristalle identifiziert wurden. In der Nähe dieser  $\text{ZrO}_2$ -Einkristalle befindet sich zumeist eine Verarmungszone an  $\text{ZrO}_2$ .

Zur Untersuchung der Kristallisationsfolge im Grundglas Z6a wurden Proben, die bei 950 °C für unterschiedliche Zeiten kristallisiert wurden, mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei konnten erste Entmischungströpfchen an Proben, die mit 140 K/min aufgeheizt wurden und sofort wieder abgekühlt wurden, beobachtet werden. Eine Erhöhung der Haltezeit führt zum Wachsen dieser Tröpfchen. Bereits nach einer Haltezeit von 15 Minuten tritt ein  $\text{ZrO}_2$ -Dendrit im Zentrum dieser Entmischungen auf, wobei ebenfalls Sekundärausscheidungen auftraten, die ebenfalls als  $\text{ZrO}_2$  identifiziert wurden. Eine Verdopplung der Haltezeit auf 30 Minuten führte zur Bildung weiterer Entmischungströpfchen mit  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten im Zentrum, wobei die bereits vorhandenen an Größe zunahmten. Nach einer Stunde ist ein Großteil der Matrix kristallisiert und die ersten Korngrenzen treffen aufeinander, was sie an ihrem Wachstum hindert. Nach drei Stunden ist die Matrix durchkristallisiert und an den Korngrenzen sind kleinere Kristalle agglomeriert. Durch eine weitere Erhöhung der Kristallisationszeit treten weitere Sekundärausscheidungen auf, wobei es sich vermutlich um die mittels XRD identifizierten Spinellkristalle handelt. Wird im Gegensatz dazu die Kristallisationstemperatur erhöht, treten bereits bei 1000 °C ohne Haltezeit (0 Minuten) erste Entmischungen auf, die im Zentrum einen  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten aufweisen. Durch eine Erhöhung der Haltezeit auf drei Stunden wachsen die  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten bis auf Größen von ca. 500 nm an, was aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{ZrO}_2$  zum Brechen der Proben gerade bei Temperaturen > 1000 °C führen kann.

Sowohl bei Erhöhung der  $\text{ZrO}_2$ -Konzentration als auch durch Einsatz von ZnO weisen die erhaltenen  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten Größen von ca. 100 nm auf, sowie eine größere Anzahl an Dendriten in den jeweilig untersuchten Proben. Die Größe und die Anzahl der Dendriten führen vermutlich zur Stabilisierung der Proben auch bei Kristallisationstemperaturen bis 1150 °C. Nach einer dreistündigen Kristallisation bei 1000 °C wurden sowohl von der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltigen als auch von der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -freien Glaskeramik mit dem Zusatz ZnO die Kristallitgrößenverteilungen bestimmt. Dabei unterscheiden sich die Kristallitgrößen mit 100 nm für Z6Zn10 und 108 nm für Z6Zn10m kaum, jedoch war die Anzahl der Partikel zur

Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung bei der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -freien Glaskeramik mit 170 Partikeln größer als bei der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -haltigen mit 107 Partikeln. Somit führt vermutlich die Anzahl der Kristalle zu einer unterschiedlichen Struktur in den Glaskeramiken die entweder  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertes (Z6Zn10) oder monoklines  $\text{ZrO}_2$  (Z6Zn10m) enthalten und folglich führt dies zu einer Erhöhung der Biegebruchfestigkeiten.

Wird eine Glaszusammensetzung im Bereich der  $\text{SiO}_2$ -reichen Ecke des Mullitfeldes kristallisiert, treten Kristallitgrößen von ca. 10 nm auf, jedoch sind keine  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten zu erkennen. Die Größe diese Kristalle ist vermutlich der Grund für die Transparenz der Probe, die drei Stunden bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert wurde. Durch das Wachsen der Kristalle mit steigender Kristallisationstemperatur werden die Proben zunehmend opak.

Bereits Neilson untersuchte den Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf die Kristallisation im  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -System. Hierbei stellte er fest, dass die Kristallisation des  $\text{ZrO}_2$ , wie auch in der vorliegenden Arbeit, der Kristallisation der Quarz-Mischkristallphase vorgelagert ist [61]. Dumas et al. stellten zu Beginn eine flüssig-flüssig Phasentrennung fest [43], die ebenfalls in der vorliegenden Arbeit mittel Transmissionselektronenmikroskopie gefunden wurde, wobei sich bereits nach Temperzeiten von 15 Minuten bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  in den Zentren der Ausscheidungen  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten bildeten, die eine Größe von ca. 100 bis 200 nm aufwiesen. Durch weitere Erhöhung der Kristallisationszeit bei dieser Temperatur bildeten sich in den Ausscheidungen weitere  $\text{ZrO}_2$  Kristallite, die eine Größe von ca. 10 bis 20 nm aufwiesen. Somit ist auch in der vorliegenden Arbeit die Kristallisation von  $\text{ZrO}_2$  der Kristallisation der Quarz-Mischkristallphase vorgelagert. McCoy et al. untersuchten die Kristallisation von  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  Gläsern bei einer Kristallisationstemperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Dafür wurden zum einen 7 Ma-%  $\text{ZrO}_2$  und zum anderen 15 Ma-%  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner eingesetzt. Dabei führten 7 Ma-% zur Oberflächenkristallisation von  $\alpha$ -Cordierit und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ . Das tetragonale  $\text{ZrO}_2$  bildet stäbchenförmige Kristalle, die aufgrund der Rayleigh Instabilität in Ellipsoide und Sphäroide zerfallen. Diese sind stabil gegenüber der Umwandlung von tetragonalem zu monoklinem  $\text{ZrO}_2$ . Enthält die Zusammensetzung 15 Ma-%  $\text{ZrO}_2$  tritt zusätzlich zur Oberflächenkristallisation Volumenkristallisation auf, sowie tetragonale  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten, die sich jedoch leicht in monoklines  $\text{ZrO}_2$  umwandeln [13].

Dementsprechend verhält sich  $\text{ZrO}_2$  im System  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  als Keimbildner für die Quarz-Mischkristallphase in den untersuchten Gläsern.

Als weitere Arbeiten in diesem System könnten vor allem die Fortführung der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen kombiniert mit energiedispersiven Röntgenanalysen von großem Interesse in Bezug auf die Aufklärung der Struktur und genauen Zuordnung der Kristallphasen sein. Beispielsweise könnten die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase bzw. die Bildung von Spinell anhand einer Temperaturreihe untersucht werden. In Anbetracht einer möglichen Anwendung als Dentalkeramik sollte weiterhin der Einfluss färbender Zusätze zur Einstellung der Farben und der optischen Eigenschaften auf die Kristallphasen und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

## 7. Zusammenfassung

Von den Schmelzen des Systems  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mit dem Keimbildner  $\text{ZrO}_2$  konnten außer bei Einsatz von  $\text{SnO}_2$  (graue Glaskeramiken) farblose, transparente bis opake Glaskeramiken hergestellt werden, die alle Volumenkristallisation aufwiesen. Zur Untersuchung der Transformation des hoch- zum tief-Quarz-Mischkristall mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, auch unter Verwendung der Rietveld-Verfeinerung und Dilatometrie wurden Proben des Grundglases Z6a bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Zeiten und im Temperaturbereich zwischen  $950$  und  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  mit Haltezeiten von  $3$  und  $40$  Stunden kristallisiert. Eine Kristallisation bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  führte zur Ausscheidung der hoch-Quarz-Mischkristallphase, während sowohl eine Erhöhung der Kristallisationszeit als auch eine Steigerung der Kristallisationstemperatur zu einer erhöhten Konzentration an tief-Quarz-Mischkristallphase führte. Die Rietveld-Verfeinerung an den Röntgendiffraktogrammen zeigte, dass durch längere Kristallisationszeiten und auch höhere Kristallisationstemperaturen die Konzentrationen an  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abnehmen und somit zunehmend tief-Quarz-Mischkristall gebildet wird. Das ist mit der gleichzeitigen Bildung von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) verknüpft. Die Anreicherung von  $\text{SiO}_2$  innerhalb der Quarz-Mischkristallphase führt während des Abkühlens auf Raumtemperatur zu einer Umwandlung in die tief-Quarz-Mischkristallphase. Dabei wird die Umwandlung eher durch höhere Kristallisationstemperaturen als durch höhere Kristallisationszeiten begünstigt. Durch diese Umwandlung ändern sich die Gitterparameter  $a$  und  $c$  der Quarz-Mischkristallphase und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der Gitterparameter  $c$  steigt mit zunehmender Kristallisationstemperatur und -zeit, und der Gitterparameter  $a$  sinkt. Auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten steigen beträchtlich mit zunehmendem Gehalt an tief-Quarz-Mischkristallphase an. Die Transformationstemperatur steigt ebenso mit steigender Kristallisationszeit bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , weil die Viskosität der Restglasphase steigt. Somit bildet sich eine Diffusionsbarriere um die Kristalle, die ein weiteres Kristallwachstum verlangsamt. Die Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase führte zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur mit einer Festigkeit bis zu  $475\text{ MPa}$ , einem E-Modul bis zu  $111\text{ GPa}$ , einer Mikrohärtigkeit bis zu  $12\text{ GPa}$  und einer Bruchzähigkeit bis zu  $2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zur Kristallisationsabfolge bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen und -zeiten zeigten

im Anfangsstadium erste Entmischungströpfchen, die durch Erhöhung der Haltezeit zum einen mehr wurden und zum anderen wuchsen. In den Zentren dieser Entmischungströpfchen bildete sich ab Kristallisationszeiten von 15 Minuten jeweils ein  $ZrO_2$ -Dendrit pro Entmischungströpfchen. Durch weitere Erhöhung der Kristallisationszeit wachsen die Tröpfchen und weitere  $ZrO_2$  Kristalle mit Größen zwischen 10 und 20 nm werden gebildet. Bereits nach drei Stunden ist die Matrix weitgehend vollständig kristallisiert. Weitere Sekundärausscheidungen werden nach Kristallisationszeiten ab acht Stunden gefunden. Eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur auf 1000 °C führt zu einem früheren Beginn der Kristallisation.

Bei einer Verringerung der  $ZrO_2$ -Konzentration gegenüber dem Grundglas auf 4 Mol-%  $ZrO_2$  im Bereich des Cordierit-Ausscheidungsfeldes bzw. in dessen Nähe enthielten die Glaskeramiken Cordierit/Indialith als Hauptkristallphase. Dagegen führte eine Erhöhung der  $ZrO_2$ -Konzentration sowohl im Bereich der Cordierit-Zusammensetzung innerhalb des Mullit-Ausscheidungsfeldes als auch in dessen Nähe zur Bildung von Quarz-Mischkristall, Spinell und  $ZrO_2$  in den untersuchten Proben. Hierbei wird der Beginn der Kristallisation durch Erhöhung der  $ZrO_2$ -Konzentration zu niedrigeren Kristallisationstemperaturen verschoben. Die Stabilität der Proben nimmt dabei ebenso zu wie der Elastizitätsmodul (126 GPa), die Mikrohärtigkeit (14,3 GPa) und auch die Bruchzähigkeit ( $2,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten gerade im Fall von 8 Mol-%  $ZrO_2$  eine starke Zunahme an  $ZrO_2$ -Dendriten, die Größen von ca. 100 nm aufwiesen.

Im Gegensatz zu den Zusammensetzungen im Bereich des Cordierit-Punktes im Mullit-Ausscheidungsfeld ( $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ ) bzw. in dessen Nähe tritt bei der Zusammensetzung mit 4 Mol-%  $ZrO_2$  im  $\text{SiO}_2$ -reichen Bereich des Mullit-Ausscheidungsfeldes der hoch-Quarz-Mischkristall als Hauptkristallphase auf. Jedoch erfolgten bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur von 950 auf 1100 °C keine Umwandlung zum tief-Quarz-Mischkristall und auch keine Bildung von Spinell. Dies zeigte sich ebenfalls an den mechanischen Eigenschaften, die sich mit zunehmender Kristallisationstemperatur verschlechterten. Jedoch war die bei 950 °C für drei Stunden kristallisierte Probe als einzige erhaltene Glaskeramik transparent.

Auch die Zusätze ZnO, SnO<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> führten zu den Kristallphasen Quarz-Mischkristall, Spinell und ZrO<sub>2</sub>, wobei im Fall von ZnO anstatt des Spinells der Gahnit-/Spinell-Mischkristall auftritt. Das zeigte sich auch am ansteigenden Elastizitätsmodul (131 GPa) und an der Mikrohärtigkeit (13,2 GPa). Ebenso wie die erhöhten ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen fördert auch der ZnO Zusatz die Feinkristallinität und somit die Stabilität der Proben. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten außerdem ZrO<sub>2</sub>-Dendriten mit einer Kristallitgröße von 100 nm und eine größere Anzahl dieser Dendriten in den Proben.

Der größte Unterschied im Bereich der Kristallisationseigenschaften beim Einsatz von monoklinem gegenüber Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> zeigte sich bei Zusammensetzungen im SiO<sub>2</sub>-reichen Bereich des Mullit-Ausscheidungsfeldes. Dabei konnten eine Umwandlung der hoch- in die tief-Quarz-Mischkristallphase und die Bildung von Spinell beim Einsatz von monoklinem ZrO<sub>2</sub> durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur beobachtet werden. Diese war im Vergleich zu den Zusammensetzungen mit ZrO<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\geq 5,7$  Mol-% jedoch zu höheren Temperaturen verschoben. Des Weiteren führte der Einsatz von monoklinem ZrO<sub>2</sub> gerade bei dem Zusatz ZnO zu einer starken Zunahme der Biegebruchfestigkeiten im Gegensatz zu Proben mit eingesetztem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten dabei eine größere Anzahl an ZrO<sub>2</sub>-Dendriten bei Verwendung von monoklinem ZrO<sub>2</sub>.

Somit konnte anhand dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Einsatz von ZrO<sub>2</sub> als Keimbildner ebenso bzw. zum Teil zu höheren mechanischen Eigenschaften führt als der Einsatz von TiO<sub>2</sub> oder dem Gemisch TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Dabei treten jedoch keinerlei Verfärbungen wie im Fall von TiO<sub>2</sub> auf.



## 8. Literaturverzeichnis

- [1] S.-B. Sohn, S.-Y. Choi: Controlled Crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate. *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 4815-4821.
- [2] W. Vogel: *Glaschemie*. Springer, Berlin/Heidelberg, 3. Auflage, 1992.
- [3] C. Dohndorf: Die Untersuchung des Einflusses von Eisen- und Nickeloxid auf das Kristallisationsverhalten und die Festigkeit eines Magnesium-Alumo-Silikatglases. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1974.
- [4] E. Heidenreich: Untersuchungen zur gesteuerten Kristallisation von Gläsern des MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Systems als Basis für die Entwicklung von Glaskeramiken. Habilitation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1977.
- [5] H. Erxleben: Beitrag zur Aufklärung der Keimbildnerwirkung von TiO<sub>2</sub> im ternären Magnesiumalumosilikatsystem als Basis zur Erzeugung hochfester Glaskeramiken. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1977.
- [6] F.-D. Doenitz: Beiträge zum Strukturbildungsprozess in hochfesten Glaskeramiken des Systems MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1979.
- [7] G. Carl: Untersuchungen zum Einfluss reduzierender Schmelzbedingungen auf den Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismus von Gläsern des Systems MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> zur Herstellung hochfester Glaskeramiken. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1982.
- [8] W. Höland: Zur Entwicklung neuer Glaskeramiken. Habilitation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1984.
- [9] P. Wange: Untersuchungen von Kristallisationsprozessen in mikroheterogenen Silikat- und homogenen Phosphatgläsern als Basis für die Entwicklung von mechanisch hochfesten und bioaktiven Glaskeramiken. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1984.

- [10] A. Katzschmann: Der Einfluß von  $P_2O_5$  auf die Struktur und Eigenschaften von Gläsern und Glaskeramiken des Systems  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996.
- [11] A. Hunger: Gläser und Glaskeramiken im  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ -System mit hoher Mikrohärtigkeit und hohem Elastizitätsmodul. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
- [12] A. Hunger, G. Carl, C. Rüssel: Formation of nano-crystalline quartz crystals from  $ZnO/MgO/Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2/SiO_2$  glasses. *Solid State Sci.* 12 (2010) 1570-1574.
- [13] M. McCoy, W. E. Lee, A. H. Heuer: Crystallization of  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 292-296.
- [14] K. Koch: Gesteuerte Kristallisation im System  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  mit dem Keimbildner  $ZrO_2$ . Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1972.
- [15] P. Wange, T. Höche, C. Rüssel, J. F. Schnapp: Microstructure property relationship in high-strength  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 298 (2002) 137-145.
- [16] A. Petzold, W. Hinz: Silikatchemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, 1978.
- [17] W. Schreyer, J.F. Schairer: Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join  $SiO_2-MgAl_2O_4$ . *Z. Kristallographie* 116 (1961) 60-82.
- [18] A. Hunger, G. Carl, A. Gebhardt, C. Rüssel: Ultra-high thermal expansion glass-ceramics in the system  $MgO/Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2/SiO_2$  by volume crystallization of cristobalite. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 5402-5407.
- [19] A. Katzschmann, P. Wange: Glastechnik, Processability, crystallization and mechanical strength of  $P_2O_5$ -modified glasses and glass-ceramics in the system of  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ . *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) 111-116.
- [20] F.-D. Doenitz, G. Welsch, W. Vogel: Zur Rolle des Zinns in Glaskeramiken des Systems  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . *Silikattechnik* 35 (1984) 58-61.

- [21] G. Müller: Zur Wirkungsweise von Gemischen oxidischer Keimbildner in Glaskeramik des Hochquarz-Mischkristalltyps. *Glastechn. Ber.* 45 (1972) 189-194.
- [22] W. Zdaniewski: Crystallization and structure of a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic. *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 192-202.
- [23] M. Dittmer, M. Müller, C. Rüssel: Self-organized nanocrystallinity in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent. *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1083-1088.
- [24] M. Dittmer: Hochfeste Glaskeramiken im System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2008.
- [25] F. T. Wallenberger, P. A. Bingham: *Fiberglass and Glass Technology-Energy-Friendly Compositions and Applications*. Springer, New York/Dordrecht/Heidelberg/London, 2010.
- [26] C. K. Saha, A. R. Cooper: Effect of Etched Depth on Glass Strength. *J. Amer. Ceram. Soc.* 67 (1984) 158-159.
- [27] E. K. Pavelcheck, R. H. Doremus: Fracture strength of soda-lime glass after etching. *J. Mater. Sci.* 9 (1974) 1803-1808.
- [28] A. Stypulla: Zum Einfluss chemischer Behandlungen auf die mechanischen Eigenschaften des Glases. *Silikatechnik* 30 (1979) 148-149.
- [29] C. J. G. Plummer, A. M. Donald: Crazeing mechanisms and craze healing in glassy polymers. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1399-1405.
- [30] H. Scholze: *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 3. Auflage, 1988.
- [31] I. W. Donald: Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 4177-4208.
- [32] Patent DE000002952045C2: Thermisches Vorspannen von Gläsern mit niedrigem Wärmespannungsfaktor. 1982

- [33] P. Gora, W. Kiefer, W. Sack, H. Seidel: Thermisches Vorspannen von Spezialgläsern durch Abschrecken in Mineralölen und geschmolzenen Salzen. *Glastechn. Ber.* 50 (1977) 319-327.
- [34] H. Woelk, K. Elsenheimer: Biegebruchspannung von Floatglas und von thermisch vorgespanntem Floatglas. *Glastechn. Ber.* 52 (1979) 14-24.
- [35] C. Löser, C. Rüssel: Effect of additives on the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel spray coatings. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000) 270-275.
- [36] C. Löser, C. Rüssel: Titania, antimony-doped tin oxide and tin-doped indium oxide sol-gel spray coatings. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (2001) 106-111.
- [37] H. Gaar: Untersuchung über den Alkalientzug an Kristall- und Bleikristallglas durch Bildung von „Hüttenrauch“ und die dadurch bewirkten Oberflächenänderungen. *Glastechn. Ber.* 47 (1974) 63-69.
- [38] P. R. Anderson, F. R. Bacon, B. W. Byrum: Effects of Surface Treatments on the Chemical Durability and Surface Composition of Soda-Lime Glass Bottles. *J. Non-Cryst. Solids.* 19 (1975) 251-262.
- [39] J. E. Ritter, K. Jakus, K. Buckman, G. Young: Strength and fatigue behaviour of a borosilicate glass with an antireflective surface. *Glas Technol.* 23 (1982) 125-130.
- [40] K. Herr, G. H. Frischat: Ion Exchange Between Glass Melts of the System Na<sub>2</sub>O-Rb<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. *J. Non-Cryst. Solids* 41 (1980) 117-126.
- [41] E. Richter, A. Kolitsch, M. Hähnert: Alkaliselbstdiffusion und Kalium-Natrium-Ionenaustausch bei einem Natrium-Calciumsilycatglas. *Glastechn. Ber.* 55 (1982) 171-181.
- [42] V. Tyagi, A. K. Varshneya: Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 238 (1998) 186-192.
- [43] I. W. Donald, M. J. C. Hill: Preparation and mechanical behaviour of some chemically strengthened lithium magnesium alumino-silicate glasses. *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2797-2809.

- [44] Patent US000002998675A: Glass body having a semicrystalline surface layer and method of making it. 1961
- [45] D. Walton, J. Amin, N. Shashidhar: Specialty Glass: A New Design Element in Consumer Electronics. Electronic Design August 12, 2010
- [46] P. W. McMillan: Glass-Ceramics. Academic Press, London/New York/San Francisco, 2nd edition, 1979.
- [47] C. Bocker: Untersuchung zur Nanokristallisation von BaF<sub>2</sub> aus einem Oxyfluoridglas. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
- [48] V. M. Fokin, E.D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. J. W. P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids 252 (2006) 2681-2714.
- [49] C. Mayer: Alternative Keimbildner für transparente, farblose LAS-Glaskeramiken. Doktorarbeit; Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg; 2006.
- [50] S. D. Stookey: Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. Glastechn. Ber. (1959) V/1-8.
- [51] C. M. Jantzen, H. Herman: Phase Equilibria in the System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979) 212-214.
- [52] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie: Phase Diagrams for Ceramics Vol. I. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 5. Auflage, 1985.
- [53] M. Goswami, T. Mirza, A. Sarkar, S. Manikandan, Sangeeta, Verma S L, Gurumurthy K R, Shrikhande V K, Kothiyal G P. Preparation and characterization of magnesium-aluminium-silicate glass ceramics. Bull. Mater. Sci. 23 (2000) 377-382.
- [54] F. Qin, S. Zheng, Z. Luo, Y. Li, L Guo, Y. Zhao, Q. Fu: Evaluation of machinability and flexural strength of a novel dental machinable glass-ceramic. J. Dent. 37 (2009) 776-780.

- [55] K. Naumann: Untersuchung zur Kristallisation von Gläsern für die Entwicklung maschinell bearbeitbarer bioaktiver Glaskeramiken. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1983.
- [56] Cornelia Moisescu: Glaskeramiken mit nadelförmigen Apatitkristallen. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2000.
- [57] W. Vogel, W. Höland: Zur Entwicklung von Bioglaskeramiken für die Medizin. *Angew. Chem.* 99 (1987) 541-558.
- [58] Q. Xiang, Y. Liu, X. Sheng, X. Dan: Preparation of mica-based glass-ceramics with needle-like fluorapatite. *Dent. Mater.* 23 (2007) 251-258.
- [59] P. Wange, G. Carl, K. Naumann, J. Vogel, W. Vogel, W. Götz, W. Höland: Development of Glass Ceramics and Ceramic Reinforced Glass Ceramics. *Silicate Indust.* 1 & 2 (1991) 21.
- [60] Shiou An-Cheng: High Strength Glass-Ceramics Derived from MgO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> with Addition of Titanium Dioxide and Zirconium Dioxide. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1995.
- [61] H. Shao, K. Liang, F. Peng: Crystallization kinetics of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Ceram. Int.* 30 (2004) 927-930.
- [62] H. Shao, K. Liang, F. Zhou, G. Wang, A. Hu: Microstructure and mechanical properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 499-506.
- [63] L. R. Pinckney, G. H. Beall: Nanocrystalline non-alkali glass-ceramics. *J. Non. Cryst. Solids* 219 (1997) 219-227.
- [64] A. Goel, E. R. Shaaban, F. C. L. Melo, M. J. Ribeiro, J. M. F. Ferreira: Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass. *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 2383-2391.
- [65] V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, T. I. Chuvaeva, A. V. Shashkin: On the Phase Separation and Crystallization of Glass in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System. *Glass Phys. Chem.* 29 (2003) 254-266.

- [66] W. Höland, P. Wange, G. Carl, W. Vogel, E. Heidenreich, H. Erxleben: TiO<sub>2</sub>-haltige hochfeste Glaskeramiken aus dem System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. *Silikattechnik* 35 (1984) 181-184.
- [67] W. Zdaniewski: DTA and X-Ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses Containing ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 163-169.
- [68] O. Dargaud, G. Calas, L. Cormier, L. Galoisy, C. Jousseume, G. Querel, M. Newville: In Situ study of Nucleation of Zirconia in a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 342-344.
- [69] T. Dumas, A. Ramos, M. Gandais, J. Petiau: Role of zirconium in nucleation and crystallization of a (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZnO) glass. *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 129-132.
- [70] M. I. Budd: Sintering and crystallization of a glass powder in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1007-1014.
- [71] T. I. Barry, J. M. Cox, R. Morrell: Cordierite glass-ceramics- effect of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> content on phase sequence during heat treatment. *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 594-610.
- [72] A. Hunger, G. Carl, A. Gebhardt, C. Rüssel: Young's moduli and microhardness of glass-ceramics in the system MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> containing quartz nanocrystals. *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 502-506.
- [73] G. Carl, T. Höche: Crystallisation behavior of a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass. *Phys. Chem. Glasses*, 43C (2002) 256-258.
- [74] S.-B. Sohn, S.-Y. Choi: Crystallization behavior in the glass system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: influence of CeO<sub>2</sub> addition. *J. Non. Cryst. Solids* 282 (2001) 221.
- [75] G. H. Chen, X. Y. Liu: Sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO. *J. Alloy Compd.* 431 (2007) 282-286.
- [76] G. H. Chen: Effect on ZnO addition on properties of cordierite-based glass-ceramics. *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 18 (2007) 1253-1257.

- [77] L. R. Pinckney: Transparent, high strain point spinel glass-ceramics. *J. Non. Cryst. Solids*, 255 (1999) 171-177.
- [78] G. H. Chen: Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7239-7244.
- [79] V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, T. I. Chuvaeva, A. V. Shashkin: The Influence of Nickel Oxide Additives on the Phase Separation and Crystallization of Glasses in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System. *Glass Phys. Chem.* 30 (2004) 300-310.
- [80] F.-D. Doenitz, C. Russ, W. Vogel: The Coordination of Ni<sup>II</sup> in Glasses and Glass-ceramics of the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Non. Cryst. Solids* 53 (1982) 315-324.
- [81] F.-D. Doenitz, E. Heidenreich, C. Dohndorf, W. Vogel: Zur gesteuerten Kristallisation im Glas: II. Über den Einfluss von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiO auf die Eigenschaften und das Kristallisationsverhalten eines MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Grundglases. *Silikattechnik* 25 (1974) 226-227.
- [82] F.-D. Doenitz, G. Welsch, W. Vogel: Zur Rolle des Zinns in Glaskeramiken des Systems MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Silikattechnik* 35 (1984) 58-61.
- [83] S. Bhattachaya, T. Höche, I. Linschek, I. Avramov, R. Wurth, M. Müller, C. Rüssel: Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized ZrTiO<sub>4</sub> in Glass: Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective. *Cryst. Growth Design* 10 (2010) 379-385.
- [84] T. Höche, M. Maeder, S. Bhattachaya, G. S. Henderson, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel, I. Avramov: ZrTiO<sub>4</sub> crystallisation in nanosized liquid-liquid phase-separation droplets in glass-a quantitative XANES study. *CrystEngComm*. 13 (2011) 2550-2556.
- [85] G. F. Neilson: Small-angle x-ray scattering study of complex particle growth in an MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass. *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 3728-3735.
- [86] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der thermischen Analyse*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [87] G. Schwedt: *Taschenatlas der Analytik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, 1996.



- [88] H. Krischner: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 4. Auflage, 1990.
- [89] R. Allmann: Röntgenpulverdiffraktometrie. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, 2002.
- [90] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 5. Auflage, 1994.
- [91] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel: Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Vieweg und Teubner Verlag/GMV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, 2. Auflage, 2009.
- [92] L. S. Zevin, G. Kimmel: Quantitative X-ray-Diffractometry. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1995.
- [93] W. Seidel: Werkstofftechnik. Carl Hanser, München, Wien, 5. Auflage, 2001.
- [94] D. R. Askeland: Materialwissenschaften. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.
- [95] A. G. Evans, E. A. Charles: Fracture Toughness Determinations by Indentation. J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 371-372.
- [96] S. Spauzus: Werkstoffkunde. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1. Auflage, 1974.
- [97] Prüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen; 4-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur. DIN 51110 (Teil 1), Februar 1990.
- [98] M.D Abramoff, P.J. Magelhaes, S.J. Ram: Image Processing with ImageJ. Biophotonics Intl. 11 (2004) 36-42.
- [99] N. Saito, K. Kai, S. Furusho, K. Nakashima, K. Mori: Properties of Nitrogen-Containing Ytria-Alumina-Silica Melts and Glasses. J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 711-716.
- [100] K. Singh, N. Gupta, O. P. Pandey: Effect of  $Y_2O_3$  on the crystallization behaviour of  $SiO_2$ - $MgO$ - $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  glasses. J. Mater. Sci. 42 (2007) 6426-6432.
- [101] Y. Ma, E. H. Kisi, S. J. Kennedy, A. J. Studer: Tetragonal-to-Monoclinic Transformation in Mg-PSZ Studied by *in Situ* Neutron Diffraction. J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 465-472.
- [102] C. Rüssel: Nanocrystallization of  $CaF_2$  from  $Na_2O/K_2O/CaO/CaF_2/Al_2O_3/SiO_2$  glasses. Chem. Mater. 17 (2005) 5843-5847.

- [103] R.P.F. de Almeida, C. Bocker, C. Rüssel: Size of  $\text{CaF}_2$  crystals precipitated from glasses in the  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  system and percolation theory. *Chem. Mater.* 20 (2008) 5916-5921.
- [104] C. Bocker, C. Rüssel: Self-organized nano-crystallisation of  $\text{BaF}_2$  from  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  glasses. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1221-1225.
- [105] R. Wurth, F. Munoz, M. Müller, C. Rüssel: Crystal growth in a multicomponent lithia aluminosilicate glass. *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 433-437.
- [106] A. S. Rizkalla, D. W. Jones: Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials. *Dent. Mater.* 20 (2004) 207-212.
- [107] F. Wang, J. Gao, H. Wang, J. Chen: Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different  $\text{P}_2\text{O}_5$  content. *Mater. Design* 31 (2010) 3270-3274.

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematische Darstellung des Übergangs einer hochviskosen Schmelze in den kristallinen Zustand [2].	13
Abb. 2 Freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes als Funktion seines Radius ( $T < T_S$ ) [2].	14
Abb. 3 Abhängigkeit der Unterkühlung der Schmelze vom kritischen Keimbildungsradius [2].	15
Abb. 4 Abhängigkeit der Keimbildung, Kristallisation und Viskosität von der Unterkühlung der Schmelze; KZ-Keimbildung, KG-Kristallwachstum [2].	16
Abb. 5 Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit von $GeO_2$ [30].	17
Abb. 6 Schema der gesteuerten Kristallisation in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (nach Stookey): I Verarbeitung des Glases; II Keimbildung; III Kristallisation; IV Abkühlung des Endproduktes [2, 50].	18
Abb. 7 Phasendiagramm des ternären Systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [51].	19
Abb. 8 $SiO_2$ -Modifikationen bei Atmosphärendruck [16].	20
Abb. 9 Zusammensetzungsbereich des Grundglases im Mullit-Ausscheidungsgebiet.	35
Abb. 10 Grundglas Z6a [24].	41
Abb. 11 WDX-Analyse der Zusammensetzungen Z7; Z6,5 und Z8 im Vergleich zum Grundglas Z6a.	43
Abb. 12 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme Basisglas Z6a.	45
Abb. 13 Differenzthermoanalytische Untersuchungen der Zusammensetzungen mit Zusätzen von $ZnO$ , $SnO_2$ oder $P_2O_5$ (Aufheizrate 5 K/min).	45
Abb. 14 Grundglas Z6a für drei Stunden kristallisiert bei 1000 °C [24].	47
Abb. 15 Röntgendiffraktogramm des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C für 3 h [24].	48
Abb. 16 Röntgendiffraktogramme der Probe Z6a kristallisiert bei 900 °C (Haltezeit: 3 h): Vergleich zwischen kurzer und über Nacht Messung.	48
Abb. 17 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung Z6a bei Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit 3 h) [24].	49
Abb. 18 Röntgendiffraktogramme vom Grundglas Z6a bei 950 °C kristallisiert für unterschiedliche Zeiten.	50
Abb. 19 Konzentrationen der Quarz-Mischkristallphase und des Spinells in Ma-% als Funktion der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).	51
Abb. 20 Zusammensetzung der Quarz-Mischkristalle in Mol-% in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).	51
Abb. 21 Gitterparameter a und c der Quarz-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).	52
Abb. 22 Konzentrationen der Quarz-Mischkristallphase und des Spinells in Ma-% als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).	52
Abb. 23 Zusammensetzung der Quarz-Mischkristalle als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).	53

Abb. 24 Gitterparameter a und c der Quarz-Mischkristalle als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).	54
Abb. 25 Transformationstemperatur $T_g$ als Funktion der Kristallisationszeit (Kristallisationstemperatur: 950 °C).	54
Abb. 26 Dilatometrie Kurven von Proben kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 40 h).	55
Abb. 27 Röntgendiffraktogramme von Proben unterschiedlicher $ZrO_2$ -Konzentrationen kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).	57
Abb. 28 Vergleich der beginnenden Kristallisation zwischen Grundglas Z6a (900 °C / 3 h) und Z8 (850 °C / 3 h).	57
Abb. 29 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung mit 8 Mol-% $ZrO_2$ bei Variation der Kristallisationstemperatur von 900 bis 1150 °C (Haltezeit: 3 h).	58
Abb. 30 Verschiebung des Quarz-Mischkristallpeaks als Funktion der Kristallisationstemperatur (Haltezeiten: 3 h).	58
Abb. 31 Röntgendiffraktogramme der Probe Z41 kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen, c - Cordierit/Indialith (Haltezeit: 3 h).	59
Abb. 32 Glaskeramik der Zusammensetzung aus dem $SiO_2$ -reichen Bereich des Mullitfeldes kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).	60
Abb. 33 Einfluss der Zusätze $ZnO$ , $SnO_2$ oder $P_2O_5$ auf die Kristallphasen von Proben, kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).	61
Abb. 34 Vergleich zwischen dem Grundglas Z6a und Proben mit unterschiedlichen Zusätzen: erstes Auftreten von Kristallphase (Haltezeit: 3 h).	61
Abb. 35 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung mit dem Zusatz $ZnO$ , kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).	62
Abb. 36 Röntgendiffraktogramme von Proben mit dem Zusatz $SnO_2$ , kristallisiert bei unterschiedlichen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).	62
Abb. 37 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzungen mit $P_2O_5$ bei variiertes Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).	63
Abb. 38 Vergleich der Kristallphasen zwischen Proben die aus stabilisiertem und monoklinem $ZrO_2$ bei einer Kristallisationstemperatur von 1000 °C hergestellt wurden (Haltezeit: 3 h).	64
Abb. 39 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung die mit 5,7 Mol-% monoklinem $ZrO_2$ hergestellt wurde, kristallisiert zwischen 950 und 1100 °C (Haltezeit: 3 h).	65
Abb. 40 Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzung mit dem Zusatz $ZnO$ , hergestellt mit monoklinem $ZrO_2$ , kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).	65
Abb. 41 Röntgendiffraktogramme der Glaszusammensetzung Z41m mit erhöhter $SiO_2$ -Konzentration hergestellt mit monoklinem $ZrO_2$ , kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 3 h).	66
Abb. 42 Ausschnitt der Abbildung 40 des Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase.	67
Abb. 43 Ausschnitt der Abbildung 31 des Hauptpeaks der Quarz-Mischkristallphase.	67
Abb. 44 Vergleich der Dichte von Zusammensetzungen hergestellt mit $Y_2O_3$ -stabilisiertem oder monoklinem $ZrO_2$ (m in der Probenbezeichnung) bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).	68

Abb. 45 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der Proben mit veränderten ZrO <sub>2</sub> -Konzentrationen bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (a-additive Zugabe von ZrO <sub>2</sub> ). .....	70
Abb. 46 E-Modul der Zusammensetzungen mit unterschiedlichen ZrO <sub>2</sub> -Konzentrationen und Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	71
Abb. 47 Mikrohärtigkeit bei Variation der additiv zugesetzten ZrO <sub>2</sub> -Konzentration für unterschiedliche Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	72
Abb. 48 Mikrohärtigkeit von Zusammensetzungen mit steigenden ZrO <sub>2</sub> -Konzentrationen bei konstanter SiO <sub>2</sub> -Konzentration und veränderter Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h)...	72
Abb. 49 Bruchzähigkeit K <sub>Ic</sub> bei steigenden, additiv zugesetzten ZrO <sub>2</sub> -Konzentrationen und Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h). .....	73
Abb. 50 Bruchzähigkeit K <sub>Ic</sub> der Zusammensetzungen mit variiertes ZrO <sub>2</sub> -Konzentration und konstanter SiO <sub>2</sub> -Konzentration bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen im Vergleich zum Grundglas Z6a (Haltezeit: 3 h). .....	73
Abb. 51 Biegebruchfestigkeiten der Zusammensetzungen mit Zusätzen von ZnO, SnO <sub>2</sub> oder P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Vergleich zum Grundglas Z6a bei Variation der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h). .....	76
Abb. 52 E-Modul der Zusammensetzungen mit verschiedenen Zusätzen bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen im Vergleich zum Grundglas Z6a (Haltezeit: 3 h). .....	76
Abb. 53 Mikrohärtigkeit der Proben mit unterschiedlichen Zusätzen im Vergleich mit dem Grundglas Z6a bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h). .....	77
Abb. 54 Bruchzähigkeiten bei Variation der Zusätze im Vergleich zum Grundglas Z6a bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	78
Abb. 55 Biegebruchfestigkeiten der Proben mit monoklinem ZrO <sub>2</sub> ohne Zusatz von ZnO bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	79
Abb. 56 Vergleich der Biegebruchfestigkeiten für die ZnO-enthaltende Zusammensetzung Z6Zn10 zwischen Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem und monoklinem ZrO <sub>2</sub> bei variiertes Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h). .....	79
Abb. 57 Vergleich des E-Moduls von Proben mit und ohne Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -enthaltendem ZrO <sub>2</sub> bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	80
Abb. 58 Vergleich des E-Moduls zwischen Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem und monoklinem ZrO <sub>2</sub> -enthaltenden Glaszusammensetzungen mit Zusatz von ZnO bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	80
Abb. 59 Vergleich der Vickershärte bei Einsatz von Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem oder monoklinem ZrO <sub>2</sub> bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	81
Abb. 60 Vergleich der Vickershärte von Zusammensetzungen mit ZnO Zusatz bei jeweiligem Einsatz von Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem oder monoklinem ZrO <sub>2</sub> (m) und verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	82
Abb. 61 Vergleich der Bruchzähigkeiten zwischen Zusammensetzungen mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem oder monoklinem ZrO <sub>2</sub> bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h). .....	83

Abb. 62 Vergleich der Bruchzähigkeiten von ZnO-enthaltenden Zusammensetzungen mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem oder monoklinem ZrO <sub>2</sub> bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen (Haltezeit: 3 h).....	83
Abb. 63 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C mittels FSD (Haltezeit: 3 h). ....	84
Abb. 64 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a bei 950 °C kristallisiert (Haltezeit: 3 h).....	85
Abb. 65 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6Zn10 mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit:3 h). ....	86
Abb. 66 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6Zn10m mit monoklinem ZrO <sub>2</sub> kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h). ....	86
Abb. 67 Kristallitgrößenverteilung der Probe Z6Zn10 mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).....	86
Abb. 68 Kristallitgrößenverteilung der Probe Z6Zn10m mit monoklinem ZrO <sub>2</sub> kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).....	86
Abb. 69 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).....	87
Abb. 70 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).....	87
Abb. 71 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C mit einer Aufheizrate von 140 K/min (Haltezeit: 0 h). ....	88
Abb. 72 Ausschnitt der Abb. 71 bei größerer Auflösung (Z6a, 950 °C, 140 K/min, Haltezeit: 0 h).....	89
Abb. 73 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 15 min). ....	89
Abb. 74 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 30 min). ....	90
Abb. 75 Ausschnitt der Abb. 74 des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 30 min).....	90
Abb. 76 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 1 h).....	91
Abb. 77 Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).....	92
Abb. 78 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).....	92
Abb. 79 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (HAADF) des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 8 h).....	93
Abb. 80 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 16 h).....	93
Abb. 81 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 40 h).....	94

Abb. 82 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: keine).....	94
Abb. 83 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Grundglases Z6a kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).....	95
Abb. 84 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z8 kristallisiert bei 950 °C (Haltezeit: 3 h).....	96
Abb. 85 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z8 kristallisiert bei 1000 °C (Haltezeit: 3 h).....	96
Abb. 86 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld kristallisiert bei 950 °C mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> (Haltezeit: 3 h).....	97
Abb. 87 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld kristallisiert bei 1000 °C mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> (Haltezeit: 3 h).....	97
Abb. 88 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung Z41 m kristallisiert bei 1000 °C mit monoklinem ZrO <sub>2</sub> (Haltezeit: 3 h).....	98

## 10. Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten einiger Kristallphasen einer NiO-haltigen Zusammensetzung [2].....	22
Tab. 2 Grundglassystem Z6a.....	36
Tab. 3 Grundglas mit variiertes ZrO <sub>2</sub> -Konzentration.....	37
Tab. 4 Cordierit-Zusammensetzung mit additiv zugesetztem ZrO <sub>2</sub> .....	37
Tab. 5 Erhöhung der SiO <sub>2</sub> -Konzentration.....	37
Tab. 6 Einfluss verschiedener Zusätze.....	38
Tab. 7 Austausch von tetragonal stabilisiertem ZrO <sub>2</sub> gegen monoklines ZrO <sub>2</sub> .....	38
Tab. 8 Bestimmung der Glaszusammensetzung mittels EDX an ausgewählten Proben (Oxidkonzentration in Ma-%).....	42
Tab. 9 Gehalt an ZrO <sub>2</sub> der Zusammensetzungen Z7; Z6,5 und Z8 im Vergleich zum Grundglas Z6a.....	43
Tab. 10 Transformationstemperaturen T <sub>g</sub> und thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$ aller Glaszusammensetzungen.....	44
Tab. 11 Kristallisationspeaks (onset und max.) aus Differenzthermoanalyseuntersuchungen.....	46
Tab. 12 Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Proben getempert bei verschiedenen Temperaturen (Haltezeit: 40 h).....	56
Tab. 13 Biegebruchfestigkeit [24] und E-Modul des Grundglases Z6a bei verschiedenen Temperaturen.....	69
Tab. 14 Mikrohärtigkeit und Bruchzähigkeit des Grundglases Z6a bei verschiedenen Temperaturen.....	69
Tab. 15 Biegebruchfestigkeit und E-Modul der Zusammensetzung Z41 aus dem Mullitfeld bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur (Haltezeit: 3 h).....	74
Tab. 16 Mikrohärtigkeit H <sub>V</sub> und Bruchzähigkeit K <sub>Ic</sub> der Zusammensetzung Z41 bei 1000 und 1050 °C (Haltezeit: 3 h).....	74



## **Danksagung**

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herr Prof. Dr. Dr. C. Rüssel gebührt mein Dank für die interessante Themenstellung sowie die fachliche Betreuung während der vergangenen drei Jahre.

Frau Prof. Dr. D. Stachel danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Weiterhin bedanke ich mich herzlichst bei Dr. M. Müller und Dr. C. Bocker für die immerwährende Unterstützung und die Hilfestellung gerade am Ende dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Frau G. Möller für die Bearbeitung unzähliger Proben bedanken, wodurch sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenso möchte ich Frau C. Siedler, Frau S. Ebbinghaus und Herrn D. Güttler für die vielen angefertigten Messungen danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und das freundschaftliche Verhältnis bei Frau A. Hacker, Frau B. Hartmann, Frau C. Seelheim, Frau Dr. S. Gerlach und Herrn Dr. M. Nagel bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Dipl. Ing. Ulrike Veit und Dipl. Chem. Antje Gawronski für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. T. Höche und Dr. C. Patzig vom Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle für die Anfertigung zahlreicher transmissions-elektronenmikroskopischer Aufnahmen bedanken.

Mein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes, die außer den bereits oben genannten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern, meiner gesamten Familie und meiner Freundin, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Tabellarischer Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Marc Dittmer

Geburtsdatum: 19.01.1982

Geburtsort: Leinefelde

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig



### Schule und Wehrdienst

---

22.06.2001                      Abitur am Staatlichen Gymnasium „Marie Curie“, Leinefelde-Worbis

09/2001 - 05/2002              Grundwehrdienst

### Akademische Ausbildung

---

10/2002 - 09/2008              Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Diplomarbeit: „Hochfeste Glaskeramiken im System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>“

Abschluss: Diplom

10/2008 - 09/2011              wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott-Institut

seit 10/2008                      Promotion am Otto-Schott-Institut für Glaschemie

an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Arbeitsgruppe: Prof. Dr. Dr. C. Rüssel

Thema: Gläser und Glaskeramiken im System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mit ZrO<sub>2</sub> als Keimbildner

Jena, den 22.09.2011

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 22.09.2011

Marc Dittmer