

Herstellung texturierter Lithiumdisilicat Glaskeramiken mittels elektrolytisch induzierter Keimbildung

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 Dipl.-Geol. Oliver Anspach
geboren am 19. Januar 1974 in Dohna

Gutachter:

1. Prof. Dr. C. Rüssel
2. Prof. Dr. D. Stachel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 6. Juli 2005

Meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Prozesse zur Herstellung texturierter Glaskeramiken	3
2.1.1	Thermodynamisch kontrollierte Prozesse	4
2.1.2	Kinetisch kontrollierte Prozesse	5
2.2	Elektrolytisch induzierte Keimbildung	6
2.2.1	Elektrolyse	6
2.2.2	Keimbildung	7
2.2.3	Kristallisation	9
2.2.4	Kristallwachstum	10
2.3	Lithiumdisilicat – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	11
3	METHODEN	17
3.1	Elektrolyseapparatur	17
3.2	Differenz-Thermoanalyse (DTA)	17
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	18
3.3.1	Kristallphasenbestimmung	18
3.3.2	Texturgoniometrie	19
3.4	Durchlichtmikroskopie	21
3.5	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	22
3.6	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR)	22
3.7	Mikrohärteprüfung	23
4	EXPERIMENTE	24
4.1	Glassysteme	24
4.1.1	Lithiumdisilicat	24
4.1.2	Bariumsilicat dotiertes Lithiumdisilicat	24
4.1.3	Lithiummolybdat dotiertes Lithiumdisilicat	25
4.1.4	Lanthanoxid dotiertes Lithiumdisilicat	26
4.2	Experimenteller Aufbau zur elektrolytisch induzierten Keimbildung	27
4.3	Versuchsdurchführung	28
4.4	Ziehversuche	30
4.5	Temperaturgradienten	32
4.6	Temperaturmessung der Kristallisationsfront	35

5	ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG	36
5.1	Thermochemische Eigenschaften.....	36
5.1.1	Lithiumdisilicat Grundglas.....	36
5.1.2	Bariumsilicat dotiertes Lithiumdisilicat Grundglas	37
5.1.3	Lithiummolybdat bzw. Lanthanoxid dotiertes Lithiumdisilicat Grundglas	38
5.2	Stromdichte-Spannungs-Abhängigkeit	39
5.3	Kristallwachstumsgeschwindigkeiten	40
5.4	Temperaturmessung an der Kristallisationsfront.....	42
5.5	Untersuchungen der Kathode und ihrer Umgebung	42
5.6	Glaskeramiken.....	46
5.6.1	Äußere Form der Glaskeramikkörper.....	46
5.6.2	Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie	47
5.6.3	Texturgoniometrie	48
5.6.4	Durchlichtmikroskopie.....	53
5.6.5	Rasterelektronenmikroskopie.....	56
5.6.6	Ziehversuche.....	64
5.6.7	Mikrohärteuntersuchungen.....	67
6	DISKUSSION	69
6.1	Stoffsysteme.....	69
6.2	Kathodenreaktionen während der Elektrolyse	72
6.3	Keimbildung und Kristallisation am Draht.....	74
6.4	Kristallwachstum	77
6.5	Kristallwachstumsgeschwindigkeit	82
6.6	Mechanische Eigenschaften	89
7	ZUSAMMENFASSUNG	91
8	LITERATURVERZEICHNIS	95

1 Einleitung

Der Begriff Textur, aus dem Lateinischen „textura“ – Gewebe, bezeichnet im allgemeinen Zusammenhang die Struktur respektive die Beschaffenheit von Dingen. Anfang des 19. Jahrhunderts wurde dieser Begriff in der Geologie als eine räumliche Beschreibung des Gefüges von Gesteinen eingeführt [86]. Dabei werden Raumlage, Verteilung und Raumauffüllung der Gemengeteile des Gesteins beschrieben. Ferner trifft man auf den Begriff in der Typographie, mit dem eine gotische Gitterschrift bezeichnet wird, die den gebrochenen Schriften zugeordnet wird [58].

In der Kristallographie, und damit für diese Arbeit relevant, wird unter Textur eine von der statistischen Verteilung der Orientierung abweichende Ausrichtung der Kristallite eines polykristallinen Körpers verstanden [69]. Mit einer Texturierung, also mit einer Orientierung oder Ausrichtung polykristalliner Materialien, gehen anisotrope Eigenschaften einher. Diese werden durch eine Orientierung der Kristallite hervorgerufen, bei denen, statistisch gesehen, die Ausrichtung mindestens einer kristallographischen Achse in eine Raumrichtung bevorzugt wird. Sind alle kristallographischen Achsen in jeweils gleicher Raumrichtung perfekt orientiert, ist das ein Einkristall.

Die Kristallite eines polykristallinen Materials müssen aber nicht zwangsläufig texturiert sein. So zeigen polykristalline Materialien oft isotrope Eigenschaften, die auf der statistischen Verteilung der Lage der kristallographischen Achsen in allen Raumrichtungen basieren. Mit einer Ausrichtung der Kristallite können mechanische, optische, elektrische und/oder magnetische Eigenschaften von Werkstoffen in unterschiedlichen Richtungen optimiert werden.

Anisotrope Materialien sind aus der Natur bekannt. So können mit Holz (Zellulose und Lignin) und Knochen (Apatit und Collagen) eine gezielte Optimierung der mechanischen Eigenschaften in die Hauptbelastungsrichtungen erreicht werden. Des Weiteren wird die Anisotropie z. B. bei Asbestfasern oder bei Schiefer genutzt. Ferner wird bei Polymerfasern durch Verstreckung und die dadurch bedingte Ausrichtung von Polymerketten eine Festigkeitssteigerung erzielt, die in der

Chemiefaserproduktion Anwendung findet. Im Bereich der metallischen Werkstoffe werden Metalle mit gerichteten Kristalliten für spezielle Anwendungen wie z. B. Turbinenschaufeln eingesetzt, da extrem hohe mechanische Eigenschaften in definierten Richtungen erforderlich sind [92].

Nichtmetallische anorganische Materialien sind in der industriellen Anwendung seltener vertreten. So könnten texturierte keramische Werkstoffe, die die Eigenschaften keramischer Materialien mit denen anisotroper Werkstoffe kombinieren, die Materialpalette bereichern. Bestimmte Eigenschaften wie z. B. die Pyro- und Piezoelektrizität bei hohen Temperaturen, die bei ferroelektrischen Materialien oberhalb der Curie-Temperatur verloren gehen, mechanische Langzeitstabilität, geringe Dielektrizitätskonstanten (für den Einsatz bei hohen Frequenzen) und relative Temperaturunempfindlichkeit könnten gezielt genutzt werden [60,62,92,93].

Ziel dieser Arbeit ist es, texturierte Lithiumdisilicat Glaskeramiken mittels elektrolytisch induzierter Keimbildung herzustellen. Die Entstehung der Glaskeramiken soll systematisch aufgeklärt und deren Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei stehen strukturelle Untersuchungen im Mittelpunkt, die zum Verständnis der Wachstumsmechanismen und der Ausbildung der Texturen der Glaskeramiken beitragen sollen. So soll das Stoffsystem Lithiumdisilicat mit geeigneten Elementen dotiert werden, um Struktureinheiten und Kristalle visualisierbar machen zu können. Die Versuchsparameter sollen so gewählt werden, dass der Mechanismus der Kathodenreaktionen und die Ursachen der elektrolytisch induzierten Keimbildung und Kristallisation deutlich werden. Aus den Experimenten sollen darüber hinaus Daten gewonnen werden, die zum Verständnis der Kristallisation in Schmelzen beitragen. Des Weiteren ist die Entwicklung eines Verfahrens vorgesehen, dass eine Optimierung der Texturierung der Glaskeramiken erlaubt. Die Textur soll anhand von Untersuchungen der vermuteten anisotropen mechanischen Eigenschaften nachgewiesen werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der texturierten Glaskeramiken gegeben werden. Daher wird detailliert auf verschiedene Prozesse zur Herstellung texturierter Glaskeramiken, ferner auf die elektrolytisch induzierte Keimbildung und auf den Forschungsstand zur Keimbildung und Kristallisation im System Lithiumdisilicat eingegangen.

2.1 Prozesse zur Herstellung texturierter Glaskeramiken

Um aus einem isotropen Material einen Werkstoff mit gerichteten Strukturen herstellen zu können, bedarf es einer Aufprägung einer Vorzugsrichtung, die durch Gradienten unterschiedlichster Natur bewirkt werden kann. Für anorganische Materialien wie Glaskeramiken stellt sich also die Frage: Wie erhält man aus einer homogenen isotropen Schmelze eine anisotrope Glaskeramik?

Durch homogene oder heterogene Keimbildung induziertes Kristallwachstum in isotropem Glas führt auch in nicht-kubischen Kristallsystemen normalerweise zu isotropen Glaskeramiken. Entsprechende Prozesse ermöglichen die Herstellung makroskopisch anisotroper, anorganischer Materialien, wie z. B. die Herstellung von Quarz- oder Lithiumniobat Einkristallen. Des Weiteren zeigen durch Fasern oder Platten verstärkte Keramiken anisotrope Eigenschaften in Abhängigkeit ihrer Herstellung, wobei die Anisotropie schon vor dem eigentlichen Sintern vorhanden ist. Zahlreiche Arbeiten in den letzten Jahren zeigten aber, dass durch verschiedene Prozesse auch anisotrope Glaskeramiken durch Kristallisation von Gläsern erzeugt werden können. Den in der Literatur beschriebenen Prozessen zur Herstellung texturierter Glaskeramiken liegen zwei Ansätze zu Grunde: kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Prozesse [92,93].

2.1.1 Thermodynamisch kontrollierte Prozesse

Thermodynamisch kontrollierte Prozesse zur Herstellung texturierter Glaskeramiken sind durch eine energetische Bevorzugung einer definierten Richtung gekennzeichnet. Dabei wird ein Gradient über das gesamte Material angelegt und somit eine Vorzugsrichtung bestimmt [60]. So führt z. B. ein Magnetfeld zur kontrollierten Ausrichtung para-, ferro- und ferrimagnetische Materialien [8] oder ein elektrisches Feld zur Ausrichtung von Dipolen [41,59]. Ferner erzeugt das Anlegen einer Ultraschallfrequenz an die Schmelze laminierte Strukturen in der Glaskeramik [36].

Durch die mechanische Deformation von Schmelzen kann die Ausrichtung der Kristallite bzw. die Bildung eingeregelter Keime forciert werden [4,7,26-29,40,43-45,79]. Eine Ausrichtung der Kristallite durch mechanische Deformation ist bei Metallen grundsätzlich bekannt. Hier entstehen durch Walzen so genannte Walztexturen, bei denen durch Druck die Kristallite in Walzrichtung deformiert und eingeregelt werden. Grossmann [40] beschrieb 1973 als erster, dass sich anisotrope Glaskeramiken aus Fluorglimmer und Fluoramphibolen durch Deformation mit hohen Scherkräften wie Walzen oder Pressen bildeten. Erstmals von Ashbee [4] wurde eine Methode der Extrusion vorgestellt, bei der durch zwei gegenüberliegende Düsen teilkristalline Schmelzen gepresst und so anisotrope Fluormagnesiumrichterit und Fluorphlogopit Glaskeramiken hergestellt wurden. Atkinson & McMillan [7] nahmen diese Idee auf und konnten aus teilkristallinen Schmelzen mit Hilfe der Extrusion durch Strangpressen und anschließender Temperaturbehandlung texturierte Lithiumdisilicat Glaskeramiken erzeugen. In all diesen Versuchen wurden die nadel- oder plättchenförmigen Kristallite durch Scherkräfte eingeregelt.

Durschang et al. [26-29] extrudierten mittels Strangpressens nichtkristalline Schmelzen. Dabei bildeten sich während des Extrusionsvorganges eingeregelter Keime in Bereichen hoher Scherkräfte. Die anschließende Temperung führte zu hochgradig orientierten Lithiumdisilicat Glaskeramiken. Die Extrusion wurde auch von weiteren Autoren erfolgreich zur Herstellung von texturierten Glaskeramiken mit Phlogopit und Fluorapatit angewandt [43-45,79].

2.1.2 Kinetisch kontrollierte Prozesse

Im Gegensatz zum thermodynamisch kontrollierten Prozess wird im kinetisch kontrollierten Prozess ein Gradient in einem kleinen Bereich der Glasprobe erzeugt, der zu einer lokalen Keimbildung mit anschließendem Kristallwachstum und schließlich zu einer gerichteten Glaskeramik führt.

Zahlreiche Methoden der Herstellung texturierter Glaskeramiken können als kinetisch kontrollierte Prozesse betrachtet werden. Als erstes und wohl am ausführlichsten wurde die Oberflächenkristallisation [1,3,11,22,23,30,47-50] beschrieben. Hier tritt Keimbildung nur an der Glasoberfläche oder in oberflächennahen Bereichen auf. Das anschließende Kristallwachstum muss in einer kristallographischen Richtung schneller erfolgen als in den anderen Richtungen. Auf Grund dieser unterschiedlichen Wachstumsraten werden die Kristalle in ihrem Wachstum bevorzugt, deren Hauptwachstumsrichtung senkrecht zur Oberfläche ist. Alle anderen Kristalle, die nicht senkrecht zur Oberfläche wachsen, behindern sich gegenseitig. Durch diese Kristallwachstumsselektion entsteht so in oberflächenfernen Bereichen eine hochgradig gerichtete Struktur, unabhängig von der Orientierung der oberflächennahen Keime. Dieser Effekt wurde intensiv im Lithiumdisilicat System untersucht [11,23,30,31]. Weitere Beschreibungen finden sich für das Fresnoit System ($\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$) [22,47-50]. Die gerichtete kristallisierte Oberflächenschicht überschreitet jedoch nicht eine Dicke von $500 \mu\text{m}$.

Ein weiteres Wachstum der Kristalle von der Oberfläche ins Volumen kann daher durch einen Temperaturgradienten unterstützt werden. Abe et al. [1-3] berichteten als erste von einem sich mit der Wachstumsfront mitbewegenden Temperaturgradienten, der unter anderem in Calciumphosphat Schmelzen angewandt wurde. Da die Kristalle bestrebt sind, immer in die Richtung zu wachsen, in der sie die Kristallisationswärme abgeben können, wurden so orientierte Kristallstrukturen hervorgehoben. Ebenfalls mit dieser Methode konnten Glaskeramiken sowohl im Fresnoit System [49] als auch im Lithiumdisilicat System [31] erhalten werden.

Als ein weiterer kinetisch kontrollierter Prozess kann die Züchtung von Einkristallen angesehen werden. Hier wird in die isotrope Schmelze ein Impfkristall als Keimbildner eingebracht, so dass ein gesetzmäßig orientiertes Aufwachsen der kristallinen

Substanz auf diesen Impfkristall (Epitaxie) begünstigt wird [60,69]. Eine „perfekte“ Anisotropie in Form eines Einkristalls ist die Folge.

Weitergehende erwähnenswerte Methoden sind die durch Laser induzierten Keimbildungen [95] und Keimbildungen, die durch chemische Gradienten verursacht werden [92]. Zu letzteren gehört die elektrolytisch induzierte Keimbildung, die im Folgenden näher beschrieben wird und Gegenstand dieser Arbeit ist.

2.2 Elektrolytisch induzierte Keimbildung

Die Herstellung texturierter Glaskeramiken mittels elektrolytisch induzierter Keimbildung wurde erstmals 1996 von Keding & Rüssel [62] im Fresnoit System beschrieben. Dabei floss ein Gleichstrom zwischen zwei Elektroden, die sich in Kontakt mit der Schmelze befanden. Der Stromfluss führte zu einer Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} in der unmittelbaren Umgebung der Kathode. Diese Veränderung der Schmelze begünstigte die Keimbildung. Das anschließende Kristallwachstum führte auf Grund des Habitus der Kristalle und der Kristallwachstumsselektion zu einer hochgradig gerichteten Glaskeramik [60,62-64,66]. Diese Methode wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt in den Kristallsystemen $Sr(PO_3)$, $Sr_2TiSi_2O_8$ [60], Fluorrichterit/Diopsid [67], $LiNbO_3$ [37] und Mullit [106] angewandt.

Für das Verständnis der elektrolytisch induzierten Keimbildung und der Kristallisation durch Kristallwachstumsselektion sollen hier weitere grundlegende Begriffe erläutert werden.

2.2.1 Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung eine Oxidation an der Anode und eine Reduktion an der Kathode erzwungen. Die Redoxreaktionen an den Elektroden sind dadurch räumlich getrennt [6]. So wirken die Elektroden chemisch nur an der Kontaktstelle zwischen dem Elektronen- und dem Ionenleiter. Daher ist eine hochgradig lokale Anwendung möglich.

Um die Elektrolyse in einem Glas bzw. Schmelze durchführen zu können, bedarf es einer ausreichenden, überwiegend ionischen Leitfähigkeit des Glases bzw. der Schmelze.

Beim Anlegen eines Potentials kommt es auf Grund elektrochemischer Reaktionen in unmittelbarer Umgebung der Elektroden zu einer Änderung der Zusammensetzung des Glases bzw. der Schmelze. Kathodische und anodische Reaktionsprodukte können die Keimbildung begünstigen oder beschleunigen. Die Elektrolyse ist hier der Initiator der Keimbildung.

Im Hinblick auf den kinetisch kontrollierten Prozess zur Herstellung texturierter Strukturen muss eine Triebkraft für die anschließende Kristallisation mit einer wie auch immer gearteten Kristallwachstumsselektion vorliegen. Diese wird durch eine Unterkühlung der Schmelze gegeben.

2.2.2 Keimbildung

Neben der Unterkühlung der Schmelze ist für eine Kristallisation auch das Vorhandensein bzw. die Bildung von Keimen und deren Wachstumsfähigkeit Voraussetzung [105]. Die Keimbildung wird in der klassischen thermodynamischen Keimbildungstheorie als Phasenübergang betrachtet, also z. B. die Bildung eines Kristalliten in einer unterkühlten Schmelze. Dieser Phasenübergang ist mit einer Triebkraft ΔG verbunden, die sich aus der Differenz der freien Enthalpien des Kristalls G_K und der dazugehörigen Schmelze G_S ergibt [97]:

$$\Delta G = G_K - G_S$$

Gleichung 2.1

Diese Änderung der freien Enthalpie ΔG wird aber auch durch den Energieanteil ΔG_V beschrieben, der pro Einheitsvolumen zwischen Schmelze und Kristall frei wird. Mit der Formierung eines Keimes entsteht aber auch eine neue Phasengrenze, deren Grenzflächenenergie σ (Oberflächenspannung) einen weiteren Beitrag zur Änderung der freien Enthalpie liefert. Nimmt man einen kugelförmigen kristallinen Cluster mit dem Radius r an, so ergibt sich die freie Keimbildungsenthalpie aus:

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

Gleichung 2.2

bei der der Oberflächenanteil positiv mit r^2 und der Volumenanteil negativ mit r^3 ein-
geht [69,97,104,105].

In Abbildung 2.1 ist diese freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes in Abhängig-
keit seines Radius schematisch dargestellt. Die Kurve für ΔG resultiert aus der Dif-
ferenz der Kurven des Volumen- und Oberflächenanteils. Für kleine Radien steigt
zunächst die freie Keimbildungsenthalpie an, durchläuft ein Maximum und fällt ab
an, durchläuft ein Maximum und fällt ab einem bestimmten Radius wieder ab.
Dieses Maximum entspricht dem kritischen Keimradius r^* , ab dessen Größe ein
entstehender Keim wachstumsfähig ist. Keime mit Radien $r < r^*$ lösen sich
auf [69,97,104,105].

Der kritische Keimradius r^* ist von der Unter-
erkühlung der Schmelze abhängig. Er
nimmt mit steigender Unterkühlung ab. Der
dazugehörige ΔG -Wert stellt die Keimbil-
dungsarbeit oder auch kritische freie Keim-
bildungsenthalpie ΔG^* dar [69,97,105].

Eine wesentliche Größe ist die Keimbil-
dungsrate KB. Wird berücksichtigt, dass es
in einer homogenen Schmelze einer Akti-
vierungsenthalpie ΔG_D bedarf, damit ein Transport der Clusterbestandteile durch
die Schmelze an den Ort der Keimentstehung gewährleistet ist, so stellt sich die
Keimbildungsrate als

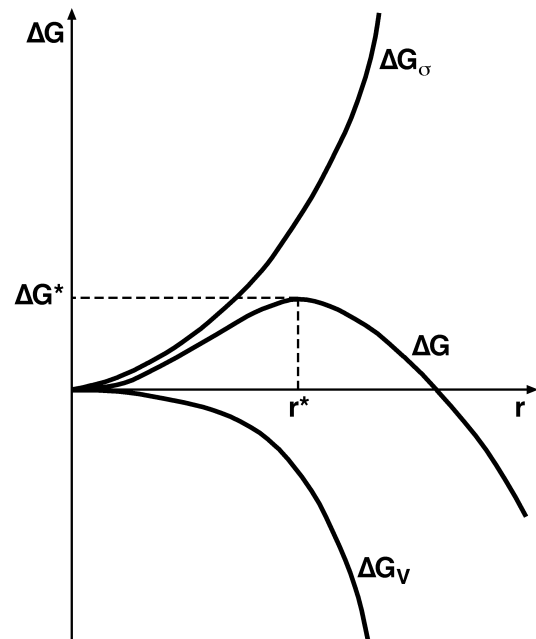


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Änderung der freien Keimbildungsenthalpie ΔG vs. Keimradius r mit ΔG_σ als Oberflächenanteil, ΔG_v als Volumenanteil, ΔG^* als Keimbildungsarbeit und r^* als kritischen Keimradius.

$$KB = A \cdot e^{\frac{-(\Delta G^* + \Delta G_D)}{k \cdot T}}$$

Gleichung 2.3

dar, wobei A eine Konstante, k die Boltzmann Konstante und T die absolute Temperatur ist. Die Keimbildungsrate ist demnach temperaturabhängig und durchläuft auf Grund der entgegengesetzten Wirkung von Temperatur, Keimbildungsarbeit und Diffusion ein Maximum im Unterkühlungsbereich [69,97,104,105].

Die in Gleichung 2.3 ausgedrückte kritische freie Keimbildungsenthalpie gilt für eine homogene Keimbildung aus einer homogenen Schmelze.

Ein Fremdkeim kann eine Keimbildung erheblich erleichtern (heterogene Keimbildung). Voraussetzung für die heterogene Keimbildung ist die Benetzung des Primär-Fremdkeimes [105]. Infolge der Benetzung wird gegenüber der homogenen Keimbildung der Oberflächenanteil aus Gleichung 2.2 durch die kleinere Grenzflächenenergie des Keimes zum Fremdkeim geringer. Eine Erniedrigung des kritischen Keimradius und der kritischen freien Keimbildungsenthalpie sind die Folge. Ein Grenzfall wäre eine perfekte Benetzung des Fremdkeimes. Hier tendiert die Keimbildungsarbeit gegen Null. Es gilt also für die heterogene Keimbildung $\Delta G^* (\text{heterogen}) < \Delta G^* (\text{homogen})$. Des Weiteren kann es sogar zu epitaxialen Wechselwirkungen zwischen Fremd- und Hauptkeim kommen.

2.2.3 Kristallisation

Ist eine kritische Keimgröße erreicht, setzt Kristallwachstum ein. Die Geschwindigkeit dieses Kristallwachstums KWG mit

$$\text{KWG} = \frac{f \cdot k \cdot T}{3\pi \cdot a_0^2 \cdot \eta} \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{kT}} \right) \quad \text{Gleichung 2.4}$$

berechnet sich aus dem Bruchteil der Grenzfläche f , an die Moleküle angelagert werden können, der Boltzmann Konstante k , der Temperatur T , der Sprungentfernung a_0 , mit der ein Teilchen eingebaut wird, der freien Bewegungsenthalpie ΔG und der Viskosität η [105]. Hieraus resultiert wiederum eine Temperaturabhängigkeit der KWG mit einem deutlichen Maximum. Analog der Keimbildung ist bei hohen Temperaturen die thermodynamische Triebkraft limitierend, bei tieferen Temperaturen die Viskosität [69,97,104,105]. Wenn eine Schmelze von einer

Temperatur oberhalb Liquidus abkühlt, so steigt die KWG an und erreicht schon mit geringer Unterkühlung ein Maximum [42]. Das Maximum der Keimbildungsrate tritt in der Regel erst bei größeren Unterkühlungen ein (siehe Abbildung 2.2).

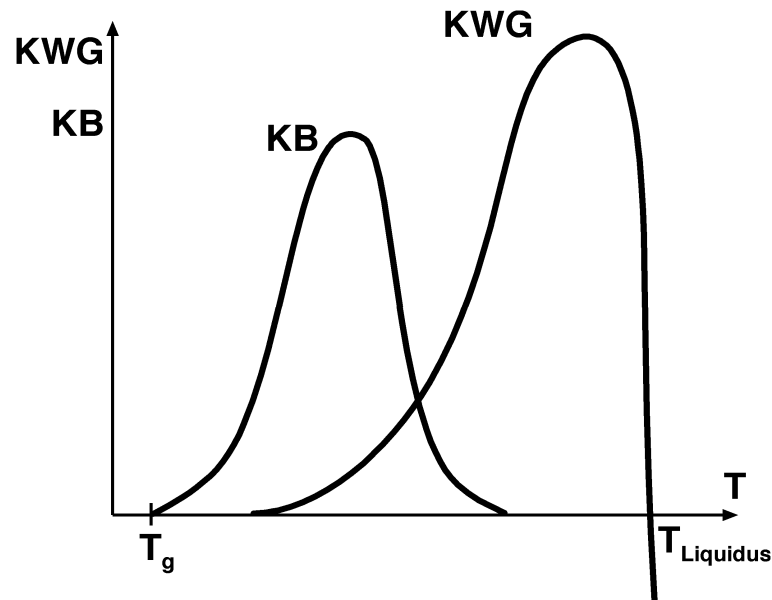


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Keimbildungsrate KB und Kristallwachstumsgeschwindigkeit KWG vs. Temperatur.

2.2.4 Kristallwachstum

Die im vorherigen Kapitel dargelegten theoretischen Betrachtungen der Kristallisation basieren auf drei unterschiedlichen Modellen:

1. normales oder kontinuierliches Wachstum
2. Wachstum zweidimensionaler Keime und deren weiterer Aufbau
3. Wachstum durch Schraubenversetzung

Für das erste Modell gilt, dass die Atome die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, sich an jede Stelle zwischen Kristall und Schmelze zu setzen oder diese zu verlassen. Der Kristall wächst also kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit proportional zur Anlagerungsgeschwindigkeit der Moleküle. Hier wird allerdings vorausgesetzt, dass eine genügend große Rauigkeit zwischen Kristall und Schmelze im atomaren Bereich vorhanden ist [42,104].

Die Ausbildung eines „perfekten“ Kristalls mit glatter Oberfläche setzt einen zweidimensionalen Keim voraus (zweites Modell). Kossel [72] und Stranski [102] gehen davon aus, dass sich die Atome in der Schmelze mit ihrer kinetischen Energie dort anlagern, wo sie den höchsten Energiegewinn erreichen. Die Anlagerung auf einer fertigen Netzebene erzielt den geringsten Energiegewinn, die Fortsetzung einer unfertigen Netzebene einen höheren. So wird immer erst eine Netzebene vervollständigt, bevor der Zwang einer Neubildung besteht [42,89,104].

Da die Neubildung einer neuen Netzebene energetisch ungünstig ist, wird das Wachstum durch Anlagerung an Störstellen energetisch erleichtert. Eine Schraubenversetzung (drittes Modell) liefert solch eine Störstelle und es folgt ein Spiralwachstum der Kristalloberfläche [42,89,104].

Vollständig ausgebildete Kristalle wachsen nur unter bestimmten Bedingungen, bei denen ein konstanter Materialstrom zu den Ecken, Kanten und Flächen gewährleistet ist. Schnelle Unterkühlungen mit relativ großen Beträgen führen zur Bevorzugung energetisch günstiger Anbaupositionen (Kanten und Ecken), da der Materialstrom nicht mehr Schritt halten kann. Es kommt zum Skelettwachstum, bei dem die Flächen nur unvollständig ausgebildet werden. Eine extreme Form ist das dendritische Wachstum, bei dem nur Dendritäste in Richtung der schnellst möglichen Kristallisation und mit hohen Geschwindigkeiten weiterwachsen. Hier werden einfach indizierte kristallographische Richtungen bevorzugt. Die Zwischenräume zwischen den Dendritästen werden nachträglich aufgefüllt [69].

2.3 Lithiumdisilicat – $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Das Glassystem $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ist eines der am besten untersuchten Glassysteme. In der Literatur ist eine Vielzahl an thermodynamischen Kenngrößen beschrieben. Der T_g liegt bei ca. 451 °C [54].

Kristallines Lithiumdisilicat bildet sich bei einem Verhältnis der Oxide von Lithium und Silicium von 1:2 unterhalb von 1034 °C [73]. Hier liegen Liquidus- und Solidus-Temperatur so nah beieinander, dass das System, bestehend aus einer Komponente, mit einem Schmelzpunkt bei 1034 °C betrachtet werden kann [73,90,91] (siehe Abbildung 2.3).

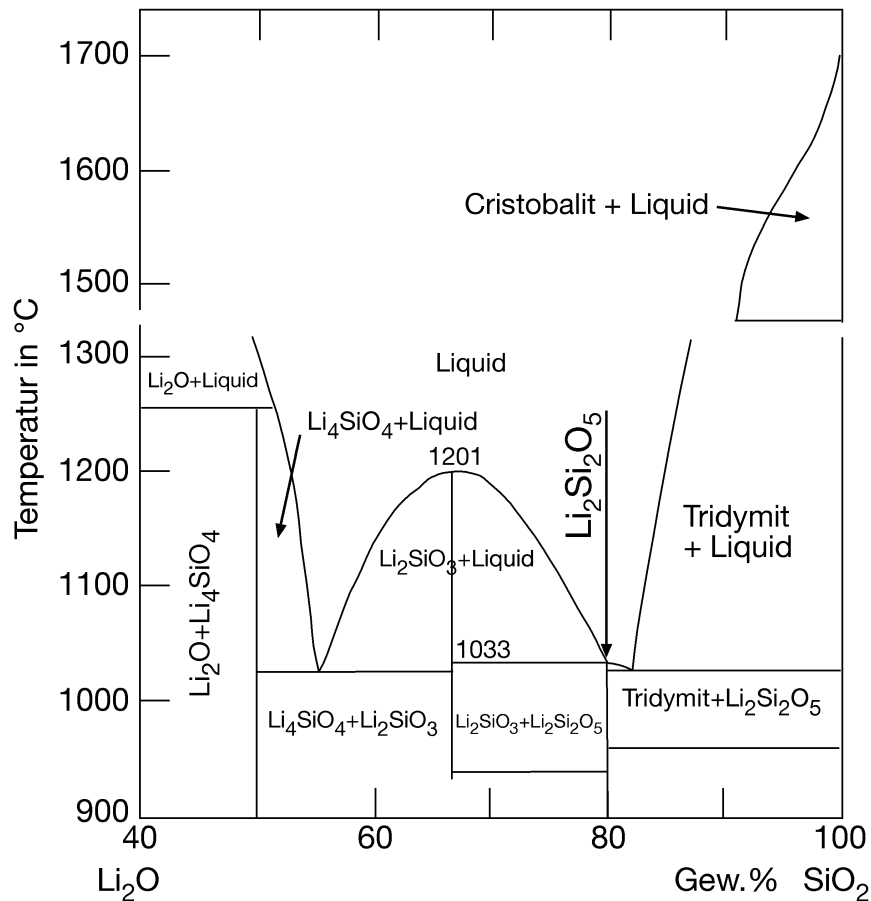


Abbildung 2.3: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ nach Kracek [73].

Es werden von verschiedenen Autoren mehrere Phasen kristallinen Lithiumdisilicates beschrieben, die sich in der Symmetrie und den Abmessungen der Elementarzelle sowie in ihrer Stabilität unterscheiden (siehe Tabelle 2.1). Die orthorhombische Hochtemperaturform ist oberhalb von 936°C stabil, während unterhalb dieser Temperatur die monokline Tieftemperaturphase stabil ist [38,70,90,100,109]. In beiden Fällen handelt es sich um Schichtsilicate. SiO_4 -Tetraeder bilden hier sichelförmige Ketten parallel zur (010)-Ebene (siehe Abbildung 2.4). Diese Ebenen sind effektiv durch Li-Ionen verbunden, die sich zwischen den SiO_4 -Tetraeder befinden und mit Trennstellensauerstoffen und/oder Brücken bildenden Sauerstoffen koordiniert sind. Diese Bindungen zwischen den einzelnen Ebenen sind wesentlich schwächer als innerhalb der Ebenen, was sich in einer deutlichen Spaltbarkeit der Lithiumdisilicat Schichtpakete widerspiegelt [91].

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten für Lithiumdisilicat.

Kristallsystem	Raumgruppe	$a; b; c$ in Å / β in °	JCPDS	Referenz
orthorhombisch, Basis zentriert	Ccc2	5,81; 14,58; 4,77	82-2396	de Jong et al. [19]
orthorhombisch, Basis zentriert	Ccc2	5,80; 14,66; 4,81	17-0447	Donnay & Donnay [25]
orthorhombisch, Basis zentriert	Ccc2	5,80; 14,66; 4,81	30-0767	West [108]
monoklin, Basis zentriert	Cc	5,82; 14,60; 4,78 / 90,00	40-0376	Liebau [74]
monoklin, Basis zentriert	Cc	5,82; 14,66; 4,79 / 90,00	72-0102	Liebau [74]
orthorhombisch (metastabil)	Pbcn	5,68; 4,78; 14,65	42-0248	Smith et al. [100]
orthorhombisch (metastabil)	Pbcn	5,68; 4,78; 14,65	79-1899	Smith et al. [100]
orthorhombisch (metastabil)	Pbcn	5,69; 4,78; 14,65	80-1470	Smith et al. [100]
orthorhombisch	–	5,80; 14,66; 4,81	14-0322	Donnay & Donnay [25]
monoklin	–	5,73; 14,62; 4,80 / 90,08	–	Deubener et al. [21]

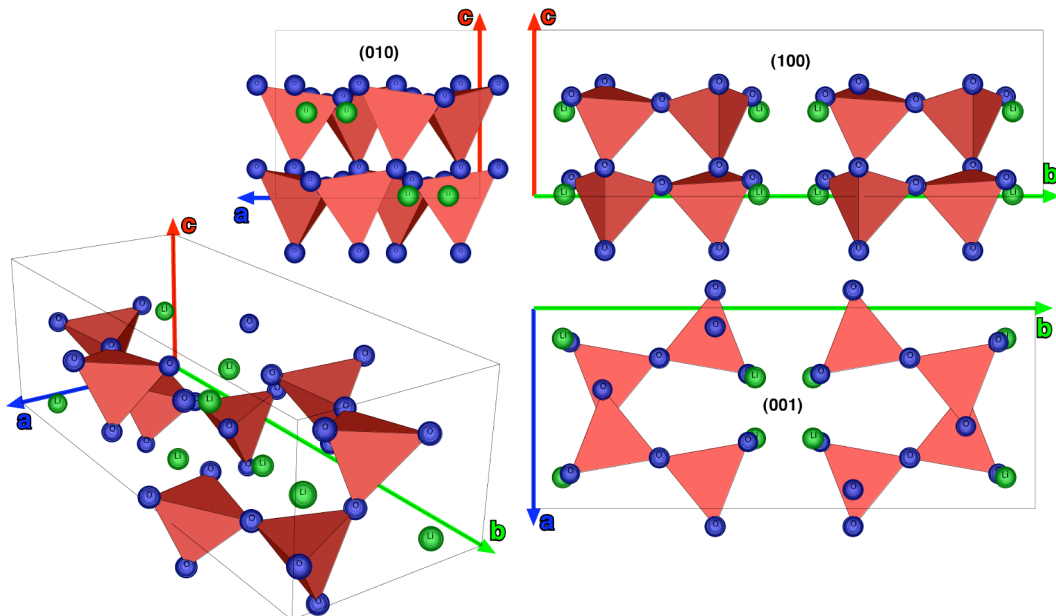


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Lithiumdisilicat Elementarzelle nach de Jong [19].

Zahlreiche Arbeiten wurden zur Keimbildung in stöchiometrischen Gläsern von Lithiumdisilicat durchgeführt und dementsprechende thermodynamische Kenngrößen ermittelt. Eine Vielzahl von Untersuchungen beschäftigte sich mit der Ermittlung der Keimbildungsrate. Dabei ergaben sich maximale Werte von $0,8-4,3 \text{ mm}^{-3}\text{s}^{-1}$ bei 454 °C [20,21,55,57,75,77,82,90,107,112]. Der Grund für die Diskrepanz in den Keimbildungsraten für eine stationäre homogene Keimbildung in Lithiumdisilicat Gläsern [84,90] in Bezug auf die klassische Keimbildungstheorie wird in der Literatur kontrovers behandelt. Matusita & Tashiro [77] geben als Ursache für die

verhältnismäßig hohen Keimbildungsraten den großen Betrag der freien Keimbildungsenthalpie an. Sen & Mukerji [99] gehen von einer unscharfen Kristall-Glas Grenze aus. Gründe für eine Keimbildung in diesem Stoffsystem sehen Fokin & Zanotto [32] und Weinberg & Zanotto [107] in der möglichen Temperatur- oder Größenabhängigkeit der Oberflächenenergie zwischen Kristall und Schmelze. Möller et al. [80] und Schmelzer et al. [96] erwähnen dabei das Auftreten einer mechanischen Spannung während der Keimbildung. Müller et al. [82] geben an, dass die Struktur von Glas und Kristall einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben kann. Die Koordination der Kationen spielt dabei eine wichtige Rolle im Keimbildungsverhalten und kann zur Unterdrückung der homogenen Keimbildung führen. Zanotto & Müller [114] geben u. a. den geringen Dichteunterschied zwischen Glas und den Kristallen zu bedenken. Keding [61], Keding & Rüssel [65] und Avramov et al. [9] sehen den Grund für die Keimbildung u. a. in der Anhäufung von Floppy-Regionen in der Schmelze, wobei es nur dort zur initialen Keimbildung kommen kann. Rowland & James [90] weisen auf die Form der Keime hin, deren Oberflächenenergien die homogene Keimbildung begünstigen.

Ferner wird die Bildung einer metastabilen Phase während der Keimbildung unterschiedlich diskutiert. Auf Grund der geringeren Oberflächenenergie der metastabilen Phase bilden sich hier zuerst Keime, durch die dann eine heterogene Keimbildung initiiert wird [21]. Barker et al. [10] und Zanotto [113] konnten dies nicht nachvollziehen. Soares et al. [101] und Zanotto [111] bestätigten zwar Deubeners [21] Beschreibungen, sehen aber in der Bildung einer metastabilen Phase keinen Einfluss auf die homogene Keimbildung.

Zahlreiche Untersuchungen wurden zu Induktionszeiten einer nicht-stationären Keimbildung im Lithiumdisilicat Glas durchgeführt [14,17,20,21,55,57,107,113], welche neben der stationären Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit eine essenzielle Größe in der kinetischen Beschreibung unterkühlter Schmelzen ist. Gutzow [42] begründet dies mit der Temperaturabhängigkeit aller drei Größen und dem Zusammenhang dieser mit der Viskosität. Rüssel & Keding [94] zeigen jedoch in einem Modell, dass die Induktionszeiten der nicht-stationären Keimbildung auf Grund einer Abhängigkeit von der Temperzeit einer Annahme durchaus der stationären Keimbildung nicht widersprechen.

Zahlreiche Arbeiten sind zur Kristallisation von Lithiumdisilicat in der Literatur bekannt [10,15,16,21,39,51,53,56,71,75,76,85,87,113]. Abgesehen von Matusita & Tashiro [76] wurden die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei Temperaturen unterhalb der Temperatur der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit (nach Matusita & Tashiro [76] $7 \cdot 10^{-5}$ m/s bei 920 °C) nahe der Keimbildungstemperatur gemessen.

Neben den oben beschriebenen Keimbildungs- und Kristallisationsversuchen sind in der Literatur noch weitere Herstellungsverfahren für Lithiumdisilicat Glaskeramiken bekannt. Burkhard & Nachtegaal [18] beobachteten eine Erhöhung der Temperatur der maximalen Keimbildungsrate mit steigendem Druck bis zu 0,5 GPa. Bei höheren Drücken wurde keine Keimbildung beobachtet. Fuss et al. [35] konnten feststellen, dass Lithiumdisilicat Glas unter Druck (hier bis zu 6 GPa) eine Verschiebung der Keimbildungsraten zu tieferen Temperaturen zur Folge hat. Keimbildung war hiernach schon bei ca. 400 °C möglich. Die Erniedrigung der Viskosität bei allen Temperaturen mit steigendem Druck wird dabei als möglicher Grund einer begünstigten Keimbildung angesehen.

Weiterhin sind Untersuchungen an Lithiumdisilicat zur Herstellung anisotroper Glaskeramiken durch Extrusion partiell kristalliner Schmelzen beschrieben. Ashbee [4] extrudierte teilkristalline Schmelzen durch zwei gegenüberliegende Düsen und erzielte mit dieser Methode anisotrope Fluormagnesiumrichterit und Fluorphlogopit Glaskeramiken. Die Temperaturbehandlung einer extrudierten Lithiumdisilicat Schmelze ergab jedoch keine Texturierung der Glaskeramik. Atkinson & McMillan [7] waren erfolgreicher und konnten anhand gemessener Reflexe in Röntgendiffraktogrammen zeigen, dass durch die Extrusion eine Orientierung der kristallographischen *c*-Achse in Extrusionsrichtung erfolgte. In Richtung der *a*- und *b*-Achse konnte jedoch keine bevorzugte Ausrichtung ermittelt werden. Eine ebenfalls deutliche Ausrichtung der Lithiumdisilicat Kristalle mit der *c*-Achse parallel zur Strangpressrichtung erzielten Durschang et al. [26-29] mittels eines Strangpressverfahrens nichtkristalliner Schmelzen. Hier wurden die Strang gepressten Gläser mit einem geringen Anteil an orientierten Kristalliten Temperatur behandelt, so dass eine hochgradig orientierte Lithiumdisilicat Glaskeramik erzielt werden konnte.

Erstmals wurde eine Texturierung durch Oberflächenkristallisation von $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -haltigen Glaskeramiken von Booth & Rindone [11] beschrieben. Sie zeigten, dass in einer $500\ \mu\text{m}$ dicken Schicht die (002)-Ebene der Lithiumdisilicat Kristalle parallel zur Oberfläche liegt und erklärten dies mit einer Kombination aus der hohen Konzentration an Li-Ionen in der (002)-Ebene im Kristallgitter und der zum Glasvolumen höheren Konzentration der Alkaliionen an der Glasoberfläche. Ding et al. [23] wiederholten diese Experimente und gaben neben der Li-Anreicherung auch die Kristallwachstumsselektion infolge unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten der kristallographischen Richtungen als weitere Erklärung an.

Engel & Frischat [31] quantifizierten die Orientierung der Lithiumdisilicat Kristalle. Dabei wurde der Grad der Orientierung mittels einer Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) und inverser Polfiguren an Glaskeramiken gemessen, die durch Oberflächenkristallisation oder Volumenkristallisation in einem sich mit der Wachstumsfront mitbewegenden Temperaturgradienten (siehe Kapitel 2.1.2) hergestellt wurden. Gegenüber ungerichteter Glaskeramiken zeigte die Textur dieser Glaskeramiken eine 40 mal höhere Intensität.

3 Methoden

Zur Herstellung und Charakterisierung der Glaskeramiken kamen in dieser Arbeit Methoden und Geräte zur Anwendung, die im Folgenden beschrieben werden.

3.1 Elektrolyseapparatur

Während der Elektrolyseversuche wurde der Pt-Tiegel mit dem darin befindlichen Glas über einen Mittelfrequenz-Induktionsofen (EMA TPU100-25-2a-03) erhitzt. Die Temperaturregelung erfolgte mittels Verhältnispyrometer (Landmark R1 600/ 1600 C-V), welches die Temperatur im unteren Drittel des Tiegels maß. Diese Anordnung ermöglicht die Manipulation und Beobachtung der Schmelze von oben. Für die Elektrolyse konnten mit einer Präzisionskonstantstromquelle (Knick DC-Calibrator J152) Ströme zwischen 0,05 und 10 mA bereitgestellt werden. Ein Digitalvoltmeter (Gossen-Metrawatt METRA Hit 22s) diente zur Messung von Spannungen.

3.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Mit dieser Methode werden Temperaturdifferenzen beim Aufheizen und Abkühlen zwischen einer zu untersuchenden Probe und einer inerten Referenzsubstanz (Al_2O_3) gemessen. Damit können endo- und exotherme physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen erfasst werden. Reaktionen wie Phasenumwandlungen, Dehydratationen und Reduktionen zeigen endotherme Effekte, Reaktionen wie Kristallisation oder Oxidation dagegen exotherme Effekte. Diese Effekte spiegeln sich in einer Darstellung der Temperaturdifferenz vs. Temperatur wider [98].

Die DTA-Messungen erfolgten an einem DTA-Gerät (Netzsch STA429) mit Aufheiz- und Abkühlraten von 10 K/min. Die untersuchten Gläser wurden auf eine Größe kleiner 100 μm gemörsert und 45-100 mg des Glaspulvers in einen Korund-DTA-

Tiegel gegeben. Des Weiteren fand eine DTA-Messung an einem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glasbruchstück (≈ 50 mg) statt.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

3.3.1 Kristallphasenbestimmung

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können u. a. Kristallphasen eines Materials identifiziert werden. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass Röntgenstrahlen am Kristallgitter in diskrete Raumrichtungen gebeugt werden. Es entstehen Interferenzen, die in bestimmten Richtungen ausgelöscht oder verstärkt werden. Die Richtungen, in denen Verstärkung eintritt, sind abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen λ , ihrem Einfallswinkel θ und dem Netzebenenabstand d im Kristallgitter (siehe Abbildung 3.1). Die Abhängigkeit ist im Braggschen Gesetz beschrieben [69]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

Gleichung 3.1

wobei n ein ganzzahliger Faktor ist, da eine Verstärkung nur bei einem Gangunterschied $n \cdot \lambda$ eintritt. Die Intensität dieser selektiven Reflexion und die Netzebenenabstände sind für eine Kristallphase charakteristisch und sind z. B. in der JCPDS-Datenbank hinterlegt [89,98].

Die Kristallphasenbestimmung erfolgte an einem Mikro-Röntgendiffraktometer (Bruker-AXS D8-Discover) unter Verwendung einer Cu-K_α -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154$ nm. Der Röntgenstrahl wurde durch einen Collimator auf einen Durchmesser von 0,05 mm fokussiert. Die Installation der Glaskeramiken an eine Eulerwiege ermöglichten unter Verwendung verschiedener Raumlagen der Glaskeramiken die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme mit 2θ -Werten zwischen 21 und 55° . Dieser 2θ -Bereich war vollkommen ausreichend zur Identifizierung der Kristallphasen.

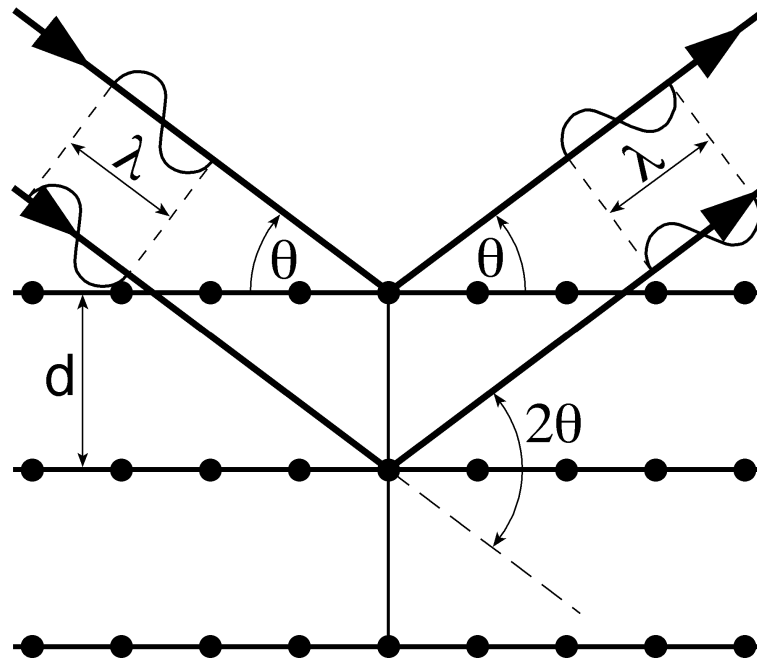


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Reflexion an den Gitternetzebenen eines Kristalls nach Rösler [89].

Eine Charakterisierung der gesinterten Rohstoffe zur Glasherstellung wurde mit einem Röntgendiffraktometer Siemens D5000 durchgeführt. Unter Verwendung einer Cu-K_α -Röntgenstrahlung konnten Diffraktogramme mit 2θ -Werten in einem Bereich von 8 bis 60° in $0,015^\circ$ Schritten aufgenommen werden.

3.3.2 Texturgoniometrie

Die Texturgoniometrie ist eine Methode, bei der die Orientierung der Kristalle in einem Material ermittelt werden kann. Dies erfolgt durch die Einstrahlung eines Röntgenstrahls auf die Probe unter Variation der Einstrahlwinkel. Die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls wird in Abhängigkeit der Winkel in Polfiguren dargestellt und ausgewertet.

Mit einer Euler-Wiege als Goniometer kann man die Probe um die Winkel χ und ϕ rotieren. Die Röntgenquelle und der Detektor sind senkrecht zur Drehachse von ϕ angebracht und bilden einen 2θ -Winkel, der für einen bestimmten Netzebenenabstand einer (hkl) -Ebene des zu untersuchenden Kristalls definiert ist (siehe Abbildung 3.2). Wenn bei bestimmten Rotationsstellungen der Winkel χ und ϕ die Braggsche Gleichung (siehe Gleichung 3.1) für die definierte (hkl) -Ebene erfüllt

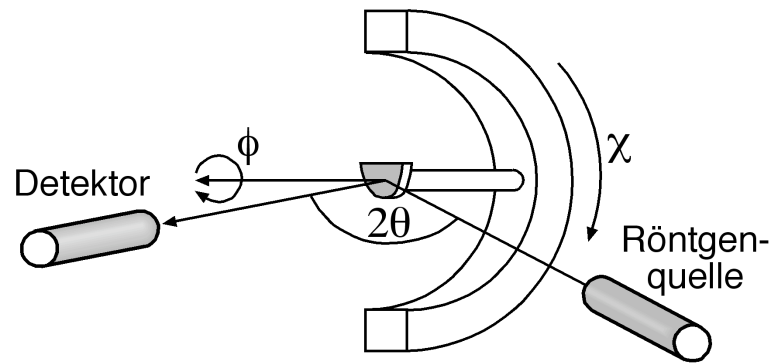


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse eines Texturgoniometers.

wird, führt dies zur konstruktiven Interferenz und Detektion der Intensität. Um genügend Informationen über die Lage einer (hkl)-Ebene zu erhalten, muss die Probe bei jeder schrittweisen Einstellung des Winkels $0^\circ < \chi < 90^\circ$ einmal komplett um den Winkel $0^\circ < \phi < 360^\circ$ rotiert werden. Zu jedem dieser zahlreichen Winkelpaare χ und ϕ werden dann die gemessenen Intensitäten in ein Wulffsches Netz eingetragen. So erhält man letztlich eine Polfigur für eine (hkl)-Ebene. Um die Lage des Kristalls komplett beschreiben zu können, bedarf es mehrerer Polfiguren mit den Intensitäten für verschiedene (hkl)-Ebenen.

Die Texturgoniometrie wurde ebenfalls an einem Mikro-Röntgendiffraktometer (Bruker-AXS D8-Discover) mit installierter Euler-Wiege durchgeführt. Durch einen im Eulerzentrum montierten Probenträger, der in drei Achsen fahrbar ist, konnten größere Areale vermessen werden, als die, die ein auf 0,05 mm fokussierter Röntgenstrahl abdecken kann.

Als Detektor wurde ein hochauflösender Flächendetektor (GADDS – General Area Detector Diffraction System) verwendet. Im Gegensatz zu einem Zählrohr-Detektor bietet dieser die Möglichkeit, in einem 2θ -Fenster mehrere (hkl)-Ebenen (also mehrere 2θ -Winkel Einstellungen) mit einem Durchlauf der Rotation der Probe zu detektieren. Die digitale Auswertung der Intensität in Abhängigkeit der Winkel χ und ϕ erfolgt ähnlich der Auswertung von Filmstreifen nach der Debye-Scherrer-Methode und liefert digitale Polfiguren. Eine detaillierte Beschreibung zur Bestimmung digitaler Polfiguren mit Hilfe von Flächendetektoren geben Bunge & Klein [13].

Zur generellen Veranschaulichung der Polfiguren kann man sich einen Kristall am Südpol einer Kugel vorstellen. Die Durchstoßpunkte der Normalen der kristallographischen (hkl)-Ebenen in der Äquatorebene ergeben das Bild der Polfiguren.

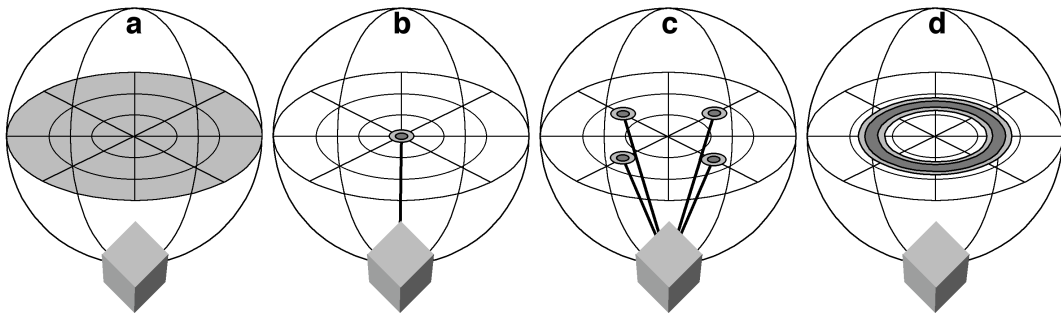


Abbildung 3.3: Schnittpunkte der Äquatorebene mit den Normalen (a) der (001)-Ebene einer statistisch orientierten Probe, (b) der (001)-Ebene der in Richtung der kristallographischen c -Achse orientierten Kristalle, (c) der (111)-Ebene für Kristalle, die eine Orientierung in Richtung der kristallographischen a -, b - und c -Achse und (d) nur c -Achse aufweisen.

Zur Erklärung soll der Einfachheit halber eine Probe als Beispiel dienen, die aus einer Kristallphase besteht, die im kubischen Kristallsystem indiziert ist. Bei der Betrachtung der (001)-Ebene einer statistisch orientierten Probe ergibt das Bild eine gleichmäßige Verteilung der Durchstoßpunkte der Normalen dieser (001)-Ebene (siehe Abbildung 3.3 (a)). Sind alle Kristalle mit ihrer kristallographischen c -Achse in Richtung von [001] orientiert, liefern die Durchstoßpunkte für die (001)-Ebene einen Punkt im Zentrum der Polfigur (b). Betrachtet man hier die (111)-Ebenen für den Fall, dass eine Orientierung in Richtung der kristallographischen a - und b -Achsen vorliegt, so existieren vier Durchstoßpunkte (c). Eine statistische Verteilung dieser Orientierung der (111)-Ebenen würde sich in einem Ring in der Polfigur widerspiegeln (d).

Eine Auswertung und Visualisierung der durch die Texturgoniometrie erhaltenen Polfiguren erfolgte mit Hilfe der Mathematiksoftware MATLAB®. Zum besseren Verständnis wurde die Lage der Achsen des kristallographischen Systems mit Hilfe einer 3D-Modelling Software CHEETAH3D® in die Abbildungen der Glaskeramik-Proben projiziert.

3.4 Durchlichtmikroskopie

Eine Auswertung der Strukturen der Glaskeramiken erfolgte an einem Durchlicht-Polarisationsmikroskop (Carl Zeiss Jena NU2). Die Dünnschliffpräparate wurden auf eine Schliffdicke im Bereich von 0,35 bis 1 mm geschliffen. Für digitale Aufnahmen fand ein Kamerasystem (Pr10) Anwendung.

3.5 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden beim Auftreffen eines fokussierten Elektronenstrahls auf eine Festkörperoberfläche entstehende Rückstreuungselektronen (BSE – backscattering electrons) und Sekundärelektronen (SE – secondary electrons) mit einem Elektronendetektor aufgenommen und in Lichtsignale umgewandelt. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Glaskeramiken diente ein Rasterelektronenmikroskop (Zeiss DSM 940a).

Die infolge des Auftreffens des Elektronenstrahls entstehende charakteristische Röntgenstrahlung der betreffenden angeregten Elemente kann qualitativ oder quantitativ über ein Röntgenspektrometer analysiert werden. Diese Elektronenstrahlmikroanalysen (EDX-Punkt-, Linien-, Flächen- und Rasteranalyse) erfolgten mit einem Röntgenspektrometer (eXL 10 Oxford Instruments) energiedispersiv unter Vakuum bei einer Anregungsspannung von 20 keV und Messzeiten von 100-200 s pro Spektrum. Die Vorbehandlungen der Glaskeramiken für diese Untersuchungen bestanden aus dem Schneiden und Polieren sowie aus der Bedampfung mit Kohlenstoff und der Fixierung auf einen Probenträger mit Leit-C.

3.6 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR)

Die EPR-Spektroskopie beruht auf Messungen des magnetischen Moments eines Elektrons, dem Elektronenspin. Dabei wird die Probe einem elektromagnetischen Wechselfeld der Induktion B_0 (100-500 mT) bei gleichzeitiger konstanter monochromatischer Mikrowellen-Bestrahlung (Frequenz $\nu = 9,339$ GHz) ausgesetzt. Wenn die Aufspaltung der zu den verschiedenen Elektronenspin-Zuständen gehörigen Eigenenergien mit der Energie der eingestrahlten Photonen übereinstimmt, kommt es zu einer Resonanzabsorption der eingestrahlten Energie. Es gilt [6]:

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0,$$

Gleichung 3.2

wobei μ_B das Bohrsche Magneton ($9,274078 \cdot 10^{-27}$ J/T), h das Plancksche Wirkungsquantum, und g der spektroskopische Aufspaltungsfaktor oder Korrekturfaktor

ist. Dieser g-Faktor ist spezifisch für eine bestimmte Frequenz ν und ein u. a. bestimmtes Ion. Voraussetzung ist die Verstärkung des Besetzungsunterschiedes der Energieniveaus bei ungepaarten Elektronen durch die Einwirkung des elektromagnetischen Wechselfeldes. Ungepaarte Elektronen finden sich in paramagnetischen Stoffen, z. B. Übergangsmetallionen mit ungerader, teilweise aber auch mit gerader Elektronenzahl [6,24,83]. Aus Gleichung 3.2 und dem Absorptionsspektrum kann der für ein bestimmtes Ion spezifische g-Faktor errechnet werden.

Die Untersuchungen wurden an ca. 1-3 mm großen Glasbruchstücken der verbliebenen Schmelze nach den Elektrolyseversuchen an einem Elektronenspinresonanz-Spektrometer (ZWG ERP 210) durchgeführt.

3.7 Mikrohärteprüfung

Unter dem Begriff Härte versteht man u. a. den Widerstand eines Werkstoffs, den dieser einer elastisch/plastischen Verformung beim Eindringen eines Prüfkörpers entgegensetzt [5]. Der Härtegrad des Werkstoffs wird aus der Prüflast bestimmt, die benötigt wird, um eine Verformung zu erzeugen und der Dimension der hinterlassenen Verformung. Für eine dauerhafte Verformung der Werkstoffoberfläche werden Eindringkörper (Indenter) aus verschiedenen Materialien mit diamantähnlicher Härte und unterschiedlicher Geometrien verwendet. Verbreitete Härtestandards sind Vickers-, Knoop-, Rockwell- und Brinellhärte [78].

Die Mikrohärteversuche wurden an einem Mikrohärteprüfer (Shimadzu HMV-200) mit Vickers-Indenter an polierten Glaskeramiken durchgeführt. Der Vickers-Indenter ist ein Diamant-Pyramiden-Eindringkörper mit einer quadratischen Grundfläche und einem Winkel von 136° zwischen den gegenüberliegenden Flächen. Die Prüflast für die Vickers-Eindrücke variierte zwischen 0,098 und 19,61 N. Die Haltezeiten betragen zwischen 5 und 20 s. Die Eindrücke wurden mit einem Struers Videomesssystem vermessen.

4 Experimente

4.1 Glassysteme

Die Experimente zur elektrolytisch induzierten Keimbildung und Kristallisation wurden mit Gläsern des Stoffsystems $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ durchgeführt. Jedoch zeigten erste Versuche mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dass eine Auswertung der texturierten Strukturen am Rasterelektronenmikroskop schwierig war. Grund dafür ist das geringe Atomgewicht von Lithium, das im SEM nicht erfasst werden kann. Folglich konnten nur Silicium und Sauerstoff detektiert werden. Daher wurden die Gläser mit den kontrastierenden Elementen Barium, Molybdän bzw. Lanthan dotiert, um Korngrenzen in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorzuheben. Dadurch sollte sich eine Restglasphase zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen anreichern und in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen den gewünschten Kontrast an den Korngrenzen liefern. Die Herstellung dieser Gläser wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.1.1 Lithiumdisilicat

Das Gemenge aus den Rohstoffen SiO_2 (Bremthaler Quarzitwerk Sipur A12-S3) und Li_2CO_3 (UCB, Belgien) wurde in einem Platintiegel in einem Mittelfrequenz-Induktionsofen (siehe Kapitel 3.1) bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ geschmolzen, 1,0 h gerührt, 1,5 h geläutert und anschließend in eine Graphitform gegossen. Das Grundglas kühlte an der Luft ab und wurde für die Weiterverwendung zerkleinert.

4.1.2 Bariumsilicat dotiertes Lithiumdisilicat

Das kontrastierende Element Barium wurde als Bariumsilicat dem Stoffsystem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit unterschiedlichen Ba/Si-Verhältnissen und variierenden Mengenanteilen zugegeben.

Die Herstellung der unterschiedlichen Bariumsilicate erfolgte in zwei Vorstufensinterprozessen. Die Gemenge für BaSiO_3 und BaSi_2O_5 aus den Rohstoffen BaCO_3 (p.a. Merck) und SiO_2 (Bremthaler Quarzitwerk Sipur A12-S3) wurden für 10 h bei 1050 °C und für 15 h bei 1250 °C gesintert. Das Gemenge für BaSi_3O_7 aus den gleichen Rohstoffen durchlief zwei Sinterprozesse von 2 h bzw. 6 h bei 1050 °C. Die Sinterprodukte wurden zwischen den Prozessen aufgemahlen. Eine Überprüfung auf die Zusammensetzung der hergestellten Bariumsilicate erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie.

Die Sinterprodukte wurden dem zerkleinerten Lithiumdisilicat Grundglas in folgenden Mengenanteilen zugegeben:

- $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$

Anschließend wurden die Gemenge bei 1400 °C geschmolzen, 1,0 h gerührt und 1,5 h geläutert.

Die Herstellung des Glases $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ erfolgte ohne Vorstufensintern direkt durch das Schmelzen des Gemenges der Rohstoffe Li_2CO_3 , SiO_2 und BaCO_3 bei 1400 °C, wobei anschließend bei dieser Temperatur 1,0 h gerührt und 1,0 h geläutert wurde.

Die Schmelzen wurden auf einen Kupferblock gegossen. Die Gläser kühlten an der Luft ab und wurden für die Weiterverwendung zerkleinert.

4.1.3 Lithiummolybdat dotiertes Lithiumdisilicat

Durch Zugabe von Molybdän als Li_2MoO_4 zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ sollte der Abdampfverlust von Molybdän beim Schmelzen verringert werden. Li_2MoO_4 wurde in fünf Vorstufensinterprozessen (7-13 h bei 500-550 °C) aus den Rohstoffen Li_2CO_3 (UCB; Belgien) und MoO_3 (Reachim) hergestellt. Zwischen den Sinterprozessen erfolgte ein Aufmahlen und Pressen der Produkte mit Drücken von 48-64 MPa. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie bestätigten die Zusammensetzung des hergestellten Rohstoffs (siehe Abbildung 4.1). Für die Herstellung des Glases

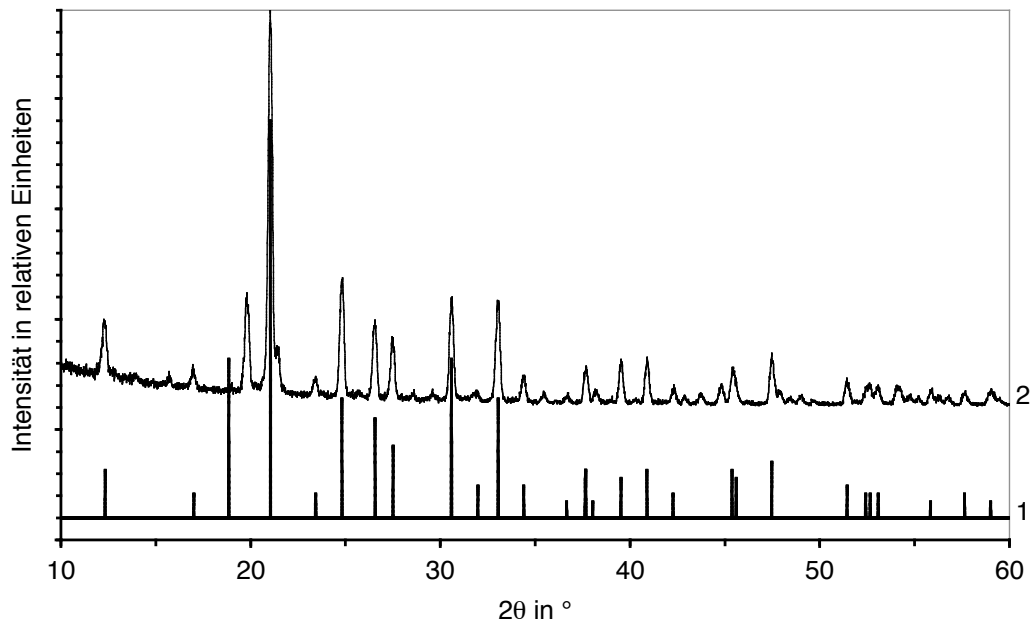


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramm des hergestellten Rohstoffs Li_2MoO_4 (2) sowie die charakteristischen Reflexe von Li_2MoO_4 (JCPDS-Nr.: 12-0763) (1), vermessen mit Cu-K_α .

$99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ wurde das Gemenge aus den Rohstoffen Li_2CO_3 , SiO_2 und Li_2MoO_4 auf $1300\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur $1,0\text{ h}$ gerührt und $1,0\text{ h}$ geläutert.

Die Schmelze wurde auf einen Kupferblock gegossen. Das Glas kühlte an der Luft ab und wurden für die Weiterverwendung zerkleinert.

4.1.4 Lanthanoxid dotiertes Lithiumdisilicat

Das Glas mit der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ wurde aus einem Gemenge mit den Rohstoffen Li_2CO_3 , SiO_2 und La_2O_3 (p.a. Merck) bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Schmelze wurde $1,5\text{ h}$ gerührt, $1,5\text{ h}$ geläutert, auf einen Kupferblock gegossen und an der Luft abgekühlt. Das Glas wurde für die Weiterverwendung zerkleinert.

Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Herstellung der aller Gläser dieser Arbeit.

Tabelle 4.1: Übersicht der Gläser und ihrer Herstellung

	Rohstoffe	Vorstufensintern	Schmelzen	Gießen
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2$			in Graphitform
$97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2 / \text{BaCO}_3$	BaSi_2O_5 10 h – 1050 °C Mahlen 15 h – 1250 °C	1400 °C 1,0 h Rühren 1,5 h Läutern	auf Kupferblock
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$			1400 °C 1,0 h Rühren 1,0 h Läutern	
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$		BaSi_3O_7 2 h – 1050 °C Mahlen 6 h – 1050 °C	1400 °C 1,0 h Rühren 1,5 h Läutern	
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$		BaSi_2O_5 10 h – 1050 °C Mahlen 15 h – 1250 °C		
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$		BaSiO_3 10 h – 1050 °C Mahlen 15 h – 1250 °C		
$99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2 / \text{MoO}_3$	Li_2MoO_4 Tabletten 5x 7-13 h 500-550 °C	1300 °C 1,0 h Rühren 1,0 h Läutern	
$97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2 / \text{La}_2\text{O}_3$		1400 °C 1,5 h Rühren 1,5 h Läutern	

4.2 Experimenteller Aufbau zur elektrolytisch induzierten Keimbildung

Die Versuche zur Elektrolyse erfolgten in einem 100 ml Pt-Tiegel, der durch einen Mittelfrequenz-Induktionsofen erhitzt wurde (siehe Abbildung 4.2). Unmittelbar auf dem Tiegel befand sich eine Abdeckung aus Al_2O_3 -Keramik und drei Lagen Keramikkfaserpapiers (Habegger AGT Typ 9000 BL). Die Abdeckung diente zur Minimierung des Temperaturgradienten in der Schmelze (siehe Kapitel 4.5). Ein 16 mm breites Loch in der Abdeckung ermöglichte die Beobachtung des Kristallwachstums in der Schmelze und die Installation eines Pt- oder Pt/Rh10-Drahtes (\varnothing 0,35 mm), der als Kathode an eine Präzisionskonstantstromquelle angeschlossen und in die Schmelze eingetaucht wurde. Als Anode diente ein weiterer am Pt-Tiegel angeschweißter Pt-Draht. Zwischen den beiden Elektroden wurde ein Voltmeter parallel geschaltet.

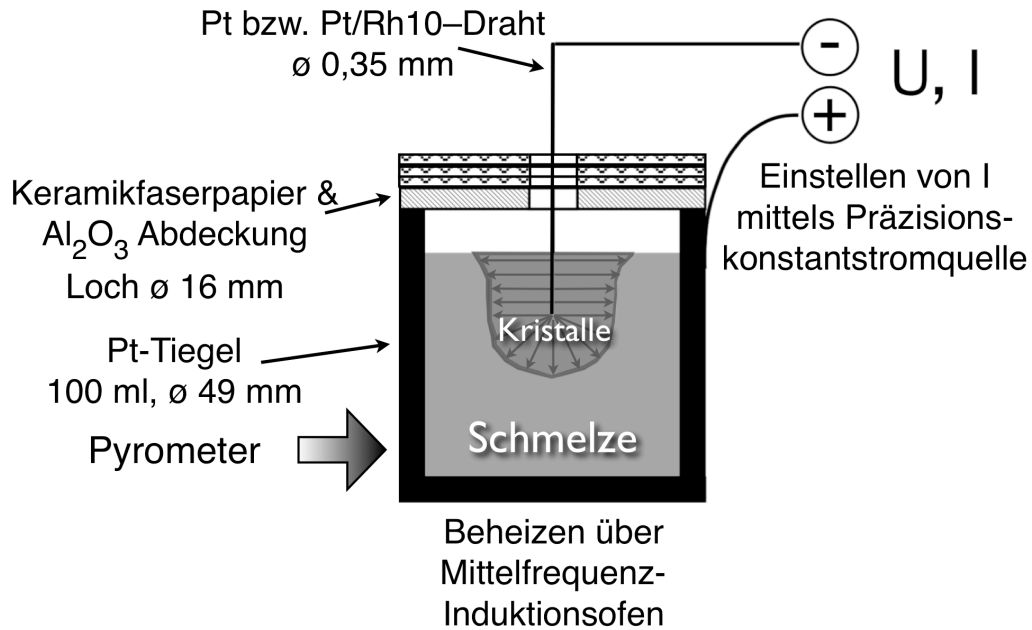


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur elektrolytisch induzierten Keimbildung. Wiedergegeben ist eine Situation nach erfolgtem Wachstum.

4.3 Versuchsdurchführung

Alle Elektrolyseversuche verliefen nach folgender Methodik:

Nachdem der Pt-Tiegel mit der jeweiligen Schmelze auf eine Temperatur von 1400 °C erhitzt worden war und sich eine blasenfreie Schmelze eingestellt hatte, wurde der Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht in eine definierte Tiefe in die Schmelze eingetaucht. Daraufhin erfolgte die Abkühlung auf die jeweilige Versuchstemperatur. Um eine gewisse thermische Äquilibrierung der Schmelze zu gewährleisten und um sicher zu sein, dass keine spontane Keimbildung und Kristallisation auftrat, blieb das System ohne jegliche Änderung weiterer Parameter für mindestens 5 min unter Beobachtung. Setzte keine spontane Keimbildung ein, wurde die Keimbildung am kathodischen Pt-Draht durch Einstellen des Stromes induziert und gleichzeitig die Zeitmessung gestartet. Mit Einstellen des Stromes zwischen Pt-Draht (Kathode) und Pt-Tiegelwand (Anode) und dem damit verbundenen Aufbau eines Potentials begannen die Kristalle radial in die Schmelze zu wachsen. Die durch Kristallisation entstandene Glaskeramik wurde bei einer Größe von rund 2 cm durch Herausziehen des Pt-Drahtes der Schmelze entnommen und an der Luft abgekühlt.

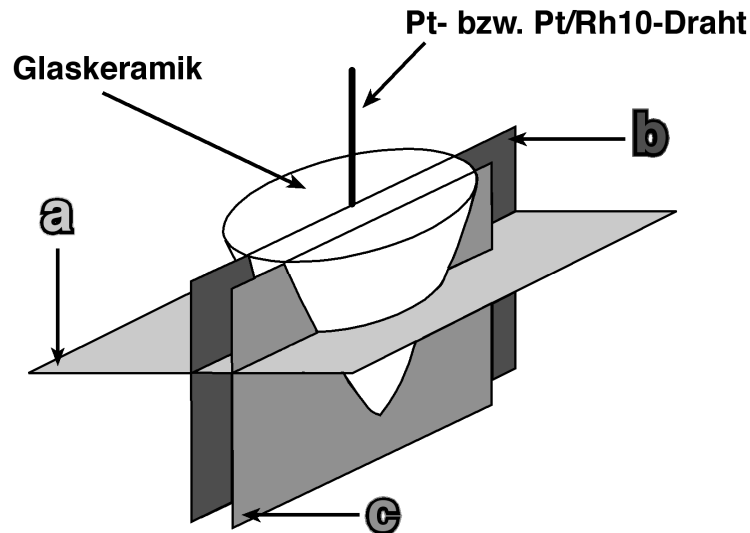


Abbildung 4.3: Schnittlagen in der Glaskeramik (a) senkrecht am Draht, (b) parallel zum Draht und (c) parallel im Abstand vom Draht.

Der Glaskeramikkörper wurde vermessen und senkrecht am Draht, parallel zum Draht oder parallel im Abstand vom Draht geschnitten (siehe Abbildung 4.3).

Im Folgenden werden die Einstellungen verschiedener Parameter während der Elektrolyseversuche beschrieben:

- Es wurden 31 Versuche mit allen Gläsern durchgeführt, bei der die Schmelze bei jedem Versuch auf eine Temperatur von $622\text{ °C} < T < T_{\text{Liquidus}}$ abgekühlt wurde. Die eingestellte Stromstärke betrug 5 mA. Die Drahteintauchtiefe variierte zwischen 3,0 und 32,3 mm.
- Bei sieben Versuchen mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ wurde eine Stromstärke von $0,05 < I < 10$ mA eingestellt. Die Temperatur der Schmelze betrug jeweils 960 °C . Die Drahteintauchtiefe variierte zwischen 11,5 und 15,8 mm.
- Die Elektrolyseexperimente wurden mit Hilfe einer Präzisionskonstantstromquelle (siehe Kapitel 3.1) galvanostatisch durchgeführt. Die entstandenen Potentiale wurden mit einem Voltmeter gemessen. Angesichts der Tatsache, dass der Stromfluss auf Grund ungenügend hohen Potentials abfallen und somit ein Aufbau und Änderung der Reaktionsprodukte an den Elektroden verhindert werden kann, wurde auf die Regelung eines konstanten Potentials verzichtet. Bei einem geregelten Stromfluss ist eine konstante Stromdichte

an den Elektroden respektive der Transport elektrischer Ladungsträger gewährleistet. Der Stromfluss konnte in der Regel nach 1 bis 5 min Elektrolysezeit abgeschaltet werden, da dieser einer Notwendigkeit für das weitere Wachstum der Kristalle entbehrte.

Folgende Messgrößen wurden während der Elektrolyseversuche bestimmt:

- Die Zeit zwischen Einstellen des Stromes und der Entnahme der Glaskeramik aus der Schmelze wurde gemessen. Diese entspricht der Wachstumszeit, wenn man der Beobachtung Rechnung trägt, dass das Kristallwachstum mit Einstellen des Stromes begann.
- Die Messung entstandener Potentiale während der Elektrolyse erfolgte mit einem Voltmeter.
- Nach Beendigung der Versuche fand eine Vermessung der entnommenen Glaskeramikkörper statt, wobei neben der Länge auch die maximale radiale Ausdehnung der Glaskeramik gemessen wurde, da diese der Länge eines in der Schmelze gewachsenen Kristalls entspricht.

4.4 Ziehversuche

Das Ziel der Ziehversuche war es, in drahtfernen Bereichen eine hochgradig gerichtete Glaskeramik zu erhalten. Die Idee für die Ziehversuche lieferte die Erkenntnis, dass die Kristalle radialstrahlig in die Schmelze wachsen (detaillierte Ausführungen dazu in Kapitel 5.6). Durch ein Herausziehen der Glaskeramik aus der Schmelze während ihres Wachstums sollten die Kristalle in ihrem Wachstum bevorzugt werden, deren Wachstumsrichtung antiparallel Ziehrichtung ist.

Die Ziehversuche erfolgten in einem 300 ml Pt-Tiegel, der im Mittelfrequenz-Induktionsofen beheizt wurde, in den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$, $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$, $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ und $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ (siehe Abbildung 4.4). Die Ziehapparatur bestand aus einem Linearantrieb (Jenaer Antriebstechnik MLE-ZF-100-250-550-01).

Nachdem die Schmelze von 1400 °C auf die jeweilige Versuchstemperatur abgekühlt worden war, begannen mit Einstellen eines Stromes Kristalle am Pt-Draht (gleiche Versuchsanordnung wie in Kapitel 4.2 beschrieben) radialstrahlig in die

Schmelze zu wachsen. Erreichte die Glaskeramik an der Schmelzoberfläche einen Durchmesser von rund 2 cm, begann der Ziehprozess. Die Ziehgeschwindigkeit war dabei abhängig von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit antiparallel zur Ziehrichtung und der Volumenabnahme der Schmelze im Tiegel. Die Geschwindigkeit wurde über einen DC-Servomotor (Jenaer Antriebstechnik E588A-MGB-8-2100-0) per Hand mit Sicht auf das Kristallwachstum geregelt.

Des Weiteren wurde bei jedem Ziehversuch ein im Durchmesser 13 mm und 40-50 mm langes Quarzglasrohr (qsil ilmasil® PN) in die Schmelze bei 1400 °C getaucht (siehe Abbildung 4.4). Der Pt-Draht, ebenfalls in der Schmelze, befand sich in der Mitte des Quarzglasrohres am oberen Ende. Das Quarzglasrohr sollte eine seitliche Ausdehnung der Glaskeramik unterdrücken. Eine spontane Keimbildung und Kristallisation konnte nicht beobachtet werden, da sich die Schmelze in unmittelbarer Umgebung der Quarzglasrohrwandung an SiO_2 anreicherte und somit die Keimbildung gehemmt wurde. Die im Quarzglasrohr gewachsene Glaskeramik konnte einschließlich des Quarzglasrohres mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit aus der Schmelze gezogen werden.

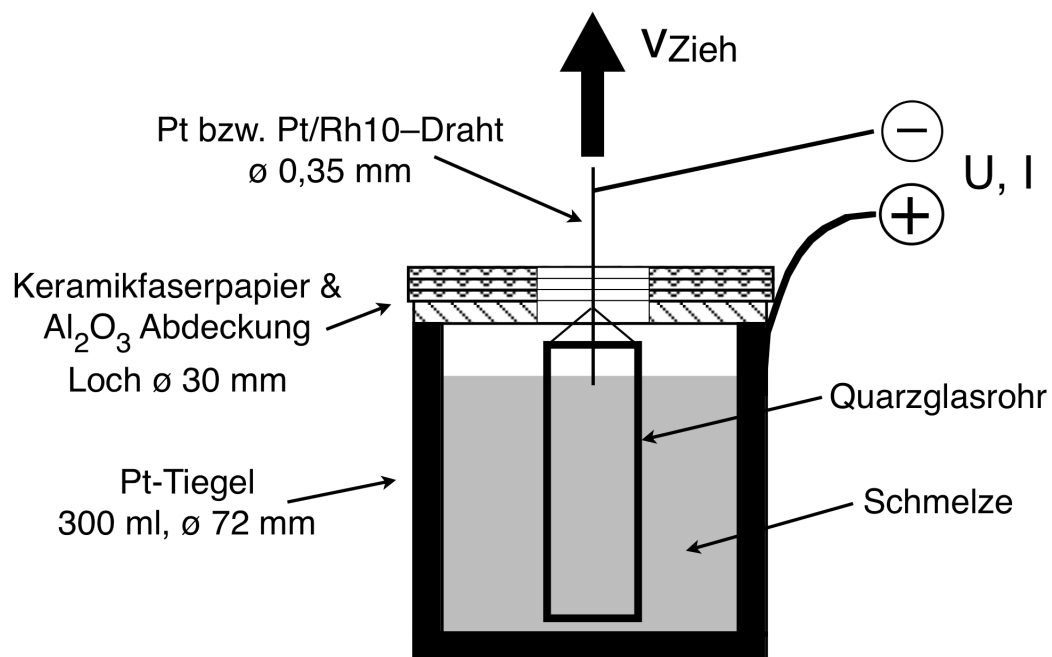


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Apparatur für die Ziehversuche mit Quarzglasrohr zu Beginn der Elektrolyse.

In beiden Versuchsanordnungen (mit und ohne Quarzglasrohr) kühlten die Glaskeramiken nach vollständiger Entnahme an der Luft ab. Anschließend wurden die Glaskeramiken senkrecht am Draht und/oder parallel zum Draht geschnitten (siehe Abbildung 4.3).

4.5 Temperaturgradienten

Die apparative Anordnung des Induktionsofens bedingt eine inhomogene Temperaturverteilung im Pt-Tiegel. Im Mittelfrequenz-Induktionsofen koppelt die Leistung fast ausschließlich in den zylindrischen Teil (Wandung) des Pt-Tiegels ein. Von dort wird die Wärme an kältere Stellen des Tiegels und in die Schmelze transportiert. Durch Konvektion und Strahlung wird Wärme an die Umgebung in dieser Versuchsanordnung abgegeben. Die Wärmestrahlung dominiert in diesem Fall. Am Boden des Pt-Tiegels sind die Verluste gering, da der Pt-Tiegel auf einer gut isolierenden Al_2O_3 -Schüttung steht. Im zylindrischen Teil werden die Wärmeverluste durch die einkoppelnde Leistung kompensiert. Hohe Wärmeverluste treten an der Schmelzoberfläche auf, da hier keine Isolierung oder Leistungszufuhr vorhanden sind. Folglich befindet sich in der Mitte der Schmelzoberfläche die kälteste Stelle der Schmelze.

Um Aufschluss über die Temperaturverteilung zu erhalten, wurden Gradienten unter verschiedenen Bedingungen in einem 100 ml Pt-Tiegel (\varnothing 49 mm, Höhe 56 mm) gemessen, in dem die Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ einen Füllstand bis auf eine Höhe von 33 mm erreichte. Wie auch bei den Elektrolyseversuchen waren die Seitenwände des Tiegels mit Al_2O_3 -Fasermaterial (Altramat) in einem Abstand von 2 cm isoliert. Der Tiegel stand auf einer Al_2O_3 -Schüttung. Nach der Einregelung einer bestimmten Temperatur über ein Pyrometer am unteren Drittel des Tiegels wurde die Temperaturverteilung mit einem Pt-Pt/Rh10-Thermoelement an verschiedenen Punkten in der Schmelze gemessen. Dabei handelte es sich um 3 horizontale Messreihen (im Zentrum, am Rand und auf halbem Radius des Tiegels) mit jeweils 8 vertikalen Messpunkten. Mit Hilfe des Mathematikprogramms MATLAB[®] wurden die gemessenen ortsabhängigen

Temperaturen unter der Annahme einer rotationssymmetrischen Verteilung interpoliert und visualisiert.

Abbildung 4.5 zeigt anhand einer farbproportionalen Darstellung die ermittelten Temperaturen im Tiegel. Dargestellt ist die Temperaturverteilung in der Schmelze bei 1400 °C (über Pyrometer eingestellt). Aus dem Vergleich der Temperaturgradienten ist eine drastische Reduzierung des Gradienten mit Abdeckung am Tiegel (b) (siehe Kapitel 4.2) gegenüber des Gradienten ohne Abdeckung (a) ersichtlich. In der Mitte der Oberfläche der Schmelze verbleibt ein Ort geringerer Temperatur, der auf das Loch in der Abdeckung mit 16 mm Durchmesser zurückzuführen ist, welches als Hauptwärmesenke fungiert.

Die Temperaturgradienten der Schmelze im Pt-Tiegel mit Abdeckung konnten durch Messungen bei 1100, 1200, 1300 und 1400 °C verifiziert werden. Abbildung 4.6 zeigt, dass ein Temperaturgradient bei unterschiedlichen Temperaturen und gleicher Abdeckung zwar vorhanden ist, sich hinsichtlich seines Verlaufs aber nur unerheblich unterscheidet.

Zur Auswertung der Versuche wurden die Temperaturen dahingehend korrigiert, indem diese anhand der Temperaturgradientabbildungen für die eingestellten Versuchstemperaturen abgelesen wurden.

Infolge der veränderten Tiegeldimensionen bei den Ziehversuchen kam eine andere Verfahrensweise zur Verifizierung der Oberflächentemperatur der Schmelze zur Anwendung.

Im Vorfeld eines jeden Ziehversuches wurde ein Pt-Pt/Rh10-Thermoelement bei 1400 °C (Reglertemperatur am Pyrometer) kurz unter die Schmelzoberfläche in die Pt-Tiegelmitte eingetaucht. Anschließend kühlte die Schmelze auf die jeweilige Versuchstemperatur ab. Von einer thermischen Äquilibrierung der Schmelze konnte ausgegangen werden, sobald keine zeitliche Änderung der Temperatur des Thermoelements erfolgte. Danach wurde die Schmelze wieder auf 1400 °C erhitzt, das Thermoelement entfernt und der Pt-Draht und gegebenenfalls das Quarzglasrohr in die Schmelze installiert. Nach dem Abkühlen des Systems auf Versuchstemperatur und dem Ablauf der Zeitspanne, die im Vorfeld zur thermischen Äquilibrierung gemessen wurde, begannen die Versuche wie oben beschrieben.

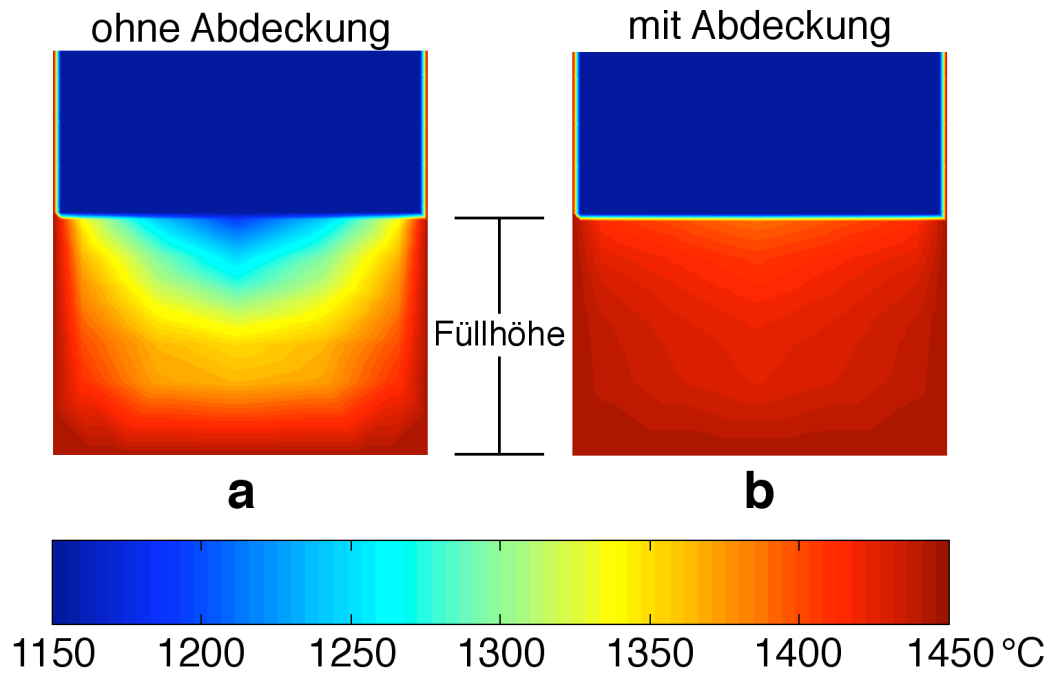


Abbildung 4.5: Temperaturgradienten der Schmelze im Induktionsofen bei 1400 °C (a) ohne Abdeckung und (b) mit Abdeckung am Tiegel mit einem Loch (\varnothing 16 mm). Pt-Tiegel: 100 ml, $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ Schmelze.

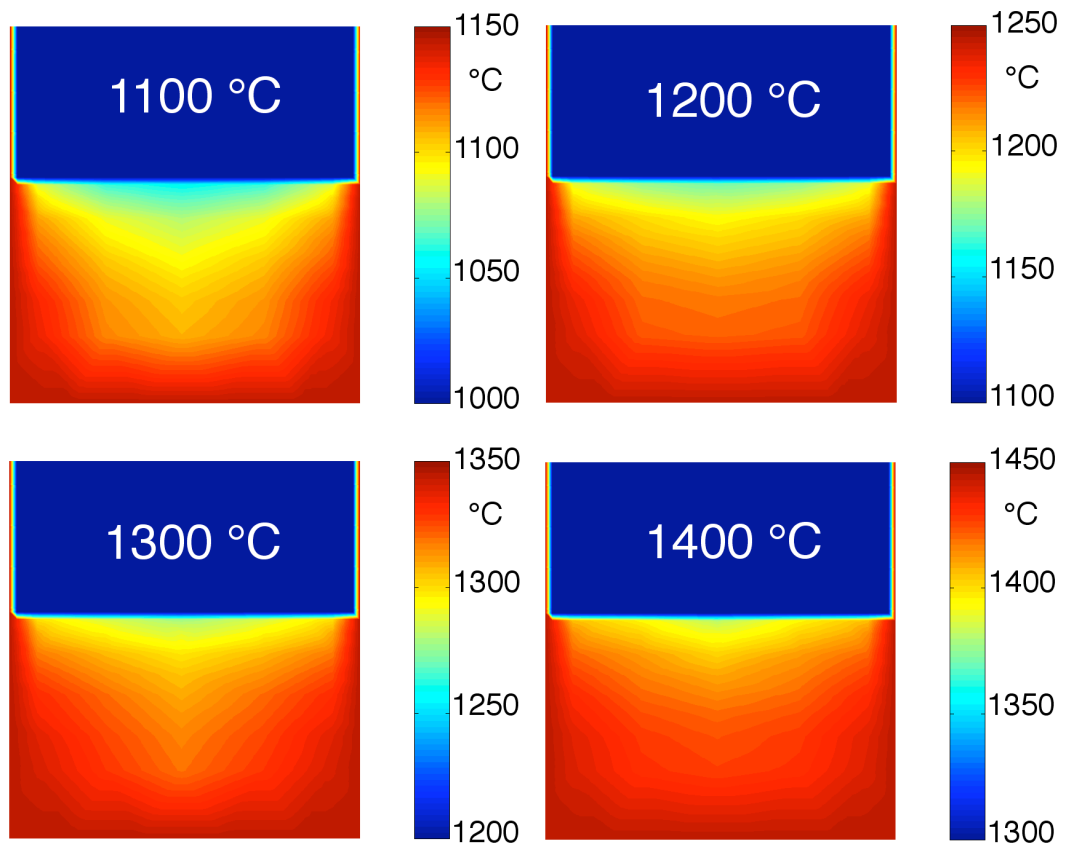


Abbildung 4.6: Temperaturgradienten der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ in Abhängigkeit der Reglertemperaturen von 1100, 1200, 1300 und 1400 °C mit der Abdeckung am Tiegel. Die Temperaturskalen sind für die einzelnen Profile angegeben.

4.6 Temperaturmessung der Kristallisationsfront

Um die Auswirkungen der exothermen Reaktion der Kristallisation auf die Temperatur in unmittelbarer Umgebung des Kristallwachstums ermitteln zu können, wurde eine Messung mit einem Pt-Pt/Rh10-Thermoelement durchgeführt. Dieses wurde rund 5 mm unterhalb der Schmelzoberfläche in einer Entfernung zur Kathode von rund 25 mm installiert (siehe Abbildung 4.7). Die Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$ kühlte auf 923 °C ab und konnte innerhalb von 20 min bei dieser Temperatur thermisch äquilibrieren. Anschließend begann die Elektrolyse mit einer eingestellten Stromstärke von 5 mA.

Die Messung der Thermospannung des Thermoelements wurde mit einem Digitalvoltmeter (Gossen-Metrawatt METRA Hit 22s) mit Datenlogger (Gossen-Metrawatt METRA Hit SI232) zu Beginn der Elektrolyse aktiviert. Es erfolgte Keimbildung und Kristallisation. Die entstehende Kristallisationsfront bewegte sich radialstrahlig in die Schmelze und auch in Richtung des Thermoelements, bis letztlich das Thermoelement von der Schmelze umwachsen war.

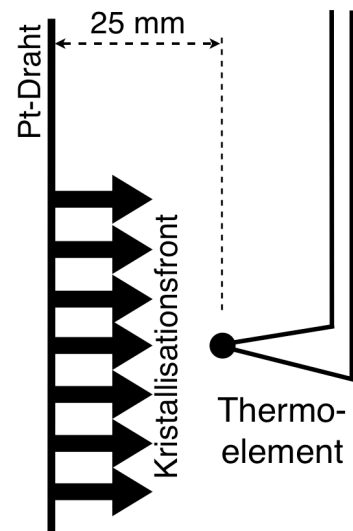


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung zur Messung des Durchgangs der Kristallisationsfront am Thermoelement.

5 Ergebnisse und Auswertung

5.1 Thermochemische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der thermochemischen Eigenschaften der Gläser wurde die Differenz-Thermoanalyse angewandt. Die in den folgenden Kapiteln aufgezeigten Ergebnisse wurden bei der Wahl der jeweiligen Versuchstemperaturen für die Elektrolyseexperimente berücksichtigt. Die Temperaturen der exothermen bzw. endothermen Effekte wurden anhand der Peakmaxima bzw. -minima in den DTA-Kurven bestimmt.

5.1.1 Lithiumdisilicat Grundglas

In Abbildung 5.1 sind die DTA-Aufheiz- (a) und Abkühlkurven (c) des gepulverten Grundglases sowie die DTA-Aufheizkurve einer massiven Glasprobe (≈ 50 mg) (b) von Lithiumdisilicat dargestellt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug

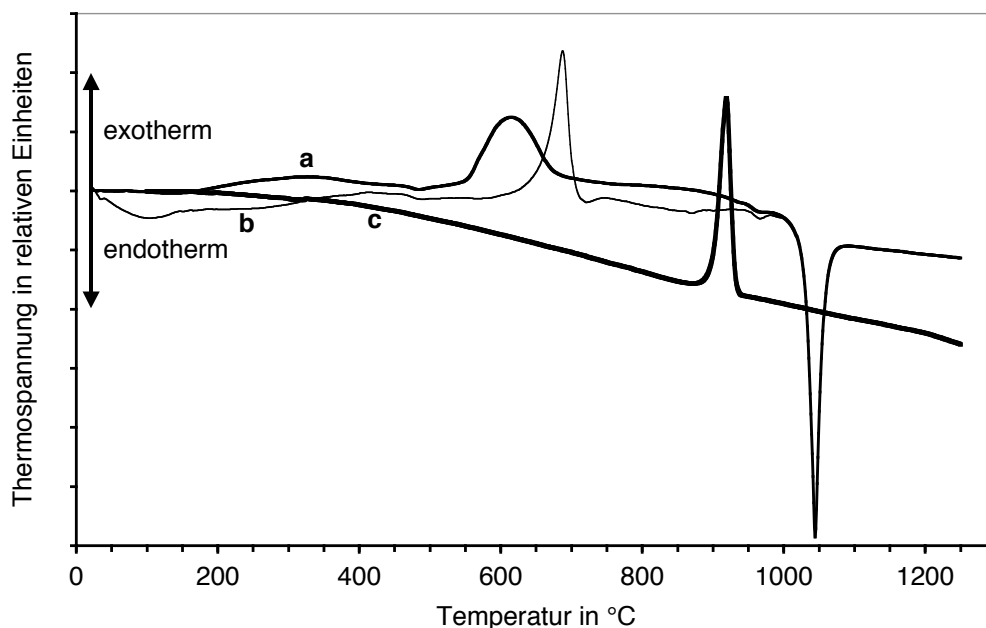


Abbildung 5.1: Differenz-Thermoanalyse des gepulverten Grundglases von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Aufheiz (a)- und Abkühlkurve (c) sowie der Aufheizkurve einer massiven Glasprobe (b) von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 K/min.

jeweils 10 K/min. In den Graphen sind anhand der Aufheizkurvenverläufe (a) und (b) jeweils eine Stufe bei rund 465 °C (onset Temperaturen) zu erkennen. Ein wesentlicher Unterschied wird in der Lage der exothermen Peaks in den Aufheizkurven deutlich (Glaspulver ca. 614 °C, massive Glasprobe ca. 687 °C). In beiden Aufheizkurven sind des Weiteren endotherme Peaks bei 972 °C (a) und 970 °C (b) erkennbar. Die DTA-Aufheizkurve der Pulverprobe wurde bis 1250 °C aufgenommen, so dass ein endothermer Peak im Bereich von 1044 °C erfasst wurde. In der Abkühlkurve (Abkühlrate 10 K/min) für die Pulverprobe (c) wurde ein exothermer Peak bei 919 °C registriert.

5.1.2 Bariumsilicat dotiertes Lithiumdisilicat Grundglas

Abbildung 5.2 zeigt DTA-Aufheiz- (dünne Linien) bzw. Abkühlkurven (dicke Linien) der bariumhaltigen Lithiumdisilicat Gläser. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 K/min. In allen Aufheizkurven ist jeweils eine Stufe im Temperaturbereich von ca. 456 bis 463 °C (onset Temperaturen) zu verzeichnen. Ein exothermer Peak der Aufheizkurve des Glases $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$ befindet sich bei ca. 618 °C. Alle weiteren Aufheizkurven zeigen mit steigender Ba-Konzentration eine Verringerung

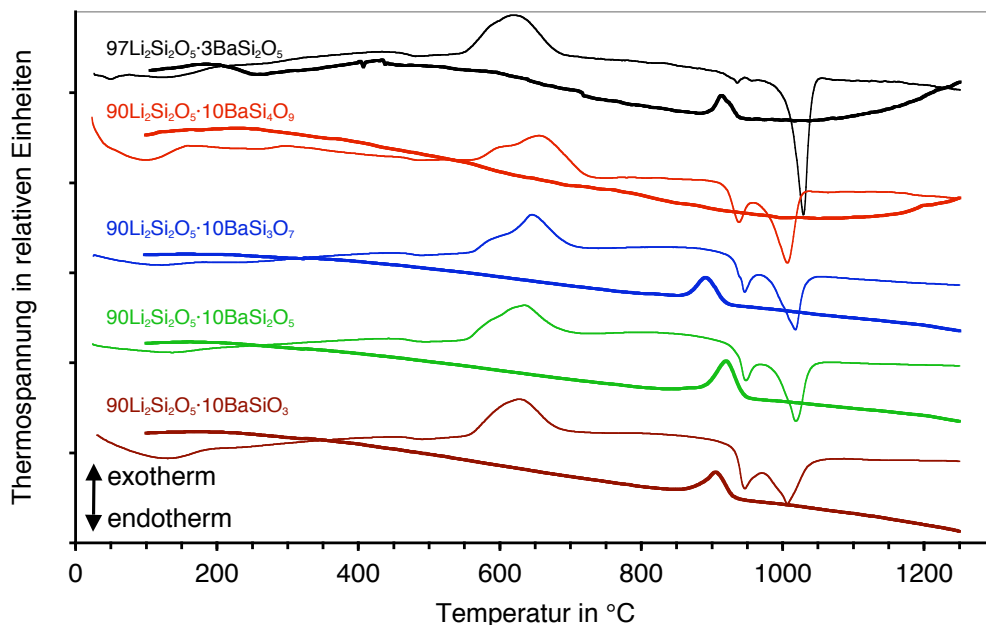


Abbildung 5.2: Differenz-Thermoanalyse der Bariumsilicat dotierten Lithiumdisilicat Grundgläser mit Aufheiz- (dünne Linien) und Abkühlkurven (dicke Linien). Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 K/min.

des exothermen Peaks von ca. 655 auf bis zu 628 °C. Sämtliche DTA-Aufheizkurven der Bariumsilicat dotierten Gläser weisen einen endothermen Peak im Temperaturbereich von 936 bis 948 °C auf. Darüber hinaus sind in den Aufheizkurven endotherme Peaks bei ca. 1029 °C für das Glas $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$, bei ca. 1018 °C für die Gläser $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ sowie bei rund 1006 °C für die Gläser $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ erkennbar. Exotherme Peaks zwischen 890 und 920 °C konnten beim Abkühlen aller Bariumsilicat dotierten Gläser, außer beim Glas $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$, beobachtet werden. Zusammenfassende und detaillierte Informationen über die Temperaturen aus den DTA-Kurven sind in Tabelle 5.1 (Seite 39) aufgeführt.

5.1.3 Lithiummolybdat bzw. Lanthanoxid dotiertes Lithiumdisilicat Grundglas

In Abbildung 5.3 sind die Aufheiz- (dünne Linien) und Abkühlkurven (dicke Linien) der DTA der Gläser $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ (a) und $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ (b) dargestellt. Die Aufheizkurve des Lithiummolybdat dotierten Glases lässt eine Stufe bei ca. 461 °C erkennen, die des lanthanhaltigen Glases bei ca. 464 °C (onset

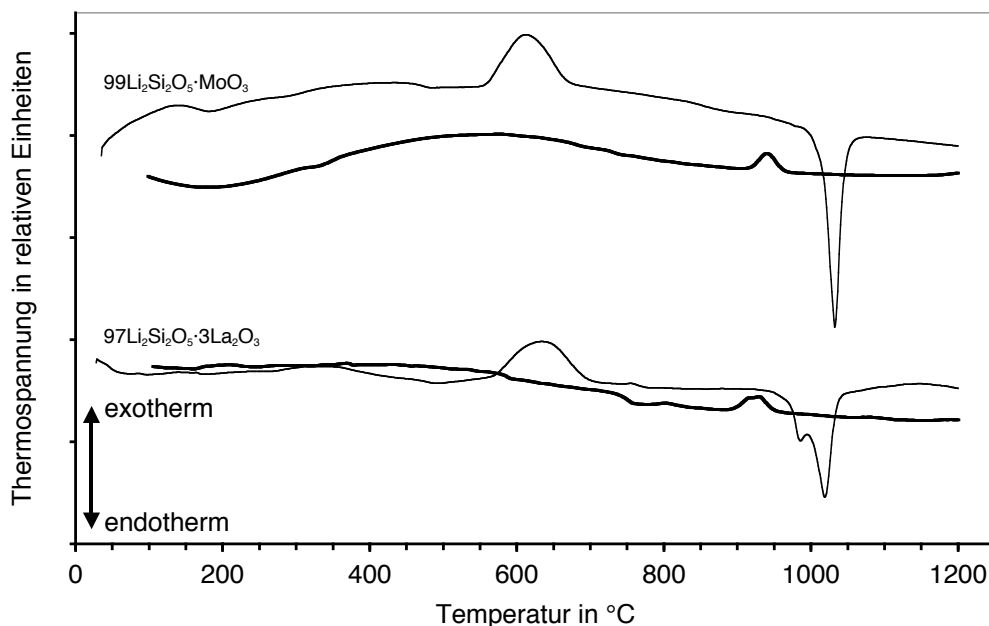


Abbildung 5.3: Differenz-Thermoanalyse des Glases $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ und des Glases $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ mit Aufheiz- (dünne Linien) und Abkühlkurve (dicke Linien). Aufheiz- und Abkühlraten betragen 10 K/min.

Temperaturen). Exotherme Peakmaxima der Aufheizkurven ergaben sich für das molybdänhaltige Glas bei ca. 613 °C und für das Glas mit Lanthanoxid bei ca. 634 °C. Ein endothermer Peak um 1032 °C ist in der Aufheizkurve des Glases $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ erkennbar. Die Aufheizkurve des Glases $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ zeigt endotherme Peaks bei ca. 983 °C und bei ca. 1017 °C. Des Weiteren verweisen die Peaks in den Abkühlkurven um 940 °C für das molybdänhaltige Glas und um 929 °C für das lanthanhaltige Glas auf eine exotherme Reaktion hin.

Die ermittelten Temperaturen aller Gläser sind zusammenfassend in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht der ermittelten Temperaturen aller Gläser aus den DTA-Messungen.

		Stufe (onset) (Aufheizen) T in °C	exothermer Peak (Aufheizen) T in °C	exothermer Peak (Abkühlen) T in °C	endothermer Peak I (Aufheizen) T in °C	endothermer Peak II (Aufheizen) T in °C
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	massive Glasprobe	464	614	919	972	1044
	Gaspulver	466	687	919	972	1044
$97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$		460	618	913	936	1029
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$		461	655	–*	938	1006
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$		456	646	890	946	1018
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$		457	634	920	948	1018
$90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$		463	628	905	946	1006
$99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$		461	613	940	n. n.	1032
$97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$		464	634	929	985	1019

* kristallisierte nicht bei 10 K/min Aufheizrate

5.2 Stromdichte-Spannungs-Abhängigkeit

In sieben Versuchen mit einer Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ wurde bei konstanter Temperatur von 960 °C jeweils eine unterschiedliche Stromstärke für die Elektrolyse verwendet (siehe Kapitel 4.3). Die Spannungen zwischen den Elektroden wurden je nach eingestellter Stromstärke nach 1,0; 1,5; 2,0 und 2,5 min gemessen. Die Abhängigkeit dieser Spannung (als Funktion der Zeit) von der Stromdichte (Stromstärke pro Anodenfläche) ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Zeitabhängigkeit der Spannung zeigt sich bei einer Stromdichte von 414 A/m². Hier steigt die Spannung mit der Zeit von 2,2 auf 2,4 V.

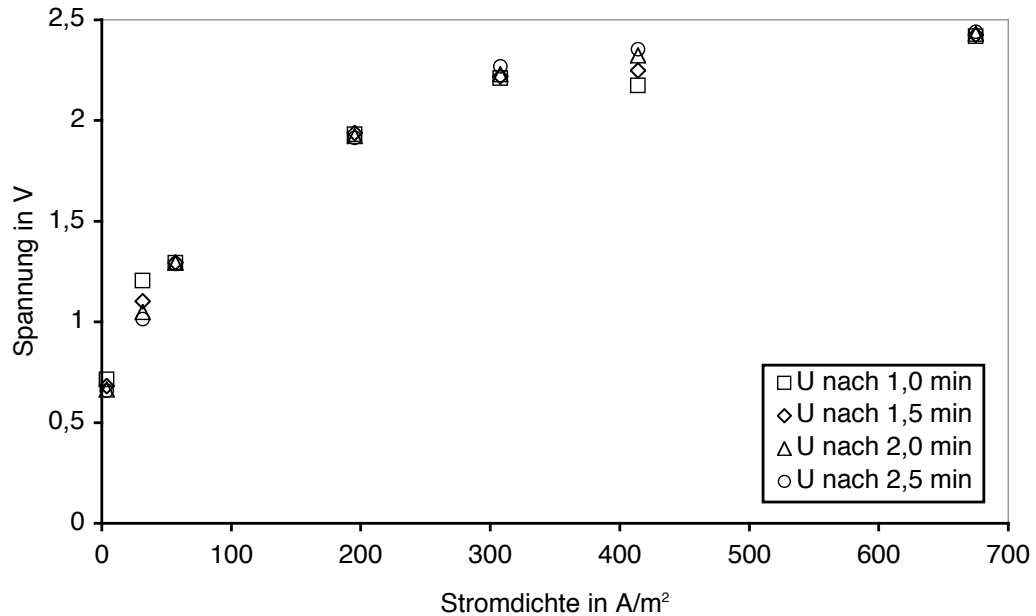


Abbildung 5.4: Spannung vs. Stromdichte in Abhängigkeit der Zeit für Versuche in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei einer Stromstärke von 32 A/m^2 sinkt die Spannung von $1,2$ auf $1,0\text{ V}$. Generell aber ist die Spannung nur in einem geringen Maße zeitabhängig.

Eine deutliche Abhängigkeit zeigt die Spannung hingegen von der Stromdichte. Bei einer Stromdichte von 4 A/m^2 beträgt die Spannung $0,7\text{ V}$. Diese steigt mit zunehmender Stromdichte bis auf $2,3\text{ V}$ bei einer Stromdichte von 308 A/m^2 . Ein weiterer Anstieg der Stromdichte führt zu einem schwachen Ansteigen der Spannung, die sich einem Betrag von rund $2,5\text{ V}$ nähert. Beim Abschalten des Stromes wurde ein langsames Absinken der Spannung auf 0 V beobachtet.

5.3 Kristallwachstumsgeschwindigkeiten

Aus den Verhältnissen der Radien der Glaskeramiken und den jeweiligen gemessenen Wachstumszeiten ließen sich Kristallwachstumsgeschwindigkeiten für jede gewachsene Glaskeramik in Abhängigkeit der Temperatur errechnen.

In Abbildung 5.5 sind die KWG in Abhängigkeit der Versuchstemperaturen im Bereich von 622 bis $1033\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Unterhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die Lithiumdisilicat Kristalle in der Schmelze des Stoffsystems $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die höchsten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten. Hier liegt die größte KWG mit $9,5 \cdot 10^{-5}\text{ m/s}$

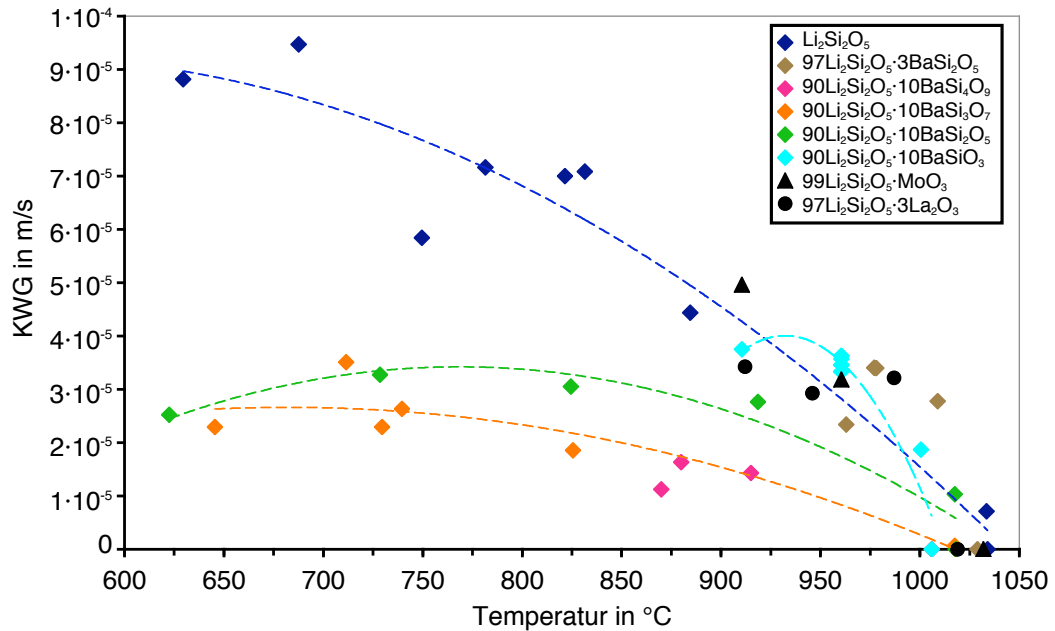


Abbildung 5.5: Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von Lithiumdisilicat vs. Temperatur für alle durchgeführten Experimente. Die Linien dienen der besseren visuellen Darstellung.

(5,7 mm/min) bei 688 °C. Deutlich wird auch, dass hier mit abnehmender Temperatur die KWG steigt. Für die Lithiumdisilicat Kristalle aus den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bleiben die KWG unterhalb einer Temperatur von 920 °C mit $2 \cdot 10^{-5}$ bzw. $3 \cdot 10^{-5}$ m/s nahezu konstant. Im Temperaturbereich zwischen 860 und 920 °C sind die KWG für die Kristallisationsexperimente in den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ mit $1,1 \cdot 10^{-5}$ m/s die geringsten. Es wird deutlich, dass mit steigender Ba-Konzentration der Schmelze die KWG für Lithiumdisilicat zunehmen, im Vergleich zur undotierten Lithiumdisilicat Schmelze jedoch geringere Geschwindigkeiten aufweisen. Die Lithiumdisilicat Kristalle in den Schmelzen mit weniger hohen Dotierungen wie $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$, $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$, und $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ weisen ähnlich große KWG im Temperaturbereich von 900 bis 1020 °C wie die in der $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Schmelze auf. Einflüsse wie spontane Keimbildung und Kristallisation beim Unterkühlen der Schmelzen verhinderten eine lückenlose Aufnahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten über den gesamten Temperaturbereich.

5.4 Temperaturmessung an der Kristallisationsfront

Das in Kapitel 4.6 beschriebene Passieren der Kristallisationsfront am Thermoelement ergab den in Abbildung 5.6 dargestellten Temperaturverlauf. Beim Durchgang der Kristallisationsfront stieg die Temperatur innerhalb von ca. 3,5 min von 923 °C (Temperatur der thermisch äquilibrierten Schmelze) auf 959 °C. Nach diesem Maximum ist ein geringes Abfallen der Temperatur um etwa 8 K zu verzeichnen.

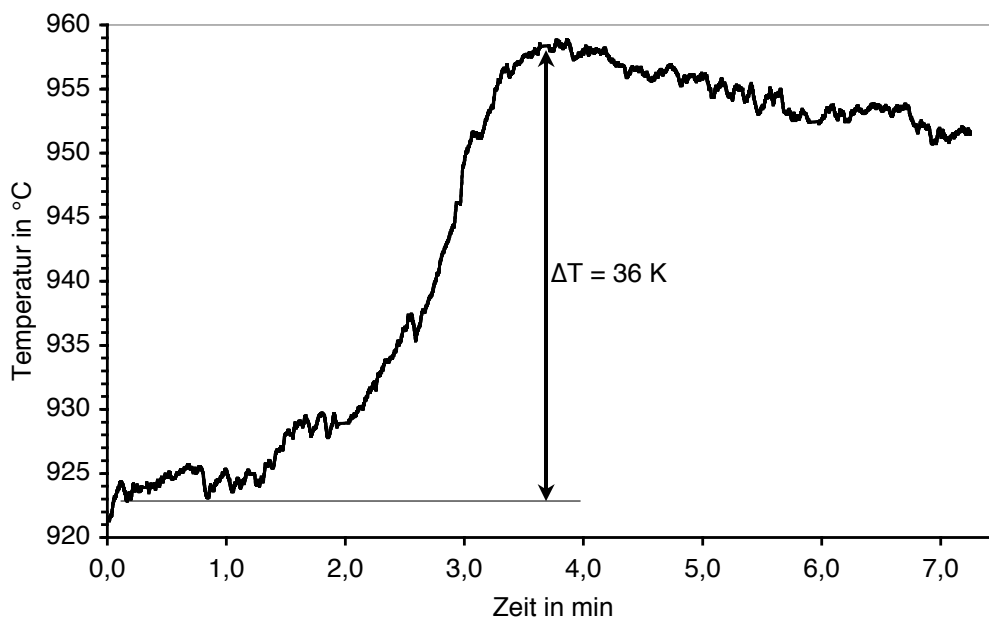


Abbildung 5.6: Temperaturanstieg am Thermoelement vs. Zeit beim Passieren der Kristallisationsfront in einer bei 923 °C thermisch äquilibrierten Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$.

5.5 Untersuchungen der Kathode und ihrer Umgebung

Bedingt durch die Experimentdurchführung waren mikroskopische und analytische Untersuchungen am kathodischen Draht nur nach dem Abkühlen möglich. Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ergaben am Kathodenrand keine eindeutigen Hinweise auf Legierungen mit Pt, wie z. B. PtSi. Daher wurden die Kathoden und ihre Umgebung mittels Elektronenstrahlmikroanalysen untersucht. Hier werden in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

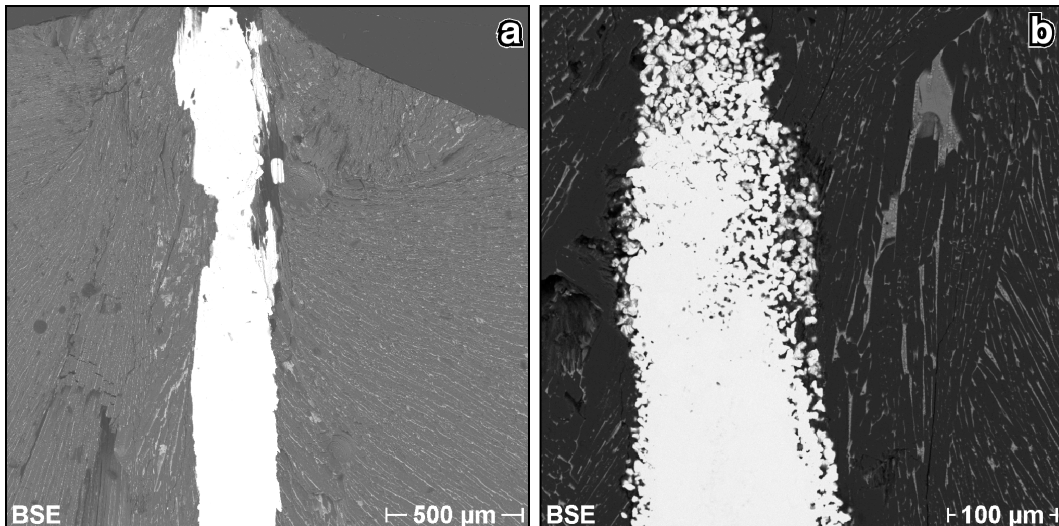


Abbildung 5.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen starker Korrosionserscheinungen an Längsschnitten zweier Pt-Drähte aus den Versuchen mit den Schmelzen der Zusammensetzung (a) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mA ; (b) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 3 mA ; Pt-Draht: weiß; Lithiumdisilicat Glaskeramik: dunkel- und hellgrau.

in Abbildung 5.7 die Längsschnitte zweier Pt-Drähte (Kathoden) deutlich, die stark korrodiert sind. Die Pt-Drähte erscheinen weiß, die sie umgebenden Glaskeramiken dunkel- und hellgrau. Deutlich ist eine Abnahme des Durchmessers im oberen Teil (unterhalb der Schmelzoberfläche) des Drahtes erkennbar, während der Draht im unteren Teil verdickt ist (a). Teilweise verbleibt nur eine poröse Struktur, die stark an eine Abfuhr von Material aus den Korngrenzen erinnert (b).

Die EDX-Punktanalyse an einem verbliebenen Pt-Partikel zeigt eine Konzentration an Silicium von $0,6\text{ Gew.}\%$ (siehe Abbildung 5.8 (a)). In Abbildung 5.8 (b) wurde eine Konzentration von $0,3\text{ Gew.}\%$ Silicium in einem Punkt im Volumen des

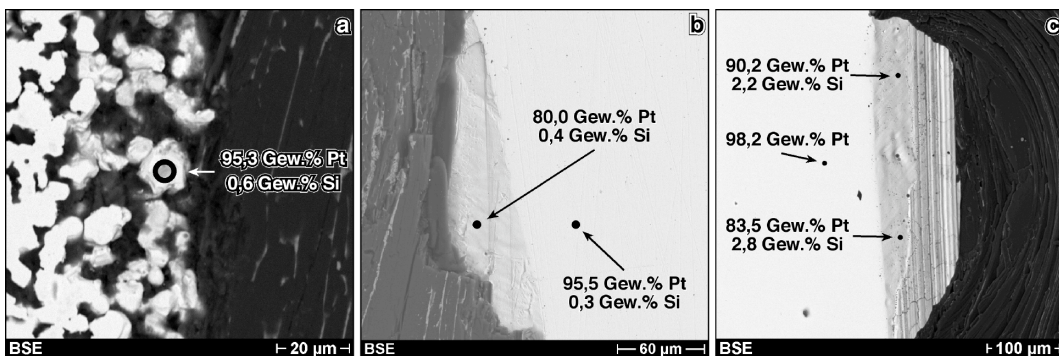


Abbildung 5.8: EDX-Punktanalysen mit den dazugehörigen Konzentrationen an Platin und Silicium für die Versuche mit der Schmelze der Zusammensetzung (a) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 3 mA und (b) und (c) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mA .

Pt-Drahtes analysiert. Zudem findet sich auf der Oberfläche des Pt-Drahtes eine Schicht, die mit 0,4; 2,2 und 2,8 Gew.% eine weit höhere Konzentration an Silicium als im Volumen des Drahtes aufweist (siehe Abbildung 5.8 (b, c)). Die in Abbildung 5.8 dargestellten EDX-Analysen sind für eine Vielzahl untersuchter Proben repräsentativ. All diese Untersuchungen bekräftigen die Tatsache, dass Silicium bis zu 0,4 Gew.% im Volumen der Pt- bzw. Pt/Rh10-Drähte vorkommt und sich teilweise Schichten aus einer Platin/Silicium-Legierung an der Oberfläche der Pt-Drähte bilden, die bis zu 3,0 Gew.% Silicium enthalten.

In Abbildung 5.9 (b) sind die EDX-Linienprofile der Elemente Platin, Silicium und Rhodium dargestellt. Dabei beweisen die Profile im Einlegierungsgebiet von Silicium in der Nähe der Oberfläche eines Pt/Rh10-Drahtes, dass die weißen Flächen nahezu unverändertes Pt/Rh10 sind, während die grauen Flächen eine Legierung aus Platin, Silicium und Rhodium mit einer Anreicherung an Rhodium und Silicium repräsentieren. Darüber hinaus ist im unteren Teil eine komplexe Struktur zwischen weißer und grauer Phase zu erkennen. Die schwarzen Bereiche zeichnen die Kristalle der Glaskeramik aus. Die inhomogene Verteilung von Silicium im Volumen des Pt-Drahtes zeigt eine EDX-Flächenanalyse in Abbildung 5.9 (a), wobei die Konzentration an Silicium zwischen 0 und 0,4 Gew.% schwankt.

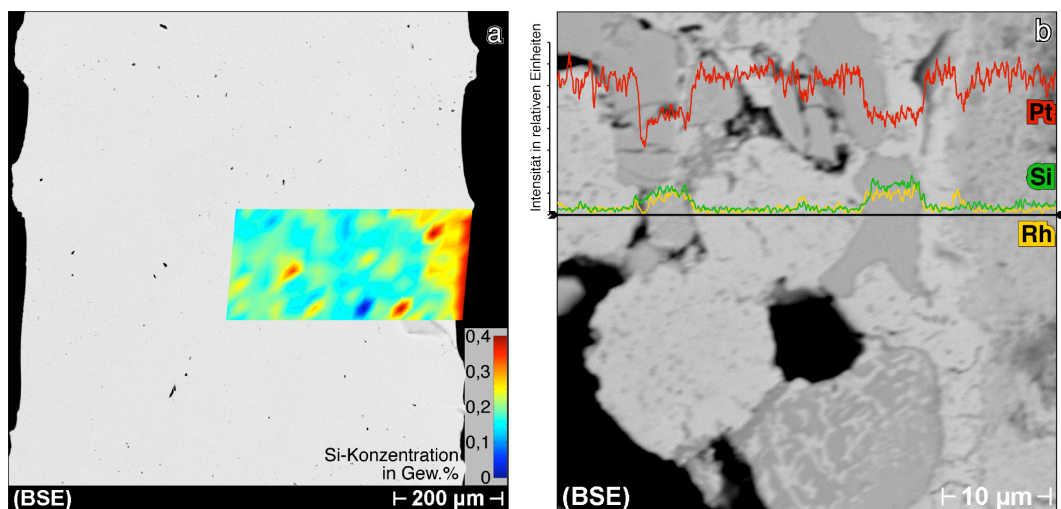


Abbildung 5.9: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Längsschnittes eines Pt-Drahtes aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei 1160 °C und 5 mA für 300 s mit dem Ergebnis einer EDX-Flächenanalyse. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Einlegierungsgebietes von Silicium in der Nähe der Oberfläche eines Pt/Rh10-Drahtes aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei 711 °C und 5 mA mit EDX-Linienprofilen der Elemente Platin, Silicium und Rhodium.

Die Mikroanalyse war im Rahmen ihrer Nachweisgrenze in keinem Fall in der Lage, eine Verarmung an Silicium in der Glasphase nachzuweisen. In Abbildung 5.10 wird dies anhand des Linienprofils von Silicium über die Kontaktzone Pt-Draht / Glas erkennbar.

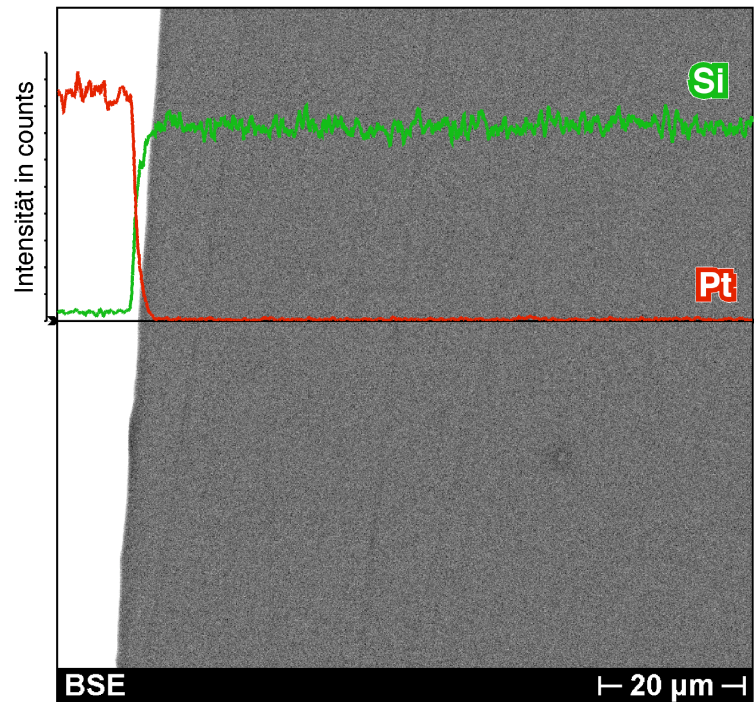


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Längsschnittes des Pt-Drahtes in der Kontaktzone Pt-Draht (weiß) / Glas (grau) aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mA ohne erfolgte Kristallisation mit EDX-Linienprofilen der Elemente Platin, und Silicium.

Einen weiteren Hinweis auf Kathodenreaktionen liefert die Auswertung schwarzer Schlieren mit Hilfe der ESR-Spektroskopie (siehe Abbildung 5.11). Diese Schlieren verblieben nach einem Elektrolyseversuch bei $1010\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5 mA ohne Kristallisation in der Schmelze mit der Zusammensetzung $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$. Das ESR-Spektrum in Abbildung 5.11 liefert einen eindeutigen Hinweis auf das Mo^{5+} -Ion.

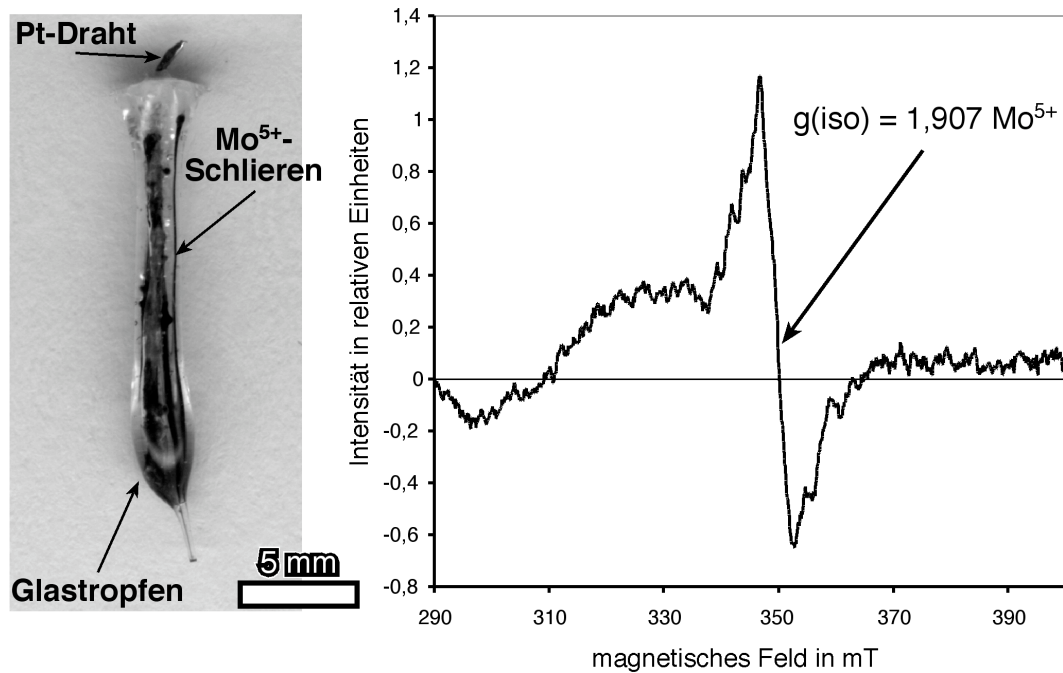


Abbildung 5.11: Aufnahme der schwarzen Mo⁵⁺-Schlieren in Kathodennähe im Glas 99Li₂Si₂O₅·MoO₃, mit dem bei 1010 °C und 5 mA die Elektrolyse stattfand (links). ESR-Spektrum der präparierten Schlieren mit für die Mo⁵⁺ Spezies typischen Kurvenverlauf (rechts).

5.6 Glaskeramiken

5.6.1 Äußere Form der Glaskeramikkörper

Die Glaskeramiken, die nach erfolgreichen Elektrolyseversuchen mit dem Draht aus der Schmelze gezogen wurden, waren in allen Fällen rotationssymmetrische zylindrische bis kegelförmige Körper. Abbildung 5.12 (a) zeigt beispielhaft einen Glaskeramikkörper, der im System Li₂Si₂O₅ bei 687 °C 115 s lang gewachsen ist. Die Stromstärke während der Elektrolyse betrug 5 mA. Abbildung 5.12 (b) verdeutlicht einen Schnitt parallel am Draht der Glaskeramik (grauweiß) mit einer radialstrahligen Textur und läßt den Anschnitt des Drahtes erkennen.

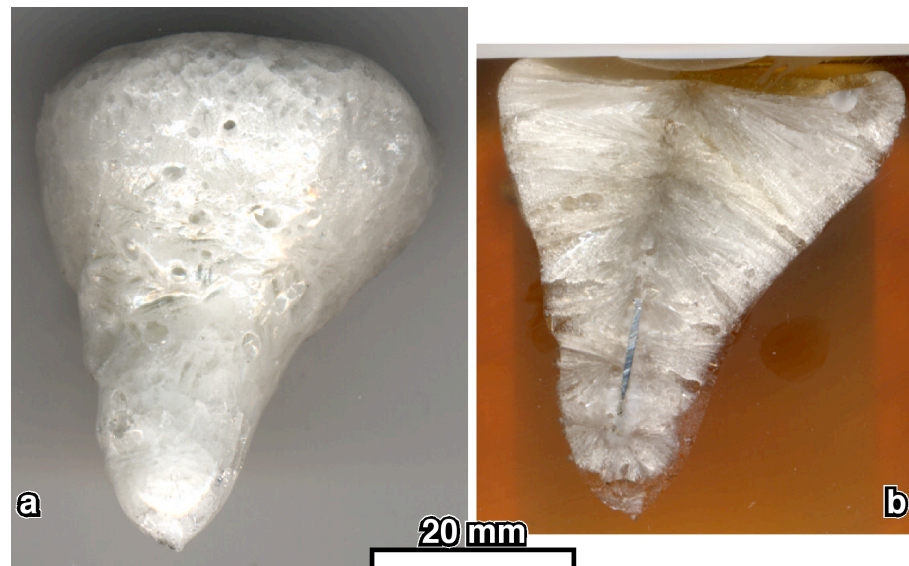


Abbildung 5.12: Abbildungen einer Lithiumdisilicat Glaskeramik, gewachsen bei 687 °C für 115 s (a). Die Stromstärke während der Elektrolyse betrug 5 mA. (b) Schnitt parallel am Draht.

5.6.2 Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

Die geschnittenen Glaskeramiken wurden unter Verwendung der Röntgendiffraktometrie auf ihren Phasenbestand hin untersucht. Eine Messung an Pulverproben kam auf Grund der notwendigen Zerstörung der Glaskeramikkörper nicht in Betracht. Das Verkippen und Drehen der texturierten Probe zur Röntgenquelle gewährleistete trotzdem das Erfassen aller zu einer Identifizierung notwendigen Reflexe.

In allen Glaskeramiken wurde als Hauptkristallphase Lithiumdisilicat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) detektiert (JCPDS-Nr.: 40-0376; 82-2396). Als koexistierende Phasen konnten im Bariumsilicat dotierten System Sanbornit (BaSi_2O_5) (JCPDS-Nr.: 72-0171) und im Lanthanoxid dotierten System $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS-Nr.: 48-0052) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.13). Jedoch zeigen die Diffraktogramme im Vergleich mit den Daten der JCPDS-Datenbank für eine Kristallphase keine Übereinstimmung in den Intensitätsverhältnissen der Reflexe zueinander.

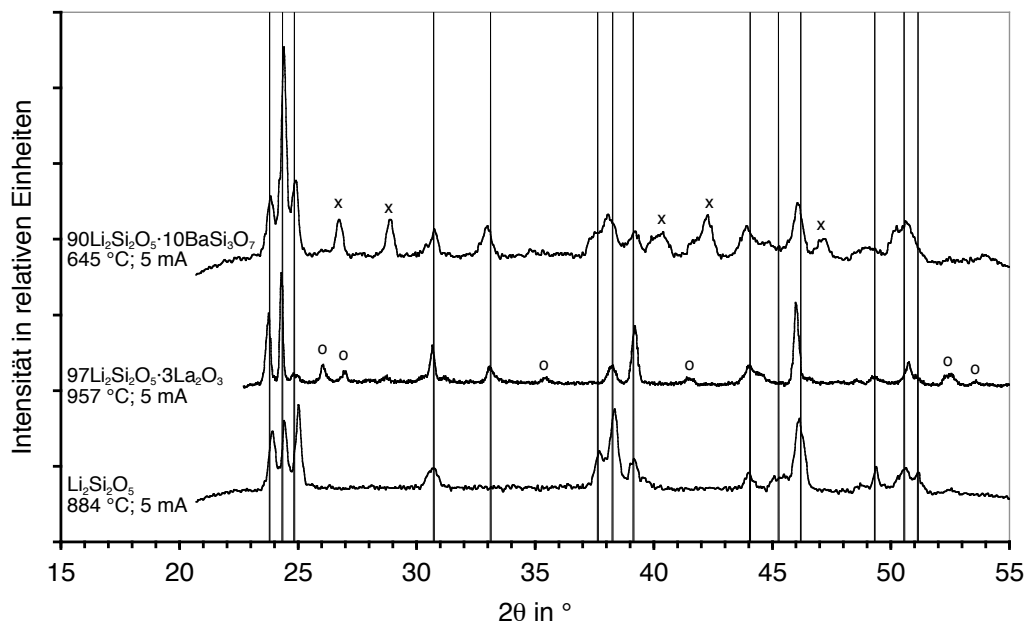


Abbildung 5.13: Röntgendiffraktogramme ausgewählter Glaskeramiken aus den Versuchen mit Lithiumdisilicat und barium- bzw. lanthanhaltigen Schmelzen, vermessen mit $\text{Cu-K}\alpha$. Die vertikalen Linien (|) markieren die charakteristischen Reflexe von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, (o) die $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Reflexe, (x) die BaSi_2O_5 -Reflexe.

5.6.3 Texturgoniometrie

Wie schon Abbildung 5.13 erkennen lässt, kann auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Reflexe auf eine gewisse Textur der Glaskeramiken geschlossen werden. Daher lag die Anwendung der Texturgoniometrie zur Aufnahme der Orientierung der Kristalle in den Glaskeramiken nahe. Die Auswertung der Texturgoniometrie erfolgte über zahlreiche Polfiguren mehrerer Reflexe der orthorhombischen (JCPDS-Nr.: 40-0376) bzw. monoklinen (JCPDS-Nr.: 82-2396) Lithiumdisilicat Kristallphase. Für die Auswertung der Texturgoniometrie der monoklinen Phase wurde ein „pseudo-orthorhombisches“ Kristallsystem zu Grunde gelegt, da hier eine Ähnlichkeit der Dimension der Einheitszellen zur orthorhombischen Phase gegeben ist. Folgende Aussagen konnten aus den Ergebnissen der Texturgoniometrie getroffen werden:

Die Hauptwachstumsrichtung der Lithiumdisilicat Kristalle liegt in Richtung der kristallographischen c -Achse. Abbildung 5.14 (a) zeigt die radialstrahlige Wachstumsrichtung vom Draht in die Schmelze, verdeutlicht durch fünf Punkte, an denen die Orientierung des orthorhombischen Kristallsystems für Lithiumdisilicat gegeben ist.

Die Pfeilrichtungen geben die Orientierung der drei kristallographischen Achsen a , b und c an. Zwei oder mehrere Koordinatensysteme zeigen zwei oder mehrere Wachstumsrichtungen der Kristalle an.

Bezüglich der Orientierung der Lithiumdisilicat Kristalle in Drahtnähe kann keine Abweichung von einer statistischen Orientierung erkannt werden. Die deutlich unterschiedliche Orientierung der Koordinatensysteme in zwei Punkten am Draht in Abbildung 5.14 (b) lässt somit keine ausgebildete Textur erkennen.

Die Orientierung der a - und b -Achse (Rotation um die c -Achse) wird innerhalb der Hauptwachstumsrichtung mit zunehmender Entfernung vom Draht beibehalten, wie die Koordinatensysteme auf der rechten Seite in Abbildung 5.14 (a) erkennen lassen.

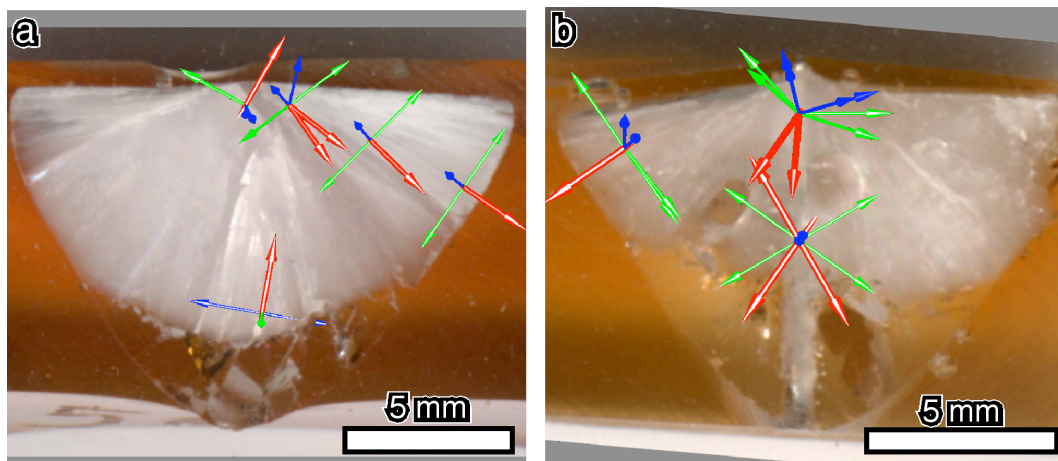


Abbildung 5.14: Schnitte parallel am Draht der Glaskeramiken aus den Versuchen mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$, gewachsen bei (a) $960\text{ }^\circ\text{C}$, $0,05\text{ mA}$ und (b) $1010\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA , mit der Darstellung der Orientierung der kristallographischen Achsen des orthorhombischen Kristallsystems von Lithiumdisilicat. Rot: c -Achse, Blau: a -Achse, Grün: b -Achse. Der Draht ist in (b) im Hintergrund erkennbar.

An den Glaskeramikkörpern der Versuche im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei Temperaturen im Bereich von 629 bis $1033\text{ }^\circ\text{C}$ wird ersichtlich, dass mit abnehmender Temperatur eine Kristallisation in zunehmender Tiefe am Draht erfolgte (siehe Abbildung 5.15). Der Draht war in allen Fällen länger als die gewachsene Glaskeramik. Die Orientierungen der Koordinatensysteme in Abbildung 5.15 deuten bei hohen Temperaturen auf einen Punkt an der Oberfläche der Glaskeramik hin, von dem aus die Kristallisation in die Schmelze erfolgte (a). Bei tieferen Temperaturen sind die Ursprünge

der Kristallisation am Draht auf die Tiefe verteilt (b). So ändert sich die Form der Glaskeramik mit abnehmender Versuchstemperatur von einer halbsphärischen zu einer mehr radialen Symmetrie.

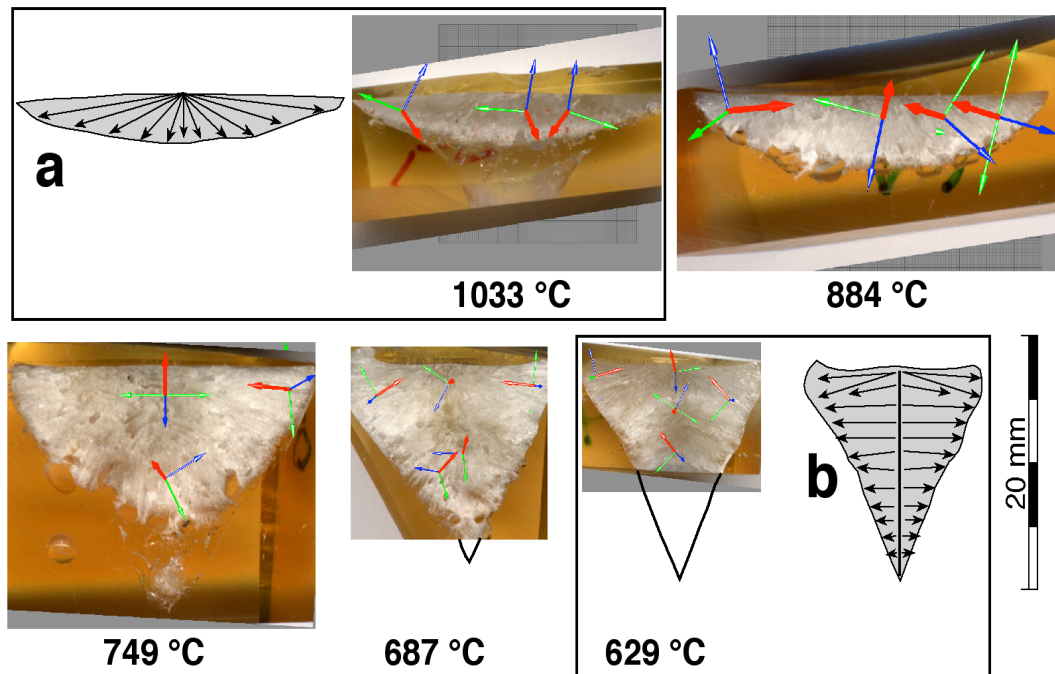


Abbildung 5.15: Schnitte parallel am Draht der Glaskeramiken aus der Schmelze der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, gewachsen bei den angegebenen Temperaturen (alle Stromstärken bei 5 mA). Die Hauptwachstumsrichtung ist in Richtung der kristallographischen c -Achse (rot). Schematische Darstellung der Wachstumsrichtung der Kristalle für die Glaskeramiken bei (a) 1033 °C und (b) 629 °C. Der Maßstab ist für alle Schnittabbildungen gleich.

Ferner besitzt die Variation der Stromdichte einen Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Kristalle am Draht. Hier zeigt sich, dass es mit zunehmender Stromdichte und bei gleichbleibender Temperatur von 960 °C zur Kristallisation in zunehmender Tiefe am Draht kommt (siehe Abbildung 5.16). Bei 4 A/m² liegt der Ursprung der Kristalle am Draht an der Oberfläche der Schmelze. Bei 675 A/m² wuchsen Kristalle vom unteren Ende des Drahtes in die Schmelze. Die Darstellung der Koordinatensysteme für die kristallographischen Achsen des orthorhombischen Kristallsystems von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und die schematischen Darstellungen (a) und (b) in Abbildung 5.16 verdeutlichen erneut die Wachstumsrichtungen der Kristalle. Die Formen der Glaskeramiken ändern sich mit zunehmender Stromdichte von einer

halbsphärischen zu einer mehr radialen Symmetrie. In allen Fällen ist der Draht mindestens so lang wie die Länge der Glaskeramik.

An allen Glaskeramiken wird ersichtlich, dass der Durchmesser der rotationssymmetrischen Form mit zunehmender Tiefe am Draht geringer wird.

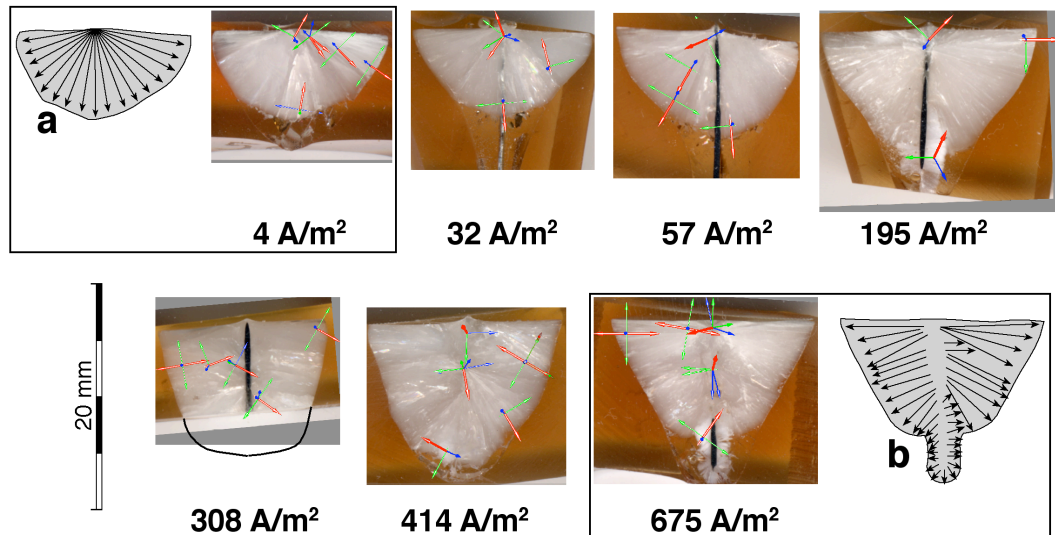


Abbildung 5.16: Schnitte parallel am Draht der Glaskeramiken, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ bei 960°C mit verschiedenen Stromdichten mit der Orientierung der Koordinatensysteme für die kristallographischen Achsen des orthorhombischen Kristallsystems von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Hauptwachstumsrichtung ist in Richtung der kristallographischen c -Achse (rot). Schematische Darstellung der Wachstumsrichtung der Kristalle für (a) die Glaskeramik mit 4 A/m^2 und (b) die Glaskeramik mit 675 A/m^2 . Der Maßstab ist für alle Schnittabbildungen gleich.

Abbildung 5.14, Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 zeigen eine Ausrichtung der Lithiumdisilicat Kristalle in einer Art Fächerform, bei der es einen gemeinsamen punktförmigen Ursprung der in Richtung der kristallographischen c -Achse wachsenden Kristalle gibt, und sich dieser Fächer mit zunehmender Distanz zum Draht verbreitert. Die Orientierung der b -Achse erfährt dabei keine Änderung und ist somit unabhängig von der Distanz zum Draht.

In Abbildung 5.17 (a) ist diese Auffächerung mit Lithiumdisilicat Kristallen in einem Schnitt parallel am Draht der Probe aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ zu erkennen.

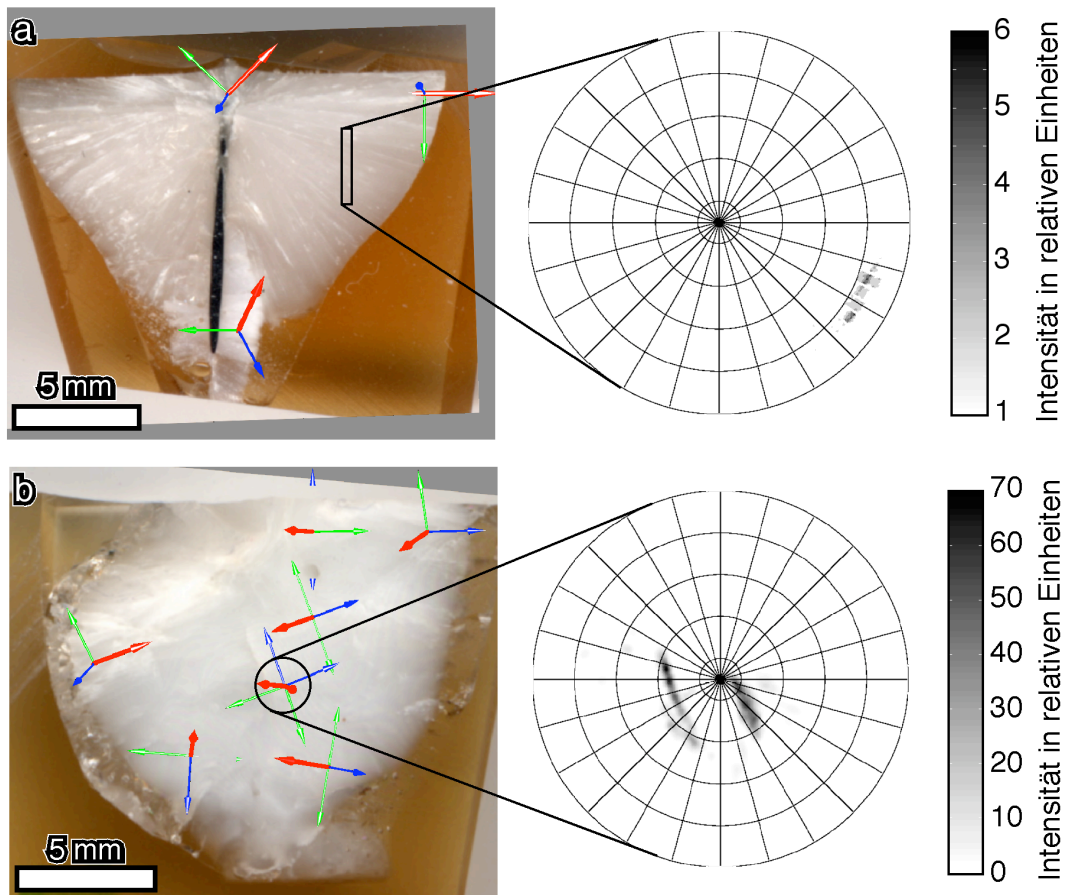


Abbildung 5.17: (a) Schnitt parallel am Draht der Glaskeramik aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$, (Versuchsbedingungen: 960°C , 3 mA) mit einer Polfigur der (002)-Flächennormalen für Lithiumdisilicat, die für einen 3 mm langen markierten Bereich auf der Glaskeramik repräsentativ ist. (b) Schnitt parallel in einer Entfernung von $3,7\text{ mm}$ vom Draht der Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ (Versuchsbedingungen: 729°C , 5 mA) mit einer Polfigur der (002)-Flächennormalen für Lithiumdisilicat, die für den markierten Bereich auf der Glaskeramik repräsentativ ist. Des Weiteren sind die Orientierung der Koordinatensysteme für die kristallographischen Achsen des orthorhombischen Kristallsystems von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gegeben. Die Hauptwachstumsrichtung ist in Richtung der kristallographischen c -Achse (rot).

Hier spannen Kristalle mit ihrer Hauptwachstumsrichtung entlang der kristallographischen c -Achse auf einer 3 mm zum Draht parallelen Linie einen Winkel bis zu 30° auf, was anhand der Intensitätsverteilung des (002)-Reflexes in der Polfigur deutlich wird. Die Kristalle liegen mit ihrer kristallographischen c -Achse nicht genau in der Bildebene, sondern weisen zur Bildebene einen Winkel von 15° auf (siehe Polfigur Abbildung 5.17). Die Polfigur eines vermessenen Punktes des in einer Entfernung von $3,7\text{ mm}$ zum Draht parallelen Schnittes der Probe des Versuchs in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ zeigt zwei Bereiche, in denen die Flächennormalen der (002)-Ebene der Lithiumdisilicat Kristalle jeweils

einen Fächer mit einem Öffnungswinkel von rund 30° bzw. 60° aufspannen (siehe Abbildung 5.17). Hier bilden die Kristallwachstumsrichtungen parallel zur c -Achse einem Winkel von rund 65 bzw. 70° zur Bildebene.

5.6.4 Durchlichtmikroskopie

Auf Grund der Texturierung der Glaskeramiken war die Präparation von Dünnschliffen äußerst schwierig. Die Struktur der Glaskeramiken in ihrer Gesamtheit konnte nicht erhalten werden. Daher können nur Aussagen über detaillierte Strukturen aus Schlifffragmenten getroffen werden, welche nachfolgend beschrieben werden.

Die durch die Texturgoniometrie beobachtete Auffächerung der Hauptwachstumsrichtung der Kristalle kann durch Abbildung 5.18 bestätigt werden. Diese gekreuzt polarisierten Aufnahmen lassen Kristalle an einer parallel am Draht geschnittenen Glaskeramik erkennen, die in einer Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ entstand. Die Wachstumsrichtung der Kristalle liegt in der Bildebene. Die Glaskeramik weist eine radialstrahlige Textur mit Ursprung am Draht auf. Die Länge der Kristalle in Wachstumsrichtung beträgt $8,5$ mm. Innerhalb eines Fächers wechselt die Interferenzfarbe graduell von schwarz nach hellgrau (a).

Abbildung 5.18 (b), bei der die Probe um 18° gedreht wurde, weist ebenfalls diese Farbabstufung auf, wobei die Auslöschung während der Drehung über die Probe

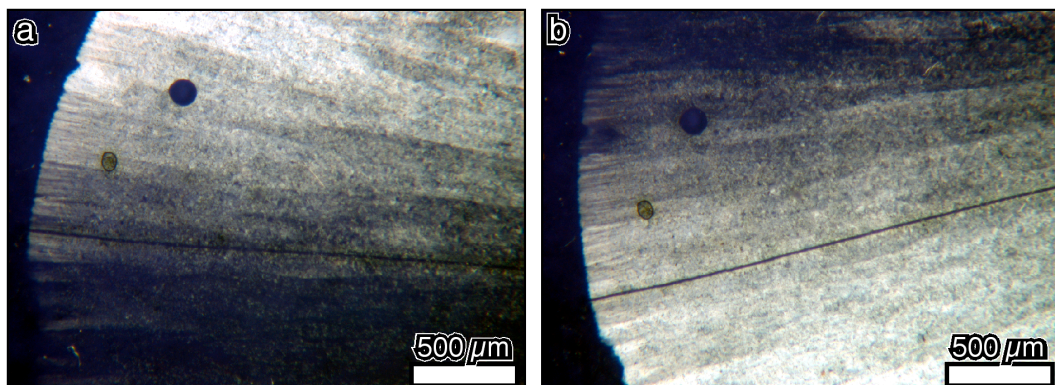


Abbildung 5.18: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren eines Schnittes parallel am Draht der Glaskeramik aus dem Versuch in der Schmelze $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$, (Versuchsbedingungen: 739°C , 5 mA). Die Ausbildung eines Fächers mit der Hauptwachstumsrichtung in der Bildebene von rechts nach links wird deutlich. Die Entfernung zum Draht beträgt am rechten Bildrand $6,5$ mm. Die Aufnahme (b) wurde in Bezug auf Aufnahme (a) um 18° gedreht.

wanderte. Diese Interferenzerscheinung weist auf eine Öffnung der Hauptwachstumsrichtung innerhalb dieses Fächers um 18° hin.

Dass die Auffächerung nicht nur ihren punktförmigen Ursprung am Draht hat, beweist Abbildung 5.19. Hier bilden Kristalle, die in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ in einer Entfernung vom Draht von 9 mm wuchsen, Fächer in einem kleineren Maßstab. Die Fächer weisen eine Länge im Bereich von 0,5 bis 1,0 mm auf. Die Breite der einzelnen Kristalle in einem Fächer schwankt um $10 \mu\text{m}$.

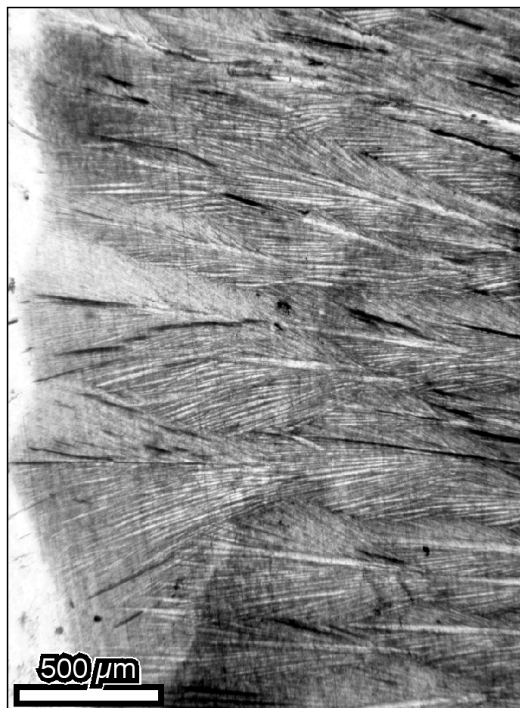


Abbildung 5.19: Einfach polarisierte durchlichtmikroskopische Aufnahme eines Schnittes parallel am Draht der Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$, (Versuchsbedingungen: 645°C , 5 mA). Die Ausbildung mehrerer Fächer wird deutlich. Die Entfernung zum Draht beträgt am rechten Bildrand 9 mm.

Die Detailansichten in Abbildung 5.20 (a) zeigen, dass hier ein Hauptwachstumsstrang vorhanden ist, von dem die Kristalle bestrebt sind abzuzweigen. In Abbildung 5.20 (b) wird anhand der Grautonvariation der Interferenzfarben deutlich, dass innerhalb eines Fächers die Kristalle keinen gesetzmäßigen Winkel zum Hauptstrang einnehmen, sondern dass dieser Winkel zwischen Kristall und Hauptstrang im Bereich von 1 bis über 30° (für diesen Fächer in Abbildung 5.20) variieren kann.

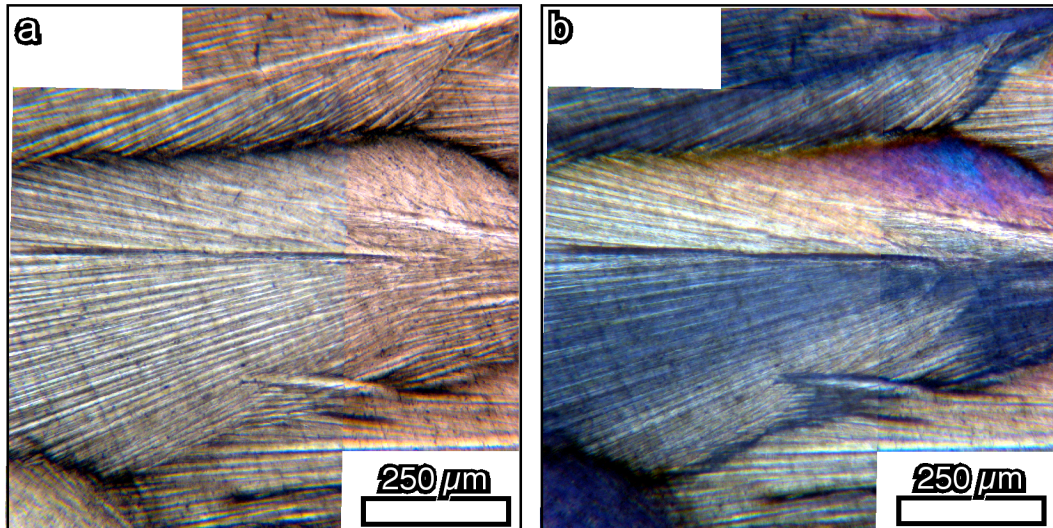


Abbildung 5.20: Einfach (a) und gekreuzt (b) polarisierte durchlichtmikroskopische Aufnahme eines Schnittes parallel am Draht der Glaskeramik (gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei $645\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA). Eine Detailansicht einer Auffächerung in einer Entfernung zum Draht von 9 mm ist zu erkennen. Die Interferenzfarben höherer Ordnung sind durch die Dicke ($100\text{ }\mu\text{m}$) des Schliffs bedingt.

In Abbildung 5.21 (a) ist die Schichtstruktur linsenförmiger Lithiumdisilicat Kristalle der Glaskeramik aus dem Versuch mit der Schmelze $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ zu erkennen. Die Dimensionen der Kristalle sind im Mittel $20 \times 125\text{ }\mu\text{m}^2$. Die Hauptwachstumsrichtung der Kristalle ist senkrecht zur Bildebene. Die Detailabbildung zweier Lithiumdisilicat Kristalle (b) senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung weist auf ein dendritisches Wachstum hin.

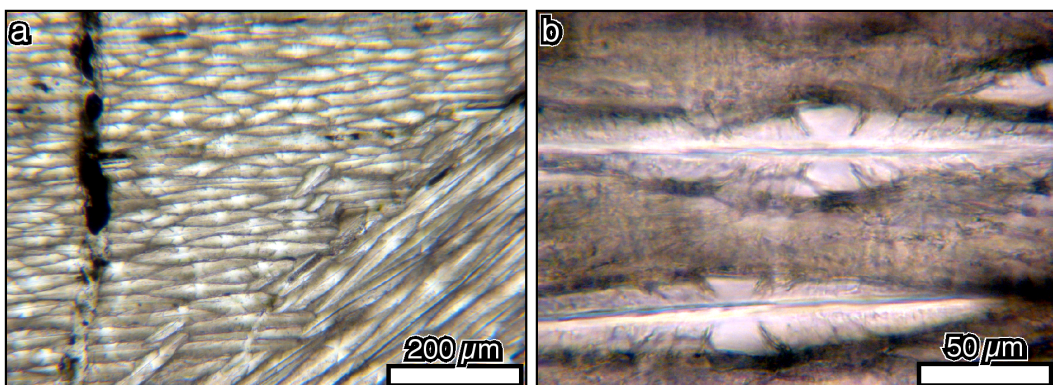


Abbildung 5.21: Einfach polarisierte durchlichtmikroskopische Aufnahmen eines Schnittes parallel im Abstand von 3 mm vom Draht der Glaskeramik (gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei $645\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA). (a) zeigt eine Schichtstruktur linsenförmiger Lithiumdisilicat Kristalle, (b) eine Detailaufnahme zweier Dendriten. In (a) und (b) liegt die Wachstumsrichtung senkrecht zur Bildebene.

5.6.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie liefern sowohl umfassende Einblicke in die Textur der Glaskeramiken in ihrer Gesamtheit als auch Aussagen über Kristallwachstumsmechanismen und detaillierte Strukturen. Auf Grund des fehlenden kontrastierenden Elements im Glassystem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und der für einen ausreichenden Kontrast mit 1 mol% MoO_3 zu geringen Dotierung war eine Aussage zu Texturen mittels SEM nicht möglich. Daher wird hier eingehender auf die Untersuchungen an Glaskeramiken des mit Bariumsilicat bzw. Lanthanoxid dotierten Glassystems eingegangen.

Aus der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.22 wird deutlich, dass es sich bei Lithiumdisilicat um ein Schichtsilicat handelt. Die Glaskeramiken sind aus Schichtpaketen mit unterschiedlichen Orientierungen und Dimensionen aufgebaut. Hier, in einem Schnitt parallel am Draht in einem Abstand von 2,3 mm vom Draht am oberen Rand der Glaskeramik (ehemalige Schmelzoberfläche), zeigen die Kristalle einen plättchenförmigen Habitus mit einer Dicke $< 10 \mu\text{m}$. Im linken Teil gibt die Aufnahme

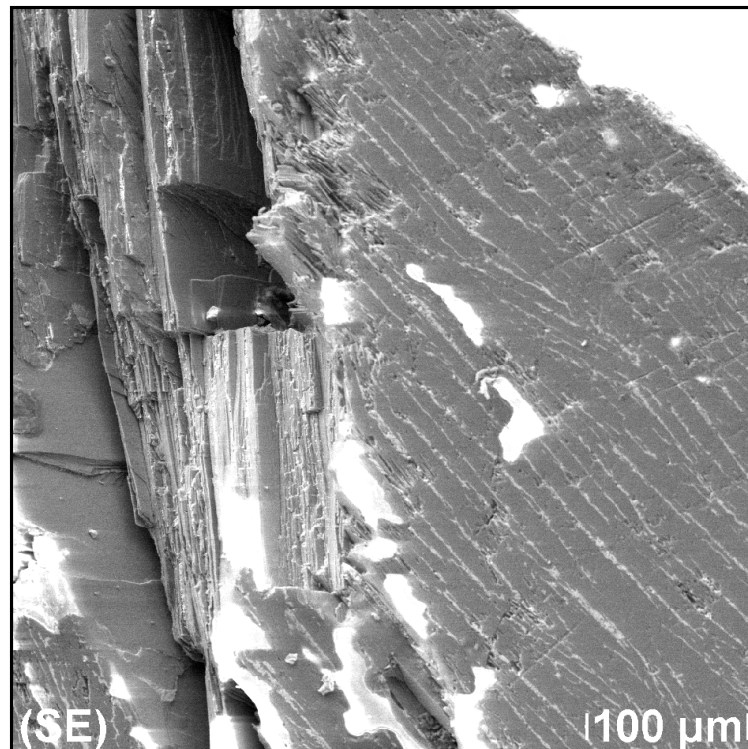


Abbildung 5.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE) einer Glaskeramik parallel am Draht ($90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$, Versuchsbedingungen: 729°C , 5 mA) im Abstand von 2,3 mm vom Draht. Links Lithiumdisilicat Kristallplättchen mit dreidimensionalem Eindruck, rechts ein Anschnitt der Schichtstruktur parallel zur Glaskeramikoberfläche.

einen drei-dimensionalen Eindruck der Kristalle wieder, im rechten den Anschnitt der Kristalle mit der Schichtstruktur parallel zur Oberfläche. Die Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) sind durch eine hellgraue Phase getrennt, durch die Texturen im Anschnitt sichtbar wurden.

In der SEM-Aufnahme einer parallelen Textur (siehe Abbildung 5.23) sind dunkelgraue Lithiumdisilicat Kristalle zu erkennen, die durch eine stark mit Barium angereicherte Restphase getrennt sind (hellgrau). Das EDX-Linienprofil zeigt, dass Silicium in den dunklen Bereichen vorkommt und Barium ausschließlich in den hellen Bereichen angereichert ist. Bedingt durch die relativ große Ordnungszahl von Barium erscheint die helle Phase an Silicium verarmt. Der Einbau des Dotierungselements in die Restphase zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen wurde auch im Lanthanoxid dotierten Glassystem beobachtet. In allen Fällen konnte eine Störung der Kristallstruktur der Lithiumdisilicat Phase durch die Elemente Barium bzw. Lanthan ausgeschlossen werden.

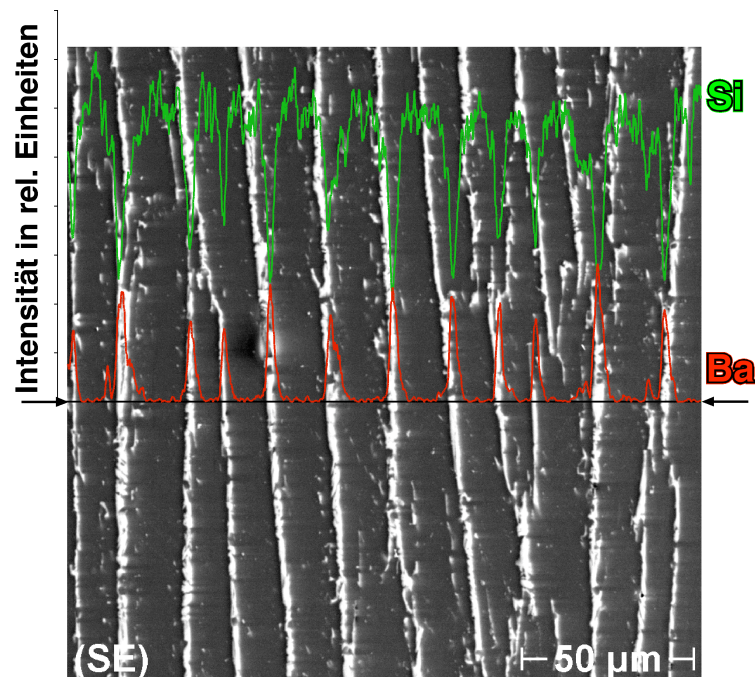


Abbildung 5.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE) einer Glaskeramik ($90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$, Versuchsbedingungen: $825\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA) mit einem EDX-Linienprofil der Elemente Silicium (grün) und Barium (rot) quer zur Textur.

Die in Abbildung 5.24 dargestellten Texturen sind typisch für die Glaskeramiken. Die SEM-Aufnahmen der Glaskeramiken aus den Versuchen mit den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ (a) und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ (b) zeigen Texturen, die durch die Ba-reiche Restphase (hellgrau) getrennten Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) verdeutlicht werden. Die Schnitte der Glaskeramiken sind quer zum Pt-Draht (a), dessen Querschnitt (weiß) deutlich zu erkennen ist und parallel am Pt-Draht (b), dessen Anschnitt (weiß) rechts in der Aufnahme von oben nach unten verläuft. Die Kristalle zeigen in Drahtnähe in ihrer Hauptwachstumsrichtung keine ausgeprägte Orientierung. Erst mit zunehmender Entfernung vom Draht ist eine Textur erkennbar. Die Kristalle bilden Fächern mit einem punktförmigen Ursprung am Draht. Nur solche Kristalle finden in der Entfernung eine Fortsetzung, die in ihrer Hauptwachstumsrichtung in etwa senkrecht zum Draht orientiert sind. Kristalle oder Kristallfächer, die nicht diese Richtung aufweisen, werden in Drahtnähe von schon ausgebildeten Kristallen terminiert.

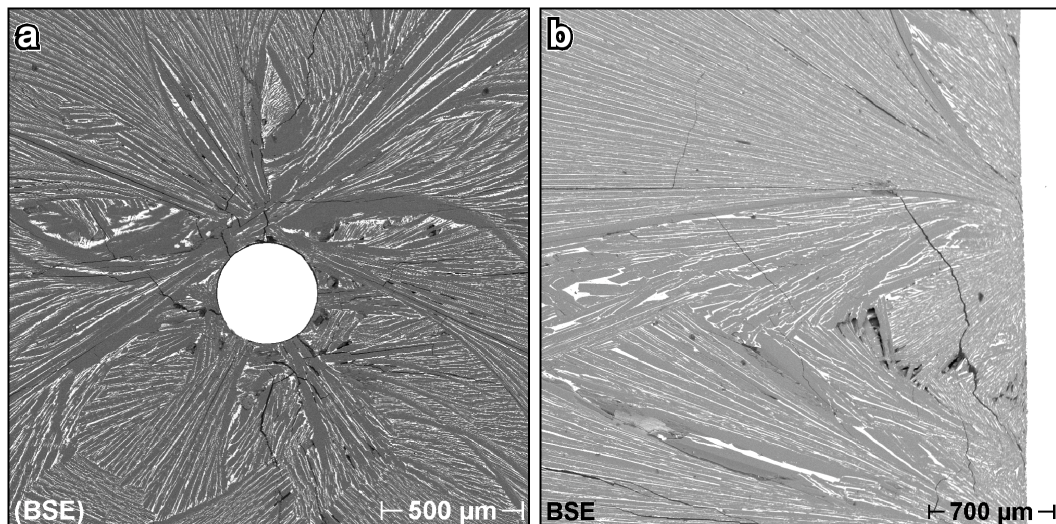


Abbildung 5.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) der Schnitte (a) senkrecht zum Pt-Draht (weiß) der Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ (Versuchsbedingungen: $622\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA) und (b) parallel am Pt-Draht (weiß, rechts) der Glaskeramik aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ (Versuchsbedingungen: $960\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA). Die Textur der Glaskeramiken wird durch eine Separation der Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) durch eine Ba-reiche Phase (hellgrau) ersichtlich.

Abbildung 5.25 (a) zeigt eine Glaskeramik (gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$), die parallel am Draht geschnitten wurde. Hier bilden Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) in einer Entfernung vom Draht von 5,4 mm eine Fächer, der eine hochgradige Textur aufweist. Die Kristalle sind durch eine Ba-reiche Phase (hellgrau) getrennt. Der Pfeil deutet die Hauptwachstumsrichtung an. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 5.25 (b) der Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$, zeigt eine Fläche, die senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung in einem Abstand vom Draht von 5,3 mm geschnitten wurde. Hier ist der Querschnitt der einzelnen Schichtpakete erkennbar. Die Hauptwachstumsrichtung liegt senkrecht zur Bildebene.

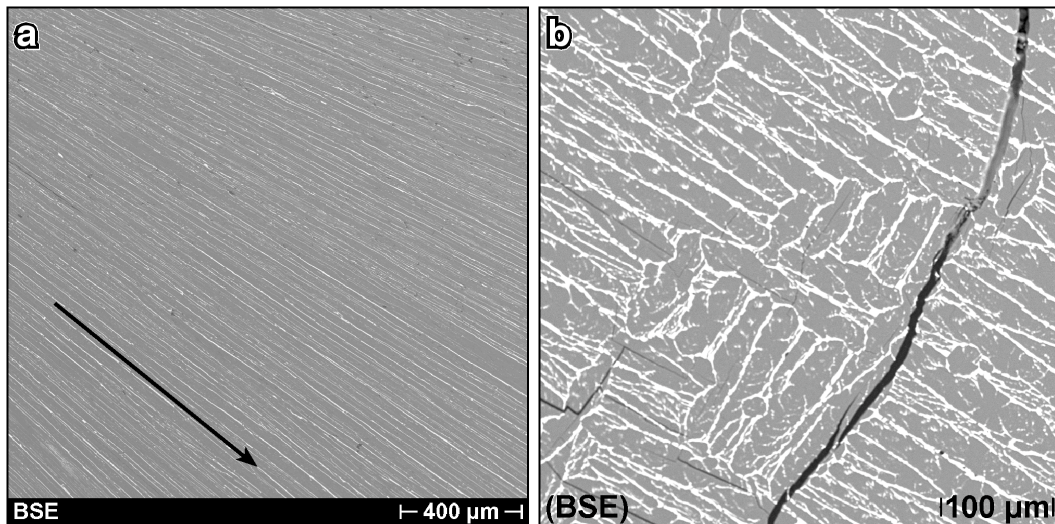


Abbildung 5.25: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE) eines Schnittes parallel am Draht der Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ (Versuchsbedingungen: 960°C , $0,05\text{ mA}$) in einem Abstand vom Draht von 5,4 mm. Der Pfeil kennzeichnet die Hauptwachstumsrichtung der Lithiumdisilicat Kristalle. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE) einer Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei 729°C , 5 mA , senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung geschnitten (Abstand vom Draht: 5,3 mm). Die Hauptwachstumsrichtung ist senkrecht zur Bildebene. Die Textur der Glaskeramiken ist durch eine Separation der Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) durch eine Ba-reiche Phase (hellgrau) ersichtlich.

Abbildung 5.26 zeigt SEM-Aufnahmen der Wachstumsfronten von Lithiumdisilicat Kristallen (dunkelgrau). Das deutlich erkennbare dendritische Wachstum der Kristalle erfolgte neben allen anderen Schmelzen auch in den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei $645\text{ }^\circ\text{C}$ (a) und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei $918\text{ }^\circ\text{C}$ (b) und ist im „eingefrorenen Zustand“ zu sehen. Die einzelnen Lithiumdisilicat Dendriten (dunkelgrau) sind durch eine mit Barium angereicherte Phase (hellgrau) getrennt (a), die ebenfalls am Ende dieser Dendriten zu erkennen ist (b). In grauer Farbe ist das Glas abgebildet, in dessen Schmelze die Kristalle wuchsen. Während der Kristallisation teilte sich die „graue“ Phase (Glas) in die „dunkelgraue“ (Lithiumdisilicat Kristalle) und „hellgraue“ Phase (Ba-reiche) auf. Die Zwischenräume zwischen den seitlichen Dendritenästen sind sowohl durch die Lithiumdisilicat Kristallphase bis zum Kontakt mit dem benachbarten Kristall vervollständigt, als auch durch eine Ba-reiche Restphase aufgefüllt, die während des Wachstums der Dendriten eingeschlossen wurde.

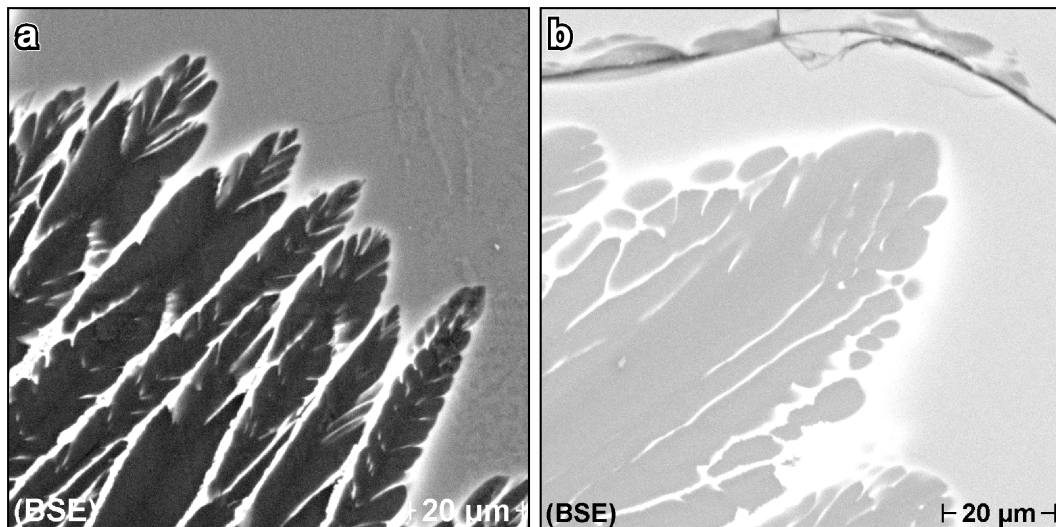


Abbildung 5.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) der Wachstumsfronten von Lithiumdisilicat Dendriten (dunkelgrau), „eingefroren“ in ihrem Wachstum in der Schmelze der Zusammensetzung (a) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ (Versuchsbedingungen: $645\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA) und (b) $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ (Versuchsbedingungen: $918\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA). Der Rand am Ende der Dendriten (b) und die Phase zwischen den Dendriten (hellgrau) ist mit Barium angereichert. Die Glasphase ist grau dargestellt.

Abbildung 5.27 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Wachstumsstruktur von Lithiumdisilicat Kristallen (dunkelgrau) in einer Entfernung von 5,6 mm vom Draht. Die Lithiumdisilicat Kristalle, die in der Schmelze der

Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ wuchsen, sind durch eine mit Barium angereicherte Phase (hellgrau) getrennt. Die Hauptrichtung des dendritischen Wachstums liegt in der Bildebene und erfolgte in Pfeilrichtung. Deutlich zu erkennen ist das Wachstum kleinerer Lithiumdisilicat Kristalle, die vom dendritischen Hauptstrang (Breite: $35\ \mu\text{m}$) unter spitzem Winkel in die Umgebung abzweigen (siehe obere Seite des Hauptstranges mit Pfeil). Es zeigt sich ausserdem, dass seitliche Dendritenäste des Hauptstranges bis zu $80\ \mu\text{m}$ in die Umgebung wuchsen, bis diese von den kleineren Kristallen terminiert wurden.

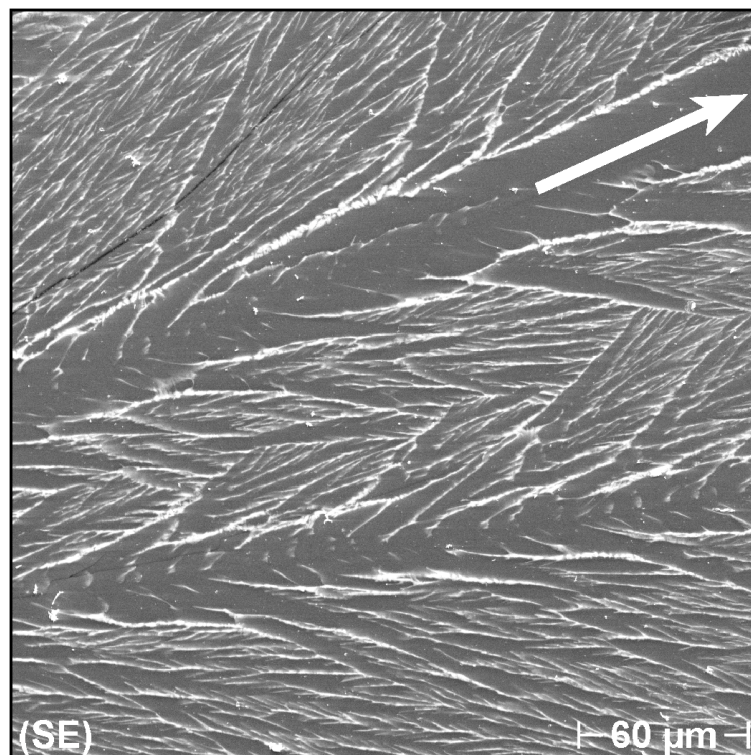


Abbildung 5.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Wachstumsstruktur von Lithiumdisilicat Kristallen (dunkelgrau), getrennt von einer mit Barium angereicherten Phase (hellgrau), in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei $711\ \text{°C}$ gewachsen (Stromstärke zur Elektrolyse: $5\ \text{mA}$) in einer Entfernung von $5,6\ \text{mm}$ vom Draht.

Bei Untersuchungen an der Restphase, die zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen während des Wachstums eingeschlossen wurde, konnte eine sekundäre Kristallphase detektiert werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 5.28 (a-c) zeigen Sanbornit Kristalle (BaSi_2O_5) (hellgrau), die mittels XRD (siehe Kapitel 5.6.2) und in punktuellen energiedispersiven Elektronenstrahlanalysen nachgewiesen wurden. Ein Beispiel für eine solche EDX-Punktanalyse ist mit

der aus den Analysedaten errechneten Summenformel in Abbildung 5.28 (c) gegeben. Sanbornit kristallisierte bevorzugt an der Grenze der Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) zur Ba-reichen Restphase (in (a) grau). Die Sanbornit Kristalle zeigen radialstrahliges dendritisches Wachstum.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.28 (e-f) zeigen die in XRD-Untersuchungen detektierten $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle (hellgrau). Diese weisen einen nadelförmigen Habitus an den Grenzen der Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau) zur mit Lanthan angereicherten Restphase auf. Dabei wird deutlich, dass die $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle unter Umständen bestimmte Winkel zu den Lithiumdisilicat Kristallen einnehmen. Für die Abbildung 5.28 (f) ergaben die Messungen einen Winkel von $25,5^\circ \pm 2,5^\circ$.

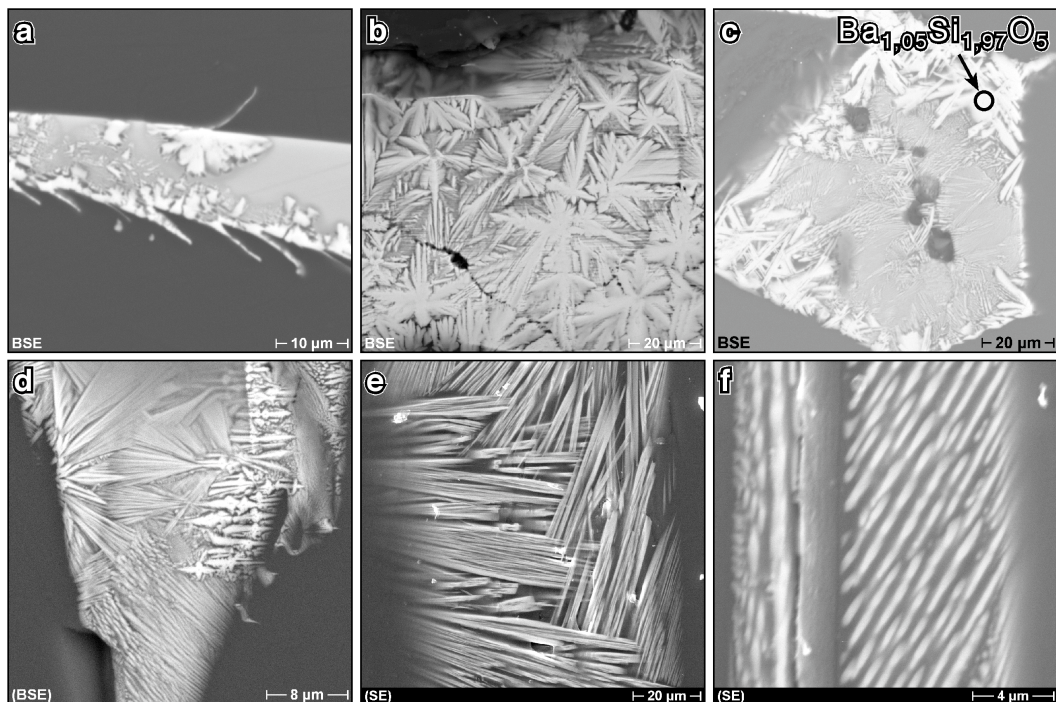


Abbildung 5.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE / SE) von Sanbornit Kristallen (a-c) bzw. $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristallen (d-f) (hellgrau), die an den Grenzen der Lithiumdisilicat Dendriten (dunkelgrau) zur mit den Elementen Barium bzw. Lanthan angereicherten Restphase (in (a) grau) aufgewachsen. In (c) ist die Summenformel aus der EDX-Punktanalyse für den markierten Bereich gegeben. (f) lässt einen konkreten Winkel zwischen Lithiumdisilicat und $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristallen erkennen.

Aus der Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Zusammenhang mit den Untersuchungen der Texturgoniometrie wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Der Habitus der Lithiumdisilicat Kristalle zeichnet sich durch Plättchen aus, die in Richtung der kristallographischen c -Achse elongiert sind. Die Plättchenoberfläche ist senkrecht zur kristallographischen b -Achse. Die Schichtpakete wuchsen also mit ihrer Fläche in der (010)-Ebene mit der größten Wachstumsgeschwindigkeit in c -Richtung. Abbildung 5.29 stellt schematisch diese elongierten Plättchen von Lithiumdisilicat mit der Lage im orthorhombischen Kristallsystem dar.

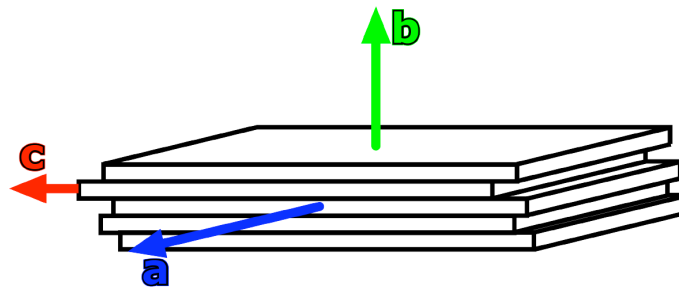


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung eines elongierten Plättchenstapels als Habitus von Lithiumdisilicat in Verbindung zur Lage im orthorhombischen Kristallsystem.

Abbildung 5.30 zeigt beispielhaft einem Schnitt parallel am Draht der Glaskeramik, die in die Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ wuchs, den Zusammenhang zwischen Orientierung des orthorhombischen Koordinatensystems und den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Die Hauptausbreitungsrichtung der Kristalle ist in Richtung der kristallographischen c -Achse und liegt nahezu in der Bildebene. In Abbildung 5.30 (a-c) ist die a -Achse senkrecht zur Bildebene. Der Querschnitt der Plättchen wird auf Grund der Trennung durch die Bereiche Restphase (hellgrau) sichtbar. In (d) ist die a -Achse etwas geneigt, so dass Anschnitte der Plättchen erkennbar sind, die sich in den SEM-Aufnahmen als großflächigere dunkelgraue Gebiete abzeichnen.

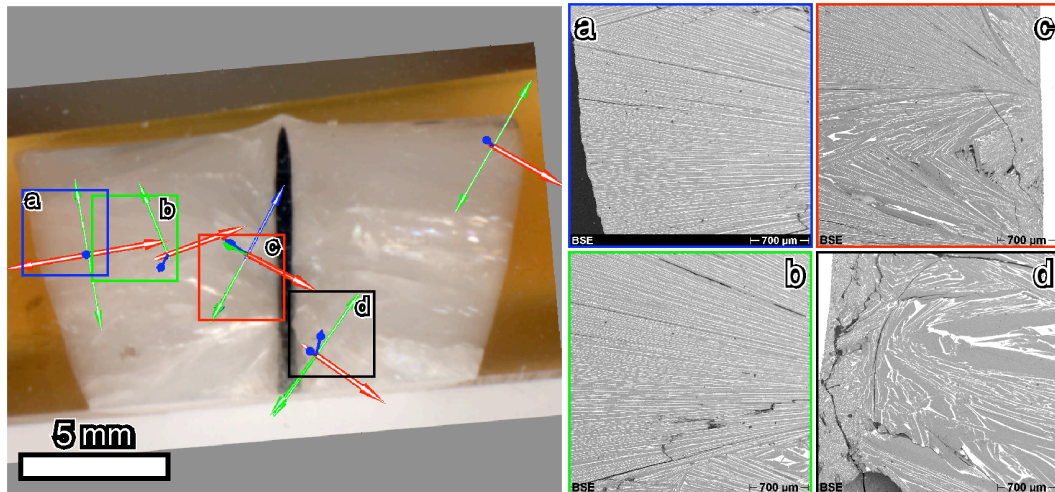


Abbildung 5.30: Schnitt parallel am Draht der Glaskeramik aus dem Versuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ (Versuchsbedingungen: $960\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA) mit der Darstellung der Orientierung der kristallographischen Achsen des orthorhombischen Kristallsystems von Lithiumdisilicat im Zusammenhang mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (BSE) von Lithiumdisilicat Kristallen (dunkelgrau), getrennt durch eine mit Barium angereicherte Phase (hellgrau). Rot: c -Achse, Blau: a -Achse, Grün: b -Achse.

5.6.6 Ziehversuche

Mit Hilfe der in Kapitel 4.4 beschriebenen Ziehvorrichtung konnten bis zu 63 mm lange Glaskeramiken erfolgreich aus der Schmelze gezogen werden. Auf Grund der lokalen Keimbildung an einem wenige Millimeter eingetauchten Draht konnte die Kristallisation und damit die Auffächerung auf einen nahezu punktförmigen Ursprung reduziert werden. Von diesem wuchsen die Kristalle radialstrahlig in die Schmelze. Beim Ziehen der Glaskeramik senkrecht aus der Schmelze mit der Geschwindigkeit des Wachstums wurden demnach all die Kristalle in ihrem Wachstum gehindert, die nicht senkrecht nach unten in die Schmelze wuchsen. In drahtfernen Bereichen bildete sich so eine parallele Textur.

Abbildung 5.31 zeigt anhand eines Schnittes parallel am Draht der Glaskeramik (gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$) die radialstrahlige Textur, die am unteren Ende eine starke Orientierung der Kristalle parallel zur Zugrichtung aufweist. Die Glaskeramik ist 42,8 mm lang und wurde 28 min mit Geschwindigkeiten von 0,01 und 0,03 mm/s aus der Schmelze gezogen. Durch

die unterschiedlichen per Hand eingestellten Ziehgeschwindigkeiten resultierten unterschiedliche Glaskeramikdurchmesser. Diese schwanken zwischen 19,5 mm im Zwischenabschnitt und 26,0 mm im unteren Teil der Glaskeramik. Die Hauptwachstumsrichtungen der Kristalle liegen in der Bildebene und sind durch Pfeile skizziert. Die radialstrahlige Ausbildung ist ersichtlich.

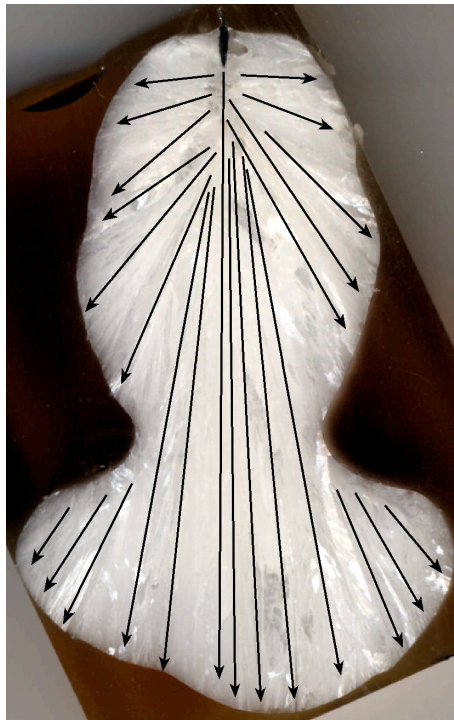


Abbildung 5.31: Schnitt parallel am Draht der 42,8 mm langen Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei $922\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA. Die radialstrahlige Textur der Glaskeramik ist mit Pfeilen angedeutet.

In den Ziehversuchen mit dem Kristallwachstum in einem Quarzglasrohr wurden Glaskeramiklängen bis zu 64 mm erreicht. Abbildung 5.32 zeigt eine parallel am Draht geschnittene Glaskeramik, gewachsen in der Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$. Am unteren Ende des Quarzglasrohres fächert die Glaskeramik auf und bildet einen rotationssymmetrischen Kegel. Die Kristalle liegen mit ihrer Hauptwachstumsrichtung parallel zur Ziehrichtung in der Bildebene. Im unteren Teil ist die Ausbildung einer parallelen Textur zu erkennen. Die Polfigur der Flächennormale der (130)-Ebene von Lithiumdisilicat in Abbildung 5.32, die für den gekennzeichneten Bereich quer zur Wachstumsrichtung aufgenommen wurde, beweist, dass die Hauptwachstumsrichtung nahezu in der Bildebene liegt und parallel

zur Richtung der kristallographischen c -Achse des orthorhombischen Kristallsystems für Lithiumdisilicat ausgerichtet ist. Die Orientierung der a - und b -Achse, und damit die Rotation um die c -Achse, weicht nur geringfügig von einer statistischen Orientierung ab, da sich die Intensitäten des (130)-Reflexes in Abhängigkeit der Winkel unterscheiden. Im Gegensatz zu den radialstrahligen Glaskeramiken zeigen die Glaskeramiken aus den Ziehversuchen eine hochgradige Textur mit paralleler Ausrichtung der Kristalle zur Ziehrichtung und zur kristallographischen c -Achse.

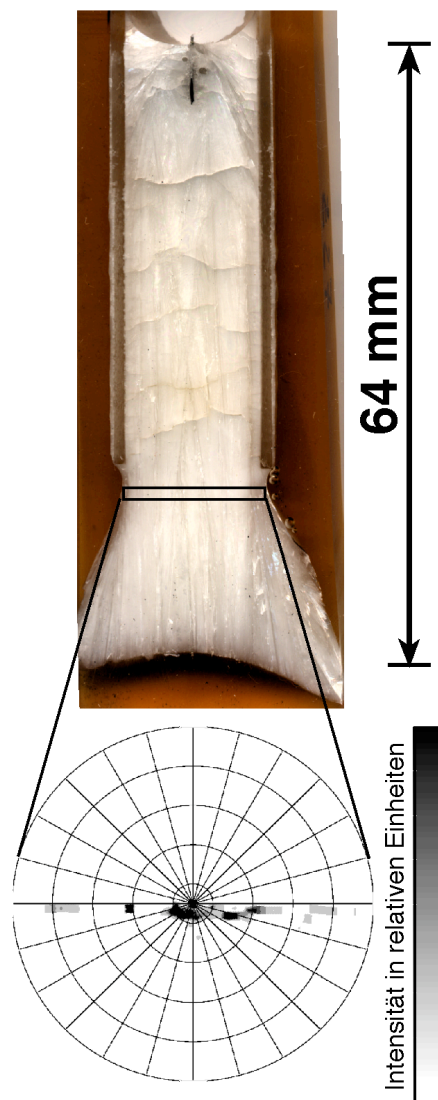


Abbildung 5.32: Schnitt parallel am Draht der Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei $963\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mA . Aufgenommene Polfigur des (130)-Reflexes für den markierten Bereich auf der Glaskeramik.

5.6.7 Mikrohärteuntersuchungen

Mit Hilfe der Mikrohärtemessungen sollten an den Glaskeramiken aus den Ziehversuchen die mechanischen Eigenschaften Vickers-Härte und K_{1C} -Wert richtungsabhängig ermittelt werden und anhand dieser Größen eine Anisotropie nachgewiesen werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Glaskeramiken auf Grund ihrer makroskopischen Ausbildung der Kristalle und der parallelen Textur ein für Mikrohärtemessungen untypisches Verhalten zeigen. Um Härteberechnungen durchführen zu können, sind Prüflasten erforderlich, die unterhalb der Überbelastung liegen, die zu einer radialen Rissausbreitung senkrecht von den Spitzen der Härteeindrücke führen. Es bildeten sich jedoch schon bei Kleinlastmessungen Risscharen parallel zur Hauptwachstumsrichtung, die nicht den Palmquist Rissen [78] zur Berechnung des K_{1C} Wertes entsprechen.

Abbildung 5.33 zeigt beispielhaft anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme für die Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$ einen Vickers-Eindruck mit einer Risschar, deren Ausbreitungsrichtung parallel zur Hauptwachstumsrichtung (von unten nach oben) liegt. Der Eindruck misst $9,33 \times 9,47 \mu\text{m}^2$, nach einer Belastung von 0,245 N für 10 s. Dieser befindet sich innerhalb der Grenzen eines einzelnen Lithiumdisilicat Kristalls (dunkelgrau). Neben einem Hauptriss, $1,1 \mu\text{m}$ rechts vom Zentrum des Eindruckes entfernt, werden zahlreiche kleinere Risse deutlich, die auf eine Delaminierung der Schichtstruktur im Kristall in Folge der Aufwölbung an den Eindruckrändern zurückzuführen sind. Die Morphologie der Eindrücke ist unabhängig von der Messzeit, die zwischen 5 und 20 s variierte.

Die Delaminierung um die Eindrücke wurde

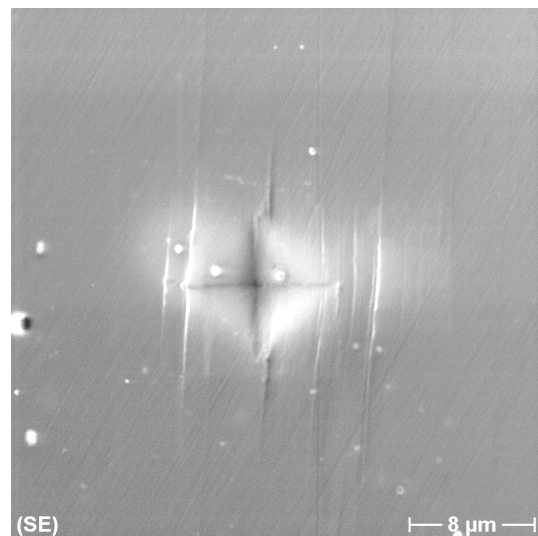


Abbildung 5.33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE) eines Vickers-Härteeindrucks in einem Lithiumdisilicat Kristall der Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei 977°C (Stromstärke: 5 mA). Die Risschar ist parallel zur Hauptwachstumsrichtung des Lithiumdisilicat Kristalls (von unten nach oben).

bei größeren Prüflasten extremer.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.34 zeigen Vickers-Härteeindrücke, die nach einer Belastung von je 4,903 N für 10 s auf einer Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ entstanden sind. Die Diagonalen der Vickers-Eindrücke betragen (a) $43,8 \times 47,9$ und (b) $48,4 \times 53,8 \mu\text{m}^2$. Damit übersteigen sie die Dimensionen eines einzelnen Lithiumdisilicat Kristalls (dunkelgrau) von (a) rund 23 und (b) rund $16 \mu\text{m}$. Die Hauptwachstumsrichtung liegt in der Bildebene und verläuft von unten nach oben. Die Kristalle in Eindrucksnähe weisen deutliche Delaminierungserscheinungen auf. Der Verlauf der Risscharen ist parallel zur Hauptwachstumsrichtung, jedoch unabhängig von den mit Barium angereicherten Korngrenzen (hellgrau) zu benachbarten Kristallen.

Generell wird jedoch die ausgeprägte Texturierung der Glaskeramik auf Grund der in Wachstumsrichtung elongierten Plättchen und die dadurch anisotrope Delaminierung deutlich.

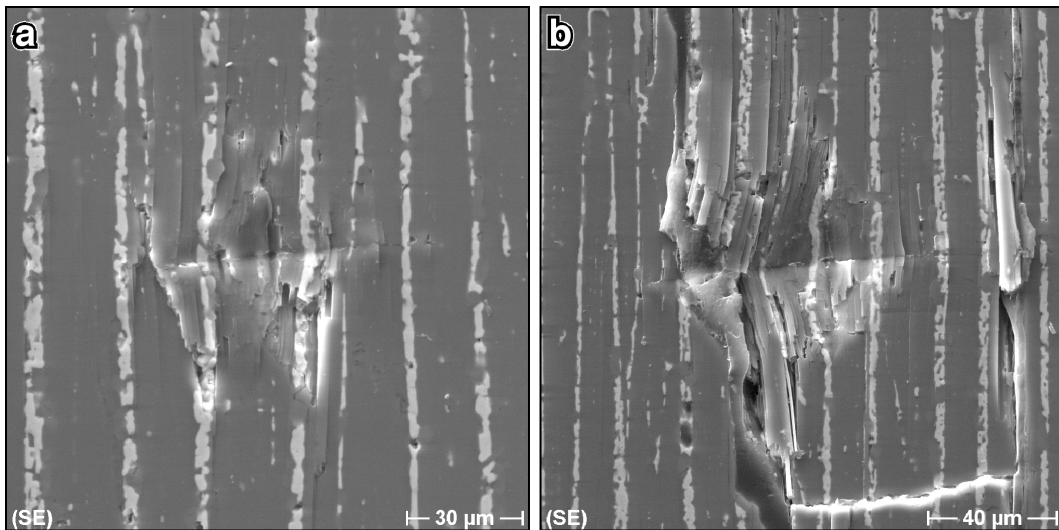


Abbildung 5.34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE) von Vickers-Härteeindrücken in der Glaskeramik aus dem Ziehversuch mit der Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ bei 920°C (Stromstärke: 5 mA). Die Risschar ist parallel zur Hauptwachstumsrichtung (von unten nach oben) der Lithiumdisilicat Kristalle (dunkelgrau), die durch eine Ba-reiche Phase (hellgrau) getrennt sind.

6 Diskussion

Im Folgenden sollen die in Kapitel 5 beschriebenen Ergebnisse der Elektrolyseversuche diskutiert werden. Dabei stehen die Charakterisierung der Glaskeramiken und die Mechanismen ihrer Entstehung im Mittelpunkt.

6.1 Stoffsysteme

Die Herstellung texturierter Glaskeramiken verlief in allen Versuchen mit den Schmelzen erfolgreich, die folgende Zusammensetzungen aufwiesen:

- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaSi}_2\text{O}_5$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_2\text{O}_5$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$
- $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$
- $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$
- $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$

Als Hauptkristallphase wurde in allen Glaskeramiken Lithiumdisilicat detektiert. Die Zuordnung der Reflexe aus den Röntgendiffraktogrammen der XRD konnte eindeutig für die Kristallphase Lithiumdisilicat erfolgen (siehe Kapitel 5.6.2, Abbildung 5.13). Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Texturen der Lithiumdisilicat Glaskeramiken waren durch eine Dotierung des Grundglases $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit Bariumsilicat bzw. Lanthanoxid erfolgreich (siehe Kapitel 5.6.5). Diese erbrachten in den rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen die erwünschten Kontraste zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen und der zwischen den Kristallen mit dem Dotierungselement angereicherten Restphase. Die Glaskeramiken aus den Versuchen mit der Schmelze der Zusammensetzung $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ wiesen in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen hingegen einen zu geringen Kontrast auf. Ferner kann der Einbau weiterer Elemente wie Barium,

Molybdän oder Lanthan in das Lithiumdisilicat Kristallgitter anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 5.6.5).

Die aus den DTA-Messungen gewonnenen Daten, wie Glastransformationstemperaturen, Temperaturen der Kristallisation, des Liquidus und der Unterkühlung, ergaben Anhaltspunkte zur Einstellung der Versuchstemperaturen zwischen 622 und 1033 °C, wie in Kapitel 4.3 beschrieben.

Die Glastransformationstemperatur T_g , die sich durch eine Stufe in den DTA-Aufheizkurvenverläufen andeutet, liegt im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei rund 465 °C (siehe Kapitel 5.1.1). Der Einfluss der Dotierung mit Bariumsilicat, Lithiummolybdat bzw. Lanthanoxid auf T_g in den hier verwendeten Konzentrationen (ca. 456 bis 464 °C) war relativ gering und innerhalb der Genauigkeit dieser Methode vernachlässigbar. Die endothermen Peaks, die während der DTA oberhalb 1000 °C verzeichnet wurden, sind auf einen Schmelzvorgang zurückzuführen. Auf Grund der Dotierungen erfuhr das Stoffsystem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ eine Schmelzpunktdepression, die durch die Verschiebung der endothermen Peaks zu geringeren Temperaturen in den Aufheizkurven zu erkennen ist. Die Liquidustemperaturen fielen u. a. in den Schmelzen der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSiO}_3$ von ca. 1044 auf einen minimalen Wert von ca. 1006 °C (siehe Kapitel 5.1.2). Jedoch kann hier anhand der Messergebnisse keine systematische Abhängigkeit der Liquidustemperatur von der Konzentration der dotierten Ionen festgestellt werden.

Die Diskrepanz zwischen der mit der DTA gemessenen Liquidustemperatur von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ von 1044 °C (siehe Kapitel 5.1.1) und dem in der Literatur [73] angegebenen Wert von 1034 °C erklärt sich durch die Aufheizrate von 10 K/min während der DTA-Messung, bei der das Messsystem nur mit Verzögerung die endlich schnelle endotherme Reaktion des Schmelzprozesses der Kristalle kompensierte.

Die in allen Schmelzen auftretende endotherme Reaktion wenig unterhalb der Liquidustemperatur wird der Phasenumwandlung der monoklinen Tieftemperaturform zur orthorhombischen Hochtemperaturform von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zugeordnet [38,70,90,100,109].

Aus den Differenzen der Liquidustemperaturen und den Temperaturen der exothermen Peaks in den Abkühlkurven, die auf eine spontane Kristallisation hindeuten,

ergeben sich die möglichen Unterkühlungen. Die Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ zeigt dabei die größte mit 128 K, für $97\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ ergab sich die geringste Unterkühlung mit 90 K für die untersuchten Gläser (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 5.1).

Die Kristallisationen, die sich durch exotherme Peaks in den Aufheizkurven auszeichnen, erfolgten für die untersuchten Gläser zwischen rund 613 und 687 °C (siehe Kapitel 5.1). Jedoch besteht im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ein Unterschied in den Kristallisationstemperaturen des Glaspulvers (ca. 614 °C) und der massiven Glasprobe (ca. 687 °C) (siehe Kapitel 5.1.1). Das Oberflächen/Volumen-Verhältnis des Glaspulvers ist um ein Vielfaches größer als bei einer massiven Glasprobe [101]. Während des Aufheizens kam es verstärkt zur Oberflächenkristallisation in der Pulverprobe, wohingegen in der massiven Glasprobe die Volumenkristallisation dominierte. Eine Bestimmung der Kristallisationstemperatur der Volumenkristallisation war dahin gehend wichtig, da diese mit der Konzentration an Li_2O in der Lithiumdisilicat Schmelze korreliert [101]. Somit kann die Li-Konzentration im Glas nach dem Schmelzvorgang quantifiziert werden. Soares Jr. et al. [101] zeigten anhand eigener Daten, die unter den gleichen Versuchsbedingungen (DTA, massive Glasprobe, Aufheizraten) wie in dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.2 und 5.1) aufgenommen wurden, eine lineare Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Li_2O -Konzentration.

In Abbildung 6.1 ist dieser lineare Zusammenhang graphisch dargestellt. Neben den Daten von Soares Jr. et al. [101] ist die in dieser Arbeit gemessene Kristallisationstemperatur der massiven Glasprobe eingetragen. Aus der Regressionsgeraden ergibt sich bei dieser Temperatur eine Li_2O -Konzentration von 33,6 mol%. Dieser Wert, der abweichend vom theoretischen Wert (33,3 mol%) ist, liegt im Rahmen der Genauigkeit der Gemengepräparation.

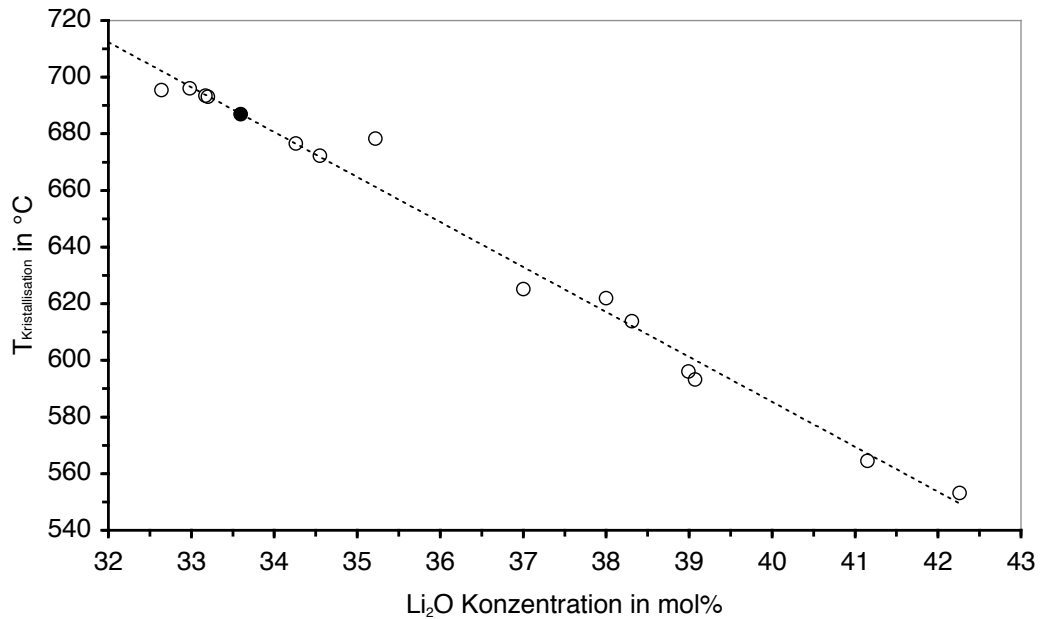


Abbildung 6.1: Kristallisationstemperaturen von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ von Soares Jr. et al. [101] (○) und der massiven Glasprobe dieser Arbeit (●) vs. Li_2O -Konzentration mit linearem Zusammenhang.

6.2 Kathodenreaktionen während der Elektrolyse

Im Folgenden sollen hier die Mechanismen der Kathodenreaktionen und die Ursachen der Keimbildung und Kristallisation aufgezeigt werden.

Aus den Versuchen in Kapitel 4.3 mit variierenden Stromdichten und der Messung der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Temperatur ergaben sich Stromdichte-Spannungs-Kurven (siehe Kapitel 5.2, Abbildung 5.4), die keine signifikante Zeitabhängigkeit aufweisen. Ein schnelles Erreichen eines stationären Zustandes an den Elektroden für einen bestimmten Stromfluss innerhalb der gemessenen 2,5 min ist somit anzunehmen. Die Form der Kurven deutet auf eine Mischung aus ohmschen Widerstand und Elektrodenpolarisierung hin, wobei letztere dominiert, da kein Zusammenhang zwischen der Spannung und der Draht-Eintauchtiefe (Variation zwischen 3,0 und 32,3 mm) besteht (siehe Kapitel 4.3 und 5.2). Des Weiteren deutet der geringe Anstieg der Spannung im Bereich hoher Stromdichten einen relativ geringen Elektrolytwiderstand an. Dieser Widerstand des Elektrolyten (hier kleine, einfach geladene Li^+ -Ionen in hoher Konzentration bei hohen Temperaturen) war gering und besaß kaum Einfluss auf die Spannung. Das langsame Absinken der gemessenen Spannung auf 0 V beim Abschalten des

Stromes gibt einen weiteren Hinweis auf das Entstehen einer Konzentrationszelle, die aus abgelagertem Silicium an der Kathode und Sauerstoff in der Schmelze an der Tiegelinnenwand (Anode) bestand. Der Sauerstoff konnte durch Blasenanstieg in der Schmelze an der Tiegelinnenwand beobachtet werden (siehe auch in Keding & Rüssel [62,66] und Freude & Rüssel [34]).

Den Beweis für eine Ablagerung an Elektrolyseprodukten an der Kathode lieferten die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (siehe Kapitel 5.5, Abbildung 5.8 sowie Abbildung 5.9). Demnach finden sich an der Oberfläche der Drähte Schichten aus einer Platin/Silicium-Legierung mit bis zu 3 Gew.% Silicium. Zudem wurde metallisches Silicium bis zu einer Konzentration von 0,4 Gew.% in die Pt- bzw. Pt/Rh10-Drähte einlegiert. Die Einlegierungsgebiete zeigen darüber hinaus eutektische Entmischungserscheinungen aus Platin und Silicium (siehe komplexe Struktur in Abbildung 5.9 (b)). Mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes wurde für Elektrolysebedingungen mit 5 mA und 300 s eine gebildete Menge an metallischem Silicium 0,109 mg berechnet. Bei einem gegebenen 1 mm dicken und 20 mm tief in die Schmelze eingetauchten Pt-Draht (siehe auch Abbildung 5.9 (a)) ergab sich unter der Annahme einer homogenen Verteilung eine Konzentration von 0,03 Gew.% Si. Die Si-Einlegierungen ließen sich deshalb nur dann mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse nachweisen, wenn diese lokal angereichert waren. So lässt Abbildung 5.9 (a) den Schluss zu, dass sich metallisches Silicium bevorzugt in den Zwickeln der Pt-Kristalle einlegierte. Unterstützt wird diese Aussage durch Korrosionserscheinungen der Drähte, die aus der Abfuhr der verflüssigten Platin/Silicium-Legierung aus den Korngrenzen während der Elektrolyse resultierten. Am oberen Ende des Drahtes verblieb eine Skelettstruktur reliktscher Pt-Partikel (siehe Abbildung 5.7 (b)). Die abgeführte Platin/Silicium-Legierung lagerte sich am unteren Ende des Drahtes an und verdickte diesen (siehe Abbildung 5.7 (a)).

Dahergehend kann geschlussfolgert werden, dass während der Elektrolyse in unmittelbarer Umgebung des Drahtes die Si-Ionen in der Schmelze zu metallischem Silicium reduziert wurden. Dieses elementare Silicium bildete dann auf und im Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht Platin/Silicium-Legierungen.

Folglich wurden der Schmelze in unmittelbarer Umgebung Si-Ionen entzogen. Die Schmelze verarmte an Silicium, was jedoch nicht mit Hilfe der Mikroanalyse

nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 5.5). Hier stellten die laterale Auflö-
sung der Anregungsbirne und Nachweisgrenzen für Silicium unter 0,1 Gew.% limi-
tierende Faktoren dar. Außerdem repräsentieren die untersuchten Proben eine Si-
tuation nach dem Abkühlen der Probe und nicht die Bedingungen, die während der
Elektrolyse vorherrschten. Somit konnten Spuren der Si-Verarmung in unmittelbarer
Drahtumgebung verwischt worden sein.

Darüber hinaus lieferte die Elektrolyse in der Schmelze der Zusammensetzung
 $99\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3$ einen weiteren Hinweis auf eine Reduktion in Kathodennähe. Hier
konnte mittels ESR-Messungen die Reduktion von Mo^{6+} zu Mo^{5+} in den Reaktions-
produkten nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.5).

Mit den in dieser Arbeit (Kapitel 5.5) aufgeführten Ergebnissen konnte der Beweis
für eine Verarmung an Silicium in der Schmelze in der Umgebung des Drahtes und
die Einlegierung in den Pt-Draht als Folge der kathodischen Reaktion erbracht wer-
den. Die Vermutung, die Keding et al. [67] bei elektrolytisch induzierten Glaskera-
miken im System Fluorrichterit/Diopsid und Montel et al. [81] bei Square-Wave vol-
tammetrischen Untersuchungen im System $74\text{SiO}_2\cdot 16\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}$, dotiert mit
 Fe_2O_3 , aufstellten, konnte bestätigt werden.

6.3 Keimbildung und Kristallisation am Draht

Während den Elektrolyseversuchen mit gleichen Stromstärken (siehe Kapi-
tel 4.3, Abbildung 5.15) konnte beobachtet werden, dass mit abnehmender Tempe-
ratur die Kristallisation in zunehmender Tiefe am Draht erfolgte. Die Ähnlichkeit der
entstandenen Glaskeramikkörper mit der Form der Temperaturverteilung im Tiegel
(siehe Abbildung 4.6) legt eine Interpretation mit Hilfe des Temperaturgradienten
nahe. Innerhalb dieses Temperaturgradienten stieg die Temperatur mit zunehmen-
der Tiefe am Draht bis auf Werte, bei denen entweder keine Keimbildung stattfand
oder es zu einem so langsamen Wachstum kam, dass eine Ausbildung makrosko-
pischer Kristalle nicht erfolgte. Bei Temperaturen nahe der Liquidustemperatur
herrschten nur an der Oberfläche der Schmelze und in geringen Tiefen von weni-
gen Millimetern des Drahtes Temperaturen vor, die eine Kristallisation ermöglichten
(siehe Abbildung 6.2).

Mit sinkenden Versuchstemperaturen bis auf 622 °C nahmen die Tiefen für das mögliche Kristallwachstum zu und damit die Längen der entstandenen Glaskeramiken bis zu einigen Zentimetern (siehe Kapitel 5.6). Weiterhin zeigen die Formen, die den Temperaturgradienten der Schmelze widerspiegeln, dass diese beim Wachstum der Kristalle in die Schmelze bis in Gebiete erhöhter Temperaturen wuchsen, in denen das Wachstum auf geringe Werte reduziert wurde (siehe Abbildung 6.2).

Eine Keimbildung konnte daher über die gesamte Tiefe des Drahtes stattfinden, jedoch limitierten die steigenden Temperaturen das Wachstum mit zunehmender Tiefe und Entfernung vom Draht.

Das gleiche Bild zeigen die sieben Versuche, bei denen mit konstanter Temperatur mit jeweils unterschiedlichen Stromdichten im Bereich von 4 bis 675 A/m² elektrolysiert wurde (siehe Kapitel 4.3). Hier erfolgte mit steigender Stromdichte die Kristallisation in zunehmenderen Tiefen am Draht (siehe Abbildung 5.16). Auf Grund des vorhandenen Temperaturgradienten nahm die Temperatur mit der Drahttiefe zu, die Unterkühlung der Schmelze nahm ab (siehe Abbildung 6.2). Die Stromdichte war während des Experiments an jeder Stelle des Drahtes gleich, da die Leitfähigkeit der Schmelze um Größenordnungen geringer war als die des Pt- bzw. Pt/Rh10-Drahtes. Folglich war die Menge an Silicium, die pro Flächeneinheit reduziert

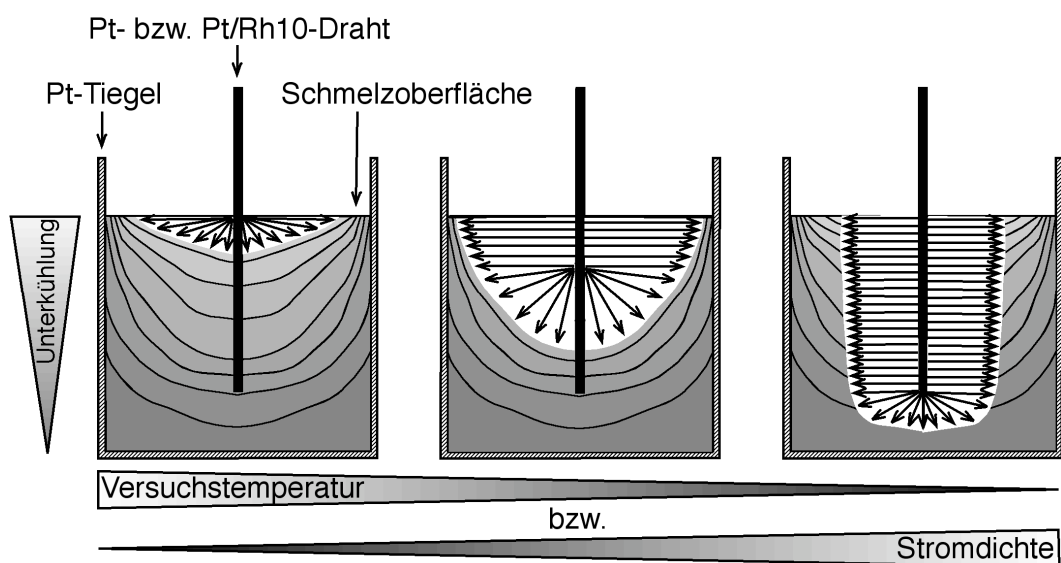


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Versuchstemperatur bzw. Stromdichte mit dem Kristallwachstum am Draht und dem Temperaturgradienten respektive Unterkühlung der Schmelze.

wurde, ortsunabhängig und proportional zur Stromdichte. Das Silicium legierte in das Platin ein (siehe Kapitel 5.5). Die Si-Konzentration in der Schmelze der unmittelbaren Umgebung des Drahtes sank. Diesem Effekt wirkten die Konvektion der Schmelze und die Diffusion der Li^+ -Ionen entgegen.

Durch Entzug des Siliciums erhöhte sich lokal die Alkalikonzentration der Schmelze. Die Liquidustemperatur dieser lokalen Schmelzzusammensetzung (siehe Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ in Abbildung 2.3, Seite 12) erhöhte sich und mit ihr die Unterkühlung. Darüber hinaus erniedrigte sich lokal die Viskosität. Der klassischen Keimbildungstheorie zufolge resultiert dies in einer Erhöhung der Keimbildungsrate [42].

Demnach erfolgte die Kristallisation auf Grund der lokalen Änderung der Zusammensetzung der Schmelze in den Tiefen am Draht, in denen durch die genügend hohe Unterkühlung und Erniedrigung der Viskosität die Keimbildung induziert wurde. Es besteht also ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Verarmung der lokalen Schmelze an Silicium und der notwendigen Unterkühlung zur Keimbildung. Je mehr der Schmelze Silicium entzogen wurde (je höher die Stromdichte), desto geringer war die notwendige Unterkühlung. Bei geringen Stromdichten (siehe Kapitel 5.6.3, Abbildung 5.16, hier 4 A/m^2) waren auf Grund des Temperaturgradienten in der Schmelze die Beträge der Unterkühlungen gerade so groß, dass eine Keimbildung und Kristallisation nur wenige Millimeter unterhalb der Schmelzoberfläche am Draht stattfinden konnte. Mit zunehmender Stromdichte verringerte sich die notwendige Unterkühlung, die Tiefe der Keimbildung am Draht nahm zu.

Schlussfolgernd aus beiden Versuchreihen mit der Tatsache, dass Keimbildung und Kristallisation in Abhängigkeit der Temperatur und Stromdichte nur in bestimmten Tiefen des Drahtes stattfanden, können folgende Aussagen getroffen werden:

Elektrische Feldgradienten, die durch die Elektrolyse bedingt sind, kommen als direkte Ursache für eine Keimbildung an der Kathode nicht in Betracht, da durch diese eine Kristallisation am gesamten Draht die Folge gewesen wäre.

Eine mögliche, durch den Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht als Fremdkörper induzierte heterogene Keimbildung spielte keine Rolle, da bei den Experimenten erst dann eine

Kristallisation am Draht beobachtet wurde, wenn eine Elektrolyse stattfand. Eine heterogene Keimbildung auf Grund der Korrosion des Drahtes durch die Elektrolyse bzw. der Ablagerung einer Platin/Silicium-Legierung an der Oberfläche kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Korrosion am gesamten Draht während der Elektrolyse erfolgte, die Keimbildung nicht. Jedoch soll in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben, dass es bei einer heterogenen Keimbildung von Lithiumdisilicat auf Pt-Kristallen zu einem epitaktischen Auswachsen kommen kann [88]. Da sich dabei die linearen Gitterparameter der (111)-Ebene von Platin und der (002)-Ebene von Lithiumdisilicat Kristallen ähneln, können die Pt-Kristalle durchaus als heterogene Keimbildner wirken. Dies kann für Bereiche des Drahtes mit erniedrigter Viskosität auf Grund der Erhöhung der Alkalikonzentration und mit ausreichender Unterkühlung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze in unmittelbarer Umgebung des Drahtes durch Reduktion von Silicium während der Elektrolyse wird hier als Initiator zur Keimbildung angesehen. Dieser Effekt der elektrolytisch induzierten Keimbildung wurde schon von Keding [60,62,64,66] im Fresnoit System beschrieben. Sowohl im Fresnoit System [60,62,64,66] und als auch im Lithiumdisilicat System in dieser Arbeit führen die Änderung der Unterkühlung und der Viskosität auf Grund elektrochemischer Reaktionen zur Keimbildung und anschließender Kristallisation.

6.4 Kristallwachstum

Das auf die elektrolytisch induzierte Keimbildung folgende Kristallwachstum war dendritischer Natur. Dies beweisen zahlreiche durchlicht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Dendriten (siehe Abbildung 5.26). Das Wachstum der Dendriten vervollständigte den Hauptwachstumsstrang in der Seite durch die Lithiumdisilicat Kristallphase bis zum Kontakt mit dem benachbarten Kristall (siehe Kapitel 5.6.5, Abbildung 5.26). Des Weiteren wurde die am Dotierungselement angereicherte Restphase zwischen den seitlichen Dendritästen eingeschlossen. Die Dendritäste konnten mitunter in die Umgebung wachsen, bis sie von weiteren Kristallen terminiert wurden (siehe Kapitel 5.6.5, Abbildung 5.27). Dabei gleicht die

Ausrichtung des kristallographischen Koordinatensystems dieser seitlichen Dendrit-
äste exakt der des Hauptwachstumsstranges [69], wie auch für Dendriten im Fres-
noit System beobachtet wurde [62,64,66]. Darüber hinaus wurden in den SEM-Auf-
nahmen die Strukturen der Glaskeramiken durch die an den Korngrenzen am Do-
tierungselement angereicherte Restphase sichtbar.

Die Kristalle wuchsen mit ihrer größten Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur
kristallographischen c -Achse des orthorhombischen Kristallsystems von Lithium-
disilicat (siehe Abbildung 5.14 (a)). Das Wachstum mit der geringsten Ausbrei-
tungsgeschwindigkeit war parallel zur b -Achse. So bildeten sich letztlich in Richtung
der kristallographischen c -Achse elongierte Plättchen, deren Schichtung in der
(010)-Ebene liegt (siehe Abbildung 5.29).

Ferner bildeten die Lithiumdisilicat Kristalle Fächer, die sich in die [100]-Richtung
öffneten (siehe Abbildung 5.30). Der Wachstumsmechanismus der Auffächerung
kann wie folgt erklärt werden:

Ein Kristall, der von einem dendritischen Hauptstrang abzweigt, bildet mit diesem
eine Kleinwinkelkorngrenze, die in der Regel kleiner als 4° ist [69].

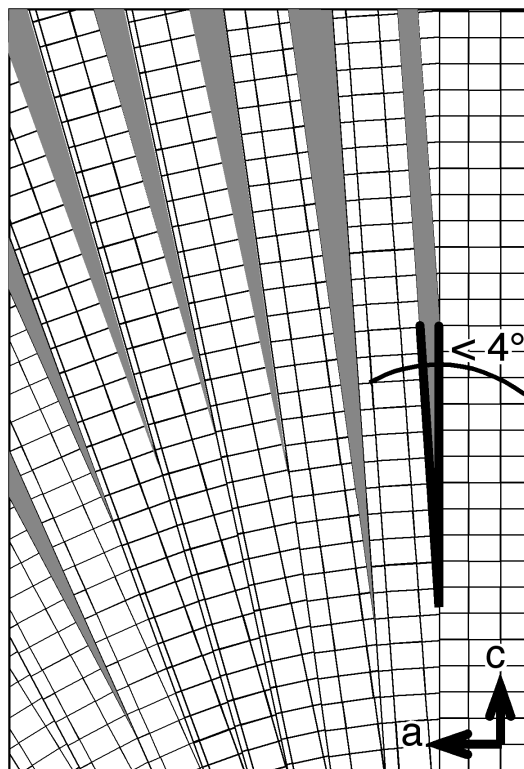


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Auffächerung der Lithiumdisilicat Kristalle mit Kleinwinkelkorngrenzen und vereinfachter Darstellung der Kristallgitter in der (010)-Ebene. Grau versinnbildlicht die eingeschlossene Restphase der Schmelze.

Dieser „Flächen-Defekt“ [12] wird durch eine linienhafte Erstreckung von Stufenversetzungen im Kristallgitter hervorgerufen [69]. Diese Versetzungen im Kristallgitter finden hier im Lithiumdisilicat innerhalb der Schichtstruktur der (010)-Ebene statt – in Richtung der kristallographischen *a*-Achse (siehe Abbildung 6.3). Die Auffächerung besteht nun darin, dass von einem Kristall, der mit einem dendritischen Hauptstrang eine Kleinwinkelkorngrenze bildet, ein weiterer Kristall durch diesen „Flächen-Defekt“ abzweigt. Von diesem Kristall wiederum zweigt ein weiterer ab und so weiter. In den hier untersuchten Glaskeramiken konnten Auffächerungen bis zu einem Öffnungswinkel von rund 60° beobachtet werden (siehe Kapitel 5.6.3 und 5.6.4).

Wie in dem Kapitel 5.6.5 gezeigt, existiert zwischen den einzelnen Dendriten in den dotierten Lithiumdisilicat Stoffsystemen eine mit dem Element Barium bzw. Lanthan angereicherte Phase. Teilweise handelt es sich dabei um Restphasen der Schmelze unterschiedlicher Anreicherung des Dotierungselements, teilweise ist diese Restphase sekundär auskristallisiert. Im Bariumsilicat dotierten System bildeten sich Sanbornit Kristalle (BaSi_2O_5), die sich durch radialstrahliges dendritisches Wachstum in die Restphase zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen auszeichnen (siehe Kapitel 5.6.5). Sanbornit kristallisierte bevorzugt an der Grenze der Lithiumdisilicat Kristalle zur Ba-reichen Restphase.

Die $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle im Lanthanoxid dotierten System zeigen nadelförmiges Wachstum ebenfalls an der Grenze der Lithiumdisilicat Kristalle zur Restphase, hier angereichert mit Lanthan. Darüber hinaus weisen die $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle teilweise ein periodisches Wachstum an den Lithiumdisilicat Kristallen auf, die u. a. einen definierten Winkel zwischen Lithiumdisilicat und $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristallen von rund 25° (siehe Kapitel 5.6.5, Abbildung 5.28 (f)) bilden können.

Das Wachstum der sekundären Kristallphasen in die Restphase unterliegt unterschiedlichen Einflüssen. Hier zu erwähnen sind chemische Gradienten in der eingeschlossenen Restphase, die durch eine unterschiedliche Anreicherung des Dotierungselements hervorgerufen werden. Ferner können in der Restphase mechanische und/oder thermische Gradienten vorherrschen. Diese Größen nehmen Einfluss auf das Wachstum der sekundären Kristallphase. Eine Aussage über den Wachstumsmechanismus der Kristalle ist daher nicht konkretisierbar. Jedoch

lassen das periodische Wachstum der $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle mit einem definierten Winkel zu den Lithiumdisilicat Kristallen die Epitaxie als einen weiteren Einfluss auf das Wachstum zu. Einen Nachweis für epitaxiales Wachstum, wie Höche et al. [52] sie für nahezu stöchiometrische Fluorphlogopit Kristalle auf eine Mg-abgereicherte Phlogopit Kristallphase und Habelitz et al. [46] für Fluorphlogopit Plättchen auf orientierte Aluminiumborat-Mullit-Mischkristalle mittels Transmissionselektronenmikroskopie beschrieben, konnte in dieser Arbeit nicht erbracht werden. Jedoch kann ein epitaxiales Wachstum auch nicht ausgeschlossen werden.

Das Wachstum der Lithiumdisilicat Kristalle in unmittelbarer Umgebung des Drahtes zeigte keine Abweichung von einer statistischen Orientierung (siehe Kapitel 5.6.3, Abbildung 5.24). Das schnellste Wachstum der Lithiumdisilicat Kristalle war in Richtung der kristallographischen c -Achse (Hauptwachstumsrichtung) zu beobachten. Wie in Abbildung 5.24 deutlich wird, fanden nur solche Kristalle eine Fortsetzung, deren Hauptwachstumsrichtung in etwa senkrecht zum Draht orientiert war. Diese Kristalle terminierten all die Kristalle, die nicht diese Richtung aufwiesen. Es kam zur Kristallwachstumsselektion, die außerdem in der Oberflächenkristallisation (siehe Kapitel 2.1.2 und Referenzen [1,3,11,22,23,30,47-50]) zu einer Texturierung der Glaskeramik in Oberflächennähe führte. Durch diese Kristallwachstumsselektion wurden in drahtfernen Bereichen der Glaskeramiken Texturen erreicht. So entstanden rotationssymmetrische zylindrische bis kegelförmige Glaskeramikkörper, deren Kristalle in Abhängigkeit der Versuchstemperaturen und Stromdichten halbsphärische bis radiale Symmetrien aufweisen. Mitunter bilden Kristalle einen Fächer, der den Großteil einer Glaskeramik (siehe Abbildung 5.24 (b)) einnimmt. Der Fächer besitzt dabei seinen punktförmigen Ursprung am Draht. Diese Ansammlung von Lithiumdisilicat Kristallen innerhalb eines Fächers ist in Richtung der b -Achse hochgradig orientiert. Die Richtung der a - und c -Achse variiert um den Öffnungswinkel des Fächers.

Diese Kristallwachstumsselektion am Draht und die Ausbildung der Fächer von einem punktförmigen Ursprung aus wurde bei den Ziehversuchen gezielt genutzt (siehe Kapitel 4.4 und 5.6.6). Dabei konnte der drahtferne Bereich durch Herausziehen der Glaskeramik antiparallel zur Hauptwachstumsrichtung erweitert werden. Die Kristalle, die nicht antiparallel zur Ziehrichtung wuchsen, wurden am Rand der

Glaskeramik durch das Entfernen aus der Schmelze in ihrem Wachstum gestoppt. Der Winkel der Auffächerung mit Lithiumdisilicat Kristallen für ungehindertes Wachstum in die Schmelze nahm hier im unteren Teil der Glaskeramik mit zunehmender Entfernung vom punktförmigen Ursprung am Draht ab (siehe Abbildung 6.4). Die mit den Ziehversuchen hergestellten Glaskeramiken zeigen am unteren Ende nahezu parallele Texturen, bei denen die Orientierung der kristallographischen c -Achse der Lithiumdisilicat Kristalle parallel zur Ziehrichtung ist und die Orientierung der a - und b -Achse (Rotation um die c -Achse) nahezu statistisch verteilt ist (siehe Abbildung 5.32). Die Ursache dafür ist in der Ausbildung mehrerer Schichtpakete mit der Hauptwachstumsrichtung antiparallel zur Ziehrichtung zu sehen, deren Rotation um diese Hauptwachstumsachse statistisch verteilt ist.

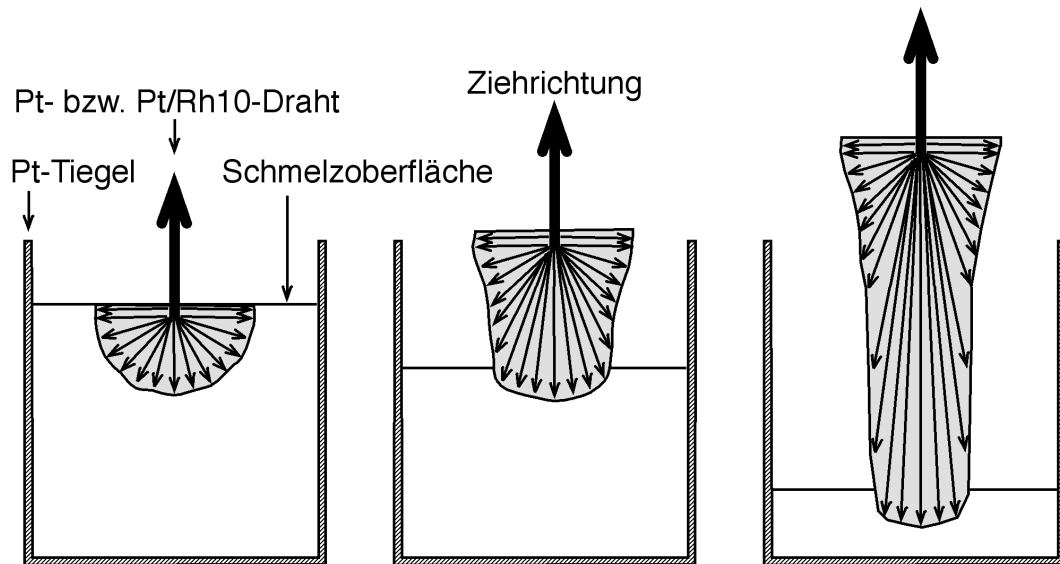


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung eines Ziehversuches mit der Glaskeramik (grau) und den Kristallwachstumsrichtungen.

6.5 Kristallwachstumsgeschwindigkeit

Aus den zahlreichen Elektrolyseversuchen wurden Kristallwachstumsgeschwindigkeiten (KWG) der Lithiumdisilicat Kristalle bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt. Diese resultierten aus dem Quotienten der maximalen radialen Ausdehnung der Glaskeramiken und der Wachstumszeit.

Aus der Abbildung 5.5 wird ersichtlich, dass die KWG zwischen 10^{-4} und 10^{-5} m/s betragen. Die höchsten KWG mit etwa $9 \cdot 10^{-5}$ m/s unterhalb 900°C zeigten die Kristalle des undotierten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Stoffsystems. Im Temperaturbereich oberhalb 900°C wiesen die KWG in allen Schmelzen relativ ähnliche Werte von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ m/s auf.

Zahlreiche Messungen wurden sowohl im undotierten als auch im Bariumsilicat dotierten Lithiumdisilicat Stoffsystem unterhalb 900°C durchgeführt (siehe Kapitel 5.3). Dabei zeigte sich für die im Bariumsilicat dotierten Stoffsystem gewachsenen Lithiumdisilicat Kristalle eine Erniedrigung der KWG im Vergleich mit den KWG im Stoffsystem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Ursache dafür kann in der Ausbildung einer Diffusionsbarriere an der Kristallwachstumsfront gesehen werden. Durch das dendritische Wachstum der Lithiumdisilicat Kristalle in die Schmelze erfolgte nur ein Einbau der Li^+ , Si^{4+} - und O^{2-} -Ionen in das Gitternetzwerk der Lithiumdisilicat Kristalle. Enthielt die Schmelze nun Ionen wie Ba^{2+} , so reicherte sich diese an der Wachstumsfront mit Ba^{2+} -Ionen an und bildete dadurch eine Barriere für eine ungehinderte Diffusion der für den Aufbau von Lithiumdisilicat relevanten Ionen. Somit wurde die KWG der Lithiumdisilicat Kristalle durch die Dotierung mit Fremdionen (hier Ba^{2+}) erniedrigt. Eine weitere Absenkung der KWG während des Kristallwachstums durch eine sich immer mehr mit Ba^{2+} -Ionen anreichernde Diffusionsbarriere konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die Ba-reiche Phase nicht vor der Kristallisationsfront hergeschoben und sich mehr und mehr mit Barium anreicherte, sondern zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen eingeschlossen wurde. So erreichten die Lithiumdisilicat Kristalle kontinuierlich „frische“ Schmelze und bildete sich nur eine relativ schmale Diffusionsbarriere aus (siehe Abbildung 5.26).

Oberhalb von 900 °C, wo die KWG der hier untersuchten Systeme annähernd gleich waren (siehe Abbildung 5.5), kann der geschwindigkeitsbestimmende Faktor nicht der Antransport der Ionen sein (siehe unten).

Aus dem Ergebnis, dass die Bariumionen eine Diffusionsbarriere bildeten, müsste folglich einer Erhöhung der Ba-Konzentration in der Schmelze eine Erniedrigung der KWG von Lithiumdisilicat einhergehen. Die Messungen der KWG zeigten jedoch das Gegenteil. Mit zunehmender Ba-Konzentration stiegen die KWG. Zur Erklärung dieses unerwarteten Befunds sollen strukturelle Vorstellungen der Schmelzen hinzugezogen werden.

Nach der von Zachariasen [110] aufgestellten Netzwerktheorie lässt sich die Struktur von Schmelzen durch eine einfache Einteilung der teilnehmenden Kationen in Netzbildner (NF; network former) und Netzwerkwandler (NM; network modifier) beschreiben. Die Netzbildner gehen eine vorwiegend kovalente Bindung mit Sauerstoff ein, während die Netzwerkwandler überwiegend ionische Bindung aufbauen.

Avramov et al. [9] stellten eine Strukturhypothese für silicatische Systeme auf, bei der unter Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelze und der Einteilung in Netzwerkwandler und Netzbildner und deren Koordination der Polymerisationsgrad einer Schmelze berechnet werden kann. Dieser ergibt sich aus [9]:

$$\langle n \rangle = \frac{2(O - CNM)}{NF}, \quad \text{Gleichung 6.1}$$

wobei $\langle n \rangle$ die mittlere Anzahl Brücken bildender Sauerstoffe pro Netzbildner, O die Anzahl aller Sauerstoffe in der Summenformel, CNM die Ladung aller Netzwerkwandler und NF die Anzahl aller Netzbildner ist. Der errechnete Polymerisationsgrad gilt für Schmelzen mit vierfach koordinierten Netzbildnern. Der strukturbedingte Faktor $\langle n \rangle$ ist also das gewichtete Mittel aller Q^n -Baugruppen im Netzwerk. So bildet ein vierfach koordiniertes Si-Atom mit vier Brücken bildenden Sauerstoffen feste Si-O-Si Bindungen mit überwiegend kovalenter Natur (Q^4 -Si Baugruppe).

Nach Gleichung 6.1 ergeben sich für die mittleren Koordinationen $\langle n \rangle$, die aus den Summenformeln der mit Bariumsilicat dotierten Schmelzen berechnet wurden,

kleinere oder gleiche Werte wie die von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\langle n \rangle = 3$). Nur die Werte für $\langle n \rangle$ der Schmelzen $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ ($\langle n \rangle = 3,091$) und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ ($\langle n \rangle = 3,048$) sind größer als 3.

Zur weiteren Interpretation wird zunächst angenommen, dass die Li^+ - und Ba^{2+} -Ionen in der Schmelze sehr viel beweglicher als die Si^{4+} -Ionen sind und die Änderung der Sauerstoffumgebung der Ionen Li^+ und Ba^{2+} mit wesentlich geringeren Aktivierungsenergien verbunden ist als die von Si^{4+} . Das heißt, dass die Konvertierung von Q^4 -Si zu Q^3 -Si Baugruppen relativ hohe Aktivierungsenergien benötigt.

In der stöchiometrischen Schmelze der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit $\langle n \rangle = 3$ werden alle Q^3 -Baugruppen für die Kristallisation von Lithiumdisilicat verwendet. In den Schmelzen mit $\langle n \rangle \leq 3$ muss für den Einbau im Lithiumdisilicat im Mittel am Silicium Trennstellensauerstoff durch Brücken bildenden ersetzt werden. In den Schmelzen $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_4\text{O}_9$ ($\langle n \rangle = 3,091$) und $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ ($\langle n \rangle = 3,048$) ist es notwendig, im Mittel starke Si-O-Si Bindungen durch schwächere Si-O- Li^+ Bindungen zu ersetzen. Das heißt, dass hier an die Kristallisationsfront stark kovalent gebundenes Silicium antransportiert wird (siehe Abbildung 6.5). In diesen Q^4 -Baugruppen muss entweder das Silicium in die schwächeren Si-O- Li^+ Bindungen überführt werden, was jedoch mit relativ hohen Aktivierungsenergien verbunden ist, oder aber von der Wachstumsfront abtransportiert werden, was

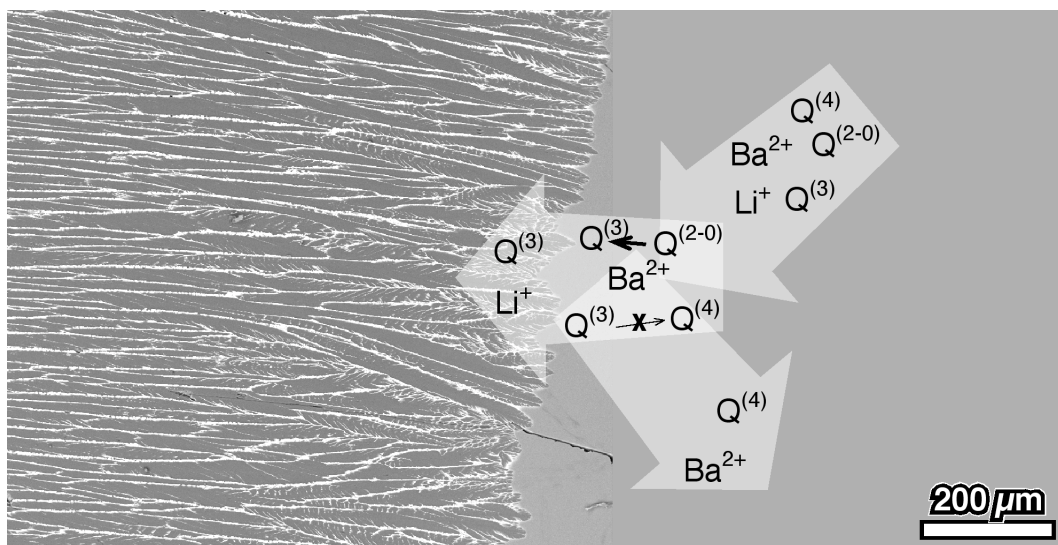


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der des An- und Abtransporte der Ionen Q^n -Baugruppen mit einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (BSE) eine Wachstumsfront der Lithiumdisilicat Kristalle, gewachsen in einer Schmelze der Zusammensetzung $90\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei 645°C (5 mA).

jedoch nicht schnell genug erfolgen kann. Diese Bindungsänderung und die Anreicherung an stark gebundenen Q^4 -Baugruppen verlangsamen den Kristallwachstumsprozess von Lithiumdisilicat. Die an Silicium angereicherte Schicht bildet eine Diffusionsbarriere für die zum Einbau in das Kristallgitter relevanten Ionen.

Über den Zusammenhang mit der Viskosität erklärt, bedeutet dass, dass eine Verschiebung des Verhältnisses Brücken bildender Sauerstoffe zu Trennstellensauerstoffe zu größeren Werten in diesem Teil der Schmelze eine Erhöhung der Viskosität [42] zur Folge hat. Eine höhere Viskosität wiederum erniedrigt die Diffusionsrate der für den Aufbau der Kristalle relevanten Ionen [42]. Diese Behinderung des Antransports bestimmt die KWG innerhalb des Bariumsilicat dotierten Stoffsystems. Im Vergleich mit einer undotierten Lithiumdisilicat Schmelze ist aber immer noch die Diffusion durch die Barriere der mit Barium angereicherten Schmelze der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Der Erniedrigung der Viskosität infolge der Anreicherung mit Barium und Verschiebung des Brücken bildenden Sauerstoffs zu Trennstellensauerstoff Verhältnisses zu geringeren Werten kann hier nur eine untergeordnete Rolle zugeordnet werden, da dieser Effekt eine gegenteilige Wirkung erzielen würde.

Die ähnlich hohen Werte der KWG aller Schmelzen, die oberhalb von 900 °C experimentell bestimmt wurden (siehe Kapitel 5.3), lassen daher noch weitere Prozesse vermuten, die Einfluss auf die KWG haben und die bisher noch nicht in die Überlegungen einbezogen wurden.

Darum werden die KWG aus dem System $Li_2Si_2O_5$ mit Werten aus der Literatur [15,21,76] verglichen. Abbildung 6.6 zeigt, dass die KWG für Lithiumdisilicat, die in dieser Arbeit gemessen wurden, unterhalb 920 °C um Größenordnungen höhere Werte zeigen, als in der Literatur angegeben. Nach Matusita & Tashiro [76] beträgt die Temperatur der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit ($7 \cdot 10^{-5}$ m/s) 920 °C. Folglich wurde bei Versuchstemperaturen unterhalb der Temperatur der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit die KWG systematisch zu hoch gemessen. Dies ist auf die exotherme Reaktion der Kristallisation von Lithiumdisilicat zurückzuführen, was sich wie folgt erklären lässt:

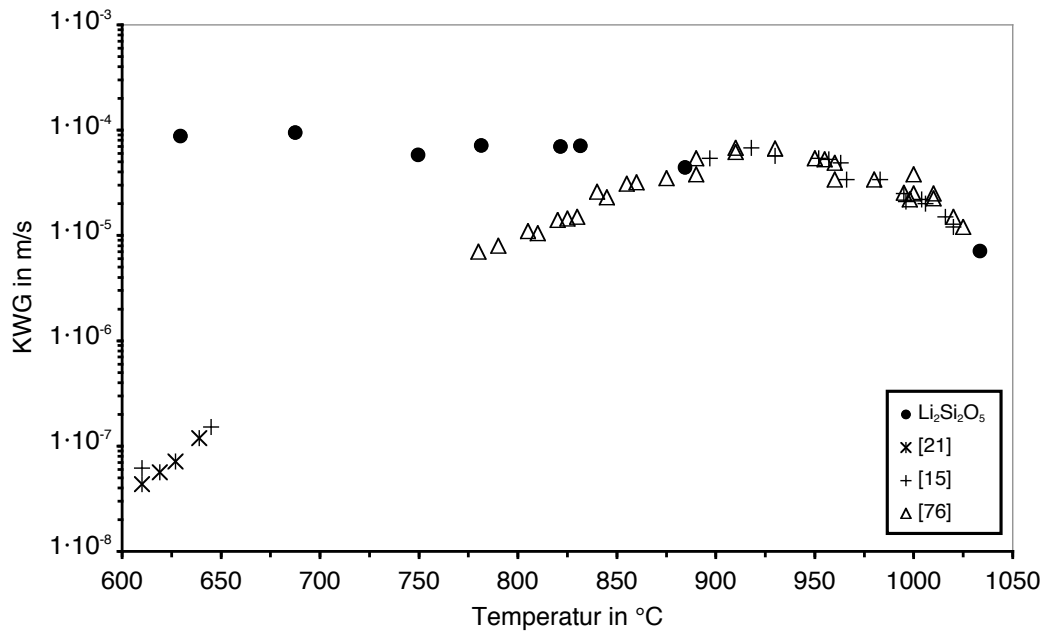


Abbildung 6.6: Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von Lithiumdisilicat vs. Temperatur für Daten aus dieser Arbeit und der Literatur [15,21,76].

Während der Kristallisation bildeten sich Fächer aus einzelnen Kristallen. Diese dendritisch in die Schmelze wachsenden Kristalle erzeugten eine Kristallisationsfront (siehe Abbildung 5.26), an deren vorderen Ende es zu einer Temperaturerhöhung kam. Beim Passieren einer solchen Kristallisationsfront konnte ein Temperaturanstieg am Thermoelement von 923 °C auf 959 °C innerhalb von 3,5 min beobachtet werden (siehe Experiment in Kapitel 4.6, Abbildung 5.6). Auf Grund der freigesetzten Kristallisationsenthalpie erhitzen sich also die Schmelze und die entstehenden Kristalle an der Kristallisationsfront. Die Wärme wurde dann über die Kristall- und Flüssigphase (Wärmeleitfähigkeit) abgeführt. Der Einfluss der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit der Kristalle führte zu einem langsamen Abfall der Temperatur am Thermoelement innerhalb der Kristalle, wie im Kurvenverlauf in Abbildung 5.6 nach dem Temperaturmaximum zu erkennen ist. Dieses Wärmeleitverhalten der Kristalle und der Schmelze hatte in einer annähernd zwei-dimensionalen Kristallisationsfront wie hier eine Temperaturerhöhung zur Folge. Diese Temperaturerhöhung war dabei abhängig von Kristallisationsenthalpie, den Wärmekapazitäten und den Wärmeleitfähigkeiten der Kristalle und der Schmelze.

Wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, wuchsen die Lithiumdisilicat Kristalle mit Geschwindigkeiten nahe der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit, wenn die Ausgangstemperatur kleiner als die der maximalen KWG war. Eine

Wärmeentwicklung an der Kristallisationsfront führte also zu einer Temperaturerhöhung und folglich zu einer Erhöhung der KWG. Höhere KWG wiederum bedingten eine Zunahme der freiwerdenden Kristallisationsenthalpie pro Zeiteinheit und damit eine weitere Temperaturerhöhung an der Kristallisationsfront. Dieser Mitkopplungseffekt kann eine Kristallisationsfront bis zur Liquidustemperatur des Systems aufheizen. Der Kristallisationsprozess unterliegt damit nicht länger einer isothermen Zustandsänderung, sondern beschreibt eher eine adiabatische Zustandsänderung. Die Kristalle wuchsen also mit annähernd maximaler Geschwindigkeit in die durch den Mitkopplungseffekt aufgeheizte Kristallisationsfront hinein. Daher konnten hier nur maximale KWG bei Temperaturen unterhalb 920 °C gemessen werden. Der Mitkopplungseffekt ist um so ausgeprägter, je:

- größer die effektive Kristallisationsenthalpie,
- höher die KWG,
- größer die Temperaturabhängigkeit der KWG,
- kleiner die Wärmekapazität der Kristalle und
- kleiner die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze und der Kristalle ist.

Bezugnehmend auf die Standardbildungsenthalpien für Lithiumdisilicat [70] konnte sich das System durchaus bei hohen Unterkühlungen soweit aufheizen, dass die Temperatur bis in die Nähe der Temperatur der maximalen KWG steigen kann. Zur theoretischen Beweisführung wird angenommen, dass die Wärmekapazität einer unterkühlten Schmelze gleich der Wärmekapazität der Schmelze oberhalb Liquidus ist und kein Abtransport der Wärme erfolgt (adiabatisch). Die Standardbildungsenthalpien für Lithiumdisilicat [70] sind in Abbildung 6.7 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind die KWG aus der Literatur [15,21,76] für Lithiumdisilicat gegeben. Erfolgt nun eine Unterkühlung der Schmelze bis beispielsweise 640 °C und eine Kristallisation mit einer freiwerdenden Kristallisationsenthalpie, so kann sich die Temperatur im System um einen Betrag von $\Delta T = 220 \text{ K}$ – unter den oben erwähnten Voraussetzungen – erhöhen. In sehr kleinen Systemen beträgt diese Temperaturdifferenz nahezu 0 K, bei unendlich großen Systemen bis zu 220 K, da die entstandene Wärme auf Grund der größeren Wege nicht schnell nach

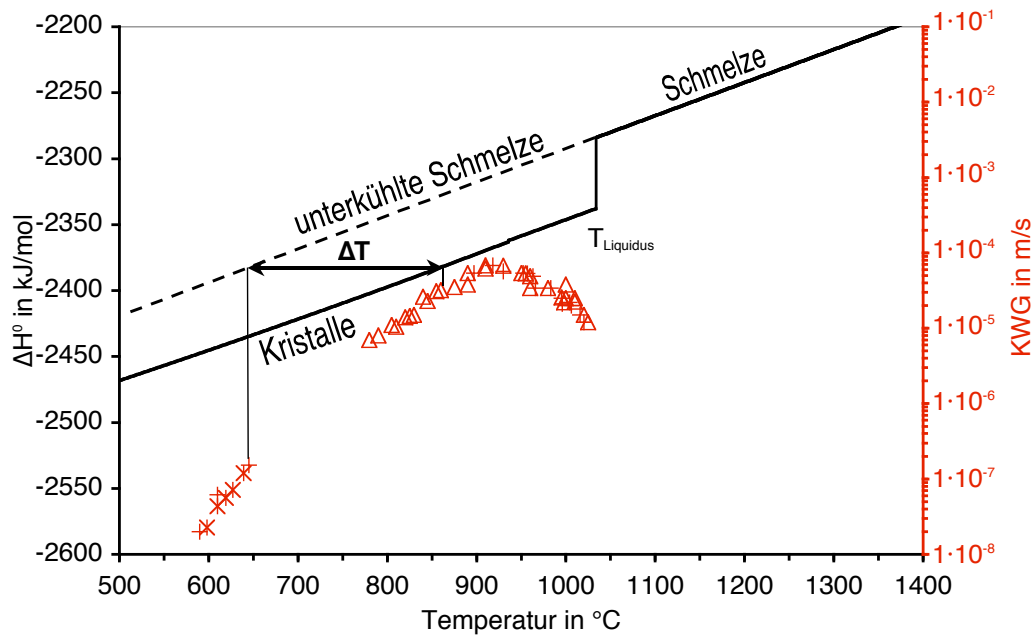


Abbildung 6.7: Standardbildungsenthalpien für Lithiumdisilicat nach [70] im Zusammenhang mit den KWG aus [15] (+), [21] (*) und [76] (Δ) vs. Temperatur.

außen abtransportiert werden kann. Die Temperaturerhöhung führt folglich zu einer Erhöhung der KWG. Die thermodynamische Betrachtung beweist durchaus, dass es infolge der exothermen Reaktion der Kristallisation zu einer Temperaturerhöhung der Schmelze und Kristalle kommen kann.

Dieser Mitkopplungseffekt tritt auch bei den dotierten Lithiumdisilicat Stoffsystemen auf. Hier nehmen jedoch weitere Größen Einfluss auf die KWG. Kristallisiert eine Schmelze mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, leisten 100 % der Schmelze einen Beitrag zur freiwerdenden Kristallisationswärme. Durch die Dotierungen wird den Schmelzen ein Bestandteil zugefügt, der keinen Beitrag zur Kristallisationswärme leistet, jedoch eine gewisse Kühlwirkung auf Grund seiner Wärmekapazität erzielt. Die Mitkopplung verringert sich und damit verringert sich auch die KWG bei Temperaturen unterhalb der Temperatur der maximalen KWG (siehe Kapitel 5.3).

Oberhalb 920 °C kommt es ebenfalls zur Mitkopplung. Jedoch führt hier eine Temperaturerhöhung auf Grund der freiwerdenden Kristallisationsenthalpie zu einer Erniedrigung der KWG. Diese Erniedrigung der KWG hat wiederum eine geringere Wärmeentwicklung zur Folge. Die maximale Temperatur, die der Mitkopplungseffekt erzielen kann, ist die Liquidustemperatur. Hier ist die KWG gleich Null – es entsteht auch keine Wärme mehr.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass folgende Faktoren die KWG beeinflussen:

1. die Anreicherung der Schmelze vor der Kristallisationsfront an Dotierungselementen,
2. die Anreicherung der Schmelze vor der Kristallisationsfront an stark gebundenen Q^4 -Si Baugruppen und
3. der Mitkopplungseffekt.

Die ersten beiden Faktoren bilden eine Diffusionsbarriere gegen die zum Aufbau von Lithiumdisilicat Kristallen relevanten Ionen. Der Mitkopplungseffekt, der die Kristallisation unter einer annähernd adiabatischen Zustandsänderung ablaufen lässt, ist in allen Stoffsystemen der geschwindigkeitsbestimmende Faktor, wobei in den dotierten Systemen unterhalb 920 °C der Effekt der Ausbildung einer Diffusionsbarriere einen nicht unwichtigen Anteil einnimmt.

6.6 Mechanische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit hergestellten, texturierten Lithiumdisilicat Glaskeramiken lassen stark anisotrope mechanische Eigenschaften vermuten. Diese wurden mit Hilfe der Mikrohärtemessungen untersucht. Jedoch zeigten die Glaskeramiken ein für Mikrohärtemessungen untypisches Verhalten. Schon bei Kleinlastmessungen bildeten sich um den Vickers-Härteeindruck Risscharen parallel zur Hauptwachstumsrichtung (siehe Kapitel 5.6.7, Abbildung 5.33). Es erfolgte eine Delaminierung innerhalb der Lithiumdisilicat Kristalle, die infolge der Spaltbarkeit parallel zur kristallographischen (010)-Ebene auftrat. Diese Ebenen sind durch mit Trennstellen-sauerstoffen und/oder Brücken bildenden Sauerstoffen koordinierten Li-Ionen verbunden, die wesentlich schwächere Bindungen aufweisen als die Si-O-Si Bindungen innerhalb der Ebenen [91]. Eine quantitative Auswertung der Vickers-Härteeindrücke und darüber hinaus eine Berechnung des K_{1C} -Wertes war auf Grund dieses Rissverhaltens unmöglich. Die Risscharen entsprachen nicht den Palmquist-Rissen [78].

Weitergehende Untersuchungen der Glaskeramiken zu mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise E-Modul durch Schalllaufzeitmessungen und Biegebruchfestigkeiten, waren nicht durchführbar, da bei den Lithiumdisilicat Glaskeramiken Spannungsrisse infolge des Abkühlens an der Luft nach Beendigung des jeweiligen Experiments auftraten (siehe Abbildung 5.32). Als Erklärung hierfür sind die relativ hohen spezifischen Ausdehnungskoeffizienten (ca. $100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) [33,103] anzusehen. Ferner zeigen besonders kristalline Schichtstrukturen eine anisometrische Ausdehnung [68]. Durch diese Eigenschaft und auf Grund der hochgradigen Texturierung der Glaskeramiken kam es bei der Abkühlung zu unterschiedlichen Beträgen der Kontraktion in unterschiedlichen Richtungen und schließlich zu einer Rissausbildung im Material (siehe Abbildung 5.32). Daher erübrigten sich weiterführende Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften der texturierten Lithiumdisilicat Glaskeramiken.

Dennoch kann aus den Vickers-Härteeindrücken geschlussfolgert werden, dass auf Grund der zur Hauptwachstumsrichtung parallelen Ausbildung der Risse entlang der Spaltbarkeit von Lithiumdisilicat eine gezielte Ausrichtung der Kristalle erfolgt ist.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, texturierte Lithiumdisilicat Glaskeramiken mittels elektrolytisch induzierter Keimbildung herzustellen und deren Entstehung systematisch aufzuklären. Die Glaskeramiken sollten in ihren Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei stand der Versuch im Mittelpunkt, über strukturelle Untersuchungen Verständnis zu Wachstumsmechanismen und Ausbildung der Texturen der Glaskeramiken zu erlangen. Um diese zu verdeutlichen, sollte eine geeignete Wahl additiver Komponenten zum Stoffsystem getroffen werden. Zum Verständnis der Kristallisation in Schmelzen sollten aus den Elektrolysedaten ermittelte Kristallwachstumsgeschwindigkeiten beitragen. Die Ursachen der elektrolytisch induzierten Keimbildung und Kristallisation und damit verbunden die Mechanismen der Kathodenreaktionen sollten eruiert werden. Weiterhin stand die Entwicklung eines Verfahrens zur Aufgabe, dass eine Optimierung der Texturierung der Glaskeramiken erlaubt. Diese Optimierung sollte anhand von Untersuchungen der vermuteten anisotropen mechanischen Eigenschaften erfasst werden.

In allen Experimenten wurden erfolgreich Lithiumdisilicat Glaskeramiken mittels elektrolytisch induzierter Keimbildung hergestellt, die eine Texturierung aufweisen. Durch Untersuchungen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte das Schichtsilicat $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ als Hauptkristallphase der Glaskeramiken neben Sanbornit (BaSi_2O_5) und $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ als Sekundärphasen nachgewiesen werden.

Die Dotierung des Lithiumdisilicat Stoffsystems mit Bariumsilicat bzw. Lanthanoxid erbrachte in den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen den gewünschten Kontrast der Texturen. Dabei sind die Lithiumdisilicat Kristalle, die durch eine an dem Dotierungselement angereicherte Phase getrennt sind, in ihrem Habitus hervorgehoben. Die Glaskeramiken aus dem mit Lithiummolybdat dotierten Stoffsystem weisen hingegen einen für Texturuntersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zu geringen Kontrast zwischen den Lithiumdisilicat Kristallen und der Restphase auf. Darüber hinaus ließen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

keinen Einbau weiterer Elemente aus den Dotierungen wie Barium, Molybdän oder Lanthan in das Lithiumdisilicat Kristallgitter erkennen.

Die Differenz-Thermoanalyse einer massiven Glasprobe des Stoffsystems $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und der Vergleich mit Daten aus der Literatur ergaben, dass die Li-Konzentration im Glas im Rahmen der Genauigkeit der Gemengepräparation liegt. Darüber hinaus zeigte das Lithiumdisilicat System auf Grund der Dotierungen eine Schmelzpunktdepression.

Die Elektrolyse und die damit verbundenen Kathodenreaktionen induzierten die Keimbildung an der Kathode (Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht). Bei einem bestimmten Stromfluss erreichten die Elektroden relativ schnell einen stationären Zustand aus ohmschen Widerstand und Elektrodenpolarisierung. Es bildete sich eine Konzentrationszelle aus Sauerstoff an der Tiegellinnenwand (Anode) und abgelagertem Silicium am Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht (Kathode). In der unmittelbaren Umgebung des Pt- bzw. Pt/Rh10-Drahtes wurden während der Elektrolyse Si-Ionen in der Schmelze zu metallischem Silicium reduziert. Anhand der Befunde konnte erstmals nachgewiesen werden, dass das elementare Silicium mit dem Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht und in den Zwickeln des Drahtes Platin/Silicium-Legierungen bildete. Diese Legierungen wurden zum Teil aus ihrer Umgebung abgeführt und hinterließen einen zur Skelettstruktur korrodierten Draht.

Durch die Reduktion von Silicium am Draht wurde der Schmelze lokal Silicium entzogen. Die Si-Konzentration der Schmelze nahm in unmittelbarer Umgebung des Drahtes ab. Damit erhöhte sich die Alkalikonzentration der Schmelze, die eine Erhöhung der Liquidustemperatur und mit ihr eine Erhöhung der Unterkühlung zur Folge hatte. Folglich sank die Viskosität der Schmelze. Dies resultierte in einer Erhöhung der Keimbildungsrate. Die Keimbildung wird durch die chemische und rheologische Veränderung der Schmelze in unmittelbarer Umgebung des Drahtes infolge der Elektrolyse induziert. Die Unterkühlung der Schmelze liefert die Triebkraft für die Keimbildung. Eine Keimbildung auf Grund elektrischer Feldgradienten oder heterogener Keimbildung kann ausgeschlossen werden.

Das auf die Keimbildung folgende Wachstum der Lithiumdisilicat Kristalle war dendritischer Natur. Diese pflanzten sich mit ihrer größten Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur kristallographischen *c*-Achse des orthorhombischen Kristallsystems von

Lithiumdisilicat fort. Durch das Wachstum bildeten sich in Richtung der kristallographischen *c*-Achse elongierte Plättchen, deren Schichtung in der (010)-Ebene liegt. Ferner erfolgte eine Auffächerung mit Lithiumdisilicat Kristallen auf Grund von Stufenversetzungen im Kristallgitter innerhalb der Schichtstruktur der (010)-Ebene. Immer wieder von einander abzweigende Kristalle bildeten zueinander Kleinwinkelkorngrenzen. So entstanden rotationssymmetrische zylindrische bis kegelförmige Glaskeramikkörper, deren Kristalle in Abhängigkeit von den Versuchstemperaturen und Stromdichten halbsphärische bis radiale Symmetrien aufweisen.

Die am jeweiligen Dotierungselement angereicherte Phase, die zwischen den Dendriten existiert, beinhaltet teilweise Glasphasen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. In diese wuchsen radialstrahlig im Bariumsilicat dotierten Stoffsystem Sanbornit Kristalle. Sanbornit kristallisierte bevorzugt an der Grenze der Lithiumdisilicat Kristalle zur Ba-reichen Restphase. Im Lanthanoxid dotierten Stoffsystem zeigten die $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Kristalle ein nadelförmiges Wachstum ebenfalls an der Grenze der Lithiumdisilicat Kristalle zur Restphase. Hier wiesen aber raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen auf ein periodisches Wachstum in bestimmten Winkeln zu den Lithiumdisilicat Kristallen hin.

Das Kristallwachstum der Lithiumdisilicat Kristalle unmittelbar an der Kathode (Pt- bzw. Pt/Rh10-Draht) zeigte keine Abweichung einer statistischen Orientierung. Erst durch eine Kristallwachstumsselektion wurden in drahtfernen Bereichen hochgradig gerichtete Strukturen erzielt. Während dieser Kristallwachstumsselektion wurden die Kristalle durch andere terminiert, die nicht in ihrer Hauptwachstumsrichtung senkrecht zum Draht in die Schmelze wuchsen. Die resultierende Glaskeramik ist in Richtung der *c*-Achse texturiert. In den Richtungen der *a*- und *b*-Achse herrscht eine statistische Verteilung, jedoch bilden Fächer, deren punktförmiger Ursprung am Draht ist, einen Großteil der Glaskeramik und somit auch eine gerichtete Orientierung in Richtung der kristallographischen *b*-Achse.

Durch Herausziehen der Glaskeramik aus der Schmelze antiparallel zur Hauptwachstumsrichtung konnten bis zu 63 mm lange Glaskeramiken hergestellt werden. Dabei stellte sich die Ziehgeschwindigkeit als eine abhängige Variable der Kristallwachstumsgeschwindigkeit antiparallel zur Ziehrichtung und der Volumenabnahme der Schmelze im Tiegel dar. Die Glaskeramiken aus den Ziehversuchen weisen am

unteren Ende eine nahezu parallele Ausrichtung der Lithiumdisilicat Kristalle auf. Die Orientierung der kristallographischen *c*-Achse der Kristalle ist dabei parallel zur Ziehrichtung, deren Rotation um diese Achse ist jedoch statistisch.

Die aus den Messparametern der Elektrolyseversuche errechneten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten ergaben, dass diese vom Mitkopplungseffekt und von der Bildung einer Diffusionsbarriere in den dotierten Systemen beeinflusst wurden. Die Diffusionsbarriere bildete sich aus der Anreicherung der Schmelze vor der Kristallisationsfront an Dotierungselementen und an stark gebundenen Q^4 -Si Baugruppen. Der Mitkopplungseffekt ließ die Kristallisation nicht länger unter isothermen Bedingungen ablaufen. Diese näherten sich einer adiabatischen Zustandsänderung.

Die vermuteten mechanischen Eigenschaften konnten mit Hilfe der Mikrohärtemessungen nicht quantifiziert werden. Die texturierten Glaskeramiken zeigten ein untypisches Verhalten. Es erfolgte selbst bei Kleinlastmessungen eine Delaminierung (Bildung von Risscharen) innerhalb der Lithiumdisilicat Kristalle, die infolge der Spaltbarkeit parallel zur kristallographischen (010)-Ebene auftrat. Durch Kontraktionen der Glaskeramiken beim Abkühlen nach den Elektrolyseexperimenten erübrigten sich weitere Untersuchungen zu den mechanische Eigenschaften. Dennoch zeigte die parallele Ausbildung der Risscharen, dass eine hochgradige Textur die Lithiumdisilicat Glaskeramik auszeichnet.

Auf Grund der erfolgreichen Entwicklung des Ziehverfahrens kann dieses noch optimiert werden. Darin kann eine bessere Regelung der Ziehgeschwindigkeit durch z. B. Massezunahme oder mit Hilfe des Durchmessers der Glaskeramik gesehen werden. Weiterhin können weitere Materialien anstatt der Quarzglasrohre hinzugezogen werden, die in etwa dem Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramiken entsprechen. Ferner beugt eine kontrollierte Abkühlung der Glaskeramiken durch eine geeignete Isolation einer Entstehung der Abkühlrisse vor. Darüber hinaus können Untersuchungen mittels Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD) detailliertere Hinweise auf die Orientierung der Dendriten und auf den Mechanismus der Bildung der Fächer durch Versetzungen an den Kristallen geben. Im Glassystem können die Dotierungen im Hinblick auf die Löslichkeit der Restglasphase variiert werden, so dass Glaskeramiken mit extrem elongierten Kristallen möglicherweise als Filterkörper eingesetzt werden können.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Abe, T. Arahori, A. Naruse, Crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ Glass Below the Glass-Transition Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (11-1) (1976), 487-490.
- [2] Y. Abe, H. Arakawa, M. Hosoe, Y. Hikichi, J. Iwase, H. Hosono, Y. Kubo, Superconducting glass-ceramic fine rods in bismut calcium strontium copper aluminium oxide ($\text{BiCaSrCu}_2\text{Al}_{0.5}\text{O}_x$) prepared under a temperature-gradient - T_c and the texture of the specimen. *Jpn. J. Appl. Phy.* 28 (11) (1989), L1929-L1931.
- [3] Y. Abe, T. Kasuga, H. Hosono, Preparation of High-Strength Calcium Phosphate Glass-Ceramics by Unidirectional Crystallization. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (7) (1984), C142-C144.
- [4] K.H.G. Ashbee, Anisotropic glass-ceramics produced by extrusion through opposed dies. *J. Mater. Sci.* 10 (1975), 911-917.
- [5] D.R. Askeland, *Materialwissenschaften - Grundlagen, Übungen, Lösungen*. 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin Oxford, 1994.
- [6] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*. 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990; Vol. 2. korrigierter Nachdruck.
- [7] D.I.H. Atkinson, P.W. McMillan, Glass-ceramics with random and oriented microstructures Part 3. *J. Mater. Sci.* 12 (1977), 443-450.
- [8] M. Ausloos, N. Vandewalle, H. Bougrine, P. Vanderbemden, N. Mineur, R. Cloots, Electrical properties and microstructure of magnetically textured composite $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics. International Conference on electronic ceramics & application, 1996, Aveiro, Portugal.
- [9] I. Avramov, R. Keding, C. Rüssel, Crystallization kinetics and rigidity percolation in glass-forming melts. *J. Non-Cryst. Solids* 272 (2000), 147-153.
- [10] M.F. Barker, T.H. Wang, P.F. James, Nucleation and growth kinetics of lithium disilicate and lithium metasilicate in lithia-silica glasses. *Phys. Chem. Glasses* 29 (1988), 240-248.

- [11] C.L. Booth, G.E. Rindone, Surface Nucleation and Crystal Orientation in Lithium Silicate Glass Fibers. *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1) (1964), 25-29.
- [12] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie. 3. überarbeitete und erweiterte Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1990.
- [13] H.J. Bunge, H. Klein, Determination of Quantitative, High-resolution Pole Figures with the Area Detector. *Z. Metallkd.* 87 (6) (1996), 465-475.
- [14] L.L. Burgner, P. Lucas, M.C. Weinberg, P.C. Soares, E.D. Zanotto, On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000), 188-194.
- [15] L.L. Burgner, M.C. Weinberg, An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 279 (2001), 28-43.
- [16] L.L. Burgner, M.C. Weinberg, Crystal growth mechanism in inorganic glasses. *Phys. Chem. Glasses* 42 (3) (2001), 184-190.
- [17] L.L. Burgner, M.C. Weinberg, P. Lucas, P.C. Soares, E.D. Zanotto, XRD investigation of metastable phase formation in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* 255 (1999), 264-268.
- [18] D.J.M. Burkhard, G. Nachtegaal, Nucleation and growth behavior of lithium disilicate at pressures to 0.5 GPa investigated by NMR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 209 (1997), 299-304.
- [19] B.H.W.S. de Jong, H.T.J. Supér, A.L. Spek, N. Veldmann, G. Nachtegaal, J.C. Fischer, Mixed Alkali Systems: Structure and Si MASNMR of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallographica B* 54 (1998), 568-577.
- [20] J. Deubener, Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000), 195-201.
- [21] J. Deubener, R. Brückner, M. Sternitzke, Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993), 1-12.
- [22] Y. Ding, Y. Miura, A. Osaka, Polar-Oriented Crystallization of Fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) on Glass Surface Due to Ultrasonic Treatment with Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (11) (1994), 2905-2910.
- [23] Y. Ding, Y. Miura, H. Yamaji, Oriented surface crystallisation of lithium disilicate on glass and the effect of ultrasonic surface treatment. *Phys. Chem. Glasses* 39 (6) (1998), 338-343.

- [24] K. Doerffel, R. Geyer, H. Müller, Analytikum. 9. stark überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994.
- [25] G. Donnay, J.D.H. Donnay, Crystal geometry of some alkali silicates. *Amer. Mineral.* 38 (3-4) (1953), 163-171.
- [26] B.R. Durschang, Herstellung einer Glaskeramik mit gerichteten Lithiumdisilicat-kristallen mittels Strangpressen eines Glases und anschließender Temperaturbehandlung. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1995.
- [27] B.R. Durschang, G. Carl, K. Marchetti, E. Roeder, C. Rüssel, Extrusion of fluorphlogopite and lithiumdisilicate based glasses. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (C2) (1995), 172-179.
- [28] B.R. Durschang, G. Carl, C. Rüssel, I. Gutzow, Influence of pressure and shear flow on the crystallization behaviour of a glass melt based on the $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -composition. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (9) (1996), 1456-1458.
- [29] B.R. Durschang, G. Carl, C. Rüssel, K. Marchetti, E. Roeder, Glass-ceramic with preferred orientation of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ crystals produced by extrusion below crystallization temperature and subsequent heat treatment. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 (6) (1994), 171-177.
- [30] K. Engel, G.H. Frischat, Texture formation in a glass ceramic of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ composition. *Text. Microstruct.* 24 (1995), 155-165.
- [31] K. Engel, G.H. Frischat, Textured $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996), 339-345.
- [32] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy. *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000), 105-112.
- [33] S.W. Freimann, L.L. Hench, Effect of Crystallization on the Mechanical Properties of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972), 86-91.
- [34] E. Freude, C. Rüssel, Voltammetric methods for determining polyvalent ions in glass melts. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 60 (6) (1987), 202-204.
- [35] T. Fuss, C.S. Ray, N. Kitamura, M. Makihara, D.E. Day, Pressure induced nucleation in a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003), 157-167.

- [36] S. Gerlach, C. Rüssel, I. Avramov, Structurization of a partially crystalline melt by a stationary ultrasonic wave. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (9) (2001), 270-275.
- [37] K. Gerth, C. Rüssel, R. Keding, P. Schleevoigt, H. Dunken, Oriented crystallisation of lithium niobate containing glass ceramics in an electric field and determination of the crystallographic orientation by infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Glasses* 40 (3) (1999), 135-139.
- [38] F.P. Glasser, Crystallization of Lithium Disilicate from $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses. *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967), 224-232.
- [39] C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.S. Johnson, P.F. James, Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses. *J. Mater. Sci.* 14 (5) (1979), 1159-1169.
- [40] D.G. Grossmann, Glass-ceramic articles with oriented mica crystals and method. US-patent n. 3905824 (1975).
- [41] I. Gutzow, A. Dobрева, C. Rüssel, B.R. Durschang, Kinetics of vitrification under hydrostatic pressure and under tangential stress. *J. Non-Cryst. Solids* 215 (1997), 313-319.
- [42] I. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State*. 1. edition, Springer, Berlin, 1995.
- [43] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, Mechanical properties of oriented mica glass ceramic. *J. Non-Cryst. Solids* 220 (2-3) (1997), 291-298.
- [44] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, Oriented mica glass-ceramic by extrusion and subsequent heat treatment. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 70 (3) (1997), 86-92.
- [45] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, Processing, microstructure and mechanical properties of extruded mica glass-ceramics. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 307 (1-2) (2001), 1-14.
- [46] S. Habelitz, T. Höche, R. Hergt, G. Carl, C. Rüssel, Microstructural design through epitaxial growth in extruded mica glass-ceramics. *Acta mater.* 47 (9) (1999), 2831-2840.
- [47] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, Polar glass-ceramics - A new family of electroceramic materials - Tailoring the piezoelectric and pyroelectric properties. *Mater. Res. Bull.* 18 (8) (1983), 1007-1019.

- [48] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Cross, $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ and $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ pyroelectric glass-ceramics. *J. Mater. Sci.* 16 (4) (1981), 1023-1028.
- [49] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Cross, Polar glass-ceramics. *Ferroelectrics* 38 (1-4) (1981), 781-784.
- [50] A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Cross, New Glass-Ceramics for Piezoelectric and Pyroelectric Devices. In: *Glasses and Glass Ceramics*; M.H. Lewis; Chapman and Hall, London, 1989, 272-315.
- [51] I. Hasdemir, R. Brückner, J. Deubener, Crystallisation of lithium di- and metasilicate solid solutions from $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. *Phys. Chem. Glasses* 39 (5) (1998), 253-257.
- [52] T. Höche, S. Habelitz, I.I. Khodos, Origin of unusual fluorophlogopite morphology in mica glass-ceramics of the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-F}_2$. *J. Cryst. Growth* 192 (1998), 185-195.
- [53] M. Ito, T. Sakaino, T. Moriya. *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 88 (1968), 127.
- [54] P.F. James, Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate-glasses. *Phys. Chem. Glasses* 15 (4) (1974), 95-105.
- [55] P.F. James, Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985), 517-540.
- [56] P.F. James, Y. Iqbal, U.S. Jais, S. Jordery, W.E. Lee, Crystallisation of silicate and phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997), 17-29.
- [57] P.F. James, B. Scott, P. Armstrong, Kinetics of crystal nucleation in lithium disilicate glass. A comparison between melts prepared in platinum and silica crucibles and between melts prepared from ordinary and high purity starting materials. *Phys. Chem. Glasses* 19 (2) (1978), 24-27.
- [58] A. Kapr, *Fraktur: Form und Geschichte der gebrochenen Schriften*. 1. Auflage, Verlag Hermann Schmidt, Mainz, 1993.
- [59] D. Kashchiev, Nucleation of external electric field. *J. Cryst. Growth* 13-14 (1972), 128-130.
- [60] R. Keding, Elektrolytisch induzierte Keimbildung in Schmelzen dargestellt anhand der gerichteten Kristallisation von Fresnoit. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997.

- [61] R. Keding, Experimentelle Beschreibung und systematische Analyse von Keimbildungsphänomenen und Kristallwachstum in Schmelzen. Habilitation, Friedrich-Schiller-Universität, 2005.
- [62] R. Keding, C. Rüssel, Oriented Crystallization of Fresnoite in an Electric Field. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (9) (1996), 1515-1518.
- [63] R. Keding, C. Rüssel, Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997), 136-141.
- [64] R. Keding, C. Rüssel, Oriented glass-ceramics containing fresnoite prepared by electrochemical nucleation of BaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ melt. *J. Non-Cryst. Solids* 278 (2000), 7-12.
- [65] R. Keding, C. Rüssel, The structural interpretation of the nucleation of alkali-silicate melts during cooling. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 75 (C2) (2002), 98-102.
- [66] R. Keding, C. Rüssel, Oriented strontium fresnoite glass-ceramics prepared by electro-chemically induced nucleation. *J. Mater. Sci.* 39 (2004), 1433-1435.
- [67] R. Keding, D. Stachel, C. Rüssel, Oriented fluorrichterite/diopsid glass-ceramics prepared by electrochemically induced nucleation. *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001), 137-143.
- [68] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics. 2. edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, 1976.
- [69] W. Kleber, Einführung in die Kristallographie. 17. Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990.
- [70] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances I. 2. edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991.
- [71] V. Komppa, The crystallisation kinetics of Li₂O-SiO₂ glasses studied by amorphous x-ray scattering. *Phys. Chem. Glasses* 20 (4) (1979), 85-90.
- [72] W. Kossel, Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse* (1927), 135-143.
- [73] F.C. Kracek, The binary system Li₂O-SiO₂. *J. phys. Chem.* 34 (1930), 2641-2650.

- [74] F. Liebau, Investigations of layer silicates of the formula type $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. The crystal structure of the normal-temperature form of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst.* 14 (1961), 389-398.
- [75] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of the crystallisation of glass by differential scanning calorimetry. *Phys. Chem. Glasses* 20 (4) (1979), 81-84.
- [76] K. Matusita, M. Tashiro, Rate of Crystal Growth in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ Glass. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 81 (11) (1973), 500-505.
- [77] K. Matusita, M. Tashiro, Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1973), 471-484.
- [78] I.J. McColm, *Ceramic Hardness*. 1. edition, Plenum Press, New York London, 1990.
- [79] C. Moiescu, C. Jana, S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, Oriented fluoroapatite glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 248 (2-3) (1999), 176-182.
- [80] J. Möller, J.W.P. Schmelzer, I. Gutzow, Elastic stress effects on critical cluster shapes. *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1-3) (1998), 131-143.
- [81] C. Montel, C. Rüssel, E. Freude, Square-wave voltammetry as a method for the quantitative in-situ determination of polyvalent elements in molten glass. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 61 (3) (1988), 59-63.
- [82] E. Müller, K. Heide, E.D. Zanotto, Molecular structure and nucleation in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 155 (1993), 56-66.
- [83] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*. 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1990.
- [84] G.F. Neilson, M.C. Weinberg, A test of classical nucleation theory: Crystal nucleation in lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979), 137-147.
- [85] T. Ogura, R. Hayami, M. Kadota. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 76 (1968), 277.
- [86] F. Press, R. Siever, *Allgemeine Geologie : Einführung in das System Erde*. 3. Auflage, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, 2003.
- [87] C.S. Ray, D.E. Day, W. Huang, K.L. Narayan, T.S. Cull, K.F. Kelton, Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 204 (1996), 1-12.

- [88] G.E. Rindone, Further studies of the crystallization of a lithium silicate glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1) (1962), 7-12.
- [89] H.J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie*. 5. unveränderte Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [90] E.G. Rowlands, P.F. James, Analysis of steady state crystal nucleation rates in glasses. Part 1. methods of analysis and application to lithium disilicate glass. *Phys. Chem. Glasses* 20 (1) (1979), 1-8.
- [91] E.G. Rowlands, P.F. James, Analysis of steady state crystal nucleation rates in glasses. Part 2. Further comparison between theory and experiment for lithium disilicate glass. *Phys. Chem. Glasses* 20 (1) (1979), 9-14.
- [92] C. Rüssel, Oriented crystallization of glass. A review. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997), 212-218.
- [93] C. Rüssel, Oriented and Ordered Structures by Glass Crystallization. *Glustech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (C1) (2000), 162-169.
- [94] C. Rüssel, R. Keding, A new explanation for the induction period observed during nucleation of lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 328 (2003), 174-182.
- [95] R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 289 (2001), 228-232.
- [96] J.W.P. Schmelzer, I. Gutzow, J. Möller, Preferential surface devitrification of glasses: The influence of elastic strains. *J. Glass. Phys. Chem.* 24 (3) (1998), 244-247.
- [97] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1988.
- [98] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1995.
- [99] S. Sen, T. Mukerji, A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (3) (1999), 229-239.
- [100] R.I. Smith, R.A. Howie, A.R. West, The Structure of Metastable Lithium Disilicate, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst.* C46 (1990), 363-365.

- [101] P.C. Soares Jr., E.D. Zanotto, V.M. Fokin, H. Jain, TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 331 (2003), 217-227.
- [102] I.N. Stranski, Zur Theorie des Kristallwachstums. *Z. phys. Chem.* 136 (A) (1928), 259-278.
- [103] Z. Strnad, Glass-ceramic material, Liquid phase separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam, 1986; Vol. 8.
- [104] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses. 1. edition, Academic Press, Inc., San Diego, 1994.
- [105] W. Vogel, Glaschemie. 3. überarbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992.
- [106] G. von der Gönna, R. Keding, C. Rüssel, Oriented growth of mullite from glass melt using electrochemical nucleation. *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999), 109-115.
- [107] M.C. Weinberg, E.D. Zanotto, S. Manrich, Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension: $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ crystal nucleation. *Phys. Chem. Glasses* 33 (3) (1992), 99-102.
- [108] A.R. West, Phase-equilibria in system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (3-4) (1976), 124-127.
- [109] A.R. West, F.P. Glasser, Crystallization of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses. In: *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*; L.L. Hench, S.W. Freimann; American Ceramic Society, Columbus, 1972, 151-165.
- [110] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1932), 3841-3851.
- [111] E.D. Zanotto, Metastable phases in lithium disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997), 42-48.
- [112] E.D. Zanotto, A.F. Craievich, Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory of Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985), 373-394.
- [113] E.D. Zanotto, M.L. Gomes Leite, The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited. *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996), 145-152.
- [114] E.D. Zanotto, E. Müller, A simple method to predict the nucleation mechanism in glass. *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991), 220-221.

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank geht an Herrn Prof. Dr. C. Rüssel, der mir durch die Bereitstellung dieses sehr interessanten Forschungsthemas die Promotion am Otto-Schott-Institut für Glaschemie ermöglichte. Für sein stetiges Interesse an dem erfolgreichen Fortgang dieser Arbeit, für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und für die Erstellung des Erstgutachtens bedanke ich mich recht herzlich.

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

Ein weiterer und besonderer Dank geht an meinen direkten Betreuer Herrn Dr. R. Keding, der durch seine kritischen Bemerkungen und Ratschläge in zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, durch seine oft weitblickenden Hilfestellungen, durch seine kritischen Durchsichten der Manuskripte und durch seine wissenschaftliche Betreuung zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. G. Völksch, Frau C. Apfel, Frau E. Wagner, Herrn T. Kittel und Herrn Dr. F.W. Breitbarth, deren kompetente Unterstützung bei der Einarbeitung in die jeweilige Methode mir zuteil wurde.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Daut, der mir durch seine Offenheit und Hilfsbereitschaft das selbstständige Arbeiten am Röntgendiffraktometer ermöglichte.

Ich danke Frau G. Möller, Frau R. Lemanczyk und Frau S. Bergmann für die oft nicht einfache Probenpräparation.

Des Weiteren danke ich Herrn R. Weiß und Herrn L. Preißer für die handwerklichen Hilfestellungen.

Allen Korrektoren, besonders Achim, Diana und meinem Bruder Thomas danke ich sehr für die kritische Durchsicht der Manuskripte.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Anne und Robert bedanken, die ein stetiges Interesse an meiner Arbeit zeigten, meine Arbeit korrigierten und eine überaus herzliche Arbeitsatmosphäre schufen. Ferner möchte ich diesen beiden und Henning und Sebastian für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich herzlichst bei Luciana für ihre Geduld und warmherzige Unterstützung während dieser Arbeit bedanken.

Der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn Bad Godesberg, danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit.

Allen weiteren nicht namentlich erwähnten Personen, die durch ihr Zutun zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, gilt mein aufrichtiger Dank.

Selbstständigkeitserklärung

Mit meiner Unterschrift versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegeben Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 06. Juni 2005

Oliver Anspach

Lebenslauf

Oliver Anspach

geboren am 19. Januar 1974 in Dohna

1980 – 1987	Polytechnische Oberschule „Ludwig Renn“
1987 – 1990	Polytechnische Oberschule „Dr. Richard Sorge“
1990 – 1992	Erweiterte Polytechnische Oberschule „Rainer Fetscher“ (Gymnasium)
1992	Abitur
1992 – 1993	Zivildienst bei der „Johanniter-Unfall-Hilfe“ Heidenau
1993 – 1995	Studium der Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität Stuttgart
1995 – 2002	Studium der Geologie an der Friedrich-Schiller- Universität Jena
1997 – 1998	Studium „Geology 3“ an der University of Edinburgh (Scotland)
2002	Abschluss als Diplom-Geologe
seit 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott- Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller- Universität Jena

Jena, den 06. Juni 2005