

Ein Wissenschaftler wird nie verstehen,
warum er allein deshalb an etwas glauben sollte,
weil es in einem bestimmten Buch steht.
Er wird niemals glauben,
daß die Ergebnisse seiner eigenen Bemühungen endgültig sind.

Albert Einstein

**Gläser und Glaskeramiken
im MgO-Al₂O₃-SiO₂-System
mit hoher Mikrohärtigkeit und
hohem Elastizitätsmodul**

Anwendung als Substrat für Festplatten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr.rer.nat.)

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

von Diplom-Chemikerin Anja Hunger
geboren am 30. September 1973 in Marienberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. C. Rüssel, Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
2. PD Dr. G. Carl, JSJ Jodeit GmbH, Jena-Maua

Tag der öffentlichen Verteidigung: 01.02.2006

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung und Zielstellung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Entwicklung und Einsatz von Glaskeramiken als Festplattensubstrat . . . | 4 |
| 2.2 | Stand der Technik: Al-Legierungen, chemisch verfestigte Gläser und Glaskeramiken | 5 |
| 2.3 | Aktuelle Arbeiten auf den Gebiet der Entwicklung von Glaskeramiken als Festplattensubstrat | 9 |
| 2.4 | Das Glassystem MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ | 11 |
| 2.5 | Mechanische Eigenschaften - Festigkeit, Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul | 16 |
| 3 | Untersuchungs- und Analysenmethoden | 22 |
| 3.1 | Differenzthermoanalyse (DTA) | 22 |
| 3.2 | Dilatometrie | 23 |
| 3.3 | Röntgendiffraktometrie | 23 |
| 3.4 | Elektronenmikroskopie | 24 |
| 3.5 | Chemische Beständigkeit | 25 |
| 3.6 | Mikrohärteprüfung | 25 |
| 3.7 | Bestimmung der Bruchzähigkeit | 27 |
| 3.8 | Bestimmung der Biegebruchfestigkeit | 27 |
| 3.9 | Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul) | 28 |
| 3.10 | Oberflächenrauigkeit | 30 |
| 3.10.1 | Interferenzmikroskopie | 30 |
| 3.10.2 | Rasterkraftmikroskopie | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Experimentelle Arbeiten | 32 |
| 4.1 | Auswahl der Gläser | 32 |
| 4.1.1 | Glaszusammensetzungen auf der Verbindungslinie SiO ₂ –MgAl ₂ O ₄ (Spinell) | 34 |
| 4.1.2 | Glaszusammensetzungen entlang der eutektischen Linie der Aus- scheidungsfelder Cordierit-Spinell | 34 |
| 4.1.3 | Glaszusammensetzungen mit variiertem Zusatz der Keimbildner TiO ₂ und ZrO ₂ | 36 |
| 4.1.4 | Substitution von MgO durch ZnO | 36 |
| 4.1.5 | Zusatz von Läutermittel | 38 |
| 4.2 | Herstellung der Gläser im Labormaßstab | 38 |
| 4.3 | Herstellung ausgewählter Gläser im kleintechnischen Maßstab | 39 |
| 4.4 | Überführung der Gläser in Glaskeramiken (gesteuerte Kristallisation) | 40 |
| 4.4.1 | Einstufige Keramisierung | 40 |
| 4.4.2 | Mehrstufige Keramisierung | 40 |
| 4.4.3 | Versuche zur Optimierung der Keramisierungs- bedingungen | 41 |
| 5 | Ergebnisse | 42 |
| 5.1 | Versuche im Labormaßstab | 42 |
| 5.1.1 | Untersuchungen zu den Gläsern auf der Verbindungslinie SiO ₂ –MgAl ₂ O ₄ | 42 |
| 5.1.1.1 | Charakterisierung der Gläser | 42 |
| 5.1.1.2 | Mechanische Eigenschaften der Gläser | 46 |
| 5.1.1.3 | Untersuchungen zu ausgewählten Glaskeramiken | 48 |
| 5.1.2 | Untersuchungen zu den Gläsern nahe der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit-Spinell | 53 |
| 5.1.3 | Untersuchungen zum Einfluß der Keimbildner TiO ₂ und ZrO ₂ | 58 |
| 5.1.3.1 | Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1.3.2 | Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken | 62 |
| 5.1.4 | Einfluß der Substitution von MgO durch ZnO | 65 |
| 5.1.4.1 | Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken | 65 |
| 5.1.4.2 | Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken | 72 |
| 5.2 | Untersuchungsergebnisse der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläsern | 76 |
| 5.2.1 | Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken | 76 |
| 5.2.2 | Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken | 95 |
| 6 | Diskussion | 102 |
| 7 | Zusammenfassung | 116 |
| | Literaturverzeichnis | 122 |

Kapitel 1

Einleitung und Zielstellung

Auf dem Gebiet der Werkstoffentwicklung und Materialforschung bilden neue, innovative Werkstoffe eine wesentliche Grundlage für zukunftsorientierte Entwicklungen in vielen Anwendungsbereichen. In den Vordergrund rückt dabei immer mehr die Werkstoffklasse der Gläser und Glaskeramiken. Besonders die Erzeugung von Glaskeramiken mit neuen oder verbesserten Eigenschaften sind in der Materialforschung von großem Interesse.

Erste Entwicklungen von Glaskeramiken wurden von S.D. Stookey durchgeführt [1]. Er war der Initiator dieser neuen Werkstoffgruppe, der heute ein beachtliches Interesse in Forschung und Entwicklung zuteil wird, diesbezüglich existieren zahlreiche Patente und Veröffentlichungen. Glaskeramiken sind vor allem deshalb interessant, weil die Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen gezielt auf das jeweilige Einsatzgebiet abgestimmt werden können. Sie finden bereits auf den unterschiedlichsten Gebieten der Wissenschaft und Technik Anwendung. Gleichwohl ist man bestrebt, diese Materialien zu optimieren oder Neuentwicklungen zu erforschen und umzusetzen, um das Einsatzgebiet zu vergrößern oder konventionelle Materialien durch Glaskeramiken zu ersetzen.

Von großer Bedeutung sind heutzutage Forschungen auf dem Gebiet der Mikromechanik und -elektronik oder in der Optik [2–4]. Hierbei konzentrieren sich die Arbeiten oftmals auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Mit geeigneten Glaszusammensetzungen und einem definierten Kristallisationsprozeß ist es möglich, spezielle Eigenschaften zu erzielen, die den Anforderungen der angestrebten Anwendung entsprechen. Es werden zum Teil erhebliche Verbesserungen gegenüber den herkömmlichen Materialien erreicht, die somit durch diese neue Werkstoffgruppe ersetzt werden, z. B. bei Festplattensubstrate. Es kommen bereits entsprechende Gläser und Glaskeramiken zur Anwendung, beispielsweise Produkte der japanischen Firma Hoya Co. [5], wobei auf dem Gebiet der Glaskeramiken als Hard-disk-Substrat weiterhin intensive Forschungen laufen [6–10]. Aber auch auf vielen anderen Gebieten spielen Glaskeramiken eine

große Rolle, demzufolge gibt es Glaskeramiken mit unterschiedlichen Eigenschaften wie z. B. Glaskeramiken mit minimaler thermischer Ausdehnung [11–13], maschinell bearbeitbare Glaskeramiken [14–17], Glaskeramiken mit gerichteten Kristallphasen [18–23], biokompatible und bioaktive Glaskeramiken für medizinische Anwendungen [24–34], sowie Glaskeramiken mit hoher mechanischer Festigkeit [14, 35–40].

Um Glaskeramiken mit speziellen Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen herzustellen, hat man verschiedene Möglichkeiten. Zunächst können zahlreiche Elemente des chemischen Periodensystems mit untereinander variierten Mengenverhältnissen in das Glas eingebaut werden, somit entsteht eine Vielzahl erhaltbarer Gläser. Die Wahl der Glaszusammensetzung spielt demzufolge eine entscheidende Rolle. Sie bestimmt weitgehend die Eigenschaften der Gläser und der daraus erhaltenen Glaskeramiken. Weiterhin sind die Eigenschaften von Glaskeramiken maßgeblich über den gesteuerten Kristallisationsprozeß einstellbar. Bei der Überführung der Gläser in Glaskeramiken besteht die Möglichkeit, die einzelnen Keramisierungsparameter zu verändern. Die Führung des Keramisierungsprogrammes ist verantwortlich für die Art der kristallinen Phasen, für deren Volumenverhältnis zueinander und zur Restglasphase sowie für die Morphologie und für die Größe der Kristallite. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften individuell auf den jeweiligen Einsatz- und Anwendungsbereich der Glaskeramik abzustimmen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung einer Glaskeramik mit sehr guten mechanischen Eigenschaften. Im Vordergrund stehen neben einer hohen Festigkeit vor allem die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul (E-Modul). Angestrebte Werte sind für die Mikrohärtigkeit $H_V > 8 \text{ GPa}$ und den E-Modul $E > 100 \text{ GPa}$. Weiterhin sind gute technologische Eigenschaften von Bedeutung, die bei der Herstellung einer solchen Glaskeramik im größeren Maßstab unumgänglich sind. Für diese Aufgabe war hauptsächlich der Projektpartner des vom BMBF-geförderten Verbundprojektes, die Vitron Spezialwerkstoffe GmbH, verantwortlich. Das Projekt war eines von insgesamt zwölf Projekten, die dem Wachstumskern „fanimat“ angehörten. Der Wachstumskern bedeutete ein Netzwerk von Spezialisten im Bereich der funktionalen, anorganisch-nichtmetallischen Materialien. Die Philosophie bestand darin, in enger Zusammenarbeit der Hochschulen, Forschungsinstitute und Wirtschaftspartner neue, innovative Produkte zu entwickeln, zu produzieren und den Kunden zugänglich zu machen. Das Projektmanagement der Koordinierungsstelle sollte die Markteinführung der Produkte für die Klein- bzw. Mittelständigen Unternehmen erleichtern. Die Wirtschaftspartner kamen aus den Branchen: Informations- und Mikrosystemtechnik; Automotive; Optik und Optoelektronik; Medizintechnik sowie Bio-, Chemie- und Umwelttechnik. Teilweise wurden Ergebnisse der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen für die Erstellung der Promotionsarbeit genutzt.

Der Ausgangspunkt für die durchzuführenden Untersuchungen ist das Glassystem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dieses Glassystem war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß Glaskeramiken mit hoher Festigkeit unter Zusatz geeigneter Keimbildner erhalten werden können. In dieser Arbeit sollen Titandioxid und Zirkoniumoxid als Keimbildner eingesetzt werden. Zu den wichtigsten Voraussetzungen zum Erzielen der gewünschten mechanischen Eigenschaften der Glaskeramiken zählen dabei die Ausscheidung von Kristallphasen, die selbst eine hohe Härte und einen hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen sowie die Ausbildung eines fein- bzw. nanokristallinen Gefüges mit relativ hohem Volumenanteil an Kristallphase. Angestrebt wird daher die Ausscheidung von Spinell, Sapphirin und β -(Tief)-Quarzmischkristallen.

Die Aufgabe dieser Arbeit besteht darin, die Phasenbildungsprozesse in den Gläsern zu untersuchen, um sie so beeinflussen zu können, daß sich bei einem nachfolgenden Keramisierungsprozeß die gewünschten Kristallphasen ausscheiden und sich das entsprechende Gefüge der Glaskeramiken ausbildet. Hierfür werden Gläser verschiedener Zusammensetzungen hergestellt. Es werden die Auswirkungen der Synthesemodifikationen dieser Gläser auf deren Keimbildungs- und Kristallisationsprozeß untersucht. Eine bedeutende Rolle spielt die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften, vordergründig stehen hierbei die Mikrohärtigkeit, der Elastizitätsmodul und die Biegebruchfestigkeit. Durch die Korrelation der mechanischen Eigenschaften mit dem Kristallphasenbestand und der Gefügestruktur soll eine geeignete Glaszusammensetzung und ein geeignetes Kristallisationsprogramm zur Herstellung der Glaskeramik ermittelt werden. Durch den Zusatz von Zinkoxid soll die Verarbeitbarkeit der Gläser, im Hinblick auf die technische Umsetzung der Ergebnisse der Arbeit verbessert werden. Dabei ist es wichtig, daß der Zusatz einer weiteren Komponente den Kristallisationsprozeß sowie die mechanischen Eigenschaften nicht zu stark beeinflußt. Die technische Beherrschbarkeit der Herstellung der Gläser im kleintechnischen Maßstab ist für die Wahl der Synthesevariationen ausschlaggebend. Wichtig dabei sind die Erniedrigung der Schmelztemperatur, die Verringerung der Neigung zur spontanen Kristallisation und die Erweiterung des Verarbeitungsbereiches der Gläser.

Als Methoden zur Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken kommen hauptsächlich die Differenzthermoanalyse, die Dilatometrie, die Röntgendiffraktometrie, die Transmissionselektronenmikroskopie, die Mikrohärtprüfung nach Vickers und die Bestimmung des E-Moduls mittels Ultraschall zum Einsatz.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Entwicklung und Einsatz von Glaskeramiken als Festplattensubstrat

Festplatten sind magnetische Datenspeicher. Als Speichermedium fungieren dabei Scheiben mit einer dünnen, magnetischen Oberflächenschicht. Diese Scheiben bestehen heute noch hauptsächlich aus Aluminium und Aluminiumlegierungen. Infolge der rapiden Entwicklung auf dem Gebiet der Datenverarbeitung und der stetig steigenden Anforderungen an Substratmaterialien, vor allem an ihre mechanischen Eigenschaften, sollen die herkömmlichen durch geeignetere Materialien wie Glas oder Glaskeramik ersetzt werden. Bisher konnten sich diese Materialien im Massenmarkt noch nicht entscheidend durchsetzen, weil sie zu teuer sind und ungelöste technische Probleme bereiten. Für kleine Platten in mobilen Systemen werden aber bereits Scheiben aus Glas eingesetzt [5].

Die Abbildung 2.1 stellt den Aufbau einer Festplatte dar. Die als Datenträger dienenden Scheiben sind dünn mit einem magnetischen Trägermaterial bedampft und auf einer Achse angebracht, die von einem sogenannten Spindelmotor angetrieben wird. Der Plattenstapel rotiert mit einer konstanten Drehzahl, die je nach Plattentyp bis zu 10 000 U/min, neuere Entwicklungen sogar bis 15 000 U/min, betragen kann. Die Daten werden sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite der Scheibe gespeichert. Das Speichern sowie das Abrufen von Daten erfolgt durch die Schreib-/Leseköpfe, die sich an schwenkbaren Armen befinden. Die Arme greifen wie ein Kamm in den Plattenstapel und werden über einen Motor bewegt. Beim Schreibvorgang dreht sich die Festplatte, und der Schreib-/Lesekopf befindet sich in einem sehr geringen Abstand zur Festplattenoberfläche, er schwebt praktisch auf einem Luftpolster. Er kann die Oberfläche des Datenträgers wiederholt magnetisch beschreiben und wieder löschen. Die Signale von

den Köpfen werden durch einen Verstärker geschickt und von einem digitalen Signalprozessor umgewandelt. Daneben sitzen auf der Platine noch ein Mikroprozessor, Speicher und Zusatzchips, die für die Steuerung zuständig sind. Wird die Festplatte ausgeschaltet, werden die Schreib-/Leseköpfe durch eine Elektronik in dafür vorgesehene Zonen gesteuert, wo sie „geparkt“ werden, damit die Plattenoberfläche nicht beschädigt werden kann.

Die physikalischen Probleme bei Festplatten beruhen vorwiegend auf der Anfälligkeit gegenüber Stößen. Deshalb sind sie meist fest im Rechner eingebaut, und die Hersteller sind bestrebt, ihre Festplatten unempfindlicher gegenüber Erschütterungen und Stößen zu konstruieren. Bei einer Berührung der Schreib-/Leseköpfe mit der Oberfläche der Scheibe spricht man vom sogenannten Headcrash, mit hoher Wahrscheinlichkeit würde die Festplatte dabei beschädigt werden und ein Datenverlust die Folge sein.

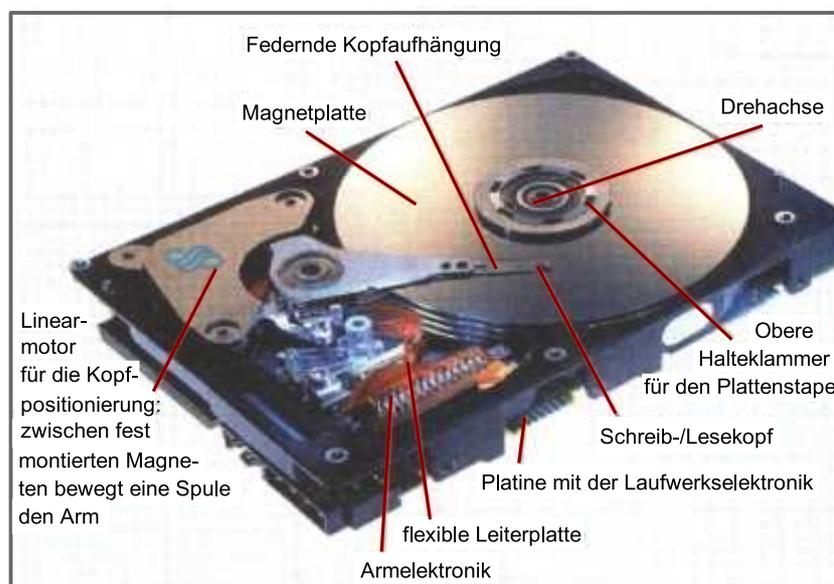


Abbildung 2.1: **Aufbau einer Festplatte**(Quelle: <http://www.stickybit.de>)

2.2 Stand der Technik:

Al-Legierungen, chemisch verfestigte Gläser und Glaskeramiken

Aluminiumlegierungen werden konventionell als Material für Magnetplattensubstrate eingesetzt. Diese neigen jedoch dazu, während des Polierverfahrens eine Substratoberfläche zu bilden, welche punktartige Vorsprünge und Tiefen aufweist. Aufgrund dieser Defekte ist keine ausreichende Flachheit und ausreichend geringe Oberflächenrauigkeit,

hierfür werden Bereiche für $R_a \leq 1$ nm angestrebt, gegeben. Ein weiteres mechanisches Problem ist der geringe E-Modul dieser Materialien. Ein zu geringer E-Modul führt bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten zum Flattern der Scheibe. Somit können die Aluminiumlegierungen nicht den neuen Anforderungen für eine Datenaufzeichnung hoher Dichte genügen, die durch Zunahme der Menge an Informationen notwendig ist.

Entwicklungen von Glassubstraten für Magnetspeicherplatten wurden auf der Basis von chemisch verfestigtem Glas durchgeführt [41, 42]. In einem chemisch verfestigten Glas wurden durch einen Ionenaustausch, z. B. mittels Salzschnmelzen Ionen gegeneinander ausgetauscht, die sich in ihren Ionenradien stark unterscheiden. Aufgrund dieser Behandlung wird im Glas eine Oberflächendruckspannung erzeugt und somit erhält das Glas eine höhere Bruchzähigkeit. Dieses sogenannte chemische Vorspannen wird aber nur erzielt, wenn die Gläser eine Gerüststruktur besitzen, die sich während des Ionenaustauschs nicht verändert. Im allgemeinen werden Na^+ -Ionen gegen K^+ -Ionen ausgetauscht. Nachteile ergeben sich hierbei in der Instabilität des Materials durch die Verringerung der Schichtdicke des Plattensubstrates durch Polieren nach dem chemischen Härten. Das Eindiffundieren von Alkaliionen in die Magnetschicht verschlechtert die filmbildenden Eigenschaften. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer zusätzlichen Beschichtungsbehandlung der Oberfläche dieser Glassubstrate. Die Massenproduktion derartiger Materialien bei wettbewerbsfähigen Kosten ist dadurch nicht gegeben.

Glaskeramiken sind für die beschriebene Verwendung ein interessanter Werkstoff. Das Problem bei den bisher verwendeten Glaskeramiken ist jedoch die Kristallitgröße. Große Kristalle führen zu hohen Werten der Oberflächenrauigkeit. Der Schreib-/Lesekopf kann auf die Festplatte aufsetzen, dies würde zu einer Beschädigung und folglich zu einem Datenverlust führen. Erste Untersuchungen zu Glaskeramiken für den Einsatzbereich als Festplattensubstrat wurden in den Glassystemen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ durchgeführt [9, 43]. Glaskeramik-Substrate der Ohara Inc., Japan werden bereits als Werkstoff für Speicher-Festplatten in der Computerindustrie eingesetzt [44, 45]. Diese Glaskeramiken sind unter dem Namen TS-10^{TM} bekannt und es handelt sich dabei um mehrphasige Lithiumdisilicatmaterialien, die aus ca. 70% kristalliner Struktur und 30% amorphem Glas bestehen. Die Mikrohärtigkeit dieses Materials beträgt $H_V = 7$ GPa und der Elastizitätsmodul ist $E = 92$ GPa. Ebenfalls auf der Basis von Lithiumdisilicat produziert die Firma Nippon Electric Glass Co., Ltd., Japan Festplattensubstrate. Diese werden unter dem Produktnamen ML-05^{TM} gehandelt. Die Substrate besitzen mit $\alpha_{(30-500^\circ\text{C})} = 112 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ einen hohen Ausdehnungskoeffizienten, haben eine sehr glatte Oberfläche und sind hitzebeständig. Die Mikrohärtigkeit des Materials liegt bei $H_V = 6,5$ GPa und der Elastizitätsmodul bei $E = 95$ GPa [46].

Bisher bekannte Gläser und Glaskeramiken erfüllen aber nicht gleichzeitig alle Anforderungen, die an Materialien für Substrate zur Informationsaufzeichnung gestellt werden. Das Schmelz- und Viskositätsverhalten der Gläser, die Verarbeitbarkeit sowie die Oberflächenqualität der resultierenden Glaskeramiken gehören zu den häufigsten Nachteilen. Die Nachteile verhindern bisher eine kostengünstige und wettbewerbsfähige Produktion dieser Materialien.

Die Vorteile von Glas für die Verwendung als Festplattensubstrat sind im Vergleich zu den konventionellen Materialien wie Aluminium oder Metallegierungen seine Planarität und seine geringe Oberflächenrauigkeit. Bereits während der Heißverarbeitung, d. h. bei der Glasherstellung, ist es möglich, insbesondere durch die Anwendung des Floatverfahrens, Glas mit einer ausgezeichneten Oberflächenqualität zu erhalten. Das Floatverfahren wurde in den 50er Jahren von Pilkington entwickelt. Bei diesem Verfahren läuft die Schmelze über eine geneigte Ebene auf ein Bad aus geschmolzenen Zinn. Die Glasschmelze breitet sich auf der Oberfläche des Metallbades aus, bis die sogenannte Gleichgewichtsdicke erreicht wird. Diese ist von verschiedenen Parametern, wie die Dichte des Glases und des Zinnbades sowie von den Grenzflächenspannungen, abhängig und kann somit durch Veränderung dieser Parameter eingestellt werden. In der Praxis wird die Schichtdicke mechanisch durch die Abziehggeschwindigkeit sowie durch Verwendung sogenannter Top-Roller eingestellt. Die schwimmende Glasschicht wird von einer Walze abgehoben und über weitere Walzen durch den Kühllofen zur Weiterverarbeitung geführt [47]. Durch die Kaltnachbearbeitung wie Schleifen und Polieren¹ können die Oberflächeneigenschaften von Gläsern weiter optimiert werden. Als Schleif- und Poliermittel werden Scheiben oder Bänder (Schleifen mit gebundenem Korn) sowie Suspensionen (Schleifen mit losem Korn) verwendet. Der Herstellungsprozeß von Glassubstraten ist, vergleichsweise zu dem der Aluminiumsubstrate, schneller, weniger aufwendig und somit wirtschaftlicher.

Substratgläser für Datenträger müssen bei der Verwendung erhöhten chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen standhalten. Somit erfolgt das Aufbringen der Magnetschichten, z. B. durch Kathodenzerstäubung, bei hohen Temperaturen von bis zu 350 °C mit hohen Abkühlraten. Mechanische Belastungen treten beispielsweise beim Einbau auf. Hier kommt es zu Klemmspannungen auf der Drehachse von bis zu 100 N/mm² sowie im Betrieb bei hohen Umdrehungszahlen von derzeit bis zu 10 000 U/min zu zusätzlichen Spannungen durch die Zentrifugalkräfte.

¹Im allgemeinen handelt es sich beim Polieren auch um einen Schleifprozeß mit feinkörnigen Schleifmitteln. Im Fall von Glas entsteht somit eine klare, durchsichtige und gerichtet reflektierende Oberfläche [47].

Das thermische Ausdehnungsverhalten dieser Gläser ist eine weitere bedeutende Eigenschaft. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser sollen sich nicht zu sehr von denen der Beschichtungsmaterialien, z. B. Co-Legierungen mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{(20-300^\circ\text{C})} \geq 120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, den verwendeten Klemmaterialien und dem Spindelmaterial des Laufwerks mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{(20-300^\circ\text{C})} \geq 120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, unterscheiden. Dadurch werden zusätzliche Spannungen vermieden.

Die Entwicklung von Festplatten geht hin zu Datenträgern mit höheren Kapazitäten und größeren Datentransferraten bei gleichbleibenden oder geringer werdenden Abmessungen des Datenträgers. Demzufolge werden höhere Rotationsgeschwindigkeiten der Festplatte im Laufwerk notwendig, d. h. die Substratmaterialien sind einer enormen mechanischen Belastung ausgesetzt und müssen dieser standhalten. Aber auch das thermische Verhalten der Materialien ist von Bedeutung, da Neuentwicklungen von Speichermaterialien eine hohe Temperaturbeständigkeit der Substrate von bis zu 700°C erfordern. Eine höhere Kapazität wird bei gleichbleibenden Abmessungen nur durch eine höhere Spurdichte auf der Festplatte oder durch die Erhöhung der Zahl der Festplatten im Laufwerk erreicht. Hohe Rotationsgeschwindigkeiten verursachen ein stärkeres Flattern der Festplattenaußenränder. Dies macht wiederum eine höhere Spurdichte, d. h. einen kleineren Spurabstand sowie auch ein engeres Stapeln von Festplatten im Laufwerk unmöglich. Die Erhöhung der Schreib-/Lesegeschwindigkeit und der Informationsdichte ist realisierbar, wenn die Flug- bzw. Gleithöhe des Schreib-/Lesekopfes über der Festplatte verringert wird. Die Flug- bzw. Gleithöhe des Schreib-/Lesekopfes bewegt sich derzeit im Bereich von 20 - 30 nm. Die Flutterbewegung ist hierfür jedoch von Nachteil. Somit wird deutlich, daß für die Festplattensubstrate eine hohe Formstabilität vorausgesetzt werden muß. Die zeitabhängige Auslenkung an den Außenrändern der Festplatten sollte nach Möglichkeit gering sein. Die maximale Auslenkung W , auch disk flutter genannt, wird mit der Formel 2.1 berechnet.

$$W = \frac{\rho \cdot r_A^4}{E \cdot d^2} f(\nu) \quad (2.1)$$

| | |
|----------|------------------------------------|
| W | maximale Auslenkung (disk flutter) |
| ρ | Dichte |
| r_A | Außendurchmesser der Festplatte |
| E | Elastizitätsmodul |
| d | Dicke der Festplatte |
| $f(\nu)$ | geometriespezifischer Parameter |

Die maximale Auslenkung kann bei gleichbleibender Geometrie mit einem hohen Elastizitätsmodul E und einer geringen Dichte ρ verringert werden. Der Quotient aus E-Modul und Dichte E/ρ wird als spezifischer E-Modul bezeichnet. Der Wert des spezifischen E-Moduls soll möglichst hoch sein, d. h. es werden Werte von $E/\rho > 40 \cdot 10^5$ N · cm/g angestrebt. Die herkömmlichen, derzeit in der Computerindustrie eingesetzten Materialien wie Aluminium-Substrate (NiP/Al) und TS-10TM Substrate besitzen einen spezifischen E-Modul von $E/\rho = 26 \cdot 10^5$ N · cm/g bzw. $E/\rho = 37 \cdot 10^5$ N · cm/g.

Als weitere Anforderungen sollen die Werkstoffe eine ausreichende mechanische Festigkeit sowie eine gute Bruchzähigkeit aufweisen, um eine Rotation mit hoher Geschwindigkeit und einem möglichen Kontakt mit dem Kopf standzuhalten. Gute Oberflächeneigenschaften sind ebenfalls von Bedeutung, somit spielt die Ausbildung eines feinkristallinen Gefüges eine große Rolle. Die Materialien sollten keine Alkalioxide enthalten, weil diese durch Diffusionsprozesse in das Beschichtungsmaterial während des Filmbildungsverfahrens eindringen, wobei sich eine Verschlechterung der Eigenschaften des Films ergibt. Weiterhin wird eine hohe chemische Beständigkeit gefordert. Ein angepaßter thermischer Ausdehnungskoeffizient ist notwendig, um zusätzliche Spannungen zu vermeiden. Die Glaszusammensetzungen müssen gute Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen und dürfen während des Schmelzprozesses nicht spontan kristallisieren.

2.3 Aktuelle Arbeiten auf den Gebiet der Entwicklung von Glaskeramiken als Festplattensubstrat

Zou [48] befaßte sich in seinen Arbeiten hauptsächlich mit Gläsern des MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂-Systems. Ausgehend von einer Glaszusammensetzung, die im Cordieritausscheidungsgebiet liegt, untersuchte er die Phasentrennung und den Keimbildungsprozeß des Glases während einer Temperaturbehandlung in der Nähe der Glasübergangstemperatur. Mit Hilfe verschiedener Methoden wie Differenzthermoanalyse, Röntgendiffraktometrie und Kleinwinkelstreuung bestimmte er die Keimbildungsraten. Bei der in einem zweiten Wärmenachbehandlungsschritt ausgeschiedenen Kristallphase handelt es sich um Magnesiumaluminotitanat.

Patente von Zou auf dem Gebiet der Entwicklung von Festplattensubstraten sind ebenfalls bekannt [49–51]. Untersucht wurde das bereits besprochene Glassystem mit dem Zusatz weiterer Komponenten. Die Kristallphasen α/β -Quarzmischkristall, Enstatit, Cordierit, Forsterit, Spinell und Gahnit wurden während der Wärmenachbehandlung

erhalten. Die Kristallgrößen liegen unter 100 nm. Die Glaskeramiken zeigen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie z. B. einen E-Modul von größer 140 GPa, dieser wurde mittels Ultraschallmethode bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit liegt im Bereich von $R_a = 0,1 - 0,5$ nm. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten befinden sich im Bereich von $\alpha = 70 - 80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ bzw. $\alpha = 90 - 115 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Von Sohn und Choi wurden Untersuchungen im System MgO–Al₂O₃–SiO₂ mit Zusatz von CeO₂ durchgeführt [52, 53]. Die Untersuchungen erfolgten an einer Glaszusammensetzung, die stöchiometrisch der Zusammensetzung der Kristallphase Cordierit, 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂, entspricht. In den Glaskeramiken wurde nach einer zweistufigen Keramisierung als Hauptkristallphase α -Cordierit ausgeschieden. In Glaszusammensetzungen ohne CeO₂ erfolgt hingegen vor der Ausscheidung von α -Cordierit die Bildung von μ -Cordierit², der sich bei höheren Kristallisationstemperaturen von 1050 °C bis 1100 °C in α -Cordierit umwandelt [55]. Die Kristallisation von μ -Cordierit konnte durch den Zusatz von CeO₂ unterdrückt werden. Die resultierende Glaskeramik besitzt eine Biegebruchfestigkeit von 192 MPa, eine Vickershärte von 6,3 GPa, einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $39 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und eine Oberflächenrauigkeit von 2,7 nm.

Arbeiten von Beall und Pinckney befaßten sich mit Untersuchungen von Gläsern aus dem System MgO–Al₂O₃–SiO₂–(ZnO)–TiO₂, wobei sie auf den Einsatz von Alkalien verzichteten. Hierbei ist es gelungen, nanokristalline Spinell- bzw. Spinell-Enstatit-Glaskeramiken mit hohem E-Modul ($E = 130 - 145$ GPa) sowie hoher Festigkeit ($\sigma = 90 - 110$ MPa), Härte und Bruchzähigkeit ($K_{1c} = 1,2 - 1,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) zu erhalten [6]. Als Nebenkristallphasen wurden Magnesiumpetalit, Magnesiumalumotitanate, α -(Hoch)-Quarzmischkristall und Rutil gefunden. Die Glaskeramiken haben eine nanokristalline Mikrostruktur mit Kristallgrößen zwischen 25 nm und 100 nm. Durch Polieren wurden sehr glatte Oberflächen erhalten, die ähnlich denen der Ausgangsgläser sind. Die Werte der Oberflächenrauigkeit liegen zwischen 0,5 nm und 1,0 nm. In weiteren Untersuchungen zur Entwicklung von Festplattensubstraten konnten ebenfalls feinkristalline Glaskeramiken mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, z. B. ein E-Modul von größer 130 GPa, eine Härte von 7,5 GPa und eine Biegebruchfestigkeit von größer 100 MPa, erhalten werden [56, 57]. Ausgehend vom System MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ wurden den Glaszusammensetzungen weitere Komponenten wie ZnO, NiO, Li₂O, BaO, ZrO₂, P₂O₅ zugegeben. Bei den durch einen zweistufigen Keramisierungsprozeß erhaltenen Glaskeramiken handelt es sich um Spinell-Enstatit- bzw. α -(Hoch)-Quarzmischkristall-Glaskeramiken. Die Spinell-Enstatit- und Spinell-Glaskeramiken werden von der Firma Corning

²Andere Bezeichnung des α -(Hoch)-Quarzmischkristalls, der Mg²⁺- und Al³⁺-Ionen enthält; bei Raumtemperatur ist dieser metastabil [54].

Inc., USA hergestellt wie auch Canasit- und Lithiumdisilicatglaskeramiken, die ebenfalls auf Entwicklungen von Beall zurückgehen [46].

Weiterhin wurden Untersuchungen, speziell von Gläsern und Glaskeramiken mit hohem E-Modul, d. h. Werte größer 130 GPa sowie einem spezifischen E-Modul um $40 \cdot 10^5$ Ncm/g, im System MgO–Al₂O₃–SiO₂ unter Verwendung weiterer Zusätze, von Pannhorst, Speit, Durschang und Goto durchgeführt [41, 42, 58, 59].

Goto und Yamaguchi entwickelten auch Glaskeramiken für Festplattensubstrate aus dem System Li₂O–SiO₂, in dem P₂O₅ und MgO als weitere Hauptbestandteile enthalten sind. Die ausgeschiedenen Hauptkristallphasen waren Lithiumdisilicat (Li₂O · 2SiO₂) und β -(Tief)-Quarz [9, 60]. Neben den Kristallphasen liegt noch eine anteilmäßig hohe Menge Glasmatrix vor. Die monosphärische Kristalle des Lithiumdisilicats besitzen eine Größe von ca. 0,1 μ m. Die β -(Tief)-Quarzkristalle bilden Agglomerate, deren Größe innerhalb eines Bereiches von 0,3 μ m bis 3 μ m gesteuert werden kann. Die Keimbildung in den Gläsern erfolgt im Temperaturbereich von $T_{KB} = 450$ -540 °C und die Kristallisation im Temperaturbereich von $T_K = 700$ -840 °C. Die Oberflächenrauigkeit R_a der polierten Oberfläche der Glaskeramiken liegt im Bereich von 1,5 nm bis 5,0 nm. Weiterhin wurden Untersuchungen im Glassystem SiO₂–Li₂O–MgO–ZnO–P₂O₅–Al₂O₃–(K₂O–ZrO₂) durchgeführt [43, 61]. Die ausgeschiedenen Kristallphasen sind Lithiumdisilicat oder Lithiumdisilicat-Mischkristall, β -(Tief)-Quarz und β -(Tief)-Cristobalit. Die Kristallgrößen liegen in einem Bereich von 0,1 μ m bis 1,0 μ m und die Oberflächenrauigkeit der polierten Oberfläche der Glaskeramiken im Bereich von 0,2 nm bis 0,9 nm.

2.4 Das Glassystem MgO-Al₂O₃-SiO₂

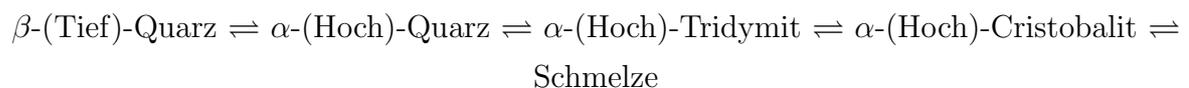
Als geeignetes Grundsystem zur Herstellung von Glaskeramiken mit guten chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften hat sich das MgO–Al₂O₃–SiO₂-System etabliert. In diesem Glassystem wurden diesbezüglich in den vergangenen Jahren zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt [17, 36, 38, 39, 62–69]. Bedeutung erlangte dieses System durch die Entwicklung von hochfesten Glaskeramiken, die zudem eine sehr gute chemische Beständigkeit aufweisen. Interessant wurde das Glassystem aber auch als Basis für die Entwicklung maschinell bearbeitbarer und biokompatibler bzw. bioaktiver Glaskeramiken [23–25, 27, 70, 71]. In diesem System wurden ebenso zahlreiche Untersuchungen zu Mikrostrukturbildungsprozessen und über den Einfluß zusätzlicher Komponenten auf die Struktur der Gläser durchgeführt. Die Struktur von Mehrkomponentengläsern wird hauptsächlich durch die ablaufenden Phasentrennungsvorgänge bestimmt [14, 72]. Diese sind wichtig für die gesteuerte Kristallisation und auch für die

Eigenschaften der Glaskeramiken.

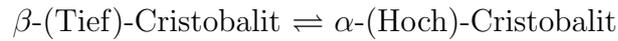
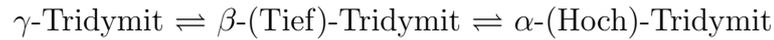
Im ternären System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ist die Phasentrennung im Vergleich zu den binären Systemen $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ stark zurückgedrängt. Für diesen Effekt ist die Bildung von $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Mg}_{0,5}$ -Baugruppen verantwortlich, die die $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Gruppen des Glasnetzwerkes substituieren können. Einen Einfluß auf das Entmischungsverhalten und Eigenschaftsveränderungen der Gläser hat auch das molare Verhältnis von MgO und Al_2O_3 . Dieses wirkt sich u. a. auf die Viskosität, die Phasentrennung und die chemischen Beständigkeit aus.

Die SiO_2 -Konzentration spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle. Die Grenzen des Glasbildungsbereiches sind dadurch gegeben, daß unterhalb einer SiO_2 -Konzentration von 45 Ma-% spontan Spinell auskristallisiert, und oberhalb 70 Ma-% sind diese Gläser unter üblichen Bedingungen ($T_S \leq 1600^\circ\text{C}$) nicht mehr zu erschmelzen und zu verarbeiten [64, 73, 74]. Demnach sollten die SiO_2 -Konzentrationen innerhalb dieser Grenzen liegen.

In zahlreichen Arbeiten [8, 17, 48, 53–55, 62, 64, 66, 75–86] wurden das Kristallisationsverhalten und die Kristallausscheidungen von Gläsern des ternären Systems $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ untersucht. In diesem Glassystem werden hauptsächlich die Kristallphasen Cordierit, Tridymit, Quarz, Mullit, Sapphirin und Forsterit ausgeschieden. Es existieren neben den stabilen Kristallphasen auch eine Reihe metastabile Phasen. Der α -(Hoch)-Quarz, z. B. ist bei Raumtemperatur instabil und wandelt sich in den β -(Tief)-Quarz um. Le Chatelier konnte durch Messungen der linearen Ausdehnung von Quarz in Abhängigkeit von der Temperatur die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung nachweisen [87]. Hierbei wurde ein scharfes Abknicken der thermischen Ausdehnungskurve bei einer Temperatur von $T = 573^\circ\text{C}$ festgestellt, das durch den Übergang von β -(Tief)-Quarz in α -(Hoch)-Quarz bedingt ist. Die Begründung dieser Anomalie der Ausdehnungskurve von Quarz liegt darin, daß der α -(Hoch)-Quarz einen negativen und β -(Tief)-Quarz dagegen einen positiven linearen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Es existieren insgesamt sieben kristalline Modifikationen von SiO_2 , deren Stabilitätsgebiete wurden von Fenner bestimmt [87]. Daraus resultiert die folgende Reihe enantiotroper Umwandlungen:



Weiterhin wandeln sich Tridymit und Cristobalit bei tieferen Temperaturen in metastabile Modifikationen um:



Dabei verlaufen die Umwandlungen zwischen den Hoch- und Tiefformen relativ schnell und spontan. Sie sind außerdem mit beträchtlichen Volumenänderungen verbunden. Für die Praxis ist dies dahingehend von Bedeutung, daß die Anwesenheit verschiedener SiO₂-Modifikationen oft zum Springen des Materials bzw. zu Rissen im Material führt [88]. Besonders problematisch ist es bei Produkten, die größere Mengen Cristobalit enthalten. Da diese SiO₂-Modifikation im Vergleich zu den beiden anderen, Quarz und Tridymit, die höchste Volumendehnung aufweist. In der Literatur wird für den Hochcristobalit ein thermischer Ausdehnungskoeffizient (Volumenausdehnung) von $\alpha_{(400-1200^\circ\text{C})} = 60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ angegeben, dagegen ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Tiefcristobalites mit $\alpha_{(28-218^\circ\text{C})} = 917 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ um ein Vielfaches höher. Zu letzteren wurden auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a- und c-Achse angegeben, die sich mit $\alpha_{(28-218^\circ\text{C})} = 195 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ bzw. $\alpha_{(28-218^\circ\text{C})} = 527 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ebenfalls stark unterscheiden [89]. Weiterhin kommt es zu Strukturänderungen während der Modifikationsumwandlung des Cristobalites. Die Hochform besitzt eine kubische Struktur im Gegensatz zur Tiefform, welche tetragonal ist. Auch ist das Zellvolumen beider Modifikationen unterschiedlich. Das Zellvolumen des t-Cristobalites verringert sich beim Modifikationswechsel um ca. 6,5 % im Vergleich zum h-Cristobalit [90]. Somit werden in den Materialien bei der Hoch-/Tiefform-Umwandlung von Cristobalit beachtliche Spannungen erzeugt, die zur Zerstörung der Materialien führen [87, 91].

Durch den Einbau von Al³⁺- und Mg²⁺-Ionen in das Quarzkristallgitter wird jedoch die Modifikation des α -(Hoch)-Quarzes bei Raumtemperatur stabilisiert. Gebildet wird diese Struktur, die auch *stuffed quartz type*, also gestopfter Quarztyp, genannt wird, durch die Substitution von 2Si⁴⁺ durch Mg²⁺ + 2Al³⁺. Man spricht hierbei auch von einer Mischkristallbildung bzw. einer festen Lösung der Kristallphase. Auch im Fall des Quarzmischkristalls ist eine Anomalie der Ausdehnungskurve, in Form eines Knickes zu beobachten. Die Umwandlungstemperatur zwischen Hoch- und Tiefform ist jedoch, aufgrund des Einbaus von Fremdionen, gegenüber der des reinen Quarzes zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Schreyer und Schairer beschreiben die Bildung der Hochtemperaturmodifikation, d. h. die des α -(Hoch)-Quarzmischkristalls, welcher bei Raumtemperatur metastabil ist, entlang der Verbindungslinie SiO₂-MgAl₂O₄ [54]. Als weitere metastabile Phasen in diesem System existieren eine Osumilit-Typ-Phase sowie eine Mg-Petalit-Typ-Phase, deren Struktur ist analog der des Petalits (Li₂O · Al₂O₃ · 8SiO₂) [76].

Charakteristisch für das Kristallisationsverhalten der Gläser des reinen $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems ist, daß sie von der Oberfläche aus kristallisieren. Die Kristallisation schreitet dabei von außen zur Probenmitte fort [64]. Für eine weitestgehend vollständige Kristallisation sind zum Teil beachtliche Zeiten einer Wärmenachbehandlung notwendig [75]. Die resultierenden Glaskeramiken besitzen eine grobkristalline Struktur und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind häufig schlechter als die der Ausgangsgläser.

Um in den Gläsern eine Volumen kristallisation zu erreichen und eine damit verbundene hohe Volumenfestigkeit der erhaltenen Glaskeramiken, ist es erforderlich Keimbildner zuzusetzen³. Durch den Zusatz von Keimbildnern ist es möglich, eine feinkörnige, gleichmäßige Ausscheidung der Kristallphasen im gesamten Volumen zu erhalten. Zu den wichtigsten Funktionen von Keimbildnern gehören die Beeinflussung der Phasentrennung, die Senkung der Viskosität und dadurch die Erleichterung der Ionendiffusion im Glas. Keimbildner bilden selbst oder mit anderen Glaskomponenten gemeinsam Primärkeime, die dann als Heterokeime für die Kristallisation dienen. Dabei sollen die Keime gegenüber der induzierten Hauptkristallphase eine geringe Grenzflächenspannung besitzen sowie eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Keim- und Hauptkristallphase aufweisen.

Zu den Keimbildnern gehören reine Elemente, wie z. B. Au, Pt, Ag sowie oxidische Verbindungen, wie beispielsweise P_2O_5 , V_2O_5 , TiO_2 und ZrO_2 . Im Zusammenhang mit dem System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wurde mehrfach die Keimbildnerwirkung von TiO_2 und ZrO_2 untersucht [14,35,66,68,72,78,79,81,87,92,93]. Nach Stookey besitzt TiO_2 eine hervorragende keimbildende Wirkung. Alumosilicate werden somit mittels Wärmenachbehandlung in feinkristalline Glaskeramiken mit besonderen Eigenschaften überführt. In der Literatur existieren verschiedene Vorstellungen über die Wirkungsweise des TiO_2 als Keimbildungskomponente. Übereinstimmend ist dabei aber, daß der Zusatz von TiO_2 die Phasentrennung im o. g. Glassystem fördert. Dieser Prozeß ist der entscheidende Schritt bei der gesteuerten Kristallisation. In titandotierten Gläsern des Glassystems kommt es zur Ausbildung einer hochkationenhaltigen Tröpfchenphase, die hauptsächlich die Oxide des Titans, des Aluminiums und des Magnesiums enthält und zur Ausbildung einer kieselsäurereichen Phase.

³Im allgemeinen sind Keimbildner Stoffe, die sich während des Abkühlprozesses aus der Schmelze bzw. bei nachträglicher Wärmebehandlung über eine homogene Keimbildung in reiner Form ausscheiden und als Primärkeime die Kristallisation der Hauptkristallphasen initiieren. Also Stoffe, die direkt die Keimbildung und die Kristallisation der Hauptkristallphasen beeinflussen. Aber auch Stoffe, wie z. B. P_2O_5 werden als Keimbildner bezeichnet, die in verschiedenen Systemen über eine entmischungsfördernde Wirkung, d. h. indirekt, die Keimbildung und Kristallisation der Hauptkristallphasen beeinflussen.

Erste Vorstellungen [1, 14, 35] zum Keimbildungsmechanismus wurden durch die gesteuerte Kristallisation TiO_2 -dotierter Gläser, der sogenannten Pyrocerame⁴, erhalten. Als Ausgangsglas diente ein Alumosilicatglas mit Zusätzen von TiO_2 , MgO , ZnO und Alkalioxiden. Hierbei kommt es zur Bildung einer hochkationenhaltigen, TiO_2 -reichen, sekundären Tröpfchenphase, aus der Rutil ausgeschieden wird. Diese Kristallphase dient als Primärkeim und induziert die weitere Kristallisation. Es werden silicatreiche Hauptkristallphasen gebildet. Das Auftreten von Rutil als erste titanhaltige Kristallphase wurde auch bei Gläsern des $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems beobachtet [1].

Spätere Untersuchungen zum Einfluß von TiO_2 auf das Phasentrennungs- und Kristallisationsverhalten von $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern ergaben, daß als erste titanhaltige Phase Magnesiumaluminumtitanat, seltener Magnesiumtitanat oder Aluminiumtitanat gebildet wird. Alle Titanatphasen werden als Heterokeime für die anschließende Kristallisation der Hauptkristallphasen, wie Magnesiumalumosilicate und SiO_2 -Modifikationen, angesehen [73, 74, 94–96].

Ein Verfahren zur Herstellung hochfester Glaskeramiken im System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ wird in den Arbeiten von Vogel und Mitarbeiter beschrieben [17, 37, 39, 63, 64, 67, 69, 80]. Die hohen Festigkeitswerte werden durch Verspannungen im Volumen erzielt und nicht durch Oberflächendruckspannungen. In diesem Verfahren werden reduzierte Schmelzbedingungen angewendet, die zur Bildung von Ti^{3+} -Ionen führen. Diese Ionen beeinflussen den Keimbildungs- und Kristallisationsprozeß dahingehend, daß sich während der Wärmenachbehandlung verstärkt Kristallphasen mit hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie β -(Tief)-Quarz, Spinell oder Enstatit in feinverteilter Form ausscheiden. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten werden zwischen der Restglasphase und den ausgeschiedenen Kristallphasen Verspannungen im gesamten Volumen erzeugt, und diese führen zum gewünschten Verfestigungseffekt. Für die Bildung von Kristallphasen mit hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind unter Normalbedingungen, also nicht reduzierenden Bedingungen, höhere TiO_2 -Konzentrationen von bis zu 10 Ma-% notwendig, während man unter reduzierenden Bedingungen nur 1 - 2 Ma-% TiO_2 benötigt.

⁴Markenbezeichnung der auf der Entwicklung von Stookey basierenden und in den Corning-Glaswerken hergestellten Glaskeramiken. Die ersten Produkte wurden unter den Namen Pyroceram 9606 und 9608 bekannt.

2.5 Mechanische Eigenschaften - Festigkeit, Mikro- härte und Elastizitätsmodul

Die Vielfalt der Eigenschaften von Gläsern kann für bestimmte Anwendungszwecke optimiert werden. So können Gläser sehr gute chemische, optische, thermische, elektrische und Verarbeitungseigenschaften besitzen. Sie sind jedoch spröde Körper und haben demzufolge eine geringe mechanische Festigkeit. Diese wird primär durch Störstellen zwischen den Glasbausteinen bestimmt. In der Theorie werden jedoch beträchtliche Werte der Festigkeit, z. B. von $2,3 - 3 \cdot 10^4$ MPa, auf Basis der chemischen Bindung berechnet [97–99]. In die Berechnungen gehen die zu sprengenden Bindungen, der Elastizitätsmodul und die zur Bildung der Bruchfläche aufzuwendende Oberflächenenergie ein. Ein wichtiger Parameter ist der Atomabstand der aufzubrechenden Si-O-Bindung. Die Störeffekte sind bei größeren Baueinheiten höher und somit verantwortlich dafür, daß die theoretischen Berechnungen niedriger angesetzt werden müssen. Die berechnete maximale Festigkeit würde einem Glas entsprechen, das keine Strukturdefekte aufweist. Dies ist praktisch jedoch unmöglich und somit unvermeidbar. Diese Fehler setzen die Festigkeit herab. Die berechneten Werte liegen um Größenordnungen über den experimentell bestimmten. Begründet wird diese Tatsache mit der auf der Mikroentmischung beruhenden ungeordneten Struktur des Glases und dadurch entstehenden Mikrorissen sowie die durch verschiedenartige Einwirkungen entstandenen Oberflächenschäden. Die lokalen Schwächezonen, die die Festigkeit im Glasinneren mindern, werden als Griffithsche Taschen bezeichnet [97]. Nach Griffiths Theorie wird die geringe Festigkeit des Glases durch die Anwesenheit von zahllosen mikroskopisch kleinen Rissen im gesamten Volumen hervorgerufen. Die Risse besitzen eine halbelliptische Form und wirken wie Spannungszentren. Bei Belastung des Glases wird, ausgehend von diesen Rissen, der Bruchvorgang früher einsetzen als beim fehlerfreien Glas. Vogel bestätigte die Vermutung von Watanabe und Moriya, daß die Grenzflächen der Entmischungsbezirke mit den Griffithschen Taschen identisch sind [100]. Die Größe der Taschen liegt bei ungefähr $5 \mu\text{m}$. Größere Dimensionen bezüglich der Verminderung der Festigkeit besitzen jedoch die Oberflächendefekte, welche durch mechanische Einwirkungen entstehen. Folgedessen gilt es, diesen Defekten entgegenzuwirken und somit die Festigkeit zu steigern. Dafür werden Verfahren, die den Einfluß der makroskopischen Oberflächenverletzung verhindern oder unwirksam machen, eingesetzt. Zu diesen Verfahren gehören z. B. das Verfestigen (Härten) von Glas, die Herstellung von Verbundglas, das Aufbringen siliciumorganischer Verbindungen auf die Glasoberfläche, Ionenaustauschprozesse an der Glasoberfläche ohne oder mit nachfolgender gesteuerter Oberflächenkristallisation oder die Herstellung von Mehrschichtenglas. Bei zahlreichen Verfestigungsverfahren kommt

es zur Ausbildung einer Druckspannungsschicht an der Glasoberfläche, während das Glasinnere unter Zugspannung steht und somit die Druckspannung kompensiert. Risse, die sich an der Glasoberfläche befinden, werden durch die erzeugte Druckspannung zusammengedrückt und am Öffnen, demzufolge auch am Einleiten des Bruchvorganges bei Belastung gehindert [14].

Glaskeramiken besitzen gegenüber ihren Ausgangsgläsern aufgrund ihres kristallinen Anteils in der Regel eine höhere Festigkeit. Die Festigkeit wird durch das Zusammenwirken der Restglasphase und der kristallinen Komponenten bestimmt. Dabei spielt vor allem das sogenannte Interface, das entspricht dem Bereich zwischen Glas und Kristall eine entscheidende Rolle, aber auch Oberflächeneffekte und die Möglichkeit der Rißausbreitung. Es gibt mehrere Möglichkeiten hochfeste Glaskeramiken herzustellen. Eine davon ist, analog zur Verfestigung des Glases, die Oberflächenfehler auszuschalten. Hierzu wird durch Oberflächenkristallisation eine Kristallphase mit einem niedrigeren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, als dem des Probeninneren ausgeschieden. Während des Abkühlens wird in der Oberflächenschicht eine Druckspannung erzeugt [35]. Oberflächendruckspannungen entstehen auch durch Ionenaustausch, dieser wird durch die Behandlung von Glaskeramiken mit einer Salzsäure hervorgerufen [101, 102]. Glaskeramiken bieten zudem auch die Verfestigung im Volumen. Als günstig für die Herstellung solcher Glaskeramiken erweist sich ein Glas mit einer hohen Festigkeit. Dabei sollten Ionen, die im Glasverband relativ geringe chemische Bindungsstärken aufweisen, vermieden werden. Dies betrifft hauptsächlich die Alkaliionen. Ein Kriterium für hochfeste Glaskeramiken ist das Vorhandensein von Kristallphasen im gesamten Volumen, die einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben als die sie umgebende Glasmatrix [11, 54, 77, 83, 84, 103, 104]. Durch die stärkere Kontraktion der Kristalle beim Abkühlen werden Zugspannungen orthogonal zur gemeinsamen Grenzfläche mit der Glasmatrix erzeugt. Dabei treten zwei Effekte auf. Einerseits steht das Glas unter einer tangentialen Druckspannung und es setzt den rißerweiternden Zugkräften einen höheren Widerstand entgegen und andererseits fördert die Schwächung der Grenzfläche durch überlagerte Zugspannungen den intergranularen Bruch. Dies führt dazu, daß die Rißfront zu energieintensiven Umwegen gezwungen wird. Der Druckspannungs- und zugleich Verfestigungseffekt wird um so größer sein, je größer die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Kristallphase ist. Weiterhin ist die hohe mechanische Festigkeit von Glaskeramiken, auf deren feinkristalline Struktur zurückzuführen. Es wird vorausgesetzt, daß, je kleiner die Kristallitgröße ist, desto höher ist die mechanische Festigkeit. Die mechanische Festigkeit ist demzufolge abhängig von der mittleren Kristallitgröße. Von Bedeutung ist ebenfalls die effektive Oberflächenenergie für die Rißbildung sowie die Bruchrauheit und die Orientierung der Kristalle zur Rißfortpflanzungsrichtung.

tung, denn daraus ergibt sich die Widerstandsfähigkeit gegenüber der Scherwirkung des Risses. Durch Ausrichten der Kristalle ist es möglich, eine richtungsabhängige Festigkeitssteigerung zu erhalten [23]. Im allgemeinen gilt, daß die Festigkeit von Glaskeramiken von folgenden Faktoren beeinflusst wird bzw. abhängig ist:

- vom Grundglas
- vom linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kristallphasen und der Glasmatrix
- von der Eigenfestigkeit der Kristalle
- vom Volumenanteil der Kristalle
- von der Kristallitgröße
- von der Ausrichtung der Kristalle
- von den E-Moduli der Kristalle und der Glasmatrix

Die Härteprüfung gehört zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren der mechanischen Werkstoffprüfung [105]. Sie zählt zu den zerstörungsarmen Prüfverfahren und ist vergleichsweise einfach, schnell und effizient durchführbar. Es können Korrelationen zwischen Härte und mechanischen Kenngrößen wie Zugfestigkeit, Streck- bzw. Dehngrenze, Schwingfestigkeit oder Verschleißwiderstand festgestellt werden. Dadurch können andere Werkstoffgrößen, die nur mit größerem Aufwand zugänglich sind, grob abgeschätzt werden. Es muß aber darauf verwiesen werden, daß die Härte als Werkstoffgröße nur eine eingeschränkte Aussagefähigkeit besitzt. Die Härteprüfung kann mit verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, dazu gehören die Verfahren nach Brinell, Rockwell, Vickers und Knoop. Die mit den verschiedenen Verfahren am selben Werkstoff erzielten Ergebnisse sind nicht ausreichend konsistent und können nicht direkt miteinander verglichen werden. Es treten unterschiedliche Deformationszustände auf. Im Fall von kantigen Eindringkörpern ist im Vergleich zu stumpferen, wie z. B. Kugeln, das Eindringen in bestimmte Prüfmaterialien mehr von Trenn- als von Deformationsvorgängen begleitet. Demzufolge stimmen die mit unterschiedlichen Eindringkörpern am selben Werkstoff erhaltenen Werte numerisch nicht überein. Die Mohssche Härteskala hat ihre Bedeutung zumindest in der Produktionstechnik verloren.

Die Härte wird definiert nach der folgenden Beziehung: Der Härtewert ist der Quotient aus der Prüfkraft und der Eindruckgröße. Sie hängt als quantifizierte Kenngröße des Eindringwiderstandes eines Prüflings vor allem von den gewählten Randbedingungen

ab. Von Bedeutung ist hierbei vor allem die Eindringgeschwindigkeit, folglich werden die Härteprüfverfahren in verschiedene Gruppen eingeteilt:

1. Härteprüfverfahren mit statischer Krafteinwirkung
2. Härteprüfverfahren mit dynamischer Krafteinwirkung
3. Sonderverfahren der Härteprüfung.

In diesen Gruppen wird nochmals eine Unterteilung der Prüfkraft vorgenommen, man unterscheidet somit zwischen Makro-, Kleinlast-, Mikro- und Ultramikrohärte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Härteprüfung mit statischer Krafteinwirkung verwendet. Es kommt das Verfahren nach Vickers zum Einsatz, d. h. der Eindringkörper besitzt die geometrische Form einer Pyramide und ist aus Diamant. Die Prüflast liegt im Mikrohärtebereich. Der Prüfungsvorgang gestaltet sich wie folgt: In die Probe, die auf einer festen, planaren Unterlage liegt, wird der Diamanteindringkörper eingedrückt. Die Prüfkraft wird dabei stoßfrei und sehr langsam aufgebracht. Die Einwirkdauer beträgt im allgemeinen einige Sekunden, anschließend wird der Eindringkörper entlastet und wieder zurückgefahren. Der entstandene Eindruck wird ausgemessen. Während des Eindringvorgangs bauen sich unterhalb des Eindringkörpers Spannungen auf, diese bleiben für die Messung nahezu unberücksichtigt. Spröde Werkstoffe, wie Glas und Glaskeramiken neigen oft zur Rißbildung in der Eindruckumgebung, deshalb sollte die Prüfkraft im Mikrolastbereich liegen, d. h. $F \leq 1,961 \text{ N}$ (200 p). Das Ausmessen der relativ kleinen Eindrücke sowie das Erkennen entstandener Risse gestaltet sich durch die schlechten Kontrastverhältnisse als sehr schwierig. Zudem kommt es häufig zu Formänderungen des Glases beim Eindringen des Diamanten. Die auftretenden elastischen und plastischen Verformungen verhindern das Erhalten eines idealen Eindruckes. Die Entspannung des Glases bzw. Glaskeramik nach der Entlastung führt dazu, daß die Größe der gemessenen kleiner als die der ursprünglichen Eindruckfläche ist. Meist wird eine Wulstbildung am Eindruckrand beobachtet. In Abbildung 2.2 wird die AFM-Aufnahme eines Vickershärteeindruckes einer Glaskeramik gezeigt. Diese verdeutlicht die angesprochenen Probleme, so ist z. B. die Wulstbildung im Bild 3 (Profil) am Punkt 1 erkennbar. Aber auch im Bild 2 (Aufsicht) ist dieser Effekt sichtbar, wie die nach innen gezogenen Eindruckskanten belegen. Die örtliche Überschreitung der Elastizitätsgrenze führt zu Brucherscheinungen.

Die Ermittlung des Härtewertes umfaßt zwei Schritte, zum einen die Erzeugung des Härteeindruckes und zum anderen die Feststellung seiner Größe durch Längenmessung. Beide Schritte bilden potentielle Fehlerquellen. Beeinflußt wird die Ermittlung von

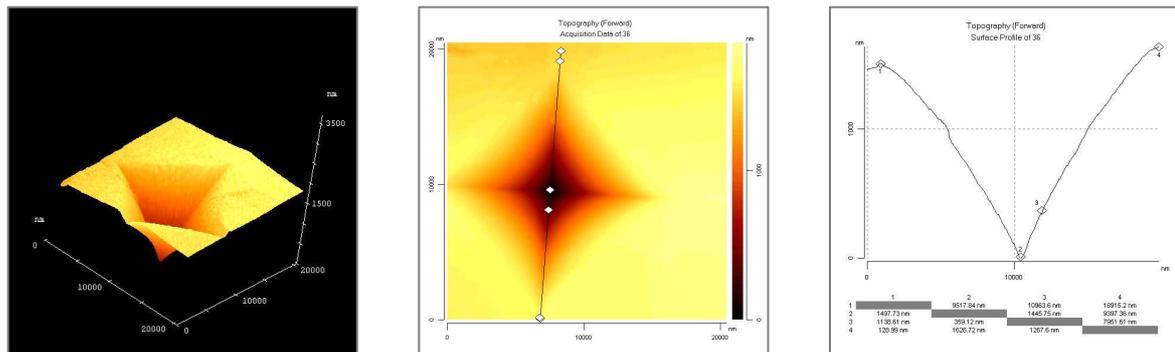


Abbildung 2.2: AFM-Aufnahme eines Mikrohärteeindrucks

Bild 1: 3D-Ansicht

Bild 2: Aufsicht

Bild 3: Profil

Härtewerten vor allem durch den personenabhängigen Fehler beim Ausmessen der Diagonalen sowie der Gerätefehler der Härteprüfmaschine. Um die Genauigkeit der mit einer bestimmten Härteprüfmaschine ermittelten Härtewerte quantitativ beurteilen zu können, verwendet man vereinbarte Bezugswerte, die als Kalibrier- oder als Eichproben in Form von Härtevergleichsplatten erhältlich sind. Beim Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturangaben sollten die angesprochenen Fehlerquellen ebenfalls berücksichtigt werden.

Zu den wichtigsten elastischen Konstanten gehören der Elastizitätsmodul E , auch als Youngscher Modul bezeichnet, das Poisson-Verhältnis μ und der Gleit- oder Schubmodul G . Der Elastizitätsmodul gibt den Widerstand gegenüber Dehnung, Stauchung, Verbiegung und Knickung an. Die Elastizität beschreibt die reversible Speicherung der von äußeren Kräften geleisteten Arbeit als Formänderungsenergie. Ein linear-elastisches Verhalten liegt vor, wenn Kraft und Verformung in unverzügter Wechselwirkung zueinander stehen. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Verformung wird durch das Hookesche Gesetz beschrieben, hierfür gilt:

$$\sigma = \epsilon \cdot E \quad (2.2)$$

σ Normalspannung
 ϵ Dehnung
 E Elastizitätsmodul

$$\tau = \gamma \cdot G \quad (2.3)$$

| | |
|----------|------------------------|
| τ | Schubspannung |
| γ | Schiebung |
| G | Gleit- oder Schubmodul |

Die Beziehung der elastischen Konstanten E und G zueinander gehen aus der Gleichung 2.4 hervor.

$$E = 2 G \cdot (1 + \mu) \quad (2.4)$$

| | |
|-------|------------------------|
| E | Elastizitätsmodul |
| G | Gleit- oder Schubmodul |
| μ | Poisson-Verhältnis |

Zum Vergleich sind die Elastizitätsmodule von drei Beispielen angegeben: $E_{Quarz} = 70$ GPa, $E_{Glas} = 47$ bis 82 GPa und $E_{Stahl} = 200$ GPa [106]. Die Poissonsche Konstante μ oder auch Querszahl genannt ist das Verhältnis der elastischen Längs- zur Querdehnung in einem längsbelasteten Stab. Die elastischen Verformungen sind zurückzuführen auf eine reversible Verschiebung der atomaren bzw. molekularen Bausteine aus ihrer Gleichgewichtslage. Demzufolge sind die Konstanten E und G ein Maß für den aus den Bindungskräften resultierenden Widerstand [105]. Sie stehen somit auch in Beziehung zur Festigkeit von Werkstoffen. Der Elastizitäts- und der Gleitmodul können mit statischen oder dynamischen Methoden bestimmt werden. Als statische Methode wird der Drei- bzw. Vier-Punkt-Biegebruchversuch angewendet. Eine dynamische Methode ist z. B. die Geschwindigkeitsmessung von Longitudinal- und Transversalwellen in Materialien mittels Ultraschall.

Kapitel 3

Untersuchungs- und Analysemethoden

3.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Bei dieser physikalisch-chemischen Analysemethode wird die Temperaturdifferenz während des Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses zwischen einer zu untersuchenden Probe und einer bekannten Vergleichsprobe ermittelt. Die Vergleichssubstanz zeigt in dem für die Untersuchung relevanten Temperaturbereich keine thermischen Effekte. Die Proben durchlaufen ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm. Die gemessenen Thermospannungen charakterisieren exotherme Vorgänge, wie Kristallisation oder Umwandlungen zwischen metastabilen und stabilen Phasen und endotherme, wie Schmelzvorgänge und Modifikationsänderungen. Mit dieser Methode werden Transformationspunkte T_g , Kristallisationstemperaturen und auch Schmelztemperaturen von Kristallphasen bestimmt [107].

In der Glaskeramikentwicklung sind die DTA-Kurven vor allem für nachfolgende Kristallisationsversuche von Bedeutung. Von Interesse sind hierbei die Kristallisations- und Umwandlungstemperaturen einzelner Kristallphasen. Das Problem bei Mehrkomponentensystemen besteht darin, daß aufgrund der Komplexität der Kristallisationsprozesse eine Trennung der einzelnen Kristallisationspeaks meist nicht möglich ist.

Die Analysen wurden mit einer Thermoanalysenapparatur (DTA 50 Shimadzu, Japan) durchgeführt. Für einige Proben wurde eine andere Apparatur (STA 429 Netzsch Gerätebau GmbH Selb, Deutschland) verwendet, welche zudem zur simultanen Thermogravimetrieanalyse dient. Es wurde Glasgrieß mit einer Korngröße im Bereich von 250 - 315 μm sowie Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Referenzprobe verwendet. Platin- und/oder Korundtiegel dienten als Probenbehälter. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min und als Endtemperatur wurden 1200 °C bzw. 1600 °C gewählt.

3.2 Dilatometrie

Die Dilatometrie ist ein Verfahren der Thermoanalyse und dient zur Messung der thermischen Ausdehnung von Werkstoffen. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die bei Temperaturänderung resultierende Längen- bzw. Volumenänderung zu bestimmen [108]. Im allgemeinen wird die Ermittlung der Längenausdehnung in Form des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α angewendet, dieser wird nach DIN 52 328 mit einem Dilatometer entweder statisch oder dynamisch ermittelt.

Die Ermittlung des Ausdehnungskoeffizienten der Gläser und ausgewählter Glaskeramiken erfolgte dynamisch, d.h. mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Dabei wurde die Längenänderung über die Temperatur registriert. Die Messungen wurden an einem Dilatometer (Netzsch Gerätebau GmbH Selb, Deutschland) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C vorgenommen. Die Dimensionen der Probekörper betragen 10 x 10 x 25 mm³.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf dem Zusammenhang zwischen dem Winkel der gebeugten Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen einer Kristallphase. Die aufgenommenen Beugungsmuster geben Auskunft über den Kristallphasenbestand der untersuchten, kristallinen bzw. teilkristallinen Probe.

Die vorwiegend angewendete Meßmethode ist das Pulveraufnahmeverfahren, dadurch werden Textureffekte vermieden. Die Anwendung der Pulvermethode dient primär zur Identifikation von Kristallphasen, aber auch quantitative Kristallphasenanalysen sind damit möglich [109].

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erfolgten an einem Diffraktometer (D 5000 der Firma Siemens, Deutschland) mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) an pulverisierten Proben. Die Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von 8 ° bis 60 ° (2θ) mit einer Schrittweite von 0,014 ° und einer Schrittzeit von 20 Sekunden aufgenommen. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde die JCPDS-Datei¹ herangezogen.

¹Joint Committee on Powder Diffraction Standards

3.4 Elektronenmikroskopie

In der Elektronenmikroskopie werden Objekte über Wechselwirkungen mit Elektronenstrahlen vergrößert abgebildet. Die entstehenden Signale werden mit geeigneten Detektionssystemen registriert, elektronisch weiterverarbeitet und zur Bilderzeugung genutzt.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie erfolgt der Bildaufbau, indem der Elektronenstrahl zeilenweise über das Objekt geführt wird. Spezifische Aussagen über das zu untersuchende Material werden dabei über die verschiedenen Abbildungsmodi im Rasterelektronenmikroskop erhalten. Sekundärelektronen (SE-Bild) geben Informationen zur Objekttopographie. Mit Rückstreuelektronen (BSE-Bild) werden Materialkontraste (Ordnungszahlunterschiede) sichtbar und Tiefeninformationen werden näher bestimmt. Die Elektronenstrahlmikroanalyse dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elementkonzentrationen.

Im Rahmen der Arbeit beschränken sich die Untersuchungen auf quantitative Analysen der Zusammensetzungen der Gläser. Sie wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (DMS 940A von Zeiss, Oberkochen, Deutschland), welches mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (eXL 10 von Oxford Instruments) ausgestattet ist, durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden poliert und mit Kohlenstoff bedampft.

Das Transmissionselektronenmikroskop besitzt gegenüber dem Rasterelektronenmikroskop ein höheres Auflösungsvermögen. Nachteilig ist die aufwendige Probenpräparation: Es müssen dünne Präparatschichten, z.B. mit dem Abdruckverfahren, auch Replica-Verfahren genannt oder durch Ionenstrahlätzen, hergestellt werden.

An einem Transmissionselektronenmikroskop (H 8100 II der Firma Hitachi, Japan) mit einem Analysator (ISIS von Oxford Instruments) wurden Abbildungen für die Untersuchungen zum Entmischungsverhalten der Gläser aufgenommen. Die Replica-Proben von geätzten und ungeätzten Bruchflächen wurden nach der von W. Vogel [110] beschriebenen Methode hergestellt. Zum Ätzen wurde „Hexenwasser“, bestehend aus 5% iger HF und 20% iger HNO_3 , welches mit H_2O 1:1 verdünnt wurde, verwendet. Gefügeuntersuchungen und Analysen zur chemischen Zusammensetzung der Kristalle wurden an ionengeätzten Proben vorgenommen. Die Präparation der ionengeätzten Proben erfolgte in einer Ionendünnungsanlage RES 010 (Bal Tec) mit 2.5 kV Hochspannung und 1.5 mA Ionenstrahlstrom unter Verwendung von Ar^+ -Ionen. Der Ätzwinkel betrug 6° .

3.5 Chemische Beständigkeit

Die chemische Beständigkeit beinhaltet die Säure- und Laugenbeständigkeit sowie die Wasserbeständigkeit, auch als Hydrolytische Klasse bezeichnet. Die Wasserbeständigkeit gibt die Widerstandsfähigkeit des Glases bzw. der Glaskeramik gegenüber den extrahierenden Einflüssen des Wassers an. Bei Einwirkung von Wasser auf Glas kommt es zur Reaktion zwischen Wasser und Glasoberfläche. Dabei werden vorrangig Alkali-, aber auch Erdalkalitionen, herausgelöst.

Die Bestimmung der Wasserbeständigkeit erfolgt entsprechend DIN ISO 719 [111] nach dem Grießtitrationsverfahren. Bei diesem Verfahren werden 2 g Glasgrieß mit einer Korngröße im Bereich von 315 - 500 μm 60 min bei einer Temperatur von 98 ° C in 50 ml deionisiertem Wasser erhitzt. Die abgegebene Menge Base wird bestimmt, indem von der überstehenden Lösung 25 ml mit 10 mmol HCl gegen Methylrot titriert werden [112]. Anhand des Verbrauchs an Salzsäure erfolgt die Zuordnung zu einer der fünf Hydrolytischen Klassen [111].

3.6 Mikrohärteprüfung

Die Härte eines Werkstoffes ist nach *Martens* wie folgt definiert: „Härte ist der Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines härteren Körpers entgegensetzt“ [105].

Maßgeblich für die Größe des Eindringwiderstandes sind die Gestalt und Größe des verwendeten Eindringkörpers. Bei fast allen Härteprüfverfahren erfolgt das Quantifizieren der Härte nach der allgemeinen Beziehung: Härtewert = Prüfkraft/Eindruckgröße, wobei die Eindruckgröße auf unterschiedlicher Weise definiert bzw. ermittelt werden kann.

Heute werden in der Werkstoffprüfung die Härteprüfverfahren nach Brinell, Rockwell, Vickers und Knoop angewendet. Diese unterscheiden sich in der geometrischen Form der Eindringkörper (Kugel, Kegel, Pyramide). Es werden Eindringkörper aus Stahl, Hartmetall oder Diamant eingesetzt. Somit resultieren daraus unterschiedliche Trenn- und Deformationsvorgänge, die dafür verantwortlich sind, daß die mit den unterschiedlichen, oben genannten Verfahren am selben Werkstoff ermittelten Härtewerte numerisch nicht übereinstimmen und demzufolge nicht direkt miteinander verglichen werden können. Die Härte hängt weiterhin von den Randbedingungen ab, wobei ein besonderes Ordnungskriterium die Geschwindigkeit des Eindringens ist. Eine Einteilung der Härteprüfverfahren erfolgt demzufolge in Härteprüfverfahren mit statischer bzw. dynamischer Krafteinwirkung und Sonderverfahren der Härteprüfung. Die Härteprüfverfahren

mit statischer Krafteinwirkung werden zusätzlich in Makro-, Kleinlast-, Mikro- und Ultramikrohärte unterteilt. Die Angabe der Bedingungen, wie verwendetes Verfahren, Prüfkraft, Zeit und Geschwindigkeit des ermittelten Härtewert ist somit für die Bewertung und den Vergleich der Härte unerlässlich. Die Härteprüfung zählt dennoch zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren der mechanischen Werkstoffprüfung, denn sie ist einfach, schnell und effizient durchführbar und zählt zu den zerstörungsarmen Prüfverfahren [105].

Im Rahmen der Promotionsarbeit erfolgte die Ermittlung der Härtewerte der Gläser und Glaskeramiken nach dem Verfahren nach Vickers (statische Krafteinwirkung) im Prüfkraftbereich der Mikrohärte, also zwischen $0,098 \text{ N} \leq F \leq 1,961 \text{ N}$ ($H_V0,01$ bis $H_V0,2$)². Bei der Mikrohärteprüfung nach Vickers wird der Diamanteindringkörper mit einer Prüfkraft F senkrecht in die Oberfläche der Probe eingedrückt. Der Eindringkörper ist eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche. Der Winkel zwischen den jeweils gegenüberliegenden Flächen beträgt 136° . Nach dem Rückzug des Eindringkörpers werden die Diagonalen d_1 und d_2 des irreversiblen Eindrucks vermessen. Mit dem Mittelwert beider Diagonalen d wird die Vickershärte H_V wie folgt berechnet [105, 113, 114]:

$$H_V = \frac{F}{A} = \frac{2 F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \approx 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (3.1)$$

| | |
|-------|---|
| H_V | Vickershärte [GPa] |
| F | Prüfkraft [N] |
| A | Eindruckoberfläche [m ²] |
| d | arithmetischer Mittelwert aus den gemessenen Eindruckdiagonalen [m] |

Die Prüfung der Mikrohärte wurde an Gläsern und Glaskeramiken mit polierter Oberfläche durchgeführt. Die Prüfkraft betrug $0,981 \text{ N}$ ($H_V0,1$) bzw. $1,961 \text{ N}$ ($H_V0,2$) mit einer Einwirkdauer von 10 Sekunden. Der angegebene Härteprüfwert ist der Mittelwert von zehn Einzelwerten, welche von zehn Eindrücken bestimmt wurden. Die Fehlerangabe resultiert aus der Standardabweichung dieser zehn Meßwerte. Für die Messungen wurden die Prüfgeräte Duramin 1 der Firma Struers, Deutschland bzw. HMV-2000 der Firma Shimadzu, Japan genutzt.

Bei der Beurteilung der Mikrohärte ($< H_V0,2$) sollte beachtet werden, daß diese besonders prüfkraftabhängig ist. Bei der Verwendung kleinerer Prüfkraften werden die

²Die Multiplikation der Zahlenwerte der Prüfbedingungen, z. B. $H_V0,2$, mit $g_n = 9,80665$ ergibt die Größe der Prüfkraft F [N].

Eindrücke überproportional kleiner und es ergeben sich folglich höhere Härtewerte. Dies wird auch als Eindruckgrößeneffekt (ISE)³ bezeichnet [105]. Zudem erhöht sich der Fehler beim Ausmessen der Diagonalen, je kleiner die Eindrücke sind. Das Arbeiten mit relativ kleinen Prüfkraften ist jedoch erforderlich, da spröde Werkstoffe wie Gläser und Glaskeramiken oberhalb einer bestimmten Prüfkraft zur Rißbildung in der Eindruckumgebung neigen. Zusätzlich erschwert wird das Ausmessen der relativ kleinen Eindrücke häufig durch schlechte Kontrastverhältnisse.

3.7 Bestimmung der Bruchzähigkeit

Die Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{1c} erfolgt analog der Härteprüfung unter Ausnutzung der Rißbildung (Radialrißbildung) in der Umgebung der Eindrücke bei Verwendung höherer Prüfkraften. Es wurden Prüfkraften von 9,8 N (HV1,0) bzw. 19,6 N (HV2,0) verwendet. Nach der Formel von *Evans* und *Charles* wurden die Werte für K_{1c} berechnet [115, 116]:

$$K_{1c} = 0,16 HV \sqrt{a} \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (3.2)$$

| | |
|----------|---|
| K_{1c} | Bruchzähigkeit (<i>Evans</i> und <i>Charles</i>) [$\text{MPa m}^{\frac{1}{2}}$] |
| HV | Mikrohärte nach Vickers [MPa] |
| a | Eindruckdiagonale/2 [m] |
| c | Radialrißlänge (Eindruckmitte bis Rißspitze) [m] |

Die Bruchzähigkeit wurde an ausgewählten Gläsern und Glaskeramiken mit polierter Oberfläche bestimmt. Pro Meßreihe wurden 10 Meßwerte für die Berechnung von K_{1c} verwendet.

3.8 Bestimmung der Biegebruchfestigkeit

Bei dieser mechanischen Untersuchungsmethode werden die Probekörper der Belastung einer kontinuierlich steigenden Kraft ausgesetzt, bis es zum Bruch der Probekörper kommt.

Die entsprechende Biegebruchfestigkeit ist der Quotient aus der zum Bruch führenden Last und dem Querschnitt der Probe [105, 112]:

³engl.: **ISE** = **I**ndentation **S**ize **E**ffect

$$\sigma_{4PB} = 3 F_{max} \frac{(a_a - a_i)}{2 b h^2} \quad (3.3)$$

| | |
|----------------|--|
| σ_{4PB} | Biegebruchfestigkeit [MPa] ⁴ |
| F_{max} | zum Bruch führende Kraft [N] |
| a_a | Abstand der äußeren Auflagepunkte [mm] |
| a_i | Abstand der inneren Auflagepunkte [mm] |
| b | Probenbreite (Kantenlänge der Stäbe senkrecht zur Krafrichtung) [mm] |
| h | Probendicke (Kantenlänge der Stäbe parallel zur Krafrichtung) [mm] |

Die Biegebruchversuche wurden in Anlehnung an die DIN 52 292 [117, 118] an einer Zwick 1445 Universalprüfmaschine unter Verwendung einer 4-Punkt-Prüfapparatur durchgeführt. Verwendet wurden Rechteckproben mit einem Querschnitt von 3 x 4 mm² und einer Länge von 45 mm. Für eine Prüfserie wurden mindestens 10 Parallelproben geprüft. Als Prüfgeschwindigkeit (Maschinenvorschub) wurde 1 mm/min gewählt. Der äußere (a_a) bzw. der innere (a_i) Abstand der Auflagepunkte betrug 40 mm bzw. 20 mm.

Die untersuchten Proben wurden aus einem Glasblock zugeschnitten und auf die Endmaße mit losem Korundkorn mittlerer Korngröße (10-14 μm) feingeschliffen. Im Anschluß daran erfolgte die Wärmenachbehandlung mit den entsprechenden Temperatur-Zeit-Programmen.

3.9 Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul)

Laut Definition wird unter Elastizität eines festen Körpers die Eigenschaft verstanden, eine durch Belastung erfolgte Formänderung nach Entlastung wieder rückgängig zu machen. Im eigentlichen Elastizitätsbereich eines Glases erfolgt die Rückverformung nach Ende der Krafteinwirkung vollständig und verzögerungsfrei. Eine längere Krafteinwirkung führt jedoch zu einer zeitabhängigen Deformation, die nach der Entlastung allmählich wieder aufgehoben wird. Dies beruht auf der inneren Reibung (Relaxation). Der Bereich wird auch Bereich der elastischen Nachwirkung (anelastische Verformung) genannt. Die elastische Verformung wird durch die zeitweilige Auslenkung der atomaren Bausteine eines Körpers aus ihrer Gleichgewichtslage verursacht, welche durch äußere Kräfte hervorgerufen wird. Dabei werden allerdings keine Bindungen aufgebrochen, es kommt jedoch zur Änderung der Atomabstände und somit zur Strukturverzerrung. Ein Bruch tritt ein, wenn die äußere Spannung die Kohäsionkräfte überschreitet [119].

Der Elastizitätsmodul (E-Modul), auch Youngscher Modul genannt, kann mittels statischen und dynamischen Verfahren bestimmt werden. Die in der Arbeit erhaltenen

Werte wurden mit dem dynamischen Verfahren der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung erhalten. Die Vorteile dieser zerstörungsfreien Methode sind die geringen Probenanforderungen (planparallel), geringes Probenvolumen, sowie die schnelle Verfügbarkeit der Ergebnisse. Proben mit den Abmaßen $20 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ wurden für die Bestimmung des E-Moduls herangezogen. Die statischen Methoden, z.B. Biegeversuch, setzen ein weitaus größeres Probenvolumen voraus. Auch weisen die Ergebnisse, im Gegensatz zur Prüfung mittels Ultraschall einen sehr hohen relativen Fehler auf [120]. Die für die Berechnung erforderliche Dichte wurde mittels Helium-Pyknometer an kompakten Proben ermittelt.

Das Prinzip der Bestimmung des E-Moduls mit Hilfe von Ultraschall beruht darauf, daß Longitudinal- bzw. Transversalwellen im Ultraschallbereich in die Probe eingestrahlt werden. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird bestimmt, indem die Zeit, die ein Signal zum Durchlaufen einer definierten Strecke benötigt, gemessen wird. Aus der somit erhaltenen Longitudinal- c_l und der Transversalwellengeschwindigkeit c_t wird zunächst die Poissonzahl (Querdehnungszahl) μ nach Gleichung 3.4 berechnet. Wird die Dichte ρ mit dem Quadrat der Transversalwellengeschwindigkeit c_t multipliziert, erhält man den Gleitmodul G (Gleichung 3.5). Der E-Modul ergibt sich letztlich nach Gleichung 3.6 aus der Poissonzahl μ und dem Gleitmodul G [121].

$$\mu = \frac{\frac{1}{2} - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{c_t}{c_l}\right)^2} \quad (3.4)$$

$$G = \rho \cdot c_t^2 \quad (3.5)$$

$$E = 2 G \cdot (1 + \mu) \quad (3.6)$$

| | |
|--------|-------------------------------|
| μ | Poissionzahl [] |
| c_t | Transversalwellenlänge [m/s] |
| c_l | Longitudinalwellenlänge [m/s] |
| ρ | Dichte [g/cm ³] |
| G | Gleitmodul [GPa] |
| E | Elastizitätsmodul [GPa] |

Die Ultraschallmessungen wurden mit dem Meßgerät Krautkrämer Branson USD 15, Deutschland durchgeführt. Zur Einschallung der Longitudinal- und Transversalwellen wurde ein Prüfkopf mit einer Frequenz von 5 MHz und einer kreisförmigen Schallaustrittsfläche von 10 mm Durchmesser und ein weiterer mit der Frequenz von 4 MHz

sowie einer quadratischen Schallaustrittsfläche mit einer Seitenlänge von 9 mm verwendet. Der Fehler des Ergebnisses wird mit $\pm 3\%$ angegeben.

3.10 Oberflächenrauigkeit

Für die Messungen der Oberflächenrauigkeit ausgewählter Proben wurde hauptsächlich die Interferenzmikroskopie genutzt. Einige Untersuchungen fanden mittels Atomic Force Microscopy (AFM) statt. Die Probenpräparation erfolgte unter Anwendung einer herkömmlichen Standardpolierung, wie sie beispielsweise bei der Präparation von TEM-Proben vorgenommen wird.

Es wurden auch Versuche zur Optimierung des Polierprozesses durchgeführt, um noch glattere Oberflächen zu erhalten. Zwei Beispiele sollen hierfür genannt werden. Im ersten Beispiel wurden die auf eine Glasplatte aufgekitteten Proben zunächst mit SiO₂-Papier, dessen Körnung von 500 μm betrug, geschliffen. Anschließend wurden die Proben mit Diamantsuspensionen mit verschiedener Größe des Diamantkorns bearbeitet. Diese betrug anfangs 6 μm und wurde schrittweise über 3 μm , 1 μm und am Schluß 0,25 μm verändert. Der gesamte Schleif- und Poliervorgang dauerte 15 Stunden. Im zweiten Beispiel wurden die Proben ebenfalls auf eine Glasplatte aufgekittet. Der gesamte Poliervorgang dauerte 545 min und setzte sich aus 125 min Schleifen, 300 min Vorpolieren und 120 min Feinpolieren zusammen. Ein Poliermittel mit einer Körnung von 0,2 μm auf Basis von polykristallinem Al₂O₃ (Saint Gobain) wurde für das Feinpolieren verwendet.

3.10.1 Interferenzmikroskopie

Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit erfolgte am Interferenzmikroskop JENAPOL. interphako.u.map (Carl Zeiss, Jena, Deutschland) unter Anwendung des Shearing-Verfahrens und einer Interferenzanordnung für Auflicht von Michelson (Michelson-Interferometer). Benutzt wurde ein Objektiv mit 25facher Vergrößerung und einer Apertur von 0,5.

Die Interferenzmikroskopie ist ein mikroskopisches Abbildungsverfahren, bei dem eine vom Objekt unabhängige Aufspaltung und Wiedervereinigung des Strahlenganges erfolgt, mit dem Ziel, Phasenobjekte kontrastreich darzustellen und die von ihnen hervorgerufenen Gangunterschiede mit hoher Genauigkeit zu messen. Beim Shearing-Verfahren werden zwei durch getrennte Objektpunkte laufende Strahlen in der Zwischenbildebene vereinigt. Dort entstehen zwei seitlich verschobene Bilder des gleichen Objektes, die miteinander interferieren und somit für Gangunterschiedsmessungen genutzt werden können [122, 123].

3.10.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (RKM, auch als Atomic Force Microscopy (engl.), AFM bezeichnet) gehört zur Rastersondenmikroskopie und ist eine Technik mit verhältnismäßig geringem technischen Aufwand. Zu den meßbaren Größen der Rasterkraftmikroskopie zählen die Topographie der Oberfläche, die Rauigkeit, die Magnetisierung und die Reibung. Die Auflösung liegt dabei im Bereich von 1 nm bis 100 nm. Das Meßprinzip der Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Abtastung der Oberfläche mit einem Biegebalken, vergleichbar mit dem Tonabnehmer eines Plattenspielers. Die extrem dünne Tastspitze besteht aus Silizium oder Siliziumnitrid und hat einen Durchmesser von einigen tausendstel Millimetern. Die pyramidenförmige Spitze ist in direktem Kontakt mit der Probe. Zwischen der Spitze und der Probe treten anziehende oder abstoßende molekulare und atomare Kräfte, z. B. elektrostatische oder Van-der-Waals-Kräfte auf. Diese liegen in einem Bereich von 10^{-7} bis 10^{-11} N und führen zur Verbiegung des Balkens. Die Ablenkung wird über einen Laserstrahl auf eine Fotodiode übertragen (Lichtzeigerprinzip). Durch das Abrastern (Hin und Herbewegung der Spitze) der Probenoberfläche kann somit deren topographisches Abbild dargestellt werden und daraus läßt sich unter anderem die Rauigkeit ermitteln. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurde der non-contact-mode (tapping mode) verwendet, hierbei wird die Oberfläche punktuell abgetastet.

Für die Messung der Oberflächenrauigkeit wurde ein Rasterkraftmikroskop mit Ultraobjektiv (SIS- surface imaging system) (Herzogenrath, Deutschland) genutzt.

Kapitel 4

Experimentelle Arbeiten

4.1 Auswahl der Gläser

Für die Realisierung der Zielstellung wurden zunächst sechs Glaszusammensetzungen gewählt, die sich auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell) im System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ befinden. Wegen der geringen Tendenz zur Volumenkristallisation wurden als Keimbildner 8,0 Mol-% TiO_2 , sowie das Keimbildnergemisch $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ zu je 4,0 Mol-% zugesetzt. Diese Glaszusammensetzungen unterscheiden sich somit im Keimbildnerzusatz und zudem in der SiO_2 -Konzentration. Die SiO_2 -Konzentration variiert im Bereich zwischen 65 und 45 Mol-%, d.h. 65; 60; 55; 50; 47,5 bzw. 45 Mol-%.

Weiterhin wurden vier Glaszusammensetzungen untersucht, ausgehend vom Glas 4 mit 50 Mol-% SiO_2 , bei denen das $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis verändert wurde. Das Mol-Verhältnis betrug 1,5 respektive 2,0. Die Glaszusammensetzungen liegen demzufolge nahe der eutektischen Linie Cordierit-Spinell. Als Keimbildner wurden wiederum 8,0 Mol-% TiO_2 bzw. das Keimbildnergemisch mit je 4,0 Mol-% TiO_2 und ZrO_2 zugesetzt. Die Lage der Glaszusammensetzungen im Glassystem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Außerdem wurde am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 (55 Mol-% SiO_2) der Einfluß des Keimbildnerzusatzes TiO_2 und ZrO_2 untersucht. Um Aussagen zur Verbesserung des Schmelzverhaltens durch die Substitution von MgO durch ZnO treffen zu können, wurden dem Glas 3 T4Z4 2,5; 5,0 bzw. 10,0 Mol-% ZnO auf Kosten von MgO zugesetzt.¹

Desweiteren wurde die Glaszusammensetzung 3 T4Z4 mit Zusatz des Läutermittelgemisches $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ erschmolzen, um die Qualität des Glases zu erhöhen, d.h. Gas-einschlüsse im hergestellten Glas weitestgehend zu minimieren oder zu unterdrücken.

¹**T4Z4**: Keimbildnerzusatz von 4,0 Mol-% TiO_2 und 4,0 Mol-% ZrO_2 , analog dazu **T8**: Keimbildnerzusatz von 8,0 Mol-% TiO_2

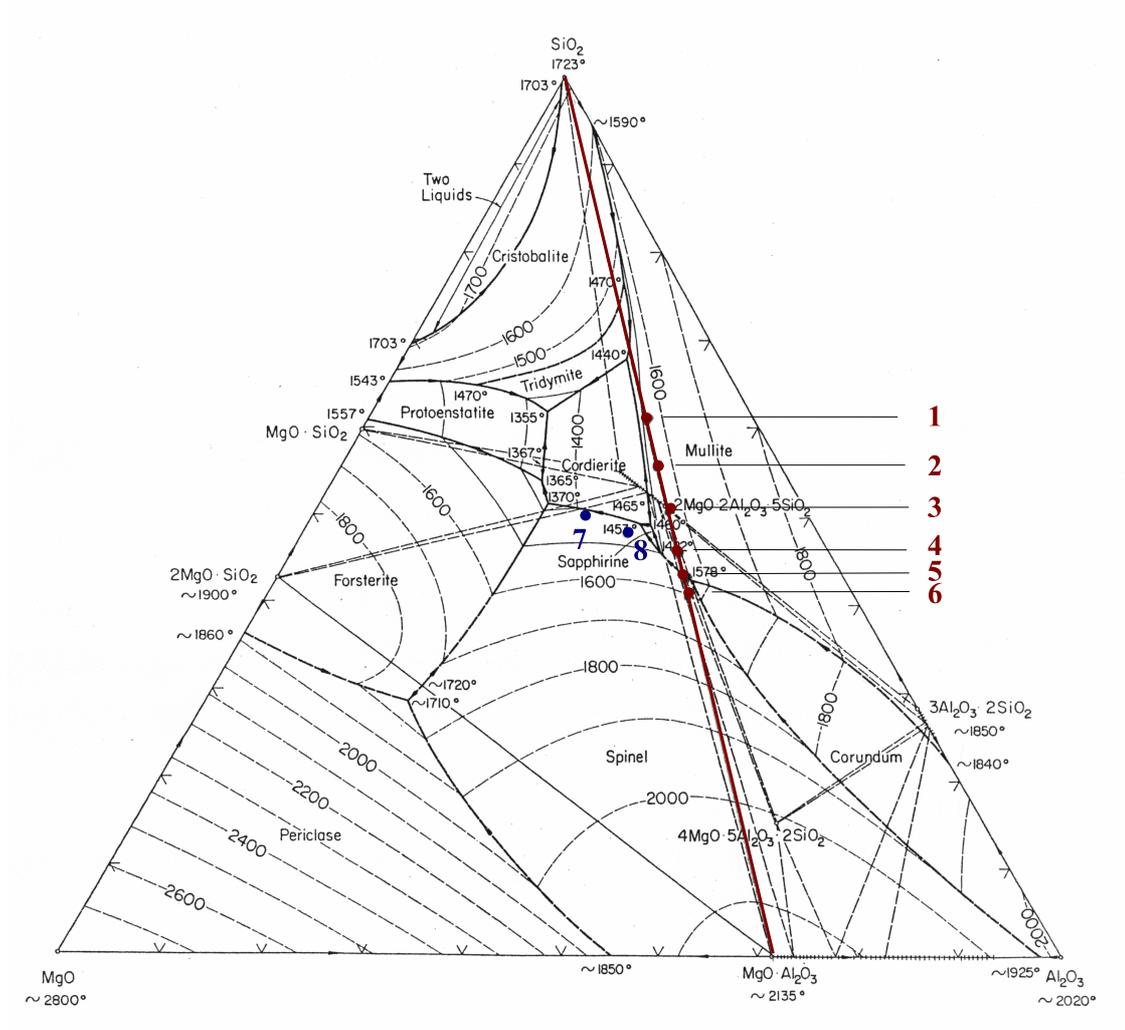


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des ternären Systems MgO–Al₂O₃–SiO₂ [124]. Eingezeichnet ist die Lage der auf die drei Komponenten reduzierte Zusammensetzung der Gläser 1-8 (siehe Tabelle 4.1 für die Gläser 1-6).

4.1.1 Glaszusammensetzungen auf der Verbindungslinie

$\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell)

Durch die Variation der SiO_2 -Konzentration im Bereich von 65 bis 45 Mol-% und durch das Mol-Verhältnis von $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ ergeben sich folgende Zusammensetzungen der Gläser, wie aus der Tabelle 4.1 hervorgeht.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der Grundgläser auf der Verbindungslinie

$\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | |
|---------------|----------------|-------------------------|------|-------|
| Glas 1 | 65,0 | 17,5 | 17,5 | Mol-% |
| | 61,1 | 27,9 | 11,0 | Ma-% |
| Glas 2 | 60,0 | 20,0 | 20,0 | Mol-% |
| | 55,9 | 31,6 | 12,5 | Ma-% |
| Glas 3 | 55,0 | 22,5 | 22,5 | Mol-% |
| | 50,8 | 35,3 | 13,9 | Ma-% |
| Glas 4 | 50,0 | 25,0 | 25,0 | Mol-% |
| | 45,8 | 38,8 | 15,4 | Ma-% |
| Glas 5 | 47,5 | 26,3 | 26,3 | Mol-% |
| | 43,3 | 40,7 | 16,0 | Ma-% |
| Glas 6 | 45,0 | 27,5 | 27,5 | Mol-% |
| | 40,9 | 42,4 | 16,7 | Ma-% |

Tabelle 4.2 zeigt die Glaszusammensetzungen auf der Verbindungslinie SiO_2 -Spinell mit einem Keimbildnerzusatz von 8,0 Mol-% TiO_2 . Dabei wurde TiO_2 auf Kosten aller enthaltenen Oxide zugesetzt.

Tabelle 4.3 beinhaltet die Glaszusammensetzungen 1 bis 6, denen das Keimbildnergemisch aus 4,0 Mol-% TiO_2 und 4,0 Mol-% ZrO_2 zugefügt wurde.

4.1.2 Glaszusammensetzungen entlang der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit-Spinell

Bei diesen Gläsern wurde das $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis variiert und betrug 1,5 respektive 2,0. Als Keimbildner wurden 8,0 Mol-% TiO_2 und das Keimbildnergemisch $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ zu je 4,0 Mol-% eingesetzt. Die Zusammensetzungen der untersuchten Gläser sind der Tabelle 4.4 auf Seite 36 zu entnehmen. Ausgegangen wurde hierbei von der Glaszusammensetzung 4 mit 50 Mol-% SiO_2 .

Tabelle 4.2: Glaszusammensetzungen auf der Linie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ mit 8,0 Mol- % TiO_2

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | |
|------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|--------|
| Glas 1 T8 | 60,2 | 16,2 | 16,2 | 7,4 | Mol- % |
| | 55,5 | 25,4 | 10,0 | 9,1 | Ma- % |
| Glas 2 T8 | 55,6 | 18,5 | 18,5 | 7,4 | Mol- % |
| | 50,9 | 28,8 | 11,4 | 9,0 | Ma- % |
| Glas 3 T8 | 50,9 | 20,8 | 20,8 | 7,4 | Mol- % |
| | 46,3 | 32,1 | 12,7 | 8,9 | Ma- % |
| Glas 4 T8 | 46,3 | 23,1 | 23,1 | 7,4 | Mol- % |
| | 41,7 | 35,4 | 14,0 | 8,9 | Ma- % |
| Glas 5 T8 | 44,0 | 24,3 | 24,3 | 7,4 | Mol- % |
| | 39,5 | 37,0 | 14,6 | 8,8 | Ma- % |
| Glas 6 T8 | 41,7 | 25,5 | 25,5 | 7,4 | Mol- % |
| | 37,3 | 38,6 | 15,3 | 8,8 | Ma- % |

Tabelle 4.3: Glaszusammensetzungen auf der Linie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ mit 4,0 Mol- % TiO_2 und 4,0 Mol- % ZrO_2

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | ZrO_2 | |
|--------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|--------|
| Glas 1 T4Z4 | 60,2 | 16,2 | 16,2 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 54,2 | 24,8 | 9,8 | 4,4 | 6,8 | Ma- % |
| Glas 2 T4Z4 | 55,6 | 18,5 | 18,5 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 49,6 | 28,1 | 11,1 | 4,4 | 6,8 | Ma- % |
| Glas 3 T4Z4 | 50,9 | 20,8 | 20,8 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 45,2 | 31,3 | 12,4 | 4,4 | 6,7 | Ma- % |
| Glas 4 T4Z4 | 46,3 | 23,1 | 23,1 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 40,7 | 34,6 | 13,7 | 4,3 | 6,7 | Ma- % |
| Glas 5 T4Z4 | 44,0 | 24,3 | 24,3 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 38,6 | 36,2 | 14,3 | 4,3 | 6,7 | Ma- % |
| Glas 6 T4Z4 | 41,7 | 25,5 | 25,5 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 36,4 | 37,7 | 14,9 | 4,3 | 6,6 | Ma- % |

Tabelle 4.4: Glaszusammensetzungen entlang der eutektischen Linie Cordierit-Spinell mit 8,0 Mol- % TiO_2 bzw. 4,0 Mol- % TiO_2 und 4,0 Mol-% ZrO_2

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | ZrO_2 | |
|--------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|--------|
| Glas 7 T4Z4 | 46,3 | 15,5 | 30,8 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 43,8 | 24,8 | 19,6 | 4,7 | 7,2 | Ma- % |
| Glas 7 T8 | 46,3 | 15,5 | 30,8 | 7,4 | - | Mol- % |
| | 44,9 | 25,5 | 20,1 | 9,6 | - | Ma- % |
| Glas 8 T4Z4 | 46,3 | 18,5 | 27,8 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 42,5 | 28,9 | 17,1 | 4,5 | 7,0 | Ma- % |
| Glas 8 T8 | 46,3 | 18,5 | 27,8 | 7,4 | - | Mol- % |
| | 43,6 | 29,6 | 17,5 | 9,3 | - | Ma- % |

4.1.3 Glaszusammensetzungen mit variiertem Zusatz der Keimbildner TiO_2 und ZrO_2

In Tabelle 4.5 sind die untersuchten Glaszusammensetzungen zum Keimbildnereinfluß dargestellt.² Ausgegangen wurde dabei von Glas 3 mit 55 Mol- % SiO_2 . Es wurden die o.g. Keimbildner in verschiedenen Konzentrationen einzeln bzw. zusammen zugegeben. Ein Glas ist ohne den Zusatz von Keimbildner hergestellt worden. Zum Vergleich wurden für diese Betrachtungen die bereits o.g. Gläser 3 T8 und 3 T4Z4 herangezogen (siehe Tabellen 4.2 und 4.3).

4.1.4 Substitution von MgO durch ZnO

Weiterhin sollte die Teilsubstitution von MgO durch ZnO im Hinblick auf die Schmelzbarkeit, die Phasentrennung, den Verarbeitungsbereich, die Kristallisation und die Eigenschaften untersucht werden. Am Beispiel des Glases 3 T4Z4 wurden demzufolge 2,5; 5,0 bzw. 10,0 Mol- % MgO durch ZnO substituiert. Die Glaszusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 4.6 angegeben.

²ohne KB: Ohne Keimbildnerzusatz erschmolzene Glaszusammensetzung. **Z4**: Entspricht einem Keimbildnerzusatz von 4,0 Mol- % ZrO_2 . **Z6**: Entspricht einem Keimbildnerzusatz von 6,0 Mol- % ZrO_2 . **TZ12**: Bezeichnet das Molverhältnis von $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 1 : 2$. Das entspricht einem Keimbildnerzusatz von 2,7 Mol- % TiO_2 und 5,3 Mol- % ZrO_2 . **TZ21**: Bezeichnet das Molverhältnis von $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 2 : 1$. Das entspricht einem Keimbildnerzusatz von 5,3 Mol- % TiO_2 und 2,7 Mol- % ZrO_2 .

Tabelle 4.5: Glaszusammensetzungen mit variiertem Keimbildnerzusatz von TiO_2 und ZrO_2 ausgehend von Glas 3

| Glas 3 | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | ZrO_2 | |
|----------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|--------|
| ohne KB | 55,0 | 22,5 | 22,5 | - | - | Mol- % |
| | 50,8 | 35,3 | 13,9 | - | - | Ma- % |
| Z4 | 52,9 | 21,6 | 21,6 | - | 3,8 | Mol- % |
| | 47,2 | 32,8 | 13,0 | - | 7,0 | Ma- % |
| Z6 | 51,9 | 21,2 | 21,2 | - | 5,7 | Mol- % |
| | 45,6 | 31,7 | 12,5 | - | 10,2 | Ma- % |
| TZ12 | 50,9 | 20,8 | 20,8 | 2,5 | 4,9 | Mol- % |
| | 44,8 | 31,1 | 12,3 | 2,9 | 8,9 | Ma- % |
| TZ21 | 50,9 | 20,8 | 20,8 | 4,9 | 2,5 | Mol- % |
| | 45,5 | 31,6 | 12,5 | 5,8 | 4,6 | Ma- % |

Tabelle 4.6: Glaszusammensetzungen mit dem Ersatz von MgO durch ZnO ausgehend vom Glas 3 T4Z4

| Glas 3 T4Z4 | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | ZnO | TiO_2 | ZrO_2 | |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------|
| ZnO 2,5 | 50,9 | 20,8 | 18,5 | 2,3 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 44,5 | 30,9 | 10,9 | 2,7 | 4,3 | 6,6 | Ma- % |
| ZnO 5,0 | 50,9 | 20,8 | 16,2 | 4,6 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 43,9 | 30,5 | 9,4 | 5,4 | 4,2 | 6,6 | Ma- % |
| ZnO 10,0 | 50,9 | 20,8 | 11,6 | 9,3 | 3,7 | 3,7 | Mol- % |
| | 42,8 | 29,7 | 6,5 | 10,5 | 4,1 | 6,4 | Ma- % |

4.1.5 Zusatz von Läutermittel

Dem Glas 3 T4Z4 wurde 0,4 Ma-% As_2O_3 und 0,3 Ma-% Sb_2O_3 als Läutermittel zugesetzt, um somit die Blasenbildung im Glas zu verringern bzw. zu vermeiden. Die Zusammensetzung dieses Glases geht aus Tabelle 4.7 hervor.³

Tabelle 4.7: Glas 3 T4Z4 mit Läutermittelzusatz 0,4 Ma-% As_2O_3 und 0,3 Ma-% Sb_2O_3

| | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | TiO_2 | ZrO_2 | As_2O_3 | Sb_2O_3 | |
|------------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| Glas 3 T4Z4 LMZ | 50,9 | 20,8 | 20,8 | 3,7 | 3,7 | | | Mol-% |
| | 45,2 | 31,3 | 12,4 | 4,4 | 6,7 | 0,4 | 0,3 | Ma-% |

4.2 Herstellung der Gläser im Labormaßstab

Zur Herstellung der Gläser wurden die folgenden Rohstoffe verwendet: Quarzmehl (SiO_2 , LG180, Tarmac Central LTD, Stoke on Trent, United Kingdom), Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$, SH 20, Aluminium Oxid Stade GmbH, Stade, Deutschland), basisches Magnesiumhydroxidcarbonat ($4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, schwer reinst DAB, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland), Titandioxid (TiO_2 , VK Labor- und Feinchemikalien, Apolda, Deutschland), Zirkoniumoxid (ZrO_2 , rein, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Riedel-de Haën), Seelze, Deutschland) und ZnO (k.A.).

Nach der Einwaage der Rohstoffe wurden diese zunächst durch Mischen gut homogenisiert. Das Gemenge wurde danach einer Temperaturbehandlung von 800°C für 3 h unterzogen. Diese Vorbehandlung des Gemenges wurde im Silitstabofen durchgeführt und diente zur Verringerung des Verstaubens des Gemenges beim Einlegen in den nachfolgenden Schmelzprozeß. Erschmolzen wurden die Glaszusammensetzungen im Superkanthalofen unter Verwendung eines Pt/Rh-Tiegels bei Temperaturen von 1550°C bis 1600°C . Die Rohschmelzen wurden nach einer Zeit von 3 h in Wasser gegossen, zerkleinert und getrocknet. Anschließend wurden die Glasfritten für wiederum 3 h in den Ofen, bei Schmelztemperaturen von 1550°C bis 1600°C , eingebracht. Nach Beendigung des Schmelzprozesses wurden die Blankschmelzen in eine Stahlform gegossen und in einen Muffelofen mit einer Temperatur von 800°C gestellt und mit einer Abkühlrate von 3-4 K/min auf Raumtemperatur spannungsfrei abgekühlt.

³31,3 Ma-% Al_2O_3 wurden als 26,3 Ma-% $\text{Al}(\text{OH})_3$ und 5,0 Ma-% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben

Alle Glaszusammensetzungen zeichneten sich durch ein sehr gutes Einschmelzen der Rohstoffe aus. Die Viskosität der Schmelzen war in den meisten Fällen niedrig, so daß keine Probleme beim Gießvorgang auftraten. Es wurde visuell festgestellt, daß mit Abnahme der SiO_2 -Konzentration die Schmelzen dünnflüssiger wurden. Spontane Kristallisation der Gläser wurde nur bei niedriger SiO_2 -Konzentration beobachtet, hierbei kristallisierten kleinere Areale auf der Glasoberfläche. Die erhaltenen Gläser waren gelblich bis bräunlich gefärbt.

4.3 Herstellung ausgewählter Gläser im kleintechnischen Maßstab

Für die Herstellung dieser Gläser wurden die gleichen Ausgangsstoffe genutzt wie für die Laborgläser (Kapitel 4.2).

Das Gemenge wurde zunächst ebenfalls homogenisiert und danach bei 800°C für 3 Stunden wärmebehandelt. Das Schmelzen der Glaszusammensetzungen erfolgte in einer induktiv beheizten Auslauftiegelanlage unter Verwendung eines 4l-Tiegels aus Platin. Das Gemenge wurde portionsweise bei einer Temperatur von 1470 bzw. 1500°C in den Tiegel eingebracht. Im Anschluß wurde die Temperatur auf 1550°C erhöht. Nach 30 Minuten wurde für 60 Minuten gerührt (1. Schmelzphase) und danach erfolgte die 2. Schmelzphase, hierfür wurde die Temperatur um 20 K verringert und der Rührvorgang unterbrochen. Nach ca. 60 Minuten folgte die 3. Schmelzphase. Hier wurde nochmals für 60 Minuten gerührt. Die Gießtemperatur lag zwischen 1500°C und 1530°C . Der gesamte Schmelzprozeß dauerte ca. 6,5 Stunden. Die Schmelze wurde in Stahlformen gegossen und zum Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Muffelofen mit einer Temperatur von 800°C überführt.

Die ausgewählten Glaszusammensetzungen waren: Glas 2 T4Z4; Glas 3 T4Z4; Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0; Glas 3 T4Z4 LMZ und Glas 6 T8.

Alle Zusammensetzungen zeigten wiederum ein sehr gutes Schmelzverhalten bezüglich des Einschmelzens der Rohstoffe, beim Schmelzvorgang sowie beim Gießvorgang. Somit konnten Gläser, mit Ausnahme des Glases 6 T8, erfolgreich im kleintechnischen Maßstab reproduziert werden.

Bereits während des Gießvorgangs setzte bei der Schmelze 6 T8 die Rekristallisation ein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur waren die Glasblöcke durchkristallisiert. Als Kristallphasen konnten hier mittels Röntgendiffraktometrie Cordierit und Spinell nachgewiesen werden.

4.4 Überführung der Gläser in Glaskeramiken (gesteuerte Kristallisation)

4.4.1 Einstufige Keramisierung

Um Aussagen zum Kristallisationsverhalten der Gläser treffen zu können, wurden verschiedene Kristallisationsversuche vorgenommen. Zunächst wurden systematisch für alle Gläser einstufige Keramisierungen, in denen die Kristallisationstemperatur T_K variiert wurde, durchgeführt. Diese geben Aufschluß über die einzelnen Kristallphasen sowie deren Ausscheidungsfolge.

Das verwendete Keramisierungsprogramm beinhaltete ein Aufheizen der Proben mit einer Geschwindigkeit von 5 K/min auf Kristallisationstemperatur. Die Kristallisationstemperatur lag zwischen 800 ° C und 1100 ° C und wurde in Abständen von 50 K variiert. Die Kristallisationszeit betrug 180 Minuten. Das Abkühlen der Probe erfolgte ebenfalls mit 5 K/min.

Weiterhin wurde an ausgewählten Proben der Einfluß der Kristallisationszeit t_K auf das Kristallwachstum und den Kristallphasenbestand untersucht. Hierfür wurde eine Kristallisationstemperatur von 1050 ° C und eine Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 5 K/min gewählt. Die Keramisierungszeiten betragen 30 min, 1 h, 6 h, 12 h und 24 h.

Untersucht wurden auch die Auswirkungen bei Veränderung der Aufheizrate auf das Kristallisationsverhalten der Gläser. Die bereits bekannten Kristallisationsbedingungen mit $T_K = 1050$ ° C und $t_K = 3$ h wurden beibehalten. Die Variation der Aufheizrate erfolgte im Bereich von 0,5 - 10,0 K/min und zwar mit 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 und 10,0 K/min.

4.4.2 Mehrstufige Keramisierung

Es wurden verschiedene Zweistufen-Keramisierungen mit Variation der Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur durchgeführt. Die Kristallwachstumstemperatur betrug 1000 ° C sowie 1050 ° C bei einer Kristallisationszeit von 3 Stunden. Die Aufheizrate bis zur Keimbildungstemperatur betrug 2,5 K/min, anschließend wurde mit 5 K/min auf Kristallisationstemperatur aufgeheizt. Die Abkühlrate war 5 K/min. Dabei wurden verschiedene Keimbildungstemperaturen von 800, 820 und 850 ° C genutzt. Die Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten.

In einem weiteren Kristallisationsversuch wurde der Temperaturbereich von 800-850 ° C mit einer Geschwindigkeit von 0,5 K/min durchfahren. Im Anschluß erfolgte ein

Aufheizen mit 5 K/min auf die Kristallisationstemperatur von $T_K = 1000^\circ\text{C}$, welche für 3 Stunden gehalten wurde, danach wurde mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.4.3 Versuche zur Optimierung der Keramisierungsbedingungen

Neben einer Vielzahl von weiteren Keramisierungsprogrammen (KP), in denen verschiedene Parameter variiert wurden, wird in der Arbeit speziell auf die folgenden Programme eingegangen. Diese basieren auf den systematischen Vorversuchen der Einstufenkeramisierungen und wurden speziell für die Keramisierung von größeren Glasblöcken mit Maßen von mindestens $30 \times 30 \times 60 \text{ mm}^3$ verwendet.

KP 1 810°C -120 min-3 K/min; 1030°C -180 min-1 K/min

KP 2 750°C - 15 min-3 K/min; 1030°C -180 min-1 K/min

KP 3 750°C - 15 min-3 K/min; 1080°C -180 min-1 K/min

KP 4 750°C - 15 min-3 K/min; 810°C -120 min-1 K/min; 1030°C -180 min-1 K/min

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Versuche im Labormaßstab

5.1.1 Untersuchungen zu den Gläsern auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$

5.1.1.1 Charakterisierung der Gläser

Die im Labormaßstab hergestellten Gläser zeigten ein sehr gutes Schmelzverhalten, d.h. bei den angewandten Schmelztemperaturen im Bereich von 1550°C bis 1600°C wurden die Rohstoffe gut aufgeschmolzen und die Gläser wiesen visuell eine niedrige Viskosität bei dem sich an den Schmelzprozeß anschließenden Gießprozeß auf. Es wurde ebenfalls beobachtet, daß bei den Gläsern auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{--MgAl}_2\text{O}_4$ mit sinkender SiO_2 -Konzentration die Schmelzbarkeit anscheinend verbessert wurde, d.h. geringere Schmelztemperaturen waren erforderlich, aber die Anfälligkeit zur spontanen Kristallisation (kleinere Areale auf der Oberfläche) erhöhte sich. Dieser Aspekt war für beide Schmelzreihen, somit unabhängig vom Keimbildnerzusatz, ab einer SiO_2 -Konzentration ≤ 50 Mol-% zutreffend.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung wurden die Gläser einerseits mittels chemischer Analyse und andererseits mittels EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Eine Veränderung der Konzentration, d. h. eine Konzentrationsabnahme einzelner Komponenten während des Schmelzprozesses kann ausgeschlossen werden, da die Gläser keine verdampfbaren Komponenten enthalten. Folglich sollten die Konzentrationen der Analyse mit denen der Synthese vergleichbar sein. In der Tabelle 5.1 sind anhand von vier ausgewählten Glaszusammensetzungen die Synthesewerte

und die entsprechenden Werte beider Analysenmethoden aufgeführt. Bei der Bestimmung der Oxidkonzentrationen konnte eine gute Übereinstimmung der Analysenwerte mit den Synthesewerten für SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und MgO festgestellt werden. Für letzteres wurden jedoch bei den untersuchten Gläsern, im Fall der EDX-Analyse, höhere Werte beobachtet, deren Abweichung im Bereich von 6 % bis 10 % liegt. Die Abweichungen der anderen Oxidkonzentrationen beträgt weniger als 7 %. Größere Unterschiede zwischen den eingesetzten und den analysierten Konzentrationen bestehen im Fall von ZrO_2 . Auch hier wurden mittels EDX-Analyse konstant höhere Werte, von bis zu 13 %, bestimmt. Bei der chemischen Analyse wurden für ZrO_2 niedrigere Konzentrationen erhalten. Die Abweichung reicht hierbei sogar bis zu 24 %. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß die Werte der Konzentrationsbestimmung beider Methoden gut miteinander übereinstimmen.

Tabelle 5.1: **Bestimmung der Glaszusammensetzung mittels chemischer und EDX-Analyse von ausgewählten Gläsern** (die Oxidkonzentrationen sind in Ma-% angegeben)

| Bezeichnung | Oxid | Synthese | chemische Analyse | EDX-Analyse |
|-------------|-------------------------|----------|-------------------|-------------|
| Glas 1 T8 | SiO_2 | 55,5 | 55,3 | 54,5 |
| | Al_2O_3 | 25,4 | 23,7 | 25,7 |
| | MgO | 10,0 | 10,1 | 11,0 |
| | TiO_2 | 9,1 | 9,1 | 8,8 |
| Glas 5 T8 | SiO_2 | 39,5 | 39,3 | 38,8 |
| | Al_2O_3 | 37,0 | 35,2 | 36,4 |
| | MgO | 14,6 | 14,9 | 16,1 |
| | TiO_2 | 8,8 | 8,8 | 8,7 |
| Glas 1 T4Z4 | SiO_2 | 54,2 | 54,5 | 53,3 |
| | Al_2O_3 | 24,8 | 25,6 | 24,4 |
| | MgO | 9,8 | 10,1 | 10,5 |
| | TiO_2 | 4,4 | 4,4 | 4,1 |
| | ZrO_2 | 6,8 | 5,2 | 7,7 |
| Glas 5 T4Z4 | SiO_2 | 38,6 | 39,0 | 36,6 |
| | Al_2O_3 | 36,2 | 37,5 | 37,1 |
| | MgO | 14,3 | 14,0 | 15,1 |
| | TiO_2 | 4,3 | 4,3 | 4,0 |
| | ZrO_2 | 6,7 | 5,9 | 7,2 |

Mit Ausnahme der vereinzelt auftretenden Oberflächenkristallisation der Gläser mit geringerer SiO_2 -Konzentration gab es visuell keinen Hinweis auf Phasentrennung oder

Rekristallisation. Alle hergestellten Gläser waren transparent und klar. Das Auftreten von Schlieren sowie einzelnen, kleinen Blasen mit einem Durchmesser unter 1,5 mm konnte in den meisten Gläsern nicht vermieden werden. Die Blasen waren vorwiegend an der Glasoberfläche zu finden. Die Schlierenbildung ist auf Inhomogenitäten aufgrund des unterschiedlichen Lösungsverhaltens der einzelnen Komponenten im untersuchten Glassystem zurückzuführen. Die Möglichkeit einen Rührer bei der Herstellung der Gläser einzusetzen, um eine verbesserte Homogenität der Schmelze zu erreichen, bestand nicht. Das Glassystem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist für die Schwierigkeit homogene Gläser, vor allem im Labormaßstab, herzustellen bekannt. Entgegenwirken kann man der Bildung von Schlieren mit einer Maßstabsvergrößerung sowie durch Rühren während des Schmelzprozesses. Aufgrund der Verwendung dieser Gläser zu Zwecken von Vorversuchen wurde von einer Optimierung des Schmelzprozesses abgesehen. Ausgeprägt war die Erscheinung der Schlierenbildung vor allem bei den SiO_2 -reichen Gläsern und der Verwendung von 8,0 Mol-% Titandioxid als Keimbildnerzusatz. Die Farbe der Gläser ist im Falle der 1. Schmelzreihe, also den mit 8,0 Mol-% TiO_2 versetzten Gläsern, braun (Glas 1 T8) bis gelb-braun (Gläser 2-6 T8), d.h. sie werden mit abnehmender SiO_2 -Konzentration heller. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Gläser der 2. Schmelzreihe (T4Z4): Diese Gläser sind allerdings im Vergleich zur 1. Schmelzreihe farblich heller, gelbbraunlich (Gläser 1-4 T4Z4) bis gelblich (Gläser 5 und 6 T4Z4). Mittels Röntgendiffraktometrie konnten in den Gläsern keine Kristallphasen nachgewiesen werden.

Das Entmischungsverhalten wurde mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie an mittels Abdruckverfahren hergestellten Proben untersucht. Es ist eine Entmischung in sehr geringen Dimensionen sichtbar, wie aus Abbildung 5.1 hervorgeht. Die Phasentrennung dient als Ausgangspunkt für eine homogene, feinkristalline Kristallauscheidung.

Von den Gläsern wurde mittels Differenzthermoanalyse der Transformationspunkt T_g und die Kristallisationstemperatur bestimmt. Die Abbildung 5.2 soll die Lage der Transformationspunkte und die der Kristallisationspeaks verdeutlichen.

Erwartungsgemäß liegen die T_g -Werte der Gläser bei verhältnismäßig hohen Temperaturen. Eine Abhängigkeit bezüglich der Glaszusammensetzung (SiO_2 -Konzentration) kann jedoch nicht festgestellt werden. Beim Zusatz des Keimbildnergemisches $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ liegen die Werte für den Transformationspunkt gegenüber den Gläsern mit TiO_2 höher. Die Transformationspunkte und die Lage der exothermen Peaks, die der Kristallisation zuzuordnen sind, wurden unterstützend für die Auswahl der Kristallisationsbedingungen genutzt.

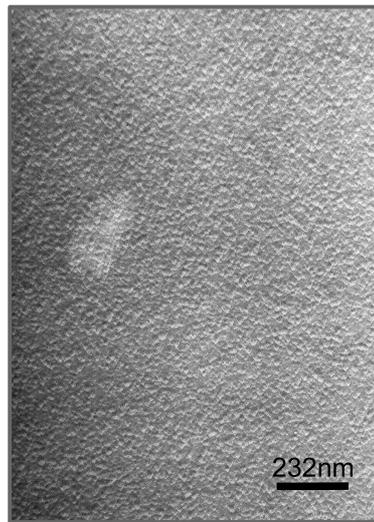


Abbildung 5.1: **Replica-Aufnahme des Glases 1 T8**
(frische Bruchfläche, 2 s in „Hexenwasser“ geätzt)

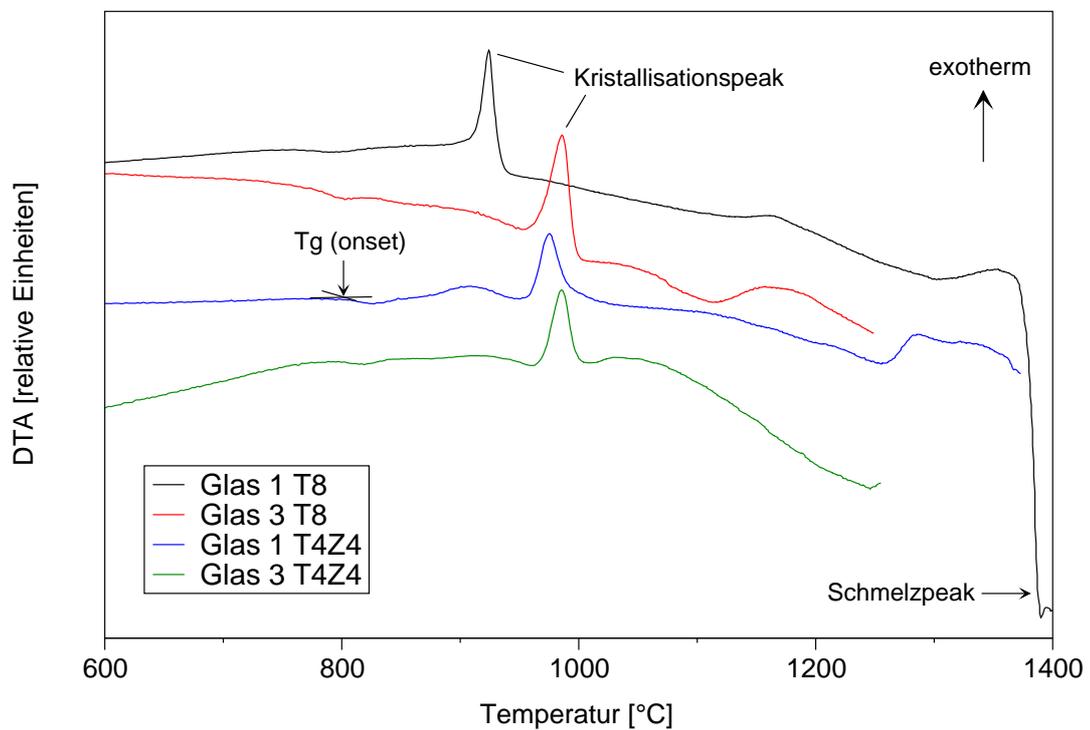


Abbildung 5.2: **DTA-Untersuchungen der Gläser 1 und 3 mit 8 Mol-% TiO₂ bzw. je 4 Mol-% TiO₂/ ZrO₂**
(Labormaßstab; Aufheizrate: 10 K/min)

Weiterhin wurde dilatometrisch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Tabelle 5.2: **Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und Dilatometrieuntersuchung der Gläser der 1. und 2. Schmelzreihe**

| Bezeichnung | Differenzthermoanalyse | | Dilatometrie | |
|-------------|--------------------------------------|--|------------------------|--|
| | $T_g(\text{onset}) [^\circ\text{C}]$ | exoth. Peak (Max.) $[^\circ\text{C}]$ | $T_g [^\circ\text{C}]$ | $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})}[10^{-7}\text{K}^{-1}]$ |
| Glas 1 T8 | 758 | 924 | 753 | 42 |
| Glas 2 T8 | 753 | 936 | 751 | 45 |
| Glas 3 T8 | 772 | 986 | 756 | 46 |
| Glas 4 T8 | 767 | 985 | 755 | 49 |
| Glas 5 T8 | 771 | 997 | 760 | 51 |
| Glas 6 T8 | 772 | 945 | 756 | 52 |
| Glas 1 T4Z4 | 789 | 976 | 777 | 39 |
| Glas 2 T4Z4 | 784 | 963 | 777 | 42 |
| Glas 3 T4Z4 | 784 | 986 | 777 | 45 |
| Glas 4 T4Z4 | 785 | 1017 | 780 | 43 |
| Glas 5 T4Z4 | 786 | 1050 | 778 | 50 |
| Glas 6 T4Z4 | 783 | 1038 | 775 | 48 |

Viskositätsbestimmungen waren mit dem vorhandenen Rotationsviskosimeter nicht möglich, da aufgrund der hohen Kristallisationsneigung die Gläser bereits beim Aufschmelzen zu kristallisieren begannen. Die Bestimmung der Viskosität mittels Kugelziehviskosimeter wurde für die im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser durchgeführt. Darauf wird im Kapitel 5.2.1 hingewiesen.

5.1.1.2 Mechanische Eigenschaften der Gläser

An allen o.g. Gläsern erfolgte zunächst die Mikrohärteprüfung nach Vickers. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt. Aus diesem Diagramm geht hervor, daß sich mit steigender SiO_2 -Konzentration die Härte verringert. Weiterhin ist zu sehen, daß der Keimbildnerzuatz die Härtewerte kaum beeinflusst. Die Mikrohärtewerte der Gläser, denen das Keimbildnergemisch zugesetzt wurde, liegen zwar geringfügig höher, aber noch innerhalb der Fehlergrenzen.

An den Gläsern wurde auch die Bestimmung des Elastizitätsmoduls vorgenommen. Die erhaltenen Werte sind in der Abbildung 5.4 gegen die SiO_2 -Konzentration aufgetra-

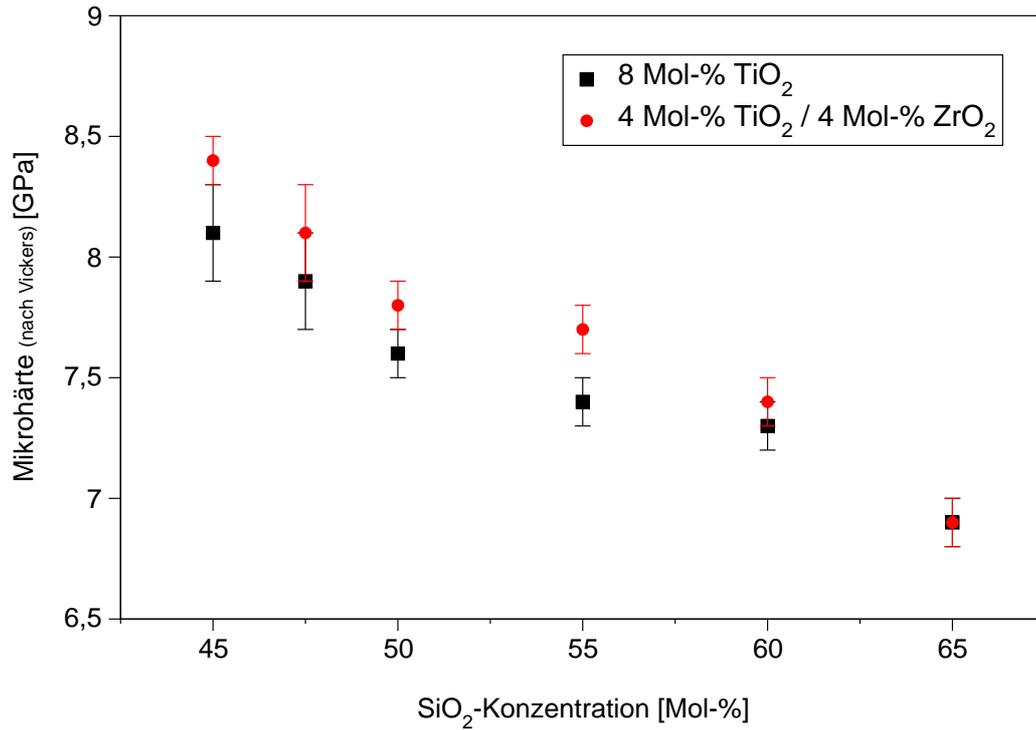


Abbildung 5.3: Mikrohärteprüfung der Gläser auf der Verbindungslinie SiO₂–MgAl₂O₄

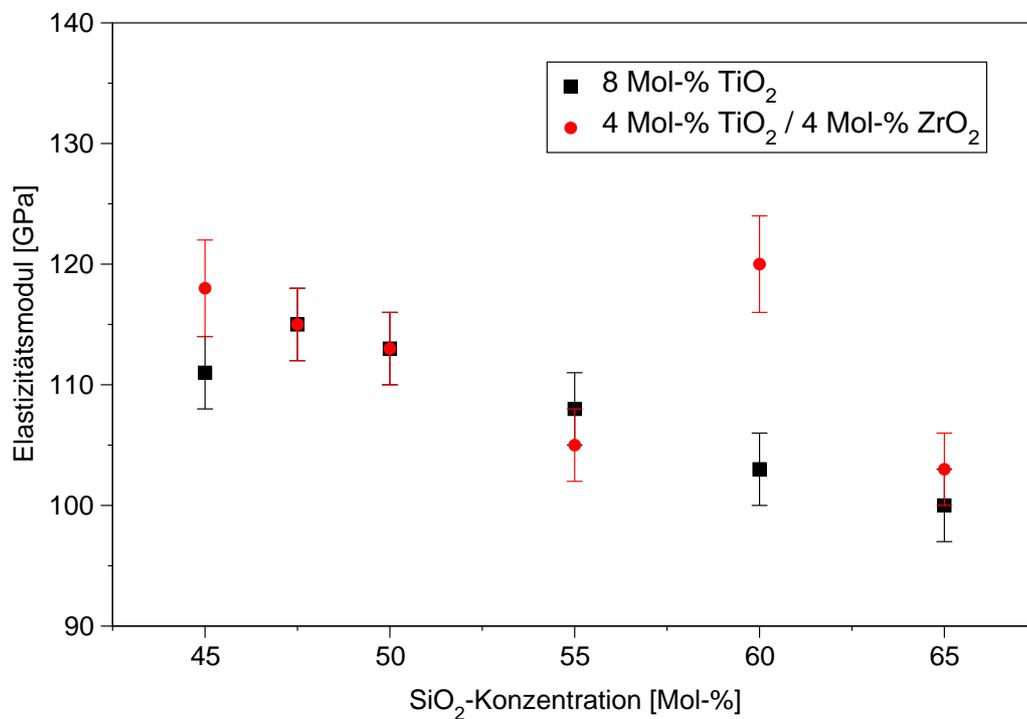


Abbildung 5.4: Elastizitätsmodulbestimmung der Gläser auf der Verbindungslinie SiO₂–MgAl₂O₄

gen. Unterschiede des Elastizitätsmoduls zwischen den beiden Schmelzreihen sind nicht erkennbar. Die Werte liegen innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen oder sind sogar identisch. Eine Ausnahme bildet jedoch die Glaszusammensetzung mit 60 Mol-% SiO_2 und Keimbildnergemisch (Glas 2 T4Z4), in diesem Fall wurde ein sehr hoher E-Modul von 120 GPa gemessen. Anscheinend ist dieser Wert fehlerbehaftet, denn der Wert weicht stark vom erwarteten Kurvenverlauf ab. Für dieses Verhalten gibt es jedoch keine offensichtliche Erklärung.

Innerhalb einer Schmelzreihe ist eine leichte Tendenz zur Abnahme des E-Moduls mit steigender SiO_2 -Konzentration erkennbar und es zeigt sich somit ein ähnliches Verhalten wie bei der Mikrohärtigkeit. Die Beobachtung, daß hohe Härte mit einem hohen E-Modul einhergeht, ist für die meisten Materialien zutreffend; sie ist jedoch nicht allgemein gültig.

5.1.1.3 Untersuchungen zu ausgewählten Glaskeramiken

Die Abbildung 5.5 zeigt Röntgendiffraktogramme von Glaskeramiken der Zusammensetzung 3 mit Keimbildnergemisch TiO_2 und ZrO_2 (je 4,0 Mol-%). Die Kristallisationsversuche wurden im Temperaturbereich von 800°C bis 1100°C in 50 K Abständen durchgeführt. Die Haltezeit t_K bei Kristallisationstemperatur betrug 180 Minuten und es wurde mit 5 K/min aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die röntgenographisch nachweisbare Ausscheidung von Kristallphasen beginnt ab einer Temperatur von $T_K = 900^\circ\text{C}$ und der Kristallphasenbestand ändert sich mit steigender Kristallisationstemperatur nur wenig. Die Kristallphasen sind h-/t-Quarzmischkristall (h-/t-QMK), ZrTiO_4 , Spinell (MgAl_2O_4) und ab einer Temperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ Sapphirin ($\text{Mg}_{3,5}\text{Al}_9\text{Si}_{1,5}\text{O}_{20}$). Dieses Resultat ist für Gläser im System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und deren Glaskeramiken nicht selbstverständlich, da schon geringe Veränderungen in der Glaszusammensetzung oder an den Keramisierungsparametern große Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten haben können. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 auf Seite 51 wird dies bestätigt.

Zur Verdeutlichung der Verschiebung der Reflexe des h-/t-Quarzmischkristalls dient die Abbildung 5.6. Sie ist ein Ausschnitt der Abbildung 5.5 im Bereich der 2θ -Skala von 18° bis 30° und zeigt am Beispiel zweier Reflexe des h-/t-QMK, nämlich bei $2\theta \approx 20^\circ$ und bei $2\theta \approx 26^\circ$ (Hauptreflex) die charakteristische Verschiebung der Reflexe dieser Kristallphase zu höheren 2θ -Werten in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur. Dieses Phänomen beruht darauf, daß bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen zunächst h-QMK zur Ausscheidung kommt. Die reine Kristallphase ist bei Raumtemperatur metastabil, wird aber durch den Einbau von Fremdionen (Mg^{2+} und Al^{3+}), wie bereits im Kapitel 2.4 erwähnt, stabilisiert. Höhere Kristallisationstemperaturen führen

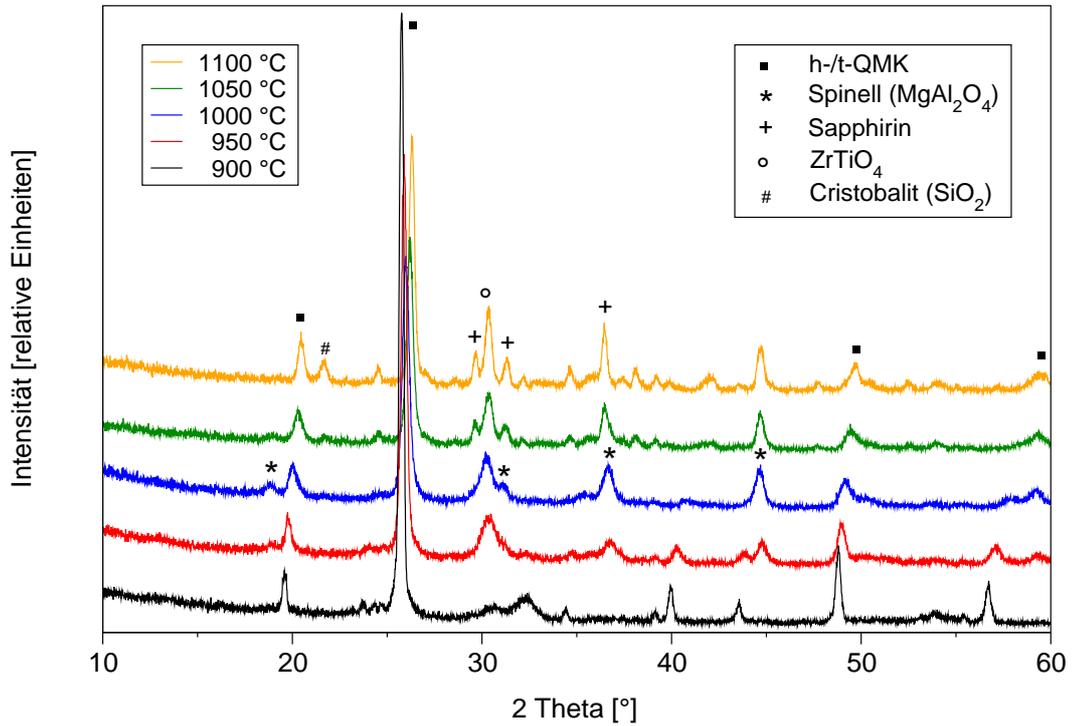


Abbildung 5.5: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ($t_K = 3$ h)

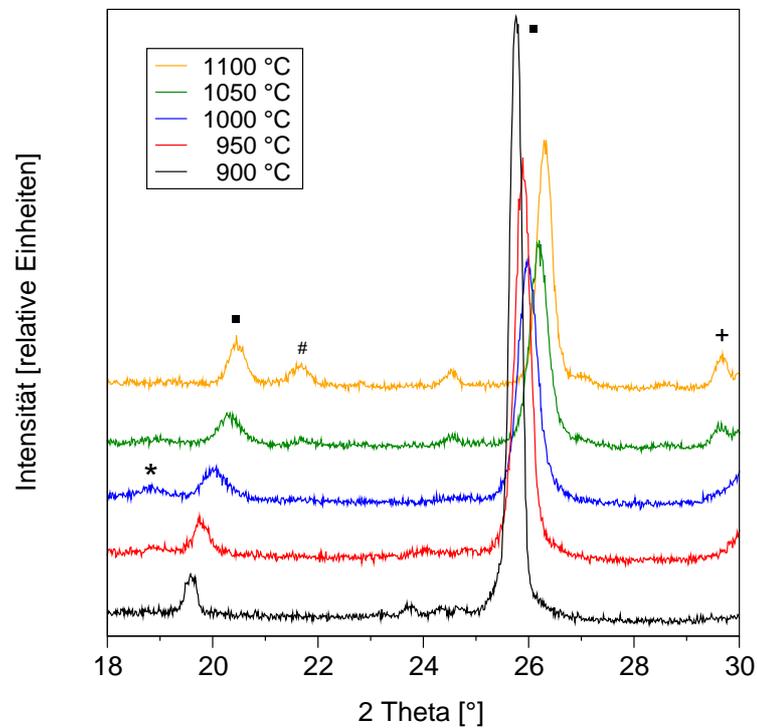


Abbildung 5.6: Darstellung der Verschiebung der QMK-Reflexe (Ausschnitt von Abbildung 5.5)

zu einem geringeren Einbau von Fremdionen. Der Anteil dieser reicht in diesem Fall nicht mehr aus, um die Hochform zu stabilisieren. Demzufolge wandelt sich die metastabile Hochform während des Abkühlens der Probe in die, bei Raumtemperatur stabile, Tiefform um. Die Lage des Hauptreflexes (101) des reinen Hoch- bzw. Tiefquarzes liegt bei $2\theta = 26,2^\circ$ (JCPDS: 11-0252) respektive $2\theta = 26,7^\circ$ (JCPDS: 33-1161). Die Differenz der Hauptreflexlagen beträgt folglich $2\theta \approx 0,5^\circ$. Die Werte der JCPDS-Datei liegen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten mit $2\theta = 25,7^\circ$ für den h-QMK und $2\theta \approx 26,3^\circ$ für den t-QMK bei höheren 2θ -Werten. Die Ursache dafür ist, daß der Gitteraufbau durch die eingebrachten Fremdionen, im Fall des Quarzmischkristalls, gestört wird. Diese Störungen bzw. Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter führen generell zu Abweichungen der Lage der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen. Trotzdem ist die Verschiebung der Lage der Reflexe im untersuchten Temperaturbereich von ca. $2\theta \approx 0,6^\circ$ deutlich zu erkennen (Abbildung 5.6). Bei der Anwendung hoher Kristallisationstemperaturen, d. h. $T_K > 1000^\circ\text{C}$, wird t-QMK gebildet, dies wurde durch dilatometrische Untersuchungen zusätzlich bestätigt. In dem Zusammenhang wird auf das Kapitel 5.2.1 hingewiesen. Die Bildung von t-QMK wird für die Erfüllung der Zielstellung der Arbeit erwünscht, da sie eine Verfestigung des Materials und somit bessere mechanische Eigenschaften hervorruft. Das Verfestigungskonzept beruht auf den Aufbau von Mikrospannungen im gesamten Volumen der Glaskeramik, aufgrund des höheren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des t-QMK, im Vergleich zu dem des h-QMK. Darauf wird im weiteren Verlauf der Arbeit näher eingegangen.

In der Abbildung 5.7 wird das Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung bei veränderter SiO_2 -Konzentration mit Zusatz des Keimbildnergemisches $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ gezeigt. Es werden hierbei deutliche Unterschiede im Kristallphasenbestand sichtbar. So werden bei gleichen Kristallisationsbedingungen im Glas 1 die Kristallphasen ZrTiO_4 , Spinell, Rutil (TiO_2) und eine magnesiumalumosilicathaltige Phase mit petalitähnlicher Struktur (MAS) gebildet. Im Glas 3 wird neben ZrTiO_4 und Spinell h-/t-QMK ausgeschieden. Das Röntgendiffraktogramm der Glaskeramik des Glases 6 weist die Kristallphasen ZrTiO_4 , h-/t-QMK und Cordierit nach.

Beim Zusatz von TiO_2 als Keimbildner ist ein nahezu identischer Kristallphasenbestand, überwiegend h-/t-QMK, bei den Proben der Gläser 1 und 3 zu beobachten, also bei denen mit höheren SiO_2 -Konzentrationen. Der Unterschied zwischen den beiden Glaskeramiken besteht darin, daß im Fall der Glaszusammensetzung 3 zusätzlich Enstatit (MgSiO_3) ausgeschieden wird. Im Glas 6 hingegen kommt es ausschließlich zur Bildung von Sapphirin (Abbildung 5.8). Somit ist auch bei dem alleinigen Zusatz von TiO_2 als Keimbildner eine starke Abhängigkeit der Kristallisation von der Konzentration des SiO_2 zu erkennen.

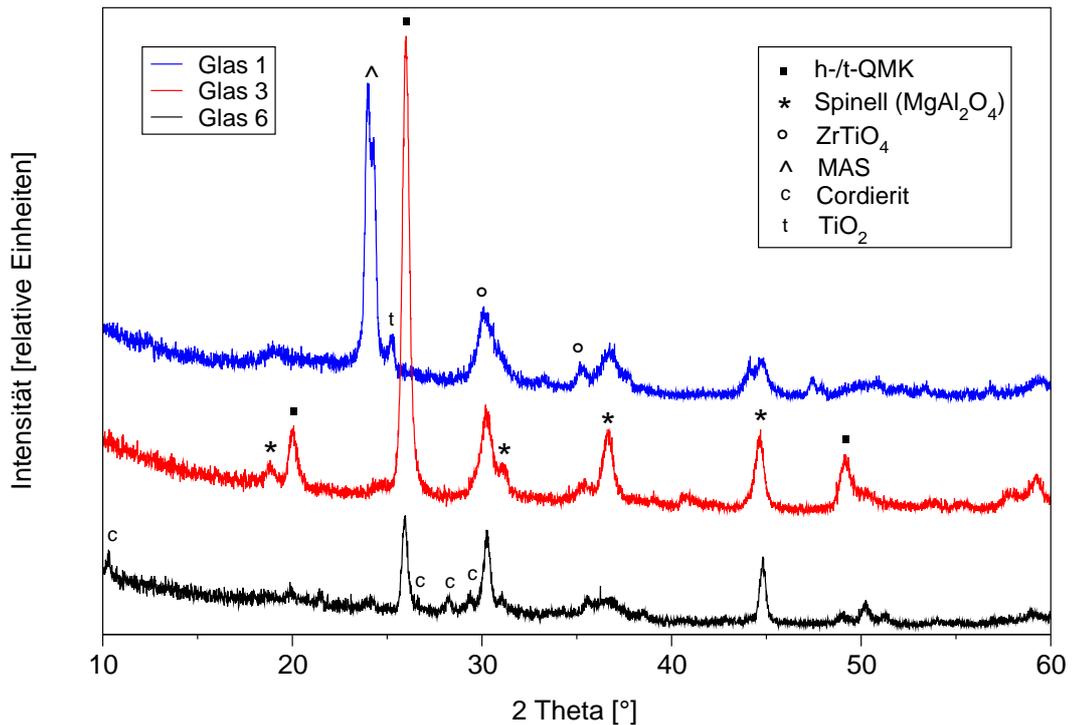


Abbildung 5.7: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration in der 2. Schmelzreihe (T4Z4) ($T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

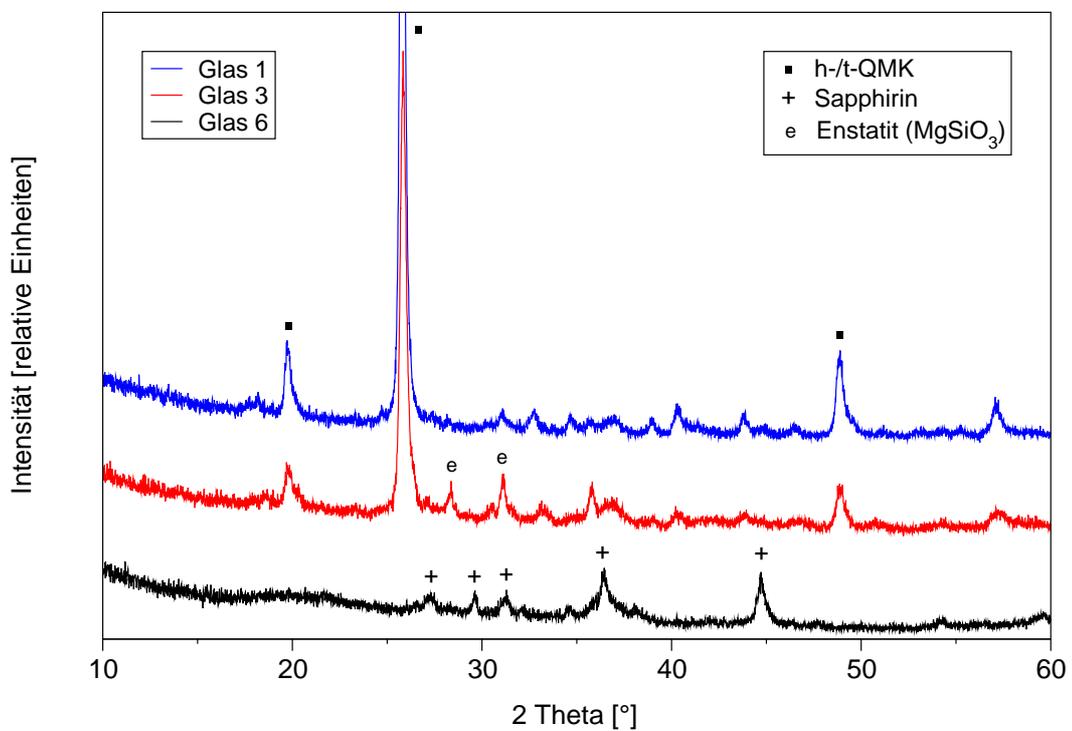


Abbildung 5.8: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration in der 1. Schmelzreihe (T8) ($T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

Aber auch der Keimbildner selbst beeinflusst die Bildung der Kristallphasen signifikant, wie aus dem Vergleich der Abbildung 5.7 mit der Abbildung 5.8 hervorgeht. So bildet, z. B. in der Probe der Glaszusammensetzung 1 mit 8 Mol-% TiO_2 als Keimbildnerzusatz, h-/t-QMK die Hauptkristallphase. Diese Kristallphase konnte in der entsprechenden Probe mit dem Zusatz von je 4 Mol-% TiO_2 und ZrO_2 unter Anwendung analoger Kristallisationsbedingungen röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

In Tabelle 5.3 sind am Beispiel ausgewählter Gläser und Glaskeramiken Werte für die mechanischen Eigenschaften Mikrohärtigkeit (nach Vickers) und E-Modul angegeben. Für die Gläser wurden bereits hohe Werte der Mikrohärtigkeit von $H_V > 7$ GPa und des E-Moduls von $E > 110$ GPa erreicht. Durch die Keramisierung konnte eine Erhöhung dieser Eigenschaftswerte erzielt werden. Es wurden somit für einzelne Proben Mikrohärtigkeitswerte von fast 13 GPa und E-Modulwerte von 150 GPa erhalten. Vergleicht man zunächst die ermittelten Werte der mechanischen Eigenschaften des Glases 3 mit den entsprechenden Glaskeramiken dieser Zusammensetzung, ist festzustellen, daß durch die nachträgliche Wärmebehandlung eine Erhöhung der Mikrohärtigkeit von fast 5 GPa erreicht wurde. Für den E-Modul konnte eine Steigerung von 112 GPa auf 137 GPa bzw. 148 GPa erzielt werden. Die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen mit denen die Glaskeramiken hergestellt wurden, wirken sich nur gering auf die mechanischen Eigenschaften aus. Die Unterschiede liegen für die Mikrohärtigkeit bei 1 GPa und für den E-Modul bei 11 GPa. Zur Untersuchung inwieweit die Glaszusammensetzung, d. h. die SiO_2 -Konzentration, einen Einfluß auf die Mikrohärtigkeit und den E-Modul hat, soll an den Glaskeramiken der Gläser 1 T4Z4, 2 T4Z4 und 3 T4Z4 erläutert werden. Die Kristallisationsbedingungen sind für diese Gläser mit $T_K = 1050^\circ\text{C}$ und $t_K = 3$ h gleich. Die Mikrohärtigkeit der Probe der Glaszusammensetzung 1 ist dabei mit $H_V = 9,0$ GPa, um 3-4 GPa niedriger als die der beiden anderen Proben. Ebenso verhält sich der E-Modul, welcher für diese Glaskeramik mit $E = 105$ GPa deutlich unter denen der beiden anderen liegt, deren Werte $E = 136$ GPa (Glas 2 T4Z4) respektive $E = 148$ GPa (Glas 3 T4Z4) betragen. Der Einfluß des Keimbildners ist nur gering, wie aus dem Vergleich der Glaskeramiken der Gläser 2 T8 und 2 T4Z4 hervorgeht. Aus der Tabelle ist erkennbar, daß besonders mit den Glaszusammensetzungen 2 T4Z4 und 3 T4Z4 und einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ hohe Werte für die Mikrohärtigkeit und den Elastizitätsmodul bestimmt werden konnten. Untersuchungen zur Festigkeit der Gläser und Glaskeramiken wurden an den im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläsern vorgenommen. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt im Kapitel 5.2.2.

Doch nicht alle Glaszusammensetzungen der beiden Schmelzreihen eignen sich unter den verwendeten Kristallisationsbedingungen für die Herstellung hochfester Glaskeramiken. Es traten mitunter in den Glaskeramiken so hohe Spannungen auf, woraus eine

Tabelle 5.3: **Mechanische Eigenschaften ausgewählter Gläser und Glaskeramiken**
(Labormaßstab)

| Bezeichnung | Kristallisationsprogramm | Mikrohärte (H_V) [GPa] | E-Modul (E) [GPa] |
|-------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Glas 3 T8 | Ausgangsglas | $7,4 \pm 0,1$ | $109 \pm 3,3$ |
| Glas 3 T4Z4 | Ausgangsglas | $7,7 \pm 0,1$ | $112 \pm 3,4$ |
| Glas 4 T4Z4 | Ausgangsglas | $7,8 \pm 0,1$ | $115 \pm 3,5$ |
| Glas 3 T4Z4 | 1000 ° C - 3 h - 5 K/min | $11,2 \pm 0,3$ | $137 \pm 4,1$ |
| Glas 3 T4Z4 | 1050 ° C - 3 h - 5 K/min | $12,3 \pm 0,2$ | $148 \pm 4,4$ |
| Glas 3 T4Z4 | 1100 ° C - 3 h - 5 K/min | $12,2 \pm 0,3$ | $137 \pm 4,1$ |
| Glas 2 T8 | 1050 ° C - 3 h - 5 K/min | $10,1 \pm 0,2$ | $133 \pm 4,0$ |
| Glas 2 T4Z4 | 1050 ° C - 3 h - 5 K/min | $12,8 \pm 0,3$ | $136 \pm 4,1$ |
| Glas 2 T4Z4 | 1100 ° C - 3 h - 5 K/min | $12,8 \pm 0,2$ | $125 \pm 3,8$ |
| Glas 1 T8 | 1050 ° C - 3 h - 5 K/min | $10,3 \pm 0,2$ | $120 \pm 3,6$ |
| Glas 1 T4Z4 | 1050 ° C - 3 h - 5 K/min | $9,0 \pm 0,1$ | $105 \pm 3,1$ |

Zerstörung der Proben resultierte. Die Zerstörung des Materials setzte bereits während des Keramisierungsprozesses oder bei dessen Bearbeitung wie z. B. beim Trennen der Probe ein. Dies betraf größtenteils die keramisierten Proben der Glaszusammensetzung 4 und 5, d. h. die Glaszusammensetzungen mit einer SiO₂-Konzentration von ≤ 50 Mol-% unter Anwendung höherer Kristallisationstemperaturen.

5.1.2 Untersuchungen zu den Gläsern nahe der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit-Spinell

Die Glaszusammensetzungen 7 und 8 befinden sich in der Nähe der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit und Spinell, jedoch noch im Feld des Spinells. Die Gläser unterscheiden sich im Molverhältnis MgO zu Al₂O₃, dieses beträgt 2,0 respektive 1,5. Als Keimbildner wurde wiederum TiO₂ und die Kombination von TiO₂ und ZrO₂ verwendet. In der Tabelle 5.4 sind die Daten der Differenzthermoanalyse sowie der Dilatometrie aufgeführt. Die Glasübergangstemperaturen liegen im Bereich von 746 ° C bis 773 ° C. Ein exothermer Peak tritt zwischen 972 ° C und 1030 ° C auf. Dabei weisen die Glaszusammensetzungen mit dem Keimbildnerzusatz von 8 Mol-% TiO₂ die jeweils niedrigeren Temperaturen auf. Somit wird der Transformationspunkt wie auch die Kristallisationstemperatur maßgeblich vom Zusatz des Keimbildners beeinflusst. Die Glasübergangs- und die Kristallisationstemperaturen sind mit denen der Gläser auf der

Verbindungsline SiO₂-MgAl₂O₄ vergleichbar. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α ist geringfügig höher als der der Gläser der ersten beiden Schmelzreihen.

Tabelle 5.4: **Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und Dilatometrieuntersuchung der Gläser nahe der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit-Spinell**

| Glas | Differenzthermoanalyse | | Dilatometrie | |
|-------------|---------------------------------------|---|-------------------------|--|
| | $Tg(\text{onset}) [^{\circ}\text{C}]$ | exoth. Peak (Max.) [$^{\circ}\text{C}$] | $Tg [^{\circ}\text{C}]$ | $\alpha_{(100-500^{\circ}\text{C})}[10^{-7}\text{K}^{-1}]$ |
| Glas 7 T8 | 746 | 972 | 739 | 55 |
| Glas 8 T8 | 749 | 979 | 746 | 57 |
| Glas 7 T4Z4 | 772 | 1023 | 760 | 55 |
| Glas 8 T4Z4 | 773 | 1030 | 763 | 53 |

Die Mikrohärtigkeit ist mit $H_V = 7,9 \pm 0,1$ GPa für alle vier Gläser gleich. Der E-Modul dieser Gläser wurde nicht bestimmt.

Die Gläser wurden einer nachträglichen Temperaturbehandlung unterzogen. Die Kristallisationstemperatur, deren Haltezeit 3 Stunden betrug, wurde im Bereich von 800 °C bis 1100 °C in 50-K-Schritten verändert.

Bei einer Kristallisationstemperatur von 800 °C war visuell und röntgenographisch keine Veränderung gegenüber dem jeweiligen Ausgangsglas sichtbar. In den Diffraktogrammen der Proben, die bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 850$ °C kristallisiert wurden, konnten für die Gläser, denen beide Keimbildner zugesetzt wurden, Reflexe einer sehr geringen Intensität der magnesiumalumosilicathaltigen Kristallphase mit petalitähnlicher Struktur (MAS) nachgewiesen werden. Im Fall der zirkondioxidfreien Gläser traten in den Röntgendiffraktogrammen Reflexe geringer Intensität der Kristallphase Cordierit auf. Visuell waren die Proben im Vergleich zu den Ausgangsgläsern leicht getrübt, aber teilweise transparent bzw. transluzent. Die Farbe variierte zwischen weiß und gelblich. Deutlich sichtbar waren Schlieren, die auf eine Inhomogenität der Ausgangsgläser schließen lassen. Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900$ °C bis 1000 °C traten in den zirkondioxidfreien Glaskeramiken enorme Spannungen auf, die zur Zerstörung der Proben führten. Dies geschah teilweise bereits während der Keramisierung oder bei der Bearbeitung des Materials, wie z. B. beim Trennen der Probe. Bei Kristallisationstemperaturen von $T_K = 1050$ °C und 1100 °C waren die auftretenden Spannungen geringer. Generell war es aber nicht möglich, unter Anwendung der gewählten Kristallisationsbedingungen vernünftige Glaskeramiken herzustellen.

In den untersuchten Proben treten zahlreiche Kristallphasen auf, was die Auswertung der Röntgendiffraktogramme schwierig gestaltete, aufgrund der Überlagerung von Reflexen, wie aus den Abbildungen 5.9 bis 5.11 hervorgeht. Dargestellt ist der Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung, d. h. vom Molverhältnis MgO und Al₂O₃ sowie vom Zusatz des Keimbildners, bei einer Kristallisationstemperatur von 900 °C (5.9), 1000 °C (5.10) und 1100 °C (5.11). Es konnte nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung der Reflexe vorgenommen werden. Oft überlagern sich auch die charakteristischen Reflexe, d. h. die Hauptreflexe der Kristallphasen, wie z. B. bei $2\theta \approx 26^\circ$. Die Hauptreflexe der Kristallphasen h-/t-Quarzmischkristall, Cordierit und Magnesiumalumosilicat (Mg₄Al₂Ti₉O₂₅; JCPDS: 5-0430) liegen in diesem Winkelbereich. Aber auch bei den Reflexen der Kristallphasen Cordierit, Enstatit und Sapphirin (Mg_{3,5}Al₉Si_{1,5}O₂₀; JCPDS: 21-0549) kommt es bei $2\theta = 28,5^\circ$ sowie $2\theta = 31,5^\circ$ zu Überlagerungen. Wie in der Abbildung 5.10 sichtbar ist, konnten vereinzelt Reflexe nicht zugeordnet werden.

Aus der Abbildung 5.9 geht hervor, daß bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900^\circ\text{C}$ in den zirkondioxidfreien Glaskeramiken die Kristallphasen Cordierit, h-/t-QMK und Magnesiumalumosilicat ausgeschieden werden. Im Fall der Glaszusammensetzung 7 wurde zusätzlich Enstatit nachgewiesen. Ein anderes Kristallisationsverhalten zeigen die zirkondioxidhaltigen Glaskeramiken. Hier konnte Cordierit nicht nachgewiesen werden und h-/t-QMK trat nur bei der Glaszusammensetzung 8 auf. Die Glaskeramiken enthielten hauptsächlich eine petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase, ZrTiO₄ und Sapphirin.

Bei einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur um 100 K besitzen die zirkondioxidfreien Glaskeramiken den gleichen Kristallphasenbestand mit Cordierit, h-/t-QMK, Magnesiumalumosilicat und Enstatit (Abbildung 5.10). Lediglich die Intensitäten der Reflexe weisen Unterschiede auf. Die Kristallphasen h-/t-QMK, ZrTiO₄, Enstatit und Sapphirin wurden in den zirkondioxidhaltigen Glaskeramiken ausgeschieden. Die Glaszusammensetzung 8 zeigt zusätzlich Reflexe geringer Intensität der petalitähnlichen Magnesiumalumosilicatphase. Im Fall der Probe der Glaszusammensetzung 7 war es nicht möglich, alle Reflexe entsprechenden Kristallphasen zuzuordnen.

Auch die Abbildung 5.11 zeigt wiederum deutlich die Unterschiede im Kristallisationsverhalten zwischen den zirkondioxidfreien und zirkondioxidhaltigen Glaskeramiken bei $T_K = 1100^\circ\text{C}$. Verglichen mit den in Abbildung 5.10 dargestellten Diffraktogrammen, ist der Kristallphasenbestand der entsprechenden Proben nahezu identisch und der Einfluß der Kristallisationstemperatur wird lediglich im Intensitätsunterschied der Reflexe deutlich, so sind die Intensitäten der Reflexe vor allem der Kristallphasen Cordierit

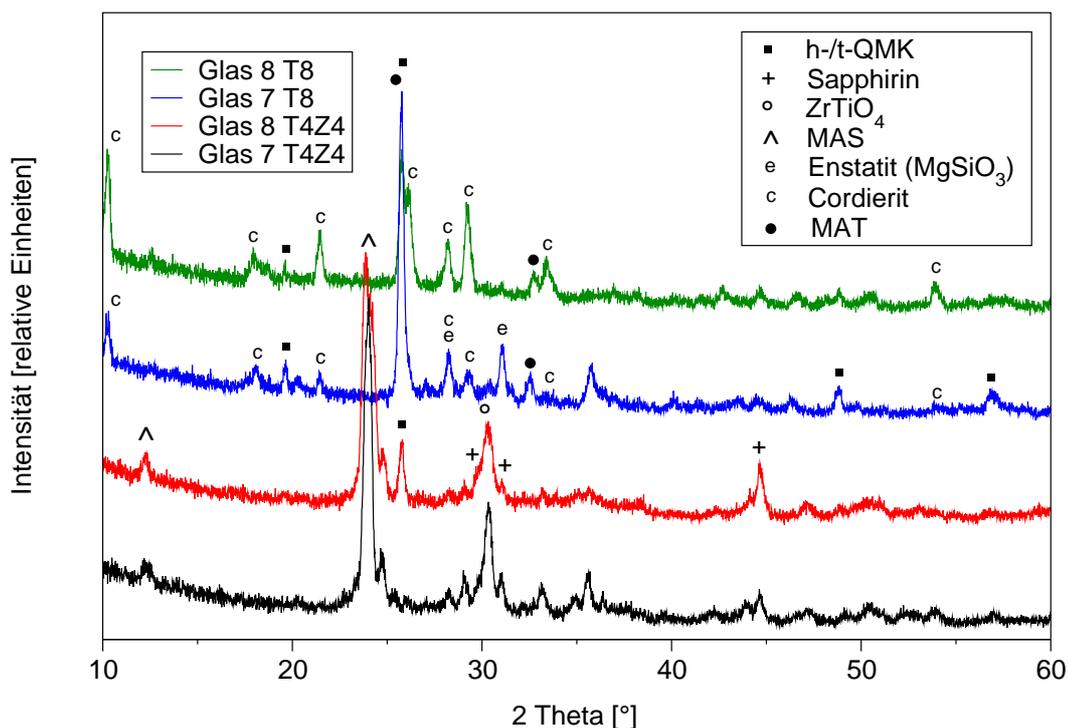


Abbildung 5.9: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und vom Keimbildnerzusatz am Beispiel der Gläser 7 und 8

($T_K = 900^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

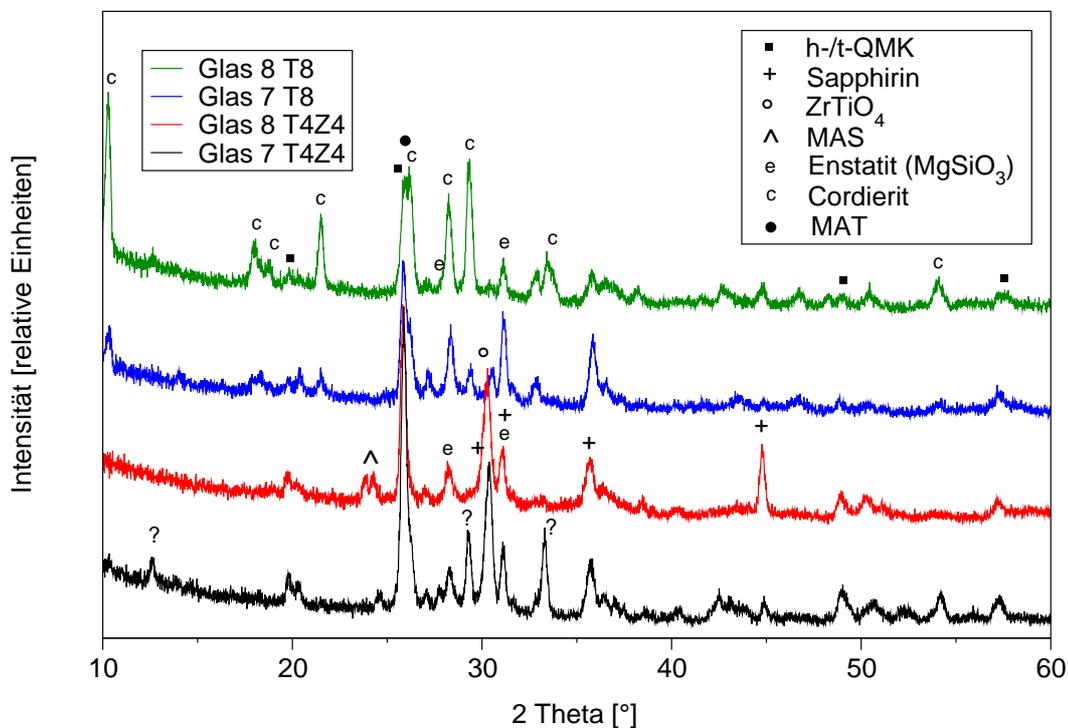


Abbildung 5.10: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und vom Keimbildnerzusatz am Beispiel der Gläser 7 und 8

($T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

und h-/t-QMK in der Abbildung 5.11 höher.

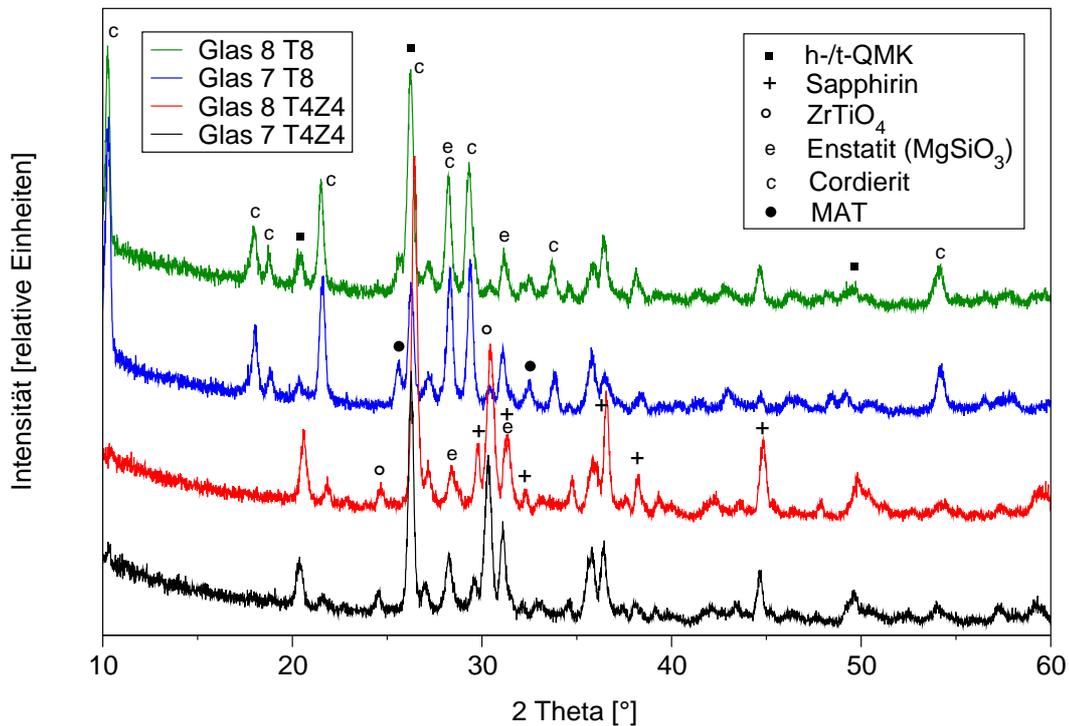


Abbildung 5.11: **Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung und vom Keimbildnerzusatz am Beispiel der Gläser 7 und 8**

($T_K = 1100^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Einfluß des Keimbildnerzusatzes auf das Kristallisationsverhalten der Gläser höher ist, als der der Glaszusammensetzung. Das unterschiedliche Molverhältnis von MgO zu Al₂O₃ wirkt sich somit nur geringfügig auf die Bildung der Kristallphasen aus. Die Unterschiede des Kristallphasenbestandes zwischen den zirkondioxidfreien und zirkondioxidhaltigen Glaskeramiken sind signifikant. Einen maßgeblichen Einfluß scheint hierbei die Ausscheidung von Cordierit zu haben. Für zwei Glaskeramiken der Glaszusammensetzung 8 wurde die Mikrohärtigkeit mit einer Prüfkraft von 0,981 N (HV0,1) bestimmt. Verwendet wurden hierzu die Glaskeramiken, die bei Kristallisationstemperaturen von $T_K = 950^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 1000^\circ\text{C}$ für $t_K = 3\text{ h}$ kristallisiert wurden. Es wurden Mikrohärtewerte von $H_V = 10,1 \pm 0,3\text{ GPa}$ bzw. $H_V = 9,4 \pm 0,2\text{ GPa}$ ermittelt. Die Messung der Härte ist jedoch mit der Schwierigkeit verbunden, daß die Proben eine weiße Farbe besitzen und demzufolge stark reflektieren. Folglich existiert nur ein schwacher Kontrast zwischen Eindruck und Probenoberfläche, dieser erschwert die Messung und vergrößert deren Fehler.

5.1.3 Untersuchungen zum Einfluß der Keimbildner TiO_2 und ZrO_2

5.1.3.1 Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken

Ausgehend von der Glaszusammensetzung 3 (55 Mol-% SiO_2) wurden Untersuchungen zum Keimbildnereinfluß auf das Kristallisationsverhalten vorgenommen. Miteinander verglichen wurden die in Tabelle 4.5 aufgeführten Glaszusammensetzungen sowie die Gläser 3T8 bzw. T4Z4 (siehe Tabellen 4.2 und 4.3). Die DTA-Kurven dieser Gläser sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

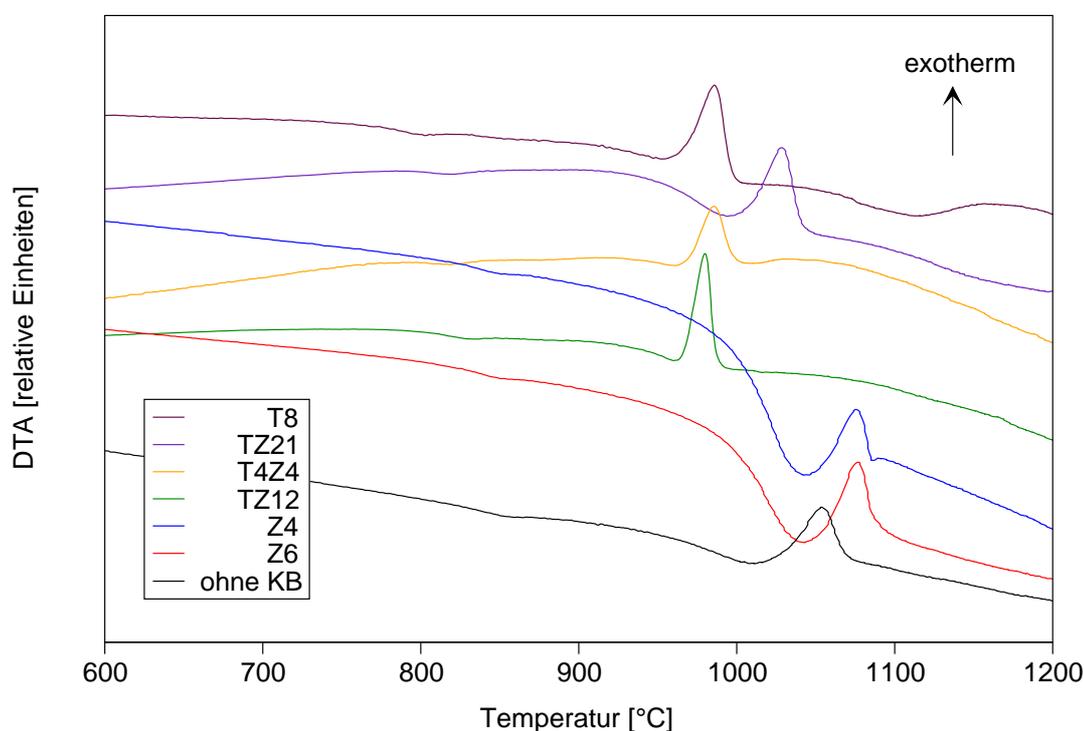


Abbildung 5.12: Differenzthermoanalysen der im Labormaßstab hergestellten Gläser in Abhängigkeit vom Keimbildnerzusatz (Aufheizrate: 10 K/min)

Für die Bestimmung des Transformationspunktes T_g wurden die Onset-Temperaturen der Differenzthermoanalyse genutzt. Die Glaszusammensetzung, die 8,0 Mol-% TiO_2 enthält, weist mit $T_g = 772^\circ\text{C}$ den niedrigsten Transformationspunkt auf. Durch die partielle Substitution von 2,7; 4,0 und 5,3 Mol-% TiO_2 durch ZrO_2 , dies entspricht einem Molverhältnis von $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$ von 2 : 1, 1 : 1 respektive 1 : 2, erhöht sich der Transformationspunkt um ca. 15 K im Vergleich zur zirkonoxidfreien Zusammensetzung. Ein Einfluß des Molverhältnisses auf den T_g -Wert geht aus den ermittelten Werten nicht hervor. Die Werte liegen mit 789°C (Glas 3TZ21), 784°C (Glas 3T4Z4) und 786°C (Glas 3TZ12) im Bereich der Fehlergrenzen. Dieses Verhalten konnte nicht eindeutig ge-

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und Dilatometrieuntersuchung der Gläser mit variiertem Keimbildnerzusatz ausgehend von der Glaszusammensetzung 3 (22,5 MgO · 22,5 Al₂O₃ · 55 SiO₂ in Mol-%)

| Glas 3 | Differenzthermoanalyse | | Dilatometrie | |
|---------|--------------------------|-------------------------|--------------|--|
| | $T_g(\text{onset})$ [°C] | exoth. Peak (Max.) [°C] | T_g [°C] | $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})}$ [10 ⁻⁷ K ⁻¹] |
| T8 | 772 | 986 | 756 | 46 |
| TZ21 | 789 | 1028 | 770 | 39 |
| T4Z4 | 784 | 986 | 777 | 45 |
| TZ12 | 786 | 980 | 794 | 51 |
| Z4 | 811 | 1075 | 801 | 43 |
| Z6 | 816 | 1076 | 806 | 46 |
| ohne KB | 824 | 1054 | 810 | 44 |

klärt werden. Erwartungsgemäß steigt mit zunehmender ZrO₂-Konzentration die Transformationstemperatur der Gläser an. Wie die weitere Erhöhung der Transformationstemperatur der titandioxidfreien Glaszusammensetzungen (Glas 3 Z4, Glas 3 Z6) um ca. 20-30 K auf $T_g = 811^\circ\text{C}$ bzw. $T_g = 816^\circ\text{C}$ zeigt. Den höchsten Transformationspunkt mit $T_g = 824^\circ\text{C}$ besitzt die ohne Keimbildner erschmolzene Glaszusammensetzung. Die Anhängigkeit der Transformationstemperatur von der ZrO₂-Konzentration ist bei den dilatometrisch bestimmten T_g -Werten deutlicher erkennbar (Tabelle 5.5). Für die Temperaturen der jeweiligen Kristallisationspeaks, welche sich im Bereich von 980°C bis 1076°C bewegen, liegt kein eindeutiger Trend vor. Ein ähnliches Verhalten ist beim linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α festzustellen. Die Werte der untersuchten Gläser liegen im Bereich von $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 39 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bis $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 51 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Das Kristallisationsverhalten von Gläsern des Systems MgO–Al₂O₃–SiO₂ ohne Zusatz von Keimbildner wurde an der Zusammensetzung 3 untersucht. In der Abbildung 5.13 sind Röntgendiffraktogramme für verschiedene Kristallisationstemperaturen dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Kristallisation erst bei einer Temperatur von über 900°C mit der Auscheidung von geringen Mengen h-/t-QMK beginnt. Zu einer zusätzlichen Cordieritausscheidung kommt es ab $T_K = 950^\circ\text{C}$. Ab $T_K = 1000^\circ\text{C}$ wird ausschließlich Cordierit gebildet.

Um den Einfluß von Zirkoniumoxid auf das Kristallisationsverhalten beurteilen zu können, wurden zwei Gläser hergestellt, die einen Zusatz von 4,0 Mol-% (Z4) respektive 6,0 Mol-% (Z6) ZrO₂ enthielten. Ein Vergleich des Kristallphasenbestandes der beiden

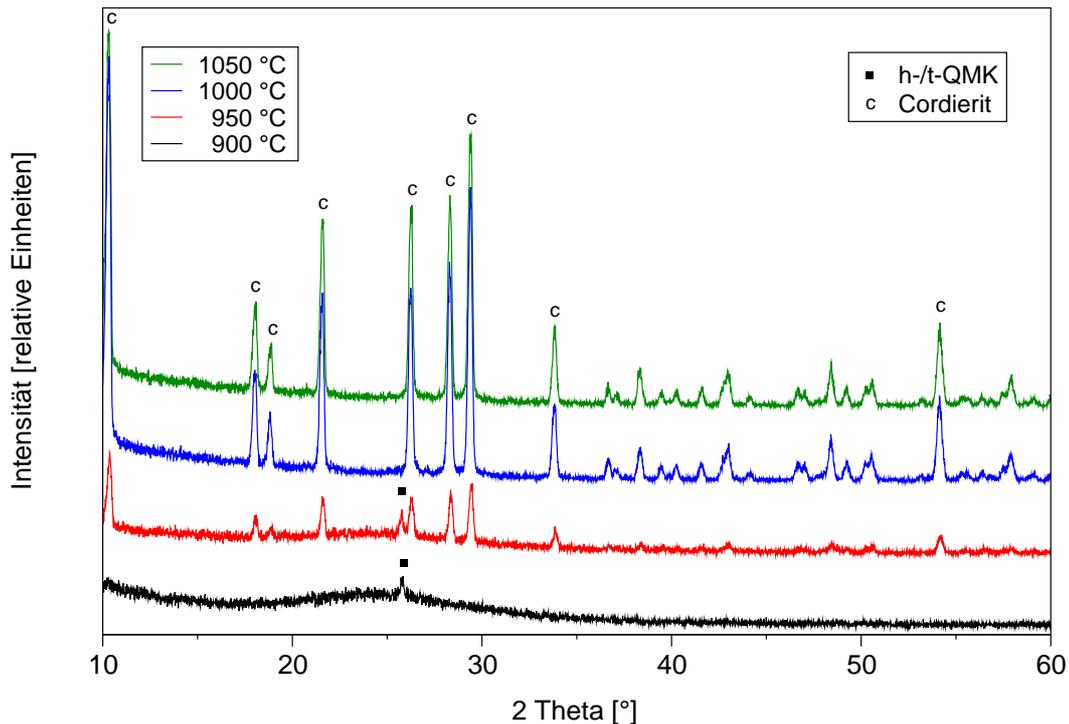


Abbildung 5.13: **Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 ohne Keimbildnerzusatz** ($t_K = 3$ h)

Zusammensetzungen bei zwei verschiedenen Kristallisationstemperaturen ($T_K = 900$ ° C bzw. $T_K = 1000$ ° C) ist mit den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5.14 dargestellt.

Vergleicht man die beiden Zusammensetzungen bei gleicher Kristallisationstemperatur miteinander, ist ein deutlicher Unterschied im Kristallisationsverhalten erkennbar. Bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900$ ° C gibt es im Fall der Probe Glas 3 Z4 keinen Hinweis auf kristalline Phasen, im Fall von Glas 3 Z6 kommt es hier bereits zur Ausscheidung von h-/t-QMK. Ebenfalls große Unterschiede im Kristallphasenbestand sind bei einer Temperatur von $T_K = 1000$ ° C vorhanden. Bei der Zusammensetzung mit der niedrigeren ZrO_2 -Konzentration werden die Kristallphasen Cordierit, h-/t-QMK und ZrO_2 ausgeschieden. Zur Bildung von h-/t-QMK und ZrO_2 kommt es auch wenn die Konzentration von ZrO_2 erhöht wird, Cordierit kann hier jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die folgende Abbildung 5.15 zeigt den Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Variation des Keimbildners, d. h. in Abhängigkeit von der partiellen Substitution von TiO_2 durch ZrO_2 . Im Falle des alleinigen Zusatzes von TiO_2 sind die gebildeten Kristallphasen h-/t-QMK und Enstatit.

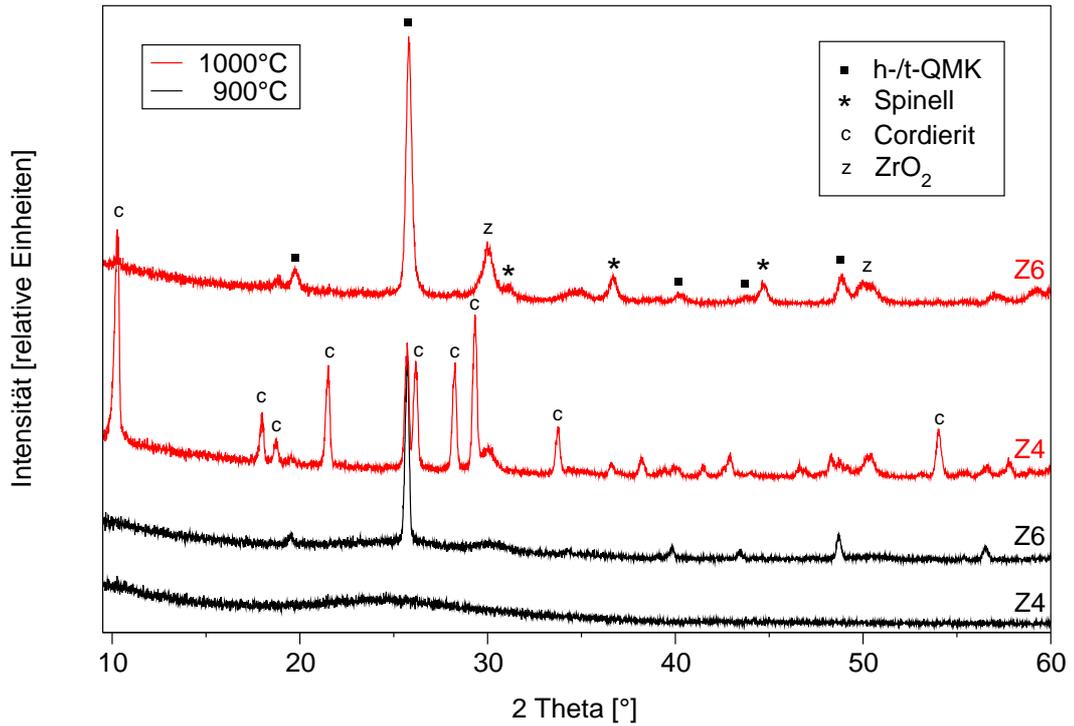


Abbildung 5.14: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der ZrO₂-Konzentration ($T_K = 900^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

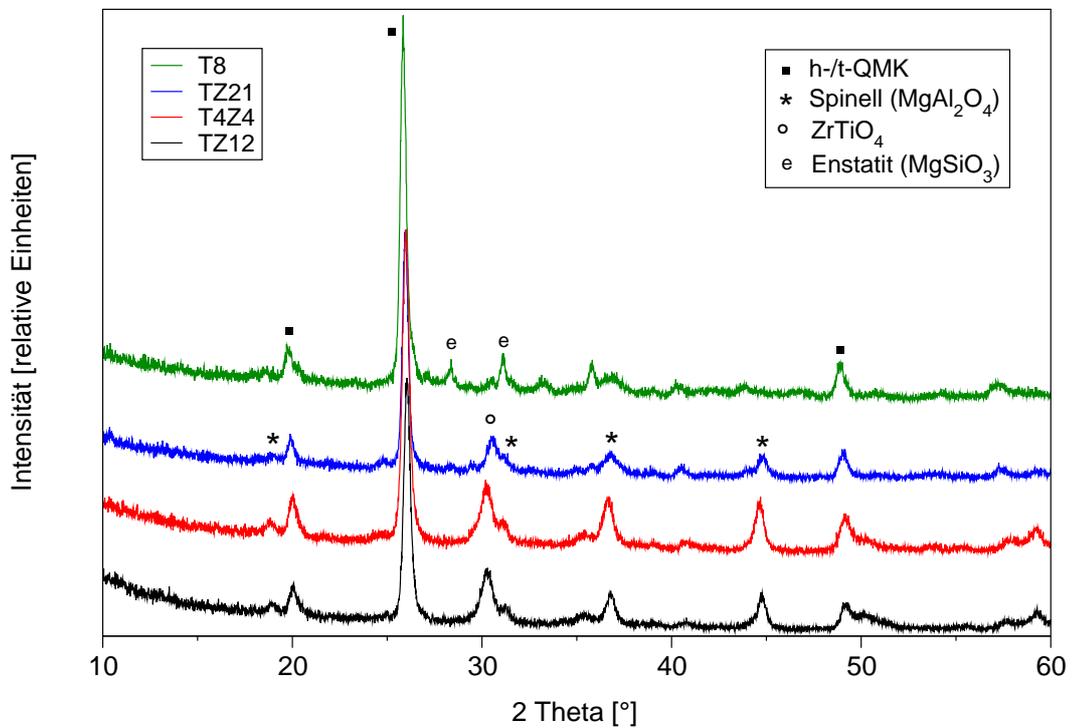


Abbildung 5.15: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Variation des Keimbildners am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 ($T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

Die Röntgendiffraktogramme zeigen für diese drei Proben einen sehr ähnlichen Kristallphasenbestand (h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Spinell), der sich jedoch deutlich von dem in der Glaskeramik mit 8,0 Mol-% TiO_2 abhebt. Hier wird außerdem der Hauptreflex (101) des QMK um $2\theta = 0,2^\circ$ zu niedrigeren 2θ -Werten verschoben in Bezug auf den entsprechenden Reflex in den zirkoniumoxidhaltigen Glaskeramiken. Die unterschiedlichen Molverhältnisse der Keimbildnerkombination wirken sich jedoch nicht nennenswert auf das Kristallisationsverhalten der entsprechenden Gläser aus.

5.1.3.2 Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken

Zur Untersuchung des Einflusses des Keimbildnerzusatzes auf die mechanischen Eigenschaften wurden die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul der Gläser bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Werte der Mikrohärtigkeit liegen im Bereich von 7,2 GPa bis 7,7 GPa. Die Unterschiede der Gläser in Bezug auf die Härte ist somit gering. Das Glas ohne Keimbildnerzusatz weist die geringste Härte auf. Der Wert von $H_V = 7,7$ GPa wurde für das Glas 3 T4Z4 ermittelt, d. h. mit dem Zusatz der Keimbildner im Molverhältnis 1:1. Es wird festgestellt, daß die Mikrohärtigkeit durch die verschiedenen Keimbildnerzusätze wie auch ohne die Zugabe von Keimbildner nicht nennenswert beeinflusst wird. Die E-Modulwerte für das keimbildnerfreie Glas und für die titandioxidfreien Gläser (Z4, Z6) wurden nicht bestimmt. Für die anderen vier Gläser liegen die Werte zwischen 105 GPa und 114 GPa und weisen somit einen hohen E-Modul auf. Eine Beeinflussung des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von den Keimbildnern ist hier wiederum nicht feststellbar.

Tabelle 5.6: **Mechanische Eigenschaften der Gläser** (Labormaßstab)

| Bezeichnung | Mikrohärtigkeit (H_V) [GPa] | E-modul (E) [GPa] |
|-------------|---------------------------------|-----------------------|
| Glas 3 KB | $7,2 \pm 0,1$ | n. b. |
| Glas 3 Z6 | $7,5 \pm 0,1$ | n. b. |
| Glas 3 Z4 | $7,5 \pm 0,1$ | n. b. |
| Glas 3 TZ12 | $7,5 \pm 0,1$ | 114 ± 3 |
| Glas 3 T4Z4 | $7,7 \pm 0,1$ | 105 ± 3 |
| Glas 3 TZ21 | $7,4 \pm 0,1$ | 113 ± 3 |
| Glas 3 T8 | $7,4 \pm 0,1$ | 108 ± 3 |

Für keramisierte Proben der Glaszusammensetzung 3 TZ12 bzw. TZ21 wurden die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul bestimmt. Die Proben wurden bei der angegebenen Kristallisationstemperatur und bei einer Kristallisationszeit von 3 Stunden ther-

misch nachbehandelt. Die ermittelten Werte sind in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur in den Abbildungen 5.16 und 5.17 graphisch dargestellt. Für die Mikrohärtigkeit wie auch für den Elastizitätsmodul ist zu erkennen, daß mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur die Werte dieser mechanischen Eigenschaften ansteigen. Bei Temperaturen von $T_K \leq 900^\circ\text{C}$ liegen die Mikrohärtewerte im Bereich der Werte der Ausgangsgläser. Ein ähnliches Verhalten zeigt der E-Modul, hier treten selbst bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 950^\circ\text{C}$ kaum Unterschiede gegenüber der Ausgangsgläser auf. Die ermittelten Werte bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen. Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K \geq 1000^\circ\text{C}$ kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Mikrohärtigkeit, wobei auch Unterschiede zwischen den Glaszusammensetzungen deutlich werden. Für die Glaskeramiken mit dem Keimbildnermischungs-TZ12 konnten erheblich höhere Werte gemessen werden, als für die entsprechende Glaskeramik der Glaszusammensetzung 3 TZ21. Im Fall der Probe, welche bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, konnte ein Wert von $H_V = 13\text{ GPa}$ bestimmt werden. Für die entsprechende Probe mit dem Zusatz der Keimbildner im Molverhältnis 2:1 (TZ21) konnte die Mikrohärtigkeit nicht bestimmt werden, da diese bereits während des Keramisierungsprozesses zerbrach. Beim Elastizitätsmodul treten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Glaszusammensetzungen auf. Die Werte befinden sich in den entsprechenden Fehlergrenzen. Der höchste Wert mit $E = 153\text{ GPa}$ wurde für die Glaskeramik (Glas 3 TZ12), welche unter den Kristallisationsbedingungen $T_K = 1100^\circ\text{C}$ und $t_K = 3\text{ h}$ erhalten wurde, gemessen.

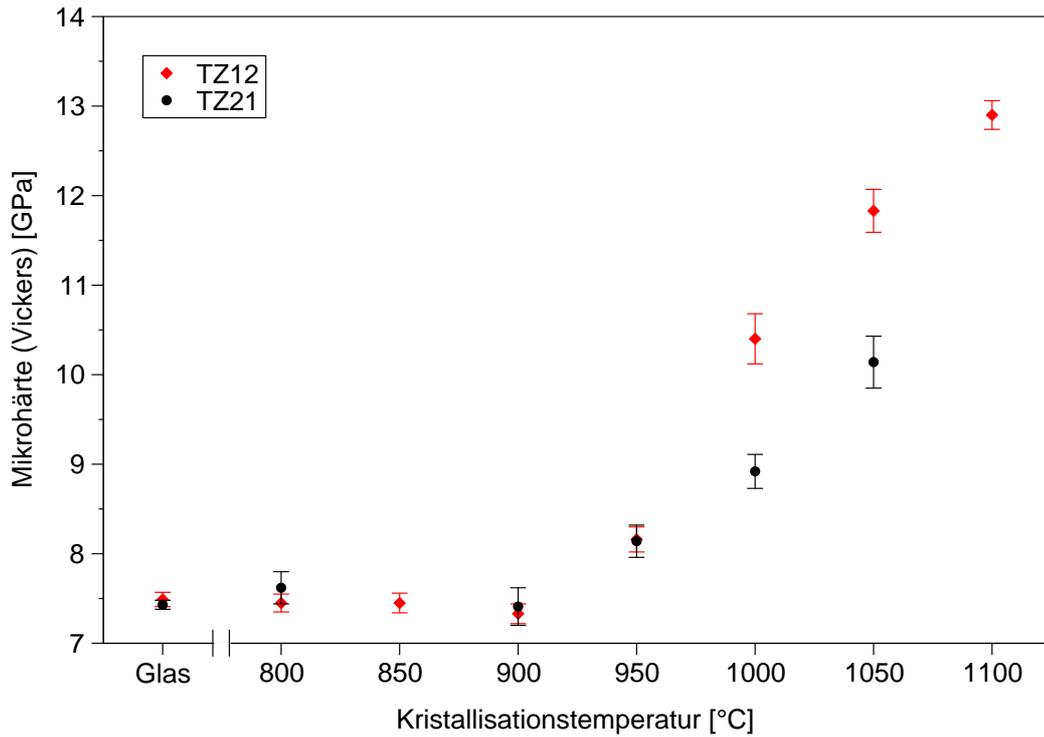


Abbildung 5.16: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 mit unterschiedlichem Molverhältnis der Keimbildner $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$ von 1:2 bzw. 2:1 ($t_K = 3$ h)

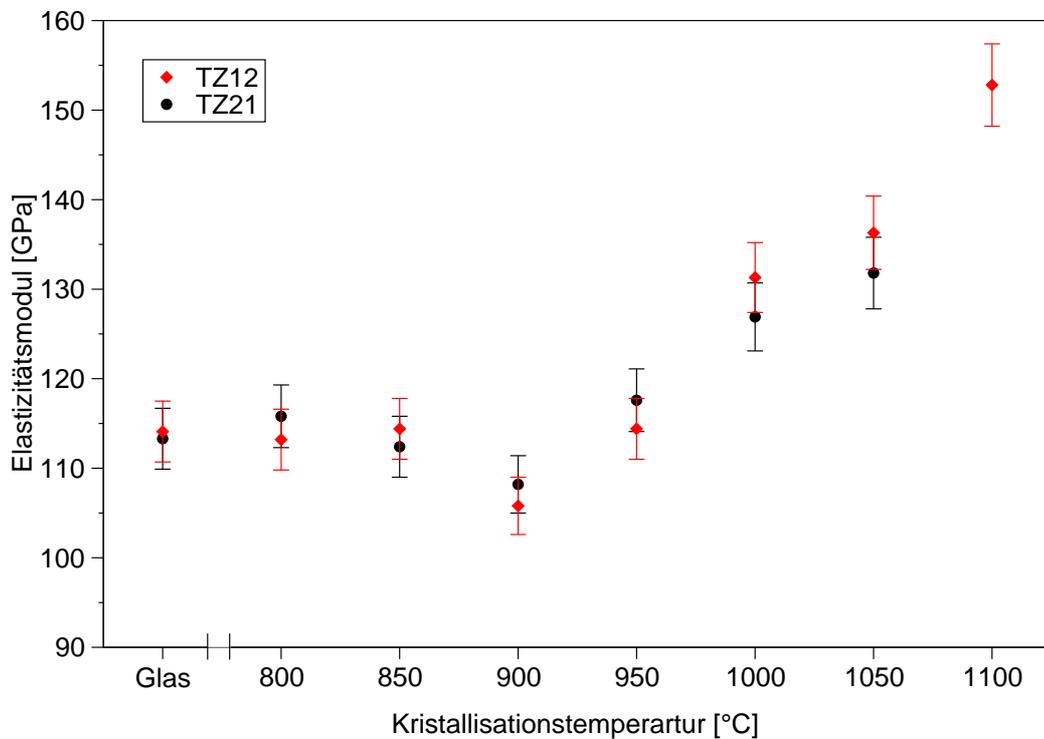


Abbildung 5.17: E-Modul in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 mit unterschiedlichem Molverhältnis der Keimbildner $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$ von 1:2 bzw. 2:1 ($t_K = 3$ h)

5.1.4 Einfluß der Substitution von MgO durch ZnO

5.1.4.1 Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken

Ausgehend von der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 wurde dieser zunächst 2,5; 5,0 bzw. 10,0 Mol-% ZnO zugesetzt. Der Anteil von MgO wurde entsprechend reduziert. Die Gläser wurden charakterisiert und anschließend thermisch nachbehandelt.

Visuell waren die Gläser, zum einen untereinander und zum anderen gegenüber dem zinkoxidfreien Glas, hinsichtlich ihrer gelbbraunlichen Farbe sowie ihrer Transparenz nicht zu unterscheiden.

Durch DTA-Untersuchungen der Gläser konnte eine Abnahme der Transformationspunkte im Vergleich zur zinkoxidfreien Zusammensetzung festgestellt werden. Im Fall des Glases, in dem 10,0 Mol-% MgO durch ZnO substituiert wurde, konnte eine Erniedrigung des Transformationspunktes um ca. 30 K beobachtet werden. Der Kristallisationspeak liegt zwischen $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $975\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser wird ebenfalls mit der Erhöhung der ZnO-Konzentration in den Gläsern zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abbildung 5.18). In Tabelle 5.7 sind die Werte für den T_g und für die Kristallisationspeaks angegeben, sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α , der für diese Gläser im Bereich von $\alpha_{(100-500\text{ }^{\circ}\text{C})} = 34 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ bis $\alpha_{(100-500\text{ }^{\circ}\text{C})} = 43 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ liegt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ohne ZnO-Zusatz aufgeführt. Eine Abhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Zusammensetzung ist nicht eindeutig erkennbar.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und Dilatometrieuntersuchung der zinkhaltigen Gläser

| Glas 3 T4Z4 | Differenzthermoanalyse | | Dilatometrie | |
|-------------|--|---|------------------------------|---|
| | $T_g(\text{onset})$ [$^{\circ}\text{C}$] | exoth. Peak (Max.) [$^{\circ}\text{C}$] | T_g [$^{\circ}\text{C}$] | $\alpha_{(100-500\text{ }^{\circ}\text{C})}$ [10^{-7}K^{-1}] |
| ohne ZnO | 784 | 974 | 777 | 46 |
| ZnO 2,5 | 780 | 974 | 776 | 39 |
| ZnO 5,0 | 774 | 960 | 784 | 43 |
| ZnO 10,0 | 752 | 950 | 757 | 34 |

Eine Analyse der Glaszusammensetzungen wurde mittels EDX am Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 5.8 hervor. Beim Vergleich der Analysenwerte mit denen der Synthese (Tabelle 4.6) gibt es eine gute

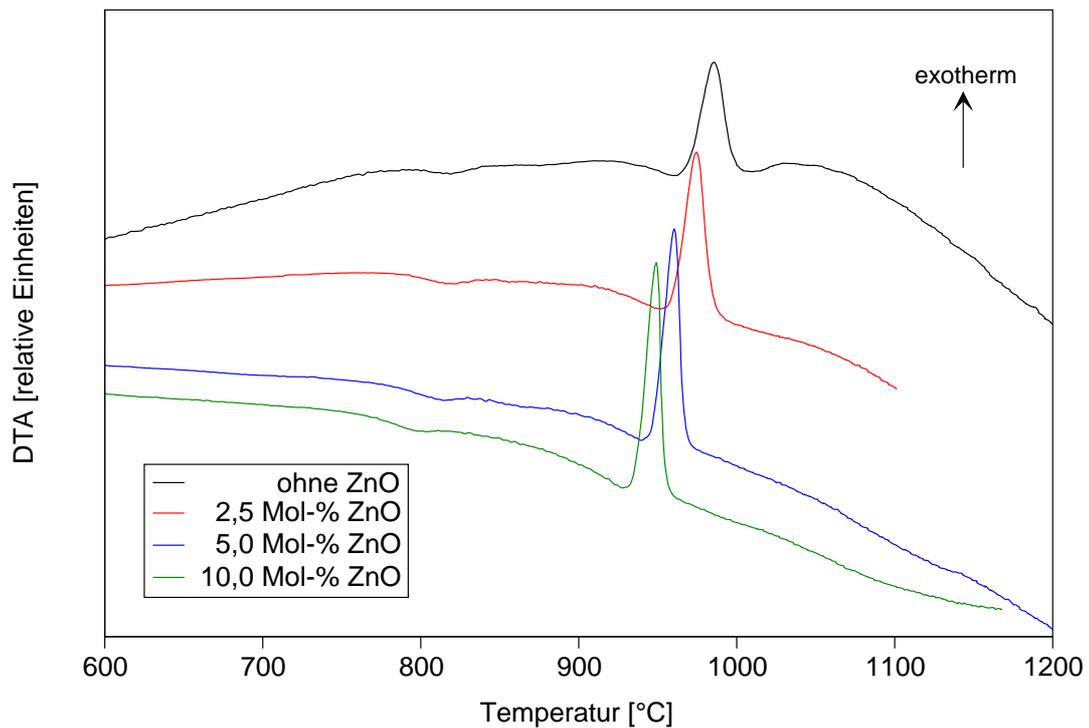


Abbildung 5.18: **Differenzthermoanalyse der zinkhaltigen Gläser im Vergleich zur Glaszusammensetzung 3 T4Z4** (Aufheizrate: 10 K/min)

Übereinstimmung für MgO, Al₂O₃ und SiO₂. Der Fehler liegt hier bei ca. 6 % und somit im Fehlerbereich (relativer Fehler) der EDX-Analyse, der für Oxidkonzentrationen von 1-10 Ma-% in der Probe mit 3-10 Ma-% angegeben wird. Ein größerer Fehler von 15 bis 28 % ist bei der Konzentrationsbestimmung von TiO₂, ZrO₂ und ZnO zu verzeichnen. In den Aufnahmen der Proben, an denen die EDX-Analyse durchgeführt wurde, waren keine Kristalle sichtbar. Für die relativ hohen Abweichungen ist vermutlich die Inhomogenität der Proben verantwortlich.

Tabelle 5.8: **Ergebnisse der EDX-Analyse (REM) der zinkhaltigen Gläser** (Angaben in Ma-%)

| Oxide | ZnO 2,5 | ZnO 5,0 | ZnO 10,0 |
|--------------------------------|---------|---------|----------|
| MgO | 10,4 | 8,8 | 6,2 |
| Al ₂ O ₃ | 30,3 | 29,1 | 29,1 |
| SiO ₂ | 45,4 | 44,2 | 42,8 |
| TiO ₂ | 5,0 | 4,3 | 4,4 |
| ZrO ₂ | 5,6 | 6,7 | 7,4 |
| ZnO | 3,3 | 6,9 | 10,2 |

Die Abbildung 5.19 zeigt die Röntgendiffraktogramme von vier Glaskeramiken mit einer ZnO-Konzentration zwischen 0 Mol-% und 10,0 Mol-%. Die Wärmebehandlung wurde bei einer Kristallisationstemperatur $T_K = 1000^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit $t_K = 3\text{ h}$ durchgeführt. In allen Fällen kommt es zur Ausscheidung von h-/t-QMK, dessen Peaklage durch die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen jedoch nicht beeinflusst wird, und ZrTiO_4 . In der zinkoxidfreien Glaskeramik tritt zudem Spinell auf. Durch die Substitution von MgO durch ZnO erfolgt die Bildung einer Gahnit-Spinell-Mischkristallphase ($\text{Zn/MgAl}_2\text{O}_4$), die sich mit höherer ZnO-Konzentration in Richtung Gahnit verschiebt, worauf das Verschwinden des Spinell-Reflexes (111) bei $2\theta = 19^\circ$ schließen läßt. Desweiteren ist eine Intensitätszunahme der Reflexe des Gahnits bei $2\theta = 31,2^\circ$ (220) bzw. $2\theta = 36,7^\circ$ (311) mit steigender ZnO-Konzentration sichtbar.

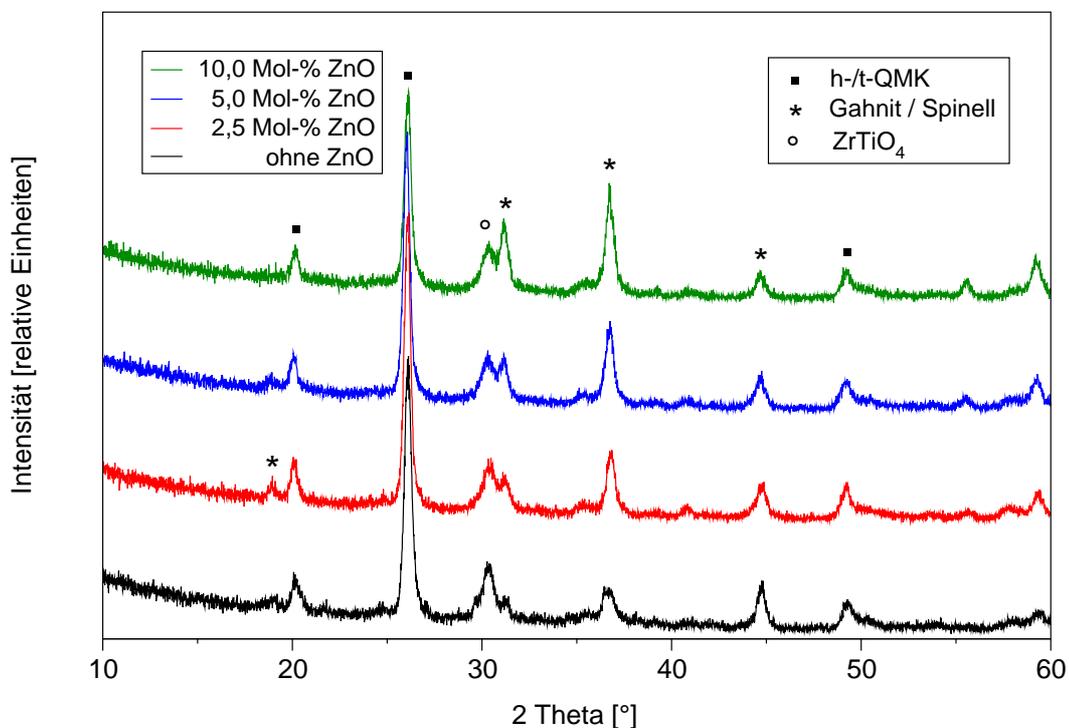


Abbildung 5.19: **Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der ZnO-Konzentration** ($T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

Trotz des Einbringens einer weiteren Komponente in das Glassystem treten nur geringe Änderungen im Kristallphasenbestand in Bezug auf die zinkfreie Glaszusammensetzung auf. Die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Glaskeramiken sind mit denen der zinkfreien Glaskeramiken vergleichbar.

Die Abhängigkeit des Kristallphasenbestandes von der Kristallisationstemperatur wird in Abbildung 5.20 am Beispiel des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0 gezeigt. Der Kristallisationsverlauf kann wie folgt beschrieben werden: Bei einer Kristallisationstemperatur von

$T_K = 850^\circ\text{C}$ werden geringe Mengen einer magnesium-/zinkalumosilicathaltigen Phase mit petalitähnlicher Struktur sowie geringe Mengen h-/t-QMK ausgeschieden. Ab einer Kristallisationstemperatur $T_K \geq 900^\circ\text{C}$ kommt es zur Ausscheidung von h-/t-QMK, dieser bildet die Hauptkristallphase, sowie zur Bildung von ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-Mischkristallen. Diese Kristallphasen können über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ($900 - 1100^\circ\text{C}$) nachgewiesen werden. Mit steigender Kristallisationstemperatur wird eine bessere Trennung der beiden Reflexe (ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-MK) im Bereich $2\theta = 30 - 32^\circ$ deutlich. Dies ist ein Hinweis dafür, daß bei hohen Temperaturen größere Kristallite vorliegen könnten. Besonders gut erkennbar ist in dieser Graphik die Verschiebung des Hauptreflexes von QMK (101) bei $2\theta \approx 26^\circ$ zu höheren 2θ -Werten mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Diese Beobachtung ist auf die Bildung von t-QMK bei hohen Kristallisationstemperaturen zurückzuführen, während bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt h-QMK ausgeschieden wird. Die Verschiebung verläuft im Bereich von $2\theta = 25,8^\circ$ bis $2\theta = 26,4^\circ$, d.h. $0,6^\circ$ für einen Unterschied der Kristallisationstemperatur von 200°C . Die Verschiebung zeigt sich auch bei den zur Kristallphase gehörenden Reflexen geringerer Intensität, wie z.B. $2\theta = 20^\circ$ und $2\theta = 49^\circ$. Diese Beobachtung wurde bereits im Kapitel 5.1.1 diskutiert.

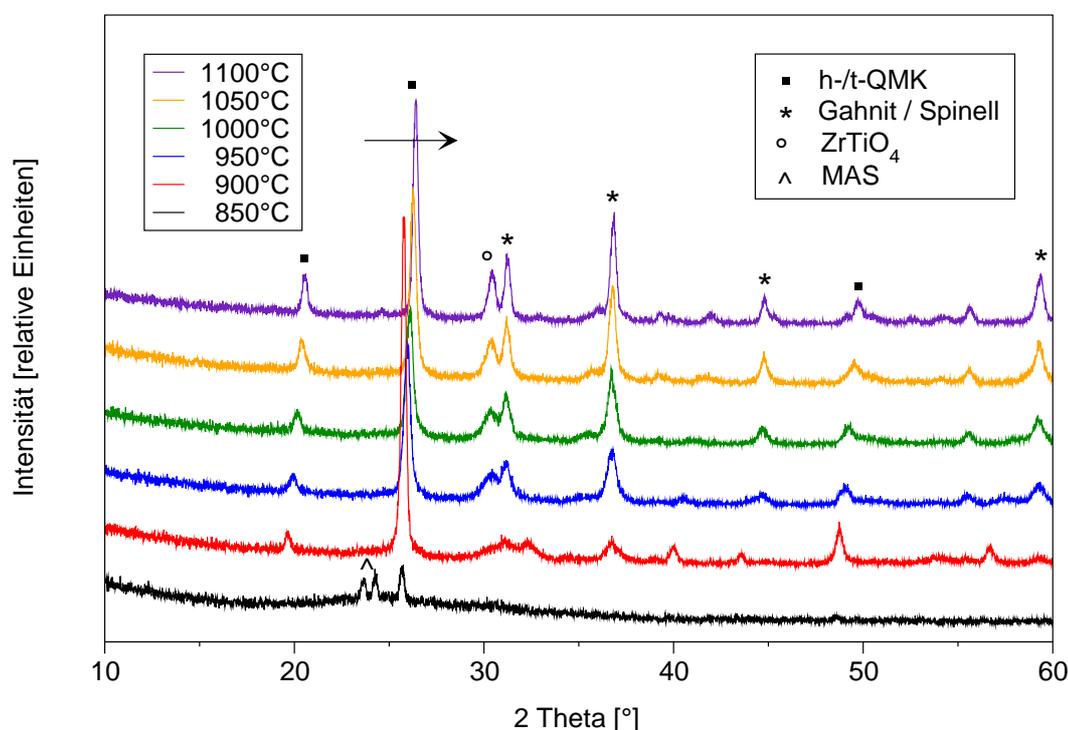


Abbildung 5.20: Kristallphasenbestand des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0 in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur ($t_K = 3\text{ h}$)

In der Abbildung 5.21 wird die Abhängigkeit des Kristallphasenbestandes von der Kristallisationszeit der Gläser 3 T4Z4 mit Zusatz von 2,5 Mol-% ZnO respektive 10,0 Mol-% ZnO dargestellt. Die Kristallisationstemperaturen liegen im Bereich von t_K 0,5-24 h. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf die Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ gebracht und nach der entsprechenden Haltezeit von $t_K = 3$ h mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. In beiden Gläsern werden die Kristallphasen h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Zn/MgAl₂O₄ (Gahnit-Spinell-Mischkristalle) gebildet und zwar nahezu unabhängig von der Kristallisationszeit. Bei der höheren Kristallisationszeit kommt es lediglich zu einer besseren Trennung der Reflexe bei $2\theta = 30-32^\circ$ und zu einer Verschiebung der Reflexe des QMK zu höheren 2θ -Werten, d. h. eine Verschiebung in Richtung t-QMK.

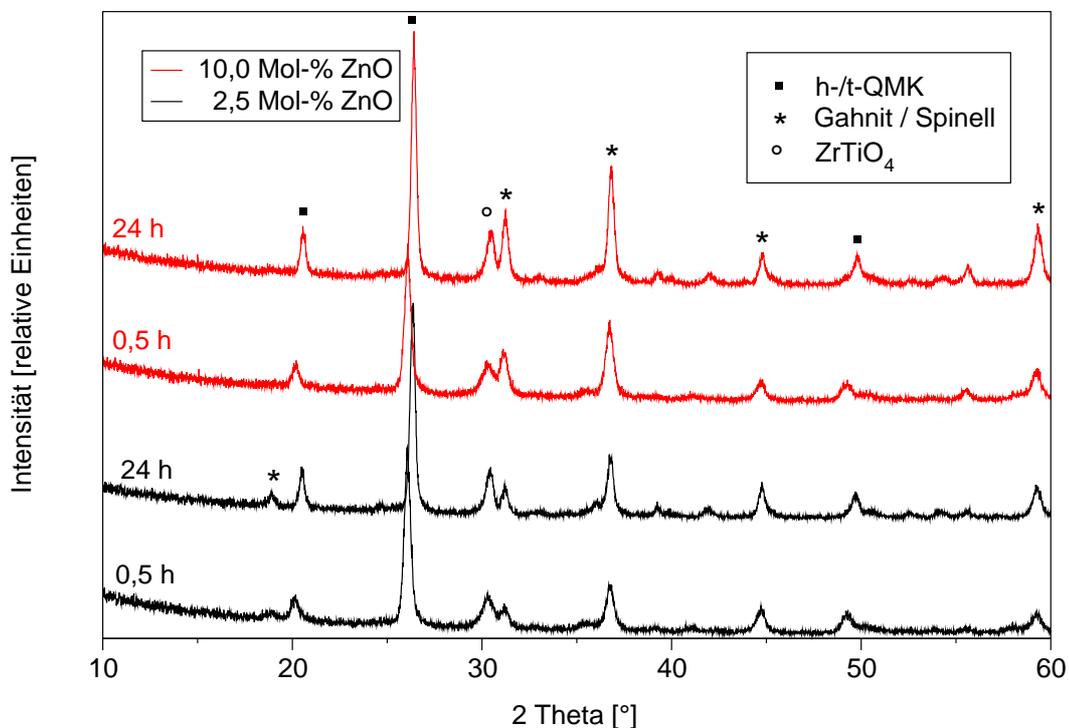


Abbildung 5.21: Kristallphasenbestand für das Glas 3 T4Z4 ZnO 2,5 bzw. das Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit ($T_K = 1050^\circ\text{C}$)

Beim Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Glaskeramiken beider Gläser miteinander wird deutlich, daß die Intensität der Reflexe für die Gahnit-Spinell-Mischkristalle der Glaskeramiken mit einer ZnO-Konzentration von 10,0 Mol-% ansteigt, bezogen auf die Glaskeramiken mit einer ZnO-Konzentration von 2,5 Mol-%. Für diese halbquantitative Abschätzung wurde die Intensität des ZrTiO_4 als innerer Standard betrachtet. Daran ist zu erkennen, daß sich das Reflexverhältnis ZrTiO_4 zu Gahnit-Spinell-MK bei $2\theta = 30-32^\circ$ umkehrt. Feststellen läßt sich auch das Verschwinden des für die Spinellkristallphase typischen Reflexes bei $2\theta = 19^\circ$ bei hoher ZnO-Konzentration. Diese Beob-

bachtung läßt vermuten, daß bei einer Konzentration von 10,0 Mol-% die Struktur des Gahnit-Spinell-MK der von Gahnit (ZnAl_2O_4) ähnlicher ist als im Fall der Glaszusammensetzung mit 2,5 Mol-% ZnO, diese liegt mehr auf der Seite des Spinells (MgAl_2O_4). Es ist dennoch angebracht in beiden Fällen von Gahnit-Spinell-Mischkristallen zu sprechen, da eine eindeutige Identifizierung der Kristallphasen aufgrund der einheitlichen Lage der Reflexe, mit Ausnahme des Reflexes bei $2\theta = 19^\circ$ für Spinell (111), nicht vorgenommen werden kann.

Mittels einer Zweistufenkeramisierung sollte der Einfluß der Keimbildung auf das Kristallisationsverhalten, wie z.B. Kristallphasenbestand und Kristallitgröße, untersucht werden. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Glaskeramiken wurden von der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ZnO 10,0 erhalten. Als Keimbildungstemperaturen wurden 800, 820 und 850 °C gewählt. Die Haltezeit im Keimbildungsbereich betrug 2 Stunden. Bis zur Keimbildungstemperatur wurde mit 2,5 K/min aufgeheizt, anschließend wurden die Proben mit 5 K/min auf eine Kristallisationstemperatur von $T_K = 1000^\circ\text{C}$ gebracht. Die Proben wurden einer Kristallisationszeit von 3 Stunden unterzogen und anschließend mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum Vergleich ist auch ein Röntgendiffraktogramm einer einstufig wärmenachbehandelten Probe angegeben.

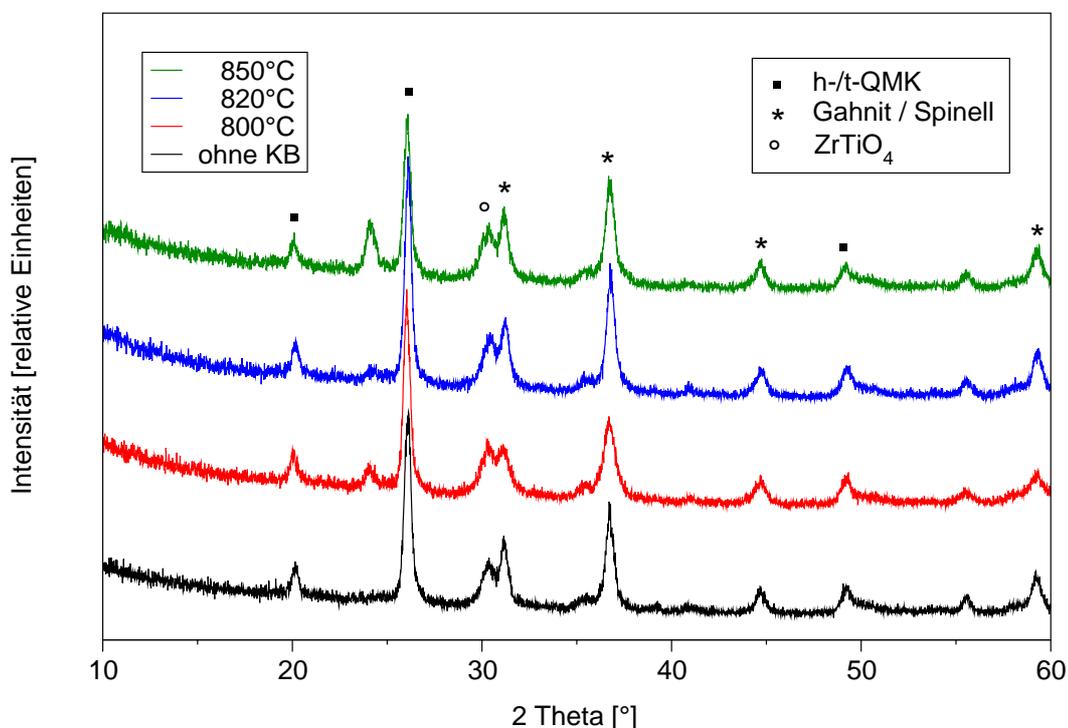


Abbildung 5.22: Kristallphasenbestand für das Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur

($t_{KB} = 2\text{ h}$; $T_K = 1000^\circ\text{C}$; $t_K = 3\text{ h}$)

Der Kristallphasenbestand, welcher sich aus h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-MK zusammensetzt, ist nahezu identisch. Die gewählten Keimbildungstemperaturen haben somit kaum einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten der Gläser. Es tritt jedoch ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta = 24,1^\circ$ auf, dessen Intensität bei der höchsten Keimbildungstemperatur von $T_{KB} = 850^\circ\text{C}$ am größten ist. Dieser Reflex kann der Kristallphase Quarz (SiO_2) zugeordnet werden. Die Reflexe des QMK liegen im Fall der Glaskeramik, in der die Keimbildung bei $T_{KB} = 800^\circ\text{C}$ stattgefunden hat, bei niedrigeren 2θ -Werten.

Am Beispiel von Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 soll die Abhängigkeit des Kristallphasenbestandes von der Aufheizrate beschrieben werden. Die verwendeten Aufheizraten liegen im Bereich von 0,5 K/min bis 10,0 K/min. Die Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ wurde für 3 Stunden gehalten. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte mit 5 K/min.

In diesen Proben wurden die Kristallphasen h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-Mischkristall ausgeschieden. Bei der Probe mit der niedrigsten Aufheizrate (0,5 K/min) tritt im Vergleich zu den anderen Aufheizraten ein weiterer Reflex bei $2\theta = 24,2^\circ$ auf, der auf die magnesium-/zinkalumosilicathaltigen Kristallphase hinweist. Mit Ausnahme des Auftretens dieser Kristallphase gibt es kaum Unterschiede bezüglich des Kristallphasenbestandes der resultierenden Glaskeramiken, dies gilt auch für die Intensität der Reflexe. Somit kann gesagt werden, daß die Aufheizrate nur geringe Auswirkungen auf die Bildung der Kristallphasen hat.

In der folgenden Abbildung 5.23 werden zwei TEM-Aufnahmen der Glaskeramik des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0, die bei $T_K = 1050^\circ\text{C}$ und $t_K = 24\text{ h}$ keramisiert wurde, gezeigt. Die Kristallisationszeit von 24 Stunden wurde gewählt, um größere Kristalle zu erhalten. Es wurde jedoch ein feinkristallines Gefüge mit Kristallitgrößen zwischen 20 nm und 70 nm ausgebildet. Zudem ist ein hoher Kristallisationsgrad vorhanden. Die geringe Kristallitgröße und der hohe Volumenanteil an Kristallphase brachten erhebliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle mittels EDX-Analyse mit sich. Die Zusammensetzungen der Kristallphasen konnten nicht berechnet werden, da oft alle Elemente der Glaszusammensetzung erfaßt wurden. Die durchgeführten Berechnungen ergaben keine sinnvollen Zusammensetzungen von Kristallphasen. Häufig wurde ein „Wandern“ des Elektronenstrahls beobachtet, wie der Kontaminationsfleck im rechten Bild der Abbildung 5.23 zeigt. Eine Absicherung der durch die Röntgendiffraktometrie zugeordneten Kristallphasen mittels EDX-Analyse am Transmissionselektronenmikroskop konnte somit nicht vorgenommen werden.

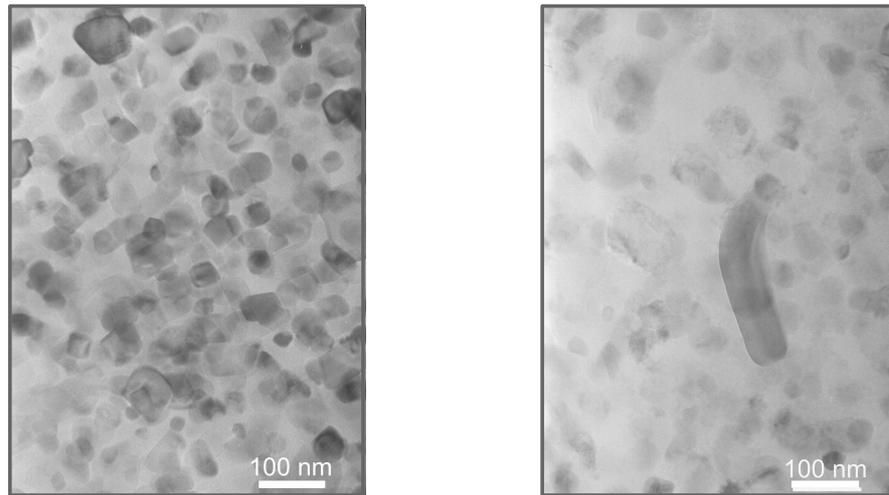


Abbildung 5.23: **TEM-Aufnahmen von Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0**

(wärmenachbehandelt: $T_K = 1050^\circ\text{C}$; $t_K = 24\text{ h}$)

5.1.4.2 Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken

Die Abbildungen 5.24 und 5.25 zeigen die Mikrohärtigkeit nach Vickers einerseits in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur und andererseits von der Kristallisationszeit. Dargestellt sind hierbei die Härtewerte der Glaskeramiken und zum Vergleich die Werte der Gläser.

Die Werte für die Mikrohärtigkeit der Gläser liegen zwischen 7,2 und 7,8 GPa. Hierbei ist der Wert für das Glas mit der ZnO-Konzentration von 10,0 Mol-% am höchsten, dies ist auch bei den keramisierten Proben der Fall. Die Verläufe für die drei Gläser zeigen die gleiche Abhängigkeit, und zwar steigen sie signifikant mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur an (Abbildung 5.24). Bei Kristallisationstemperaturen von $T_K > 1000^\circ\text{C}$ kann eine deutliche Steigerung der Mikrohärtigkeit erreicht werden. Bei niedrigen Kristallisationstemperaturen von $T_K \leq 850^\circ\text{C}$ liegen die Werte im Bereich des jeweiligen Glases. Ab $T_K = 900^\circ\text{C}$ kommt es zum Anstieg der Mikrohärtigkeit, bei dieser Temperatur bildet sich als einzige Kristallphase h-/t-QMK. Ab 950°C werden zusätzlich ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-Mischkristalle ausgeschieden. Dieser Kristallphasenbestand bleibt über dem gesamten Temperaturbereich bis 1100°C unverändert. Die Mikrohärtigkeit der Proben steigt jedoch weiter an, was mit der Erhöhung der Kristallinität erklärt wird. Für die Glaskeramiken der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ZnO 10,0, welche bei Kristallisationstemperaturen von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 1100^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, konnten Mikrohärtewerte von 11,3 GPa bzw. 12,3 GPa gemessen werden. Im Vergleich zum Glas, das eine Mikrohärtigkeit von 7,8 GPa aufweist, entspricht dies einer Steigerung von ca. 57%. Die Erhöhung der Mikrohärtigkeit für die Glaskeramiken der beiden anderen Glaszusammensetzungen (ZnO 2,5 und ZnO 5,0) ist analog zu der Glaszusammensetzung

mit 10,0 Mol-% ZnO. Sie entspricht im Fall der höchsten Keramisierungstemperatur $T_K = 1100^\circ\text{C}$ ca. 60% in Bezug auf das jeweilige Ausgangsglas.

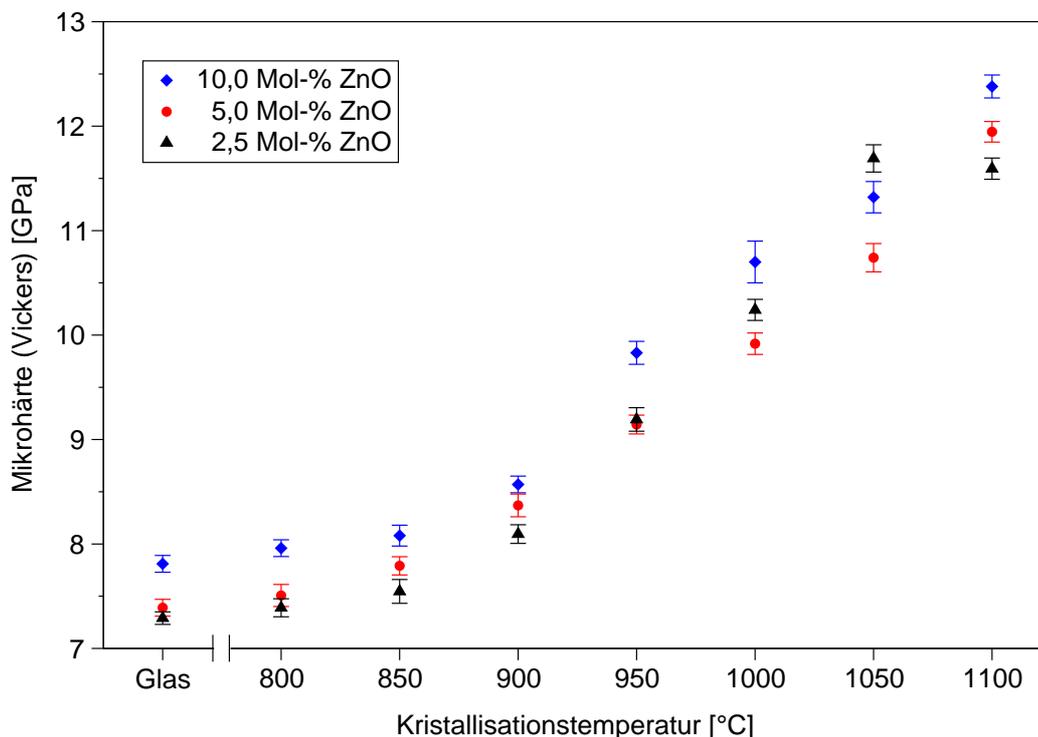


Abbildung 5.24: Mikrohärte der Gläser 3 T4Z4 ZnO 2,5; 3 T4Z4 ZnO 5,0 und 3 T4Z4 ZnO 10,0 in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur ($t_K = 3$ h)

Vergleicht man die Mikrohärtewerte der Glaskeramiken der drei Glaszusammensetzungen untereinander, so kann bis zu $T_K = 900^\circ\text{C}$ kaum eine Abhängigkeit hinsichtlich der ZnO-Konzentration festgestellt werden. Die Werte der Glaskeramiken des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0 sind geringfügig höher als die der Glaskeramiken der beiden anderen Gläser, liegen aber nah beieinander. Bei Kristallisationstemperaturen von $T_K > 900^\circ\text{C}$ ist eine signifikante Erhöhung der Mikrohärte zu beobachten. Alle drei Glaszusammensetzungen zeigen ähnliche Kurvenverläufe der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Eine Korrelation bezüglich der ZnO-Konzentration ist nicht erkennbar.

Die in Abbildung 5.25 dargestellte Abhängigkeit der Mikrohärte von der Kristallisationszeit verdeutlicht einen drastischen Anstieg der Mikrohärte bereits bei einer Kristallisationszeit von $t_K = 30$ min bei der Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ um ca. 40% bezüglich des Glases. Mit Erhöhung der Kristallisationszeit nimmt die Mikrohärte weiterhin zu, obwohl der Kristallphasenbestand, der sich aus h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-Mischkristall zusammensetzt, gleich bleibt. Das liegt möglicherweise im Unterschied bei der Ausbildung des Gefüges begründet. Das Maximum

liegt für die Gläser 3 T4Z4 5,0 und 3 T4Z4 10,0 bei $t_K = 12$ h, mit 12,2 GPa respektive 12,6 GPa. Der Maximalwert wird für das Glas mit der ZnO-Konzentration von 2,5 Mol-% mit $H_V = 12,6$ GPa bei $t_K = 24$ h erreicht.

Ein Trend in Bezug auf die unterschiedlichen ZnO-Konzentrationen ist nicht ersichtlich. Die Werte der Mikrohärtigkeit liegen in den meisten Fällen eng beieinander, meist noch innerhalb der Fehlergrenzen.

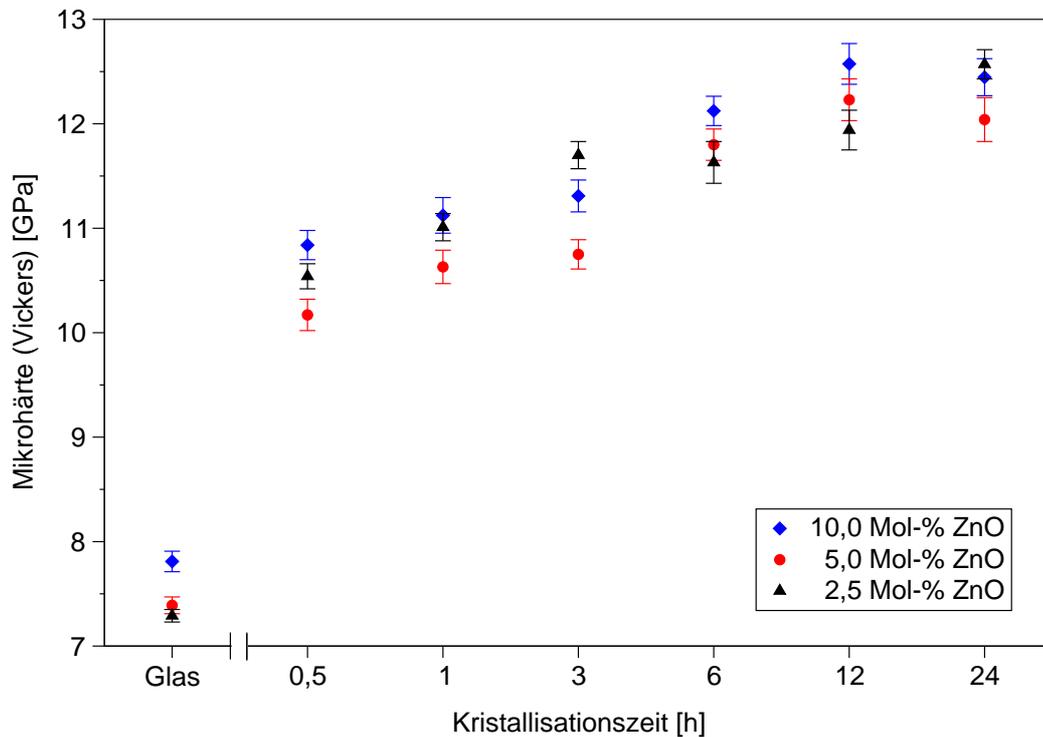


Abbildung 5.25: Mikrohärtigkeit der Gläser 3 T4Z4 ZnO 2,5; 3 T4Z4 ZnO 5,0 und 3 T4Z4 ZnO 10,0 in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit ($T_K = 1050$ °C)

Die Keimbildung bei einer Keimbildungszeit von $t_{KB} = 2$ h bewirkt eine geringe Zunahme der Mikrohärtigkeit im Fall der mit einer Keimbildungstemperatur von $T_{KB} = 850$ °C hergestellten Glaskeramiken. Für die Glaszusammensetzung mit der höchsten ZnO-Konzentration wurde hierbei eine Mikrohärtigkeit von $H_V = 11,2$ GPa erhalten. Der entsprechende Mikrohärtigkeitswert der Glaskeramik ohne Keimbildung liegt bei $H_V = 10,7$ GPa. Die Kristallisationsbedingungen waren $T_K = 1050$ °C bei einer Haltezeit von $t_K = 3$ h. Die Keimbildungstemperaturen von 800 °C und 820 °C führen nicht zu einer Erhöhung der Mikrohärtigkeit. Aus dem Vergleich der Härtewerte der resultierenden Glaskeramiken der drei Glaszusammensetzungen geht hervor, daß bei einer Konzentration von 10,0 Mol-% ZnO die Mikrohärtigkeit deutlich über der der Glaskeramiken der beiden anderen Glaszusammensetzungen mit 2,5 Mol-% bzw. 5,0 Mol-% ZnO liegt. Letztere weisen zueinander kaum Unterschiede auf.

Die Variation der Aufheizrate hat nahezu keinen Einfluß auf die Mikrohärte. Die Kristallisationstemperatur betrug $T_K = 1050^\circ \text{C}$ bei einer Haltezeit von 3 h. Aufgeheizt wurden die Proben mit 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 bzw. 10,0 K/min. Für alle Proben liegen die Werte der Mikrohärte im Bereich von $H_V = 10,8$ bis $H_V = 12,0$ GPa. Eine Abhängigkeit bezüglich der Glaszusammensetzungen ist nicht erkennbar.

5.2 Untersuchungsergebnisse der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläsern

5.2.1 Charakterisierung der Gläser und Glaskeramiken

Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen an den Gläsern im Labormaßstab, wie z. B. Schmelzverhalten, Differenzthermoanalyse, Kristallisationsverhalten und Kristallphasenbestand, sowie Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, welche im Kapitel 5.1 beschrieben werden, wurden die Gläser 2 T4Z4, 3 T4Z4, sowie 3 T4Z4 ZnO 10,0 und Glas 6 T8 ausgewählt, um diese im kleintechnischen Maßstab herzustellen. Die vordergründigen Auswahlkriterien dieser Gläser waren das Schmelzverhalten, d. h. Schmelztemperaturen von $T_S > 1600$ ° C und keine Neigung zur spontanen Kristallisation sowie das Erreichen der in der Aufgabenstellung geforderten mechanischen Eigenschaften. Insbesondere waren hierbei die Mikrohärtigkeit mit Werten von $H_V > 8$ GPa und der Elastizitätsmodul mit Werten von $E > 100$ GPa von Bedeutung. Die Herstellung der Gläser im 4-l-Maßstab wurde im Kapitel 4.3 beschrieben. Die Gläser zeigten vom Einschmelzen des Gemenges bis zum Gießprozeß, mit Ausnahme des Glases 6 T8, ein gutes Schmelzverhalten. Nach dem Abkühlprozeß (Annealing) wurden klare, gelbbräunlich gefärbte Glasblöcke erhalten. Anzeichen auf spontane Kristallisation gab es nicht, im Inneren der Blöcke traten lediglich vereinzelt kleinere Blasen von bis zu 2 mm Größe auf. Das Glas 6 T8 begann während des Gießvorganges zu kristallisieren. Nachdem das Glas entspannt wurde, waren die Blöcke im gesamten Volumen kristallisiert, als Kristallphasen konnten Cordierit und Spinell nachgewiesen werden.

Um die Qualität der Gläser hinsichtlich der Vermeidung von Blasen zu verbessern, wurden Läutermittel, in diesem Fall ein Gemisch aus As_2O_3 und Sb_2O_3 zu 0,4 Ma-% bzw. 0,3 Ma-%, zugesetzt. Die Untersuchungen fanden an der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 statt. Das hergestellte Glas 3 T4Z4 LMZ wies jedoch visuell keine nennenswerte Verbesserung bezüglich der Blasigkeit auf.

Die Tabelle 5.9 zeigt die Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser. Die Temperaturen für den Transformationspunkt liegen im Bereich von 757 ° C bis 792 ° C, dabei besitzt die Glaszusammensetzung, in der 10,0 Mol-% MgO durch ZnO substituiert wurde, den niedrigsten Transformationspunkt. Der Transformationspunkt des Glases 2 T4Z4 liegt bei $T_g = 791$ ° C und ist in Bezug auf das Glas 3 T4Z4 um 25 K höher. Verantwortlich dafür ist die höhere Konzentration an SiO_2 , die die Viskosität der Gläser erhöht und demzufolge auch zur Erhöhung des Transformationspunktes

führt [14,35,88]. Das Glas 3 T4Z4 LMZ weist mit $T_g = 792^\circ\text{C}$ ebenso einen hohen Transformationspunkt auf. Die exothermen Peaks liegen im Bereich von 938°C bis 976°C . Eine Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung ist jedoch nicht erkennbar. Das ist auch beim linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der Fall. Dieser liegt für die Gläser bei $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 39 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bis $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 46 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Beim Vergleich der Angaben für die drei ersten Gläser der Tabelle 5.9 mit den entsprechenden Angaben der Gläser des Labormaßstabes (Tabellen 5.2 und 5.7) ist festzustellen, daß diese gut miteinander übereinstimmen. Größere Unterschiede sind lediglich beim mittels Differenzthermoanalyse ermittelten Transformationspunkt des Glases 3 T4Z4 zu beobachten. Dessen Differenz zwischen dem im Labormaßstab ($T_g = 787^\circ\text{C}$) und dem im kleintechnischen Maßstab hergestellten Glas ($T_g = 766^\circ\text{C}$) beträgt ca. 20 K, dies entspricht einer Abweichung von ca. 2,6 %. Für die beiden anderen Gläser liegen die Abweichungen bei 7 K (Glas 2 T4Z4) bzw. 5 K (Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0). Im Fall der exothermen Peaks, d. h. der Kristallisationspeaks, bestehen nur geringe Differenzen. Die höchste mit 12 K tritt beim Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 auf. Auch existiert in dieser Glaszusammensetzung ein größerer Unterschied zwischen den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ im Vergleich zu den beiden anderen Gläsern. Die dilatometrisch bestimmten Transformationspunkte zeigen wiederum kaum Unterschiede bezüglich der zwei verschiedenen Herstellungsverfahren der Gläser. Anhand dieser Ergebnisse kann die Maßstabsvergrößerung tendenziell in Bezug auf die thermischen Eigenschaften als erfolgreich angesehen werden. Die Glaszusammensetzung 3 T4Z4 LMZ wurde nur im kleintechnischen Maßstab erschmolzen, somit liegen keine Vergleichswerte des Labormaßstabes vor.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Differenzthermoanalyse und Dilatometrieuntersuchung der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser

| Bezeichnung | Differenzthermoanalyse | | Dilatometrie | |
|----------------------|--------------------------------------|--|------------------------|--|
| | $T_g(\text{onset}) [^\circ\text{C}]$ | exoth. Peak (Max.) [$^\circ\text{C}$] | $T_g [^\circ\text{C}]$ | $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})}$ [10^{-7}K^{-1}] |
| Glas 2 T4Z4 | 791 | 956 | 780 | 39 |
| Glas 3 T4Z4 | 766 | 976 | 770 | 46 |
| Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 | 757 | 938 | 756 | 39 |
| Glas 3 T4Z4 LMZ | 792 | 962 | 784 | 42 |

Die erhaltenen DTA-Kurven der Gläser sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Aufheizrate betrug in allen Fällen 10 K/min.

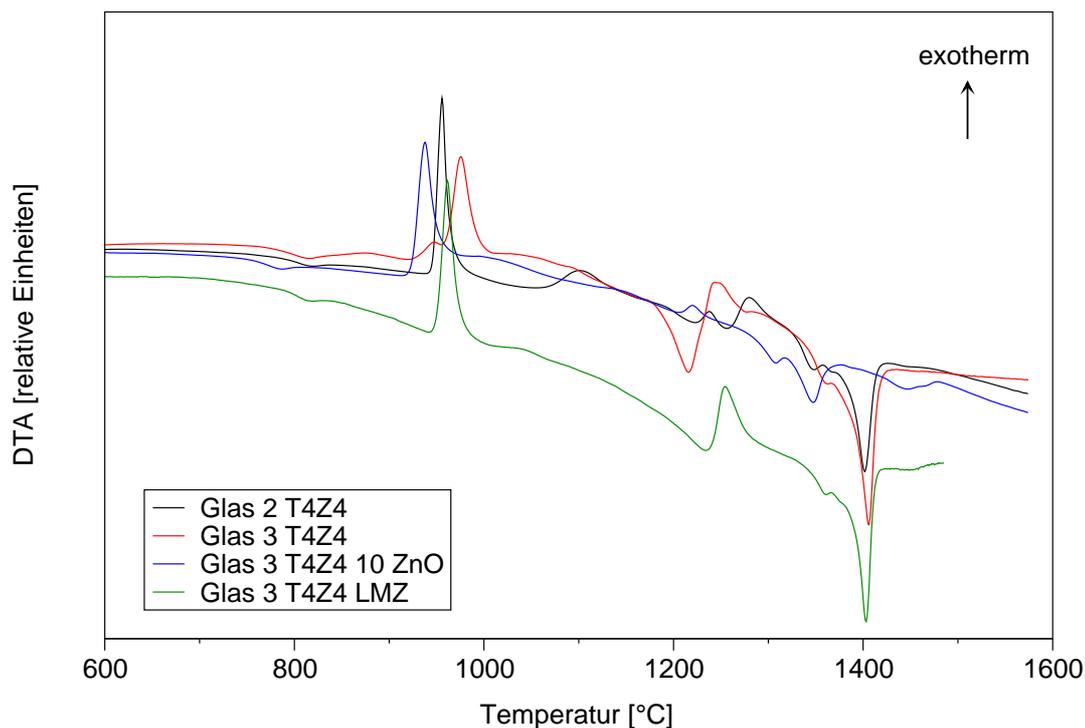


Abbildung 5.26: DTA-Kurven der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser 2 und 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ (Aufheizrate: 10 K/min)

TEM-Aufnahmen der Gläser 3 T4Z4 ohne bzw. mit Läutermittel sind in der Abbildung 5.27 zu sehen. Dabei zeigt das Glas 3 T4Z4 ohne Läutermittelzusatz eine Entmischung in Form von Tröpfchen in sehr kleinen Dimensionen von $d < 40$ nm. Deutlich wird das durch die Strukturunterschiede zwischen der Probe und der MoO₃-Testfläche. Für das Glas 3 T4Z4, welches die Läutermittel As₂O₃ und Sb₂O₃ enthält, ist mit der angewandten Präparations- und Untersuchungsmethode in den hier nachweisbaren Dimensionen keine Phasentrennung nachweisbar. Strukturunterschiede zwischen Probe und Testfläche sind in der TEM-Aufnahme des Glases 3 T4Z4 LMZ nicht zu erkennen.

Die Viskositätsbestimmung war aufgrund der Kristallisationsanfälligkeit der Gläser sehr schwierig und konnte mittels Rotationsviskosimeter nicht durchgeführt werden. Die dynamische Viskosität dieser vier Gläser wurde unter Verwendung eines Kugelziehviskosimeters bestimmt. Das Einsetzen der Kristallisation bei Temperaturen von $T < 1450$ °C beeinflusste die Viskosität der Gläser und damit die Ergebnisse der Viskositätsbestimmungen ab Temperaturen von $T < 1450$ °C. In Abbildung 5.28 ist die dynamische Viskosität gegen die Temperatur aufgetragen. Aussagen zur Viskosität können jedoch nur im Temperaturbereich von 1450 °C bis 1550 °C getroffen werden. Die dynamische Viskosität des Glases 3 T4Z4 sowie die der zinkhaltigen Glaszusammensetzung sind nahezu gleich. Die Viskosität des Glases, das mit Läutermittel erschmolzen wurde, liegt für die Temperaturen 1450 °C bzw. 1500 °C geringfügig höher als die der beiden

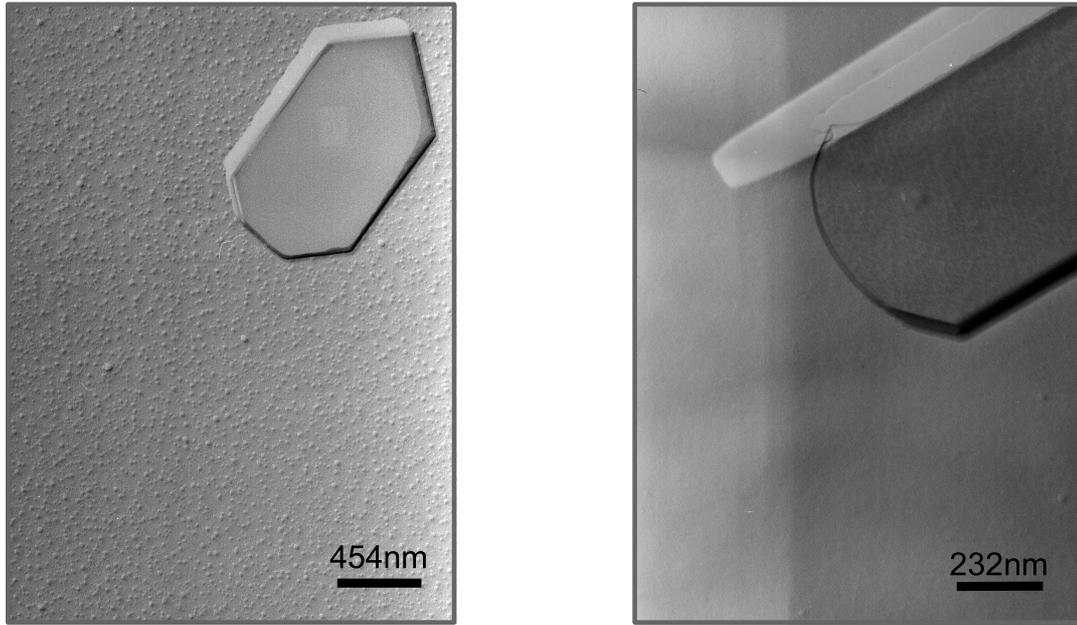


Abbildung 5.27: TEM-Aufnahmen der Gläser ohne bzw. mit Läutermittelzusatz (Probenpräparation: Abdruckverfahren; frische Bruchfläche mit MoO₃-Testfläche)

a) Glas 3 T4Z4

b) Glas 3 T4Z4 LMZ

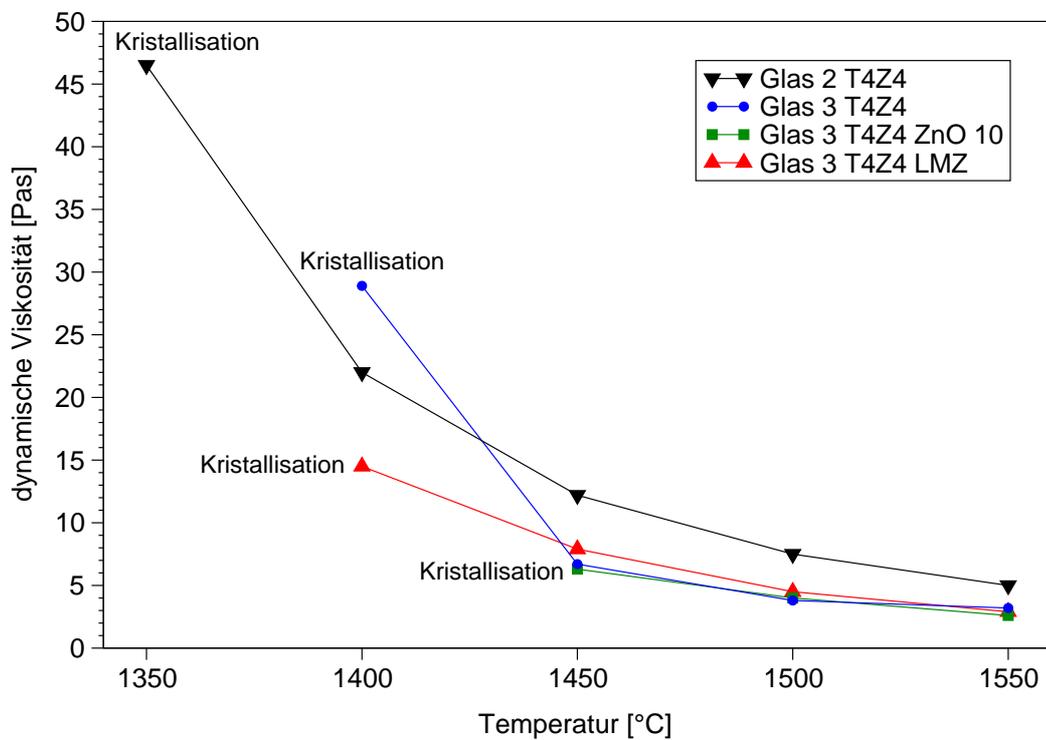


Abbildung 5.28: Dynamische Viskosität der im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser 2 und 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ

(Kugelziehviskosimeter)

anderen Gläser. Bei $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die dynamische Viskosität der drei Gläser mit $\eta \approx 3\text{ Pas}$ annähernd gleich. Wie zu erwarten, sind die Viskositätswerte des Glases 2 T4Z4, aufgrund der höheren SiO_2 -Konzentration in Bezug auf die anderen Gläser, am höchsten.

In den Abbildungen 5.29 und 5.30 ist zum einen der Kristallphasenbestand am Beispiel der Glaszusammensetzung 2 T4Z4 in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur für eine Kristallisationszeit von $t_K = 3\text{ h}$ und zum anderen von der Kristallisationszeit bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Aus der Darstellung der Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur (Abbildung 5.29) ist zu erkennen, daß bei einer Temperatur von $T_K = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase und Zirkoniumtitanat ausgeschieden wird. Im Temperaturbereich von $T_K = 900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind keine Unterschiede im Phasenbestand erkennbar, dabei wurden die Kristallphasen h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Spinell nachgewiesen. Bei höheren Temperaturen ($T_K \geq 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnte die Kristallphase Sapphirin detektiert werden und zusätzlich tritt bei $T_K = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Reflex auf, der Cristobalit zugeordnet werden kann. Weiterhin verdeutlicht die Graphik die Verschiebung des Reflexes des Quarzmischkristalls bei $2\theta \approx 26^{\circ}$ zu höheren 2θ -Werten. Diese Beobachtung wurde bereits im Kapitel 5.1.1 diskutiert. Die gleiche Kristallisationsfolge wird bei dem im Labormaßstab hergestellten Glas 2 T4Z4 beobachtet.

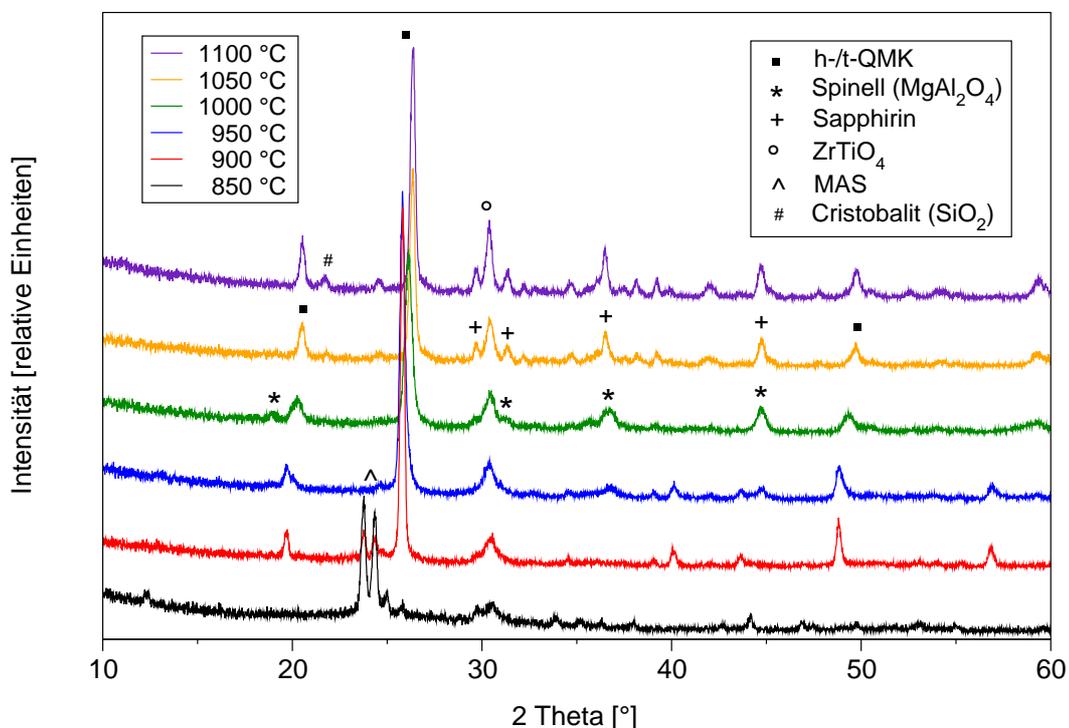


Abbildung 5.29: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 2 T4Z4 ($t_K = 3\text{ h}$)

Der Einfluß der Kristallisationszeit auf den Kristallphasenbestand ist nicht so gravierend wie der Einfluß der Kristallisationstemperatur. Wie aus der Abbildung 5.30 hervorgeht, treten aber dennoch geringe Unterschiede in den Röntgendiffraktogrammen der untersuchten Glaskeramiken auf. Im betrachteten Bereich der Kristallisationszeit von $t_K = 0,5 - 24$ h werden h-/t-QMK, $ZrTiO_4$ und Spinell/ Sapphirin ausgeschieden. Von den beiden letztgenannten Kristallphasen erfolgt die Kristallisation von Spinell vorwiegend bei Kristallisationszeiten von $t_K \leq 1$ h. Höhere Kristallisationszeiten fördern die Bildung von Sapphirin. Nicht eindeutig geklärt werden kann, ob in diesem Fall in den Glaskeramiken auch Spinell enthalten ist, da sich die Reflexe beider Kristallphasen überlagern.

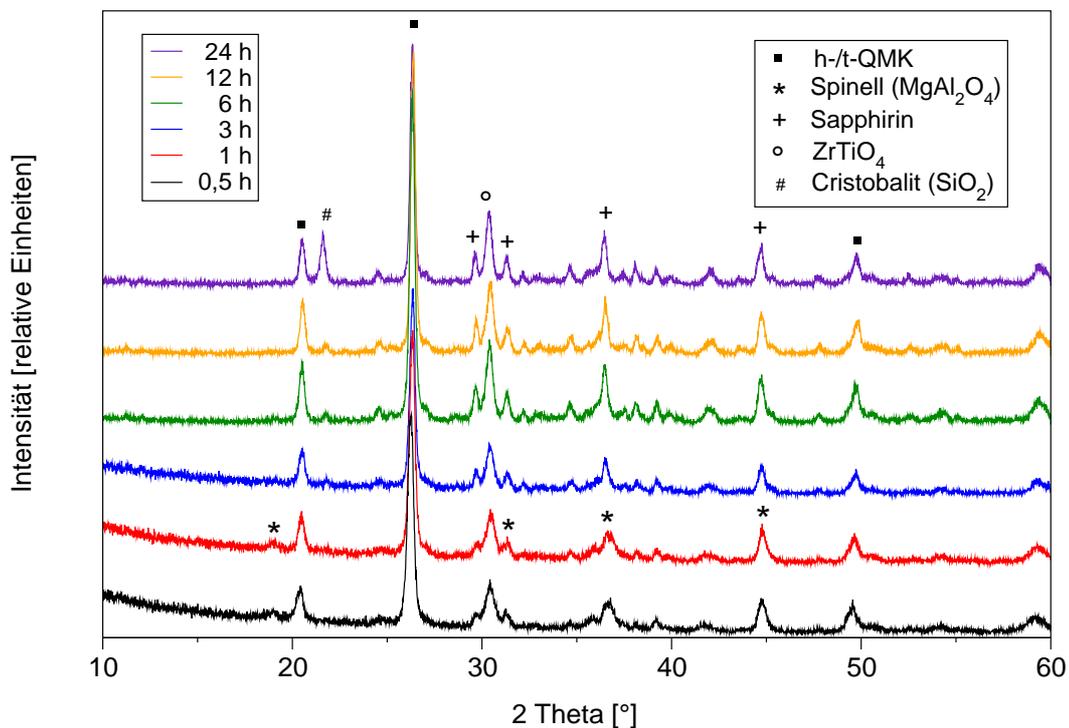


Abbildung 5.30: **Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit am Beispiel der Glaszusammensetzung 2 T4Z4 ($T_K = 1050^\circ \text{C}$)**

Bereits bei einer Kristallisationszeit von $t_K = 6$ h als auch bei $t_K = 12$ h gibt es Hinweise auf die Bildung von Cristobalit, wie das Auftreten des Reflexes geringer Intensität bei $2\theta \approx 22^\circ$ belegt. Bei einer Kristallisationszeit von 24 Stunden besitzt dieser Reflex eine wesentlich höhere Intensität und kann eindeutig dem Cristobalit zugeordnet werden. Feststellbar ist außerdem, daß längere Haltezeiten der Kristallisationstemperatur zu einer besseren Trennung benachbarter Reflexe, z. B. bei $2\theta \approx 30^\circ$, führen, d. h. die Reflexe werden schmaler. Deshalb wird vermutet, daß längere Kristallisationszeiten das Wachstum der Kristallite unterstützen. Weiterhin kann eine leichte Verschiebung des Hauptreflexes des h-/t-QMK zu höheren 2θ -Werten, also in Richtung t-QMK, mit Zunahme

der Kristallisationszeit beobachtet werden. Deutlich wird dies vor allem, wenn man das Röntgendiffraktogramm der Probe mit der niedrigsten Kristallisationszeit ($t_K = 0,5$ h) mit dem der Glaskeramik, welche bei der höchsten Kristallisationszeit ($t_K = 24$ h) erhalten wurde, vergleicht. Die resultierende Verschiebung beträgt $2\theta \approx 0,2^\circ$.

Ein analoges Kristallisationsverhalten zeigen die Keramiserungsversuche, die mit dem Glas 3 T4Z4 durchgeführt wurden. Die röntgenografischen Ergebnisse des temperaturabhängigen Versuches sind in der Abbildung 5.31 graphisch dargestellt. Es können hier die gleichen, bereits o.g. Betrachtungen vorgenommen werden. Beim Vergleich beider Gläser werden nur geringe Unterschiede sichtbar, z.B. gibt es bei der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 850^\circ\text{C}$ keinen Hinweis auf Kristallphasen. Die petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase ist für diese Glaszusammensetzung nicht nachweisbar. Bei höheren Kristallisationstemperaturen, z.B. $T_K = 1100^\circ\text{C}$, treten ebenfalls Unterschiede auf. Deutlich wird dies vor allem beim Vergleich der Intensitäten der beiden Hauptreflexe der Kristallphasen Cristobalit und h-/t-QMK. Wie aus der Abbildung 5.31 hervorgeht, ist die Intensität des Reflexes des Cristobalites höher und die des Reflexes des h-/t-QMK niedriger im Vergleich zum in Abbildung 5.29 dargestellten Diffraktogramm der entsprechenden Probe.

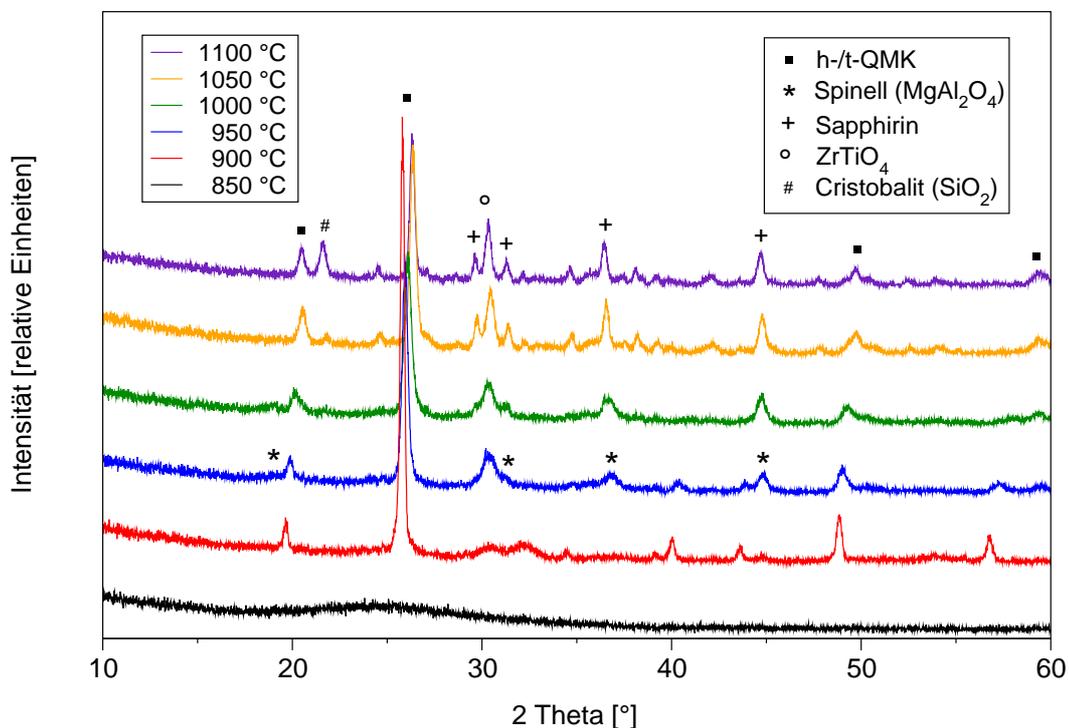


Abbildung 5.31: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ($t_K = 3$ h)

Die Kristallisationsfolge des im kleintechnischen Maßstab hergestellten Glases unterscheidet sich nicht von der des im Labormaßstab erschmolzenen Glases. Wie in den Abbildungen 5.31 und 5.5 gezeigt wird, kommt es zunächst in beiden Fällen zur Ausscheidung von h-/t-QMK ($T_K = 950^\circ\text{C}$) und anschließend wird zusätzlich ZrTiO_4 sowie Spinell gebildet. Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K > 1000^\circ\text{C}$ wird Sapphirin nachgewiesen. Identisch ist auch die bessere Trennung benachbarter Reflexe bei hohen Kristallisationstemperaturen sowie die Verschiebung des Hauptreflexes des h-/t-QMK zu höheren 2θ -Werten mit der Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Unterschiede treten bei den Intensitäten der Reflexe, besonders der Kristallphasen h-/t-QMK und Cristobalit im Bereich der hohen Kristallisationstemperaturen auf, wie aus dem Vergleich beider Abbildungen hervorgeht.

Das Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 wurde ebenfalls den oben beschriebenen Kristallisationsversuchen unterzogen. Die Abbildung 5.32 verdeutlicht die Kristallisationsfolge. Hierbei sind wiederum nur geringe Abweichungen im Kristallisationsverhalten bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen feststellbar. Bei der Kristallisationstemperatur von $T_K = 850^\circ\text{C}$ sind die Kristallphasen h-/t-QMK und die petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase nachweisbar, während bei höheren Temperaturen eine Ausscheidung von h-/t-QMK, ZrTiO_4 und einer Gahnit-Spinell-Mischkristallphase stattfindet. Bei der höchsten Keramisierungstemperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ wurde wieder Cristobalit detektiert. Ebenfalls kann die bereits mehrfach diskutierte Verschiebung des Hauptreflexes der Quarzmischkristallphase beobachtet werden.

Diese Beobachtungen wurden größtenteils auch am Beispiel des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0, welches im Labormaßstab hergestellt wurde, vorgenommen. Allerdings gibt es auch deutliche Unterschiede bei der Bildung der Kristallphasen. Bei einem Vergleich der Abbildung 5.32 mit der Abbildung 5.20 ist erkennbar, daß die Intensität des Hauptreflexes des h-/t-QMK im Fall des im kleintechnischen Maßstab erhaltenen Glases für die Probe, die bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 850^\circ\text{C}$ kristallisierte, signifikant höher ist als bei der entsprechenden Probe des Labormaßstabes. Ein weiterer Unterschied besteht bei der Kristallisation von Cristobalit, welcher in der Glaskeramiken des im Labormaßstab gefertigten Glases mittels Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden konnte. Bei den anderen Kristallisationstemperaturen sind sich die jeweiligen Röntgendiffraktogramme sehr ähnlich.

Die Glaszusammensetzung 3 T4Z4 LMZ, welcher As_2O_3 und Sb_2O_3 als Läutermittel zugegeben wurde, zeigt im Vergleich zum Glas 3 T4Z4 ein anderes Kristallisationsverhalten, wie aus dem Vergleich der Abbildungen 5.33 und 5.31 hervorgeht.

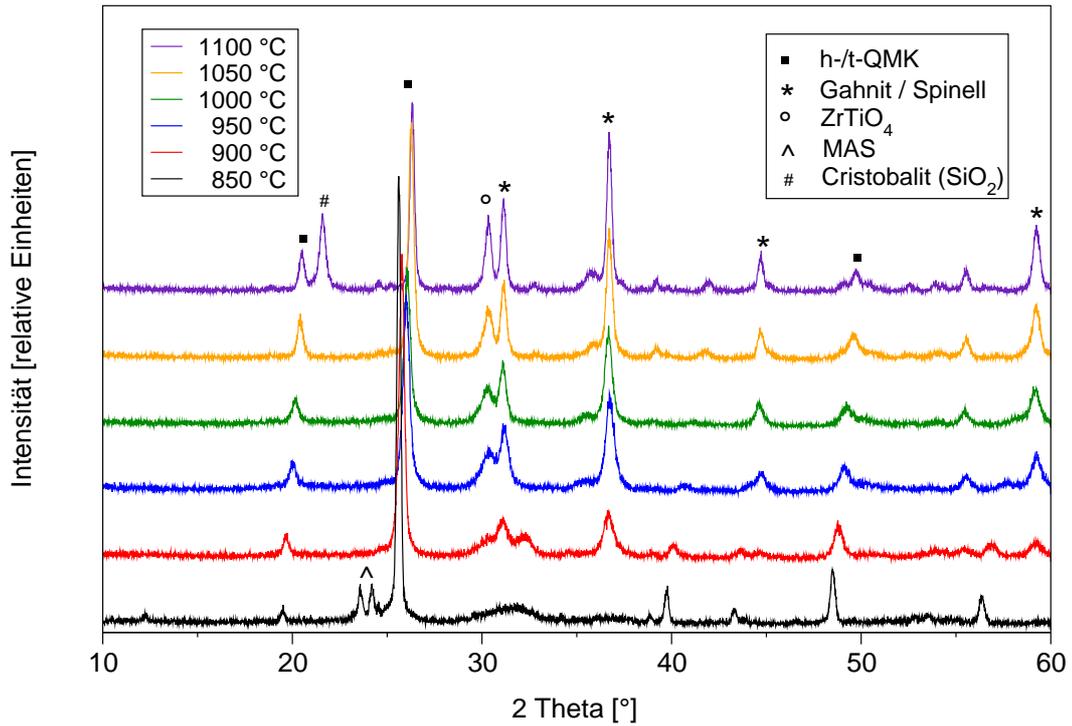


Abbildung 5.32: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisations-temperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ZnO 10,0 ($t_K = 3$ h)

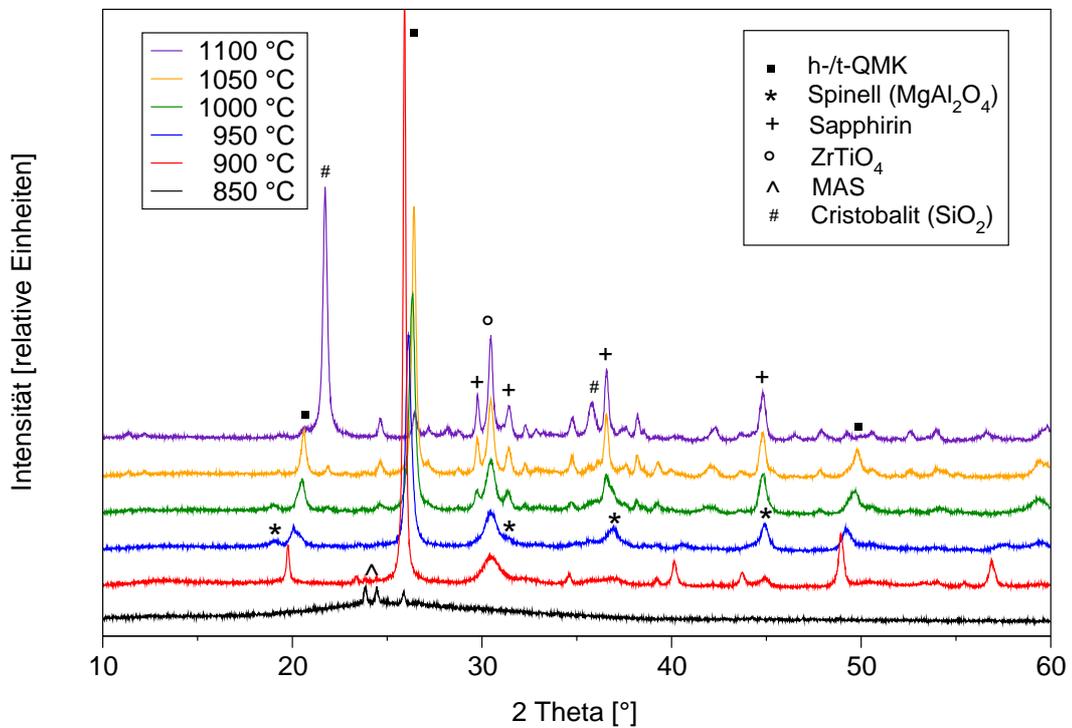


Abbildung 5.33: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisations-temperatur am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 LMZ ($t_K = 3$ h)

In Abbildung 5.33 konnten bereits bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 850^\circ\text{C}$ kristalline Phasen, nämlich die petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase und h-/t-QMK, mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900^\circ\text{C}$ kommt es, wie auch im läutermittelfreien Glas, zur Bildung von h-/t-QMK und ZrTiO_4 . Ein signifikanter Unterschied ist in der Intensität des Hauptreflexes des Zirkoniumtitanates festzustellen. Im weiteren Kristallisationsverlauf werden bei beiden Glaszusammensetzungen die gleichen Kristallphasen ausgeschieden, d. h. h-/t-QMK, ZrTiO_4 und MgAl_2O_4 . Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K \geq 1000^\circ\text{C}$ wird zusätzlich Sapphirin nachgewiesen. Ob nach dem Auftreten von Sapphirin gleichzeitig noch Spinell vorhanden ist, kann nicht eindeutig geklärt werden, da sich die Reflexe beider Kristallphasen überlagern. Einen großen Unterschied bezüglich der gebildeten Kristallphasen gibt es beim Vergleich der beiden Proben, die bei der Kristallisationstemperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ thermisch nachbehandelt wurden. Im Fall der Glaszusammensetzung, die mit Zusatz von Läutermittel (LMZ) erschmolzen wurde, kommt es neben den Kristallphasen ZrTiO_4 und Sapphirin zur massiven Bildung von Cristobalit. Für die Quarzmischkristallphase sind im Röntgendiffraktogramm nur Reflexe geringer Intensität nachweisbar. Cristobalit wird auch in der anderen Probe (Glas 3 T4Z4) gebildet, jedoch kehrt sich das Intensitätsverhältnis beim Vergleich der Hauptreflexe der beiden Kristallphasen, h-/t-QMK und Cristobalit, um.

Die folgenden Abbildungen 5.34 bis 5.37 zeigen jeweils Röntgendiffraktogramme von Proben der vier Gläser, welche den vier Keramisierungsprogrammen KP1-KP4 (Beschreibung siehe Kapitel 4.4.3) unterzogen wurden. Hierbei werden Unterschiede einerseits beim Vergleich der Kristallisationsprogramme und andererseits beim Vergleich der Glaszusammensetzungen deutlich. Zunächst soll der Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung des jeweiligen Glases durch die Keramisierungsprogramme KP1 - KP4 untersucht werden.

Die Abbildung 5.34 zeigt Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Glaskeramiken. Hierbei fällt auf, daß bei Behandlung mit den Keramisierungsprogrammen KP1 und KP4 bzw. KP2 und KP3 die jeweiligen Proben einen ähnlichen Kristallphasenbestand aufweisen. Der setzt sich zusammen aus einer magnesiumalumosilicathaltigen Phase mit petalitähnlicher Struktur (MAS), ZrTiO_4 und Spinell, respektive h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Sapphirin. Die Behandlung der Gläser mit den Keramisierungsprogrammen KP1 und KP4 unterscheidet sich lediglich in einem zusätzlichen Schritt bei einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ für eine Haltezeit $t_{KB} = 15$ min. Die Keimbildungs- sowie die Kristallisationsparameter sind in beiden Programmen gleich, wie im Kapitel 4.4.3 ersichtlich ist. Der geringe Unterschied der beiden Programme ist somit eine Erklärung, daß nach der thermischen Behandlung gleiche Kristallphasen erhalten wurden. Die Keramisie-

rungsprogramme KP2 und KP3 unterscheiden sich in der Kristallisationstemperatur ($T_K = 1030^\circ\text{C}$ respektive $T_K = 1080^\circ\text{C}$). Interessant ist, daß nahezu komplett andere Kristallphasen ausgeschieden werden, als bei den zuvor diskutierten Keramisierungsprogrammen KP1 und KP4. Demzufolge hat bei dieser Glaszusammensetzung der Schritt der Keimbildung einen erheblichen Einfluß auf die Kristallisation. Die Bildung der magnesiumalumosilicathaltigen Kristallphase wurde, bei den im Vorfeld angewendeten einstufigen Kristallisationsprozessen, unter der Verwendung niedriger Kristallisationstemperaturen ($T_K < 850^\circ\text{C}$), in den meisten der untersuchten Gläser nachgewiesen. Bei höheren Kristallisationstemperaturen konnte dann aber nur noch h-/t-QMK detektiert werden. Weiterhin wird auch an diesem Beispiel beobachtet, daß der Unterschied der Kristallisationstemperatur zwischen den Keramisierungsprogrammen KP2 und KP3 von 50 K eine Verschiebung des Hauptreflexes des h-/t-QMK im Fall von KP3 zu höheren 2θ -Werten bewirkt. Die resultierenden Glaskeramiken weisen auch visuell Unterschiede auf, so sind die Proben, welche den Kristallisationsprogrammen KP1 und KP4 unterzogen wurden transparent im Gegensatz zu den beiden anderen Proben, die nicht transparent sind.

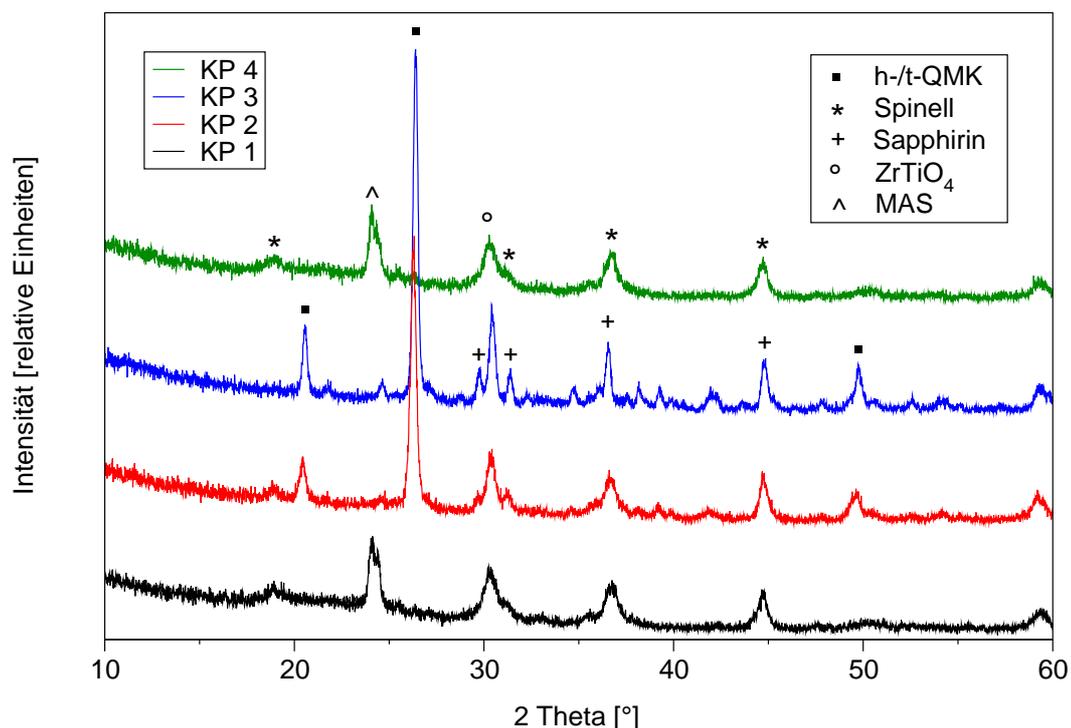


Abbildung 5.34: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit vom Keramisierungsprogramm am Beispiel des Glases 2 T4Z4

In Abbildung 5.35 werden Röntgendiffraktogramme gezeigt, die von nachträglich wärmebehandelten Proben der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 aufgenommen wurden. Der Kristallphasenbestand aus h-/t-QMK, ZrTiO₄ und Sapphirin weist dabei keine Unter-

schiede auf. Die Röntgendiffraktogramme der Proben, die mittels der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP4 behandelt wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung bezüglich Intensität und Lage der Reflexe. Am Beispiel der mit dem Keramisierungsprogramm KP3 hergestellten Probe ist wiederum die Verschiebung des Hauptreflexes der h-/t-QMK-Phase zu höheren 2θ -Werten sichtbar. Wie auch die bessere Trennung der Reflexe von ZrTiO_4 und Sapphirin bei $2\theta \approx 30^\circ$.

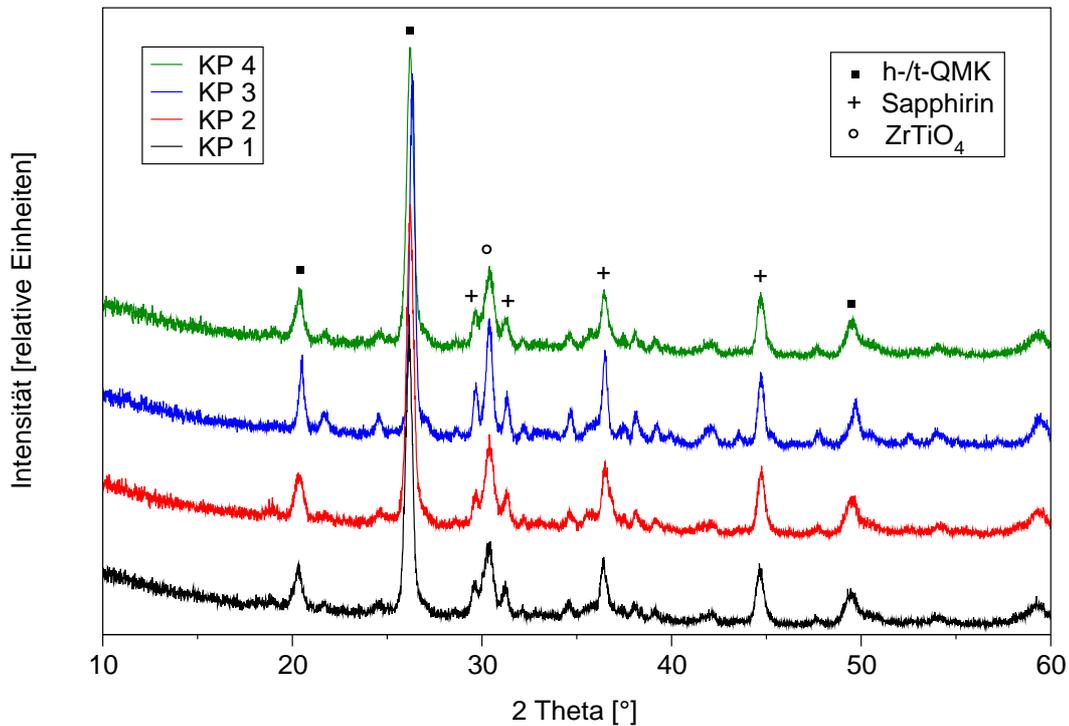


Abbildung 5.35: **Kristallphasenbestand in Abhängigkeit vom Keramisierungsprogramm am Beispiel des Glases 3 T4Z4**

Der Einfluß der MgO-Substitution durch ZnO bei der Behandlung mit den Keramisierungsprogrammen KP1-KP4 wird in Abbildung 5.36 mit den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen gezeigt. Die ausgeschiedenen Kristallphasen sind h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Gahnit für alle erhaltenen Proben. Bei der Bildung von Gahnit werden jedoch, wie vorherige und bereits diskutierte Untersuchungen untermauern, Mg-Ionen in die Struktur eingebaut, ähnlich wie bei der Bildung von Quarzmischkristallen. Somit ist es richtiger, die Kristallisation von Gahnit als Gahnit-Spinell-Mischkristallbildung ($(\text{Zn/Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$) zu bezeichnen. Im Beispiel der Substitution von 10,0 Mol-% MgO durch ZnO dürfte die Kristallisation jedoch mehr auf der Seite des Gahnits liegen, wie im Kapitel 5.1.4 erörtert wurde. In dieser Glaszusammensetzung ist der Kristallphasenbestand, der unter Verwendung der Kristallisationsprogramme KP1, KP2 und KP4 erhaltenen Glaskeramiken, wiederum nahezu identisch, analog zu dem vorher beschriebenen Glas 3 T4Z4. Im Fall der Probe, die dem Keramisierungsprogramm KP3 unterzogen

wurde, ist im dazugehörigen Diffraktogramm wiederum die Verschiebung des Hauptreflexes der QMK-Phase bei $2\theta = 26^\circ$ in Richtung t-QMK (höhere 2θ -Werte) zu erkennen. Somit hat auch bei dieser Glaszusammensetzung die höhere Kristallisationstemperatur einen stärkeren Einfluß auf das Kristallisationsverhalten als die Keimbildung in den Keramisierungsprogrammen KP1 und KP4.

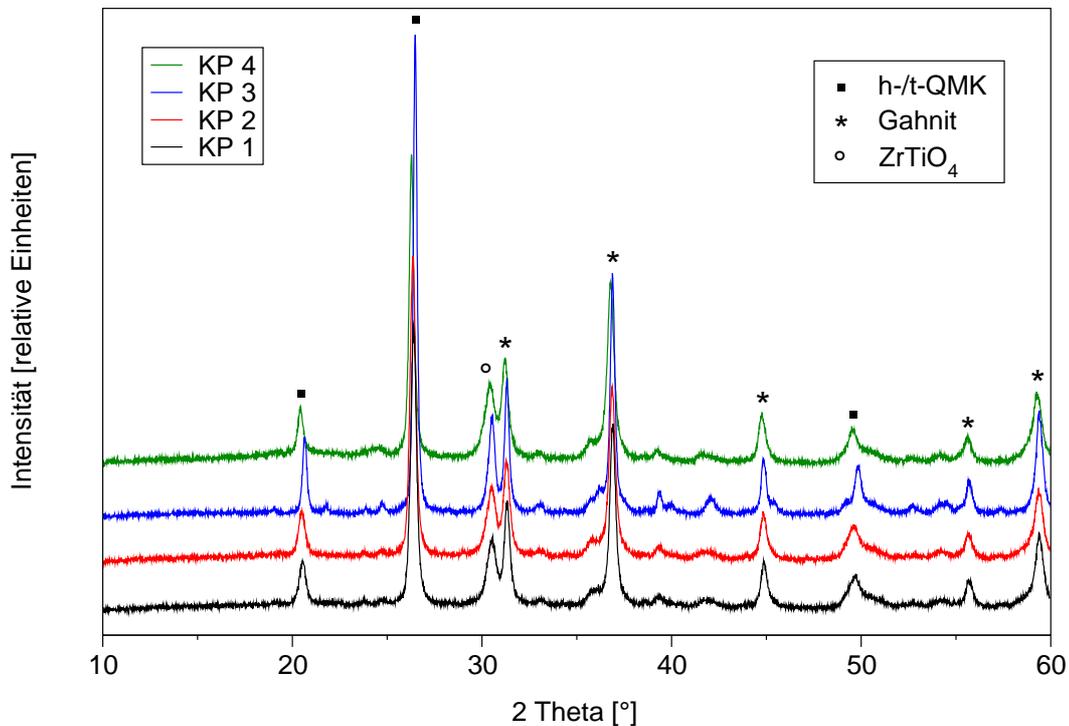


Abbildung 5.36: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit vom Keramisierungsprogramm am Beispiel des Glases 3 T4Z4 ZnO 10,0

Auch bei der Glaszusammensetzung, der Löttemittel zugegeben wurde, zeigt das Kristallisationsverhalten bei der Anwendung der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP4 keine Unterschiede bezüglich der ausgeschiedenen Kristallphasen. In den entsprechenden Proben kommt es zur Bildung von h-/t-QMK, $ZrTiO_4$ und Sapphirin. Im Gegensatz zu den entsprechenden vorher diskutierten Glaskeramiken der Gläser 2 T4Z4, 3 T4Z4 und 3 T4Z4 ZnO 10,0 wird in dieser Probe, die unter der Anwendung des Keramisierungsprogrammes KP3 kristallisierte, auch h-/t-QMK gebildet, jedoch besitzen die entsprechenden Reflexe nur sehr geringe Intensitäten, wie aus der Abbildung 5.37 hervorgeht. Die Hauptkristallphase bildet in dieser Glaskeramik Cristobalit.

In Abbildung 5.38 wird die relative Längenänderung des Glases 3 T4Z4 LMZ und dessen Glaskeramiken graphisch dargestellt. Die Glaskeramiken wurden unter Verwendung einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min, einer Kristallisationszeit von $t_K = 3$ h und Kristallisationstemperaturen im Bereich von $T_K = 800^\circ\text{C}$ bis 1100°C erhalten.

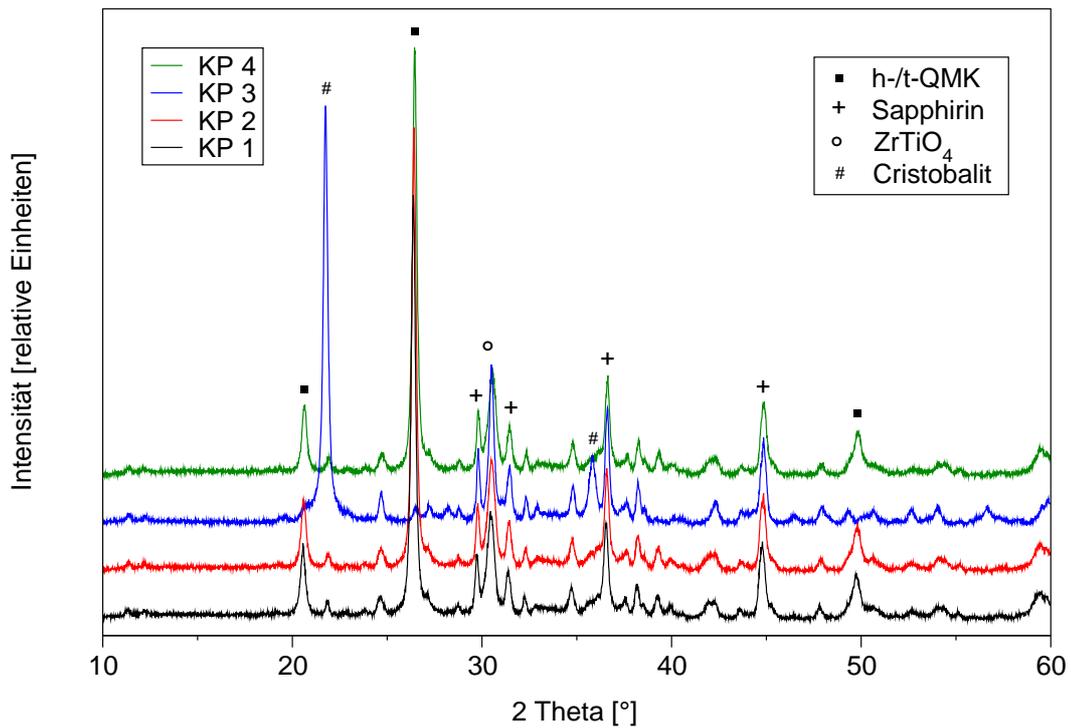


Abbildung 5.37: Kristallphasenbestand in Abhängigkeit vom Keramisierungsprogramm am Beispiel des Glases 3 T4Z4 LMZ

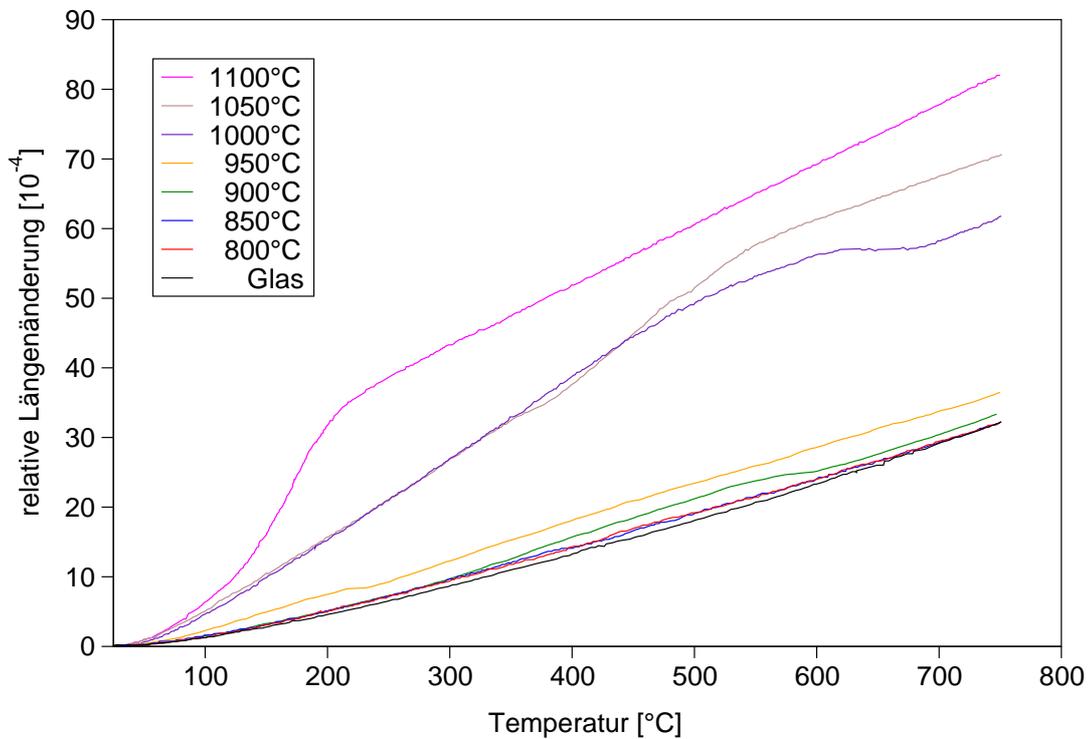


Abbildung 5.38: Relative Längenänderung des Glases 3 T4Z4 LMZ und der durch unterschiedliche Kristallisationstemperaturen ($T_K = 800 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) erhaltenen Glaskeramiken

Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegen die relativen Längenänderungen des Glases und der Glaskeramiken, die mit niedrigen Kristallisationstemperaturen, d. h. bei $T_K = 800^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 850^\circ\text{C}$ wärmenachbehandelt wurden, nah beieinander. Eine leichte Zunahme ist im Fall der Glaskeramik erkennbar, die bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900^\circ\text{C}$ keramisiert wurde. Noch deutlicher wird die Zunahme der relativen Längenänderung bei weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Bei den Glaskeramiken, die durch Kristallisationstemperaturen von $T_K = 1000^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 1050^\circ\text{C}$ erhalten wurden, ist zunächst bis zu einer Temperatur von 520°C bzw. 550°C eine signifikante Zunahme der Längenänderung festzustellen. Ab den genannten Temperaturen kommt es zu einer Abnahme des Anstieges der Längenänderung. Dieser Kurvenverlauf verdeutlicht die Phasenumwandlung der beiden Quarzmischkristallmodifikationen und ist zurückzuführen auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten dieser Modifikationen. Die beiden diskutierten Proben enthalten t-QMK als Hauptkristallphase. Der reine t-QMK besitzt mit $\alpha_{(20-300^\circ\text{C})} = 130 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ einen hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [14]. Beim Aufheizen dieser Proben wandelt sich der t-QMK bei den bereits erwähnten Temperaturen von 520°C bzw. 550°C in die Form des h-QMK um. Der h-QMK besitzt einen wesentlich geringeren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten [54]. In der Literatur wird für den reinen Tiefquarz und Hochquarz der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $\alpha = 150 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bzw. $\alpha = -5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ angegeben [46]. Die Umwandlungstemperatur der reinen Quarzmodifikationen liegt bei 573°C [54, 75, 87]. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu niedrigen Temperaturen bei den Quarzmischkristallmodifikationen resultiert aus dem Einbau der Fremdionen, Al^{3+} - und Mg^{2+} -Ionen, in die Quarzstruktur. Die Modifikationsumwandlung erfolgt bei diesen Proben im Temperaturbereich zwischen 480°C und 530°C [54, 125]. Die Dilatometerkurven bestätigen somit die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, bei denen bereits das Vorhandensein von t-QMK durch die Verschiebung des Hauptreflexes von h-/t-QMK zu höheren 2θ -Werten nachgewiesen wurde.

Die Probe, die bei der höchsten Keramisierungstemperatur kristallisierte, zeigt einen beachtlichen Anstieg der Längenänderung im Temperaturbereich von 120°C bis 190°C . Im weiteren Kurvenverlauf steigt die relative Längenänderung nur allmählich an. Dieses Phänomen ist bedingt durch die Phasenumwandlung, nämlich die des t-Cristobalites in den h-Cristobalit. Die Literatur beschreibt diese Umwandlung in einem Temperaturbereich von 180°C bis 270°C [87]. Nach Höland und Beall [46] wird die Phasenumwandlungstemperatur als nicht konstant bezeichnet, ihre Temperatur wird in dieser Literaturstelle mit $T \approx 215^\circ\text{C}$ angegeben. Begleitet wird die Phasenumwandlung von signifikanten Änderungen der thermischen Ausdehnung. Die a-Achse und die c-Achse

des t-Cristobalites dehnt sich mit einer Rate von $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA K}^{-1}$ bzw. $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA K}^{-1}$ aus. Im Gegensatz dazu liegt die Ausdehnungsrate der a-Achse des h-Cristobalites nur bei $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ \AA K}^{-1}$. Bei der Phasenumwandlung entsteht somit eine sehr große, spontane Kontraktion von -1,0 % entlang der a-Achse und -2,2 % entlang der c-Achse [46]. Die Ausscheidung von t-Cristobalit wurde in dieser Glaskeramik ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt.

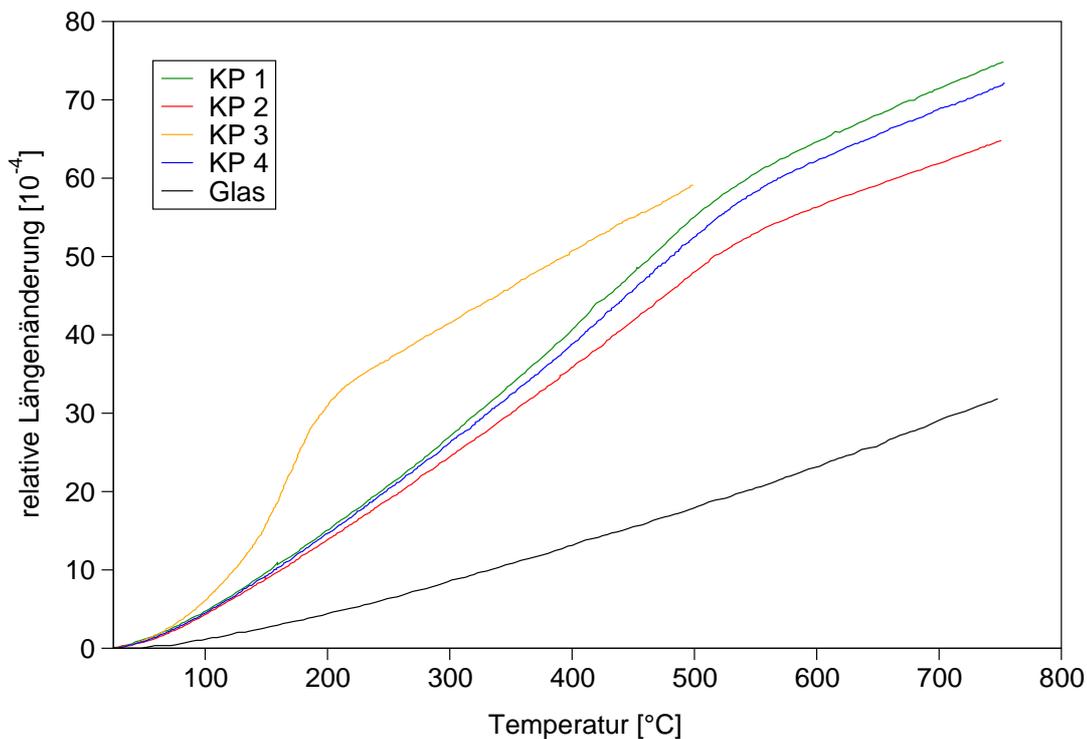


Abbildung 5.39: **Relative Längenänderung des Glases 3 T4Z4 LMZ und der durch unterschiedliche Kristallisationsprogramme (KP1 - KP4) erhaltenen Glaskeramiken**

Die Phasenübergänge der Modifikationen des Quarzmischkristalles bzw. des Cristobalites in den entsprechenden Glaskeramiken sind auch in der Abbildung 5.39 deutlich sichtbar. Im Vergleich zum Glas kommt es wiederum zu einer signifikanten Zunahme der relativen Längenänderung in den Glaskeramikproben, die unter Anwendung der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP4 hergestellt wurden. Der steile Anstieg der Kurven erfolgt bis zu einem Temperaturbereich von 510 °C bis 530 °C , danach steigt die relative Längenänderung nur allmählich an. Der genannte Temperaturbereich charakterisiert auch hier die Umwandlung des t-Quarzmischkristalls in den h-Quarzmischkristall. Die Kurvenverläufe der drei Proben sind nahezu ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch im Anstieg der relativen Längenänderung, der in der Reihenfolge der Kristallisationsprogramme KP2, KP4 und KP1 zunimmt.

Nach der Anwendung des Kristallisationsprogrammes KP3 mit einer Keramisierungstemperatur von $T_K = 1080^\circ\text{C}$ ist bei der dilatometrischen Untersuchung dieser Glaskeramik wiederum ein sprunghafter Anstieg im Verlauf der Kurve zu verzeichnen. Dieser reicht von einer Temperatur von ca. 100°C bis zu einer Temperatur von ca. 200°C , danach kommt es zu einer deutlichen Verringerung im Anstieg des Kurvenverlaufs. Dieser Verlauf geht, wie bereits in Abbildung 5.38 diskutiert, ebenfalls mit der Umwandlung der t-Modifikation in die h-Modifikation des Cristobalites einher.

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von ausgewählten Glaskeramiken in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur werden in Abbildung 5.40 gezeigt. Zum Vergleich wurden auch die Werte der Gläser eingetragen. Bestimmt wurden die Ausdehnungskoeffizienten für einen Temperaturbereich von 25°C bis 200°C .

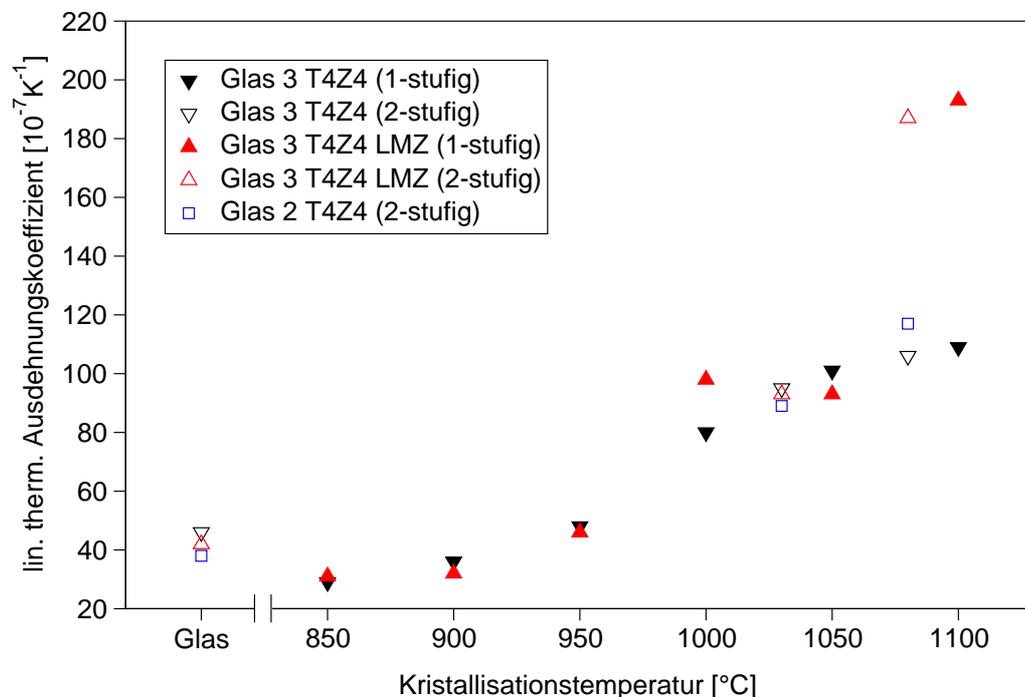


Abbildung 5.40: **Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α im Temperaturbereich von 25°C bis 200°C der Gläser 2 T4Z4, 3 T4Z4 und 3 T4Z4 LMZ sowie von ausgewählten Glaskeramiken**

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen für die Gläser zwischen $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})} = 36 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (Glas 2 T4Z4) und $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})} = 46 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (Glas 3 T4Z4), diese weisen somit nur geringe Unterschiede auf. Durch die Wärmenachbehandlung kommt es ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 1000^\circ\text{C}$ zu einer Zunahme des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum Glas. Gut erkennbar ist der stetige Anstieg des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten am Beispiel der Glaskeramiken, die durch die Kristallisation des Glases 3 T4Z4 erhalten wurden. In den

Verlauf fügen sich auch die zweistufig wärmenachbehandelten Proben gut ein und lassen erkennen, daß ab einer Keramisierungstemperatur von $T_K > 1030^\circ\text{C}$ der Verlauf etwas abflacht. Der Verlauf stimmt im Fall der Proben, die durch die Wärmenachbehandlung des Glases 3T4Z4LMZ hergestellt wurden bis zu einer Temperatur von $T_K < 1000^\circ\text{C}$ sehr gut mit dem der Proben der Glaszusammensetzung 3T4Z4 überein. Ab Kristallisationstemperaturen von $T_K > 1050^\circ\text{C}$ erfolgt ein sprunghafter Anstieg des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die bei $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})}$ ca. $190 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bzw. $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})}$ ca. $200 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ für $T_K = 1080^\circ\text{C}$ respektive $T_K = 1100^\circ\text{C}$ liegen. Dieses Verhalten ist mit der Ausscheidung des t-Cristobalites als Hauptkristallphase zu erklären, die reine Kristallphase besitzt einen sehr hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{(20-300^\circ\text{C})} = 500 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ [14]. Ein linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})} = 200 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ für Cristobalit-Glaskeramiken von Silicatgläsern konnte hiermit erstmals bestimmt werden. Im Fall der beiden anderen Glaszusammensetzungen 3T4Z4 und 2T4Z4 wurden Maximalwerte von $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})} = 110 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bei $T_K = 1100^\circ\text{C}$ bzw. $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})} = 118 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bei $T_K = 1080^\circ\text{C}$ ermittelt. Zur Untersuchung der letzteren Glaszusammensetzung dienten jedoch nur die Proben, die aus den zweistufigen Kristallisationsprozeß resultierten.

In den folgenden Abbildungen 5.41 und 5.42 sind jeweils drei TEM-Aufnahmen von Proben mit unterschiedlicher Temperaturbehandlung zu sehen. Die Glaskeramiken der Glaszusammensetzungen 2T4Z4 respektive 3T4Z4 wurden unter Anwendung der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP3 erhalten.

In der Abbildung 5.41 ist deutlich zu erkennen, wie sich die unterschiedlichen Kristallisationsparameter auf die Ausbildung des Gefüges, speziell auf die Kristallitgröße auswirken. Unter Verwendung des Keramisierungsprogrammes KP1 (Bild a) wird in der Probe ein feinkristallines Gefüge erhalten. Die Kristallgrößen liegen zwischen 10 nm und 45 nm. Mit der Röntgendiffraktometrie konnten für diese Probe die Kristallphasen Spinell, ZrTiO_4 und die petalitähnliche Magnesiumalumosilicatphase nachgewiesen werden. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde in der Probe, welche dem Keramisierungsprogramm KP2 unterzogen wurde, Spinell, Sapphirin, ZrTiO_4 und h-/t-QMK nachgewiesen. In der Glaskeramik, die durch das Keramisierungsprogramm KP3 erhalten wurde, konnten die Kristallphasen Sapphirin, ZrTiO_4 und h-/t-QMK zugeordnet werden. Es wurde zudem eine bessere Trennung benachbarter Reflexe wie auch eine Verschmälerung der Reflexe festgestellt, dies läßt auf die Bildung größerer Kristalle schließen, wie auch durch die Abbildung 5.41 im Bild c bestätigt wird. Die Kristallgrößen liegen hier zwischen 25 nm und 130 nm. Im Fall der anderen Probe (Bild b), bei der die Kristallisationstemperatur 50 K niedriger ist, wurde ein feinkristallines Gefüge mit Kristallgrößen von 20 nm bis 45 nm erhalten. Eine Zuordnung der Kristallphasen mit Hilfe der EDX-

Analyse ist nicht möglich gewesen. Das Kristallisationsprogramm wirkt sich also auf das ausgebildete Gefüges, insbesondere auf die Kristallitgröße, aus.

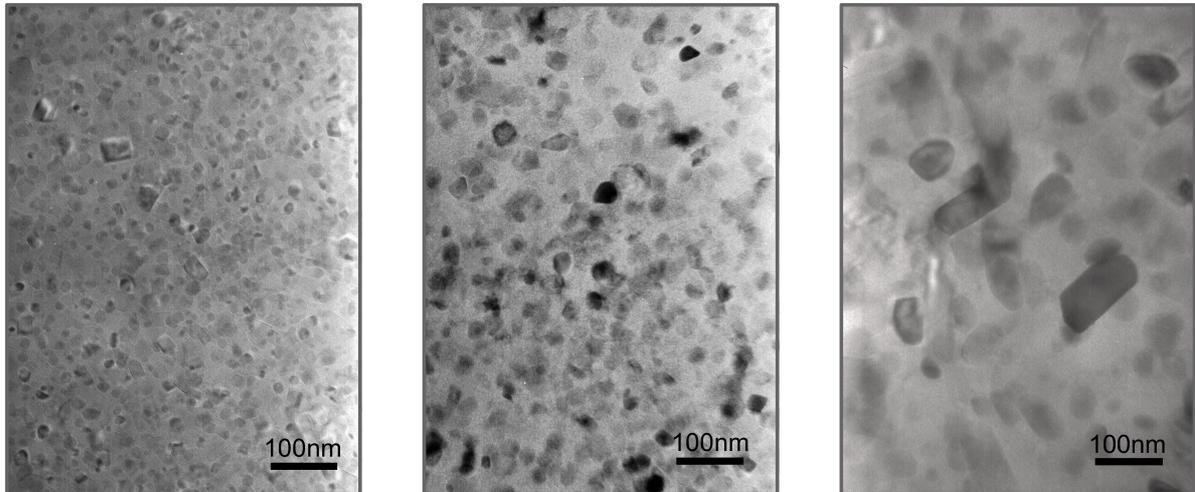


Abbildung 5.41: TEM-Aufnahmen von Glaskeramiken des Glases 2 T4Z4

a) KP1

b) KP2

c) KP3

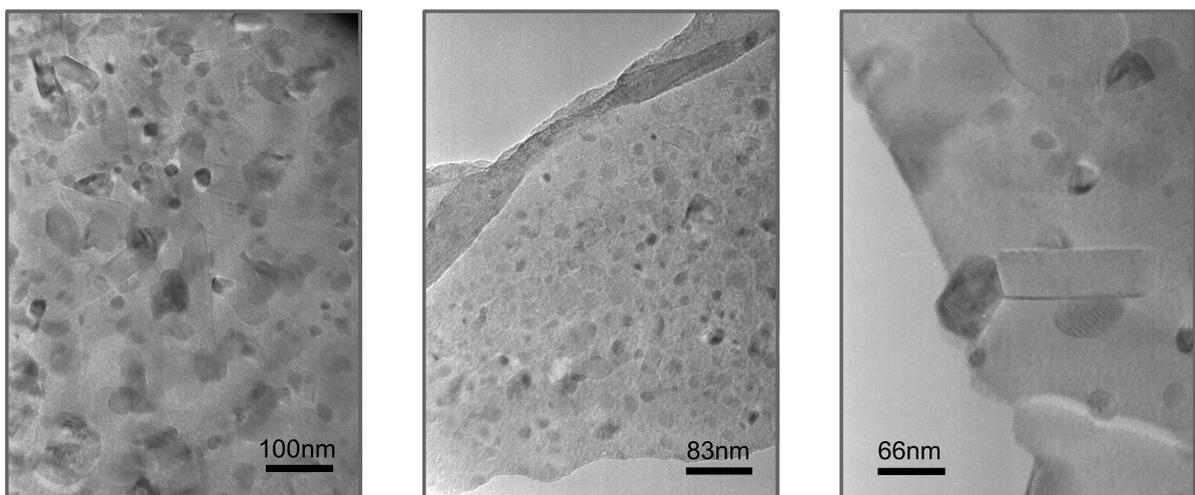


Abbildung 5.42: TEM-Aufnahmen von Glaskeramiken des Glases 3 T4Z4

a) KP1

b) KP2

c) KP3

In der Abbildung 5.42 werden TEM-Aufnahmen von Glaskeramiken der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 gezeigt. Zur feinkristallinen Ausscheidung kommt es hierbei, wenn das Keramisierungsprogramm KP2 angewendet wird (Bild b). Die Kristallitgrößen liegen im Bereich von 10 nm bis 40 nm. Unter Verwendung des Keramisierungsprogrammes KP1 werden in der entsprechenden Probe neben kleinen Kristallen (10-55 nm) auch große, nadelförmige Kristalle (110-200 nm) ausgeschieden, wie im Bild a der Abbildung 5.42 erkennbar ist. In der dritten Aufnahme (Bild c) sind wiederum kleine Kristalle mit einer Größe von ca. 25 nm sichtbar. Weiterhin gibt es große, flächige Kristallite

(ca. 160 nm), wie am oberen und unteren Bildrand deutlich wird. Gebildet werden auch längliche Kristalle mit einer Länge von ca. 150 nm und einer Breite von ca. 45 nm. Der dunkle Kristallit, ziemlich in der Mitte des Bildes hat eine Größe von ca. $80 \times 50 \text{ nm}^2$. Er konnte mittels EDX-Analyse am Transmissionselektronenmikroskop der Kristallphase ZrTiO_4 zugeordnet werden. Die Bestrebung die anhand der Röntgendiffraktometrie nachgewiesenen Kristallphasen mittels EDX-Analyse den Kristallen zuzuordnen, waren wiederum, aufgrund der geringen Kristallitgröße, mit großen Schwierigkeiten verbunden. Meist wurden bei der Untersuchung eines Kristalls die Konzentrationen aller Glaskomponenten gemessen. Das spricht dafür, daß die Restglasphase mit analysiert wurde. Aus den gemessenen Werten war es folglich nicht möglich, die Zusammensetzung der Kristallphasen zu berechnen.

5.2.2 Mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken

In den Abbildungen 5.43 und 5.44 werden einerseits die Mikrohärtigkeit nach Vickers und andererseits der Elastizitätsmodul, jeweils in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur, der Glaszusammensetzungen 2 T4Z4, 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die Werte der Mikrohärtigkeit bzw. des E-Moduls für die Gläser angegeben.

Die Gläser zeigen bereits hohe Werte der untersuchten Eigenschaften. Somit liegen die Werte für die Mikrohärtigkeit zwischen $H_V = 7 \text{ GPa}$ und $H_V = 8 \text{ GPa}$ respektive für den E-Modul zwischen $E = 105 \text{ GPa}$ und $E = 120 \text{ GPa}$. Durch die nachträgliche Temperaturbehandlung erfolgt bei niedrigen Kristallisationstemperaturen keine Verbesserung dieser mechanischen Eigenschaften. Ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 900^\circ \text{C}$ kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Werte für die Mikrohärtigkeit, wobei dieser bei den E-Modulwerten erst bei einer Temperatur von $T_K = 950^\circ \text{C}$ sichtbar wird. Die Werte steigen bis zur Kristallisationstemperatur $T_K = 1050^\circ \text{C}$ weiter an. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf $T_K = 1100^\circ \text{C}$ bringt jedoch keine nennenswerte Verbesserung.

Es treten beim Vergleich der Glaskeramiken der verschiedenen Glaszusammensetzungen untereinander nur geringe Unterschiede der betreffenden Werte auf, oft liegen die ermittelten Werte im Bereich der jeweiligen Fehlergrenzen, dies trifft vor allem für die Bestimmung des E-Moduls zu. Bei der Mikrohärtigkeitsprüfung hingegen treten bei den Proben, im Bereich der höheren Kristallisationstemperaturen, größere Unterschiede auf.

Die Untersuchungen der Proben der Glaszusammensetzungen 2 T4Z4 und 3 T4Z4 zeigen vor allem für die Vickers-Mikrohärtigkeit eine gute Übereinstimmung der ermittel-

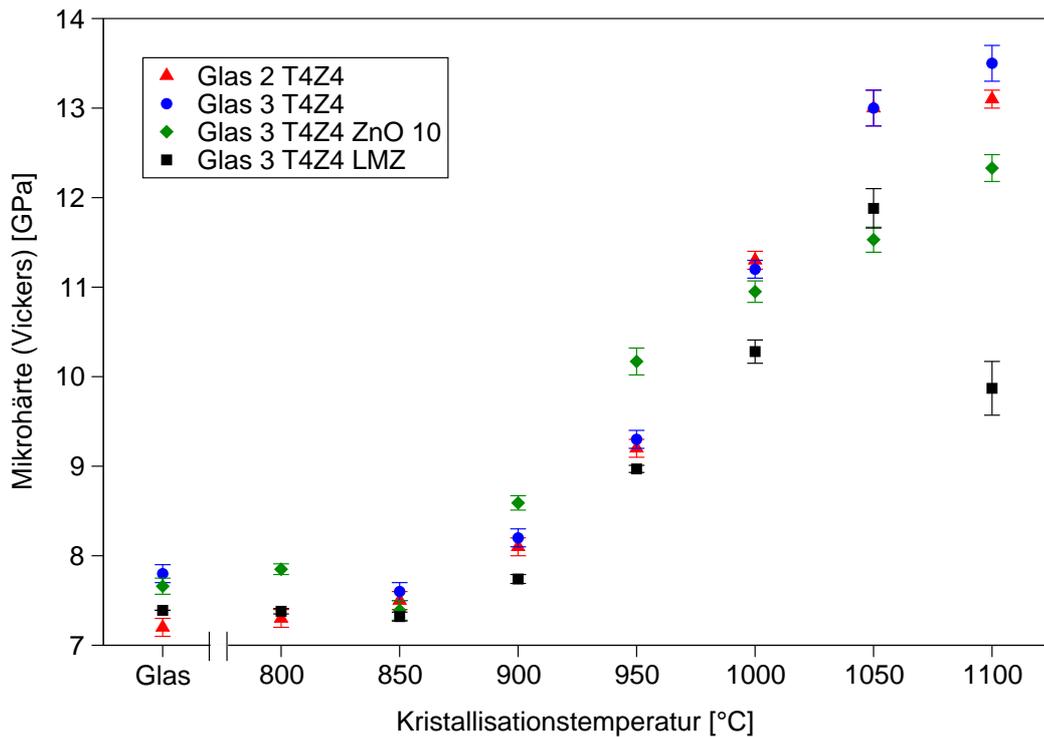


Abbildung 5.43: **Vickers-Mikrohärte in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Gläser 2 T4Z4, 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ** ($t_K = 3$ h; Aufheiz-/Abkühlrate: 5 K/min)

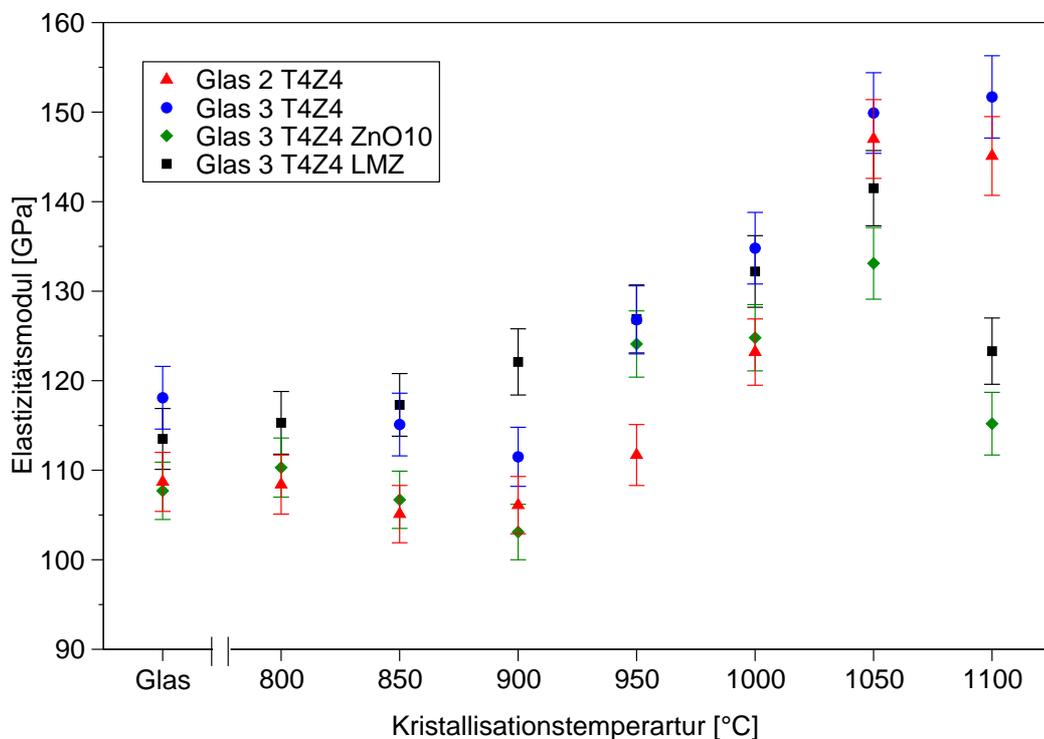


Abbildung 5.44: **Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Gläser 2 T4Z4, 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ** ($t_K = 3$ h; Aufheiz-/Abkühlrate: 5 K/min)

ten Werte. Für den Elastizitätsmodul trifft dies bei höheren Kristallisationstemperaturen ($T_K \geq 1000^\circ\text{C}$) zu. Hier konnten die höchsten Werte mit $H_V = 13,5\text{ GPa}$ und $E = 152\text{ GPa}$ jeweils für die Probe des Glases 3 T4Z4, die bei $T_K = 1100^\circ\text{C}$ keramisiert wurde, erzielt werden.

Der Zusatz von 10,0 Mol-% ZnO und Läutermittel ($\text{As}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$) führt nicht zu einer Zunahme der mechanischen Eigenschaften, im Gegenteil, vor allem bei höheren Temperaturen von $T_K \geq 1050^\circ\text{C}$ liegen die Werte unter denen der bereits besprochenen Proben. In der graphischen Darstellung der Mikrohärtigkeit gegen die Kristallisationstemperatur ist weiterhin zu erkennen, daß ein Wert, nämlich der der Probe mit Läutermittelzusatz, die bei der Kristallisationstemperatur $T_K = 1100^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, nicht im Bereich der anderen Werte liegt. Diese Abweichung läßt sich auf den unterschiedlichen Kristallphasenbestand der Proben zurückführen. In der läutermittelhaltigen Probe stellt Cristobalit die Hauptkristallphase dar. Das Auftreten von Cristobalit führt somit in dieser Glaskeramik zu einer signifikanten Abnahme der Werte für die Mikrohärtigkeit. Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls weicht der Wert der zinkoxidhaltigen Glaskeramik, welche ebenfalls bei der im untersuchten Temperaturbereich höchsten Kristallisationstemperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ keramisiert wurde, stark von den anderen Werten ab. Der ermittelte Wert mit $E = 114\text{ GPa}$ ist im Vergleich zu den entsprechenden Proben der Glaszusammensetzungen 2 T4Z4 mit $E = 145\text{ GPa}$ bzw. 3 T4Z4 mit $E = 152\text{ GPa}$ deutlich niedriger. Die Ursache hierfür konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

In der folgenden Abbildung 5.45 soll der simultane Verlauf der Werte der Mikrohärtigkeit und des E-Moduls deutlich gemacht werden. Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit und des Elastizitätsmoduls von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4. Daraus geht hervor, daß mit steigender Kristallisationstemperatur die Werte der Mikrohärtigkeit und des E-Moduls verbessert werden. Diese Abhängigkeit wird durch den Kristallphasenbestand und die Morphologie der Glaskeramiken, wie z. B. die Größe der Kristallite, beeinflußt. Als geeigneter Kristallphasenbestand für das Erreichen ausgezeichneter mechanischer Eigenschaften hat sich die Kombination von Sapphirin oder Spinell mit h-/t-QMK und ZrTiO_4 herausgestellt. Sapphirin und Spinell können dabei auch gemeinsam vorliegen. Die höchsten Eigenschaftswerte wurden bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 1050^\circ\text{C}$ erzielt, wie auch die graphische Darstellung bestätigt. Bei dieser Kristallisationstemperatur befinden sich die Werte für die Härte und den E-Modul beider Glaszusammensetzungen innerhalb der Fehlergrenzen und es konnten in diesem Fall sehr hohe Werte ermittelt werden. Es wurden Werte für die Mikrohärtigkeit von $H_V > 12\text{ GPa}$ und für den E-Modul Werte im Bereich von 145 GPa bis 155 GPa erreicht.

Für die im Labormaßstab hergestellten Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4 befinden sich die Werte der Mikrohärtigkeit mit $H_V = 7,4$ GPa bzw. $H_V = 7,7$ GPa sowie die des E-Moduls mit $E = 120$ GPa bzw. $E = 105$ GPa im selben Bereich wie die im kleintechnischen Maßstab gefertigten Gläser (Abbildungen 5.3 und 5.4). Zum Verlauf der Werte der wärmenachbehandelten Gläser für die Mikrohärtigkeit wurden analoge Beobachtungen gemacht wie die Abbildung 5.24 am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 ZnO 10,0 belegt. Auch bei den im Labormaßstab hergestellten Gläser wurden für die Glaskeramiken, welche mit Kristallisationstemperaturen von $T_K \geq 1050$ °C thermisch nachbehandelt wurden, die höchsten Werte für die Mikrohärtigkeit bzw. für den Elastizitätsmodul ermittelt. Beispiele für die Glaszusammensetzungen 2 T4Z4 und 3 T4Z4 sind in der Tabelle 5.3 enthalten.

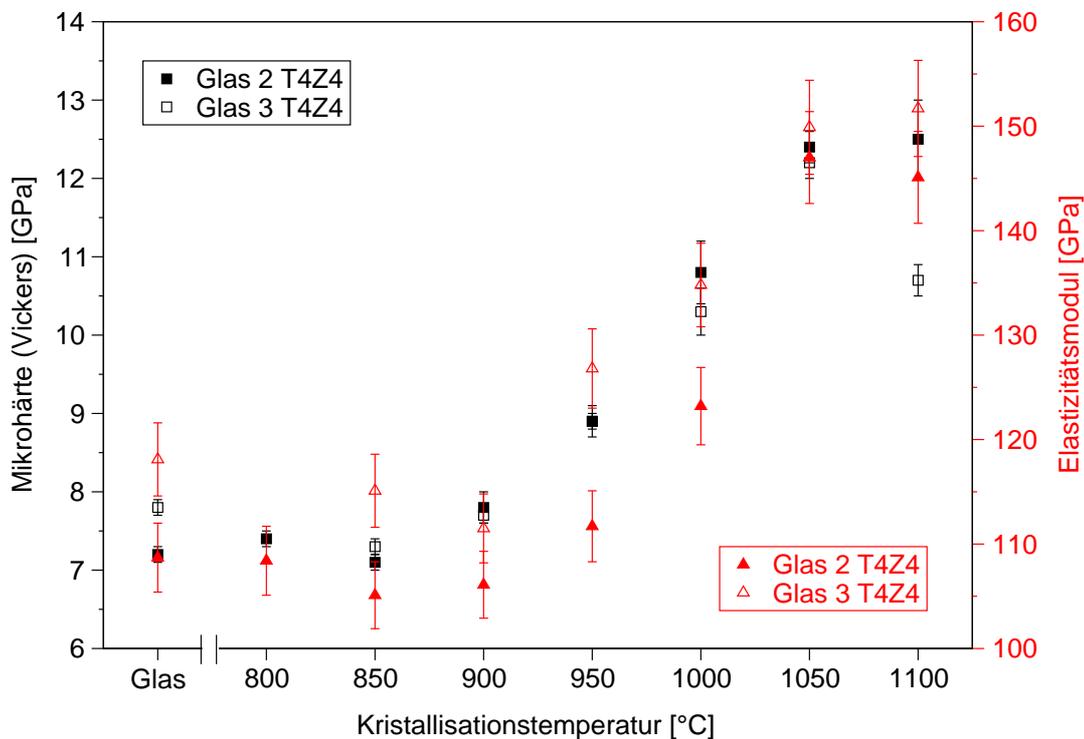


Abbildung 5.45: Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur am Beispiel der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4

($t_K = 3$ h; Aufheiz-/ Abkühlrate: 5 K/min)

In Tabelle 5.10 sind die mechanischen Eigenschaften der vier Gläser, welche im kleintechnischen Maßstab hergestellt wurden, gegenüber gestellt sind. Weiterhin sind die Eigenschaftswerte der resultierenden Glaskeramiken der Keramisierungsprogramme KP1 bis KP4 angeführt.

Aus Tabelle 5.10 geht hervor, daß bereits die Gläser hohe Werte für die Mikrohärtigkeit und den E-Modul aufweisen. Die Härte liegt bei Werten von $H_V = 7-8$ GPa und für den E-Modul wurden Werte von $E > 100$ GPa erreicht. Die Kristallisation führte zu einer Erhöhung der Härtewerte H_V bis > 12 GPa und der E-Modulwerte E bis > 140 GPa.

Bei den Glaszusammensetzungen mit dem Zusatz weiterer Oxide verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften geringfügig, sie genügen jedoch immer noch den gestellten Anforderungen ($H_V > 8$ GPa, $E > 100$ GPa).

Die Substitution von MgO durch ZnO wirkt sich dabei weniger auf das Kristallisationsverhalten aus als die Zugabe von As_2O_3 und Sb_2O_3 . Die Proben der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP4 enthalten mit h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Sapphirin nahezu den gleichen Kristallphasenbestand, was auch in den fast identischen Werten der Mikrohärtigkeit und des Elastizitätsmoduls zum Ausdruck kommt. Im Fall der Probe des Keramisierungsprogrammes KP3 kommt es hauptsächlich zur Ausscheidung von Cristobalit neben ZrTiO_4 und Sapphirin.

Der spezifische Elastizitätsmodul ist in der Tabelle ebenfalls aufgeführt. Er berechnet sich aus dem Elastizitätsmodul und der Dichte. Für die untersuchten Proben wurden hohe Werte erhalten. Sie bewegen sich im Bereich von $E/\rho = 37\text{-}47 \cdot 10^5$ N cm g⁻¹. Die Werte des spezifischen E-Moduls der Gläser sind vergleichbar mit denen, die in einem Patent von Pannhorst [41] an vorgespannten Gläsern ermittelt wurden. Durch die Keramisierung konnten die Werte für die Glaskeramiken im Vergleich zum jeweiligen Ausgangsglas noch gesteigert werden.

Die Biegebruchfestigkeit wurde mittels 4-Punkt-Prüfapparatur von den vier Ausgangsgläsern und von ausgewählten Glaskeramiken der Keramisierungsprogramme KP2 und KP3 bestimmt. Bereits für die Gläser konnten hohe Biegebruchfestigkeiten erzielt werden. Das Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 wies mit $\sigma_{4PB} = 96$ MPa den niedrigsten Wert auf. Für die Glaszusammensetzung mit Läutermittelzusatz wurde mit $\sigma_{4PB} \approx 130$ MPa der höchste Wert bestimmt. Wiederum konnte auch im Fall der Biegebruchfestigkeit eine signifikante Erhöhung der Werte durch die nachträgliche Wärmebehandlung der Gläser beobachtet werden. Bei allen vier Beispielen wurden mit dem Keramisierungsprogramm KP2 deutlich bessere Werte erhalten als mit dem Keramisierungsprogramm KP3. Zurückzuführen ist dies auf die Ausbildung der Gefügestruktur. Diese ist im Fall des Keramisierungsprogrammes KP2 feiner, d. h. es werden kleinere Kristallite ausgeschieden, wie auch beim Vergleich der TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.41 bzw. 5.42 deutlich wird. Für die entsprechenden Proben, welche dem Keramisierungsprogramm KP2 unterzogen wurden, liegen die gemessenen Werte bei $\sigma_{4PB} \approx 420$ MPa. Die zinkhaltige Glaszusammensetzung bildet jedoch mit $\sigma_{4PB} \approx 340$ MPa eine Ausnahme. Die Proben, welche mit dem Keramisierungsprogramm KP3 behandelt wurden, zeigen Biegebruchfestigkeiten von $\sigma_{4PB} \approx 300$ MPa.

Die Angabe der Oberflächenrauigkeit R_a der Glas- bzw. Glaskeramikproben soll als Richtwert dienen, da es sich beim Polierprozeß der Oberfläche lediglich um eine

Standardpolierung handelt. Die Werte sind mit einer Optimierung des Poliervorganges noch verbesserbar. Auch befand man sich bei der Bestimmung der Rauigkeit mit dem zur Verfügung stehenden Geräten bereits im Grenzbereich. Die gemessenen Oberflächenrauigkeiten liegen aber schon in einem sehr guten Bereich.

Die Bruchzähigkeit wurde an ausgewählten Proben bestimmt. Hierbei liegen die ermittelten Werte in einer für Magnesiumalumosilicatgläser und deren Glaskeramiken zu erwartenden Größenordnung, nämlich in einem Bereich von $K_{1c} = 1,1 - 1,8 \text{ MPa m}^{1/2}$. Eine Erhöhung der Bruchzähigkeit durch die Wärmenachbehandlung wird ebenfalls deutlich, wie auch die Auswirkung des unterschiedlichen Kristallphasenbestandes der Glaskeramik des Glases 3 T4Z4LMZ (KP3) im Vergleich zu den anderen Glaskeramiken. Eine Bruchzähigkeit von $K_{1c} = 2,9 \text{ MPa m}^{1/2}$ wurde für diese Probe ermittelt. Dieser, in bezug auf die anderen Proben, erhöhte Wert wird durch das Auftreten von Cristobalit, verbunden mit dessen hohen linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der das gesamte Volumen der Probe unter enorme Spannungen setzt, begründet.

Tabelle 5.10: mechanische Eigenschaften der Gläser und Glaskeramiken (4-l-Maßstab)

| Bezeichnung | Mikrohärte [GPa] | E-Modul [GPa] | spezif. E-Modul [10^5 N cm g $^{-1}$] | σ_{4PB} [MPa] | R_a [nm] | K_{Ic} [MPa m $^{1/2}$] |
|---------------------|---------------------|------------------|--|-------------------------|---------------|-------------------------------|
| Glas 2 | $7,2 \pm 0,1$ | 109 ± 3 | 39,9 | 101 ± 11 | 2,5 | $1,5 \pm 0,1$ |
| T4Z4 | KP1 | $9,3 \pm 0,1$ | 123 ± 4 | 40,6 | n.b. | n.b. |
| | KP2 | $11,2 \pm 0,2$ | 136 ± 4 | 43,5 | 425 ± 37 | $1,5 \pm 0,2$ |
| | KP3 | $12,5 \pm 0,2$ | 154 ± 5 | 47,0 | 329 ± 37 | $1,7 \pm 0,2$ |
| | KP4 | $9,8 \pm 0,1$ | 123 ± 4 | 41,3 | n.b. | n.b. |
| Glas 3 | $7,8 \pm 0,1$ | 118 ± 4 | 42,3 | 117 ± 9 | 2,4 | $1,4 \pm 0,1$ |
| T4Z4 | KP1 | $12,8 \pm 0,3$ | 143 ± 4 | 46,2 | n.b. | n.b. |
| | KP2 | $12,3 \pm 0,3$ | 138 ± 4 | 44,4 | 391 ± 30 | $1,6 \pm 0,1$ |
| | KP3 | $12,5 \pm 0,3$ | 147 ± 4 | 46,6 | 341 ± 73 | $1,8 \pm 0,3$ |
| | KP4 | $13,0 \pm 0,3$ | 145 ± 4 | 46,3 | n.b. | n.b. |
| Glas 3 | $7,7 \pm 0,1$ | 108 ± 3 | 37,4 | 96 ± 9 | 1,7 | $1,1 \pm 0,1$ |
| T4Z4 | KP1 | $10,9 \pm 0,1$ | 123 ± 4 | 38,7 | n.b. | n.b. |
| | KP2 | $11,6 \pm 0,1$ | 128 ± 4 | 40,4 | 342 ± 23 | n.b. |
| ZnO 10,0 | KP3 | $12,7 \pm 0,2$ | 133 ± 4 | 42,0 | 290 ± 20 | n.b. |
| | KP4 | $11,6 \pm 0,1$ | 131 ± 4 | 40,8 | n.b. | n.b. |
| Glas 3 | $6,9 \pm 0,1$ | 111 ± 3 | 40,4 | 128 ± 11 | n.b. | $1,2 \pm 0,1$ |
| T4Z4 | KP1 | $10,3 \pm 0,3$ | 145 ± 4 | 46,6 | n.b. | $1,5 \pm 0,4$ |
| | KP2 | $10,1 \pm 0,4$ | 145 ± 4 | 46,8 | 426 ± 30 | $1,4 \pm 0,1$ |
| LMZ | KP3 | $8,5 \pm 0,1$ | 121 ± 4 | 41,4 | 296 ± 36 | $2,9 \pm 0,5$ |
| | KP4 | $10,1 \pm 0,2$ | 145 ± 4 | 46,9 | n.b. | $1,4 \pm 0,1$ |

Kapitel 6

Diskussion

Die Auswahl der Glaszusammensetzungen konzentrierte sich auf zwei Bereiche des glasbildenden Systems $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Diese Bereiche liegen einerseits entlang der Verbindungslinie $\text{SiO}_2-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell) für die Gläser 1 bis 6, diese Gläser unterscheiden sich in ihrer SiO_2 -Konzentration, dabei hat das Glas 1 die höchste und das Glas 6 die niedrigste SiO_2 -Konzentration, und andererseits entlang der eutektischen Linie zwischen den Ausscheidungsfeldern von $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (Cordierit) und MgAl_2O_4 für die Gläser 7 und 8, wobei der Unterschied zwischen diesen Gläsern im Molverhältnis $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ besteht, welches 1,5 respektive 2,0 beträgt. Ziel war es in diesen Gläsern Kristallphasen zur Ausscheidung zu bringen, wie z. B. Quarzmischkristalle (h-/t-QMK), Sapphirin und Spinell. Die beiden letztgenannten Kristallphasen besitzen eine hohe Härte und somit ist auch für die hergestellten Glaskeramiken eine hohe Härte zu erwarten. Der t-QMK führt durch seinen hohen Ausdehnungskoeffizient ($\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} \approx 130 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) und der daraus resultierenden großen Differenz gegenüber der Restglasphase ($\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} \approx 40 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) zu Mikrospannungen im Inneren der Glaskeramik. Die Mikrospannungen sind für die Verfestigung des Materials verantwortlich, demnach sind gute mechanische Eigenschaften wie eine hohe Mikrohärtigkeit, eine hohe Biegebruchfestigkeit und ein hoher Elastizitätsmodul zu erwarten.

Ein weiteres Kriterium für das Erreichen einer hohen Mikrohärtigkeit und eines hohen Elastizitätsmoduls ist die Ausbildung eines homogenen und feinkristallinen Gefüges. Die Gläser aus dem System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ zeigen eine hohe Neigung zur Oberflächenkristallisation und zur Bildung großer Kristallite, die in das Probeninnere hineinwachsen. Somit besteht die Notwendigkeit des Einsatzes von Keimbildnern, um eine Volumenkristallisation zu initiieren. Typische und häufig verwendete Keimbildner sind die Oxide TiO_2 und ZrO_2 , die auch im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzt wurden. Der Einfluß verschiedener Molverhältnisse der Keimbildner zueinander wird im

Kapitel 5.1.3 am Beispiel der Glaszusammensetzung 3 beschrieben.

Der Einsatz von TiO_2 und ZrO_2 wirkt sich auch auf die Glasübergangstemperatur aus, wie aus Tabelle 5.12 hervorgeht. Das Ausgangsglas 3 ohne Keimbildner weist mit 824°C den höchsten und das Glas 3 T8, mit der Zugabe von 8,0 Mol-% TiO_2 , mit 772°C die niedrigste Transformationstemperatur auf. Mit der partiellen Substitution von 2,7; 4,0 und 5,3 Mol-% TiO_2 durch ZrO_2 steigt erwartungsgemäß die Transformationstemperatur an, wie durch die dilatometrisch ermittelten T_g -Werte bestätigt wird. Der alleinige Zusatz von 4,0 sowie 6,0 Mol-% ZrO_2 führt im Vergleich zu den bereits genannten Gläsern zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur, welche nur geringfügig unter der Temperatur des Ausgangsglases liegt. Daraus geht hervor, daß durch den Zusatz von TiO_2 und der Kombination von TiO_2 und ZrO_2 die Transformationstemperatur deutlich gesenkt werden kann, was bei der alleinigen Verwendung von ZrO_2 nicht der Fall ist.

Die Keimbildner beeinflussen auch signifikant die Art der gebildeten Kristallphasen und die Kristallitgröße. Zunächst soll die Kristallisationsfolge des Glases ohne Keimbildnerzusatz diskutiert werden (Abbildung 5.13). Die Kristallisation setzt erst bei hohen Temperaturen ($T_K = 900^\circ\text{C}$) mit der Bildung von h-/t-QMK ein. Der amorphe Anteil der Probe ist dabei noch sehr hoch. Im weiteren Verlauf bildet sich zusätzlich Cordierit, der ab einer Kristallisationstemperatur von $T_K \geq 1000^\circ\text{C}$ als einzige Kristallphase auftritt. Beim Zusatz von 4,0 Mol-% ZrO_2 beginnt die Kristallisation erst bei einer Temperatur von $T_K = 950^\circ\text{C}$. Die Kristallisationstemperatur von $T_K = 1000^\circ\text{C}$ begünstigt die Ausscheidung von Cordierit und h-/t-QMK. Eine weitere Erhöhung der ZrO_2 -Konzentration auf 6,0 Mol-% ZrO_2 senkt die Temperatur für den Kristallisationsbeginn. Bei Kristallisationstemperaturen von $T_K = 900^\circ\text{C}$ und $T_K = 1000^\circ\text{C}$ kommt es zur Bildung von h-/t-QMK als Hauptkristallphase. Im Fall der höheren Kristallisationstemperatur tritt zusätzlich die Kristallisation von Spinell und ZrO_2 auf, wie in Abbildung 5.14 deutlich wird. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß mit dem Anstieg der ZrO_2 -Konzentration die Bildung von Cordierit unterdrückt oder zu höheren Kristallisationstemperaturen verschoben wird. Die Zugabe von 8,0 Mol-% TiO_2 sowie die der Keimbildnergemische setzen den Kristallisationsbeginn auf eine Temperatur von $T_K = 850^\circ\text{C}$ herab. Die Hauptkristallphase im untersuchten Temperaturbereich ist h-/t-QMK. Bei einem Vergleich der Proben, welche durch die nachträgliche Wärmebehandlung unter den Bedingungen $T_K = 1000^\circ\text{C}$ und $t_K = 3\text{h}$ erhalten wurden, ist festzustellen, daß neben h-/t-QMK, im Fall der Zugabe von 8,0 Mol-% TiO_2 , Enstatit gebildet wird, während die anderen Proben (Keimbildnergemische $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$) einen identischen Kristallphasenbestand aus h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Spinell aufweisen (Abbildung 5.15). In dieser Abbildung ist zudem sichtbar, daß der Hauptreflex des h-/t-QMK in den Proben mit der Keimbildnerkombination im Gegensatz zur Glaszusam-

mensetzung 3 T8 bei höheren 2θ -Werten liegt. Diese Verschiebung der 2θ -Werte zeigt, daß die Kombination der beiden Keimbildner, unter Anwendung gleicher Keramisierungsparameter, die Bildung von t-QMK fördert. Daher unterstützt der alleinige Zusatz von TiO_2 den Einbau von Fremdionen (Mg^{2+} , Al^{3+}) in die Quarzstruktur mehr als in den Fällen der Keimbildnergemische bzw. liegt die Umwandlungstemperatur der beiden Quarz-Modifikationen, d. h. der Modifikationswechsel von h-QMK nach t-QMK bei höheren Temperaturen.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Gläser sind sehr gut. Im Vordergrund der Untersuchungen standen dabei die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul. Für die Mikrohärtigkeit liegen die Werte in einem Bereich von $H_V = 7-8$ GPa. Ähnlich verhält sich der Elastizitätsmodul, auch hier liegen die Werte nah beieinander in einem Bereich von $E = 105-114$ GPa (Tabelle 5.6). Ein Einfluß des Keimbildners auf die mechanischen Eigenschaften, Mikrohärtigkeit und Elastizitätsmodul ist demnach nicht feststellbar. Für die Glaskeramiken der Gläser 3 TZ12 bzw. 3 TZ21 wurden systematisch die Mikrohärtigkeit und der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Keramisierungstemperatur bestimmt. Daraus wird deutlich, daß es ab einer Temperatur von $T_K > 950^\circ\text{C}$ zu einem deutlichen Anstieg der Werte dieser mechanischen Eigenschaften kommt, wie in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt wird.

Für die weiteren Untersuchungen wurden die Keimbildner 8,0 Mol-% TiO_2 sowie die Keimbildnerkombination aus je 4,0 Mol-% TiO_2 und ZrO_2 verwendet. Die resultierenden 16 Glaszusammensetzungen wurden systematisch untersucht, d. h. ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften wurden bestimmt. Außerdem wurden einstufige Kristallisationsversuche ($T_K = 800-1100^\circ\text{C}$, $t_K = 3$ h) durchgeführt, um das Kristallisationsverhalten der Gläser zu beurteilen und die mechanischen Eigenschaften der Glaskeramiken zu ermitteln.

Alle Glaszusammensetzungen weisen ein gutes Schmelzverhalten auf, d. h. die Schmelztemperaturen lagen unter $T_S = 1600^\circ\text{C}$. Bei der angewendeten Temperatur schmolzen die Rohstoffe gut auf. Visuell wurde eine gute Viskosität während des Gießprozesses beobachtet. Auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ wurde eine Abhängigkeit des Schmelzverhaltens von der Zusammensetzung der Gläser festgestellt. Demnach wurde die Schmelzbarkeit mit abnehmender SiO_2 -Konzentration verbessert. Die Schmelztemperatur konnte um bis zu 50 K erniedrigt werden, jedoch erhöhte sich die Neigung zur spontanen Kristallisation. Die Transformationstemperaturen der Gläser 1-6 liegen in einem Bereich von 750°C bis 790°C und die Temperaturen der exothermen Peaks zwischen 925°C und 1050°C . Ein Einfluß auf die thermischen Eigenschaften ist bezüglich des Keimbildners erkennbar. Die Werte der Gläser mit dem Keimbildner-

gemisch $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ liegen im Gegensatz zum alleinigen Zusatz von TiO_2 bei höheren Temperaturen. Eine Abhängigkeit innerhalb der Schmelzreihe T4Z4 konnte nicht festgestellt werden, da die Temperaturen nahezu gleich sind. In der Reihe T8 kann tendenziell eine Zunahme der Glasübergangstemperatur wie auch der Kristallisationstemperatur mit sinkender SiO_2 -Konzentration beobachtet werden (Tabelle 5.2). Ein analoges Verhalten zeigen die Gläser 7 und 8, auch hier waren die Temperaturen des Transformationspunktes ($T_g = 745\text{-}775^\circ\text{C}$) und des Kristallisationspeaks ($T_{\text{exotherm}} = 970\text{-}1030^\circ\text{C}$) für die Gläser mit der Keimbildnerkombination höher als die zirkoniumoxidfreien Gläser (Tabelle 5.4). Für den Ausdehnungskoeffizienten wurden Werte von $\alpha_{(100\text{-}500^\circ\text{C})} = 40\text{-}57 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bestimmt.

Die Mikrohärtigkeit wie auch der Elastizitätsmodul ist in den Gläsern 1-6 abhängig von der Glaszusammensetzung. Die Mikrohärtigkeit, deren Werte zwischen $H_V = 7,0\text{-}8,5 \text{GPa}$ liegt, sinkt mit zunehmender SiO_2 -Konzentration (Abbildung 5.3). Das Verhalten des Elastizitätsmoduls wird in gleicher Weise beeinflusst. Die ermittelten E-Modul-Werte bewegen sich im Bereich von $E = 100\text{-}125 \text{GPa}$ (Abbildung 5.4). Ein Einfluß des Keimbildnerzusatzes wurde nicht festgestellt. Zwischen den Gläsern 7 und 8 treten keine Unterschiede der Mikrohärtigkeit auf. Für die Gläser sowohl mit TiO_2 - als auch mit $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ -Zusatz wurde ein Wert von $H_V = 7,9 \text{GPa}$ erhalten.

Die Keramisierung der Gläser sollte zu einer Steigerung der mechanischen Eigenschaften führen. Im Fall der Glaszusammensetzungen 7 und 8 war es größtenteils nicht möglich, unter den genannten Kristallisationsbedingungen stabile Glaskeramiken zu erhalten. Besonders die Gläser mit einem Zusatz von 8,0 Mol-% TiO_2 bereiteten Probleme. Häufig zerbrachen die Glaskeramiken schon während des Keramisierungsprozesses oder bei der mechanischen Nachbearbeitung, wie z. B. beim Trennen des Materials. Die Ursache hierfür ist der Kristallphasenbestand der Glaskeramiken, vor allem die Bildung von Cordierit beeinflusst die mechanische Stabilität stark (Kapitel 5.1.2). Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Gläser 1-6. Doch auch bei diesen Glaszusammensetzungen traten Probleme mit der Stabilität der keramisierten Proben auf. Zutreffend war dies hauptsächlich für die Glaszusammensetzungen 4 und 5 (SiO_2 -Konzentration $\leq 50 \text{Mol-}\%$) unter Anwendung von Kristallisationstemperaturen von $T_K \geq 950^\circ\text{C}$. Die Gläser auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ weisen ein sehr unterschiedliches Kristallisationsverhalten auf, welches von der SiO_2 -Konzentration aber auch vom zugesetzten Keimbildner beeinflusst wird (Abbildungen 5.7 und 5.8). Das Kristallisationsverhalten wirkt sich wiederum auf die mechanischen Eigenschaften aus. Für die mangelnde mechanische Stabilität der Glaskeramiken ist der Kristallphasenbestand, die Kristallitgrößen und der Anteil der Kristallphasen zueinander sowie zur Restglasphase verantwortlich. Aber auch eine unzureichende Homogenität der Ausgangsgläser kann

zur Zerstörung der thermisch nachbehandelten Proben führen. Der Kristallphasenbestand der keramisierten Gläser 4 und 5 ist beim Vergleich beider Schmelzreihen (T8 und T4Z4) stark unterschiedlich, innerhalb einer Schmelzreihe jedoch nahezu gleich. Somit wird die Bildung der Kristallphasen vorwiegend vom zugegebenen Keimbildner beeinflusst. Der Kristallphasenbestand setzt sich in den zirkoniumoxidfreien Glaskeramiken bei einer thermischen Nachbehandlung mit Temperaturen von $T_K \geq 950^\circ\text{C}$ vorwiegend aus den Kristallphasen Cordierit und Sapphirin zusammen. Die Glaskeramiken mit dem Keimbildnergemisch $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (2. Schmelzreihe) enthielten hauptsächlich h-/t-QMK, ZrTiO_4 , Spinell und Sapphirin. In den Proben der Glaszusammensetzung 5 wurde bei einer Temperatur von $T_K \geq 1050^\circ\text{C}$ zusätzlich Cordierit ausgeschieden. Dieser Kristallphasenbestand liegt aber auch in den Proben der restlichen Glaszusammensetzungen vor, die sich größtenteils durch sehr gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Weshalb die Glaskeramiken der Zusammensetzungen 4 und 5 dennoch eine geringe Stabilität aufwiesen, konnte nicht geklärt werden. Auffällig ist, daß in diesen Glaskeramiken bevorzugt Cordierit gebildet wird. Der Grund für die geringe Stabilität könnte in der Kombination mit den anderen auftretenden Kristallphasen sowie am Anteil der einzelnen Kristallphasen liegen. Weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden nicht durchgeführt, da dies nicht zur Zielstellung der Arbeit gehörte. Eine Optimierung des Kristallisationsprozesses für diese Glaszusammensetzungen, mit der durchaus die Bildung eines geeigneten Kristallphasenbestandes erreicht werden kann, war nicht Gegenstand der Arbeit.

Die Messung der Mikrohärtigkeit und des Elastizitätsmoduls an ausgewählten Proben ergaben Werte von $H_V = 13\text{ GPa}$ und $E = 150\text{ GPa}$. Durch die Wärmenachbehandlung der Gläser konnte somit eine signifikante Erhöhung dieser beiden mechanischen Eigenschaften erreicht werden. Sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Härte und des E-Moduls wurden mit den aus den Glaszusammensetzungen 2 und 3 mit Keimbildnerkombination (T4Z4) hergestellten Glaskeramiken erhalten. Der mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesene Kristallphasenbestand der entsprechenden Proben, ist eine Kombination von t-QMK, ZrTiO_4 und Sapphirin. Der optimale Temperaturbereich der Kristallisation liegt bei $T_K = 1000 - 1050^\circ\text{C}$.

Die Auswirkungen der Teilsubstitution von MgO durch ZnO hinsichtlich der Schmelzbarkeit, des Verarbeitungsbereiches, der Kristallisation und der thermischen sowie mechanischen Eigenschaften wurde am Beispiel des Glases 3 T4Z4 untersucht. Substituiert wurden 2,5; 5,0 bzw. 10,0 Mol-% MgO durch ZnO. Was die Schmelzbarkeit, d. h. die Verringerung der Schmelztemperatur sowie die Vergrößerung des Verarbeitungsbereiches des Glases anbelangt, wurden keine deutlichen Verbesserungen erzielt. Hinsichtlich der thermischen Eigenschaften der Gläser wurde festgestellt, daß mit steigender

ZnO-Konzentration die Glasübergangstemperatur sowie die Temperatur des Kristallisationspeaks abnimmt. Im Fall der höchsten ZnO-Konzentration von 10,0 Mol-% wurde im Vergleich zum zinkoxidfreien Glas eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von $T_g \approx 30$ K und die Verschiebung des Kristallisationspeaks zu geringeren Temperaturen um ca. 25 K beobachtet. Zusätzlich besitzt dieses Glas mit $\alpha_{(100-500^\circ\text{C})} = 34 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ den niedrigsten Ausdehnungskoeffizient (Tabelle 5.7).

Anhand von Kristallisationsversuchen wurde der Einfluß des Zinkoxides sowie verschiedener ZnO-Konzentrationen untersucht. Bei gleichen Kristallisationsbedingungen, z. B. $T_K = 1000^\circ\text{C}$ und $t_K = 3$ h, unterscheidet sich der Kristallphasenbestand nur geringfügig. Die Hauptkristallphase bildet der h-/t-QMK, weiterhin wurde ZrTiO_4 röntgendiffraktometrisch nachgewiesen. Im Fall der zinkoxidfreien Glaskeramik wird zusätzlich Sapphirin und Spinell (MgAl_2O_4) ausgeschieden. In den zinkhaltigen Glaskeramiken erfolgt die Bildung von Gahnit-Spinell-Mischkristallen ($(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$). Das Röntgendiffraktogramm der Glaskeramik mit der niedrigsten ZnO-Konzentration weist zudem auf die Bildung von Spinell hin, wie durch den Reflex (111) bei $2\theta = 19^\circ$ bestätigt wird. Die Reflexintensität geht mit zunehmender ZnO-Konzentration jedoch gegen Null. Spinell ist demnach in der Glaskeramik mit 10,0 Mol-% ZnO mittels Röntgendiffraktometrie nicht mehr nachweisbar. Wenn der Hauptreflex des ZrTiO_4 in den diskutierten Beispielen als konstant betrachtet wird, ist festzustellen, daß die Intensität der Reflexe für den Gahnit-Spinell-MK bei $2\theta = 31,2^\circ$ (220) und $2\theta = 36,7^\circ$ (311) mit der Zunahme der ZnO-Konzentration ansteigt. Die Kristallisationsversuche im Temperaturbereich von $T_K = 800-1100^\circ\text{C}$ dienen zur Beschreibung der Kristallisationsfolge der untersuchten Gläser. Zu den zinkoxidhaltigen Gläsern können folgende, qualitative Aussagen getroffen werden: Die Kristallisation beginnt zunächst mit der Ausscheidung einer magnesium-/zinkalumosilicathaltigen Kristallphase mit petalitähnlicher Struktur. Bei gleicher Kristallisationstemperatur bzw. bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zur Bildung von h-/t-QMK. Im Temperaturbereich von $T_K = 900-950^\circ\text{C}$ wird ZrTiO_4 und $(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ ausgeschieden. Dieser Kristallphasenbestand, h-/t-QMK, ZrTiO_4 und $(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$, bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich, das entspricht einem Intervall von $\Delta T = 150-200$ K, unverändert. Auffallend ist die Verschiebung der h-/t-QMK-Reflexe zu höheren 2θ -Werten, d. h. in Richtung t-QMK mit steigender Kristallisationstemperatur (Abbildung 5.20). Die Abhängigkeit des Kristallphasenbestandes von der Kristallisationszeit im Bereich von $t_K = 0,5-24$ h ($T_K = 1050^\circ\text{C}$) wurde ebenfalls untersucht. Die gebildeten Kristallphasen waren wiederum h-/t-QMK, ZrTiO_4 und $(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$. Die Verschiebung der Reflexe des h-/t-QMK in Richtung t-QMK wurde mit steigender Kristallisationszeit beobachtet. Die Kristallisationszeit hat demzufolge nur einen geringen Einfluß auf die Bildung der Kristallphasen. Für

technologische Anwendungen ist das von Vorteil, da sich der Kristallphasenbestand in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit nicht signifikant verändert. Es ist somit möglich, bereits bei geringen Kristallisationszeiten, z.B. $t_K = 1$ h, einen Kristallphasenbestand zu erhalten, der auch den geforderten mechanischen Eigenschaften gerecht wird, worauf im Kapitel 5.1.4 näher eingegangen wird.

Analoge Beobachtung des Kristallisationsverhaltens wurden an den zinkoxidfreien Glaszusammensetzungen Glas 3 T4Z4 und Glas 2 T4Z4 gemacht. Folglich treten durch den Zusatz einer weiteren Komponente in das Glassystem nur geringe Unterschiede im Kristallphasenbestand auf. Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramiken sind maßgeblich vom Kristallphasenbestand abhängig. Es wurden für die zinkoxidhaltigen Glaskeramiken vergleichbare Werte für die Mikrohärtigkeit, den E-Modul und die Biegebruchfestigkeit erreicht, wie mit den Glaskeramiken der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4. Die Substitution von MgO durch ZnO führte jedoch nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Aus den im Vorfeld durchgeführten Untersuchungen, der im Labormaßstab hergestellten Gläser, wurden vier Glaszusammensetzungen (Glas 2 T4Z4, Glas 3 T4Z4, Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 und Glas 6 T8) ausgewählt, um diese in den kleintechnischen Maßstab zu überführen. Gewählt wurden die vier Gläser, weil sie sich vor allem durch ihr gutes Schmelzverhalten, ihr günstiges Kristallisationsverhalten und die hohen mechanischen Eigenschaften der Gläser wie auch der Glaskeramiken auszeichnen. Zudem wurde am Beispiel des Glases 3 T4Z4 der Einfluß von Läutermittel, d. h. die Kombination von As_2O_3 und Sb_2O_3 , auf das Schmelzverhalten, die Verbesserung der Qualität des Glases im Hinblick auf Blasen sowie das Kristallisationsverhalten überprüft.

Während des Schmelzprozesses bei Schmelztemperaturen von $T_S \leq 1550$ °C wiesen alle fünf Glaszusammensetzungen ein sehr gutes Schmelzverhalten auf, d. h. die Rohstoffe wurden gut aufgeschmolzen und Anzeichen auf spontane Kristallisation waren nicht vorhanden. Es ist gelungen, mit Ausnahme von Glas 6 T8, qualitativ gute Gläser im kleintechnischen Maßstab herzustellen. Eine Verbesserung der Qualität hinsichtlich der Reduzierung bzw. Vermeidung von Blasen im Glas durch die zusätzliche Läuterung konnte anhand visueller Betrachtungen nicht festgestellt werden. Das Glas 6 T8 begann bereits während des Gießvorganges in eine Stahlform spontan zu kristallisieren. Nach dem Abkühlen waren diese Blöcke im gesamten Volumen kristallisiert. Es wurden die Kristallphasen Cordierit und Spinell analysiert.

Die thermischen Eigenschaften der Gläser sind mit denen der im Labormaßstab hergestellten Gläser vergleichbar. Die Glasübergangstemperaturen liegen in einem Intervall von $T_g = 757 - 792$ °C entsprechend den Laborgläsern mit $T_g = 752 - 784$ °C. Da-

bei weist bei beiden Schmelzansätzen das zinkhaltige Glas mit Abstand die niedrigste Glasübergangstemperatur auf. Weiterhin wird festgestellt, daß diese mit zunehmender SiO_2 -Konzentration erhöht wird. Das Glas, dem Läutermittel zugesetzt wurden, besitzt mit $T_g = 792^\circ \text{C}$ eine relativ hohe Glasübergangstemperatur. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten befinden sich in einem Bereich von $\alpha_{(100-500^\circ \text{C})} = 39-46 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Dies ist mit den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(100-500^\circ \text{C})} = 34-45 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, welche für die im Labormaßstab hergestellten Gläser ermittelt wurden, vergleichbar. Der Fehler der dilatometrischen Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird mit $\alpha_{(100-500^\circ \text{C})} = \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ angegeben, demzufolge liegen diese innerhalb der Fehlergrenzen. Im Hinblick auf die thermischen Eigenschaften der Gläser läßt sich sagen, daß die Maßstabsvergrößerung keine signifikanten Unterschiede zum Labormaßstab aufweist.

Die Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten der Gläser liefen zunächst wieder über einstufige Keramisierungsprozesse ab. Hierbei konnten keine Differenzen im Kristallisationsverhalten der im kleintechnischen bzw. Labormaßstab hergestellten Gläser beobachtet werden. Somit kann auch für das Kristallisationsverhalten die Maßstabsvergrößerung als reproduzierbar bezeichnet werden. Beim Vergleich der Kristallisationsfolge dieser vier Glaszusammensetzungen untereinander wurde festgestellt, daß die Kristallisation bei einer Kristallisationstemperatur von $T_K = 850^\circ \text{C}$ mit Ausnahme von Glas 3 T4Z4 beginnt. In den Gläsern Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 und Glas 3 T4Z4 LMZ wird das Auftreten der magnesiumalumosilicat- bzw. magnesium-/zinkalumosilicathaltigen Kristallphase begleitet von der Bildung von h-QMK. Dieser bildet im Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 die Hauptkristallphase im Gegensatz zum Glas 3 T4Z4 LMZ, wo nur Reflexe geringer Intensität auf diese Kristallphase hinweisen. Die Kristallisation beginnt im Glas 3 T4Z4 erst ab einer Temperatur von $T_K = 900^\circ \text{C}$ mit der Ausscheidung von h-/t-QMK, wobei die Intensität der Reflexe im Hinblick auf den weiteren Kristallisationsverlauf auch das Maximum bei dieser Temperatur erreicht. Zusätzlich setzt die Bildung von ZrTiO_4 ein. Die anderen Glaszusammensetzungen zeigen bei dieser Kristallisationstemperatur, im Hinblick auf die Art der gebildeten Kristallphasen wie auch die Reflexintensität, ein analoges Verhalten. Im weiteren Kristallisationsverlauf kommt es zur Bildung von MgAl_2O_4 bzw. $(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0) und ab Kristallisationstemperaturen von $T_K \geq 1000^\circ \text{C}$ zur Ausscheidung von Sapphirin. Die Kristallisation von Sapphirin setzt im Fall von Glas 3 T4Z4 LMZ bei geringeren Temperaturen ein als bei den beiden anderen zinkoxidfreien Gläsern. Im Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 ist über ein Temperaturintervall von $T_K = 900-1100^\circ \text{C}$ $(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ nachweisbar.

Wie bereits mehrfach diskutiert, ist auch in diesen Glaszusammensetzungen die Verschiebung des Hauptreflexes (101) der Quarzmischkristallphase anhand des Vergleiches

der entsprechenden Röntgendiffraktogramme erkennbar. Die deutliche Differenz von $2\theta \approx 0,6^\circ$ zwischen der Lage des Reflexes beim ersten Auftreten der Kristallphase und der im untersuchten Temperaturbereich höchsten Temperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ wird durch den Modifikationswechsel h-QMK in t-QMK verursacht. Bei niedrigen Kristallisationstemperaturen werden ausreichend Fremdionen (Al^{3+} , Mg^{2+}) in das Quarzgitter eingebaut, die eine Stabilisierung der metastabilen Form des h-QMK hervorrufen. In Proben, die höheren Kristallisationstemperaturen ausgesetzt waren, sind nur wenige Fremdionen enthalten, so daß sich während des Abkühlens die Hochform in die Tiefform umwandelt. Diese Beobachtung konnte am Beispiel des Glases 3 T4Z4 LMZ auch dilatometrisch bestätigt werden (Abbildung 5.38). Zunächst ist erkennbar, daß bis zu einer Kristallisationstemperatur von $T_K \leq 950^\circ\text{C}$ kaum Unterschiede im thermischen Verhalten des Glases bzw. der Glaskeramiken auftreten. Der Kurvenverlauf der relativen Längenänderung der Glaskeramiken, welche bei einer Temperatur von $T_K = 1000^\circ\text{C}$ bzw. $T_K = 1050^\circ\text{C}$ kristallisierten, hebt sich deutlich von den anderen ab. Für beide Kurvenverläufe ist bis zu einer Temperatur von 520°C respektive 550°C ein starker Anstieg der relativen Längenänderung ersichtlich, danach ist die thermische Ausdehnung vergleichbar mit dem Glas und den Glaskeramiken, welche durch niedrigere Kristallisationstemperaturen erhalten wurden. Die Anomalie des Kurvenverlaufs der relativen Längenänderung ist charakteristisch für eine Modifikationsumwandlung. Die Umwandlungstemperatur für den reinen Quarz liegt bei 573°C . Durch den Einbau von Fremdionen wird die Umwandlungstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die dilatometrischen Untersuchungen bestätigen somit die Existenz von t-QMK in diesen Proben.

Bei einer Temperatur von $T_K \geq 1050^\circ\text{C}$ kommt es in den vier Gläsern zur Bildung von Cristobalit. Jedoch unterscheiden sich die Gläser bei der Bildung von Cristobalit in der Kristallisationstemperatur und in der Intensität der Reflexe. So ist die Kristallphase im Glas 2 T4Z4 erst ab einer Temperatur von $T_K = 1100^\circ\text{C}$ mit einer sehr geringen Reflexintensität nachweisbar. Die Kristallisation von Cristobalit beginnt im Glas 3 T4Z4 ZnO 10,0 ebenfalls bei dieser Temperatur doch konnte hier eine deutlich höhere Intensität des Reflexes festgestellt werden. Im Glas 3 T4Z4 liegt der Beginn der Cristobalitbildung 50 K niedriger. Bei dieser Temperatur wird auch im Glas 3 T4Z4 LMZ Cristobalit nachgewiesen und bildet bei weiterer Temperaturerhöhung um 50 K, also bei $T_K = 1100^\circ\text{C}$ die Hauptkristallphase, solch ein Effekt wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Somit weicht das Kristallisationsverhalten des Glases mit Läutermittelzusatz stark von den anderen ab. Die dilatometrischen Untersuchungen weisen ebenso auf das Vorhandensein von Cristobalit hin [126]. Wie die Abbildung 5.38 beweist, ist der Kurvenverlauf der relativen Längenänderung dieser Probe

signifikant verschieden von den restlichen Glaskeramiken. Im Temperaturintervall von 120°C bis 190°C kommt es zu einem enormen Anstieg der Kurve. Im weiteren Verlauf ist die Längenänderung deutlich niedriger. Dieser sogenannte „Knick“ der Kurve steht wiederum für eine Modifikationsumwandlung, nämlich der von t-Cristobalit in den h-Cristobalit. Für den reinen Cristobalit wird in der Literatur ein Temperaturbereich von 180°C bis 270°C für diese Umwandlung angegeben [87]. Die Modifikationsumwandlung von Cristobalit ist nicht unproblematisch, da sie mit einer Volumenkontraktion von 2,8 % verbunden ist [54]. Diese entsteht bei der Umwandlung der beiden Cristobalitmodifikationen, d. h. h-Cristobalit in t-Cristobalit, beim Abkühlen der Probe und demzufolge werden hohe Spannungen in den resultierenden Glaskeramiken hervorgerufen, die sehr häufig zur Zerstörung der Glaskeramik führen. Es ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit gelungen, eine stabile Glaskeramik zu erhalten. Diese ist aber für die Anwendung als Festplattensubstrat ungeeignet, denn der gebildete t-Cristobalit besitzt einen sehr hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 100°C bis 200°C . Es wurde ein linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{(25-200^\circ\text{C})}$ von über $200 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ bestimmt. Dieser Aspekt würde einen großen Nachteil beim Verarbeiten des Festplattensubstrates darstellen, z.B. beim Aufbringen der Magnetschichten, denn das erfolgt allgemein bei Temperaturen von $T \geq 400^\circ\text{C}$. Die Kristallisation von Cristobalit führt außerdem zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie später noch diskutiert werden soll. Der Zusatz von Läuermittel hat folglich einen erheblichen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten, vor allem bei hohen Kristallisationstemperaturen ($T_K > 1050^\circ\text{C}$). Die durch die Volumenkontraktion der Kristallphase hervorgerufenen Spannungen, die sogenannten Mikrospannungen, sind jedoch ein Kriterium für die Erhöhung der Festigkeit einer Glaskeramik. Im Fall von Cristobalit werden aber durch zu große Differenzen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, hinsichtlich weiterer Kristallphasen sowie der Restglasphase, so hohe Spannungen erzeugt, daß die Herstellung solcher Glaskeramiken nur schwer zu beherrschen ist. Im allgemeinen haben Cristobalit-Glaskeramiken das Potential, für die Herstellung hochfester Glaskeramiken mit hoher Bruchzähigkeit und gleichzeitig einem sehr hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 100°C bis 200°C , wenn es gelänge, durch die Wahl einer geeigneten Glaszusammensetzung und der Optimierung des Kristallisationsprozesses, hinsichtlich Kristallphasenbestand und entsprechender Kristallitgrößen zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Richtung nicht weiter verfolgt, da sich diese Glaskeramiken für die Anwendung als Festplattensubstrat, aufgrund des hohen Ausdehnungskoeffizient, nicht eignen. Für die Entwicklung neuer, innovativer Werkstoffe bieten die Ergebnisse jedoch einen Ansatz zur Herstellung von Cristobalit-Glaskeramiken mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Im folgenden sollen die mehrstufigen Keramisierungsversuche KP1 bis KP4 (siehe Kapitel 4.4.3) anhand der vier, im kleintechnischen Maßstab hergestellten Gläser diskutiert werden. Vergleicht man zunächst die Glaskeramiken der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4 miteinander, so ist festzustellen, daß die SiO_2 -Konzentration einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten hat. Während die vier erhaltenen Glaskeramiken des Glases 2 T4Z4 kaum Unterschiede im Kristallphasenbestand, bestehend aus h-/t-QMK, ZrTiO_4 , Sapphirin, aufweisen, sind im anderen Fall deutliche Unterschiede zu erkennen (Abbildung 5.35 und 5.34). Hier kommt es bei den Keramisierungsprogrammen KP1 und KP4, also denen ein Keimbildungsschritt vorausgeht und deren Kristallisationstemperatur 1030°C beträgt, zur Ausscheidung der magnesiumalumosilicathaltigen Phase mit petalitähnlicher Struktur, ZrTiO_4 und Spinell. In den beiden anderen Glaskeramiken wird, wie in den Proben des Glases 2 T4Z4, h-/t-QMK, ZrTiO_4 , Sapphirin gebildet. In beiden Glaszusammensetzungen kommt es bei der höheren Kristallisationstemperatur von $T_K = 1080^\circ\text{C}$ (KP3) in den Röntgendiffraktogrammen zur Verschiebung der Reflexe für den QMK zu höheren 2θ -Werten, d. h. in Richtung t-QMK im Vergleich zu den entsprechenden Diffraktogrammen des Keramisierungsprogrammes KP3.

Betrachtet man den Kristallphasenbestand, der auf der Basis des Glases 3 T4Z4 modifizierten Glaszusammensetzungen 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ, so sind wiederum einige Unterschiede sichtbar. Die keramisierten Proben der zinkhaltigen Glaszusammensetzung enthalten die Kristallphasen h-/t-QMK, ZrTiO_4 und aufgrund des Zusatzes von ZnO Gahnit-Spinell-MK ($(\text{Zn}/\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$). Untereinander unterscheiden sich die Glaskeramiken einer Glaszusammensetzung wiederum in der Verschiebung des QMK-Reflexes zu höheren 2θ -Werten bei der Anwendung der Kristallisationstemperatur von $T_K = 1080^\circ\text{C}$. Der Kristallphasenbestand der Glaskeramiken des Glases mit Läutermittelzusatz ist im Fall der Keramisierungsprogramme KP1, KP2 und KP4 ähnlich den Glaskeramiken des läutermittelfreien Glases. Bei der Anwendung des Keramisierungsprogrammes KP3 treten aber signifikante Unterschiede auf. Die Hauptkristallphase in der Probe mit Zusatz von $\text{As}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ bildet Cristobalit. Demnach hat auch hier, wie bereits bei den von der Kristallisationstemperatur abhängigen Versuchen deutlich wurde, der Läutermittelzusatz einen erheblichen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten. Die Existenz von Cristobalit, wie auch die von t-QMK, konnte wiederum durch die dilatometrische Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der daraus resultierenden relativen Längenänderung, wie in der Abbildung 5.39 gezeigt wird, bestätigt werden.

Die ermittelten mechanischen Eigenschaften, im Vordergrund stehen zunächst die Vickersmikrohärte und der Elastizitätsmodul der vier Gläser sind bereits sehr gut. Für die Mikrohärte konnten Werte im Bereich von $H_V = 7,2\text{-}7,8\text{ GPa}$ respektive für

den E-Modul $E = 108 - 118$ GPa ermittelt werden. Die mechanischen Eigenschaften der Gläser zeigen zudem eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Eigenschaften der im Labormaßstab hergestellten Gläser ($H_V = 7,4 - 7,8$ GPa und $E = 105 - 120$ GPa). Auch wurde wiederum die Beobachtung gemacht, daß durch Wärmenachbehandlung die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Die Kristallisationstemperatur beeinflusst die Bildung der Kristallphasen, von denen wiederum die mechanischen Eigenschaften abhängig sind. Maßgeblich verantwortlich für die Eigenschaften ist die Bildung der SiO₂-haltigen Kristallphasen, speziell QMK und Cristobalit. Deutlich wird das vor allem am Beispiel der Mikrohärte (Abbildung 5.43). Größtenteils beginnt die Kristallisation von h-QMK bei einer Temperatur von $T_K = 900$ °C. Für diese Temperatur kann ein leichter Anstieg der Mikrohärte registriert werden. Die Werte steigen bei weiterer Erhöhung der Kristallisationstemperatur allmählich an und erreichen ihr Maximum bei den im untersuchten Temperaturbereich höchsten Kristallisationstemperaturen, nämlich bei $T_K = 1050$ °C und $T_K = 1100$ °C. Bei diesen Temperaturen wurde den Proben durch die entsprechenden Röntgendiffraktogrammen anhand der Verschiebung der Reflexlage des QMK zu höheren 2θ -Werten t-QMK zugeordnet. Eine Ausnahme bildet hier die Probe des Glases 3 T4Z4 LMZ, bei der als einzige eine signifikante Abweichung des zu erwarteten Wertes besteht. Es wird bei der Anwendung der höchsten Temperatur eine signifikante Verringerung der Mikrohärte festgestellt. Diese Probe weicht auch im Kristallphasenbestand von den anderen Proben ab, da hier QMK nur in sehr geringen Anteilen gebildet wird. Die Hauptkristallphase bildet Cristobalit, dessen Existenz sich negativ auf die Mikrohärte auswirkt. Ein ähnliches Verhalten wird im Fall der Bestimmung des Elastizitätsmoduls gezeigt (Abbildung 5.44).

Die Anwendung der Keramisierungsprogramme KP1 bis KP4 führen ebenfalls zu einer Erhöhung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den entsprechenden Gläsern 2 T4Z4, 3 T4Z4, 3 T4Z4 ZnO 10,0 und 3 T4Z4 LMZ. Somit wurden Werte für die Mikrohärte nach Vickers von H_V bis zu > 12 GPa und für den E-Modul von E bis zu > 140 GPa ermittelt. Der spezifische E-Modul wurde aus dem gemessenen E-Modul und der Dichte der Probe berechnet. Die Werte der Glaskeramiken wie auch der Gläser liegen in einem Bereich von $E/\rho = 37 - 47 \cdot 10^5$ N cm g⁻¹. Ein wesentliches Kriterium für Festplattensubstrate ist eine hohe Formstabilität, diese wird durch den spezifischen E-Modul charakterisiert. Um die maximale Auslenkung W (disk flutter) an den Außenrändern der Festplatte gering zu halten, sollte der spezifische E-Modul $E/\rho > 40 \cdot 10^5$ N cm g⁻¹ sein. Die geforderten Werte werden am Beispiel der untersuchten Glaskeramiken erfüllt. Die Biegebruchfestigkeit, welche durch eine 4-Punkt-Prüfanordnung gemessen wurde, weist ebenfalls sehr hohe Werte auf. Diese Werte liegen bei den Glaskeramiken im Intervall von $\sigma_{4PB} = 290 - 426$ MPa und betragen damit das 3- bis 4-fache der Biegebruch-

festigkeit der jeweiligen Gläser. Hierbei ist ein Einfluß der Glaszusammensetzung und des Keramisierungsprogrammes und dementsprechend der daraus resultierenden Bildung der Kristallphasen, wie h-/t-QMK, Sapphirin und Spinell, deutlich erkennbar. Die Oberflächenrauigkeit der Gläser und Glaskeramiken wurde durch Interferenzmikroskopie bestimmt. Die dabei ermittelten Werte dienen jedoch nur als Richtwerte, da der Prozeß der Probenpräparation, d. h. der Polierprozeß nicht optimiert wurde. Es handelt sich dabei lediglich um eine Standardpolierung zunächst mit SiO_2 -Papier und anschließender Bearbeitung der Proben mit Diamantsuspension, deren Korngröße schrittweise verringert wurde (6-0,25 μm). Der Polierprozeß dauerte ca. 12 bis 18 Stunden. Die Größenordnung der Oberflächenrauigkeit entsprach dem Grenzbereich des Gerätes der angewendeten Meßmethode (Interferenzmikroskopie). Es wurden Werte von $R_a = 1,2$ - $3,3$ nm für die Oberflächenrauigkeit bestimmt. Einschätzungen zum Einfluß der Kristallitgrößen und des Kristallphasenbestandes können aufgrund der genannten Problematik nicht getroffen werden. Die ermittelten Oberflächenrauigkeiten sind aber dennoch sehr gut und sind durch eine optimierte Probenpräparation und einer geeigneten Meßmethode durchaus noch verbesserbar. Es wird davon ausgegangen, daß dadurch auch die geforderten Werte von $R_a = 0,5$ nm realisierbar sind. An ausgewählten Proben wurde eine Bruchzähigkeit von $K_{1c} = 1,1$ - $1,8$ $\text{MPa m}^{1/2}$ bestimmt. Im Fall der Glaskeramik der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 LMZ (KP3), in der es unter den entsprechenden Kristallisationsbedingungen zur Bildung von Cristobalit, ZrTiO_4 und Sapphirin kommt, wurde ein Wert von $K_{1c} = 2,9$ $\text{MPa m}^{1/2}$ ermittelt. Verantwortlich für die deutlich höhere Bruchzähigkeit ist die Kristallisation von Cristobalit. Auf die anderen Eigenschaften wirkt sich diese Kristallphase jedoch negativ aus, d. h. die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Mikrohärtigkeit, E-Modul und Biegebruchfestigkeit, liegen unter denen der anderen untersuchten Glaskeramiken. Ebenfalls zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den Glaskeramiken der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4 führt der Zusatz von ZnO. Allgemein läßt sich sagen, daß sich die Glaszusammensetzungen 2 T4Z4 und 3 T4Z4 potenziell zur Herstellung von Festplattensubstraten eignen. Speziell unter der Anwendung der Keramisierungsprogramme KP2 und KP3 wurden bei den untersuchten Glaskeramiken sehr gute mechanische Eigenschaften ermittelt. Die beiden Programme unterscheiden sich lediglich in der Kristallisationstemperatur, welche beim Keramisierungsprogramm KP3 mit $T_K = 1080$ °C um 50 K höher ist als beim Keramisierungsprogramm KP2. Die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen führen zu Unterschieden in den Kristallitgrößen, so werden bei der niedrigeren Temperatur kleinere Kristalle mit einer Größe von 10 nm bis 45 nm gebildet (Abbildung 5.41 und 5.42). Die Kristallitgröße beeinflusst wiederum die mechanischen Eigenschaften. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß größere Kristallite von > 100 nm zu

einer höheren Mikrohärtete und einem höheren Elastizitätsmodul führen, während kleinere Kristalle mit einer Größe zwischen 10-50 nm für eine hohe Biegebruchfestigkeit verantwortlich sind.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist, die Untersuchung zur Entwicklung von Glaskeramiken, die sehr gute mechanische Eigenschaften besitzen. Im Vordergrund stehen dabei besonders die Mikrohärtigkeit, der Elastizitätsmodul und die Festigkeit. Weiterhin ist von Bedeutung, daß diese Materialien nur eine geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen dürfen. Die Herstellung dieser Glaskeramiken und in erster Linie die Herstellung der Ausgangsgläser sollte im kleintechnischen eventuell sogar im großtechnischen Maßstab realisierbar sein. Ein Anwendungsbereich dieser Glaskeramiken wäre beispielsweise als Festplattensubstrat speziell in mobilen Systemen wie z. B. Notebooks.

Um diese Kriterien zu erfüllen, ist es zunächst wichtig geeignete Glaszusammensetzungen zu finden, die ein gutes Schmelzverhalten zeigen und nicht zur spontanen Kristallisation neigen. Im sich anschließenden Keramisierungsprozeß sollte ein geeigneter Kristallphasenbestand sowie ein homogenes, feinkristallines Gefüge gebildet werden. Die Kristallitgröße beeinflußt die mechanischen Eigenschaften der Probe und im besonderen Maße deren Oberflächenrauigkeit, somit wird die Bildung kleiner Kristalle vorausgesetzt. Angestrebt werden hierfür Kristallitgrößen mit $d \leq 50$ nm. Als entscheidend erweist es sich, wenn Kristallphasen ausgeschieden werden, die selbst eine hohe Härte besitzen und / oder einen hohen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben und somit über Mikrospannungen im Volumen der Glaskeramik eine Verfestigung hervorrufen.

Die Aufgabe der Arbeit ist es, Phasenbildungsprozesse in ausgewählten Gläsern zu untersuchen und so zu beeinflussen, daß durch die thermische Nachbehandlung der Gläser die gewünschten Kristallphasen gebildet werden und ein feinkristallines Gefüge erhalten wird. Ebenfalls wurden Korrelationen zwischen Kristallphasenbestand und mechanischen Eigenschaften aufgestellt, um somit die optimalen Keramisierungsparameter zur Herstellung der Glaskeramiken zu erhalten.

Die Basis für die Untersuchungen bildete das Glassystem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, aus dem insgesamt acht Glaszusammensetzungen ausgewählt wurden. Davon liegen sechs Zusammensetzungen (Glas 1 - 6) auf der Verbindungslinie $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (Spinell) und die beiden weiteren (Glas 7 und 8) nahe der eutektischen Linie der Ausscheidungsfelder Cordierit und Spinell, jedoch noch im Spinellfeld. Das System ist dafür bekannt, daß daraus hochfeste Gläser bzw. Glaskeramiken hergestellt werden können. Andererseits zeigen die Gläser ein ungünstiges Schmelzverhalten, d. h. hohe Schmelztemperaturen sind erforderlich und oft neigen diese Gläser zur spontanen Kristallisation. Diese beiden Aspekte sind äußerst nachteilig für die klein- bzw. großtechnische Produktion. So führen hohe Schmelztemperaturen zur verstärkten und schnelleren Korrosion der Ofen- und Wannenmaterialien. Die spontane Kristallisation verursacht Probleme bei der Glasverarbeitung und kann bis zum Produktionsausfall führen. Um dem vorzubeugen, wird in der Glasindustrie häufig mit schmelzverbessernden Zusätzen gearbeitet. Diese Zusätze können aber wiederum das Kristallisationsverhalten (gesteuerte Kristallisation) negativ beeinflussen, so daß die gewünschten Eigenschaften der Glaskeramiken nicht mehr erhalten werden.

Aufgrund der geschilderten Problematik wurden zuerst Vorversuche mit dem oben genannten Glaszusammensetzungen im Labormaßstab durchgeführt. Da die Kristallisation der Gläser des $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems von der Oberfläche aus initiiert wird und die Kristalle anschließend ins Glasinnere hineinwachsen, woraus sehr große Kristalle (ca. $200\ \mu\text{m}$) resultieren, ist es notwendig Keimbildner zuzugeben. Damit kann eine homogene, feinkristalline Kristallisation im gesamten Volumen erreicht werden. Als Keimbildner wurden TiO_2 und ZrO_2 zugesetzt. Es wurden zwei Schmelzreihen hergestellt, indem einerseits 8,0 Mol-% TiO_2 und andererseits je 4,0 Mol-% TiO_2 und ZrO_2 zugesetzt wurde, um gleichzeitig den Einfluß auf das Kristallisationsverhalten und der mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Ein anderer Teil der Arbeit befaßte sich damit, durch den Zusatz schmelzverbessernder Oxide, in diesem Fall ZnO , die erforderlichen Schmelztemperaturen zu verringern. Zinkoxid wurde dafür ausgewählt, da Zn dem Mg ähnlich ist, und somit dessen Plätze im Kristallgitter der jeweiligen magnesiumhaltigen Kristallphase besetzen kann. Damit sollten die Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten nur gering sein. Als Beispiele sind hier der Spinell und h-/t-QMK zu nennen, welche durch den Einbau von Zn Mischkristalle bilden. Die magnesiumfreie Kristallphase heißt Gahnit, welche auch oft als Zinkspinell bezeichnet wird. Beide Kristallphasen besitzen eine ähnliche Struktur, woraus auch ähnliche Eigenschaften resultieren, z. B. die hohe Härte. Der Einfluß des Zinkoxides auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten sowie die mechanischen Eigenschaften wurde untersucht, indem 2,5; 5,0 und 10,0 Mol-% MgO durch ZnO substituiert wurden.

Anhand der im Vorversuch erhaltenen, positiven Ergebnisse im Hinblick auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten sowie hoher mechanischer Eigenschaften sind vier Glaszusammensetzungen ausgewählt und in der Vitron Spezialwerkstoffe GmbH, im kleintechnischen Maßstab hergestellt worden. Um den Einfluß der Maßstabsvergrößerung festzustellen, wurden von den Gläsern wie auch von den daraus erhaltenen Glaskeramiken die thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Aus 16 Glaszusammensetzungen wurden zwei Gläser, nämlich das Glas 2 T4Z4 und das Glas 3 T4Z4, für die kleintechnische Herstellung favorisiert. Die erwähnten Gläser zeichneten sich vor allem durch ein gutes Einschmelzverhalten der Rohstoffe bei Temperaturen von $T_S \leq 1580^\circ\text{C}$ ohne Anzeichen auf spontane Kristallisation sowie durch hervorragende mechanischen Eigenschaften ihrer, unter entsprechenden Bedingungen erhaltenen Glaskeramiken, aus. Von den Keimbildnern erwies sich die Kombination von je 4,0 Mol-% TiO_2 und ZrO_2 als besserer Zusatz hinsichtlich des Kristallphasenbestandes und der Kristallitgröße als der alleinige Zusatz von 8,0 Mol-% TiO_2 . Die Glaszusammensetzungen nahe der eutektischen Linie zwischen den Ausscheidungsfeldern Cordierit und Spinell zeigten zwar ebenfalls ein gutes Schmelzverhalten, führten jedoch bei der Keramisierung zu erheblichen Problemen, die sich hauptsächlich in der geringen mechanischen Stabilität der Proben äußerten. Gemeint ist damit, daß die Glaskeramiken während des Kristallisationsprozesses zerstört wurden. Ähnlich verhielten sich auch die Glaskeramiken der Glaszusammensetzungen mit einer SiO_2 -Konzentration von ≤ 50 Mol-% auf der Verbindungslinie SiO_2 - MgAl_2O_4 . Von einer Optimierung der Keramisierungsparameter, mit der man das Problem hätte beheben können, wurde allerdings unter Beachtung der Nutzen-Zeitaufwand-Bilanz abgesehen. In diesen Gläsern spielte ein weiterer Aspekt, nämlich der der spontanen Kristallisation eine entscheidende Rolle. So verbesserte sich zwar mit der Verringerung der SiO_2 -Konzentration die Schmelzbarkeit der Gläser, aber die Anfälligkeit der spontanen Kristallisation erhöhte sich. Diese Tatsache erweist sich für eine kleintechnische Herstellung der Gläser als äußerst nachteilig. Demzufolge wurde auf die Schmelzbarkeit der Gläser und die Neigung zur spontanen Kristallisation bei den durchgeführten Untersuchungen besonders geachtet. Die angesprochenen Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4, welche sich in der SiO_2 -Konzentration unterscheiden, zeigten für dieses Kriterium jedoch positive Ergebnisse und konnten auch erfolgreich im kleintechnischen Maßstab bei Temperaturen von $T_S < 1600^\circ\text{C}$ hergestellt werden.

Als geeigneter Kristallphasenbestand für das Erreichen der geforderten mechanischen Eigenschaften, speziell der Mikrohärtigkeit von $H_V > 8\text{ GPa}$ und des E-Moduls von $E > 100\text{ GPa}$, wurde die Kombination von h-/t-QMK, ZrTiO_4 und Sapphirin gegebenenfalls auch Spinell ermittelt. Die Existenz von Spinell konnte im Rahmen der Arbeit anhand der Röntgendiffraktometrie neben dem Auftreten von Sapphirin aufgrund der

Überlagerung charakteristischer Reflexe, nicht eindeutig geklärt werden. Versuche von EDX-Analysen am Transmissionselektronenmikroskop scheiterten infolge zu geringer Kristallitgrößen. Der Kristallphasenbestand blieb über ein relativ großes Temperaturintervall von $T = 150$ K nahezu konstant, wie aus den Untersuchungen zum Einfluß der Kristallisationstemperatur auf die Bildung der Kristallphasen hervorgeht, welche im Temperaturintervall von $T_K = 800$ - 1100 °C durchgeführt wurden. Für die technische Herstellung dieser Glaskeramiken ist das von Vorteil, da bei der Keramisierung kein enges Temperaturfenster eingehalten werden muß, wie das im allgemeinen für Gläser des Systems MgO–Al₂O₃–SiO₂ üblich ist. Mit der Erhöhung der Kristallisationstemperatur ist eine Verschiebung des h-QMK-Reflexe zu höheren 2θ -Werten zu erkennen, die für die Bildung von t-QMK spricht. Die Bildung von t-QMK ist maßgeblich verantwortlich für das Erzielen hoher mechanischer Eigenschaften aufgrund des Verfestigungskonzeptes in diesen Glaskeramiken. Das Verfestigungskonzept basiert auf der Bildung von Mikrospannungen, die wegen der hohen Differenzen zwischen der oder den Kristallphasen und der Restglasphase erzeugt werden. Hohe Kristallisationstemperaturen von $T_K = 1100$ °C führten häufig zu größeren Kristalliten und zur Bildung von Cristobalit, was sich verschlechternd auf die mechanischen Eigenschaften auswirkte. Die geeignete Kombination der Kristallphasen t-QMK, ZrTiO₄ und Sapphirin wie auch die relativ geringen Kristallitgrößen von 10 nm bis 45 nm wurde im Temperaturbereich von $T_K = 1000$ - 1050 °C erhalten. Dabei spielt die Kristallisationszeit t_K nur eine untergeordnete Rolle, favorisiert wurden für die Untersuchungen 3 Stunden.

Die zwei angesprochenen Glaszusammensetzungen (Glas 2 T4Z4 und Glas 3 T4Z4) sowie eine weitere, in welcher 10,0 Mol-% MgO durch ZnO ersetzt wurden und eine, die der Glaszusammensetzung 3 T4Z4 entspricht, welche zusätzlich die als Läutermittel verwendeten Oxide As₂O₃ (0,4 Ma-%) und Sb₂O₃ (0,3 Ma-%) enthält, wurden erfolgreich, im Hinblick auf den Schmelzprozeß, in den kleintechnischen Maßstab überführt. Diese Gläser und auch die daraus hergestellten Glaskeramiken wurden mit den oben genannten Methoden untersucht und dabei wurde geprüft, ob die thermischen und mechanischen Eigenschaften der im Labormaßstab gefertigten Gläser mit denen der im kleintechnischen Maßstab gewonnen Gläser übereinstimmen. Diese Untersuchungen führten ebenfalls zu positiven Resultaten. Die Glaskeramiken erfüllten mehrheitlich die für die Anwendung als Festplattensubstrat geforderten Eigenschaften. Die höchsten Werte für die Mikrohärtigkeit liegen im Bereich von $H_V = 13$ - 14 GPa und für den E-Modul in der Größenordnung von $E = 140$ - 160 GPa. Erreicht wurden die Resultate wiederum mit den Glaskeramiken der Gläser 2 T4Z4 und 3 T4Z4, welche Kristallisationstemperaturen von $T_K \geq 1050$ °C unterzogen wurden und deren Kristallphasenbestand durch die Kombination aus t-QMK, ZrTiO₄ und Sapphirin gebildet wird. Aus den hohen Werten des

Elastizitätsmoduls ergibt sich demzufolge auch ein hoher spezifischer E-Modul, wenn die Dichte des Materials entsprechend gering ist. Die Dichte der Glaskeramiken liegt im Mittel bei $\rho \approx 3,1 \text{ g/cm}^3$. Für den spezifischen E-Modul der Proben, welche gleichzeitig einen hohen E-Modul und eine hohe Mikrohärtigkeit aufweisen, wurde ein spezifischer E-Modul zwischen $44 \cdot 10^5 \text{ N cm g}^{-1}$ und $47 \cdot 10^5 \text{ N cm g}^{-1}$ ermittelt. Diese Werte sprechen für eine hohe Formstabilität der Materialien, die für den Einsatz als Substrat für Festplatten, bei den heutzutage erforderlichen hohen Drehzahlen unverzichtbar sind. Die Biegebruchfestigkeit wurde durch die Keramisierung um das drei- bis vierfache gegenüber der der Gläser gesteigert. Es wurden Festigkeiten von σ_{4PB} bis zu 430 MPa bestimmt. Die geforderten Oberflächenrauigkeiten der Materialien von $R_a = 0,5 \text{ nm}$ wurden im Rahmen der Arbeit nicht erreicht. Wobei der Prozeß der Probenpräparation, verwendet wurde eine übliche Standardpolitur für REM- bzw. TEM-Proben, nicht optimiert wurde und auch die verwendete Meßmethode (Interferenzmikroskopie) in den zu bestimmenden Größenordnungen, eine signifikante Fehlerquelle darstellte. Die Werte liegen zwischen $R_a = 1,2 - 3,3 \text{ nm}$. Unter den gegebenen Umständen sind diese Werte jedoch sehr gut und lassen die Schlußfolgerung zu, daß durch eine Optimierung der Probenpräparation eine weitere Verbesserung möglich ist. Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit mittels Atomic-Force-Microscopy (AFM) ist in den erwähnten Dimensionen geeigneter als die Meßmethode der Interferenzmikroskopie.

Die Teilsubstitution von MgO durch ZnO führte nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Schmelzeigenschaften und auch nur bei höheren ZnO-Konzentrationen, z. B. bei 10,0 Mol-% ZnO. Die Schmelztemperaturen lagen für dieses Glas bei $T_S = 1550 - 1570 \text{ }^\circ\text{C}$ und somit im gleichen Bereich wie die anderen Gläser. Eine weitere Senkung der Schmelztemperatur war nicht möglich. Der mittels Differenzthermoanalyse bestimmte Wert der Glasübergangstemperatur für dieses Glas war ca. 10 K niedriger als für das zinkfreie Glas. Auf das Kristallisationsverhalten wirkte sich der Zusatz von Zinkoxid ebenfalls nur gering aus. In den zinkhaltigen Glaskeramiken kam es zur Bildung von h- / t-QMK, ZrTiO_4 und Gahnit-Spinell-Mischkristallen. Die mechanischen Eigenschaften der Glaskeramiken waren mit denen der zinkfreien vergleichbar, teilweise wurden auch niedrigere Werte gemessen. Der Zusatz von ZnO führte demzufolge auch nicht zu einer Erhöhung der mechanischen Eigenschaften.

Durch den Zusatz der Läutermittel As_2O_3 und Sb_2O_3 konnte die Verbesserung der Glasqualität, d. h. die Reduzierung bzw. Vermeidung der Blasenbildung nicht realisiert werden. Wobei bereits die Gläser ohne Läutermittelzusatz eine geringe Anzahl von Blasen aufwiesen und somit der Effekt nur wenig sichtbar ist. Der Zusatz dieser Oxide wirkt sich aber signifikant auf das Kristallisationsverhalten des Glases aus. Was jedoch erst bei Kristallisationstemperaturen von $T_K \geq 1080 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich wird, unterhalb dieser

Temperatur sind keine Unterschiede in bezug auf die läutermittelfreie Glaszusammensetzung erkennbar. Ab der erwähnten Kristallisationstemperatur wird in den Glaskeramiken Cristobalit als Hauptkristallphase gebildet, die Kristallisation von t-QMK wird zurückgedrängt. Dilatometrisch konnte für diese Glaskeramiken ein linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha_{(100-200^\circ\text{C})} > 200 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden. Dieser sehr hohe thermische Ausdehnungskoeffizient ist ungewöhnlich für Glaskeramiken und ist in der Literatur auch noch nicht beschrieben worden. Im allgemeinen können die Glaskeramiken die enormen Spannungen, welche durch das Ausdehnungsverhalten resultieren nicht kompensieren und werden folglich zerstört. Aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 100-200 °C ist die Glaskeramik für die Anwendung als Festplattensubstrat nicht geeignet, da das Aufbringen der Magnetschichten bei Temperaturen von $T \geq 400^\circ\text{C}$ erfolgt. Demzufolge wird vorausgesetzt, daß die Materialien in diesem Bereich einen angepaßten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, d. h. es dürfen keine Änderungen im Ausdehnungsverhalten, z. B. durch Modifikationswechsel auftretende Spannungen, der Glaskeramiken stattfinden, da sonst die Magnetschichten zerstört werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, Gläser herzustellen, auch im kleintechnischen Maßstab, die durch Wärmenachbehandlung mit entsprechenden Kristallisationsparametern zu Glaskeramiken führen, die potentiell als Festplattensubstrat geeignet sind. Die Glaszusammensetzungen 2T4Z4 und 3T4Z4 werden hierfür favorisiert. Als Parameter wurden Kristallisationstemperaturen im Bereich von $T_K = 1000-1100^\circ\text{C}$ und eine Kristallisationszeit von $t_K = 3\text{ h}$ bestimmt. Der Kristallphasenbestand in den entsprechenden Glaskeramiken ist t-QMK, ZrTiO_4 und Sapphirin. Die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften wurden mit diesen Glaskeramiken erfüllt.

Als Ausblick ist die Verbesserung der Oberflächenrauigkeit anzuführen. Hierfür können durch die Optimierung des Keramisierungsprogrammes sowie durch die Wahl der entsprechenden Probenpräparation deutlich geringe Werte der Oberflächenrauigkeit erzielt werden. Diese Aspekte waren jedoch nicht primär Gegenstand der Arbeit. Zudem bietet die Cristobalit-Glaskeramik einen interessanten Ansatz zur Entwicklung neuer Materialien.

Literaturverzeichnis

- [1] STOOKEY, S.D.: *Verfahren zur Herstellung kristalliner oder glasigkristalliner Gegenstände*. DE 1 045 056, 1956.
- [2] DUKE, D.A. and CHASE, G.A. : *Glass ceramics for high precision reflective-optic applications*. Appl. Optics, **7**, 813–817, 1968.
- [3] PETZOLDT, J.: *Untersuchungen an transparenten, metastabile Quarz-Mischkristalle enthaltenden Glaskeramiken*. Glastech. Ber., **43**, 127–137, 1970.
- [4] PETZOLDT, J. and PANNHORST, W. : *Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications*. J. Non-Cryst. Solids, **129**, 191–198, 1991.
- [5] <http://www.hoya.co.jp>. Offizielle Internetseite der Firma Hoya Corporation, Tokio, Japan.
- [6] PINCKNEY, L.R. and BEALL, G.H. : *Nanocrystalline non-alkali glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, **219**, 219–227, 1997.
- [7] BEALL, G.H. and PINCKNEY, L.R. : *Nanophase glass-ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., **82**(1), 5–16, 1999.
- [8] PINCKNEY, L.R.: *Transparent, high strain point spinel glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, **255**, 171–177, 1999.
- [9] GOTO, N. and YAMAGUCHI, K. : *Method for manufacturing a crystallized glass magnetic disk substrate*. US 5 567 217, Okt. 22 1996.
- [10] GOTO, N.: *Glass-ceramic substrate for a magnetic information storage medium*. US 5 972 816, Okt. 26 1999.
- [11] PETZOLDT, J.: *Metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur im Oxidsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Glastech. Ber., **40**, 385–396, 1967.

- [12] BACH, H.: *Low thermal expansion glass ceramics*. Springer, Berlin/Heidelberg, 1995.
- [13] PANNHORST, W.: *Glass ceramics: State-of-the-art*. J. Non-Cryst. Solids, **219**, 198–204, 1997.
- [14] VOGEL, W.: *Glaschemie*. Springer, Berlin/Heidelberg, 1992.
- [15] BEALL, G.H. ; MONTIERTH, M.R. und SMITH, G.P. : *Bearbeitbare Glaskeramik*. Glas-Email-Keramo-Technik, **22**, 409–415, 1971.
- [16] VOGEL, W. ; HEIDENREICH, E. und EHRT, R. : *Maschinell bearbeitbare Glaskeramik*. DD-WP 113 885, 1973.
- [17] HEIDENREICH, E.: *Untersuchungen zur gesteuerten Kristallisation von Gläsern des MgO-Al₂O₃-SiO₂-Systems als Basis für die Entwicklung von Glaskeramiken*. Habilitationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1978.
- [18] ROEDER, E.: *Extrusion of glass*. J. Non-Cryst. Solids, **5**, 377–388, 1971.
- [19] DURSCHANG, B.: *Herstellung einer Glaskeramik mit ausgerichteten Lithiumdisilicatkristallen mittels Strangpressen eines Glases und anschließender Temperaturbehandlung*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1995.
- [20] DURSCHANG, B. ; CARL, G. ; MARCHETTI, K. ; ROEDER, E. and RÜSSEL, C. : *Extrusion of fluorophlogopit and lithiumdisilicate based glasses*. Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., **68 C2**, 172–179, 1995.
- [21] MOISESCU, C. ; JANA, C. ; HABELITZ, S. ; CARL, G. and RÜSSEL, C. : *Oriented fluoroapatite glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, **248**, 176–182, 1999.
- [22] MOISESCU, C. ; JANA, C. and RÜSSEL, C. : *Crystallization of rod-shaped fluoroapatite from glass melts in the system SiO₂-Al₂O₃-CaO-P₂O₅-Na₂O-K₂O-F⁻*. J. Non-Cryst. Solids, **248**, 169–175, 1999.
- [23] MOISESCU, C.: *Glaskeramiken mit nadelförmigen Apatitkristallen*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2000.
- [24] HÖLAND, W. ; NAUMANN, K. und VOGEL, W. : *Maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik*. DD-WP 219 017, 1982.
- [25] NAUMANN, K.: *Untersuchungen zur Kristallisation von Gläsern für die Entwicklung maschinell bearbeitbarer bioaktiver Glaskeramiken*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1983.

- [26] CARL, G. ; NAUMANN, K. ; HÖLAND, W. und VOGEL, W. : *Glimmer-Cordierit-Glaskeramik*. DD-WP 242 216, 1985.
- [27] CARL, G.: *Glimmerglaskeramiken Phasenbildung, Struktur, Eigenschaften und Anwendung*. Habilitationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997.
- [28] VOGEL, W. ; HÖLAND, W. ; NAUMANN, K. and GUMMEL, J. : *Development of machineable bioactive glass ceramics for medical uses*. J. Non-Cryst. Solids, **80**, 34–51, 1986.
- [29] JANA, C.: *Untersuchungen zur Entwicklung apatithaltiger Glaskeramiken für den Einsatz in der Medizin*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1994.
- [30] HENCH, L.L. and WILSON, J. : *An introduction to bioceramics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1993.
- [31] MILLER, C.A. ; REANEY, I.M. ; HATTON, P.V. and JAMES, P.F. : *Nucleation and crystallisation of canasite-fluorapatite glass ceramics*. Glstech. Ber. Glass Sci. Technol., **73 C1**, 154–161, 2000.
- [32] MILLER, C.A. ; REANEY, I.M. ; JAMES, P.F. ; HATTON, P.V. and KOKUBO, T. : *Glass ceramics for bone tissue repair*. Proc. Int. Congr. Glass, **2**, 601–602, 2001. Extended Abstracts, Edinburgh, Scotland.
- [33] MIRSANEH, M. ; REANEY, I.M. and JAMES, P.F. : *Phase evolution in K-fluorrichterite glass ceramics*. Proc. Int. Congr. Glass, **2**, 414–415, 2001. Extended Abstracts, Edinburgh, Scotland.
- [34] KOKUBO, T. ; KUSHITANI, H. ; OHTSUKI, C. ; SAKKA, S. and YAMAMURO, T. : *Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid*. J. Mater. Sci. - Mater. in Med., **3**, 79–83, 1992.
- [35] MCMILLAN, P.W.: *Glass-ceramics*. Academic Press Inc., London, 2nd edition, 1979.
- [36] DOENITZ, F.-D.: *Beiträge zum Strukturbildungsprozeß in hochfesten Glaskeramiken des Systems MgO-Al₂O₃-SiO₂*. Habilitationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1979.
- [37] HEIDENREICH, E. ; DOENITZ, F.-D. ; ERXLEBEN, H. ; METZ, G. ; EHRT, R. und VOGEL, W. : *Struktur und Eigenschaften unterschiedlicher Glaskeramiken aus dem System MgO-Al₂O₃-SiO₂*. Wiss. Ztschr., **28**, 425–436, 1979. Heft 2/3.

- [38] VOGEL, W. ; DOENITZ, F.-D. und DOHNDORF, C. : *Glaskeramiken hoher Festigkeit*. DD-WP 110 646, 1975.
- [39] VOGEL, W. ; HEIDENREICH, E. und WEISS, H. : *Titandioxidhaltige Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit*. DD-WP 127 795, 1976.
- [40] BEALL, G.H.: *Chain silicate glass ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, **129**, 163–173, 1991.
- [41] PANNHORST, W. ; WÖLFEL, U. und WOLFF, S. : *Gläser und Glaskeramiken mit hohem spezifischen E-Modul und deren Verwendung*. DE 199 17 921 C1, Jun. 29 2000.
- [42] SPEIT, B. ; WOLFF, S. ; BRIX, P. und GIERKE, M. : *Gläser und Glaskeramiken mit hohem E-Modul*. DE 198 38 198 A1, Jun. 27 2002.
- [43] YAMAGUCHI, K.: *Glass-ceramic substrate for a magnetic disk*. US 6 191 058 B1, Feb. 20 2001.
- [44] <http://www.oharacorp.com>. Offizielle Internetseite der Firma Ohara Inc., Kanagawa, Japan.
- [45] <http://www.ohara-gmbh.com>.
- [46] HÖLAND, W. and BEALL, G.H. : *Glass-ceramics technology*. The American Ceramic Society Inc., Westerville (Ohio), 1. edition, 2002.
- [47] NÖLLE, G.: *Technik der Glasherstellung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. Auflage, 1981.
- [48] ZOU, X. ; YAMANE, M. ; LI, J. and WANG, C. : *Effect of phase separation on nucleation and growth of magnesium-aluminium-titanate crystals in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass*. J. Non-Cryst. Solids, **112**, 268–271, 1989.
- [49] ZOU, X.: *Process for preparation of crystallized glass for information recording disk*. EP 1 067 101 A2, Jan. 10 2001.
- [50] ZOU, X. and AZEGAMI, K. : *Crystallized glass for information recording medium, crystallized glass substrate and information recording medium using the crystallized glass substrate*. US 2002/0028740 A1, Mar. 7 2002.
- [51] ZOU, X. and UCHIDA, K. : *Crystallized glass substrate for information recording medium*. US 6 627 565 B1, Sep. 30 2003.

- [52] SOHN, S.-B. ; CHOI, S.-Y. and LEE, Y.-K. : *Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate.* J. Mater. Sci., **35**, 4815–4821, 2000.
- [53] SOHN, S.-B. and CHOI, S.-Y. : *Crystallization behaviour in the glass system MgO-Al₂O₃-SiO₂: Influence of CeO₂ addition.* J. Non-Cryst. Solids, **282**, 221–227, 2001.
- [54] SCHREYER, W. and SCHAIRER, J.F. : *Metastable solid solutions with quartz-type structures on the join SiO₂-MgAl₂O₄.* Z. Krist., **116**, 60–82, 1961.
- [55] AMISTA, P. ; CESARI, M. ; MONTENERO, A. ; GNAPPI, G. and LAN, L. : *Crystallization behaviour in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂.* J. Non-Cryst. Solids, **192/193**, 529–533, 1995.
- [56] BEALL, G.H. and PINCKNEY, L.R. : *Fine-grained glass-ceramics.* US 5 491 116, Feb. 13 1996.
- [57] BEALL, G.H. and PINCKNEY, L.R. : *β -quartz-based glass-ceramics.* US 6 124 223, Sep. 26 2000.
- [58] DURSCHANG, B. ; KRAUSS, M. ; LIEBALD, R. und ZACHAU, T. : *Entwicklung von hochsteifen Glaskeramiken.* 77. Glastechnische Tagung, Seiten 219–222, Mai 2003. Leipzig.
- [59] GOTO, N. ; NAKAJIMA, K. and ISHIOKA, J. : *High rigidity glass-ceramic substrate for a magnetic information storage medium.* US 6 245 411 B1, Jun. 12 2001.
- [60] GOTO, N. und YAMAGUCHI, K. : *Glaskeramik für Magnetplatten-Substrate.* DE 694 22 831 T2, Jan. 26 2000.
- [61] GOTO, N.: *Glass-ceramic substrate for a magnetic information storage medium.* US 6 287 663 B1, Sep. 11 2001.
- [62] EHRT, R.: *Der Einfluß der Fluor-, Natrium- und Lithiumionen auf Keimbildung und Kristallisation eines Grundglases im SiO₂-Al₂O₃-MgO-System.* Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1973.
- [63] VOGEL, W. ; HEIDENREICH, E. und WEISS, H. : *Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit und gleichzeitig großer chemischer Beständigkeit.* DD-WP 127 577, 1976.

- [64] ERXLEBEN, H.: *Beitrag zur Aufklärung der Keimbildnerwirkung von TiO_2 im ternären Magnesiumalumosilikatsystem als Basis zur Erzeugung hochfester Glaskeramiken*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1977.
- [65] DUNG, N.A.: *Untersuchungen zum Einfluß von Eisenoxiden auf das Keimbildungs- und Kristallisationsverhalten von Gläsern des Systems $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-F^-$ als Grundlage für die gezielte Herstellung von Glaskeramiken*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1979.
- [66] CARL, G.: *Untersuchungen zum Einfluß reduzierender Schmelzbedingungen auf den Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismus von Gläsern des Systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ zur Herstellung hochfester Glaskeramiken*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1982.
- [67] HÖLAND, W. ; WANGE, P. ; CARL, G. ; VOGEL, W. ; HEIDENREICH, E. und ERXLEBEN, H. : *TiO_2 -haltige hochfeste Glaskeramiken aus dem System $SiO_2-Al_2O_3-MgO$* . Silikattechnik, **35**, 181–184, 1984.
- [68] HÖLAND, W.: *Zur Entwicklung neuer Glaskeramiken*. Habilitationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1984.
- [69] HÖLAND, W. ; WANGE, P. ; CARL, G. ; HEIDENREICH, E. und VOGEL, W. : *Kristallisation von $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2/Ti_2O_3$ -Gläsern zur Herstellung hochfester Glaskeramiken*. Silikattechnik, **35**, 1984.
- [70] HUNGER, A.: *Phasenbildungsprozesse in einer Bioglaskeramik*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2001.
- [71] HUNGER, A. and CARL, G. : *Phase evolution in K-fluorrichterite/fluorapatite glass-ceramics*. In VINCENZINI, P. and BARBUCCI, R. (editors): *Advances in science and technology-Materials in clinical applications VI*, volume 41, pages 55–62. Techna Srl-Faenza, 2003.
- [72] VOGEL, W.: *Struktur und Kristallisation der Gläser*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.
- [73] PAVLUSCHKIN, N.M. und CHODAKOVSKAJA, R.J. : *Über den Entmischungsmechanismus bei der Sitallbildung von titanhaltigen Gläsern*. Kongressmat. Verlag Nauka, 1971.
- [74] PAVLUSCHKIN, N.M. und CHODAKOVSKAJA, R.J. : *Über die Phasentrennung beim Sitallisierungsprozeß im System $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$* . Isv. AN SSSR neorg. mat., **7**, 846–849, 1971.

- [75] SCHREYER, W. and SCHAIRER, J.F. : *Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierites: A re-investigation of the central part of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂*. J. Petrology, **2**, 324–406, 1961.
- [76] SCHREYER, W. and SCHAIRER, J.F. : *Metastable osumilite and petalite type phases in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂*. Amer. Mineral., **47**, 90–104, 1962.
- [77] PETZOLDT, J.: *Der Einbau von P₂O₅ in metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur des Grundsystems Li₂O-MgO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂*. Glastechn. Ber., **41**, 181–189, 1968.
- [78] ZDANIEWSKI, W.: *Crystallization and structure of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramic*. J. Mater. Sci., **8**, 192–202, 1973.
- [79] ZDANIEWSKI, W.: *DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂ and CeO₂*. J. Am. Ceram. Soc., **58**, 163–169, 1975.
- [80] HEIDENREICH, E. ; EHRT, R. ; DOENITZ, F.-D. und VOGEL, W. : *Der Einfluß von Fluor auf Phasentrennung, Kristallisation und Eigenschaften von Gläsern im MgO-Al₂O₃-SiO₂-System*. Silikattechnik, **27**, 402–405, 1976.
- [81] DOENITZ, F.-D. ; KOCH, K. und VOGEL, W. : *Kristallchemische Untersuchungen an einer Mg-Alumosilikatglaskeramik nach Zugabe von ZrO₂ und TiO₂*. Silikattechnik, **33**, 18–21, 1982.
- [82] SHAN, Y. ; LI, J. ; DENG, Z. and ZHOU, X. : *Effect of thermal history on the phase separation and crystallization of some RO-Al₂O₃-SiO₂ glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **52**, 275–282, 1982.
- [83] VOGEL, G.: *Untersuchungen zum Einfluß von MnO/MnO₂ und FeO/Fe₂O₃ auf die Kristallisation von Gläsern des Systems MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ zur Herstellung hochfester Glaskeramiken*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1983.
- [84] KATZSCHMANN, A.: *Der Einfluß von P₂O₅ auf die Struktur und Eigenschaften von Gläsern und Glaskeramiken des Systems MgO-Al₂O₃-SiO₂*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996.
- [85] SZABÒ, I.: *Crystallization of magnesium aluminosilicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **219**, 128–135, 1997.

- [86] DIAZ-MORA, N. ; ZANOTTO, E. D. ; HERGT, R. and MÜLLER, R. : *Surface crystallization and texture in cordierit glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **273**, 81–93, 2000.
- [87] HINZ, W.: *Silikate*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971.
- [88] KINGERY, W.D. ; BOWEN, H.K. and UHLMANN, D.R. : *Introduction to ceramics*. John Wiley & Sons, Singapore, 2nd edition, 1991.
- [89] FEI, Y.: *Mineral physics and crystallography, A handbook of physical constants*. Am. Geophysical Union, Washington, 1995.
- [90] <http://database.iem.ac.ru>.
- [91] FLOERKE, O.W.: *Über die Hoch-Tief-Umwandlung und die thermische Ausdehnung von Cristobalit*. Ber. Dt. Keram. Gesellschaft, **33**, 319–321, 1956.
- [92] DOENITZ, F.-D. ; RÖNICKE, A. und VOGEL, W. : *Die komplexe Wirkung von Zirkon- und Titanoxid auf den Stofftrennungsprozeß in Glaskeramiken*. Silikattechnik, **33**, 81–84, 1982.
- [93] SHIOU, A.-C.: *High strength glass-ceramics derived from MgO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ with addition of titanium dioxide and zirconium dioxide*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1995.
- [94] VARSCHAL, B.G.: *Die strukturelle Rolle des Titandioxids beim Prozeß der Sitalbildung*. Kongressmat. Verlag Nauka, 1971.
- [95] VARSCHAL, B.G.: *Phasentrennung und Kristallisation der Gläser des Systems SiO₂-Al₂O₃-R₂O(RO)-TiO₂*. Fisika i chimia stekl, **1**, 127–133, 1975.
- [96] CHODAKOVSKAJA, R.J. und PAVLUSCHKIN, N.M. : *Über Struktur und Eigenschaften metastabiler quarzähnlicher Phasen in Sitalen des Systems SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂*. Isv. AN SSSR neorg. mat., **3**, 1908–1915, 1967.
- [97] GRIFFITH, A.: *The phenomena of rupture and flow in solids*. Phil. Trans. Roy. Soc., **A 221**, 163, 1921.
- [98] CONDON, E.U.: *Physics of glassy state - III. Strength of glass*. Amer. J. Phys., **22**, 224–232, 1954.
- [99] NARAY-SZABÒ, I. und LADIK, I. : *Zusammenhang zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften des Glases - Die Festigkeit des Glases*. Acta phys. hungar., **12**, 131–138, 1960.

- [100] WATANABE, M. and MORIYA, T. : *A consideration on relation between mechanical behaviour of glasses and their internal structure*. Rev. electr. communication labor, **9**, 50–71, 1961.
- [101] ERDMANN, M.: *Oberflächenmodifizierung einer hochfesten Glaskeramik mittels Salzschnmelzen*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003.
- [102] ERDMANN, M. ; CARL, G. ; TRUCKENBRODT, B. and DUNKEN, H. : *Bioglass-ceramics from gradient controlled surface crystallisation*. In VINCENZINI, P. and BARBUCCI, R. (editors): *Advances in science and technology-Materials in clinical applications VI*, volume 41, pages 47–54. Techna Srl-Faenza, 2003.
- [103] KATZSCHMANN, A. and WANGE, P. : *Processability, crystallization and mechanical strength of P_2O_5 -modified glasses and glass-ceramics in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$* . Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., **68**, 111–116, 1995.
- [104] RICE, R.W.: *Internal stress dependence of hardness of crystallized glasses*. J. Mater. Sci., **14**, 1979.
- [105] BLUMENAUER, H.: *Werkstoffprüfung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 6. Auflage, 1994.
- [106] LANGE, J.: *Rohstoffe der Glasindustrie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Auflage, 1980.
- [107] SCHWEDT, G.: *Taschenatlas der Analytik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [108] FALBE, J. und REGNITZ, M. : *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage, 1990.
- [109] KRISCHNER, H. und KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B. : *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 5. Auflage, 1994.
- [110] VOGEL, W. ; HORN, L. ; REISS, H. and VÖLKSCH, G. : *Electron-microscopical studies of glass*. J. Non-Cryst. Solids, **49**, 221–240, 1982.
- [111] *Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C*. DIN ISO 719, Dezember 1989. (Ersatz für DIN 12 111/ Mai 1976).
- [112] SCHOLZE, H.: *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, Berlin/Heidelberg, 3. Auflage, 1988.

- [113] *Härteprüfung nach Vickers (Prüfverfahren)*. DIN EN ISO 6507 (Teil 1), Januar 1998.
- [114] *Metallische Werkstoffe-Härteprüfung nach Vickers (Prüfverfahren)*. DIN EN ISO 6507 (Teil 1)-Entwurf, Juli 2004.
- [115] MCCOLM, I.J.: *Ceramic hardness*. Plenum Press, New York, 1990.
- [116] MUNZ, D. and FETT, T. : *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. Springer, Berlin/Heidelberg, 1999.
- [117] *Prüfung von Glas und Glaskeramik; Bestimmung der Biegefestigkeit*. DIN 52 292 (Teil 1), April 1984.
- [118] *Prüfung von Glas und Glaskeramik; Bestimmung der Biegefestigkeit*. DIN 52 292 (Teil 2), September 1986.
- [119] SPAUSZUS, S.: *Werkstoffkunde Glas*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1. Auflage, 1974.
- [120] BRÖMEL, S.: *Vergleich verschiedener Methoden zur E-Modulbestimmung*. Studienarbeit, 2000.
- [121] KRAUTKRÄMER, J. und KRAUTKRÄMER, H. : *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 5. Auflage, 1986.
- [122] BEYER, H.: *Theorie und Praxis der Interferenzmikroskopie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1. Auflage, 1974.
- [123] BEYER, H. und RIESENBERG, H. : *Handbuch der Mikroskopie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 3. Auflage, 1988.
- [124] LEVIN, E.M. ; ROBBINS, C.R. and MCMURDIE, H.F. : *Phase diagrams for ceramists*, volume 1. The American Ceramic Society Inc., Columbus (Ohio), 1964.
- [125] WANGE, P. ; HÖCHE, T. ; RÜSSEL, C. and SCHNAPP, J.-D. : *Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, **298**, 137–145, 2002.
- [126] HUNGER, A. ; CARL, G. and RÜSSEL, C. : *Ultra-high thermal expansion glass-ceramics in the system MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂ by volume crystallization of cristobalite*. J. Mater. Sci. in Arbeit.

Danksagung

Diese Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Rüssel und Herrn PD Dr. G. Carl, bei denen ich mich für die interessante Aufgabenstellung und die anregenden Diskussionen sowie für die gutachterlichen Tätigkeiten bedanken möchte.

Herrn Dr. A. Gebhardt von der Vitron Spezialwerkstoffe GmbH, Jena möchte ich für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit im Rahmen des Verbundprojektes „Glaskeramiken mit hoher Härte und hohem E-Modul“ meinen Dank aussprechen.

Des weiteren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn PD Dr. J.-D. Schnapp des Institutes für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT), Jena - Herrn H.-J. Hempel, Frau E. Tessmann und Frau B. Straub - für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls und für die Prüfung der Mikrohärtigkeit ausgewählter Proben.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Dr. G. Völksch und Frau C. Hertig für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) bzw. die Probenpräparation.

Frau S. Ebbinghaus und Frau E. Wagner für die Untersuchungen zur Röntgendiffraktometrie.

Frau G. Möller für die Präparation der Mikrohärt- und E-Modulproben.

Herrn T. Kittel für die Untersuchungen zur Oberflächenrauigkeit.

Frau C. Naumann und Herrn A. Nimo für ihre Tätigkeit als Praktikanten im Rahmen des Projektes.

Meiner Freundin L. Maia für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes und für ihre moralische Unterstützung.

Meinen Freunden und Kollegen, Frau Dr. M. Erdmann, Frau Dr. D. Tauch, Frau Dr. R. Rosenow, Herrn Dr. A. Wiedenroth, Herrn Dr. S. Römhild, Herrn Dr. O. Anspach, Herrn PD Dr. R. Keding und Herrn O. Marx für die gute Zusammenarbeit im Institut, ihre Diskussionsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen des Manuskriptes.

Außerdem gilt mein Dank allen weiteren Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Auf das Herzlichste möchte ich meinen Eltern danken, die zu jeder Zeit für mich da waren.

Selbständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt.

Jena, 15.09.2005

Anja Hunger

Lebenslauf

| | |
|-------------------|---|
| Name | Anja Hunger |
| Geburtsdatum | 30.09.1973 |
| Geburtsort | Marienberg |
| Familienstand | ledig |
| 09/1980 - 06/1990 | Polytechnische Oberschule in Olbernhau Realschulabschluß |
| 09/1990 - 06/1992 | Berufsausbildung zur Bekleidungsfertigerin Nikator Lederbekleidung und Lederhandschuhe GmbH in Freiberg |
| 08/1992 - 06/1995 | Freiberg-Kolleg Allgemeine Hochschulreife (Abitur) |
| 10/1995 - 09/2001 | Studium der Umweltchemie an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena |
| 11/2000 - 09/2001 | Diplomarbeit „Phasenbildungsprozesse in einer Bioglaskeramik“ am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität in Jena |
| 09/2001 | Hochschulabschluß als Diplom-Chemikerin (Umweltchemie) |
| 10/2001 - 11/2004 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität in Jena |
| 12/2004 - 06/2005 | Fertigstellung der Promotionsarbeit, Bewerbungs- und Orientierungsphase |
| 06/2005 - heute | Außenwirtschaftsberater (Italien) ABU Projektmanagement GmbH Thüringen |