

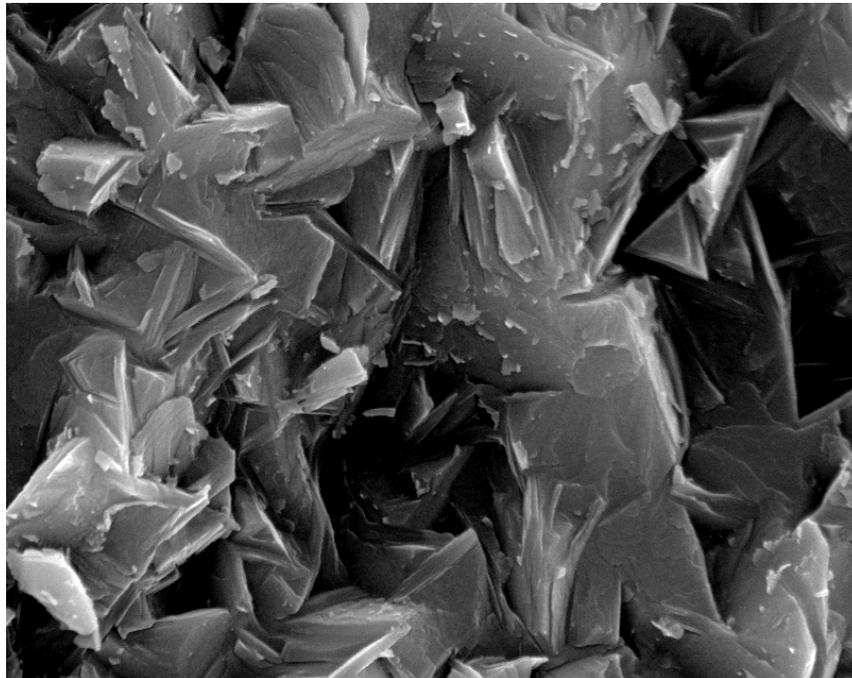
**TEM-Grundlagenuntersuchungen  
zur Gefügeentwicklung in aushärtbaren  
Glimmerglaskeramiken**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilian-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Harald Bürke  
aus Nürnberg

Würzburg 2004





**Bruchfläche einer Glimmerglaskeramik mit 6 % Zirkoniumoxid**

Eingereicht am: 23. Januar 2004

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Müller  
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Höland  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Müller  
2. Prüfer: Prof. Dr. W. Höland  
3. Prüfer: Prof. Dr. R. Neder  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 09. Juli 2004

Doktorurkunde ausgehändigt am:







## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Ziele .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand.....</b>	<b>7</b>
2.1	Vom Glas zur Glaskeramik.....	7
2.1.1	Thermodynamische Beschreibung des Glaszustandes .....	9
2.1.2	Phasenumwandlung in Gläsern .....	11
2.1.3	Die klassische Theorie der stationären Keimbildung .....	14
2.2	Glaskeramik .....	19
2.2.1	Bearbeitbare Glaskeramik .....	21
2.2.2	Keimbildung und Kristallisation von Glimmerglaskeramik .....	23
2.2.3	Mechanische Eigenschaften von Glimmerglaskeramik .....	25
2.2.4	Versuche zur Festigkeitssteigerung von Glaskeramiken .....	28
2.3	Grundlagen: Mechanische Eigenschaften.....	30
2.3.1	Grundlagen der linear-elastischen Bruchmechanik .....	30
2.3.2	Festigkeit von Keramik.....	31
2.3.3	Theorie der Verstärkungsmechanismen .....	34
2.3.4	Methoden zur Bestimmung der Bruchzähigkeit .....	37
2.3.5	Messung der Bearbeitbarkeit .....	39
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden .....</b>	<b>43</b>
3.1	Herstellung der Proben.....	43
3.2	Chemische Analyse .....	46
3.3	Phasen- und Gefügeentwicklung .....	47
3.3.1	Thermoanalyse.....	47
3.3.2	Dilatometrie.....	48
3.3.3	Röntgendiffraktometeruntersuchungen (XRD).....	48
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	49
3.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	50
3.4	Mechanische und optische Eigenschaften .....	53
3.4.1	Biegebruchfestigkeit.....	53
3.4.2	Härte .....	54
3.4.3	Bruchzähigkeit $K_{1c}$ .....	55
3.4.4	Bearbeitbarkeit.....	58
3.4.5	Transluzenz .....	60
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>61</b>
4.1	Ergebnisse der chemischen Analytik .....	61
4.2	Untersuchung der Gläser auf Entmischung .....	62
4.3	Thermo-Analyse .....	65
4.4	Viskosität.....	66
4.5	Keimbildung und Kristallwachstum .....	67
4.5.1	Keimbildung .....	67
4.5.2	Kristallwachstum .....	74
4.6	Kristallchemie des Phlogopits .....	78
4.7	Mikrogefüge (TEM).....	79
4.8	Phasenentwicklung (XRD).....	91
4.9	Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Phasenentwicklung.....	97
4.10	Verstärkungsmechanismen.....	103
4.11	Ergebnisse: Mechanische Eigenschaften.....	109
4.11.1	Biegefestigkeit .....	109
4.11.2	Bruchzähigkeit $K_{1c}$ .....	114

---

4.11.3	Eindruckhärte .....	115
4.11.4	E-Modul.....	115
4.11.5	Bearbeitbarkeit.....	116
4.11.6	Transluzenz .....	118
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>121</b>
5.1	Chemische Analyse .....	121
5.2	Keimbildung und Kristallwachstum .....	121
5.3	Phasen- und Gefügeentwicklung .....	124
5.4	Einfluss der chemischen Zusammensetzung.....	125
5.5	Verstärkungsmechanismeng .....	125
5.6	Mechanische Eigenschaften .....	128
5.7	Bearbeitbarkeit .....	129
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>131</b>
6.1	Summary.....	134
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>137</b>
7.1	Abbildungsverzeichnis .....	151
7.2	Tabellenverzeichnis.....	153
7.3	Verwendete Abkürzungen .....	154

## 1 Einleitung und Ziele

Die herausragenden Eigenschaften von keramischen Werkstoffen sind hohe Härte und Verschleißfestigkeit, Verformungsbeständigkeit und gute chemische Resistenz, auch bei erhöhten Einsatztemperaturen. Zwei entscheidende Kriterien, die einer noch breiteren Verwendung von keramischen Werkstoffen in der Technik entgegenstehen, sind die aufwendige Formgebung und die geringe Duktilität, also eine große Anfälligkeit für ein katastrophales Bruchverhalten. Keramiken werden üblicherweise über einen Sinterprozess hergestellt, wobei eine lineare Schwindung von ca. 15 % erfolgt. Glaskeramiken, welche über eine gesteuerte Kristallisation von Gläsern hergestellt werden, zeigen nur eine geringere Schwindung und können prinzipiell endformnah hergestellt werden. Wenn jedoch eine enge Maßtoleranz gefordert ist, dann ist eine mechanische, in der Regel schleifende, Nachbearbeitung der Werkstücke unumgänglich.

Häufig sind bei einer Anwendung auch optisch-ästhetische oder funktionale Anforderungen ausschlaggebend für den Einsatz von keramischen und glaskeramischen Werkstoffen.

Im medizinischen Bereich ist zudem gefordert, dass keine toxischen Komponenten freigesetzt werden können.

Gute Bearbeitbarkeit bei gleichzeitig hohen Festigkeiten, sowie duktileres Verhalten findet man im Allgemeinen nur bei metallischen Werkstoffen.

Bei den Glimmerglaskeramiken werden in einem Glas gezielt Glimmerkristalle ausgeschieden. Die leichte Spaltbarkeit der Glimmer ermöglicht die Bearbeitung mit spanenden Werkzeugen, wie sie aus der Metallbearbeitung bekannt sind [Gro83].

Mit der Entwicklung bearbeitbarer Glimmerglaskeramiken durch die Firma Corning Glaswerke, USA, ist es möglich geworden, präzise gearbeitete Bauteile nahezu beliebiger Geometrie herzustellen. Die unter dem Handelsnamen Macor<sup>®</sup> erhältliche Glaskeramik wird z. B. für elektrische Durchführungen oder als Bauteil für das Space Shuttle verwendet. Eine andere Glimmerglaskeramik wird unter dem Handelsnamen Dicor/MGC<sup>®</sup> von der Firma DENTSPLY DeTrey, Konstanz angeboten. Die veränderte Zusammensetzung führt zu einer feineren Mikrostruktur. Die gegenüber Macor<sup>®</sup> verbesserte Festigkeit und die angepasste Farbgebung macht das Material geeignet für die Verwendung in der restaurativen Zahnmedizin [Ada84]. Aus Dicor/MGC<sup>®</sup> werden Kronen und Inlays hergestellt [Rei99].

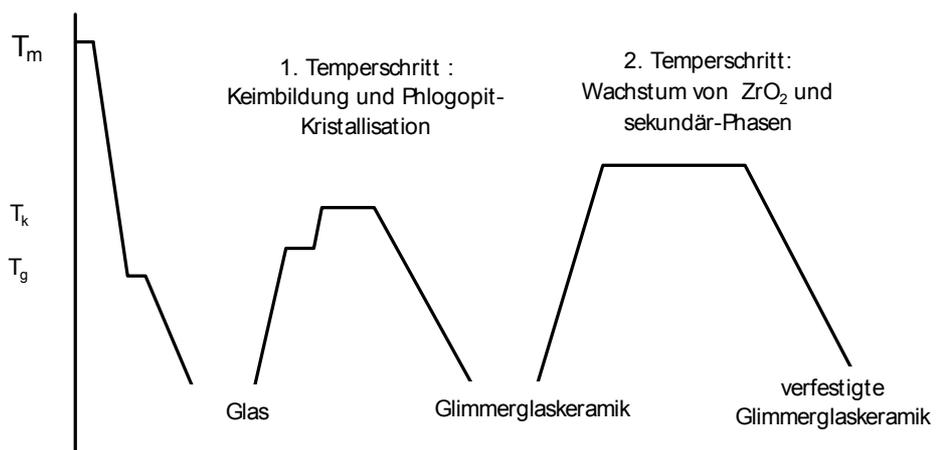
Eine weitere Verbesserung der mechanischen Festigkeit bei dennoch guter Bearbeitbarkeit würde das Anwendungsspektrum der Glimmerglaskeramik erweitern.

Um den Widerspruch zwischen hoher Festigkeit und guter Bearbeitbarkeit aufzuheben, wurden am Fraunhofer Institut für Silicatforschung in Würzburg (ISC) Glaskeramiken des Systems Phlogopit-Anorthit-Zirkoniumoxid in einem zweistufigen Kristallisationsprozess hergestellt (Bild 1-1). Nach dem ersten Kristallisationsprozess erfolgt die Formgebung. Die Bearbeitbarkeit in diesem Stadium soll durch die vernetzte Struktur von regellos angeordneten Glimmerkristallen, dem sogenannten Kartenhausgefüge, gewährleistet sein. Im Anschluss an die Bearbeitung erfolgt eine weitere Temperaturbehandlung, wobei einerseits Anorthit kristallisieren soll, und zudem die  $ZrO_2$ -Teilchen auf eine Größe reifen sollen, die eine spannungsinduzierte Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Modifikation erlaubt. Beide Effekte sollen zu einer deutlichen Verstärkung des Materials führen [Rei95a, Rei95b]. Auch im System Phlogopit - Zirkoniumoxid, wurde eine Festigkeitssteigerung nachgewiesen [Rei96, Bür98].

In beiden Systemen bestand jedoch die Schwierigkeit, die erzielten Resultate zu reproduzieren.

Um die Materialeigenschaften gezielt weiter verbessern zu können, braucht man eine Steuerungsmöglichkeit für das resultierende Gefüge und ein detailliertes Verständnis der wirksamen Verstärkungsmechanismen.

In dieser Arbeit werden daher die Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismen, sowie die Zusammenhänge zwischen den Gefügemerkmalen und den mechanischen Eigenschaften untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf dem Grundsystem Phlogopit - Zirkoniumoxid. Das Ziel ist, über das Verständnis der Keimbildungsmechanismen und der Kristallisationskinetik den optimalen Herstellungsprozess zu definieren.



**Bild 1-1:** Zweistufenkonzept zur Herstellung einer bearbeitbaren Glimmerglaskeramik mit anschließender Verfestigung; der erste Kristallisationsschritt kann bereits aus einer mehrstufigen Temperaturbehandlung bestehen, wobei durch die Trennung von Keimbildung und Kristallwachstum eine Steuerungsmöglichkeit für das Gefüge entsteht

**Zu dieser Arbeit**

In Kapitel 2 wird der Stand der Entwicklung aufgezeigt, wie ihn die Literatur widerspiegelt. Dabei wird besonders das Teilgebiet der bearbeitbaren Glaskeramiken fokussiert, wobei sich die wesentlichen Arbeiten auf die Glimmerglaskeramiken mit Phlogopit als kristalliner Hauptphase beziehen. Die Grundlagen der linear-elastischen Bruchmechanik werden aufgezeigt, soweit es für das Verständnis der möglichen Verstärkungsmechanismen in glasigen und keramischen Werkstoffen erforderlich ist. Die Theorie der Verstärkungsmechanismen und konkrete Arbeiten, die sich mit der Verstärkung von Glaskeramik befassen, werden vorgestellt.

Kapitel 3 beschreibt die Herstellung der Gläser und der Probekörper, sowie die experimentellen Methoden zur chemischen Analyse, zur Untersuchung der Phasen- und Gefügeentwicklung und zur Bestimmung mechanischer und optischer Eigenschaften der Prüfkörper.

Die Ergebnisse in Kapitel 4 sind thematisch nach den jeweiligen Untersuchungsmethoden gegliedert, wobei darauf geachtet wurde, dass ein Gesamtbild der Vorgänge und gegenseitigen Abhängigkeiten dargestellt wird.

Zunächst wird die chemische Zusammensetzung der Ausgangsgläser analysiert. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Kinetik der Keimbildung und des Kristallwachstums von Phlogopit ohne  $ZrO_2$  und mit  $ZrO_2$ . Die Ursache für die dendritische Wachstumsmorphologie der Glimmerkristalle wird dargelegt.

Mit den Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden die Mikrostruktur und die Mikrophasenzusammensetzung analysiert. Die Phasenentwicklung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Temperprogrammen wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelt.

Die Gefügemerkmale in der Umgebung von Härteeindrücken und ‚single scratches‘ werden mit dem TEM untersucht um die wirksamen Verstärkungsmechanismen zu beurteilen.

Das letzte Ergebniskapitel beschreibt die mechanischen Eigenschaften ausgewählter Proben und stellt den Zusammenhang mit den Gefügemerkmalen her.

Die sich in Kapitel 5 anschließende Diskussion der Resultate nimmt in der Reihenfolge auf das Ergebniskapitel Bezug.

Kapitel 6 ist eine Zusammenfassung der erreichten Ziele und gibt gleichzeitig einen Ausblick auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten im System der Glimmerglaskeramiken.



## 2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

### 2.1 Vom Glas zur Glaskeramik

Bis heute ist es nicht gelungen, in wenigen Worten eine scharfe und präzise Definition von Glas zu geben. Immer lässt sich ein Material finden, das entweder nicht unter die Definition fällt, obwohl es nach gängigem Verständnis als Glas zu bezeichnen ist, oder aber die Definition ist zu weit gefasst und schließt Materialien mit ein, die gemeinhin nicht als Gläser bezeichnet werden können.

Die Formulierung "Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt" wurde aus dem amerikanischen in die deutsche DIN 1259 übernommen. Einerseits ist bekannt, dass es auch Kunststoffe gibt, die 'glasig' erstarren, wie z. B. das PMMA, welches umgangssprachlich ja sogar als Plexiglas bekannt ist. Zum anderen kann man über Sol-Gel-Verfahren Gläser herstellen, die sich in ihrer Struktur nicht von 'normalen' Gläsern unterscheiden, obwohl niemals eine Schmelze vorgelegen hat. Die Beschränkung auf anorganische Stoffe und die Bezeichnung 'Schmelzprodukt' sind also nicht ganz korrekt.

Das Bild von der "eingefrorenen unterkühlten Flüssigkeit" ist hilfreich, aber es versagt z. B. bei der Beschreibung von glasigen Schichten, die durch CVD-Verfahren (chemical vapour deposition) auf andere Festkörper aufgebracht wurden.

Aus diesem Grund gehen manche dazu über, alle nichtkristallinen Feststoffe als Glas zu bezeichnen. Dann würden allerdings auch manche frisch gefällten Niederschläge und Aerogele unter den Begriff Glas fallen, was nicht sinnvoll sein kann.

Man kennt die verschiedenen Aggregatzustände, gasförmig, flüssig, fest, die mit unterschiedlichen Ordnungsgraden der Materie einhergehen. Diese Ordnung kann man nun heranziehen, den festen Aggregatzustand noch weiter zu unterteilen in die Zustände kristallin - nichtkristallin. Die nichtkristallinen Feststoffe werden dann entweder als glasig oder als amorph (ohne Gestalt) bezeichnet. Als Zuordnungskriterien werden die Ordnung und die Oberfläche der Materie herangezogen. Kondensierte Materie hat eine geringere Oberfläche und eine höhere Ordnung als ein Gas. Der Kristall zeichnet sich durch besonders hohe Ordnung aus. In ihm steht jedes Atom sowohl zu seinem nächsten Nachbarn, als auch zu entfernten Atomen in einer festen räumlichen Beziehung. Es besteht eine Nahordnung und eine Fernordnung. Beim Glas und bei einer Flüssigkeit ist die Fernordnung vollkommen aufgehoben, es besteht jedoch eine Nahordnung insofern, als der Abstand von einem Atom zu seinen näheren Nachbarn vorgegeben ist.

## Struktur von Glas

Die vorherrschenden Modellvorstellungen zur Glasstruktur sind einerseits die Mikrokristallit-Hypothese und andererseits die Netzwerk-Hypothese. Nach der Mikrokristallit-Hypothese ist das Glas aus kleinen geordneten Struktureinheiten in der Größenordnung der Einheitszelle aufgebaut, die durch ungeordnete Bereiche voneinander getrennt sind. Die Netzwerk-Hypothese dagegen geht von einer regellosen Verknüpfung von Struktureinheiten aus. Je nach Glaszusammensetzung haben beide Vorstellungen ihre Berechtigung. Nach der Netzwerkhypothese von Zachariasen und Warren liegen im Glas die selben Bindungszustände oder Struktureinheiten wie im Kristall vor. Demnach besteht ein Silikatglas (=Kieselglas) aus  $\text{SiO}_4$ -tetraedern, die über Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Während diese Tetraeder im Kristall (Quarz = Bergkristall) regelmäßig angeordnet sind und ein Gitter aufbauen, sind sie im Glas unregelmäßig angeordnet, was dadurch zustande kommt, dass der Bindungswinkel Si-O-Si variieren kann.

Auf Zachariasen gehen folgende Bedingungen zur Glasbildung einfacher Oxide zurück:

- Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- Das Anion darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein. (Brückensauerstoff)
- Die Sauerstoff-Polyeder dürfen nur gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben.
- Mindestens drei Ecken jedes Sauerstoff-Polyeders müssen mit anderen Polyedern gemeinsam sein.

Außer  $\text{SiO}_2$  können auch die Oxide von Bor, Phosphor, Germanium, Arsen und Antimon leicht Gläser bilden. Diese Elemente nennt man demzufolge Glasbildner oder Netzwerkbildner.

Der Zusatz anderer Oxide zu solchen Einkomponentengläsern führt in der Regel zur Aufspaltung von Bindungen und damit zur Schwächung des Netzwerkes. So kann man sich die schmelzpunkterniedrigende Wirkung von Alkali- und Erdalkalioxiden erklären. Durch die Einführung von z. B.  $\text{Na}_2\text{O}$  werden die Si-O-Si-Bindungen nach folgendem Schema getrennt; aus den Brückensauerstoffen werden an den Trennstellen sogenannte Trennstellensauerstoffe.

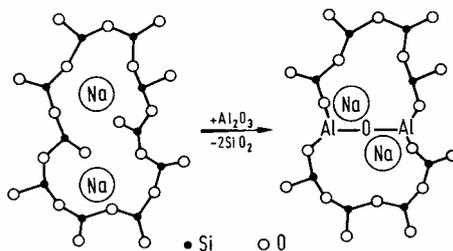


Diese Sauerstoffionen sind nur noch einseitig an Siliziumatome gebunden. Die Struktur des Glases wird lockerer (Bild 2-1). Dadurch wird die Beweglichkeit der Tetraederbausteine gegeneinander erhöht, was zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur, aber auch zu geringerer chemischer Beständigkeit führt. Kationen, die sich so auf die Struktur des Glases auswirken bezeichnet man als Trennstellenbildner oder Netzwerkwandler. Diese lagern sich in recht große Hohlräume der Glasstruktur ein, wo sie bevorzugt von 6 oder mehr Sauerstoff-

fen koordiniert werden. Als Netzwerkwandler verhalten sich die meisten ein- und zweiwertigen Ionen.

Es gibt jedoch eine Reihe von Elementen, die je nach Zusammensetzung des Glases entweder mit der Koordinationszahl 4 in das Netzwerk eingebaut werden, oder aber mit der Koordinationszahl 6 als Netzwerkwandler wirken. Das Bild 2-1 zeigt die Wirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Natriumsilikatglas. Die Trennstelle, die durch das Alkaliion entsteht, wird von dem in 4-er Koordination befindlichen Al-Ion wieder geschlossen. Das durch Alkalien geschwächte Netzwerk kann also durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefestigt werden, indem die fehlende Valenz des Aluminiums von einem Alkaliion ergänzt wird. Dieser Mechanismus ist bis zu einem molaren Verhältnis  $\text{M}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , (bzw.  $\text{MO}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ ) wirksam, darüber wirkt auch Al als Trennstellenbildner. Elemente, die sich je nach Glaszusammensetzung unterschiedlich verhalten, werden als Zwischenoxide bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören neben dem Aluminium unter anderen noch die Elemente Mg, Zn, Ti, Bi, Pb, Zr.

Fluor kann aufgrund des ähnlichen Ionenradius anstelle von Sauerstoff in das Glasgerüst eingebaut werden. Der Fluoreinbau führt zu einer Verringerung des Vernetzungsgrades, wodurch die Viskosität erniedrigt wird.



**Bild 2-1:**

Schematische Darstellung des Ersatzes von  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Natriumsilikatglas [Scho88]

### 2.1.1 Thermodynamische Beschreibung des Glaszustandes

In der thermodynamischen Betrachtungsweise kann man Glas als eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit betrachten. Ein glasiges Material befindet sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Sachverhalt lässt sich anhand der Temperaturabhängigkeit des Volumens oder des Wärmeinhaltes (Enthalpie) erfassen (siehe Bild 2-2).

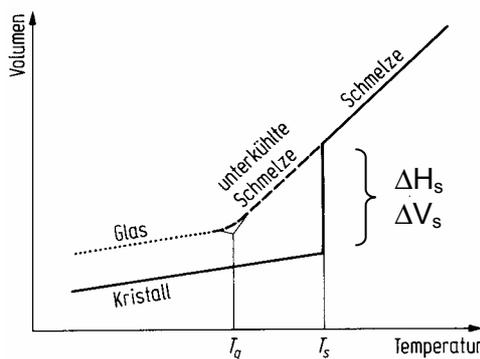
Oberhalb der Schmelztemperatur  $T_s$  liegt eine Flüssigkeit bzw. eine Schmelze vor, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Viskosität silikatischer Schmelzen in der Nähe des Schmelzpunktes lässt sich jedoch eher mit zähem Honig vergleichen als mit Wasser oder geschmolzenem Metall. Beim Abkühlen würde normalerweise bei  $T_s$  der unstete Übergang in den stabilen Kristall erfolgen, was mit einer Volumenverringern und der Freisetzung von Kristallisationswärme einhergeht. Wenn aber die Kristallisationsgeschwindigkeiten hinreichend klein sind, dann wird die Struktur der Schmelze konserviert, da bei Temperaturen unterhalb der sogenannten Glasbildungstemperatur  $T_g$ , häufig auch als Einfriertemperatur bezeichnet, die Beweglichkeit atomarer Baugruppen so gering wird, dass sich

die Struktur in menschlichen Zeiträumen nicht mehr ändert. Zwischen  $T_s$  und  $T_g$  liegt ein metastabiler Zustand vor, d.h. wenn ein Glas länger auf dieser Temperatur gehalten wird, dann finden strukturelle Umlagerungen statt, die sich in Richtung des thermodynamisch stabileren Zustandes des Kristalls bewegen. Die Struktur des Glases wird dichter, das Volumen nimmt ab. Je nach Zusammensetzung werden sich früher oder später Kristalle bilden, die sich im Stabilitätsfeld des jeweiligen Stoffsystems befinden. Unterhalb  $T_g$  kann sich das Gerüst der Struktur nicht mehr ändern, es entsteht ein starrer Körper, das Glas. In der Kurve  $V = V(T)$  bzw.  $H = H(T)$  äußert sich der Übergang durch das Abbiegen zu geringerer Steigung (Bild 2-2). Die Glasbildungstemperatur  $T_g$  ist über den Schnittpunkt der Tangenten an die Temperaturkurve des Volumens definiert. Die Viskosität beträgt hier ca.  $10^{13}$  Poise. Die Temperatur wird auch als oberer Kühlpunkt bezeichnet.

Weitere Fixpunkte im Viskositätsbereich von Glas sind der Littletonpunkt ( $10^{7,6}$  P) und der Verarbeitungspunkt ( $10^4$  P). Im Bereich dazwischen finden die gängigen Formgebungsverfahren statt.

Folgende Faktoren begünstigen die Fähigkeit eines Systems als Glas zu erstarren:

- Hohe Viskosität der Schmelze bedeutend geringe Beweglichkeit der Moleküle und damit geringe Kristallisationsgeschwindigkeit
- Komplizierter Aufbau der Moleküle, so dass es lange dauert, bis sie die richtige Orientierung finden, um in ein Kristallgitter eingebaut zu werden.
- Große Anzahl an Komponenten (Oxiden) erschwert den Aufbau eines Gitters
- Die Zusammensetzung soll im Phasendiagramm möglichst weit von einer diskreten stöchiometrischen Zusammensetzung entfernt sein.
- Geringer Enthalpieunterschied zwischen Schmelze und Kristall, der treibenden Kraft zur Kristallisation.



**Bild 2-2:**

Temperaturverlauf des Volumens  $V$  bzw. der Enthalpie  $H$  im flüssigen, glasigen und kristallinen Zustand.

$T_s$  = Schmelztemperatur

$T_g$  = Glasbildungs- oder Einfriertemperatur

$\Delta H_s$  = Schmelzwärme

$\Delta H_v$  = Volumenunterschied zwischen Kristall und Schmelze

### 2.1.2 Phasenumwandlung in Gläsern

Bei der Phasenumwandlung erfolgt eine Aufspaltung einer homogenen Glasphase in Phasen unterschiedlicher Struktur oder Zusammensetzung. Mit Gefüge bezeichnet man die Anordnung und Größenverteilung dieser unterschiedlichen Phasen.

Neben der Thermodynamik spielt bei Phasentrennungerscheinungen die Kinetik eine große Rolle. Das System hat das Bestreben das tiefste Energieniveau einzunehmen. Im Falle von kaltem Glas laufen Transportvorgänge und Umlagerungen aber so langsam ab, dass es geologischer Zeiträume bedarf, um Veränderungen festzustellen. Bei höheren Temperaturen, und das heißt für Glas oberhalb des Transformationspunktes  $T_g$ , wird sich jedoch in messbaren Zeiten ein Gleichgewichtszustand einstellen.

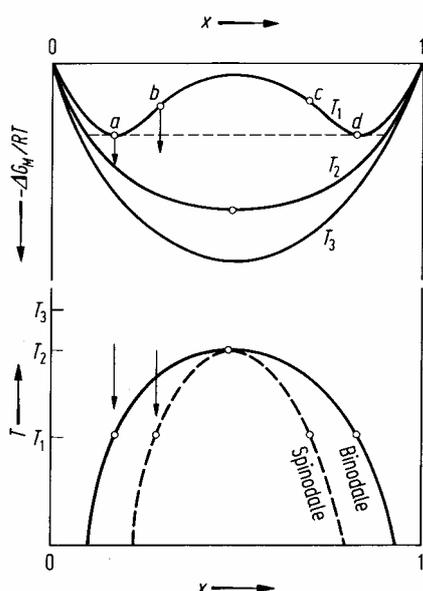
#### Entmischung

Ob eine Mischung mehrerer Flüssigkeiten stabil ist, oder ob sich unterschiedliche Phasen ausbilden, hängt davon ab, ob sich die Komponenten vertragen. Anders ausgedrückt, wenn die Aktivität einer Komponente z. B.  $\text{SiO}_2$  im System klein ist, dann ist die Wechselwirkung mit den anderen Komponenten stark und die Tendenz zur Entmischung gering.

Durch Berechnung der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  lässt sich eine bessere Vorhersage über die Stabilität eines Systems treffen. Die Thermodynamik liefert dazu folgende Gleichung:

$$\Delta G_M = RT (x_1 \ln \alpha_1 + x_2 \ln \alpha_2) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

R bezeichnet die Gaskonstante, T die absolute Temperatur,  $x_n$  den Molenbruch der Komponente n, und  $\alpha_n$  die Aktivität der Komponente n.



**Bild 2-3:**

Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen freier Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  und Mischungslücken in Schmelzen [Scho88]

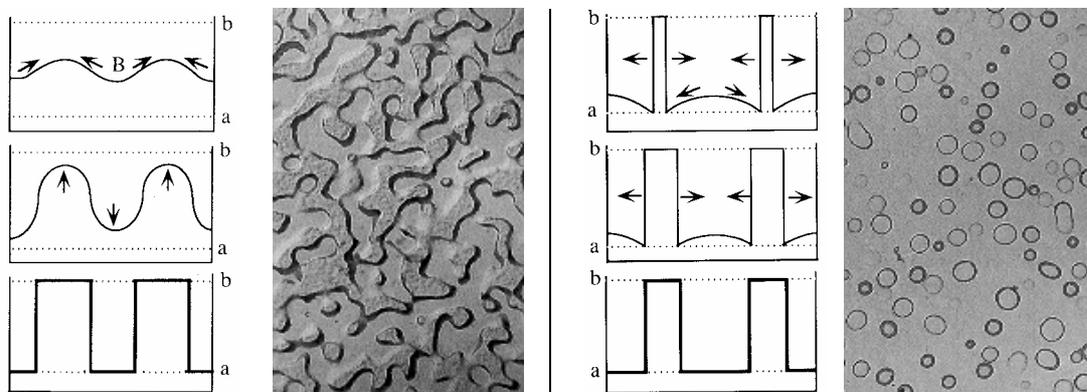
In Bild 2-3 ist oben die freie Mischungsenthalpie für ein binäres System dargestellt. Die drei Kurven geben den Verlauf für verschiedene Temperaturen wieder.

Unten sind zwei Kurven konstruiert, die den Parameter Temperatur auf der Y-Achse und die Zusammensetzung der Schmelze mit der niedrigsten freien Mischungsenthalpie (durchgezogene Linie), bzw. die Wendepunkte der Kurve  $\Delta G_M = f(x)$  (gestrichelte Linie), auf die X-Achse projizieren.

Da immer nur der Zustand mit der niedrigsten freien Mischungsenthalpie thermodynamisch stabil ist, befindet sich eine einphasige Schmelze bei den Temperaturen  $T_2$  und  $T_3$  im Gleichgewichtszustand. Eine Entmischung würde keinen Energiegewinn bedeuten. Bei der Temperatur  $T_1$  sind jedoch alle Zusammensetzungen zwischen a und d weniger stabil, als ein Nebeneinander von Schmelzen mit den Zusammensetzungen a und d. Die Schmelze wird sich also in Teilschmelzen der entsprechenden Zusammensetzung entmischen.

Zwischen den Zusammensetzungen b und c, innerhalb der Spinodalen (gestrichelte Linie) erfolgt die Entmischung spontan (spinodale Entmischung), während im Bereich zwischen der gestrichelten Linie und der durchgezogenen Linie Keimbildung erforderlich ist.

Unterschiedlich ist auch das resultierende Gefüge: Für die spinodale Entmischung ist das Durchdringungsgefüge typisch, wogegen innerhalb der binodalen eine Tröpfchenphase mit definierter Zusammensetzung heranwächst. Dabei bildet die Phase mit der niedrigeren Oberflächenenergie die Tröpfchenphase (siehe Bild 2-4) [Var94].



**Bild 2-4:** Konzentrationsprofile und typische Strukturen bei entmischten Gläsern; links: spinodale Entmischung, rechts: Keimbildung und Wachstum [aus: Var94]

## Keimbildung und Kristallisation

Es wurde bereits erwähnt, dass Glas thermodynamisch instabil ist. Bei entsprechender Zusammensetzung werden sich bei höheren Temperaturen, sofern die Kinetik es zulässt, thermodynamisch stabilere kristalline Phasen ausbilden. Diesen Vorgang nennt man Entglasung, bzw. Kristallisation.

Möglich ist dies bereits im schmelzflüssigen Bereich, wenn das Löslichkeitsprodukt bestimmter Komponenten (Verbindungen) überschritten wird. Bei unterschiedlicher Dichte kann in diesem Fall ein Absinken der entstehenden Kristallphase auftreten. Aber auch bei tieferen Temperaturen ist die Beweglichkeit der molekularen Baugruppen noch hoch genug, so dass es durch Umlagerungs- und Diffusionsprozesse zur Kristallisation kommen kann.

Erste systematische Untersuchungen über das Abkühlverhalten und das Glasbildungsverhalten von Schmelzen wurden 1898 von G. Tamman durchgeführt [Tam03]. Seither ist bekannt, dass sich der Vorgang der Kristallisation in zwei Vorgänge aufspalten lässt: Die Schaffung neuer Grenzflächen und deren Wachstum [Vog92].

Man unterscheidet deshalb:

- **Keimbildung** (Keimbildungsgeschwindigkeit = Zahl der Kristallisationszentren, die pro Volumen- und Zeiteinheit gebildet werden)
- und **Kristallwachstum** (Kristallwachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Kristallisationszentren = Verschiebung der Grenzflächen)

Eine Schmelze erstarrt um so wahrscheinlicher beim Abkühlen kristallin, je größer die Keimbildungszahl und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit sind und je mehr sich die Bereiche der Keimbildung und des Kristallwachstums auf der Temperaturachse überlappen.

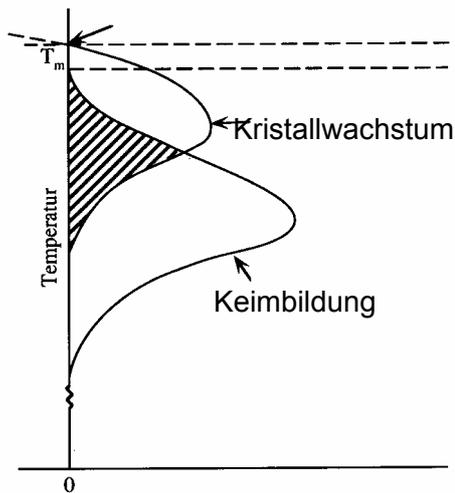
Der Kristallisationsverlauf wird folglich durch die Lage der Maxima der Keimbildung und des Kristallwachstums bestimmt (siehe Bild 2-5).

Wenn beim Abkühlen der Temperaturbereich der Keimbildung schnell durchlaufen wird, bilden sich keine oder nur sehr wenige Keime, wodurch eine glasige Erstarrung erzielt wird. Ein Tempern im Bereich der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit hingegen erzeugt viele Keime, die bei einer anschließenden Haltezeit im Temperaturbereich des maximalen Kristallwachstums zur Ausscheidung von vielen kleinen Kristallen führt.

Diese Kenntnisse werden zur Herstellung von Glaskeramiken auf dem Weg der gesteuerten Kristallisation ausgenutzt.

Man kann zwischen zwei Arten der **Keimbildung** unterscheiden:

- **Homogene Keimbildung** (Keime wachsen in Abwesenheit fremder Teilchen oder Grenzflächen)
- **Heterogene Keimbildung** (Keime wachsen an der Oberfläche von Fremdmaterialien)



**Bild 2-5:** Abhängigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums von der Temperatur

### 2.1.3 Die klassische Theorie der stationären Keimbildung

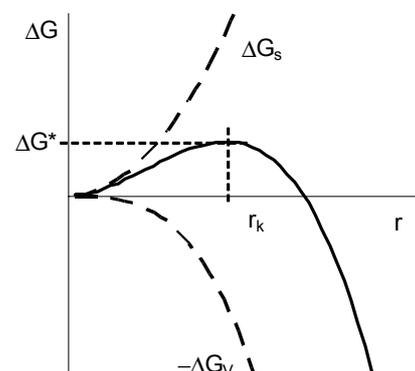
Die klassische Theorie der Keimbildung, die zunächst von Volmer und Turnbull entwickelt wurde, ist in den meisten Lehrbüchern beschrieben [Vog92, Gut95, Scho88, Lew89]. Dennoch sollen hier die wesentlichen mathematischen Beziehungen noch einmal dargestellt werden.

Die Keimbildung kann erst ab einer kritischen Clustergröße erfolgen. Es wird vorausgesetzt, dass durch Vorordnungsprozesse die erforderlichen Bausteine für die Keimbildung schon vorhanden sind und nicht erst durch Diffusion partiell angereichert werden müssen.

Die freie Enthalpieänderung  $\Delta G$  bei der Bildung eines neuen (kugelförmigen) kristallinen Bereiches setzt sich zusammen aus einem Energiegewinn durch die Volumenkrystallisation und einem Energieaufwand zur Bildung neuer Grenzflächen (mit der Grenzflächenspannung  $\sigma$ ).

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{Gl. 2.2})$$

**Bild 2-6**  
Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie  $\Delta G$  vom Keimradius  $r$



Aus dieser Beziehung ergibt sich die Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie vom Keimradius  $r$  (Bild 2-6). Thermodynamisch stabile Keime ergeben sich oberhalb des kritischen Radius  $r_k$ , kleinere kristalline Gebilde, man nennt diese Embryonen, werden wieder zerfallen.

Durch Differentiation von Gl. 2.2 erhält man für den kritischen Radius  $r_k$ :

$$r_k = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Und für die thermodynamische Barriere  $\Delta G^*$  bei  $r_k$ :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Grenzflächenenergie  $\sigma$  wird als unabhängig von der Temperatur angesehen. Für die Abschätzung verwendet Turnbull den Ansatz [Gut95]:

$$\sigma = \beta \frac{\Delta H_s}{N_A^{1/3} V^{2/3}} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

mit der molaren Schmelzwärme  $\Delta H_s$ , der Avogadro'schen Zahl  $N_A$  dem Molvolumen  $V$  des Kristalls und einer Konstanten  $\beta$  (0,45 für einige binäre Silicate)

Für die Differenz der freien Enthalpie zwischen Schmelze und Kristall  $\Delta G_v$  bei der Temperatur  $T$  gilt näherungsweise:

$$\Delta G_v \approx -\Delta H_s \left( \frac{T_s - T}{T_s} \right) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

mit dem Schmelzpunkt  $T_s$

Es ist ersichtlich, dass sowohl der kritische Radius, als auch die thermodynamische Barriere mit steigender Temperatur wachsen und bei  $T=T_s$  gegen unendlich gehen. Umgekehrt steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein wachstumsfähiger Keim bildet mit fallender Temperatur.

Nach dem Boltzmann-Ansatz gilt für die Wahrscheinlichkeit  $W$ , dass sich ein Keim mit der kritischen Größe  $R_k$  bildet:

$$W = A * \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein wachstumsfähiger Keim bildet, steigt folglich mit zunehmender Unterkühlung.

Dem steht mit zunehmender Unterkühlung die wachsende kinetische Hemmschwelle entgegen (in A). Die kinetische Barriere  $E_D$  kann in Form eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D$  angegeben werden. Für die Diffusion der Atome über die Grenzfläche von der Glasphase zum Kristall gilt:

$$\text{mit: } D = D_0 * \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) = \left(\frac{kT\lambda^2}{h}\right) * \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

wobei  $\lambda$  die Diffusionssprungweite ist.

Bei Annahme einer von der Temperatur unabhängigen Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_D$  ergibt sich die stationäre Keimbildungsrate  $KB_s$  der pro Zeiteinheit gebildeten stabilen Keime zu:

$$KB_s = A' * \left( \frac{kT\lambda^2}{h} \right) * \exp\left( \frac{-(E_D + \Delta G^*)}{kT} \right) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Und unter Verwendung der Stokes-Einstein-Beziehung zwischen Diffusion und der Viskosität  $\eta$ :

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

läßt sich Gl. 2.9 auch als Funktion der Viskosität darstellen

$$KB_s = KB_0 * \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} * \exp\left( \frac{-\Delta G^*}{kT} \right) \quad (\text{Gl. 2.11})$$

wobei in der Praxis für  $KB_0$  Werte in der Größenordnung von  $10^{41} - 10^{42} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  erwartet werden [Lew89, S. 61].

Für die Viskosität in unterkühlten Glasschmelzen gilt näherungsweise der Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) Ansatz:

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Bei starker Unterkühlung nimmt die Keimbildungsrate wegen der kinetischen Hemmung wieder ab. Bei Gläsern resultiert ein Maximum der Keimbildung bei oder wenig oberhalb des Transformationspunktes  $T_g$ .

### Nichtstationäre Keimbildung

Obige Betrachtungen gelten für den stationären Fall der homogenen Keimbildung, d.h. es besteht ein Gleichgewicht bei der Bildung und dem Zerfall von Embryonen und überkritischen Keimen. Dieses Gleichgewicht stellt sich jedoch erst nach einer Induktionszeit  $\tau$  ein.

Eine Näherung für die Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate nach Kashchiev ist [Gut95]:

$$KB(t) = KB_s * \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left( \frac{-n^2 t}{\tau} \right) \right) \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Die Gesamtkeimzahl erhält man durch Integration über  $t$ :

$$N(t) = KB_s * \left( t - \frac{\pi^2 \tau}{6} - 2\tau \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left( \frac{-n^2 t}{\tau} \right) \right) \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Für große Zeiten gilt:

$$N(t) = KB_s * \left( t - \frac{\pi^2 \tau}{6} \right) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die Induktionsperiode  $\tau$  ist um so größer, je näher die Keimbildungstemperatur bei  $T_g$  und je näher sie bei  $T_s$  liegt.

In der Praxis genügt meist an Stelle von Gl. 2.13 die einfache ‚Step-Funktion‘ [Gut95]:

$$KB(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } 0 \leq t \leq b\tau \\ KB_s, & \text{für } b\tau \leq t \leq \infty \end{cases} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit  $b = \pi^2/6$

### Heterogene Keimbildung

Bei der heterogenen Keimbildung entwickelt sich der Keim auf der Oberfläche eines fremden Substrates. Zur Bildung von Keimen an bestehenden Grenzflächen ist eine geringere Grenzflächenenergie notwendig, da ein Teil der Grenzfläche durch die bereits vorhandene Oberfläche gebildet wird [Mei97]. Abhängig vom Benetzungskontaktwinkel  $\theta$  wird dadurch die kritische freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*$  erniedrigt.

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot F(\theta) = \Delta G_{hom}^* \cdot \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Keimbildung um so mehr gefördert wird, je besser die Gitterkonstanten von Substrat und Keim übereinstimmen. Ein Missfit von weniger als 15 % wird als Bedingung für eine wirksame heterogene Keimbildung angesehen. Der Idealfall wäre das epitaktische Wachstum, was einer idealen Benetzung gleichkommt.

### Kristallwachstum

Das Kristallwachstum unterscheidet sich von der Keimbildung dadurch, dass sich einzelne Teilchen an schon vorhandene komplexe Gruppen anlagern und nicht untereinander. Dabei besteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Teilchen die sich anlagern und Teilchen die sich von der Kristalloberfläche wieder lösen. Bei kleiner Unterkühlung ist die Wärmeabfuhr der Kristallisationswärme geschwindigkeitsbestimmend, bei großer Unterkühlung hingegen ist der Anlagerungsvorgang (= Zunahme der Viskosität) ausschlaggebend.

Unter Verwendung des Zusammenhangs zwischen Diffusion und Viskosität (Gl. 2.10) erhält man für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $KG$  [Scho88]:

$$KG = \frac{fkT}{3\pi\lambda^2\eta} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta H_s \Delta T}{RTT_s}\right) \right] \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Hierbei bezeichnet  $f$  den Bruchteil der Kristallfläche, der als Anlagerungsfläche in Frage kommt.

Die obige Gleichung beschreibt das normale kontinuierliche Wachstum, wobei vorausgesetzt wird, dass die zum Wachstum nötigen Bausteine keine langen Diffusionswege zurücklegen müssen und dass die Zusammensetzung der Matrix unverändert bleibt. Die Gleichung wird

modifiziert, wenn zweidimensionale Keimbildung für das Wachstum erforderlich wird, dies ist beim Wachstum von perfekten Kristallen der Fall, oder wenn das Wachstum an Schraubenversetzungen erfolgt. In all diesen Fällen erfolgt das Wachstum linear:

$$r(t) \sim t \text{ (mit Partikelradius } r)$$

In Fällen in denen die kristallisierende Phase eine andere Zusammensetzung hat als die Matrix, verarmt diese an den erforderlichen Bausteinen, so dass das Wachstum diffusionsgesteuert wird.

$$\text{Es gilt: } r(t) \sim \sqrt{t} \text{ [Mei97]}$$

Nach vollständiger Kristallisation erfolgt ein weiteres Kristallwachstum infolge von Ostwald-Reifung [Gut95, 363ff].

Die Ostwaldreifung beschreibt das konkurrierende Wachstum von Teilchenanhäufungen, wobei sich kleinere Teilchen zugunsten von größeren Teilchen auflösen.

$$\text{Dabei gilt: } r(t) \sim \sqrt[3]{t}$$

Viele Substanzen kristallisieren nicht sofort in der stabilen Modifikation, sondern es bildet sich zunächst eine metastabile Phase, die sich dann in eine stabile Phase umwandelt (Ostwaldsche Stufenregel).

### **ZTU-Diagramm**

Der kristallisierende Volumenanteil hängt ab von der Anzahl bestehender Keime, der Geschwindigkeit, mit der sich neue Keime bilden und von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

Da fast immer Keime vorhanden sind, muss man beim Abkühlen die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit schnell durchlaufen, wenn man Kristallisation vermeiden will. Die minimale Kühlgeschwindigkeit lässt sich aus dem sogenannten ZTU-Diagramm (Zeit-Temperatur-Umwandlungs-) entnehmen.

Das ZTU-Diagramm ist eine andere Darstellung von Bild 2-5. Die 'Nasenspitze' markiert die Temperatur mit der größten Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Kühlkurve muss nun so steil gewählt werden, dass das Feld rechts der ZTU-Kurve nicht durchschritten wird (Bild 2-7).

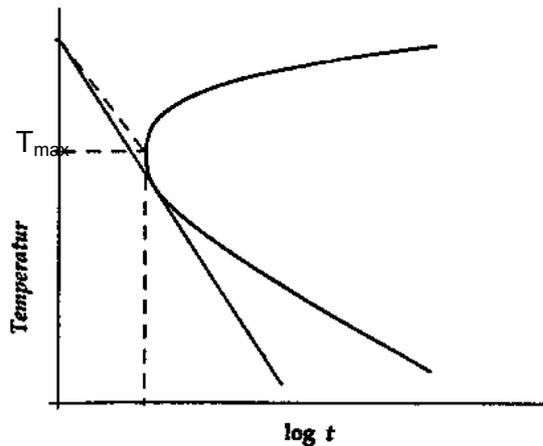


Bild 2-7: ZTU-Diagramm

Der Anteil  $X$  des kristallisierten Volumens  $V_x$  im Vergleich zum Gesamtvolumen  $V_0$  lässt sich unter Verwendung der Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Gleichung abschätzen [Str86]:

$$X = \frac{V_x}{V_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} * KB * KW^3 * t^n\right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

mit  $n=4$  für dreidimensionales Wachstum

Üblicherweise wird die Kurve für  $X=10^{-6}$  dargestellt, was etwa der Nachweisgrenze des kristallinen Anteils entspricht. Nicht stationäre Effekte werden mit dieser Gleichung jedoch nicht berücksichtigt.

## 2.2 Glaskeramik

Im Allgemeinen stellen Kristallisationserscheinungen Fehler in glasigen Produkten dar. Dagegen wird bei der Herstellung von Glaskeramiken gezielt eine oder mehrere kristalline Phasen zur Ausscheidung gebracht. Als Glaskeramik wird ein polykristalliner Feststoff bezeichnet, welcher durch eine gesteuerte Kristallisation von Glas hergestellt wird [Mil79]. Dazu wird ein Glas geeigneter Zusammensetzung erschmolzen und mit den für Glas üblichen Formgebungsverfahren zu einem noch glasigen Rohling geformt. Bei einer anschließenden zweistufigen Temperaturbehandlung werden die Temperaturen so gewählt, dass zuerst der Bereich der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit und danach der Bereich der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit durchlaufen wird. Das Endprodukt ist dann eine Keramik deren Eigenschaften durch Art, Morphologie, Größe, Anteil und Vernetzungsgrad der ausgeschiedenen Kristallphase(n), sowie durch die verbleibende Restglasphase bestimmt werden [Schn97].

Ziel dieser Kristallisation ist z. B. die Erhöhung der mechanischen Festigkeit, der Temperaturwechselfestigkeit oder die gezielte Einstellung der Wärmedehnung oder der optischen oder elektrischen Eigenschaften.

Das Gefüge einer Glaskeramik unterscheidet sich von herkömmlicher Keramik dadurch, dass die kristallinen Phasen vollständig durch die Kristallisation aus der Glasphase entste-

hen, wodurch ein besonders feinkristallines und homogenes Gefüge erzielt werden kann. Von den Gläsern unterscheidet sich die Glaskeramik durch einen hohen kristallinen Anteil. Eine Grenze lässt sich hierbei nicht angeben, entscheidend für die Klassifikation ist auch, ob die Werkstoffeigenschaften mehr durch die Glasmatrix oder mehr durch die ausgeschiedenen Kristalle bestimmt werden. Aber auch das ist nicht eindeutig, da z. B. die optischen Eigenschaften von Email oder Trüb- und Farbgläsern von Art und Menge der ausgeschiedenen Kristalle bestimmt wird.

Zur Herstellung von Glaskeramiken werden Glasversätze häufig mit speziellen Oxiden als Keimbildner eingeschmolzen, wie Glas verarbeitet und zu einem durchsichtigen Glasblock geformt. Dieses Glas wird dann auf eine Temperatur gebracht, bei der Phasentrennung und Keimbildung stattfinden können.

Die besondere Bedeutung einer amorphen Phasentrennung (APS) für die Keimbildung wird z. B. von Vogel betont [Vog92].

Demnach setzt die Kristallisation in den Mikrotröpfchen ein, und verursacht eine Volumen-kristallisation, die zur Ausbildung von Kristalliten einheitlicher Größe führt.

Die Entwicklung dieser damals neuen Werkstoffklasse nahm ihren Anfang mit den grundlegenden Untersuchungen von Stookey [Sto59]. Die ersten kommerziellen Glaskeramiken wurden in den siebziger Jahren von den Corning - Glaswerken produziert. Im Laufe der Jahre wurden verschiedene Glaskeramiksysteme entwickelt, wodurch ein großes Einsatzgebiet entstand.

Eine Einteilung lässt sich z. B. nach der chemischen Grundzusammensetzung oder nach dem Verwendungszweck durchführen. Beall schlägt für kommerzielle Silikatglaskeramiken eine Einteilung in drei Gruppen nach der hauptsächlich kristallisierenden Mineralphase vor [Bea92]:

- Silikate wie Lithiummetasilikat, Lithiumdisilikat, Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ), Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) oder Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ).
- Aluminosilikate mit den vorherrschenden Phasen Cordierit,  $\beta$ -Quarz,  $\beta$ -Spodumen,  $\beta$ -Eukriptit und Anorthit.
- Fluorosilikate; hierzu zählen die fluorhaltigen Glimmerglaskeramiken auf der Basis Fluorphlogopit ( $\text{K,Na Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) und tetrasilikatische Glimmer ( $\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ), sowie fluorhaltige Kettensilikate wie Canasit und Fluorrichterit

Am bekanntesten und verbreitetsten sind dabei die Glaskeramiken aus dem System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , die aufgrund ihrer geringen thermischen Wärmedehnung eine hohe Thermochockbeständigkeit besitzen und z. B. als Kochplatten, Ofenfenster oder für Teleskopspiegel eingesetzt werden [Bach95]. Glaskeramiken mit der Hauptkristallphase Cordierit haben

zudem eine hohe Festigkeit und gute dielektrische Eigenschaften mit einer Durchlässigkeit für Radarwellen. Sie finden Anwendung als Raketenspitzen.

Glaskeramiken der ersten Gruppe mit höherer Wärmedehnung mit in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften werden für unterschiedlichste Zwecke eingesetzt, so z. B. für Glaslote, Fadenführer, als elektrische Isolatoren und Substratmaterial. Die Anwendungsbreite reicht bis zu attraktiven Wand- und Bodenfliesen. Besonders erwähnenswert ist eine photostrukturierbare Lithiumsilikatglaskeramik. Durch Belichtung werden kolloidale Metallkeime (z. B. Silber) ausgeschieden, die als heterogene Keime bei der anschließenden Kristallisation von Lithiummetasilikat wirken. Durch einen selektiven Ätzprozess lassen sich dann die gewünschten Mikrostrukturen herauslösen.

Die Glimmerglaskeramiken aus der dritten Gruppe zeichnen sich durch ihre einzigartige maschinelle Bearbeitbarkeit aus, wogegen die Glaskeramiken mit Kettensilikaten besonders hohe Festigkeiten und Bruchzähigkeiten aufweisen.

Für Fluorcanasit - Glaskeramik wurde eine Bruchzähigkeit von  $5 \text{ MPam}^{0.5}$  angegeben [Bea86]. Durch zusätzliche Ausscheidung von Fluorapatit - Kristallen soll die Glaskeramik bioaktiv werden, so dass sie wie bereits Apatit - Wollastonit Glaskeramik als Knochenersatzmaterial in Frage kommt [Mil00].

Einen tieferen Einblick in die Vielfalt der Glaskeramiksysteme, deren Eigenschaften und Anwendungsgebiete geben die Bücher von McMillan [Mil79], Lewis [Lew89] und Strnad [Str86].

### 2.2.1 Bearbeitbare Glaskeramik

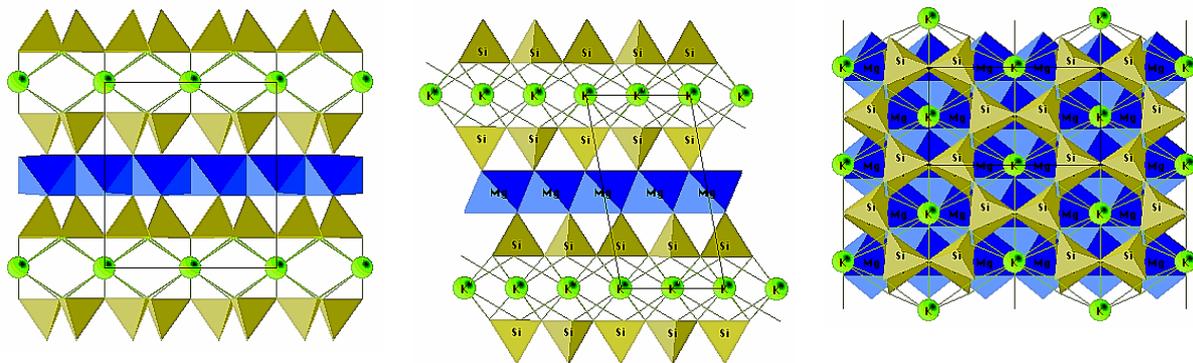
Die bislang wichtigsten Vertreter von bearbeitbarer Glaskeramik sind die Glimmerglaskeramiken. Diese werden aus Gläsern des Systems  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mit verschiedenen Zusätzen ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Fluor, sowie Keimbildner, zum Beispiel  $\text{ZrO}_2$ ) hergestellt, in denen sich durch eine definierte Wärmebehandlung als Hauptkristallphase ein Glimmer, zum Beispiel Phlogopit, ausscheidet.

Na-F-Phlogopit besitzt die stöchiometrische Formel  $\text{Na}^{[12]} \text{Mg}_3^{[6]} [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \text{F}_2$ . Es handelt sich hierbei um einen trioktaedrischen Glimmer, was bedeutet, dass alle Positionen der Oktaederschicht mit  $\text{Mg}^{2+}$  besetzt sind.

Phlogopite gehören zu der Gruppe der Schichtsilikate, die in der (001)-Ebene eine ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzen. Dies wird als Grund für die maschinelle Bearbeitbarkeit der Glimmerglaskeramiken angesehen. Die gute Basisspaltbarkeit ist in dem strukturellen Aufbau der Glimmer begründet.

Phlogopit besteht aus TOT-Schichten (Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder), die über zwischengelagerte Alkaliionen miteinander verbunden sind. Die Alkaliionen sind mit Sauerstoff zwölfach koordiniert und gewährleisten über elektrostatische Wechselwirkungen den Zusammenhalt mit den Silizium-Aluminium-Sauerstofftetraederschichten (Bild 2-8). Wie stark die elektrostatische Wechselwirkung ausgeprägt ist, hängt von der Feldstärke des Alkaliions ab, welches

die Polarität der Zwischenschicht verursacht. Die freien Tetraederecken der Silizium-Aluminium-Sauerstofftetraeder weisen alle zur gleichen Seite der Schicht. An dieser Schichtseite lagern sich die oktaedrisch koordinierten Kationen ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) an, wobei die Koordinationspolyeder zum Teil von Sauerstoffionen und zum Teil von  $OH^-$  - bzw. Fluorionen gebildet werden. Diese Struktur wird auch als Brucit-Schicht bezeichnet. Die Phlogopitstruktur besteht somit aus zwei Tetraederschichten (gemischt aus  $[SiO_4]$  und  $[AlO_4]$ -Tetraedern), die über eine Brucit-Schicht ( $MgF_2$  bzw.  $Mg(OH)_2$ ) zu einem Dreischichtpaket verbunden sind. Zwei dieser Dreischichtpakete werden durch ein großes Alkaliion ( $Na^+$  bzw.  $K^+$ ) locker miteinander verbunden [Schn97].

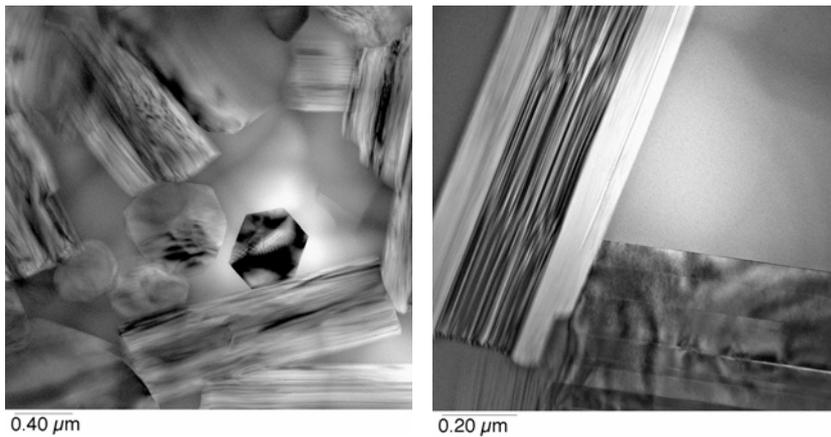


**Bild 2-8:** Schematische Darstellung der Phlogopitstruktur [<http://www.geology.wisc.edu>]

Als maschinelle Bearbeitbarkeit bezeichnet man die Bearbeitbarkeit mit einer definierten Schneidengeometrie, wie zum Beispiel beim Bohren, Drehen und Fräsen. Wie bei Metallen können bei Glimmerglaskeramiken durch spanenden Materialabtrag beispielsweise Innen- und Außengewinde geschnitten werden, die nur geringe Toleranzen und eine hohe Oberflächengüte aufweisen. Die Verbindung von vorteilhaften Materialeigenschaften mit einer Präzisionsbearbeitung des geformten Werkstücks stellt den größten Vorteil der maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken dar.

Bereits 1971 wurde von den Corning Glaswerken in den USA bearbeitbare Glaskeramiken vorgestellt, deren kristalline Hauptphase von Glimmern gebildet wird [Bea71a, Bea71b] welche später unter dem Namen Macor<sup>®</sup> auf den Markt kamen. Anwendungsgebiete sind isolierende Bauteile in der Elektrotechnik, Distanzstücke, Resonatoren und Reflektoren in Laserbaugruppen, Bauteile in der Hochvakuumtechnik, der Luft- und Raumfahrtindustrie sowie in der Nukleartechnik [<http://www.eperon.ch/macor/index.html>]. Bei der Glimmerphase handelt es sich hierbei um K-Fluorphlogopite.

Eine Glaskeramik mit tetrasilikatischen Glimmerkristallen ( $KMg_{2,5}Si_4O_{10}F_2$ ) wurde später speziell für dentale Anwendung optimiert und ist unter dem Namen Dicor/MGC<sup>®</sup> bekannt [Gro72, Gro85, Ada84, Gro91]. TEM-Aufnahmen zeigen die Glimmerkristalle eingebettet in restliche Glasphase (Bild 2-9).

**Bild 2-9:**

Tetrasilikatische Glimmerkristalle in Dicor/MGC® TEM-Aufnahme

Die systematische Untersuchung von Fluor- und Na<sub>2</sub>O-Zugabe im System MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> führte in Jena zu Glaskeramiken mit Na–Fluorphlogopit als Hauptkristallphase [Hei77]. Der zusätzliche Einbau von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und CaO resultierte in bioaktiven Glimmerglaskeramiken mit Fluorapatit als weitere Kristallphase [Vog86, Vog87, Höl91].

### 2.2.2 Keimbildung und Kristallisation von Glimmerglaskeramik

Die Phasenentwicklung einer Macor® Glaskeramik wurde von Chyung et al. untersucht [Chy74]. Demnach erfolgt bereits beim Abkühlen des Glases eine amorphe Phasentrennung, die wesentlich sei für das weitere Kristallisationsgeschehen. Beim Aufheizen bildet sich zunächst eine Chondrodit ähnliche Phase, deren Röntgenbeugungsdaten jedoch einer kubisch innenzentrierten Kristallstruktur zugeordnet werden konnten (Chondrodit 2Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>\*MgF<sub>2</sub>: monoklin). Bei höheren Temperaturen rekristallisiert Chondrodit zu Norbergit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>\*MgF<sub>2</sub>) und schließlich kristallisiert Phlogopit. Es wird ein epitaxiales Wachstum von Phlogopit auf Norbergit vorgeschlagen.

In einer Untersuchung zu Erdalkali - Glimmerglaskeramiken wird von Hoda der folgende Mechanismus vorgeschlagen: amorphe Phasentrennung und Kristallisation von Sellait (MgF<sub>2</sub>) als heterogene Keime für die Kristallisation von trisilikatischen Erdalkaliglimmern. Bei 800 °C resultiert ein sehr feines Glimmergefüge mit niedrigem Aspektverhältnis der Glimmer. Sekundäres Kristallwachstum der Glimmer wird ab 1100 °C beobachtet [Hod82].

Für tetrasilikatische Glimmerkristalle der Glaskeramik mit Dicor®- Zusammensetzung wird von Chyung eine homogene Keimbildung postuliert [Chy72].

Die Kinetik der Phasenbildung in Na-Fluorphlogopit Glaskeramiken wurde von Höland untersucht [Höl82]. Der Verlauf der Phasenbildung im untersuchten Zusammensetzungsbereich erfolgt nach dem Schema: homogenes Glas – entmischtes Glas – Sellait / Norbergit – Phlogopit. Wesentlich ist jedoch, dass die Norbergit-Kristalle metastabil sind und nicht als heterogener Keim in oder an den neu gebildeten Phlogopit-Kristallen beobachtet werden konnten. Die primär gebildeten Norbergit-Kristalle werden daher als Fluorreservoir angesehen, dessen langsame Auflösung die Wachstumsgeschwindigkeit der Phlogopit-Kristalle begrenzt und

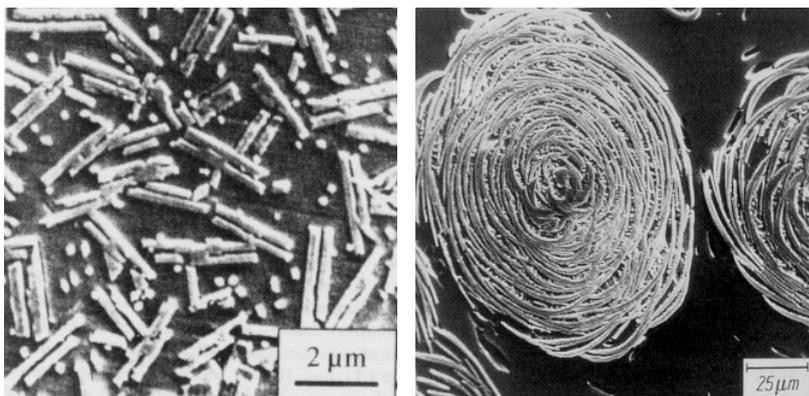
somit das resultierende Gefüge steuert. Wie die Keimbildung von Norbergit erfolgt, bleibt ungeklärt.

Arbeiten zur gerichteten Kristallisation von Phlogopit in einem extrudierten Glas mit der selben Zusammensetzung wurden von Habelitz durchgeführt [Hab97a, Hab98]. Auch diese Arbeiten belegen, dass die Keimbildung von Phlogopit unabhängig von Norbergit erfolgt, da eine Orientierung der Glimmerkristalle nur dann erfolgt, wenn während des Extrusionsprozesses bereits Glimmerkeime vorhanden waren. Hierbei ebenfalls gebildete isometrische Norbergit-Kristalle zeigen dagegen nach dem Extrusionsprozess keine Vorzugsorientierung. Es wurden auch orientierte Sellait-Kristalle gefunden, ein direkter Zusammenhang mit der Keimbildung von Phlogopit wird jedoch nicht beschrieben.

An einem Glas mit nur wenig geänderter Zusammensetzung wurden gebogene Phlogopit-Kristalle mit kugelförmiger Lamellenanordnung in der Art eines Kohlkopfes gefunden [Höl81, Höl83] (Bild 2-10). Untersuchungen zeigten, dass die gebogenen Glimmer Al-reicher sind als die geraden Glimmer und dass das Ausgangsglas nur eine geringe Neigung zur Entmischung aufweist. Die Glimmer kristallisieren direkt aus der Glasphase ohne die Bildung metastabiler Phasen.

In weiteren Arbeiten werden die Ursachen für das Wachstum dieser sphärisch aggregierten Kristalle untersucht [Geb98a, Geb98b, Geb99]. SAXS-Messungen weisen auf weiträumige Schwankungen der Zusammensetzung hin. Gebhardt nimmt an, dass Phlogopit in kleinen Kristallsegmenten entlang der Linien gleicher Zusammensetzung dieser tropfenförmigen Entmischungsbereiche wächst.

In einer anderen Arbeit untersuchen Höche et al. mittels TEM gerade Glimmer mit sandwichartiger Morphologie und finden stöchiometrischen Phlogopit, welcher epitaktisch auf zentrale stark gestörte Glimmerplatten mit zahlreichen Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen aufwächst. Die gestörten Glimmer wachsen in einer Glasmatrix, welche stark mit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angereichert ist. Im weiteren Verlauf der Kristallisation bei steigender Temperatur wird durch Auflösung von Norbergit-Kristallen Mg freigesetzt, wodurch der Phlogopit in seiner regulären Zusammensetzung weiterwachsen kann [Höch98, Höch99, Doe83]. Es werden auch Wachstumsgeschwindigkeiten angegeben [Höch98].



**Bild 2-10:**

links: sandwichartig aufgebaute, gerade Glimmerkristalle [Höch98],

rechts: ‚Kohlkopf‘-Glimmer [aus: Vog92]

### 2.2.3 Mechanische Eigenschaften von Glimmerglaskeramik

Die Bearbeitbarkeit der Glimmerglaskeramiken beruht auf der vernetzten Struktur der Glimmerkristalle. Diese sind in ihrer Basisebene leicht spaltbar. Die Brüche folgen den Kristallgrenzlinien in Richtung der tangential angreifenden Kraft, so dass eine spanende Bearbeitung mit konventionellen Metallbearbeitungsmaschinen und Schnellarbeitsstahl möglich ist, ohne dass sich ein Riss in das Probeninnere fortsetzt, der z.B. bei Glas und anderen keramischen Werkstoffen zum Bruch des Bauteils führen würde [Gro78].

Ein Riss wird beim Bearbeitungsvorgang durch eine resultierende tangentielle Kraft ausgelöst. Er läuft schräg in das Innere der Glaskeramik, wird an den Kristallen umgelenkt und tritt wegen der tangentialen Gesamtrichtung wieder an der Probenoberfläche aus. Dabei wird ein glasiger Bereich ausgehoben, dessen Größe von der mittleren Weglänge zwischen den Umlenkungspunkten, das heißt von der Länge der Kristalle, abhängt, an oder in denen der Riss entlang läuft [Gro83].

Die Voraussetzung für eine gute maschinelle Bearbeitbarkeit bilden die statistische Verteilung der Glimmer im Volumen der Glaskeramik, ein großes Aspektverhältnis (Längen-Breiten-Verhältnis) und ein hoher Vernetzungsgrad (Kartenhaus-Struktur). Für eine gute maschinelle Bearbeitbarkeit muss die Hauptkristallphase mehr als zwei Drittel des Volumenanteils betragen, ungeachtet der Morphologie der Glimmerkristalle. Beträgt der Volumenanteil des Glimmers nur ein Drittel, so ist eine gute maschinelle Bearbeitbarkeit nur dann möglich, wenn ein hohes Aspektverhältnis vorliegt, wodurch ein Kontakt der Glimmerkristalle ermöglicht wird [Bea71a].

Die mechanischen Eigenschaften dieser Glaskeramiken wurden von Chyung untersucht. Chyung gibt eine Biegefestigkeit von maximal 86 MPa an, jedoch habe das Material wegen der vernetzten Glimmerkristalle eine hohe Bruchenergie und sei damit sehr thermoschockbeständig. Glimmerlänge und Aspektverhältnis lassen sich über die Zusammensetzung steuern. Die Festigkeit ist umgekehrt proportional zur Glimmergröße. Je höher die Festigkeit, desto geringer ist jedoch die Bearbeitbarkeit [Chy72, Chy74b].

Die maximal erzielte Festigkeit von tetrasilikatischer Glimmerglaskeramik wird bei einer Kristallgröße von 3 – 4  $\mu\text{m}$  mit 190 MPa beschrieben. Die Festigkeit nimmt sowohl bei größerer als auch bei kleinerer Kristallgröße ab [Gro72].

Die Biegefestigkeit von Dicor/MGC<sup>®</sup> für dentale Anwendung wird mit 203 MPa im feingeschliffenen Zustand angegeben. Nach einer Sandstrahlung sinkt die Festigkeit jedoch auf 122 MPa ab [Gro91].

Der Einfluss der Länge, des Aspektverhältnisses und des Volumenanteils der Glimmerkristalle auf die mechanischen Eigenschaften wurde auch von Doenitz untersucht. Mit zunehmender Haltezeit bei höherer Temperatur werden die Kristalle blockiger, die Bearbeitbarkeit wird

schlechter [Doe83]. Die Biegefestigkeit beträgt maximal 143 MPa, jedoch ist dann die Bearbeitbarkeit schlecht.

Eine besonders gute Bearbeitbarkeit wird an den kohlkopffartigen Glimmerstrukturen beobachtet [Höl81, Doe83, Vog87].

Dabei werden bei hervorragender Bearbeitbarkeit Biegefestigkeiten von 110 MPa erreicht, wohingegen mit ebenen Glimmerkristallen nur 90 MPa bei weniger guter Bearbeitbarkeit erzielt werden.

Die Bearbeitbarkeit von Glimmerglaskeramiken wurde von Baik et al. untersucht [Bai95a, Bai95b]. Dabei waren die Glimmerglaskeramiken mit der niedrigsten Härte am besten bearbeitbar. Dies waren gleichzeitig auch die Proben mit einem gut kristallisierten und vernetzten Glimmergefüge.

Die mechanischen Eigenschaften von extrudierten Glimmerglaskeramiken mit orientierten Kristallen wurden ebenfalls untersucht. Durch die Orientierung resultieren unterschiedliche Bruchzähigkeiten in verschiedenen Richtungen. Die Bearbeitbarkeit nimmt jedoch ab, da durch die Orientierung der Kristalle der Vernetzungsgrad der Kristalle abnimmt [Hab97b].

Die Verformung und der Festigkeitsverlust von Macor<sup>®</sup> bei Hertzscher Belastung wurde von Cai [Cai94a] untersucht. Das nichtlineare Verhalten im Kraft – Weg Diagramm wird auf Reibungsverluste durch Scherbewegung zurückgeführt. Bereits bei relativ kleinen Lasten wird eine irreversible Schädigung hervorgerufen, die sich jedoch nicht dramatisch auf die Festigkeit auswirkt. Im Gegensatz dazu fällt, einhergehend mit der Ausbildung von ringförmigen Rissen, die Festigkeit des Ausgangsglases bei einer bestimmten Last sprunghaft auf einen sehr niedrigen Wert ab. In einer weiteren Arbeit wird das Ermüdungsverhalten bei zyklischer Belastung [Cai94b] untersucht. Ein vorwiegend mechanischer Ermüdungseffekt wird festgestellt. Trotz Zunahme und Verschmelzung von Mikrorissen ist der Festigkeitsverlust als Funktion der Zahl der Belastungszyklen gering. Das Verhalten wird mit einer kleinen Bruchzähigkeit bei kurzen Rissen und einer hohen Bruchzähigkeit bei langen Rissen begründet.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Peterson, Lawn et al. in Abhängigkeit von der Kristallitgröße an unterschiedlichen Dicor<sup>®</sup> Glaskeramiken durchgeführt (MGC F, FM, M, MC, C ≡ fine bis coarse) [Pet98, Jun99, Yeo00, Lee00]. Sie stellen zwei konkurrierende Schädigungsmechanismen fest: ringförmige Rissbildung um die Kontaktzone und quasiplastische Verformung. Letztere ist stärker ausgeprägt bei der grobkristallinen Glaskeramik. Ein langsamer aber stetiger Festigkeitsverlust vom Beginn der zyklischen Belastung an ist hierbei typisch. Dagegen kann die feinkristalline Variante die hohe Ausgangsfestigkeit (über 300 MPa) über viele Belastungszyklen aufrecht erhalten, um dann abrupt auf einen sehr niedrigen Wert abzufallen. Die höchste Restfestigkeit hat die Glaskeramik mit mittlerer Kristal-

litgröße. Es wird angenommen, dass allgemein Keramiken mit mäßiger Quasiplastizität (semibrittle) das geringste Ermüdungsverhalten zeigen [Lee00].

Aus weiteren Arbeiten wird ebenfalls der festigkeitsmindernde Einfluss der Bearbeitung auf Dicor/MGC<sup>®</sup>- Glaskeramik ersichtlich [Sin98, Xu95, Xu97]. Xu untersucht das Verhalten von Macor<sup>®</sup> und dessen Ausgangsglas mittels eines ‚Single-Scratch‘ Verfahrens und mit einem Diamantschleifrad [Xu95]. Der Materialabtrag, respektive die auftretenden Schleifkräfte werden gemessen. Eine kritische Last ist erforderlich oberhalb derer ein messbarer Materialabtrag stattfindet. Diese kritische Last ist für die Glaskeramik wesentlich geringer als für das Glas. Durch den Ritz werden im Glas radiale und laterale Risse induziert, jedoch nicht in der Glaskeramik.

(Einen interessanten Vergleich gibt eine ähnliche Untersuchung an Cordierit Glas und – Glaskeramik. Als ‚nicht bearbeitbare‘ Glaskeramik ist bei der Cordierit GK bei kleinen Lasten eine Mischform von plastischer Verformung und Mikroriss-Schädigung festzustellen, welche dann bei höheren Lasten in das typische Spröbruchverhalten übergeht [Don86]).

Durch das R-Kurven –Verhalten von Macor<sup>®</sup> (R-Kurve = Rising Toughness = mit der Rissverlängerung ansteigende Risszähigkeit, siehe Kap. 2.3) wird die Bearbeitbarkeit durch die Bildung koaleszierender Mikrorisse ermöglicht, die höhere Bruchzähigkeit bei langen Rissen wird durch den Rissbrücken-Effekt der Glimmerkristalle erzielt.

In weiteren Arbeiten von Xu wird an Glaskeramiken vom Dicor<sup>®</sup>-Typ der Einfluss der Kristallgröße auf die spezifische Schleifarbeit bestimmt [Xu96] sowie die Fehlertoleranz bei Oberflächenbearbeitung mit unterschiedlichen Schleifkörnungen [Xu98]. Wie zu erwarten nimmt die Schleifarbeit mit zunehmender Kristallgröße ab. Ebenso ist die Fehlertoleranz dann am größten. Xu misst beispielsweise an Proben mit der geringsten Kristallgröße eine maximale Ausgangsfestigkeit von 260 MPa im polierten Zustand. Der Festigkeitsverlust durch die Bearbeitung mit einem 180 µm Diamantwerkzeug ist für diese Proben jedoch am höchsten. Die höchste Restfestigkeit (180 MPa) hat dagegen die Glaskeramik mit einer mittleren Korngröße von 3 – 4 µm.

Rhee zeigt am Beispiel von Hertzscher Kontaktspannung einen Zusammenhang zwischen quasiplastischen und spröden Verhalten auf [Rhe01]. Quasiplastisches Verhalten beruht auf Mikrorissbildung und Scherverformung im Volumen unterhalb der Kontaktzone. Ein ringförmiger Spröbruch beginnt oberflächlich an der Kontaktgrenze, da dort die höchsten Zugkräfte auftreten. Es werden die kritischen Lasten für beide Fälle in Abhängigkeit von den Materialparametern Härte, E-Modul und Bruchzähigkeit abgeschätzt und daraus ein Sprödigkeitsindex abgeleitet. Für einen definierten Kontaktradius kann vorhergesagt werden, ob sich das Material eher quasiplastisch oder eher spröd verhält. Entsprechend kann bei einer definierten Last ein kritischer Kontaktradius angegeben werden, unterhalb dessen quasiplastisches Verhalten überwiegt. Alle untersuchten Glimmerglaskeramiken zeigen quasiplastisches Verhalten, und zwar um so ausgeprägter, je größer die Kristallitgröße ist.

#### 2.2.4 Versuche zur Festigkeitssteigerung von Glaskeramiken

Verstärkungsmechanismen wie sie für Strukturkeramik vielfach genutzt werden, können prinzipiell auch für Glaskeramiken und teilweise auch für Gläser eingesetzt werden. Ein bekannter Mechanismus zur Steigerung der Zähigkeit von Keramiken ist die Umwandlungsverstärkung durch Zirkoniumoxid (siehe unter 2.3, Theorie der Verstärkungsmechanismen). Es sind dabei drei unterschiedliche Wege möglich, um Zirkoniumoxidpartikel in der Matrix zu verteilen:

Auflösen von  $ZrO_2$  in der Schmelze und nachträgliche Ausscheidung aus der Glasphase [Mas91, Che88a, Che88b, Che90, Coy86, Coy88, Lea90, Tom91, Sri95, Sar95], der keramische Weg durch Sintern einer Mischung aus Glaspulver und Zirkoniumoxid [Cla87], gegebenenfalls mit Heißpressen zur Erzielung einer hohen Enddichte [Che91], sowie die Sol-Gel-Route [Nog86, Nog88].

Dal Maschio und Scardi untersuchen die Eigenschaften eines Borosilikatglases mit 10 Gew. %  $ZrO_2$  [Mas91]. Mit der Ausscheidung von 30 nm großen metastabilen tetragonalen  $ZrO_2$ -Teilchen erhöht sich die Bruchzähigkeit von 0,86 auf bis zu 1,4 MPam<sup>0.5</sup>. Bei stärkerer Temperatur wachsen die Zirkoniumoxidteilchen und nach dem Abkühlen liegt vermehrt monoklines Zirkoniumoxid vor, verbunden mit einer Rissbildung in den Glaskörpern.

Cheng und Thompson zeigen, dass durch Zugabe von  $Y_2O_3$ , CaO oder MgO zu Cordierit und Anorthit – Gläsern die tetragonale Phase des Zirkoniumoxids stabilisiert wird. Hierdurch besteht eine Möglichkeit das Umwandlungsverhalten in Abhängigkeit von der Kristallitgröße gezielt zu steuern [Che90]. Während bei den Gläsern nur eine geringe Verfestigung auftritt, hat die Glaskeramik eine Bruchzähigkeit bis 3,8 MPam<sup>0.5</sup> [Che88].

Eine weitere Steigerung des Verfestigungseffektes ist nur mit einem höheren  $ZrO_2$ -Anteil zu erzielen. Da die Löslichkeit von Zirkoniumoxid in dem Glassystem begrenzt ist, kristallisiert Zirkoniumoxid bei Zugaben oberhalb 10 – 12 Ma. % bereits beim Abkühlen aus der Schmelze in Form von großen dendritischen Kristallen, was für eine optimale Verfestigung eine ungünstige Morphologie darstellt.

Um diesen Nachteil zu umgehen, stellen Cheng und Thompson im Heißpressverfahren eine Sinterglaskeramik mit 25 Ma. %  $ZrO_2$  her und erzielen so eine Bruchzähigkeit von 6 MPam<sup>0.5</sup> [Che91].

Sarno und Tomozawa untersuchen die Eigenschaften einer LAS-Glaskeramik mit 5 – 15 Ma. %  $ZrO_2$ . Das Glassystem wurde ausgewählt, weil es einen hohen Anteil Zirkoniumoxid zu lösen vermag. Umwandlungsverstärkung trägt hier ebenfalls zur Verfestigung bei, als Hauptmechanismus wird jedoch Rissablenkung durch Spannungsfelder um umgewandelte monokline  $ZrO_2$ -Kristalle gesehen [Sar95].

### **Festigkeitssteigerung bei Glimmerglaskeramiken**

Auch bei Glimmerglaskeramiken wurden verschiedene Versuche unternommen die Festigkeit zu erhöhen.

Von Unuma et al. wurden Versuche gemacht, durch Ausscheidung einer weiteren Phase bei höherer Temperatur die Festigkeit zu steigern [Unu92]. Die Veröffentlichung beschreibt die Änderung des Phasenbestandes einer maschinell bearbeitbaren Pb-Phlogopit-Glaskeramik durch einen der Bearbeitung nachgesetzten Temperprozess.

Bei 1100 °C kristallisiert Cordierit und eine Chondroit – ähnliche Phase auf Kosten der Glimmerphase. Festigkeiten werden nicht angegeben.

Die Phasenentwicklung von Mischglaskeramiken aus  $\beta$ -Spodumen und Na-Fluorphlogopit sowie die resultierenden Eigenschaften wurden von Dalal untersucht. Die maximale Festigkeit, bei der gleichzeitig noch eine Bearbeitung möglich war, lag bei 170 MPa und einem Spodumen zu Glimmer - Verhältnis von 0,78. Proben mit einem höheren Anteil an Spodumen konnten im Test nicht mehr bearbeitet werden [Dal77a].

Uno et al. untersuchten Ca-K-Phlogopit Glaskeramiken mit Zusätzen bis zu 12 Gew. %  $ZrO_2$  [Uno91-93]. Das im Glas gelöste  $ZrO_2$  wird während der nachfolgenden Temperung des Glases in Form feinverteilter nanokristalliner sphärische Teilchen ausgeschieden, die auf ca. 20 - 50 nm Größe anwachsen Die  $ZrO_2$ -Teilchen werden von den wachsenden Glimmerkristallen eingeschlossen, wodurch deren weiteres Wachstum behindert wird. Eine Festigkeit bis zu 500 MPa an runden Stäben und eine Bruchzähigkeit von  $3 \text{ MPam}^{0.5}$  wird angegeben. Diese hohe Festigkeit wird von Uno et al. auf  $ZrO_2$ -Umwandlungsverstärkung zurückgeführt. Die Glaskeramik sei weiterhin sehr gut bearbeitbar.

Da hohe Festigkeiten und maschinelle Bearbeitbarkeit bei Keramiken an sich widersprüchliche Eigenschaften darstellen, wurde am ISC ein zweistufiger Temperprozess, mit dem Ziel der nachträglichen Verfestigung einer Glimmerglaskeramik, angewandt [Rei91, Rei94a]. Nach dem ersten Tempersschritt erhält man einen bearbeitbaren Werkstoff. Im Anschluss an die Fomgebung soll durch einen zweiten Tempersschritt das Gefüge derart beeinflusst werden, dass eine Steigerung der Festigkeit und eine Erhöhung der Bruchzähigkeit erzielt wird.

Untersuchungen von Reise an Glaskeramiken im System Ca-Phlogopit–Anorthit zeigten zwar ebenfalls hohe Festigkeiten bei guter Bearbeitbarkeit kurz nach der Herstellung, jedoch quollen die Ca-Phlogopite durch die Aufnahme von atmosphärischem Wasser auf und die Proben zerfielen nach einigen Tagen an Luft. Vergleichbare Beobachtungen machten auch Hoda und Beall bei der Untersuchung von Erdalkali-Glimmerglaskeramiken [Hod82]. Durch die Kombination von Na-Phlogopit mit Anorthit konnte die Wasserquellung vermieden werden [Rei94a und 94b]. Es wurden Glaskeramiken hergestellt, die nach einem ersten Tempersschritt einigermaßen gut maschinell zu bearbeiten waren. Es wurde vermutet, dass die Bearbeitbarkeit durch die Anwesenheit von Diopsidkristallen beeinträchtigt wird. Bei einem

zweiten Temperschnitt konnte die Festigkeit auf bis zu 350 MPa gesteigert werden, was mit der Kristallisation von Anorthit und mit Zirkoniumoxidumwandlungsverstärkung erklärt wurde [Rei95a und 95b, Rei99]. Als nachteilig wurde die schlechte Oberflächenqualität nach der zweiten Temperung eingestuft [Rei95a]. Im Folgenden wurden Zusammensetzungen auf der Basis Na-Phlogopit – Zirkoniumoxid untersucht [Rei96]. Die resultierende Glaskeramik zeigte nach der zweiten Temperung eine Festigkeit bis 308 MPa und gute Transluzenz. Dies macht den Werkstoff beispielsweise für den Einsatz als Dentalkeramik geeignet [Rei99].

Um die guten Resultate zu reproduzieren und möglicherweise noch zu verbessern ist jedoch das detaillierte Verständnis der zugrundeliegenden Kristallisationsmechanismen und der Gefügeentwicklung notwendig [Ber96].

Der keramische Weg wurde von Liang besprochen. Bei einem Verhältnis von 40 Vol % Y-TZP mit 60 % Glimmer wurde eine Festigkeit von 446 MPa und eine Bruchzähigkeit von 4,8 MPam<sup>0.5</sup> gemessen [Lia98]. Es ist jedoch anzunehmen, dass das Material bei dieser Zusammensetzung vollkommen opak ist.

## 2.3 Grundlagen: Mechanische Eigenschaften

Keramische Werkstoffe zeichnen sich durch ihr spröd-elastisches Verhalten aus. Bei Überschreiten einer kritischen Last erfolgt der Bruch weitgehend ohne plastische Verformung. Dies ist zugleich die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM).

### 2.3.1 Grundlagen der linear-elastischen Bruchmechanik

Die theoretisch maximal realisierbare Festigkeit  $\sigma_{th}$  kann durch verschiedene Näherungslösungen abgeschätzt werden, so zum Beispiel über die Energie, die aufgebracht werden muss, um zwei Atomlagen voneinander zu trennen (Orowan) [Oro34].

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

E = Elastizitätsmodul

$\gamma$  = Oberflächenenergie

a = halber Netzebenenabstand

Mit dieser Abschätzung erhält man Werte, die in der Realität nicht erreicht werden. Die tatsächliche Bruchfestigkeit spröder Werkstoffe wird statt dessen von "Gefügefehlern" wie z. B. Oberflächenschädigungen oder Korngrenzen bestimmt. Die Ursache ist in der hohen Fließspannung spröder Werkstoffe begründet. Da Spannungsspitzen nicht durch plastisches Fließen (= Versetzungsbewegung) abgebaut werden können, wirken kleine Anrisse und andere Schwachstellen im Gefüge als Spannungskonzentratoren. Erste Untersuchungen hierzu gehen auf Inglis [Ing13] zurück.

### Griffith

Nach dem Energiekriterium von Griffith [Gri20] erfolgt das Wachstum eines Risses, sobald die frei werdende elastisch gespeicherte Energie die aufzubringende Energie für die neuen Oberflächen übersteigt. Für einen flachen elliptischen Riss in einer unendlich ausgedehnten Scheibe stellt er die Beziehung auf:

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

$\sigma_B$  = Bruchspannung

$c$  = Risslänge

### Bruchzähigkeit

Nach Irwin [Irw57] kann die lokale Spannung  $\sigma_1$  im Abstand  $r$  von einer ebenen Risspitze in isotropen Material (ebener Spannungszustand) durch

$$\sigma_1 \sim \sqrt{\frac{EG}{r}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_1 \sim \frac{K_{I,II,III}}{\sqrt{r}} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

beschrieben werden,

wobei  $G$  als Risserweiterungskraft und  $K = \sqrt{EG}$  als ebener Spannungsintensitätsfaktor bezeichnet wird [Mich94]. Die Indizes  $I, II, III$  stehen für Zugbelastung senkrecht zur Rissebene respektive Scherung senkrecht bzw. parallel zur Rissfront.

In analoger Weise stellt der Spannungsintensitätsfaktor eine Beziehung zwischen makroskopischer Belastung  $\sigma_{\text{makr}}$  und der Defektgröße  $a_c$  her.

$$\sigma_{\text{makr}} \sim \frac{K_{I,II,III}}{\sqrt{a_c}} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

Die Bruchfestigkeit bei einachsiger Zugbelastung wird somit vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{1c}$ , der als Werkstoffparameter allgemein als Bruchzähigkeit bezeichnet wird, und von der Defektgröße bestimmt.

$$\sigma_c = Y * \frac{K_{1c}}{\sqrt{a_c}} \quad (\text{Gl. 2.24})$$

dabei ist  $Y$  ein Faktor, der für die spezielle Riss- und Probengeometrie steht.

### 2.3.2 Festigkeit von Keramik

Die Festigkeit von Werkstoffen und insbesondere von Keramik ist keine Materialkonstante, sondern in vielfältiger Weise von äußeren Parametern abhängig. Zu den Faktoren, welche das Resultat einer Festigkeitsprüfung beeinflussen, gehören die Testmethode, die Proben-

geometrie, die Art und Verteilung von Defekten, die Oberflächenbeschaffenheit, sowie die Umgebungsbedingungen.

### Die Weibullverteilung

Die Festigkeitswerte von spröden Werkstoffen, wie Glas und Keramik sind in besonders starkem Maß von der Fehlergröße abhängig. Wenn unterschiedliche Fehlerpopulationen bei einer Probenserie gleichzeitig auftreten, wie statistisch verteilte Oberflächenrisse oder einzeln auftretende Schwachstellen, z. B. Blasen oder Fremdpartikel im Volumen, führt dies zu stark unterschiedlichen Festigkeitswerten, deren Verteilung in der Regel nicht mit Hilfe der Standardverteilung zu beschreiben ist. Die Angabe der Festigkeitsmittelwerte mit Standardabweichung ist dann nicht aussagekräftig genug, um z. B. eine Lebensdauer-Vorhersage zu treffen. Auf empirischer Basis entwickelte Weibull für die Bruchwahrscheinlichkeit  $P$  die folgende Verteilungsfunktion [Vol89, Wei51]:

$$P = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_B}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (\text{Gl. 2.25})$$

$P$ : Bruchwahrscheinlichkeit

$m$ : Weibullmodulus

$\sigma_B$ : Bruchfestigkeit des Individuums

$\sigma_0$ : Bruchfestigkeit für eine Bruchwahrscheinlichkeit von 63,2 %

Es bleibt anzumerken, dass neben der zweiparametrischen Weibullverteilung auch noch eine dreiparametrische Verteilung verwendet wird, wenn zusätzlich eine minimale Bruchlast  $\sigma_\mu$  vorliegt [Rich92 S. 662 ff], wie z. B. bei vorgespanntem Glas.

Nach Umformen von Gl. 2.25 erhält man:

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = m \ln \sigma_B - b \quad (\text{Gl. 2.26})$$

$b$ : Achsenabschnitt (ohne physikalische Bedeutung)

Die Einzelwerte werden nach dem Wert sortiert und dieser gegen die Bruchwahrscheinlichkeit aufgetragen:

$$P = \frac{i}{N+1} \quad (\text{Gl. 2.27})$$

$i$ : Festigkeitsrang der Probe

$N$ : Gesamtzahl der Proben

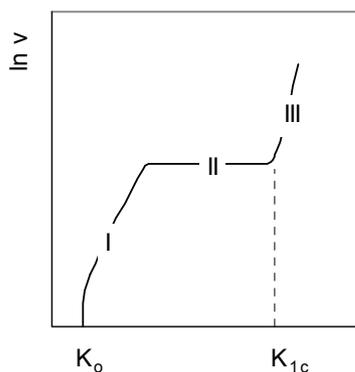
Nach Ermittlung der Parameter  $m$  und  $b$  kann zu jeder beliebigen Bruchwahrscheinlichkeit die zugehörige Festigkeit berechnet werden.

Bei kleinem  $m$  sind die Fehler sehr inhomogen im Material verteilt und die Festigkeiten streuen stark.

Bei Standardkeramiken wie z. B. MgO oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt  $m$  zwischen 3 und 11 [Vol89], für Hochleistungskeramiken wird jedoch ein Wert von  $> 20$  angestrebt [Gre96]. Dies ist bei Keramik nur mit speziellen Verfestigungsmethoden realisierbar.

### Langsame Rissausbreitung

Bild 2-11 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen der Rissausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  und der Spannungskonzentration im Kerbgrund. Spannungen unter dem Schwellenwert  $K_0$  führen zu keinem Risswachstum (Ermüdungsgrenze), mit weiter steigender Spannung nimmt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit zu (Bereich I). Dieser Bereich der langsamen Rissausbreitung (auch unterkritisches Risswachstum) wird durch Spannungsrissskorrosion bestimmt und ist damit abhängig vom Umgebungsmedium. Im Plateau - Bereich II ist das Risswachstum durch die Diffusionsgeschwindigkeit des korrosiven Mediums bestimmt und unabhängig von der lokalen Spannung  $K_1$ . Schließlich wird mit Überschreiten der kritischen Spannung  $K_{1c}$  der Bereich III erreicht, in dem es bei steilem Anstieg der Rissausbreitungsgeschwindigkeit zum Sofortbruch von spröden Werkstoffen führt. Die Kenntnis der langsamen Rissausbreitung ist die Grundlage für die Lebensdauervorhersage von Bauteilen.



**Bild 2-11:**

Verschiebungsgeschwindigkeit der Rissfront in Abhängigkeit von der Spannungskonzentration an der Spitze eines Risses

### R-Kurven Verhalten

Mit R-Kurven-Verhalten wird ein Anstieg der Bruchzähigkeit mit zunehmender Risslänge bezeichnet (R-Kurve: rising toughness). Ein solches Verhalten zeigen insbesondere Werkstoffe mit einer Prozesszone (siehe Kap. 2.3.3). Bei der Angabe der Bruchzähigkeit solcher Werkstoffe muss folglich berücksichtigt werden, wie lang der Riss zum Zeitpunkt des katastrophalen Versagens war. Umgekehrt kann man aus der Bestimmung der Bruchzähigkeiten für unterschiedlich lange Risse Rückschlüsse auf den wirksamen Verstärkungseffekt ziehen.

Keramiken mit einer ausgeprägten R-Kurve werden als besonders schadenstolerant angesehen, da ein wachsender Riss durch den steigenden Risswiderstand aufgefangen werden kann.

### 2.3.3 Theorie der Verstärkungsmechanismen

Neben den präparativen Maßnahmen, die getroffen werden müssen um hohe Festigkeiten und damit hoffentlich auch eine hohe Lebensdauer eines Werkstücks zu erzielen, wie Vermeidung von Fehlstellen, sorgfältige Konstruktion oder eine sachgerechte Lagerung, gibt es Mechanismen zur Festigkeitssteigerung und –erhaltung, die im Werkstoff und dessen Mikrostruktur selbst begründet liegen. Viele Methoden die für Metalle eingesetzt werden, können in ähnlicher Weise auch bei Keramik wirksam sein. Diese Methoden sind in der Literatur vielfach beschrieben [z. B. Mich94, S. 317ff, Eva90].

#### Gefügeeoptimierung

Eine Festigkeitssteigerung von Keramiken ist durch ein homogenes Gefüge mit kleiner Korngröße  $d$  zu erzielen (Feinkornverfestigung), wobei die Bruchzähigkeit jedoch nicht zunimmt. Näherungsweise gilt für die Bruchspannung  $\sigma$  [Gre96]:

$$\sigma \sim 1/\sqrt{d} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

Die Verstärkungsmechanismen, welche eine Bruchzähigkeitserhöhung bewirken, können grundsätzlich in Rissablenkungs- und Rissabschirmungseffekte einteilt werden [Ste99].

#### Rissablenkung:

Bei der Rissablenkung erfolgt ein Verfestigungseffekt darüber, dass mehr neue Oberfläche geschaffen werden muss, bzw. der Riss einen längeren Weg zurücklegen muss.

#### - Dispersionsverstärkung (Teilchenhärtung)

Rissablenkung kann durch ein Einlagerungsgefüge von z. B. globularen Teilchen, Plättchen oder länglichen Körnern in einer sonst als homogen zu betrachtenden Matrix erzielt werden. Wenn die Teilchen eine höhere Festigkeit haben, als die Matrix, dann erfolgt Rissablenkung. Der positive Beitrag zur Bruchzähigkeit ist von der Konzentration und von der Morphologie der Teilchen abhängig.

#### - Gefügeeigenstressungen

Gefügeeigenstressungen (Eigenstressungen 2. Art) entstehen z. B. durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Matrix und eingelagerten Teilchen.

Bei einem einzelnen Teilchen entstehen entweder radiale Zug- und tangentielle Druckspannungen in der Matrix, wenn diese stärker kontrahiert als das Teilchen, bzw. radiale Druck- und tangentielle Zugspannungen im umgekehrten Fall.

Im ersten Fall läuft der Riss auf das Teilchen zu, um es gegebenenfalls zu durchschneiden, im letzteren wird der Riss einen Bogen um das Teilchen machen.

Im Fall einer **Glaskeramik** können die Kristalle nicht mehr als isolierte Teilchen in einer unendlichen Matrix angesehen werden. Unterschiedliche Mechanismen beeinflussen die Rissausbreitung: zum einen läuft der Riss abwechselnd durch Zug- und Druckspannungszonen,

was zu einer Rissablenkung führt. An einer Reihe von Kristallen kann aber auch die Rissfront gestoppt werden. Zwischen den Hindernissen, also in der Glasmatrix, verbiegt sich die Rissfront, um hinter den Hindernissen wieder zu koalieren (line tension effekt) [Fab83a+b, Vol89].

#### **- Thermische Expansionsanisotropie**

Kristalle mit unterschiedlicher Wärmedehnung in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen bewirken ebenfalls die Bildung von Gefügeeigenstress. Die erzielbaren Eigenstressungen sind von der Kristallorientierung, den Abkühlbedingungen und von den Korngrenzeigenschaften (bzw. Matrixeigenschaften im Fall Glaskeramik) abhängig. Die so erzeugten Eigenstressungen sind in der Regel gering, können aber im Einzelfall zusätzlich zu den oben beschriebenen Verfestigungsmechanismen noch eine Verstärkung durch Mikrorissbildung bewirken [Mich94].

#### **Rissabschirmung:**

Bei der Rissabschirmung unterscheidet man zwischen Prozesszonenmechanismus und Brückenmechanismus.

Beim Prozesszonenmechanismus erfolgt die Abschirmung der Risspitze vom äußeren Spannungsfeld indem in einer Zone vor und hinter der Risspitze elastische Deformationsenergie verzehrt wird. Die bisher technisch genutzten Möglichkeiten sind Mikrorissbildung und Umwandlungsverstärkung [Mich94].

Beim Brückenmechanismus werden Zugkräfte über die Rissflanken hinter der Rissfront übertragen [Gre96].

Durch Rissabschirmungseffekte kann die Bruchzähigkeit mit zunehmender Risslänge zunehmen, was als R-Kurven-Verhalten bezeichnet wird.

#### **- Umwandlungsverstärkung**

Für die Umwandlungsverstärkung von Keramiken wird in der Regel die martensitische Umwandlung eingelagerter Zirkoniumoxidteilchen von der tetragonalen in die monokline Modifikation genutzt [Lan82a+b, Cla81; Mee82, Gre89].

Reines Zirkoniumoxid ist in drei kristallographischen Modifikationen bekannt. Im Temperaturbereich zwischen 2680 °C - 2370 °C liegt die kubische, im Bereich zwischen 2370 °C - 1174 °C die tetragonale und unter 1174 °C die monokline Modifikation (Baddeleyit) vor. Durch Dotierung mit Ca, Mg, Y oder Ce lässt sich die Temperatur der Umwandlung absenken, so dass in der Matrix zunächst metastabil die tetragonale Phase vorliegt.

Wenn nun von extern an einer Risspitze ein Zugspannungsfeld erzeugt wird können die tetragonalen Zirkoniumoxidteilchen innerhalb der Prozesszone in die monokline Modifikation umwandeln. Der Volumeneffekt führt dann zur Erzeugung einer entgegengerichteten Druckspannung in der umliegenden Matrix. Eine Rissaufweitung kann nur erfolgen, wenn die Zugspannung die in das Material eingebracht wird höher ist als die erzeugte Eigenstressung.

Von Marschall [Mar83] und Budiansky [Bud83] wurde die folgende Beziehung für die maximal erzielbare Bruchzähigkeitserhöhung aufgestellt.

$$\Delta K = 0,22 * V_t \varepsilon^t * E d^{1/2} / (1 - \nu) \quad (\text{Gl. 2.29})$$

mit:

$\Delta K$ : Bruchzähigkeitserhöhung

$V_t$ : Volumenanteil umwandlungsfähiger Teilchen (t-ZrO<sub>2</sub>)

$\varepsilon^t$ : erzielbare Volumendehnung durch die Umwandlung (ca. 4% bei ZrO<sub>2</sub>)

E: Elastizitäts-Modul

d: Breite der Prozesszone

$\nu$ : Poissonzahl (ca. 0,22)

Aus Gl. 2.29 lässt sich sofort erkennen, dass für eine möglichst wirksame Verstärkung der Volumenanteil an umwandlungsfähigen Teilchen hoch sein muss. Diese sollen in einer möglichst steifen Matrix eingebettet sein. Die Breite der Prozesszone, also des Bereichs um einen Riss, in dem die Umwandlung stattfindet, hängt von der Bereitschaft der Teilchen zur Umwandlung ab. Diese Bereitschaft ist wieder abhängig von der Dotierungsart und – Konzentration, einer minimalen Teilchengröße, der Temperatur und von den Spannungsverhältnissen, den das individuelle Teilchen ausgesetzt ist. Da für die martensitische Transformation eine Keimbildung notwendig ist, spielt auch der Habitus der Kristalle eine Rolle. So nimmt man an, dass die Keimbildung bei runden Teilchen erschwert ist [Heu82].

### - Mikrorissverstärkung

Wenn die Gefügeeigenstressung die Korngrenzenfestigkeit übersteigt, so kommt es zur spontanen Bildung von Mikrorissen. An diesen Mikrorissen kann sich der Hauptriss verzweigen. Dieser Mechanismus führt eventuell zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit, jedoch in der Regel zu einer deutlich verminderten (Biege-) Festigkeit.

Für eine effektive Verfestigung soll erst die Überlagerung der Eigenstressungen mit der durch eine äußere Last erzeugten Spannungskonzentration zur Mikrorissbildung führen. Die sich ausbildende Mikrorisszone schirmt dann den Hauptriss ab [Mich94].

Die erforderlichen Gefügeeigenstressungen werden in der Praxis am ehesten durch die Phasenumwandlung des Zirkoniumoxids erzielt. Umwandlungsverstärkung und Mikrorissverstärkung sind dann zwei sich ergänzende Mechanismen [Cla81, Rüh86, Bis88].

### - Rissüberbrückung

Der Mechanismus der Rissüberbrückung (=Kontaktabschirmung) [Ste92] in spröden Materialien verlangt entweder Gefügeeigenstressungen oder schwache Grenzflächen [Eva90]. Im ersten Fall können intakte Materialbrücken hinter der Rissfront existieren, indem der Riss Zonen mit erhöhter Druckeigenstressung umgeht. Im zweiten Fall überbrücken einzelne

Teilchen, wie Whisker, Fasern oder Platelets den Riss. Die Energie verzehrenden Mechanismen sind Reibung beim Herausziehen aus der Matrix (pull-out) bzw. beim Aneinanderreiben von untereinander verzahnten Körnern, Mikrorissbildung an der Grenzfläche zwischen Brückenteilchen und Matrix (debonding), sowie Abbau von elastischen Spannungen in den überbrückenden Teilchen beim Bruch.

### **Erzeugung von Oberflächendruckspannungen:**

Neben den Verfestigungsmechanismen die im Volumen des Werkstoffes wirksam werden, gibt es auch die Möglichkeit, gezielt die Oberfläche zu verfestigen. Dies ist sinnvoll, da der Bruchursprung bei spröden Materialien häufig an der Oberfläche zu suchen ist. Bekannt ist das chemische und thermische Vorspannen von Glas. Durch Erzeugung einer Druckspannungszone (Eigenspannung 1.Art) an der Oberfläche wird verhindert, dass sich kleine Mikrorisse weiter ausbreiten. Risswachstum ist nur möglich, wenn die äußere Zugspannung die Oberflächendruckspannung übersteigt. Dabei ist zu beachten, dass Oberflächenrisse keinesfalls in die unter der Druckspannungszone liegende Zugspannungszone hineinreichen dürfen, da hier der Riss beschleunigt weiterwachsen würde. Eine nachträgliche Bearbeitung derart vorgespannter Oberflächen ist ausgeschlossen.

Bekannt sind jedoch bearbeitungsbedingte Oberflächendruckspannung bei umwandlungsverstärkter Keramik [Mich94, Por97]. Mit der schleifinduzierten tetragonal – monoklin Umwandlung von Zirkoniumoxid kann an der Oberfläche eine Druckeigenspannung von bis zu 1,5 GPa erzielt werden. Üblicherweise ist die damit erzielte Druckspannungszone nur 10 bis 30  $\mu\text{m}$  dick, so dass nur geringe Effekte zu erwarten sind, wenn die Festigkeit durch große Fehler bestimmt wird. Jedoch wird ein Einfluss auf kleine Oberflächendefekte und auf den Widerstand gegen Kontaktschäden erwartet [Por97, Gre89].

Aus der folgenden Relation ergibt sich die maximal erzielbare Oberflächendruckspannung:

$$\sigma_c \cong \frac{1}{3} \varepsilon^t \frac{E V_t}{1 - \nu} \quad (\text{Gl. 2.30})$$

$V_t$ : Volumenanteil umwandlungsfähiger Teilchen (t-ZrO<sub>2</sub>)

$\varepsilon^t$ : erzielbare Volumendehnung durch die Umwandlung (ca. 4% bei ZrO<sub>2</sub>)

E: Elastizitäts-Modul

$\nu$ : Poissonzahl (ca. 0,22)

### **2.3.4 Methoden zur Bestimmung der Bruchzähigkeit**

Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von Keramik gibt es eine Vielzahl von Methoden mit jeweils unterschiedlichen Vor- und Nachteilen. Seit längerer Zeit gibt es das Bestreben die Prüfung der Bruchzähigkeit in eine Norm zu überführen [DIN51109], da aber keine Prüfmethode für alle Problemfälle geeignet ist, werden berechtigterweise noch lange alle Prüfmeth-

thoden nebeneinander bestehen [CEN98]. Einige verbreitete Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben.

### **Biegeprobe mit gerader durchgehender Kerbe**

Eine stabförmige Probe wird in der Mitte mit einem geraden Anriss versehen und im Drei- bzw. Vierpunktbiegeversuch bis zum Bruch belastet. Bei der Erstellung des Anrisses gibt es unterschiedliche Methoden. Bei der SENB - Methode (=Single-Edge-Notched Beam) wird die Kerbe durch einen Sägeschnitt erzeugt. Reproduzierbare Werte erhält man nur, wenn der Kerbgrundradius klein ist, da andernfalls die Rissinitiierung erschwert ist und zu hohe  $K_{Ic}$ -Werte gemessen werden. Dies gilt insbesondere für feine Gefüge und Proben mit wenig inhärenten Fehlern [And93, Nis94, Dam96].

Verlässlicher ist die Prüfung an Biegestäben mit V-förmig geschärfter Sägekerbe (SEVNB = Single-Edge-V-Notched Beam) [Awa90, Miz95]. Die Sägekerbe wird mittels einer diamantierten Rasierklinge ca. 50 – 100  $\mu\text{m}$  erweitert, wobei im Kerbgrund ein Spitzenradius von weniger 10  $\mu\text{m}$  erzeugt werden soll [Kue98, Kue99].

Des Weiteren gibt es noch die Möglichkeit, ausgehend von einem Vickers- oder Knoop Eindruck, mittels einer Amboss – Brücken Vorrichtung einen scharfen Anriss zu erzeugen (SEPB = Single-Edge-Precracked Beam) [Nos88, Her95]. Obwohl diese Methode prinzipiell geeignet ist zuverlässige  $K_{Ic}$  -Werte zu generieren, gibt es praktische Hindernisse: Der Anriss ist schwer zu kontrollieren und häufig nicht gerade, die Anrisslänge ist oft nicht zu erkennen, Oberflächendruckspannung durch den Eindruck kann das Ergebnis verfälschen [Nis94]. Für die vorgenannten Methoden die Bruchzähigkeit zu bestimmen gilt ein und die selbe Formel. Es sind jedoch unterschiedliche Geometrie-Faktoren in Abhängigkeit von der Prüfanzordnung und den Abmessungen des Biegestabes zu beachten [Miz95].

### **Vickers - Eindruck**

Schneller durchzuführen, und für kleine Probendimensionen ausschließlich geeignet, ist die Eindruckmethode mit direkter Ausmessung des radialen Rissmusters, welches von einem Vickers-Eindruck an der Oberfläche der Probe ausgeht. Eine Beschreibung der Rissysteme, welche durch einen spitzen Eindruck in spröden Materialien entstehen, ist z. B. bei Ostojic und McPherson [Ost87] oder bei Lawn und Evans gegeben [Eva80]. Für die Ermittlung der Bruchzähigkeit gibt es eine Vielzahl von theoretischen Ansätzen mit empirisch ermittelten Vorfaktoren und Exponenten. Eine Übersicht findet sich bei Liang [Lia90]. Es ist schon deshalb ein schwieriges Unterfangen eine einheitliche Theorie für alle Werkstoffe zu entwickeln, da man bei opaken Materialien nicht zwischen Palmqvist Rissen (radiale Oberflächenrisse) und halbkreisförmigen Rissen (Median) unterscheiden kann. Für beide Rissysteme gibt es unterschiedliche Ansätze. Als Faustregel gilt, dass ein Übergang von Palmqvist zu Median – Rissen bei einem Verhältnis der Risslänge zur halben Eindruckdiagonalen  $c/a < 2$  erfolgt (vergleiche Kap. 3.4.3). Einige Formeln versuchen daher beide Bereiche zu beschreiben.

Zur Berechnung der Bruchzähigkeit werden neben der Risslänge noch die Härte (aus der Eindruckdiagonalen) und der E-Modul benötigt. Letzterer muss bekannt sein oder unabhängig bestimmt werden. Einzig bei Evans und Charles [Eva76] ist eine Näherung bei unbekanntem E-Modul angegeben, bei dann jedoch größerer Unsicherheit. Andererseits liegt das Verhältnis von Härte zu E-Modul für Gläser und Keramiken typischerweise in einem engen Bereich zwischen 0,05 und 0,075 [Mar82], so dass mit dieser Abschätzung auch die übrigen Formeln zugänglich werden. Die resultierende Bruchzähigkeit sollte auf jeden Fall immer nur relativ gesehen werden.

### **Chevron-Kerbe**

Bei diesem Verfahren wird durch zwei Sägeschnitte eine Probe mit dreieckförmigem Restquerschnitt hergestellt (vergleiche Kap. 3.4.3). Während des frühen Stadiums der Belastung wird an der Spitze des Dreiecks ein ‚natürlicher‘ Anriss erzeugt. Es folgt eine kontrollierte Risserweiterung bis zu einer maximalen Kraft. Aus dieser und den geometrischen Abmessungen der Probe und der Kerbe wird die Bruchzähigkeit ermittelt [Mun80].

### **Surface Crack in Flexure (SCF)**

Für eine zukünftige internationale Norm ist auch die SCF-Methode vorgesehen [CEN98], da hiermit genaue Bruchzähigkeitswerte bestimmt werden können [Küb98]. Ein Knoop-Eindruck wird auf die Zugseite eines Biegestabes gesetzt, die entstehenden Druckeigenstressungen durch vorsichtiges Schleifen und Polieren entfernt und die Probe bis zum Bruch belastet. Ein Problem bei dieser Methode stellt das Auffinden der Rissfront der kleinen Anrisse nach den Versuchen dar.

### **R-Kurven Verhalten**

Mit der CNB-Methode (CNB = Chevron Notched Beam) wird die Bruchzähigkeit für lange Risse bestimmt, mit der Vickers Eindruck Methode für kurze bis mittlere Risse und mit SENB bzw. SEVNB die Bruchzähigkeit für kurze Risse. Bei Vorliegen eines R-Kurven Verhaltens werden also mit der CNB-Methode höhere Werte gemessen, als mit der SEVNB-Methode.

### **2.3.5 Messung der Bearbeitbarkeit**

Bearbeitbarkeit ist als Werkstoffkennwert nicht direkt messbar. Meist erfolgt eine Beurteilung der Bearbeitbarkeit indem ein Werkstoff praxisnah bearbeitet und der Erfolg nach subjektiven Kriterien bewertet wird. Das Ergebnis ist dabei ganz wesentlich davon abhängig, mit welchen Maschinen, Werkzeugen, Kühlmedien und Bearbeitungsparametern die Bearbeitung erfolgte. Aber auch die subjektive Beurteilung und Gewichtung der unterschiedlichen Kriterien machen es schwer, eine messbare Größe zu definieren.

Gute Bearbeitbarkeit setzt z. B. voraus:

- Leichtigkeit des Materialabtrags

- geringer Energieverbrauch bei der Bearbeitung
- hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit
- geringer Werkzeugverschleiß
- hohe erzielbare Oberflächengüte
- keine Schädigung des Werkstücks
- Erhaltung der Festigkeit
- nach Möglichkeit keine Kantenausbrüche

Es gibt Bestrebungen andere Werkstoffkennwerte, welche einfach zu bestimmen sind oder ohnehin bekannt sind, mit der Bearbeitbarkeit zu korrelieren.

Bei der Beurteilung keramischer Werkstoffe wird häufig die Sprödigkeit als Faktor beschrieben, welcher bestimmend ist für die Bearbeitbarkeit. Dabei wird Sprödigkeit von verschiedenen Autoren auch noch unterschiedlich verstanden [Qui00].

Bei Quinn ist eine Tabelle mit ‚Sprödigkeitsparametern‘ zu finden, welche auf messbare Werkstoffkennwerte zurückgeführt werden. In unterschiedlichen Kombinationen spielen dabei die Härte die Bruchzähigkeit, der E-Modul und die Bruchflächenenergie eine Rolle.

Am ehesten korreliert die Härte oder eine abgeleitete Größe aus Härte und Bruchzähigkeit mit der subjektiven Beurteilung durch unterschiedliche Bearbeiter.

### **Methoden zur Messung der Bearbeitbarkeit von Glimmerglaskeramik und anderen Keramiken:**

Die Bearbeitbarkeit von Glimmerglaskeramik wird häufig beurteilt indem ein Bohrversuch mit einem Hartmetallbohrer durchgeführt wird [Bea71b, Gro91, Uno92c, Uno92a].

Beall gibt relative Bearbeitungswerte an, bei denen zusätzlich ein Gewinde geschnitten wird. Werkzeugverschleiß und Oberflächengüte gehen auf nicht näher beschriebene Weise in die Auswertung mit ein [Bea71a].

Grossman vergleicht die Zeiten, die benötigt werden, um ein Loch bestimmter Größe zu bohren [Gro72]. In einer anderen Arbeit verwendet er den Werkzeugverschleiß beim Drehen von Macor<sup>®</sup> zur Optimierung der Bearbeitungsparameter [Gro78].

Ebenfalls beim Drehen werden von Wawrziniak et al. die Bearbeitungsparameter von Na-F-Phlogopit-Glaskeramik untersucht [Waw80]. Zusätzlich zum Werkzeugverschleiß werden die Schnitt- und Vorschubkräfte gemessen.

In analoger Weise führen Baik et al. eine vergleichende Untersuchung der Bearbeitbarkeit unterschiedlicher Glimmer-Glaskeramiken durch [Bai95a+b]. Der Vergleich mit Biegefestigkeit, Oberflächengüte, Bruchzähigkeit und Härte zeigt, dass in diesem Fall speziell die Härte mit der Bearbeitbarkeit korreliert.

Hoda et al. geben den Energieverbrauch bei der Bearbeitung von Erdalkali-Glimmer-Glaskeramik an [Hod82].

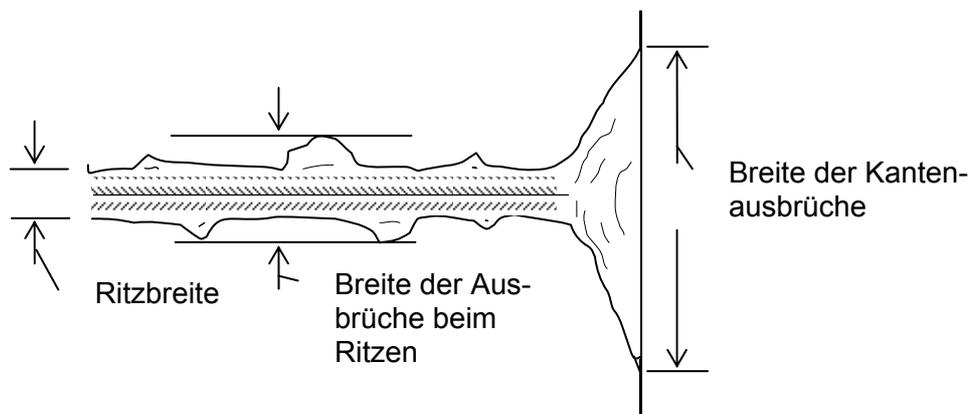
Sindel et.al vergleichen die Oberflächenbeschaffenheit und Tiefenschädigung von Diacor/MGC® und einer Glaskeramik auf Feldspatbasis nach Bearbeitung mit Diamantwerkzeugen [Sin98].

Ein Gerät zur Messung der Schleifbarkeit (grindability) wurde von Guo entwickelt [Guo96, www.chandassociates.com]. Unter kontrollierten Bedingungen wird die Keramik mit einem Diamantschleifband geschliffen und der Materialabtrag gemessen.

### **‚Scratch-Test‘ und ‚edge-chipping-Test‘**

J. B. Quinn [Qui00] hat eine manuell zu bedienende Vorrichtung benutzt mit der es möglich ist einen ‚scratch-test‘ und einen ‚edge-chip-test‘ durchzuführen.

Beim ‚scratch-test‘ wird ein belasteter Eindringkörper über die polierte Oberfläche der Keramik bewegt und die Probenoberfläche geritzt. Dabei entsteht eine Ritzspur, deren Breite und Tiefe von der Ritzhärte abhängt. Wenn es durch das Spannungsfeld um den Indenter zu lateraler Rissbildung kommt, brechen weiterhin neben der Spur größere Splitter heraus. Bei dem beschriebenen Test wird die Breite des Ritzes und die Größe dieser Ausbrüche bestimmt. Je größer die Ausbrüche im Verhältnis zur Ritzbreite ( $\sim$  Ritztiefe) sind, desto geringer ist die Kantenfestigkeit und desto schlechter wird die Bearbeitbarkeit eingeschätzt. (Bild 2-12)



**Bild 2-12:** Ritztest nach Quinn [Qui00]

Beim ‚edge-chip-test‘ wird ein Diamant-Eindringkörper in unterschiedlichen Abständen zur Probenkante auf die Oberfläche aufgesetzt und die Last so lange erhöht, bis Material an der Kante ausbricht. Aus der Auftragung der Bruchlast gegen den Abstand zur Probenkante (Steigung) wird ein Kennwert errechnet, der als ‚**edge-toughness**‘ (Kantenfestigkeit) bezeichnet wird.

Beide Tests können kombiniert werden, indem der Ritzversuch mit dem belasteten Indenter bis zur Probenkante durchgeführt wird. (Bild 2-12)



## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Herstellung der Proben

Es wurden Glasblöcke unterschiedlicher Geometrien erschmolzen. Die Versuche wurden zunächst an großen Blöcken durchgeführt.

Diese Modellglasproben wurden in einem induktiv beheizten Platintiegel bei 1500°C erschmolzen. Hierzu wurden die Rohstoffe zur Herstellung von 500 Gramm Glas eingewogen (eingesetzte Rohstoffe siehe Tabelle 3-1), gemischt und mit 200 ml Wasser angefeuchtet, um übermäßige Staubbildung beim Einlegen zu vermeiden. Während des Schmelzvorganges wurde der Tiegel mit einem Deckel abgeschlossen, um so den Fluorverlust möglichst gering zu halten. Die Schmelzen wurden mit einem Flügelrührer homogenisiert und geläutert. Gegen Ende des Schmelzvorganges wurde die Temperatur von 1500°C auf 1450°C unter ständigem Rühren abgekühlt. Danach wurde die Schmelze in eine mit Bornitrid besprühte Stahlform zu Blöcken von ca. 15 cm Länge, 6 cm Breite und 1,8 cm Höhe gegossen. Nach 2 - 3 Minuten ist der Glasblock soweit abgekühlt, dass er entformt und in einen auf 650°C vorgewärmten Kühlofen (Typ Nabertherm HLF/17) überführt werden konnte, wo er 2 Stunden bei 650°C entspannt wurde. Anschließend wurde der Glasblock mit ca. 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Während der Arbeiten wurde festgestellt, dass die Abkühlgeschwindigkeit der großen Glasblöcke nicht hoch genug war, so dass bereits bei der Abkühlung die Keimbildungsprozesse einsetzen. Eine Schmelze wurde deshalb zwischen zwei gekühlten Messingwalzen abgeschreckt, wodurch das Glas innerhalb von Sekunden auf Raumtemperatur abkühlt (B04). Die Abkühlgeschwindigkeit der großen Glasblöcke wurde von Rüdinger in einer Diplomarbeit untersucht [Rüd97].

Später konnten auch kleinere Glasblöcke gegossen werden, welche etwa dreimal schneller abkühlen. Die kleinen Glasblöcke wurden in einem ebenfalls induktiv beheizten Schmelzaggregat hergestellt. In einem Platinauslaufftiegel können bis zu 7 kg Glas geschmolzen werden. Die Schmelze läuft aus einem beheizbaren Auslauf in Graphittiegel, die auf einem Förderband laufen. Die Abmessungen der Tiegel sind ca. 12 mm \* 15 mm \* 25 mm. Nach einer kurzen Kühlstrecke fallen die Glasblöcke aus den Tiegeln und werden von Hand in Kühlöfen überführt und wiederum bei 650 °C für 2 h entspannt [Mü99]. Um eine größtmögliche Homogenität zu erzielen wurde die Charge 44 im ‚remelting‘ - Verfahren hergestellt. Das Glas wurde einmal geschmolzen und in einen mit Wasser gefüllten Eimer gegossen, das Glasgranulat (Fritte) wurden wieder eingeschmolzen und zu Glasblöcken gegossen. Um den höheren Fluorverlust beim zweimaligen Schmelzen auszugleichen wurde bei diesem Versatz ein höherer Fluoranteil eingewogen.

**Tabelle 3-1: Eingesetzte Rohstoffe zur Herstellung der Modellgläser**

Verbindung	Rohstoff	Wiegefaktor
SiO <sub>2</sub> :	Sipur, (Fa. Bremthaler Quarzitwerke, Usingen)	1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	AlO(OH) H <sub>2</sub> O, (Fa. Condea Chemie, Hamburg)	1,29
MgO:	MgCO <sub>3</sub> , bas. schwer, (Fa. Merck, Darmstadt)	2,33
CaO:	CaCO <sub>3</sub> , (Fa. Merck)	1,78
BaO:	BaCO <sub>3</sub> , (Fa. Merck)	1,29
Na <sub>2</sub> O:	NaHCO <sub>3</sub> , (Fa. Solvay Alkali GmbH, Asperg)	2,71
MgF <sub>2</sub> :	MgF <sub>2</sub> für die Glasindustrie, (Fa. Fluka, CH Buchs)	1,18
	MgF <sub>2</sub> purum, 99,9% (Fa. Merck) nur B09	1,00
ZrO <sub>2</sub> :	G70, (Fa. Merck)	1,00

Im Wiegefaktor ist der tatsächliche Gehalt des entsprechenden Oxids bzw. Fluorids der eingesetzten Rohstoffe berücksichtigt, da ein Glühverlust durch abgehendes Wasser und CO<sub>2</sub> besteht. Nicht berücksichtigt ist der Verlust von Fluor während des Schmelzprozesses, da dieser nicht konstant ist, sondern von der Schmelzföhrung abhängt; er beträgt ca. 30 – 50 % des eingesetzten Fluors.

### Zusammensetzung der Modellgläser

Die Zusammensetzung der Gläser wurde aus dem Fünfstoffsystem NaO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub> so gewählt, dass theoretisch ca. 60 – 70 % Phasenanteil Phlogopit kristallisiert, wobei die verbleibende Restglasphase im wesentlichen aus SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Weitere Zusätze insbesondere das ZrO<sub>2</sub> beeinflussen das Kristallisationsverhalten und den angestrebten Verfestigungseffekt während der zweiten Temperung.

Ausgehend von einem Standardversatz V2, welcher in Vorversuchen (z. B. Schmelze D1X), die am ISC durchgeführt wurden, bereits gute Ergebnisse brachte [Rei95b], wurden sowohl Änderungen in der chemischen Zusammensetzung vorgenommen, um den Einfluss einzelner Komponenten auf die Kristallisation zu untersuchen, als auch die Schmelzbedingungen variiert.

Die Zusammensetzung der Schmelzen ist in Tabelle 3-2 dargestellt, B01 entspricht dem Standardversatz V2 mit einem ZrO<sub>2</sub>-Anteil von 6 %, B02 enthält 8 % ZrO<sub>2</sub>, B03 enthält 2 % mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B04 hat die gleiche Zusammensetzung wie B01, wurde jedoch zwischen Messingwalzen abgeschreckt. Mit B06 und B07 wurde der Einfluss von Ca- und Ba-Zusätzen auf die Kristallisation untersucht und mit B09 wurde ein Ca-freies Glas durch Verwendung eines Ca-freien MgF<sub>2</sub>-Rohstoffes geschmolzen. B10 ist ein Versatz mit dem gezielt Kornerupin zur Ausscheidung gebracht werden sollte. Schließlich wurde eine Referenzschmelze Z0 ohne ZrO<sub>2</sub> hergestellt.

Die mit Ch(Nr.) bezeichneten Schmelzen wurden im Auslauffiegel geschmolzen und in kleine Graphittiegel gegossen. Die Ch36 entspricht wie B01 dem Standardversatz V2, die Ch44 wurde mit einem höheren Fluorgehalt eingewogen, um den höheren Fluorverlust beim zweimaligen Schmelzen auszugleichen. Die Ch35 wurde geschmolzen, um das System Phlogopit-Anorthit-ZrO<sub>2</sub> zu untersuchen, der Versatz entspricht im wesentlichen dem Versatz N1 [Rei99] plus 6 % ZrO<sub>2</sub>, er ist im Vergleich mit Z1 [Rei99] deutlich Al-reicher.

Ferner wurden mehrere Chargen mit unterschiedlichen Fluorgehalten, unterschiedlichen ZrO<sub>2</sub>-Gehalten, sowie der Einfluss des (partiellen) Ersatzes von ZrO<sub>2</sub> durch HfO<sub>2</sub> untersucht. Einige Versätze enthielten zur Farbgebung eine Reihe seltener Erden [Mü99].

**Tabelle 3-2:** Zusammensetzung der Schmelzen nach Einwaage in Masse %

Schmelze	B01	B02	B03	B06	B07	B10	Z0	Ch35	Ch36	Ch44
	Standard	+ 2 Gew. % ZrO <sub>2</sub>	+ 2 Gew. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 2 Gew. % BaO	+ 2 Gew. % CaO	Ziel: Kornerupin	ohne ZrO <sub>2</sub>	Ziel: Phlogopit + ZrO <sub>2</sub> + Anorthit	Standard	2 x geschmolzen höherer F-Gehalt
SiO <sub>2</sub>	44,8	43,8	43,6	43,8	43,8	40,9	47,7	41,5	44,6	43,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	22,6	24,9	22,6	22,6	30,9	24,6	21,4	23,0	22,6
MgO	9,3	9,1	9,1	9,0	9,0	8,6	9,9	8,6	8,6	6,3
CaO	-	-	-	-	2,0	-	-	5,1	-	-
BaO	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	5,0	5,0	4,9	4,9	4,9	2,4	5,3	4,6	5,0	4,9
MgF <sub>2</sub>	11,8	11,5	11,5	11,8	11,8	11,2	12,5	12,8	12,8	16,4
ZrO <sub>2</sub>	6,0	8,0	6,0	5,9	5,9	6,0	-	6,0	6,0	5,9
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
MgO gesamt <sup>1)</sup>	16,9	16,6	16,5	16,6	16,6	15,8	18,0	16,9	16,9	16,9
F- (aus MgF <sub>2</sub> )	7,2	7,0	7,0	7,2	7,2	6,9	7,6	7,8	7,8	10,0

1) gesamt Mg aus MgF<sub>2</sub> und MgO, umgerechnet auf MgO

### Temperaturbehandlung

Um den Kristallisationsverlauf und die Gefügeentwicklung zu analysieren, wurden die großen Blöcke in mehrere kleine Blöcke gesägt und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Bei der Probenpräparation wurde bereits berücksichtigt, dass in den Randbereichen bedingt durch die schnellere Abkühlung andere Werkstoffeigenschaften vorliegen können.

Beispielsweise wurden Biegestäbe immer in der selben Weise aus dem Mittelbereich quer herauspräpariert.

Bei der Temperaturbehandlung lassen sich drei Temperaturbereiche unterscheiden: Keimbildungsbereich, Bereich der ersten Kristallisation und Bereich der zweiten Kristallisation. Hierbei war die Zielsetzung nach der ersten Kristallisation durch ein gut ausgebildetes Phlogopit-Gefüge die Bearbeitbarkeit zu gewährleisten und nach der zweiten Kristallisation eine hohe Festigkeit zu erzielen.

Als Keimbildungstemperatur war für die großen Blöcke standardmäßig 650 °C / 2 h vorgegeben, da die Blöcke bei dieser Temperatur entspannt wurden. Im nachhinein ist zu bemerken, dass diese Temperatur einerseits für eine effektive Keimbildung zu niedrig gewählt war, und andererseits eine geringe Keimbildung bereits während der Abkühlphase der Gläser in unkontrollierter Form erfolgte.

Die Keimbildungstemperatur der übrigen Proben, einschließlich der Probe Z0, welche nur eine geringe Keimbildungstendenz aufwies, wurde zwischen 600 °C und 800 °C variiert.

Die erste Kristallisation wurde zwischen 750 °C und 930 °C für 3 Minuten bis 20 Stunden in der Regel jedoch bei 900 °C für eine Stunde durchgeführt, da sich bei dieser Temperatur bei den meisten untersuchten Proben das Phlogopit – Gefüge ausbildete.

Die zweite Kristallisation wurde zwischen 975 °C und 1080 °C für 10 Minuten bis 6 Stunden in der Regel jedoch für drei Stunden durchgeführt.

Zusätzlich wurde die Aufheizrate zwischen 2 K / min und ‚unendlich‘ (durch Einlegen in den vorgeheizten Ofen) variiert. Die übliche Aufheizrate betrug 5 K / min, bedingt durch die maximale Aufheizgeschwindigkeit der Öfen (Typ Nabertherm N11/H). Die Proben wurden jeweils in die Mitte der Öfen platziert. Die Überprüfung der Ofentemperatur mit einem externen Thermoelement bei 900 °C ergab eine Temperaturabweichung von weniger als +/- 5 K.

## 3.2 Chemische Analyse

### Fluoranalyse

Aufgrund des zu erwartenden Fluorverlustes bei der Glasherstellung wurde an den großen Glasblöcken eine Fluorbestimmung nach DIN 51084 vorgenommen, um so eine Kontrolle über den tatsächlichen Fluorgehalt zu erhalten.

Die Fluorbestimmung erfolgte an einem Sinteraufschluss der pulverisierten Proben (Glas bzw. kristallisierte Glaskeramik). Es zeigte sich, dass innerhalb der Analysegenauigkeit keine Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen bis 1000 °C festzustellen war, was bedeutet, dass bei der Kristallisation der Proben kein weiterer Fluorverlust statt findet. Als Aufschlussmittel dient ein Gemisch aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und ZnO. Glaspulver und Aufschlussgemenge werden vermischt und 30 Minuten in einem Platintiegel bei 1000 °C geglüht. Der Tiegel wird anschließend mit destilliertem Wasser aufgefüllt, der Schmelzkuchen zerstoßen, quantitativ in einen Polypropylenbecher überführt und 8 Stunden bei ca. 70 – 75 °C in den Trocken-

schränk gestellt. Nach Filtration werden 5 Tropfen  $\alpha$ -Dinitrophenol und konzentrierte Salzsäure bis zum Farbumschlag von gelb nach farblos zugegeben und der pH-Wert auf 2,3 eingestellt. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt, und anschließend der Fluorgehalt elektrometrisch mit einer Fluorid – Ionen – selektiven Elektrode bestimmt [Sch97].

### **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Um die zeitintensive und teure nasschemische Fluorbestimmung zu vermeiden, wurden die später hergestellten Gläser mit einer wellenlängendispersiven RFA (Fa. AXS, Modell SRS 3000) untersucht. Dazu wurde ein Glas mit typischer Zusammensetzung (Ch10 mit Zusatz von seltenen Erden zur Farbgebung) als externer Standard eingesetzt. Die Elementzusammensetzung dieses Glases wurde nasschemisch bestimmt und zur Kalibrierung der RFA herangezogen. Die Messung wurde an polierten Oberflächen der Gläser durchgeführt. Um jeweils die selbe Messfläche zu untersuchen wurde eine Maske aus PMMA angefertigt.

### **3.3 Phasen- und Gefügeentwicklung**

Die gegossenen Gläser wurden zunächst optisch nach ihrem subjektiven Erscheinungsbild hinsichtlich Blasen, Ausscheidungen, Opaleszenz beurteilt.

Die Entwicklung der Phasen wurde mittels Differential-Thermo-Analyse (DTA), Röntgendiffraktometrie (XRD) und mit den Möglichkeiten der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Das Grobgefüge, d.h. die Korngrößenverteilung der Phlogopit-Kristalle wurde anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen beurteilt. Das Feingefüge, z. B. die Ausscheidung weiterer kristalliner Phasen und die Entwicklung der Zirkoniumoxidkristalle, wurde mittels TEM untersucht. Zur Ermittlung der lokalen chemischen Zusammensetzung wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) eingesetzt.

#### **3.3.1 Thermoanalyse**

Proben der Gläser wurden grob gemörsert und die Kornfraktion 200-400  $\mu\text{m}$  mit DTA im Temperaturbereich von 500-1100  $^{\circ}\text{C}$  untersucht (STA 429, Fa. Netzsch, bzw. TAG 24, Fa. Setaram). Als Aufheizrate wurde 20 K/min gewählt. Anhand der Messkurven lässt sich zum einen die Glastransformationstemperatur  $T_g$  abschätzen. Die exothermen Wärmetönungen lassen sich der Kristallisation einer Reihe unterschiedlicher kristalliner Phasen zuordnen. Die Kristallisationsfolge wurde mit XRD bestätigt.

Marotta [Ma81] beschreibt ein Verfahren zur Untersuchung der Keimbildung mit der DTA. Die Gläser werden bei verschiedenen Temperaturen zur Bildung von Kristallisationskeimen getempert. Anschließend wird eine DTA mit hoher Aufheizrate durchgeführt. Marotta zeigt, dass das Maximum der Kristallisation bei um so niedrigerer Temperatur gemessen wird, je mehr Keime zuvor erzeugt wurden. Obwohl im vorliegenden System mehrere Kristallspezies

kristallisieren, können die Ergebnisse verwendet werden um die Keimbildung zu optimieren, wie der Vergleich mit dem resultierenden Phlogopit-Gefüge zeigt.

### 3.3.2 Dilatometrie

Die Transformationstemperatur der Gläser wurde nach den Vorschriften der DIN-Norm [DIN52324] bestimmt (Dilatometer Fa. Netzsch DIL402E).

Die Bestimmung der Volumenschwindung bei der Kristallisation mit einem mechanischen Dilatometer war nicht erfolgreich, da durch den Anpressdruck des Dilatometergestänges eine Verformung der Probe oberhalb  $T_g$  erfolgte. Die Volumenschwindung bei einer simulierten Kristallisation wurde daher am Beispiel einer gut gekeimten Probe mit einer thermooptischen Messanlage bestimmt. Der Durchmesser einer Glasprobe wird hierbei während der Kristallisation kontinuierlich mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

### 3.3.3 Röntgendiffraktometeruntersuchungen (XRD)

Die röntgenographische Phasenanalyse erfolgte an einem Röntgendiffraktometer der Fa. Philips (PW1730/10). In der Regel wurden die Proben mit einer Scheibenschwingmühle pulverisiert (Mahldauer 8 s). Das Pulver war danach so fein, dass bei der Präparation keine Textur der Glimmerplättchen zu erwarten war, dennoch wurde das Pulver nur mit einer Glasplatte angedrückt und nicht glattgestrichen. Polierte Oberflächen der Proben wurde ebenfalls gemessen. Aus dem Vergleich beider Methoden wurde auf die Umwandlungsfähigkeit des  $ZrO_2$  geschlossen, ferner erkannte man, dass in der Tat keine Textur des Glimmers auftrat. Die Auswertung der Messdaten und Zuordnung einzelner Reflexe zu bestimmten Phasen war aufgrund der Vielzahl sich überlagernder Reflexe komplex und konnte nur durch Vergleich der Röntgendiffraktogramme mit den Ergebnissen aus der Elektronenbeugung am Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt werden.

Strahlungsquelle: Kupferröhre mit Nickelfilter

Wellenlänge der Röntgenstrahlung:  $CuK\alpha = 1,5418 \text{ nm}$

Anregungsspannung: 45 kV

Anregungsstrom: 30 mA

Goniometervorschub:  $0,2^\circ/2\text{-}5 \text{ s}$  Messzeit

Winkelbereich:  $5^\circ - 85^\circ (55^\circ) 2\theta$

Der Anteil an monoklinem  $ZrO_2$  wurde röntgenographisch ermittelt. Als Maß für die Umwandlung wurden die integralen Intensitäten der beiden Reflexe (-111) und (111) der monoklinen Phase, sowie der (101)-Reflex der tetragonalen Phase herangezogen. Die Reflexe wurden nach einem Pseudo – Voigt Modell gefittet.

Die Auswertung der Phasenanteile erfolgte nach der Methode von Toraya et al. [Tor84] gemäß der Beziehung:

$$V_m = \frac{1,311 * X_m}{(1 + 0,311 * X_m)} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$X_m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$V_m$  = Volumenanteil monoklines  $ZrO_2$  und  $I_m, I_t$  = Intensität der jeweiligen Reflexe.

### 3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Gefüge von kristallisierten und teilkristallisierten Proben wurde an einem Feldemissions-Mikroskop untersucht (S-800, Fa. Hitachi). Es wurden polierte angeätzte Oberflächen sowie Bruchflächen untersucht. Eine erste Beurteilung der Feinheit des Gefüges kann sehr gut anhand von definierten (ebenen) Bruchflächen beurteilt werden. Bruchflächen sind schnell zu präparieren. Diese wurden erzeugt, indem vorgekerbte Biegebruchstäbchen auf einen Objektträger aufgeklebt und mit einer Rasierklinge über dessen Kante gebrochen wurden.

Die quantitative Bildauswertung mittels eines Bildauswerteprogramms (ImageC, Fa. Imtronic GmbH, Berlin) erfolgte im interaktiven Messmodus an polierten und geätzten Proben. Es wurde die Größenverteilung, Anzahl und Aspektverhältnis von jeweils 100 – 300 Glimmerkristallen bewertet.

Es hat sich gezeigt, dass die Präparation der polierten Oberflächen aufgrund von Ausbrüchen der Glimmerpartikel Schwierigkeiten bereitet. Es wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Polierrezepten sowie Ätzreihen durchgeführt. Dabei hat sich der folgende 3-stufige Arbeitsablauf bewährt: Planschleifen der Oberfläche mit der Topfschleifmaschine (60  $\mu\text{m}$  Körnung), gründliches Polieren mit einer feinen Körnung ( $\approx 3 \mu\text{m}$  Diamant) auf einer Sn-Scheibe (Fa. Wolters), 10 min fein Polieren mit Alumina Polishing Suspension 0,05  $\mu\text{m}$  (Fa. Gatan) auf einem möglichst harten synthetischem Tuch, z. B. TEXMET 1000 polishing cloth (Fa. Wirtz-Buehler GmbH, Düsseldorf).

Als Ätzlösung erwies sich 1-prozentige verdünnte HF bei einer Ätzdauer von 30 s geeignet. Ätzversuche mit heißer Natronlauge und EDTA als Komplexbildner wurden daher nicht weiter verfolgt [Ash75].

Die REM- Proben wurden mit Leit- C auf Alu-Probenteller befestigt, mindestens 24 h im Exsiccator getrocknet, und mit einer elektrisch leitfähigen Schicht besputtert (Kleinbeschichtungsanlage MED010, Fa. Balzers Union, FL Balzers). Dabei erwies sich Gold als ungeeignet für Proben mit feinverteiltem  $ZrO_2$ , da bedingt durch dessen hohen Massenkontrast (Z-Kontrast) die Gefügemerkmale überstrahlt wurden. Eine Möglichkeit den Massenkontrast zu reduzieren, ist die Sputter – Schicht dicker zu machen. Hierdurch nimmt bei Gold jedoch die Inselbildung zu. Die andere Möglichkeit ist, eine niedrigere Spannung am REM zu wählen, wodurch die Auflösung abnimmt. Die Proben wurden daher mit Wolfram besputtert.

Besputterung mit Wolfram an der MED010 mit Zusatz HR20 für Cr- und W-Beschichtung:

Vorteile:

- Wolfram- und Chromschichten bilden keine Inseln
- es kann eine höhere Vergrößerung erzielt werden (sinnvoll ab 40 000-fach)
- Wolfram ist ähnlich schwer wie Gold, das ist günstig für den Topografiekontrast
- die Schichten haften sehr gut
- wegen der notwendigen sorgfältigen Vorbereitung gibt es keine Kontaminationsprobleme

Nachteile:

- aufwendiger Prozess, Umrüstzeiten
- Wolfram und Chrom oxidieren sehr schnell
- es müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden
- es ist ein besonders gutes Vakuum erforderlich

### 3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die wesentlichen Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation wurden an einem TEM mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt (CM12, Fa. Philips). Das Instrument ist mit einer digitalen CCD-Kamera ausgerüstet (Modell 749, Fa. Gatan). Die Bilder liegen nach der Aufnahme mit 14 Bit Grautiefe im Gatan-Format vor und werden mit dem Programm Digital Micrograph (ebenfalls von Gatan) nachbearbeitet, bevor sie in ein allgemein lesbares Bildformat, üblicherweise Tiff-Format, umgewandelt werden. Elementanalysen wurden mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (PV9800, Fa. EDAX) durchgeführt. Verschiedene Probenhalter wie Heizprobenhalter, Doppelkipp-Probenhalter und Low-Background Probenhalter wurden für die entsprechenden Zwecke eingesetzt.

#### Probenvorbereitung

Die Herstellung der TEM-Proben erwies sich als problemlos. Von den Gläsern wurden Pulverpräparate hergestellt und auf kohlebefilmte Netzchen gebracht. Das Glaspulver wurde aus der Mitte der Glasblöcke durch Abkratzen mit einer Diamantnadel von einer frischen Bruchfläche gewonnen. Die Gläser wurden auf Entmischungerscheinungen untersucht.

Von den kristallisierten Proben wurden konventionelle Bulkproben hergestellt. Die Präparation wurde wie folgt standardisiert: Sägen auf 0,5 mm, Schleifen auf 100 µm, Kernschneiden Ø 3 mm, beidseitiges Dimpeln auf 20 µm (Dimpler Model 656, Fa. Gatan), Ionenstrahlätzen auf durchstrahlbare Dicke kleiner 0,5 µm (DuoMill Model 601, Fa. Gatan) und Beschichtung mit einer dünnen leitfähigen Kohlenstoffschicht. Der Ionendünnungsprozess mit Argonionen erfolgte bei einem Einstrahlwinkel von etwa 10 ° und 6 kV. Gegen Ende des Prozesses wurde die Spannung auf 5 kV abgesenkt, um die durch den Beschuss mit energiereichen Argonionen zerstörte, amorphisierte Oberflächenschicht zu minimieren.

Es wurde auch das Umwandlungsverhalten von  $\text{ZrO}_2$ -Kristallen in der Rissumgebung untersucht. Dazu wurde die Probe zunächst von einer Seite gedimpelt und die Mulde poliert. In der Mitte der Mulde wurden anschließend zwei bis drei kleine Härteeindrücke (Last 1 kg) erzeugt. Die Probe wurde anschließend nur von der Rückseite gedünnt, bis für ein oder mehrere Risse eine durchstrahlbare Dicke erzielt war.

### **Bildentstehung**

Auf die Einzelheiten der Bildentstehung im TEM soll hier nicht eingegangen werden. Hierzu wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen. Eine übersichtliche Darstellung findet man bei Heimendahl [Hei70] oder Reimer [Rei84]. Ausführlicher wird das Thema in [Wi96] behandelt. Hier findet man z. B. auch nützliche Internet-Adressen.

Maßgeblich für die Bildentstehung ist der Beugungscontrast, der Streuabsorptionscontrast und der Phasencontrast.

Der Beugungscontrast entsteht durch die Bragg'sche Beugung von Elektronen (als Welle) an den Netzebenen von kristallinen Proben. Bei günstiger Orientierung eines Kristalls wird ein Teil des Primärstrahls abgelenkt und fällt auf die Objektivaperturblende. Die Intensität des Primärstrahls nimmt dadurch ab. Wird der Primärstrahl zur Abbildung benutzt, erscheint dieser Kristall dunkel (HF, Hellfeldabbildung). Man kann jedoch auch einen oder mehrere gebeugte Strahlen zur Abbildung verwenden, dann erscheint der Kristall hell (DF, Dunkelfeldabbildung). Da die Kontraste von der relativen Orientierung der Netzebenen zum Primärstrahl abhängen, ist es erforderlich die Probe zu kippen, um so unterschiedliche Kristalle sichtbar zu machen.

Der Streuabsorptionscontrast oder Massencontrast kommt dadurch zustande, dass die an einzelnen Atomen elastisch gestreuten Elektronen von der Objektivblende abgefangen werden. Die Streuung ist um so stärker je höher die Ordnungszahl und je dicker die Probe ist (Massendicke). Da die auftretenden Streuwinkel größer sind als bei der Beugung, erscheinen im vorliegenden Fall durch Wahl einer großen Blende die  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen dunkler als die umgebende Matrix aus leichteren Elementen.

Der Phasencontrast entsteht durch Interferenz mindestens zweier Strahlen, welche von der Objektivblende hindurchgelassen werden (z. B. Primärstrahl und 1. Beugungsmaximum). Dieser Contrast wird zur Abbildung von Netzebenenabständen genutzt (die Netzebenen selbst werden nicht abgebildet, siehe Wi96 Seite 443). Die (001)-Netzebenen des Glimmers ( $d=0,95$  nm) lassen sich an dünnen Probenstellen meistens gut darstellen. Die kleinsten Abstände, welche sich nach sorgfältiger Justierung des Mikroskops abbilden ließen waren 0,4 nm ( $\{002\}$ -Netzebenen von Spinell).

Mit Elektronenbeugungsaufnahmen (SAED, selected area electron diffraction) einzelner Kristalle wurden die auftretenden Phasen analysiert und konnten damit den Strukturelementen des Gefüges zugeordnet werden.

### **Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)**

Die Rasterfunktion des TEM (STEM) wurde genutzt, um Elementanalysen mit hoher Ortsauflösung (bis 20 nm) durchzuführen (System PV9800, Fa. EDAX). Die hohe Ortsauflösung wird dadurch ermöglicht, dass die Probe wie in einem Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussierten Strahl abgetastet wird. Bei kompakten Proben ist die Ortsauflösung aufgrund der „Streubirne“ auf den  $\mu\text{m}$ -Bereich beschränkt. Bei dünnen Proben, wie sie im TEM untersucht werden, ist diese Wechselwirkungszone nur wenig größer als der fokussierte Strahl. Mit dem Detektor des CM12 konnten Elemente der Ordnungszahl ab Fluor analysiert werden.

Bei der quantitativen Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung können jedoch eine Reihe möglicher Fehlerquellen auftreten, die im folgenden kurz beschrieben werden.

Zunächst mussten Analysen an älteren Proben wiederholt werden, da bei den früheren Messungen die Elemente Fluor und Natrium nicht analysiert werden konnten. Diese „Lagerproben“ wurden zuvor kurz nachgedünnt, um eventuell entstandene oberflächliche chemische Reaktionsschichten abzutragen. Dennoch kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass sich die dünnen Proben während der Lagerzeit von bis zu zwei Jahren verändert haben.

Zur quantitativen Auswertung von Elementkonzentrationen wurde das Programm THIN verwendet. Zur Auswertung gelangten die K-Linien der leichten Elemente und die L-Linie von Zr, welche sich unmittelbar neben der K-Linie von Si befindet. Die von dem Programm vorgegebenen k-Faktoren wurden an Glasproben bekannter Zusammensetzung mehrfach überprüft und erwiesen sich als geeignet. Es konnte keine systematische Abweichung von der Sollzusammensetzung festgestellt werden. In die Auswertung geht die Probendicke ein. Durch Kippen ist eine Abschätzung der Probendicke anhand der Brennflecke möglich, sofern der Elektronenstrahl eine Spur in der Probe hinterlässt. Elementanalysen wurden üblicherweise an dünnen Probenbereichen  $< 200$  nm vorgenommen. Zur Auswertung wurde deshalb die Dünnschichtnäherung, d. h. Probendicke = 0, herangezogen. Bei einer tatsächlichen Probendicke von 200 nm liegt dann der relative Fehler bei Fluor bei  $-15\%$ , bei Na  $-5\%$  und bei den übrigen  $\pm 2\%$ . Die Korrektur der Fluoreszenz wirkt sich in der dritten Nachkommastelle aus und kann daher vernachlässigt werden.

Die Subtraktion des Untergrunds führt bei den leichten Elementen Fluor und Na zu größeren Fehlern als bei den übrigen Elementen. Das Signal/Untergrundverhältnis im Glas beträgt etwa 5 bei Fluor und mehr als 60 bei Si.

Der Kippwinkel der Probe beeinflusst ebenfalls das Messergebnis. Oft sind die gedünnten Probenbereiche lokal verbogen, so dass der Abnahmewinkel nicht mehr den Vorgaben entspricht. Deshalb müssen die zu untersuchenden Probenbereiche sorgfältig ausgewählt werden.

Die Elemente Fluor und vor allem Na sind zudem leicht flüchtig und man muss damit rechnen, dass deren Konzentration während der Messung abnimmt, falls die Intensität des Elektronenstrahls zu groß gewählt wird. Versuche mit fokussiertem Elektronenstrahl haben ergeben, dass zuerst Na und dann Fluor abdampft. Der Effekt wird wahrscheinlich beeinflusst von der Matrix in der sich das Element befindet, von der Probendicke und vom lokalen Wärmeleitvermögen der Probe.

Eine weitere Fehlerquelle besteht bei der Analyse von Kristallen, die kleiner sind als die Probendicke, zwangsläufig wird die umgebende Matrix mit in die Analyse eingehen.

Zusammenfassend kann man den Fehler bei den Elementen Mg, Al, Si, Zr mit < 5 % relativ bzw. < 2 % absolut abschätzen. Die Analysen von Fluor und Na können als unterer Schätzwert gesehen werden. Es ist möglich, dass die tatsächliche Konzentration 15–50 % höher liegt.

### **3.4 Mechanische und optische Eigenschaften**

#### **3.4.1 Biegebruchfestigkeit**

Die Messung der Biegebruchfestigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN 5110 an einer Prüfmaschine der Fa. UTS, Modell 100. Bei der 4-Punkt-Prüfung wurden aus den getemperten Glaskeramiken Stäbchen in den Maßen 4 mm \* 3 mm \* 50 mm gesägt und die Oberfläche mit einer Diamanttopfscheibe feingeschliffen. Die Kanten der Stäbchen wurden angefast, um entstandene Kantenausbrüche zu entfernen. Für jede Zusammensetzung wurden jeweils 10 – 12 Proben gebrochen und die Werte anschließend gemittelt. Der Abstand der inneren Auflagepunkte betrug 20 mm, der Abstand der äußeren Auflagepunkte 40 mm und die Traversengeschwindigkeit 1,8 mm/min.

Aus den kleinen Glasblöcken konnten Stäbchen von maximal 22 mm Länge präpariert werden. Je Block wurden 9 Stäbchen mit 3 mm Breite und 2 mm Höhe gesägt. Ausgewertet wurden mindestens zwei Blöcke für jedes Kristallisationsprogramm. Für diese Proben wurde die 3-Punkt-Prüfanordnung gewählt, wobei der Auflagerabstand 20 mm betrug.

Diese Proben wurden im sägerauhen Zustand gebrochen, hierbei wurde die Oberflächenrauigkeit zu  $R_z = 3,5 \mu\text{m}$  bestimmt. Zum Vergleich wurden einige Proben zusätzlich feingeschliffen und poliert. Hierdurch wurde eine Oberflächenrauigkeit von  $R_z = 1,2 \mu\text{m}$  erzielt. Dabei konnte kein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Festigkeitswerte festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Weibull-Parameter wurden je Temperung 36 Stäbchen aus 4 Glasblöcken gebrochen. Für eine verlässliche Aussage zum Weibull – Parameter  $m$  benötigt man eine große Anzahl von Proben. Bei einer Probenanzahl von 36 und einem Vertrauensbereich von 90 % kann  $m$  mit einem Fehler von + oder – 20 % bestimmt werden [Rich92, Seite 670].

Es wurde die für Keramiken übliche zweiparametrische Weibull-Verteilung verwendet (siehe Kap. 2.3.2)

Zur Bestimmung der Parameter des langsamen Risswachstums im dynamischen Biegeversuch, oder besser ausgedrückt: quasi-statischer Biegeversuch, [ENV 843-3] werden Biegeproben mit unterschiedlichen Belastungsraten bis zum Bruch belastet. Aus dem Zusammenhang zwischen der Belastungsrate und der Bruchlast wird der Parameter  $n$  errechnet. Es wurden 50 Prüfstäbchen aus 6 Glasblöcken präpariert und randomisiert. Die Proben wurden 48 h in destilliertem Wasser gelagert und während der Prüfung mit einem Schwämmchen an der Zugseite feucht gehalten. Die Auswertung erfolgte wie in der Norm dargestellt.

Im Gegensatz zur Arbeit von M. Reise [Rei99] wurden, soweit nicht anders angegeben, die Probestäbchen erst nach der (zweiten) Kristallisation gesägt, d.h. entgegen der Intention der Zweistufen- Kristallisation, wonach die Formgebung in einem noch gut bearbeitbaren Zustand erfolgen soll. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass Volumeneigenschaften gemessen werden, also Eigenschaften die unabhängig von der Probengröße und -Geometrie sind. Allerdings können durch die nachträgliche Bearbeitung Oberflächenspannungen entstehen, welche die Ergebnisse beeinflussen.

Es wurden jedoch auch einige Proben vor der zweiten Kristallisation präpariert, um Oberflächeneffekte zu untersuchen, die z. B. durch Fluorverlust entstehen könnten.

### 3.4.2 Härte

Die Härteprüfungen wurden nach DIN 50133 mit einem Vickers – Härtemessgerät durchgeführt (V 100 C1, Fa. Leco). Verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Prüflasten von 1 kg bis 20 kg ergaben keine Lastabhängigkeit der Härte. Die Untersuchungen wurden schließlich an polierten Proben mit einer Prüflast von 10 kg und einer Belastungszeit von 15 Sekunden durchgeführt. Für jede Probe wurden zehn Eindrücke optisch vermessen und anschließend der Mittelwert gebildet.

Die Härte wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$HV = 1,854 * \frac{F}{d^2} \quad [\text{MPa}] \quad (3.3)$$

mit  $F$  = Prüfkraft in N und  $d$  = mittlere Eindruckdiagonale in mm

Es ist zu beachten, dass der resultierende Zahlenwert die Einheit MPa trägt. Die Angabe der Härte in MPa wurde gewählt, da dieser Wert in die Berechnung der Bruchzähigkeit eingeht.

Bei einem Vergleich mit den früher angegebenen Härtewerten bedeutet z. B. 400 HV 10/15 die Vickers – Härte 400 wurde mit der Prüfkraft 98,07 N ( $0,102 \text{ kg/N} * 98,07 \text{ N} = 10 \text{ kg}$ ) und einer Einwirkdauer von 15 s gemessen, dies entspricht  $400 * 9,807 = 3923 \text{ MPa}$ .

### 3.4.3 Bruchzähigkeit $K_{1c}$

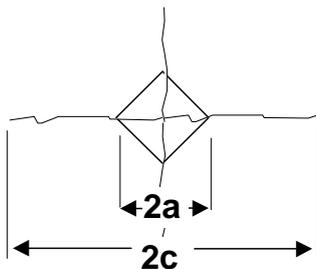
Die Bruchzähigkeit wurde mit unterschiedlichen Methoden ermittelt.

#### Eindruckmethode (Indentation force, IF)

Auf einer polierten Oberfläche wird ein Härteeindruck mit einem Vickers – Diamanten erzeugt. Von den Ecken des Eindrucks gehen Risse radial nach außen (Bild 3-1). Mit dem Messokular werden die beiden Eindruckdiagonalen und die Länge der radialen Risse ausgemessen und gemittelt. Je Probe werden mindestens 10 Eindrücke vermessen. Für die Berechnung der Bruchzähigkeit wurde die Formel nach Evans [Eva76] verwendet, welche eine Näherung für Proben mit unbekanntem E-Modul darstellt (siehe Kap. 2).

$$K_{1c} = 0,16 * H * \left( \frac{C}{a} \right)^{-3/2} * \sqrt{a} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

mit  $H$  = Härte in  $\text{N/mm}^2$ ,  $a$  = halbe Diagonale des Eindrucks,  $C$  = halbe Strecke zwischen den beiden Risspitzen



**Bild 3-1:**  
Vickers-eindruck mit radialen Rissen, Skizze

Der Eindruck erfolgte mit einer Kraft von 98,07 N und einer Belastungszeit von 15 Sekunden. Es wurde unmittelbar nach erfolgtem Eindruck gemessen, um eventuelles langsames Risswachstum auszuschließen.

Bei der Messung von  $K_{1c}$  nach dieser Methode können verschiedene Fehler auftreten, die es zu vermeiden gilt:

Insbesondere wird das Ergebnis häufig durch Spannungen in der Oberfläche verfälscht. Druckspannungen die während der mechanischen Bearbeitung, z. B. bei der spannungsinduzierten Umwandlung des  $\text{ZrO}_2$  von tetragonal nach monoklin, entstehen, führen zu deutlich höheren gemessenen  $K_{1c}$ -Werten. Risse werden durch Oberflächendruckspannungen zugeedrückt, die Rissausbreitung ist behindert [Por97]. Auch eine veränderte Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche, z. B. bei Fluorabdampfung, kann zu einer Verfälschung der gemessenen  $K_{1c}$ -Werte führen.

Vor dem Setzen des Eindrucks ist gegebenenfalls eine veränderte Oberflächenschicht vorsichtig abzutragen.

Eine weitere Fehlerquelle ist die unterschiedliche subjektive Beurteilung der Risslänge. Damit die Risse von jedem Prüfer deutlich erkannt werden können, ist die Oberfläche sorgfältig

zu polieren, sonst ist das Rissende nicht immer zweifelsfrei zu erkennen. Die Bruchzähigkeit wird dann zu hoch bestimmt.

### Einseitig gekerbte Probe (Single-Edge-notched-Beam, SENB)

Bei dieser Methode wird ein Biegestab einseitig mit einer Sägekerbe als Sollbruchstelle versehen (siehe Bild 3-2). Hierfür wurde ein extra dünnes Diamantsägeblatt mit einer Schnittbreite von 200  $\mu\text{m}$  benutzt. Aus der Bruchlast und der Geometrie der Probe wird die Bruchzähigkeit berechnet. Der Spannungsintensitätsfaktor ist in erster Näherung der Wurzel aus der Risstiefe proportional. Der Geometriefaktor Y berücksichtigt die relative Risslänge in Bezug auf die Probenhöhe. Die Berechnung der Bruchzähigkeit erfolgte nach der folgenden Beziehung [ASTM399-90, British Standard B 7448]:

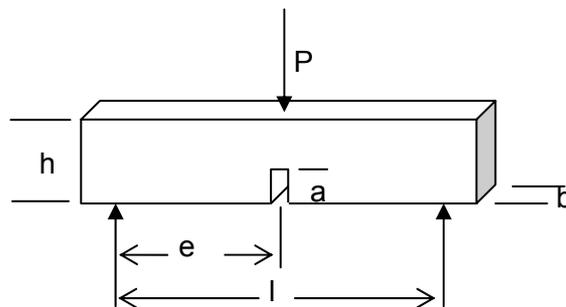
$$K_{Ic} = Y * \frac{3 * e * P}{2 * b * h^2} * \sqrt{a} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

mit:

$$Y = \frac{1,99 - \frac{a}{w} \left(1 - \frac{a}{w}\right) * \left(2,15 - 3,93 \frac{a}{w} + 2,7 \left(\frac{a}{w}\right)^2\right)}{\left(1 + 2 \frac{a}{w}\right) * \left(1 - \frac{a}{w}\right)^{1,5}} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

**Bild 3-2:** Versuchsanordnung für den 3-Punkt-Biegeversuch

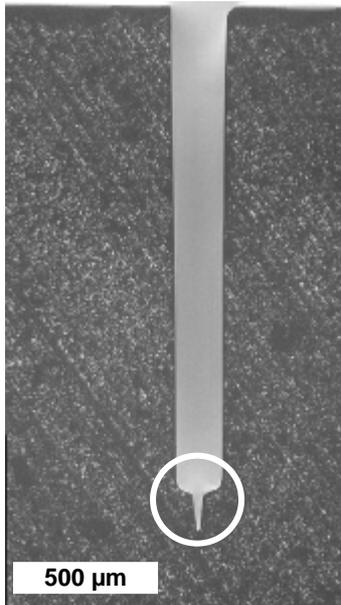
- P: Bruchlast [N]
- h: Probenhöhe 4 mm
- b: Probenbreite 3 mm
- a: Kerbtiefe ca. 0,8 mm
- l: Auflagerabstand 20 mm
- e: Lastarm 10 mm



### Einseitig gekerbte Probe mit scharfem Kerb (Single-Edge-V-notched-Beam, SEVNB)

In den Versuchen wurde festgestellt, dass die gemessene Bruchzähigkeit bei den untersuchten Glimmerglaskeramik-Proben stark von der Beschaffenheit der Sägekerbe abhängt. Die Schnittbreite und der Radius im Kerbgrund spielen hierbei eine große Rolle. Es zeigte sich, dass die mit SENB ermittelten Werte eine große Streuung aufwiesen und im Mittel höher waren als die mit der Eindruckmethode ermittelten Werte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Methode entwickelt, mit der im Kerbgrund zusätzlich zur schmalen Sägekerbe eine sogenannte V-Kerbe hergestellt werden konnte. Bei dieser Variante wird mit einer Rasierklinge und Diamantpaste (Korngröße 1  $\mu\text{m}$ ) eine spitze Kerbe in das Material poliert. Damit wird im Kerbgrund ein Rundungsradius von 2 – 8  $\mu\text{m}$  erzielt (siehe Bild 3-3).

Der Vorgang dauert etwa 15 min für jeweils zwei Proben, die gleichzeitig präpariert werden können.



**Bild 3-3:**

Probenpräparation für die Bruchzähigkeitsbestimmung nach der SEVNB – Methode, der Radius im Kerbgrund beträgt ca. 3 μm, die Tiefe der Polierkerbe ist ca. 100 μm

### Chevron-Notch-Kerbe

Durch zwei Sägeschnitte wird ein dreieckförmiger Restquerschnitt erzeugt (Bild 3-4). Die Kerbform der Chevron-Kerbe ist so, dass während des frühen Stadiums der Belastungstests an der Spitze des Dreiecks ein natürlicher Riss initiiert wird, so dass kein Anriss erforderlich ist. Die verwendete Formel zur Berechnung der Bruchzähigkeit basiert auf dem von Bluhm entwickeltem Schnittmodell [Mun80].

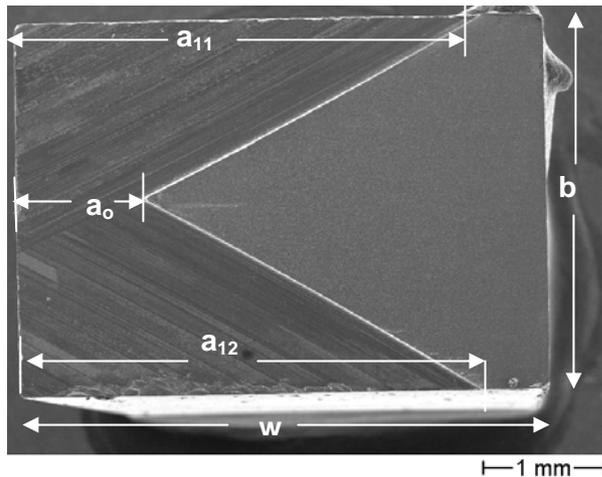
$$K_{1c} = \frac{P(S_1 - S_s)}{b * w^2} * \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{1 - \alpha_0} * F(\alpha) \left[ 1 + 0,007 \left( \frac{S_1 S_2}{w^2} \right)^{0,5} \right] \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit:

$$F(\alpha) = 2,848 + 6,88 * \alpha_0 - 2,78 * \alpha_0^2 + 27,3 * \alpha_0^3 \quad (\text{Gl. 3.8})$$

mit  $S_1 = 30$  mm und  $S_2 = 10$  mm, Vierpunktgeometrie

Bei der Ausführung des Tests ist eine steife Lastzelle erforderlich, da andernfalls die hohe gespeicherte elastische Energie des Testsystems ein stabiles Risswachstum gefährdet.

**Bild 3-4:**

Bruchfläche einer Chevron-Notch Probe, die Kerbgeometrie wurde nach dem Bruch exakt vermessen

w: Probenhöhe

b: Probenbreite

$\alpha_0 = a_0/w$

$\alpha_1 = a_1/w$

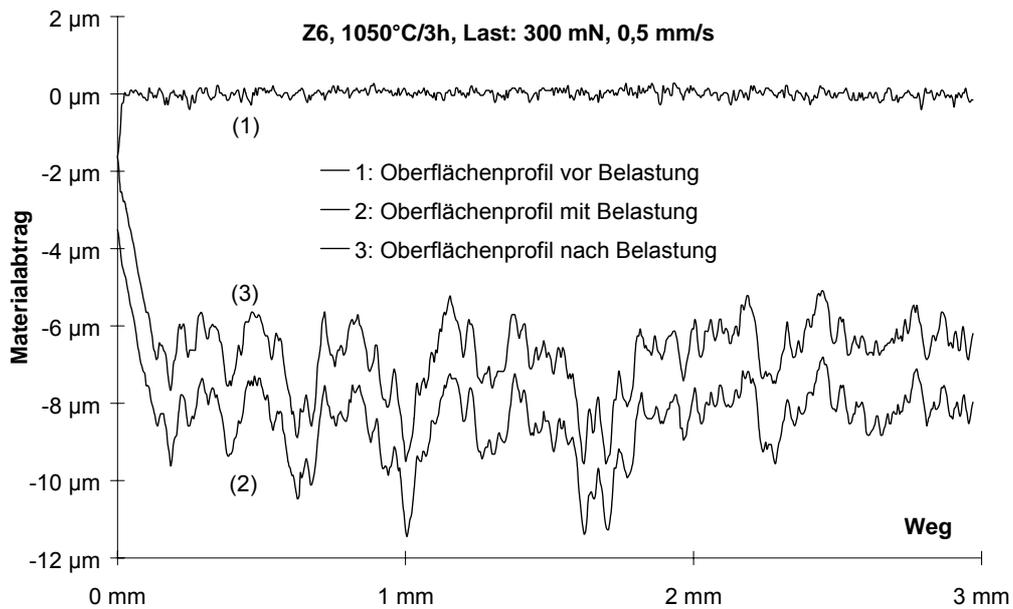
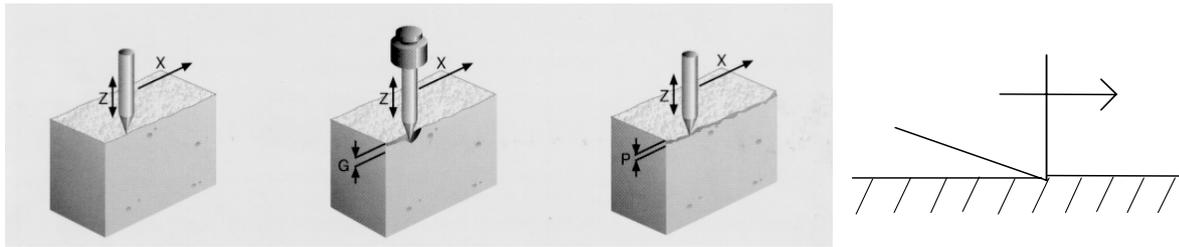
$a_1$ : Mittelwert ( $a_{11}, a_{12}$ )

### 3.4.4 Bearbeitbarkeit

Die Prüfung der Bearbeitbarkeit erfolgte mittels eines „single-scratch“-Ritztestes [verg. Don86]. Hierbei wird ein Ritzdiamant mit einer definierten Auflagekraft über die Materialoberfläche bewegt (Universal Surface Tester, Fa. Innowep GmbH, Würzburg).

Durch Vergleich der Oberflächenprofile vor und nach Bearbeitung lässt sich der Materialabtrag bestimmen. Die Höhe des Materialabtrages dient als Maß für die spanende Bearbeitbarkeit. Weiterhin erhält man Informationen über die Homogenität der Probe und die erzielbare Oberflächengüte, wenn man die erzielten Rauheitswerte analysiert. Bild 3-5 zeigt als Beispiel ein Prüfprotokoll einer Messung, welche in drei Schritten abläuft: 1. Messung des ursprünglichen Oberflächenprofils, 2. Materialabtrag und gleichzeitig Messung unter Last, 3. Messung des Oberflächenprofils nach Bearbeitung. Durch Differenzbildung der einzelnen Messkurven kann die elastische und die permanente Verformung errechnet werden. Die permanente Verformung setzt sich zusammen aus einem plastischen Anteil und dem Materialabtrag. Eine Differenzierung der beiden Beiträge kann nur im Elektronenmikroskop erfolgen. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die plastische Verformung vernachlässigt, da sie für Keramik i. A. gering ist.

Einige Proben wurden im „Sandwich-Verfahren“ präpariert [Xu94] und die Ritzspuren im REM analysiert um die Schädigungstiefe zu ermitteln. Die Rissumgebung wurde analog zu den Vickers- Härteeindrücken für TEM – Untersuchungen präpariert.



**Bild 3-5:** Prüfung der Bearbeitbarkeit mit dem Ritztest, oben links: Prinzip; oben rechts: Skizze des Ritzdiamanten, Spanwinkel  $90^\circ$ , Freiwinkel  $5^\circ$ , Flächen  $120^\circ$ , unten: Messprotokoll, der Materialabtrag ergibt sich aus der Differenz zwischen (1) und (3)

### 3.4.5 Transluzenz

In der vorliegenden Arbeit wurde die Transluzenz der keramisierten Proben subjektiv an Hand von 2 mm dicken Probekörpern bestimmt.

Die Proben wurden in eine Skala von –2 bis +3 eingeteilt: -2: opak; -1: Kanten sind etwas durchscheinend; 0: Probe ist gegen eine Lichtquelle etwas durchscheinend; +1: Probe ist gegen eine Lichtquelle durchscheinend; +2: schwarzer Text auf weißem Grund lässt sich erkennen; +3: schwarzer Text auf weißem Grund lässt sich gut lesen.

Alternativ gibt es die Möglichkeit mit einem entsprechenden Messgerät den CR-Wert zu bestimmen (BS7612). Der CR-Wert, auch als Kontrastverhältnis bezeichnet, gibt das Verhältnis der Lichtreflexion eines Probekörpers der Glaskeramik auf schwarzem Hintergrund zur Lichtreflexion auf weißem Hintergrund an und dient als Maß für die Transluzenz des Materials. Der CR-Wert ist durch die folgende Formel definiert:

$$CR = \frac{Y_b}{Y_w} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

mit:

CR: Kontrastverhältnis  
Y<sub>b</sub>: Lichtreflexion auf schwarzem Hintergrund  
Y<sub>w</sub>: Lichtreflexion auf weißem Hintergrund

Zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse muss eine definierte Probendicke, üblicherweise 1-2 mm, festgelegt werden. Diese Methode bietet sich z. B. an, wenn man gezielt die Transluzenz-Eigenschaften der Glaskeramik entwickeln möchte.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der chemischen Analytik

Die Tabelle 4-1 zeigt den theoretischen Fluorgehalt nach Einwaage und den analysierten Fluorgehalt der Gläser und der kristallisierten Glaskeramiken.

Während des Schmelzvorganges geht ca. ein Drittel bis ein Viertel des eingesetzten Fluors vermutlich als  $\text{SiF}_4$  verloren. Es ist kein Unterschied im Fluorgehalt zwischen Glas, erster Kristallisationsstufe bei  $900^\circ\text{C}$  und zweiter Kristallisationsstufe bei  $1000^\circ\text{C}$  festzustellen. Ein größerer Fluorverlust ist mit dem Auslauffiegel zu verzeichnen, entsprechend wurde mehr  $\text{MgF}_2$  eingewogen.

**Tabelle 4-1:** Fluorgehalt in Masse %

Versatz	F <sup>-</sup> nach Einwaage [Ma. %]	Glas analysiert mit Fluoride- lektr.	900°C / 1 h analysiert mit Fluoride- lektr.	900°C / 1 h 1000°C / 3 h Fluoridelekt	F <sup>-</sup> (RFA)
B01	7,2	5,2	5,2	5,3	5,1
B02	7,0	5,2	5,1	5,1	5,2
B03	7,0	5,0	4,9	5,1	4,9
B04	7,2	n.b.	4,7	n.b.	n.b.
B05	5,7*	n.b.	4,7	n.b.	n.b.
B06	7,2	5,4	n.b.	n.b.	5,2
B07	7,2	5,3	n.b.	n.b.	5,2
Z0	7,2	n.b.	n.b.	n.b.	4,9
Ch35	7,8	n.b.	n.b.	n.b.	4,9
Ch36	7,8	n.b.	n.b.	n.b.	5,0
Ch44	10*	n.b.	n.b.	n.b.	5,4

\*) B05 wurde aus dem gefritteten Glas B04 geschmolzen, wobei zur Korrektur des Fluorgehaltes ein kleiner Anteil neuer Rohstoffe zugewogen wurde. Der eingewogene Fluorgehalt betrug 5,7 %. Der Versuch zeigt, dass beim Einschmelzen einer Glasfritte weniger Fluor verloren geht, als beim ersten Einschmelzen aus den Rohstoffen. Ch44 wurde ebenfalls im ‚remelting‘-Verfahren geschmolzen. Angegeben ist die ursprüngliche Fluoreinwaage. Der Fluorgehalt der Fritte wurde nicht bestimmt.

Die Tabelle 4-2 zeigt die Zusammensetzung der geschmolzenen Gläser nach RFA – Analyse. Die Messwerte der Proben Ch35, Ch36, Ch44 sind Mittelwerte aus zwei Messungen.

Abgesehen von Fluor ist eine gute Übereinstimmung der Analysenwerte mit der Einwaage (siehe Tabelle 3-1) gegeben. Die Fluoranalysen mit der RFA stimmen weitgehend mit den Fluorwerten überein, welche mit der Fluoridelektrode ermittelt wurden.

**Tabelle 4-2: RFA-Analysen der Schmelzen in Masse %**

Schmelze	B01	B02	B03	B06	B07	Z0	Ch35	Ch36	Ch44
SiO <sub>2</sub>	46,2	45,1	45,3	45,2	45,1	50,0	42,8	46,2	45,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	22,6	24,7	22,5	22,4	24,5	20,5	23,0	22,2
MgO	16,1	15,9	15,7	15,9	15,9	16,9	16,4	16,4	16,4
CaO	0,5	0,5	0,5	0,5	2,6	0,1	5,6	0,7	0,6
BaO	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	5,0	5,0	4,8	4,8	4,8	5,2	4,7	5,1	4,9
F (RFA)	5,1	5,2	4,9	5,2	5,2	4,9	4,9	5,0	5,4
ZrO <sub>2</sub>	6,0	7,7	5,9	5,7	5,8	0,0	6,0	5,9	5,9
selt. Erden	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,38	0,01	0,38
sonstige	0,25	0,27	0,27	0,33	0,32	0,25	0,15	0,20	0,30
Summe	102,25	102,27	102,07	102,13	102,12	101,85	101,43	102,51	101,98

**Tabelle 4-2b: Durchschnittlicher Anteil an Verunreinigungen (sonstige in Tabelle 4-2) Masse %**

SrO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl
0,04	0,07	0,03	0,04	0,06	0,02	0,04

Als größte Verunreinigung ist in den Gläsern mit Ausnahme von Z0, welches als erstes geschmolzen wurde, ein CaO-Gehalt von ca. 0,5 % festzustellen. Obwohl ein Wechsel der Rohstoffe nicht nachvollzogen werden konnte, wurde Magnesiumfluorid als Quelle der Verunreinigung vermutet. Durch eine chemische Untersuchung des Rohstoffes konnte bestätigt werden, dass der genannte Anteil, sowie der gemessene SrO - Gehalt auf diesen Rohstoff zurückzuführen ist. Eine zusätzliche Schmelze, B09, wurde daher mit einem reineren MgF<sub>2</sub> geschmolzen, um den Einfluss des CaO auf die Kristallisation zu untersuchen. Der relativ hohe Anteil an seltenen Erden bei Ch35 und Ch44 ist darauf zurückzuführen, dass jeweils zuvor Gläser mit diesen Farboxiden geschmolzen wurden.

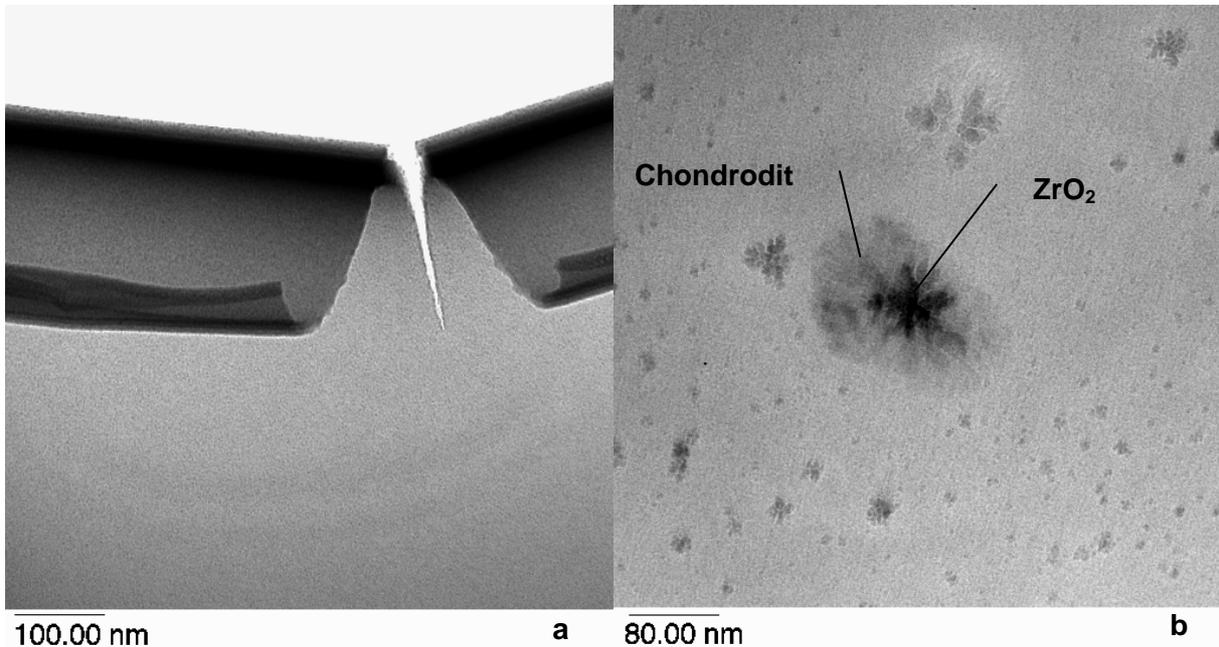
#### 4.2 Untersuchung der Gläser auf Entmischung

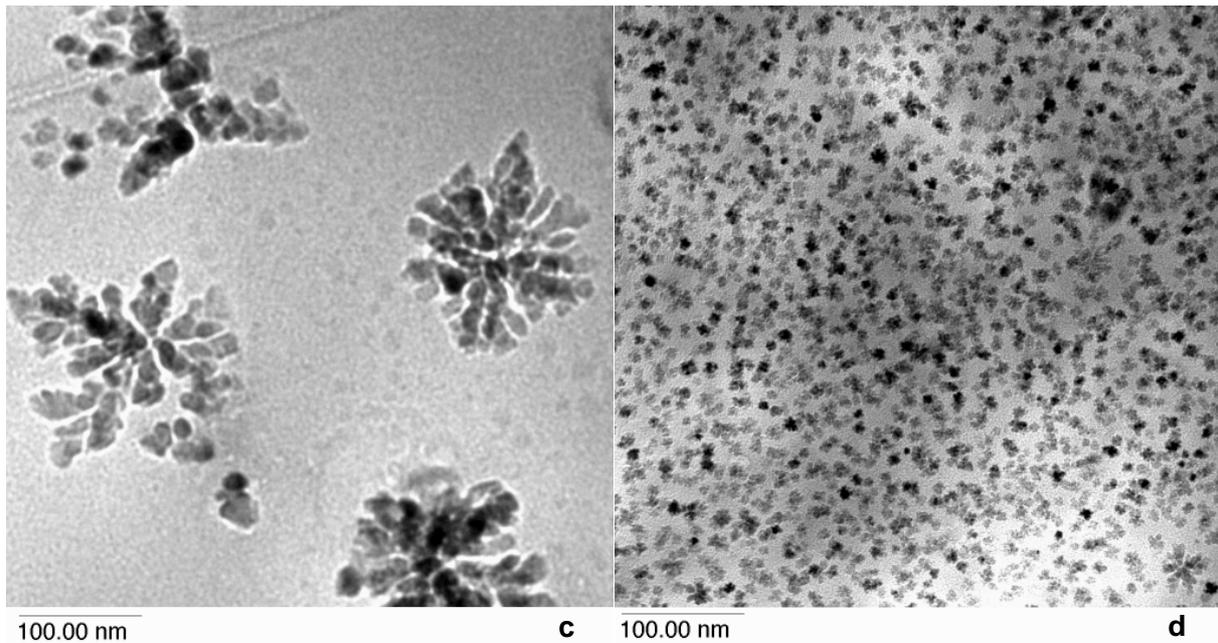
Nach dem Schmelzen wurden die Gläser zunächst nach ihrem optischen Erscheinungsbild beurteilt. Dabei ist bereits zu erkennen, dass einige Gläser nicht homogen hergestellt werden konnten. Sie zeigten einen Opaleffekt, bzw. eine leichte Trübung (Tab. 4.3). Die Ursache

hierfür konnten die TEM - Untersuchungen an diesen Gläsern zeigen. Bei langsamer Abkühlung bilden sich dendritische  $ZrO_2$ -Ausscheidungen (Bild 4-1a-d), die bei entsprechender Größe zur Trübung der Gläser führen können. Aber auch in optisch klar erscheinenden Gläsern können mit der TEM unter Umständen kleine  $ZrO_2$ -Dendriten nachgewiesen werden (Tab. 4.3). Die Glasphase selbst zeigt im TEM keine Kontraste. Mit EDX durchgeführte Punktanalysen innerhalb der homogen erscheinenden Glasphase (Spotgröße ca. 30 nm) zeigen eine gleichmäßige Elementverteilung. Es konnte keine amorphe Phasentrennung festgestellt werden. Eine Verarmung an  $ZrO_2$  ist in der Umgebung von Zirkoniumoxiddendriten festzustellen. Während der zweistündigen Entspannungsphase bei 650 °C kann sich an diesen Zirkoniumoxiddendriten bereits eine dem Chondroitin ähnliche Phase bilden. Die Kristallisation von Chondroitin führt zur Opaleszenz der Gläser. Die Kristallisationsneigung ist sehr empfindlich von der Zusammensetzung der Gläser abhängig. Entscheidend ist der Zirkoniumoxidanteil. Als Grenze der Löslichkeit kann etwa 6 Gew. % angesehen werden. Ein höherer Fluorgehalt destabilisiert das Glas zusätzlich [Schn97]. Eine Stabilisierung wird durch einen höheren  $Al_2O_3$ -Gehalt erreicht. Sehr viele  $ZrO_2$ -Dendriten sind in dem BaO-haltigen Glas festzustellen. Dieses Glas hat jedoch einen etwas höheren Fluorgehalt, so dass eine eindeutige Aussage nicht möglich ist. Es zeigt sich jedoch der Unterschied zum CaO-haltigen Glas, welches trotz höherem Fluorgehalt nur wenige kleine Dendriten aufweist. Die folgende Tabelle 4-3 erlaubt eine Beurteilung über die Homogenität der erschmolzenen Glasproben. Für die weitergehenden Untersuchungen wurden daher vor allem die Gläser der Chargen 35, 36 und 44 sowie das zirkoniumoxidfreie Glas herangezogen. Diese Ausgangsgläser hatten alle eine sehr gute Homogenität. Die Herstellung von Ch44 mittels remelting - Verfahren erwies sich somit mit dem großen Schmelzaggregat als nicht erforderlich. Möglicherweise führte sogar das Aufschmelzen von Fritte wegen geringerer Läuterwirkung zum Verbleib der kleinen Blasen im Glas. Der unterschiedliche Fluorgehalt zwischen Ch36 und Ch44 wirkte sich jedoch auf die Eigenschaften aus.

**Tabelle 4-3: Optisches Erscheinungsbild der erschmolzenen Gläser und Ergebnis der TEM**

Versatz	optischer Eindruck	TEM - Analyse
B01 (Standard)	leicht opaleszierend	kleine Dendriten (10-80 nm)
B01 (Randbereich)	klar	keine Ausscheidungen
B02 (+ 2 % ZrO <sub>2</sub> )	opaleszierend bis trüb	große Dendriten (200-600 nm) und Chondroit - Kristalle
B03 (+ 2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	klar	wenige sehr kleine Dendriten (<20 nm)
B04 (Standard abgeschreckt)	klar	keine Ausscheidungen
B06 (+ 2% BaO)	opaleszierend	viele Dendriten (60 nm)
B07 (+ 2 % CaO)	klar	wenige Dendriten (30 nm)
Z0 (ohne ZrO <sub>2</sub> )	klar	keine Ausscheidungen
kleine Blöcke:		
Ch35 (Phlogopit, ZrO <sub>2</sub> , Anorthit)	klar	keine Ausscheidungen
Ch36 (Standard)	klar	keine Ausscheidungen
Ch44 (höherer Fluorgehalt)	einige kleine Blasen	keine Ausscheidungen





**Bild 4-1a-d:** TEM-Untersuchung der Gläser:

a: in den schneller abgekühlten Gläsern (Ch36) mit 6 %  $ZrO_2$  sind keine Inhomogenitäten festzustellen

b: bei zu langsamer Abkühlung bilden sich  $ZrO_2$ -Dendriten, Glas B01

c: große  $ZrO_2$ -Dendriten im Glas B02 Mitte mit 8 %  $ZrO_2$

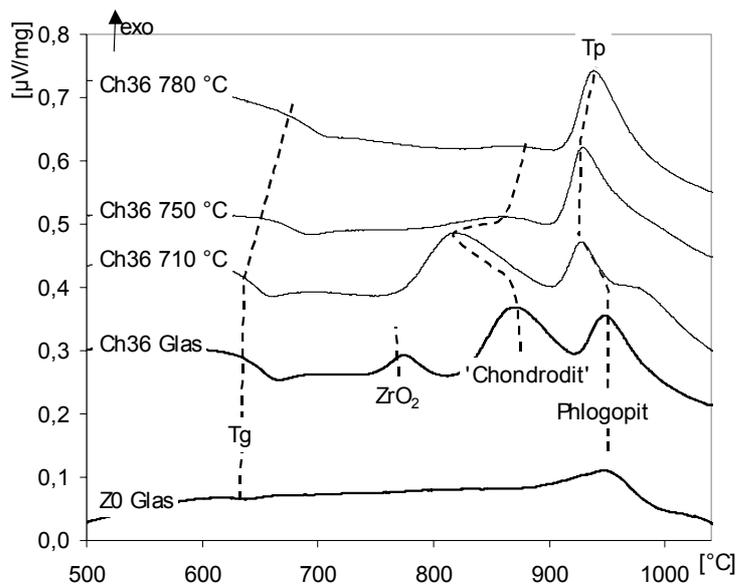
d: schneller gekühlter Randbereich von Glas B02

### 4.3 Thermo-Analyse

In Bild 4-2 sind die DTA-Messungen eines Glases ohne Zirkoniumoxid (Z0) und mit 6 % Zirkoniumoxid (Ch36) gegenübergestellt. Der Transformationsbereich liegt bei ca. 620 °C. Eine dilatometrische Bestimmung nach DIN 52324 ergab für beide Gläser den Wert 623 °C.

Na-F-Phlogopit ist die erste kristalline Phase im System ohne  $ZrO_2$ . Die Kristallisation beginnt bei 870 °C, das Maximum liegt bei 950 °C.

Im Gegensatz dazu weist die Kurve von Ch36 mehrere exotherme Maxima auf, die der Kristallisation von Zirkoniumoxid, einer dem Chondroit ähnlichen Phase, und dem Phlogopit zugeordnet werden können.



**Bild 4-2:** DTA-Messungen, Aufheizrate 20 K / min  
Glas Z0 und Ch36 nach unterschiedlicher Keimbildung

Die drei oberen Kurven sind Messungen von Ch36 welche vor der Messung jeweils zwei Stunden bei der angegebenen Temperatur getempert wurde. Der  $ZrO_2$ -Peak fehlt in den Kurven von 710 °C an aufwärts, da dessen Kristallisation bereits während der Keimbildung erfolgt ist. Sowohl die Chondroitit-Kristallisation als auch die Phlogopit-Kristallisation ist zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Das deutet darauf hin, dass  $ZrO_2$  als Keimbildner für beide Kristallspezies wirksam ist. Bei höherer Keimbildungstemperatur ist das Maximum  $T_p$  der Phlogopit - Kristallisation wieder zu höheren Temperaturen verschoben. In Tabelle 4-4 sind die Maxima für Chondroitit und Phlogopit für unterschiedliche Keimbildungstemperaturen für Ch36 und Ch44 aufgelistet. Gemäß der Methode nach Marotta [Mar81] lässt sich aus der Verschiebung das Optimum der Keimbildung ablesen. Man erkennt, dass bei 710 °C die optimale Keimbildungstemperatur für Ch36 liegt, wogegen für Ch44 die optimale Keimbildungstemperatur bei 680 °C liegt. Die Erklärung für diesen Unterschied ist im höheren Fluorgehalt von Ch44 zu sehen. Auch  $T_g$  liegt etwa 10 °C niedriger.

**Tabelle 4-4:** Peak-Maxima von Chondroitit und Phlogopit nach unterschiedlicher Keimbildung

Keimbildung bei:		650 °C/2 h	680 °C/2 h	710 °C/2 h	750 °C/2 h	780 °C/2 h
Ch36	$T_p$ Chond.	872 °C	872 °C	820 °C	860 °C *	870 °C *
	$T_p$ Phlog.	948 °C	948 °C	926 °C	929 °C	938 °C
Ch44	$T_p$ Chond.	810 °C	750 °C	-	-	-
	$T_p$ Phlog.	940 °C	905 °C	920 °C	930 °C	930 °C

\* schwach

#### 4.4 Viskosität

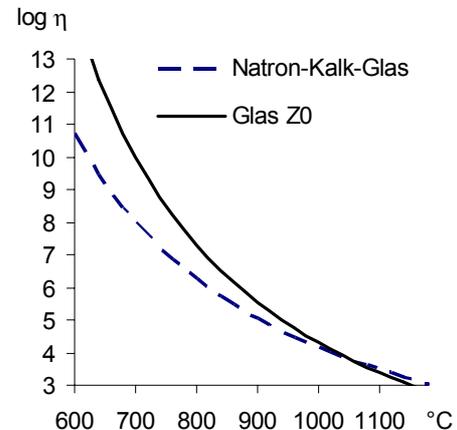
Die Temperaturen dreier charakteristischer Viskositätspunkte des Glases wurden bestimmt (Tabelle 4-5) und hieraus die Vogel-Fulcher-Tamman Kurve berechnet (Bild 4-3).

**Tabelle 4-5:** Bestimmung des Viskositätsverlaufes des Ausgangsglases

log $\eta$	T in °C	Methode
13.3	622	Dilatometer
8.0	770	Fadenziehen
3.0	1150	Rotation

**Bild 4-3:**

Die Vogel-Fulcher-Tamman Konstanten wurden zu  $A=-2,98$ ,  $B=4994$  und  $T_0=315$  °C bestimmt. Die Grafik zeigt den Temperatur-Viskositätsverlauf im Vergleich zu einem Natron-Kalk-Glas ( $A=-1.56$ ,  $B=4289$  und  $T_0=251$  °C, aus Scho88, S. 40)



## 4.5 Keimbildung und Kristallwachstum

### 4.5.1 Keimbildung

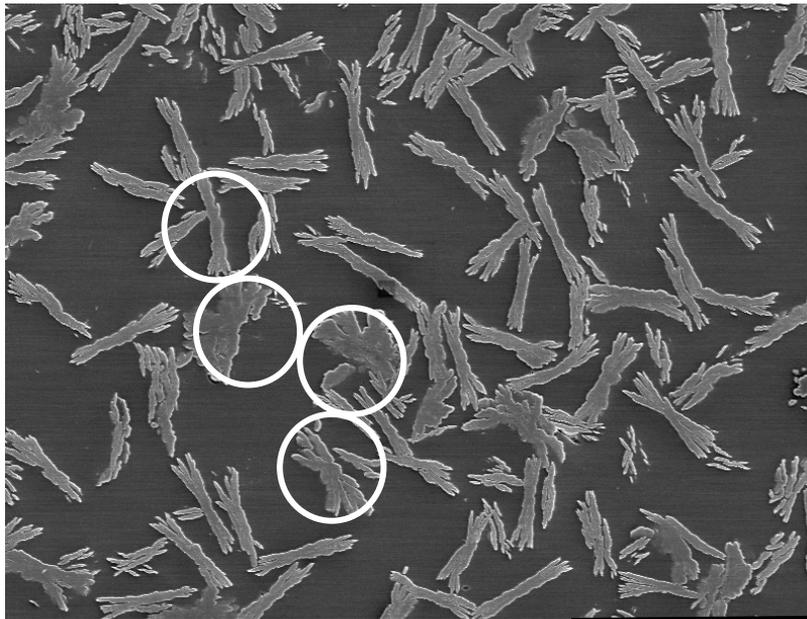
Das Glas Z0 wurde als Referenz ohne Zugabe von Zirkoniumoxid geschmolzen, um im Vergleich die Auswirkung von Zirkoniumoxid nachzuweisen. Zur Ermittlung der Keimdichte wurden die Proben einer zweistufigen Temperaturbehandlung unterzogen. Nach der Keimbildung erfolgt die sogenannte Entwicklung. Bei der Entwicklungstemperatur, welche höher ist als die Keimbildungstemperatur, wachsen die Keime auf eine messbare Größe (Bild 4-4).

Die Entwicklungsbedingungen wurden konstant bei 800 °C eine Stunde gehalten. Die Proben wurden dabei jeweils direkt in den vorgewärmten Ofen gelegt und wieder entnommen. Dabei wird ausgenutzt, dass bei dieser Temperatur keine neuen Keime hinzukommen.

Auf diese Art ist es möglich, die Anzahl der bei der vorhergehenden Keimbildung entstandenen Keime zu bestimmen, welche groß genug waren um bei der Entwicklungstemperatur stabil zu sein. Eine genauere Analyse der Vorgänge findet man bei [Dav00].

Die größten Durchmesser von mindestens hundert Kristallen wurden gemessen und mit einem stereologischen Programm ausgewertet (ImageC, Modul Stereologie, Fa. Imtronic GmbH, Berlin). Als Modell für Auswertung wurden kugelförmige Kristalle angenommen, da die Kristalle zwar zunächst scheibenförmig zu wachsen beginnen, im weiteren Verlauf dann aber zu kugeligen Dendriten heranwachsen, dies wird in Kapitel 4.4.2 näher beschrieben.

Eine nachweisbare Keimbildung erfolgt in der Nähe des Transformationsbereiches nach einer langen Inkubationszeit.



117h bei 625°C

30 µm

**Bild 4-4:**

REM-Bild von Z0, Keimbildung bei 625 °C / 117 h und anschließende Entwicklung der Keime (Kristallisation) bei 800 °C/1 h

Die Kreise deuten die kugelförmige Außen-silhouette der Kristalle an.

### Kristalldichte

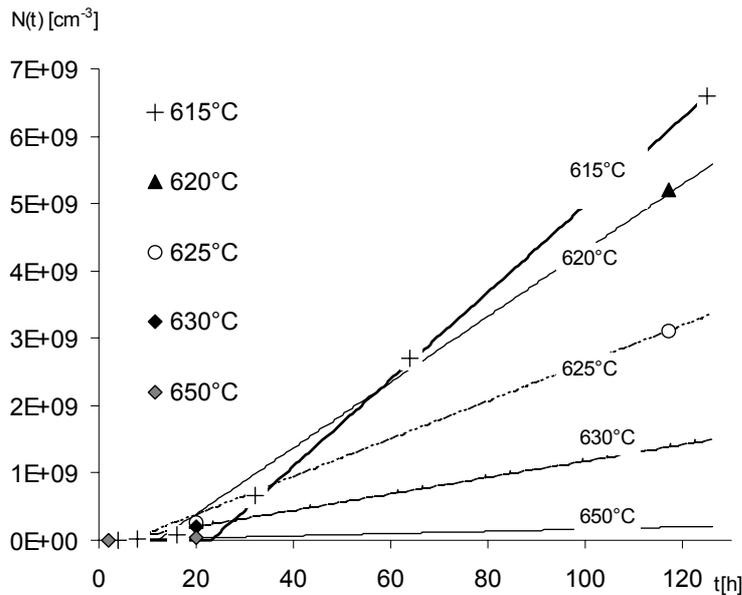
Die Tabelle 4-6 zeigt die Kristalldichte als Funktion der Keimbildungszeit und der Keimbildungstemperatur. In Bild 4-5 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Zur Ermittlung der stationären Keimbildungsrate wurden die Messwerte mit einer ‚Step-Funktion‘ angenähert (Gl. 2.16).

Zur Berechnung der Induktionsperiode  $\tau$  und der stationären Keimbildungsrate, wurde eine Proportionalität von  $\tau$  zur Viskosität  $\eta$  angenommen (Tabelle 4-7).

**Tabelle 4-6:** Kristalldichte von Z0 als Funktion von Keimbildungstemperatur und -zeit in  $1/\text{cm}^3$ , Entwicklungstemperatur: 800 °C / 1 h

600 °C / 20 h	$4,7 \cdot 10^7$	615 °C / 125 h:	$6,6 \cdot 10^9$	630 °C / 20 h:	$2,1 \cdot 10^8$
615 °C / 4 h:	$3,8 \cdot 10^6$	620 °C / 20 h:	$2,9 \cdot 10^8$	650 °C / 2 h:	$3,0 \cdot 10^6$
615 °C / 8 h:	$1,1 \cdot 10^7$	620 °C / 117 h:	$5,2 \cdot 10^9$	650 °C / 20 h:	$3,4 \cdot 10^7$
615 °C / 16 h:	$7,2 \cdot 10^7$	625 °C / 20 h:	$2,7 \cdot 10^8$	670 °C / 20 h:	$4,9 \cdot 10^6$
615 °C / 32 h:	$6,6 \cdot 10^8$	625 °C / 44 h:	$1,1 \cdot 10^9$		
615 °C / 65 h:	$2,7 \cdot 10^9$	625 °C / 117 h:	$3,1 \cdot 10^9$		

Anmerkung zu Tabelle 4-6: Mittels TEM sind trotz der zum Teil sehr langen Keimbildung keine Strukturen im Glas nachweisbar. Dies wird verständlich, wenn man folgende Abschätzung durchführt: die maximale homogene Keimdichte aus Tabelle 4-6 ist  $6,6 \cdot 10^{-3}/\mu\text{m}^3$ , bei einem durchstrahlbarem Volumen einer guten TEM-Probe von ca.  $100 \mu\text{m}^3$  erwartet man folglich 0,66 Keime je TEM-Probe.



**Bild 4-5:** Kristalldichte von Z0 als Funktion der Keimbildungstemperatur und Keimbildungszeit.

Linien: Step - Funktion Bestimmung der Induktionszeit aus dem Achsabschnitt nach 2.16 und der stationären Keimbildungsrate aus der Steigung

Die Resultate für 600 °C und 670 °C können im linearen Maßstab nicht dargestellt werden

**Keimbildungsrate**

Die stationären Keimbildungsraten sind in Tabelle 4-7 dargestellt. Die höchsten Keimbildungsraten sind bei 615 °C, also ca. 10 °C unterhalb von  $T_g$  festzustellen. Die Induktionszeit wurde bei dieser Temperatur mit 14,6 Stunden bestimmt, so dass bei kürzeren Keimbildungszeiten mit höheren Keimbildungstemperaturen höhere Keimdichten erzielt werden. Die Werte bei 600 °C sind kritisch zu betrachten, da die stationäre Keimbildung während der Versuchsdauer nicht erreicht wurde.

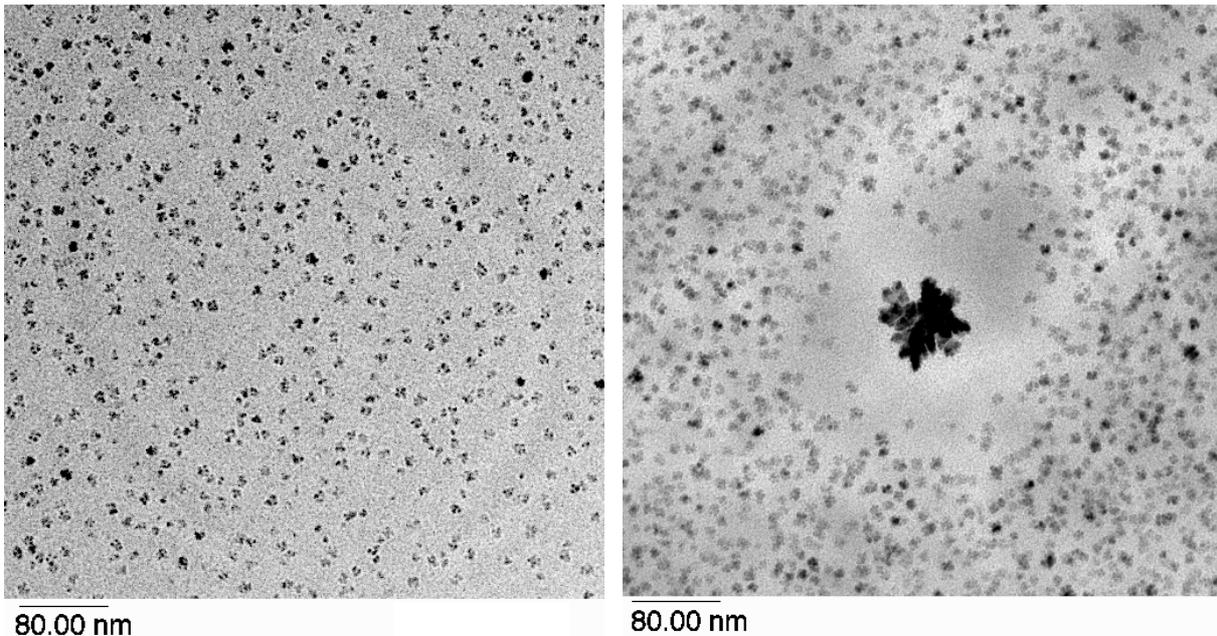
**Tabelle 4-7:**

Viskosität (VFT), Induktionsperiode und Keimbildungsrate von Z0 als Funktion der Temperatur

Temperatur T [°C]	600°C	615°C	620°C	625°C	630°C	650°C	670°C
Induktionszeit $\tau$ [h]	110,1	14,6	7,8	4,2	2,3	0,26	0,04
Viskosität $\log \eta$ [ $10^{-2}$ Pas]	14,6	13,8	13,4	13,1	12,9	11,9	11,1
stationäre Keimbildungsrate $KB_s$ [ $1/s \cdot cm^3$ ]	$(7 \cdot 10^2)$	$18 \cdot 10^3$	$14 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^2$	28

### Keimbildung mit Zirkoniumoxid

Zirkoniumoxid ist die erste kristalline Phase die sich in diesem System ausscheidet. Bei langsamer Abkühlung bilden sich bereits während der Abkühlung dendritische Zirkoniumoxid-Kristalle. Dabei ist die Anzahl, Größe und Verteilung der Dendriten von mehreren Parametern abhängig. Neben der Zusammensetzung und der Homogenität der Schmelze ist die Abkühlgeschwindigkeit und damit auch der geometrische Ort innerhalb der Probe ausschlaggebend.



**Bild 4-6:**  $ZrO_2$ -Kristalle nach Keimbildung, links: Ch44 680 °C / 2 h, rechts: B01 700 °C / 1 h

Bei Wiederaufheizen des Glases über  $T_g$  und mit zunehmender Beweglichkeit der Bausteine scheiden sich aus der Glasphase weitere (kristalline)  $ZrO_2$ -Teilchen aus. Diese haben bei den niedrigeren Temperaturen zunächst wieder die Form von kleinen Dendriten (3-5 nm). Die Partikel sind homogen in der Glasphase verteilt, jedoch bilden sich um die vom Abkühlen herrührenden größeren Dendriten Höfe, in denen keine weiteren  $ZrO_2$ -Teilchen ausgeschieden werden. Dies ist die  $ZrO_2$ - Verarmungszone im Einzugsbereich der größeren Dendriten (Bild 4-6).

Bei höheren Temperaturen ab 850°C kristallisieren kleine kugelförmige  $ZrO_2$ -Teilchen, die Morphologie der bei niedrigen Temperaturen dendritisch gewachsenen Kristalle wird ebenfalls kugelförmig, die größeren Dendriten erfahren eine weitere Vergrößerung, die dendritische Grundform bleibt jedoch erhalten. Tabelle 4-8 zeigt den mittleren Durchmesser der  $ZrO_2$ -Kristalle bei verschiedenen Keimbildungstemperaturen. Die Keimdichte wurde geschätzt aus dem Gesamtvolumen des  $ZrO_2$  (ca. 3 – 4%), dividiert durch das Volumen eines Einzelkristalls (Annahme: Kugelform).

**Tabelle 4-8:** mittlerer Durchmesser der  $ZrO_2$ -Kristalle bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und davon abgeleitete Kristallzahldichte [ $1/cm^3$ ]

700 °C / 1 h	750 °C / 1 h	800 °C / 1 h	850 °C / 1 h	900 °C / 1 h
3 nm	4,1 nm	4,7 nm	9 nm	9,5 nm
$2 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{16}$

### Keimbildung von Phlogopit

Die Keimbildung der Proben mit Zirkoniumoxid wurde analog der ohne Zirkoniumoxid bestimmt, indem die Kristallzahlen bestimmt wurden. Die Entwicklungstemperatur 900 °C / 1 h entspricht der Temperatur der ersten Kristallisation, da wegen der komplexen Kristallisationssequenz bis 900 °C die Auswertung der REM-Bilder bezüglich der Phlogopit-Kristalle nicht möglich war. Die REM-Bilder 4.7 a-d zeigen typische Gefüge der Glimmerglaskeramiken mit  $ZrO_2$  nach der ersten Kristallisation, wobei die Temperatur der zweistündigen Keimbildung variiert wurde. Ch44 zeigt bei einer Keimbildung bei 700 °C das feinste Glimmergefüge, für Ch36 findet man das feinste Gefüge bei 710 °C (ohne Abbildung). Damit werden die Ergebnisse der DTA-Messungen nach der Marotta-Methode bestätigt. Bei 650 °C sind nur wenige Phlogopit-Keime entstanden und es sind entsprechend wenige jedoch große Glimmerkristalle zu erkennen. Nach der Standardkristallisation von einer Stunde bei 900 °C sind in der Glasphase kleine Spinell- und größere Norbergit-Kristalle vorhanden. Ähnliche Gefüge sind bei den Proben zu erkennen, welche bei höheren Keimbildungstemperaturen ebenfalls nur sehr wenige Keime bilden konnten. Bei den feinkristallinen Gefügen sind dagegen keine Norbergit-, jedoch ebenfalls kleine Spinell-Kristalle in der Glasphase zu erkennen. Die nur etwa 10 nm kleinen  $ZrO_2$ -Kristalle sind auf den REM-Bildern nicht zu erkennen.

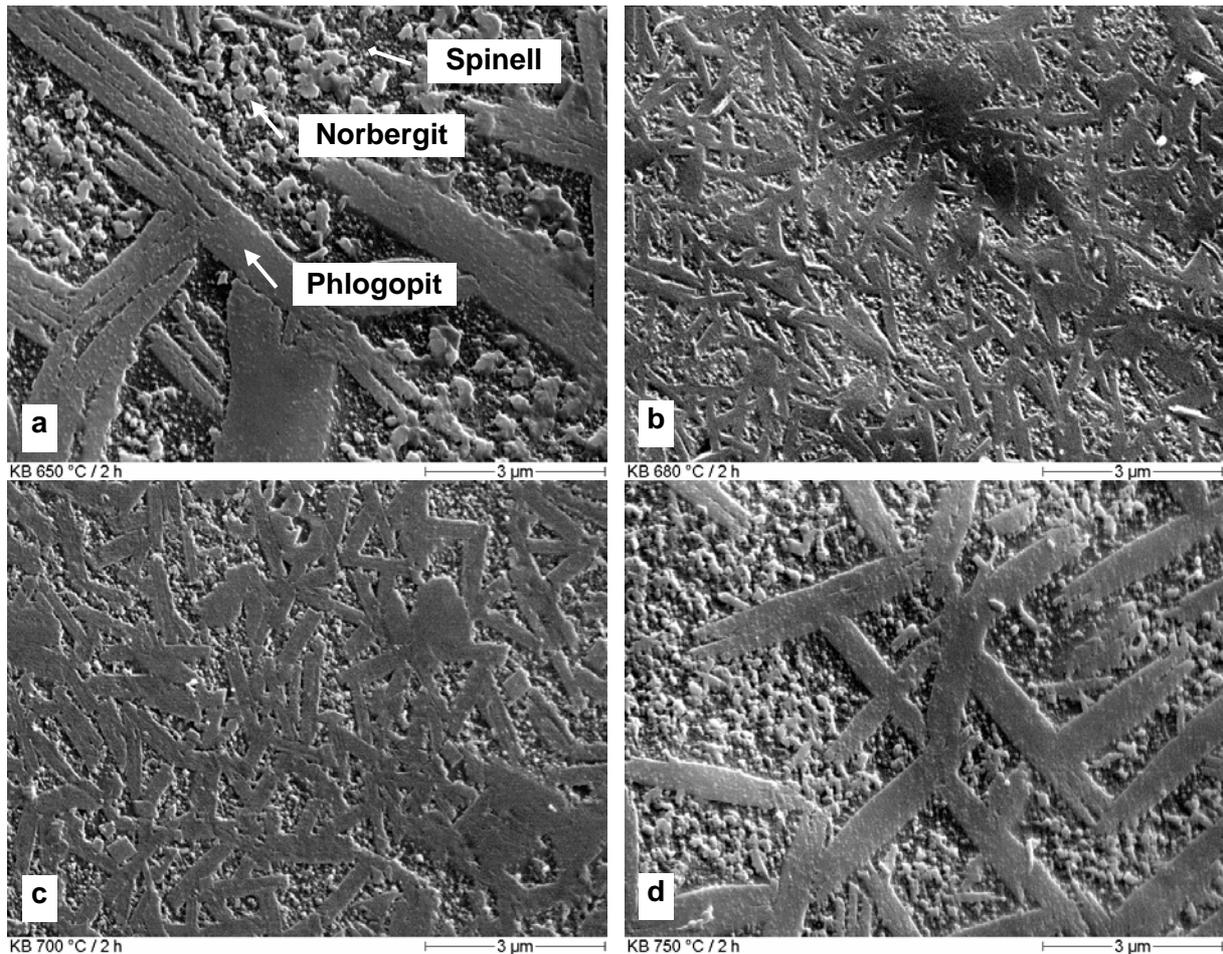
Die Kristalldichte ist bei deutlich kürzerer Keimbildungszeit um mehrere Größenordnungen höher als ohne Zirkoniumoxid. Eine heterogene Keimbildung von Phlogopit an Zirkoniumoxid kann daher angenommen werden. Diese Annahme wird durch die im folgenden dargestellten TEM-Untersuchungen und XRD-Messungen bekräftigt.

Der Vergleich von Tabelle 4-9 mit Tabelle 4-8 zeigt aber auch, dass nur wenige  $ZrO_2$ -Kristalle tatsächlich als Keim für Phlogopit wirksam werden.

Die Tabelle 4-9 zeigt die Kristalldichte von Phlogopit als Funktion der Keimbildungstemperatur.

**Tabelle 4-9:** Kristalldichte der Ch44 als Funktion der Keimbildungstemperatur, Ch44, Kristallisationstemperatur: 900 °C / 1 h, [ $1/cm^3$ ]

650 °C/2h	680 °C/2h	700 °C/2h	710 °C/2h	750 °C/2h	780 °C/2h
$3,2 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{12}$	$4,4 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{11}$



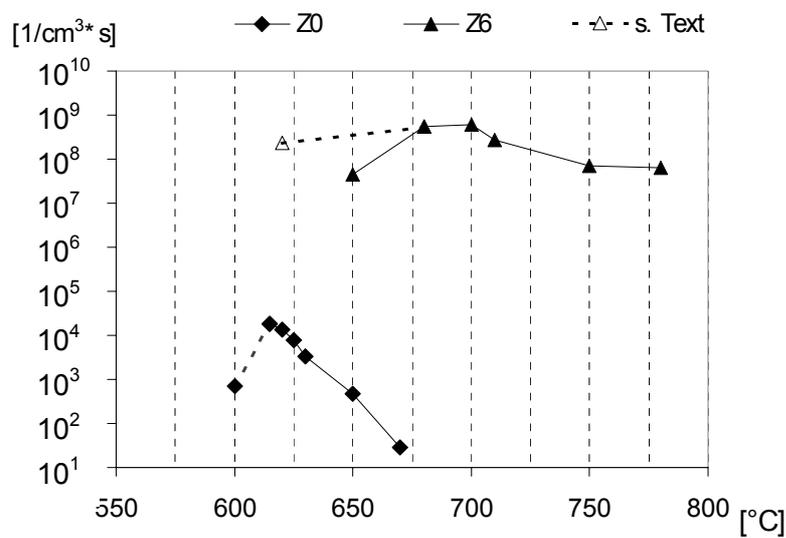
**Bild 4-7a-d:** REM-Gefügeaufnahmen von Ch44 nach der ersten Kristallisation 900 °C/1 h  
 KB: a: 650 °C/2 h, b: 680 °C/2 h, c: 700 °C/2 h, d: 750 °C/2 h

Um die Keimbildungsrate der Ch44 abzuschätzen wurde die Kristalldichte durch die Keimbildungsdauer (zwei Stunden) geteilt. Wegen der komplexen Zusammenhänge wurden nicht-stationäre Effekte bei dieser groben Näherung vernachlässigt.

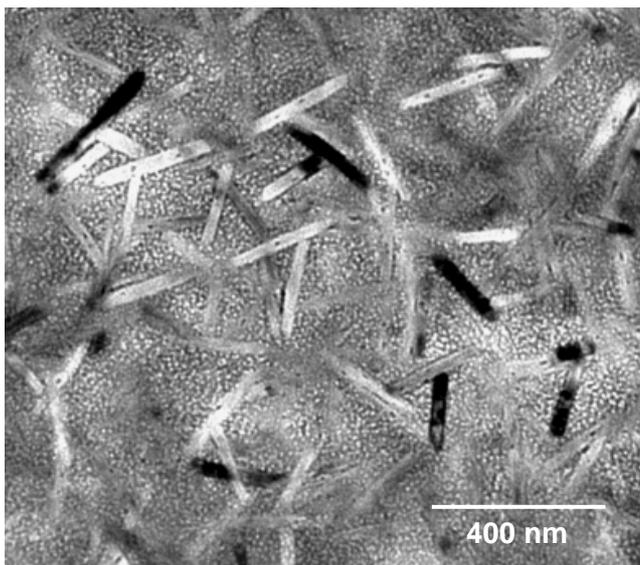
Einerseits ist die Inkubationszeit bei den höheren Temperaturen kleiner, andererseits ist die heterogene Keimbildung von Phlogopit an die Kristallisation von Zirkoniumoxid gekoppelt, die z. B. bei 680 °C erst nach ca. einer Stunde erfolgt. Eine längere Keimbildung führt schließlich zur Kristallisation von Chondroit, wodurch sich die Zusammensetzung der Restglasphase verändert und die Viskosität wegen der Fluorverarmung höher wird. Es ist zu erwarten, dass die Keimbildungsrate wegen der zunehmenden Viskosität nach einer gewissen Zeit wieder abnimmt.

Daher wurde ein weiterer Versuch zur Keimbildung durchgeführt, bei dem zunächst bei 680 °C  $ZrO_2$  kristallisiert wurde und dann bei 620 °C für 117 Stunden zusätzliche Phlogopit - Keime erzeugt wurden. Durch das Zurücknehmen der Temperatur wurde verhindert, dass durch Kristallisation von Chondroit die Glasmatrix an Fluor und Mg verarmt und die weitere Keimbildung von Phlogopit unterdrückt wird.

Die anschließende Kristallisation führte zu einer opaleszierenden extrem transluzenten Glas-keramik. Das feinkristalline Gefüge hat eine mittlere Glimmergröße von ca. 250 nm (Bild 4-9). Beim Vergleich dieser TEM-Aufnahme mit den REM-Aufnahmen in Bild 4-7 ist insbesondere der unterschiedliche Maßstab zu beachten. Die Kristalldichte beträgt  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Die heterogene Keimbildungsrate ist in Bild 4-8 bei 620 °C als offenes Dreieck eingezeichnet. Ein Vergleich der Keimbildungsraten mit und ohne Zirkoniumoxid ist in Bild 4-8 im logarithmischen Maßstab gegenübergestellt. Der Grafik ist zu entnehmen, dass die heterogene Keimbildungsrate an  $\text{ZrO}_2$ -Kristallen um mehrere Größenordnungen höher ist als ohne  $\text{ZrO}_2$ , und dass das Keimbildungsmaximum zu höheren Temperaturen ausgedehnt ist.



**Bild 4-8:**  
Keimbildungsraten von Z0 und Ch44 im Vergleich, logarithmische Darstellung



**Bild 4-9:**  
TEM-Gefügeaufnahme, Ch44  
Keimbildung: 680 °C / 2 h + 620 °C / 117 h  
Kristallisation: 900 °C / 1 h

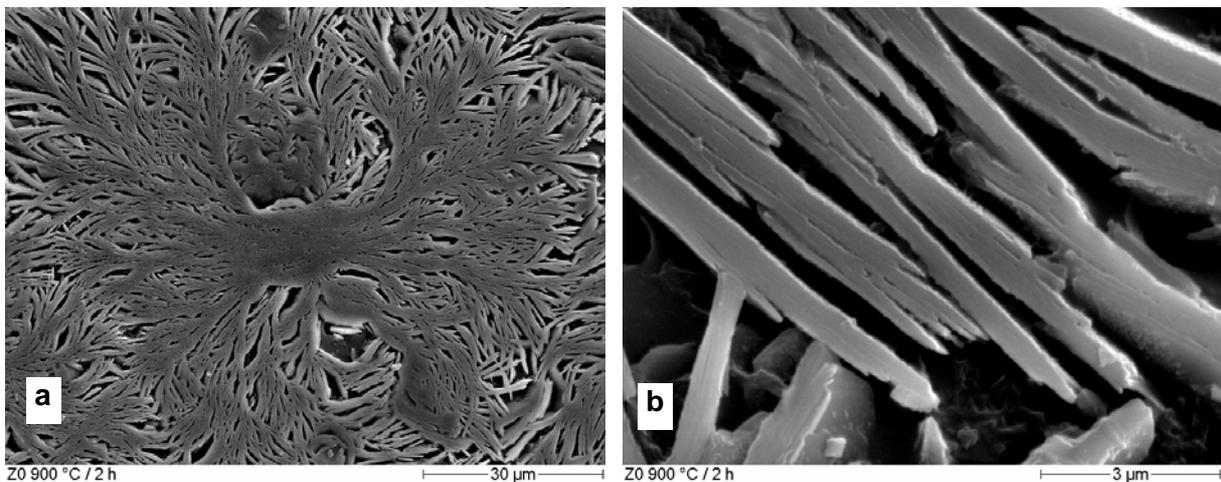
Die Aufnahme wurde zur Verdeutlichung des feinkörnigen Glimmergefüges unterfokussiert, wodurch um die  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle ein heller Rand entsteht (helle Punkte)

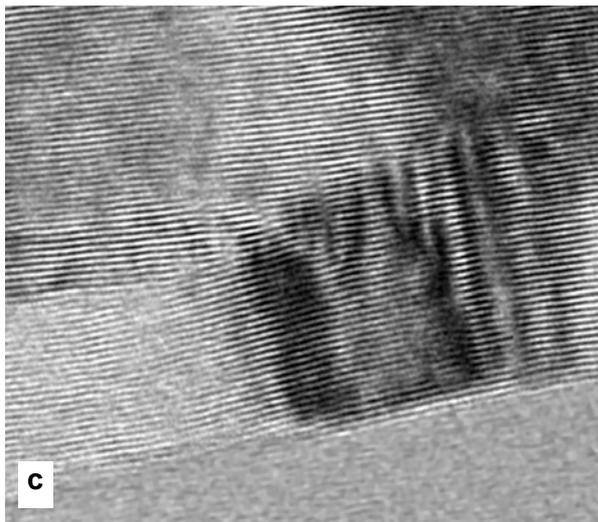
#### 4.5.2 Kristallwachstum

##### Kristallwachstum ohne Zirkoniumoxid

Damit bei den Untersuchungen zum Kristallwachstum der Phlogopit-Kristalle die Kristallgröße korrekt bestimmt werden konnte, musste zunächst ein Blick auf die Morphologie der Kristalle fallen. An REM-Aufnahmen von vollständig kristallisierten Proben von Z0 ohne  $ZrO_2$  konnten zunächst die einzelnen Kristalle nicht voneinander abgegrenzt werden. Die Aufnahmen zeigen kristallisierte Strukturen, die ausgehend von einem Zentrum sich dendritisch verzweigen

(Bild 4-10a). Aus den REM-Aufnahmen geht dabei nicht eindeutig hervor, ob es sich hierbei um eine Aneinander-Reihung vieler kleiner Kristalle oder um gebogene Kristalle handelt (Bild 4-10b). TEM-Hochauflösungsbilder (Bild 4-10c) belegen, dass es sich bei den dendritischen Strukturen um gestörte Einkristalle handelt. In Abständen von 100 bis einigen 100 nm sind Störungszonen zu erkennen. Zusätzliche, eingeschobene  $\{001\}$ -Halbebenen führen zu einer Verbiegung der benachbarten durchgehenden Netzebenen und ermöglichen dem Kristall die Wachstumsrichtung um einen kleinen Winkelbetrag zu ändern. In der Summe entstehen so die makroskopisch gekrümmten und verzweigten Kristalle.



**Bild 4-10a-c:**

zur dendritischen Wachstumsmorphologie der Phlogopit-Kristalle

a: REM - Aufnahme: Z0 900 °C / 2 h einzelner Phlogopit-Kristall

b: Ausschnitt aus a

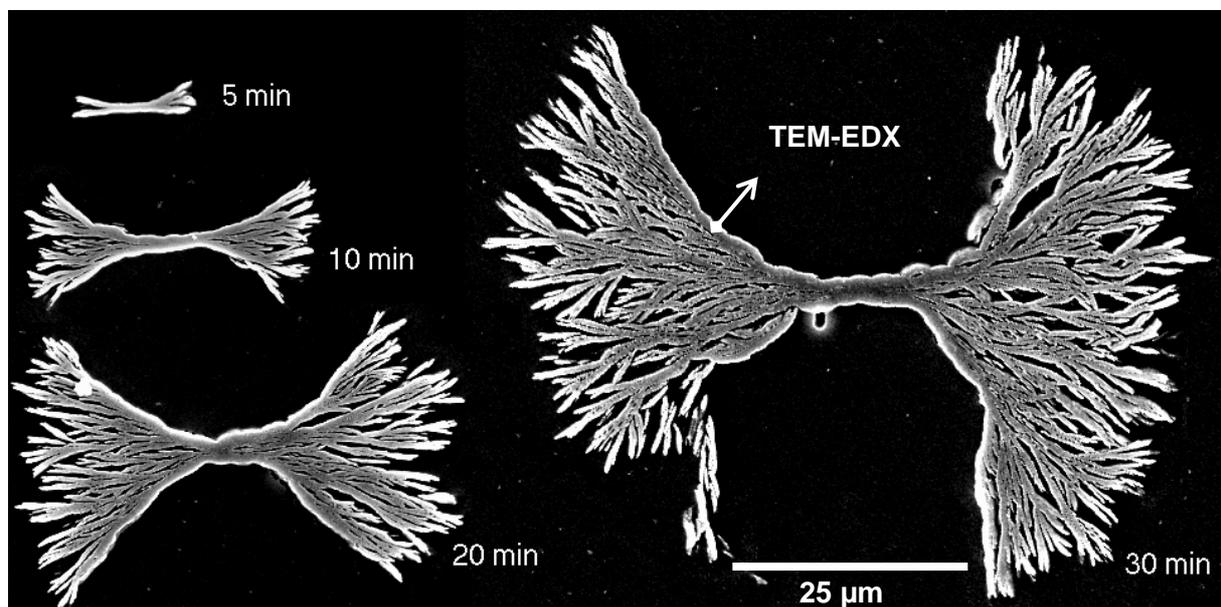
c: TEM-Hochauflösung, Abbildung der {001}-Netzebenen: Gitterfehler ermöglichen dem Kristall die Wachstumsrichtung um einen kleinen Winkelbetrag zu ändern, so dass makroskopisch gekrümmte Kristalle entstehen

15 nm

Z0 850°C/30min

Das Bild 4-11 zeigt in einer Montage die zeitliche Entwicklung der Phlogopit-Kristalle. Ausgehend vom Zentrum wächst der Kristall zunächst planar entsprechend der bevorzugten Kristallisation der Glimmerstruktur in Richtung der a und b - Achsen. Die zunehmende Verzweigung ermöglicht den Vorstoß in die dritte Raumrichtung, wodurch für das Wachstum erforderliche Komponenten aus der Glasmatrix zusätzlich verfügbar werden.

An den Bildern ist schon zu erkennen, dass das Längenwachstum proportional zur Kristallisationszeit ist.



**Bild 4-11:** zeitliche Entwicklung dendritischer Phlogopit-Kristalle bei einer Temperatur von 870 °C, Pfeil: EDX Messpositionen vergleiche Kap. 4.5

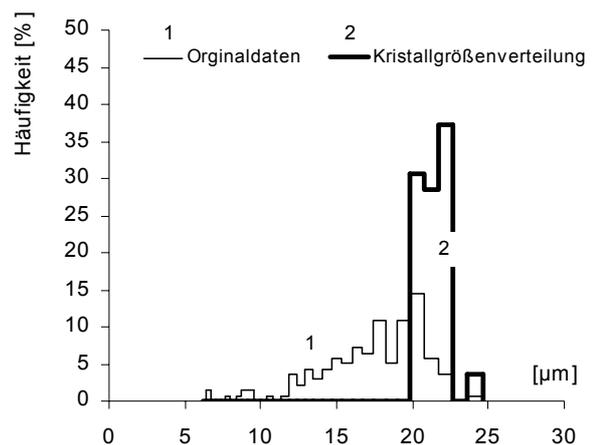
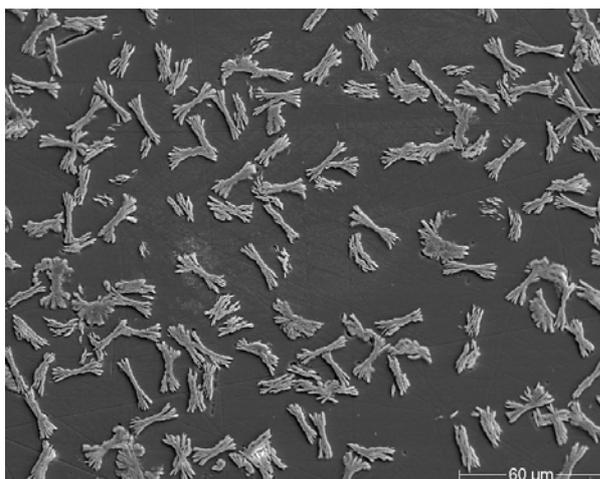
Bild 4-12 links ist ein Beispiel für eine REM-Aufnahme, die zur Vermessung der Kristallgrößenverteilung herangezogen wurde. Für die Auswertung wurde der jeweils größte Kristalldurchmesser von mindestens 100 Kristallen vermessen. Die Grafik rechts stellt die gemessene Verteilung des größten Kristalldurchmessers und die berechnete Kristallgrößen-

verteilung dar. Die Berechnung erfolgte mit dem stereologischen Modul der Software Image C der Fa. Imtronic. Bei der stereologischen Transformation des ebenen Schnitts zur ‚wahren Verteilung‘ wurde als Modell für die Kristalle Kugelform angenommen. Die äußere Gestalt der Kristalle ist kugelförmig, wobei je nach Größe der Kristalle auf gegenüberliegenden Seiten unterschiedlich große kegelförmige Kugelsegmente fehlen. Den größten Fehler macht man bei den kleinsten, jungen Kristallen welche scheibenförmige Gestalt haben, da hier eine geringe Wahrscheinlichkeit für eine ungünstige Orientierung besteht, so dass im ebenen Schnitt ein kleinerer Durchmesser gemessen wird als man beim Schnitt einer Kugel messen würde.

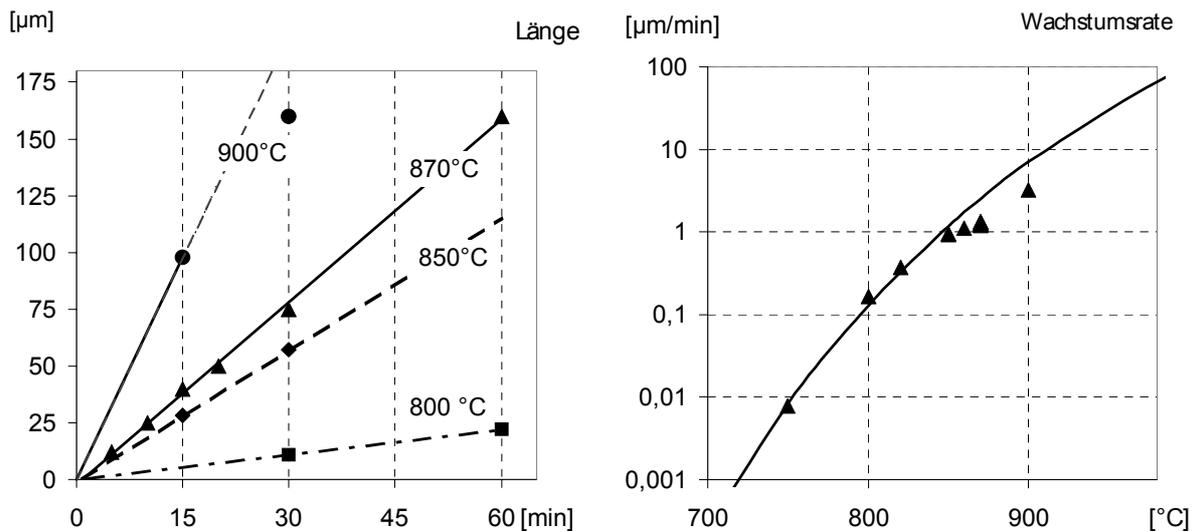
Nach stereologischer Transformation erhält man dennoch eine annähernd monomodale Größenverteilung der Glimmerkristalle (Bild 4-12 rechts, Kurve 2). Dies entspricht der Erwartung, da die bei der Keimbildungstemperatur gebildeten Kristallkeime alle gleichzeitig zu wachsen beginnen, sobald die Proben auf die Entwicklungstemperatur gebracht werden und bei der Entwicklungstemperatur selbst die Zahl neu hinzukommender Keime in diesem System praktisch null ist.

In Bild 4-13 ist links der jeweils größte gemessene Durchmesser der Glimmerkristalle aufgetragen. Die Grafik zeigt, dass ein lineares Wachstum vorherrscht. (Bei 900 °C und 30 min nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit ab, weil der zur Verfügung stehende Raum abnimmt und sich die Kristalle in ihrem Wachstum gegenseitig behindern).

Auf der linken Seite ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei den höheren Temperaturen sind deutliche Abweichungen von der berechneten Kurve festzustellen.



**Bild 4-12:** links: REM-Aufnahme (Ausschnitt) als Beispiel zur Auswertung der Kristallgrößenverteilung und der Kristalldichte, Z0, Keimbildung bei 620 °C / 20 h, Entwicklung bei 800 °C / 1 h, rechts: gemessene Kristalllänge (1) und tatsächliche Kristallgrößenverteilung nach stereologischer Transformation (2)



**Bild 4-13:** links: Kristallwachstum als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen und rechts: lineare Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur in logarithmischer Darstellung, Linie: simulierte Kristallwachstumsgeschwindigkeit nach Formel 2.18

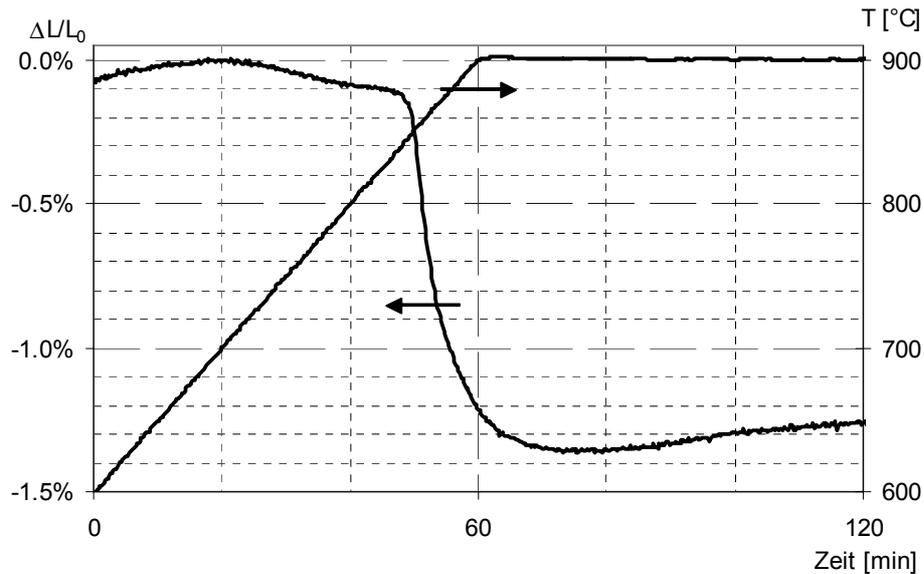
### Kristallwachstum mit Zirkoniumoxid

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Phlogopit - Kristalle in den Proben mit  $\text{ZrO}_2$  konnte wegen der komplexen Kristallisationsabfolge und des resultierenden feinkristallinen Gefüges nicht direkt bestimmt werden. Als Hauptproblem sind die kurzen Kristallisationszeiten zu nennen, so dass während der Versuche kein thermisches Gleichgewicht in der Probe erreicht werden konnte. Mittels **optischer Dilatometrie** wurde die Schwindung einer Glaskeramik während der Kristallisation bestimmt. Da die Phlogopit-Kristalle eine höhere Dichte haben als das Ausgangsglas ist mit der Kristallisation von Phlogopit eine geringe Schwindung der Probe verbunden.

Aus der Steigung der Schwindungskurve kann eine grobe Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit von Phlogopit abgeleitet werden. Es wurde angenommen, dass die Schwindung proportional zum kristallisierten Volumen ist.

Die Grafik in Bild 4-14 zeigt die Schwindungskurve während der ersten Kristallisation bei einer Aufheizrate von 5 K pro Minute.

Vor der Messung wurde eine Keimbildung bei  $710^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Eine geringe Schwindung ist ab  $700^{\circ}\text{C}$  zu erkennen, welche vermutlich mit der Kristallisation von Chondroit zu erklären ist. Bei  $840^{\circ}\text{C}$  setzt die Hauptkristallisation von Phlogopit ein. Diese ist mit einer deutlichen Schwindung verbunden. Mit Erreichen der Haltetemperatur bei  $900^{\circ}\text{C}$  ist die Kristallisation weitgehend abgeschlossen, nach einer Haltezeit von zehn Minuten ist ein Minimum erreicht. Die sich anschließende geringfügige Ausdehnung erfolgt zeitgleich mit der Kristallisation von Spinell-Kristallen. Nach dem Abkühlen wurde eine lineare Gesamtschwindung von  $-1,40 \pm 0,15\%$  gemessen.

**Bild 4-14:**

Schwindungskurve der Glimmerglaskeramik Ch44, Keimbildung zwei Stunden bei 710 °C

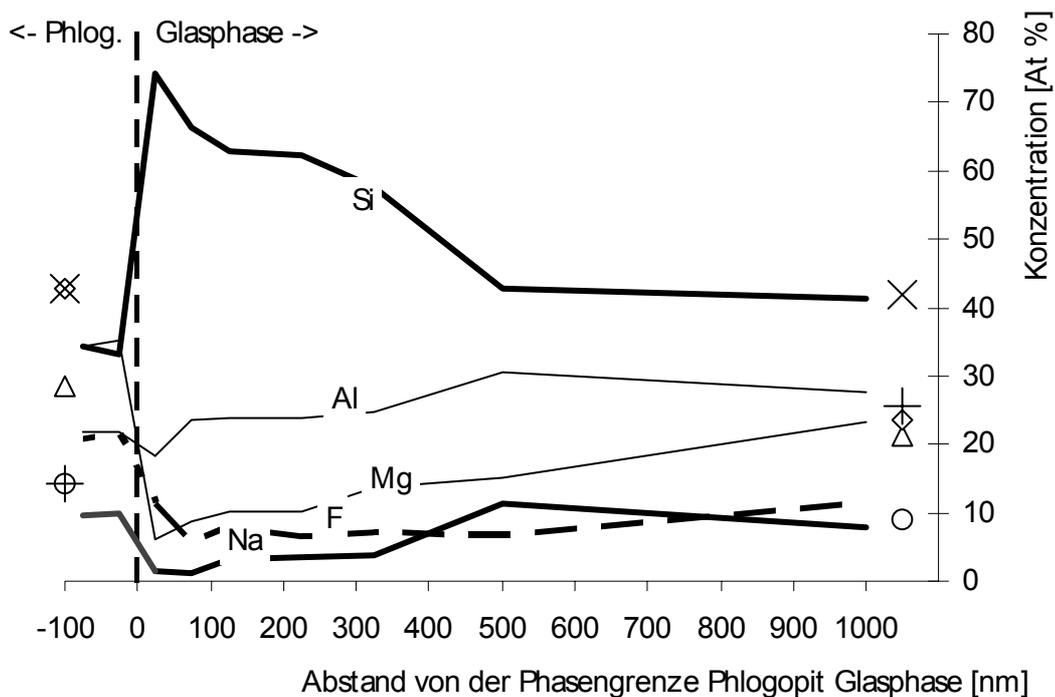
Die graphisch ermittelte maximale Steigung der Kurve liegt bei 855 °C und beträgt  $(\Delta L/L_0)/\Delta t = -1,4 \% / 4 \text{ min}$ , das bedeutet, dass innerhalb vier Minuten die Kristallisation abgeschlossen wäre, wenn sich die Kristalle nicht gegenseitig behindern würden. Die Kristalle haben einen Enddurchmesser von 1,2  $\mu\text{m}$ , so dass in einer groben Schätzung bei 855 °C die Wachstumsgeschwindigkeit  $0,5 \cdot 1,2 \mu\text{m} / 4 \text{ min} = 0,15 \mu\text{m}/\text{min}$  beträgt.

#### 4.6 Kristallchemie des Phlogopits

Da die Zusammensetzung der Glimmerkristalle von der Zusammensetzung der Glasmatrix abweicht, wäre ein diffusionsgesteuertes Wachstum mit  $t^{1/2}$ -Abhängigkeit zu erwarten. Das Wachstum erfolgt jedoch linear. Dies lässt sich so erklären, dass durch die dendritische Wachstumsmorphologie der Kristall jeweils in neue Glasmatrixbereiche mit noch ursprünglicher Zusammensetzung vordringt. Dies wird durch die Messung der Konzentrationsprofile mittels TEM-EDX bekräftigt. Ein Konzentrationsgefälle welches eine Diffusion zur Folge hat, besteht nur in einem sehr kleinen Bereich von wenigen 100 nm vor der Kristallgrenze.

Die Zusammensetzung der Glasphase über die Phasengrenze Phlogopit – Glas wurde mit EDX am TEM bestimmt (Bild 4-15). Die Messpositionen wurden vergleichbar gewählt wie in Bild 4-11 durch eine Pfeil markiert. Die Elementkonzentration von Si, Al, und Mg konnte zuverlässig und reproduzierbar bestimmt werden. Die Ergebnisse von Fluor und Na sind mit einem größeren Fehler behaftet und mit großer Wahrscheinlichkeit zu niedrig bestimmt. Der Phlogopit-Kristall ist im Vergleich zur stöchiometrischen Zusammensetzung (Markierungspunkte links) Al-reich, die Zusammensetzung entspricht dem Tschermak'schen Ersatz von Si und Mg gegen Al  $\text{Na}(\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_{10}\text{F}_2$ , mit  $x = 0,3$  [Cir91]. Phlogopit-Kristalle aus Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 750 °C und 1000 °C kristallisiert

wurden, zeigten alle die selbe Al-reiche Zusammensetzung. An der Grenzfläche ist die Glasphase mit Si angereichert und an den Elementen Mg, Na und F verarmt. Die Al-Konzentration bleibt etwa konstant. Bereits im Abstand von einem halben bis einem  $\mu\text{m}$  ist die Konzentration mit der in der Restglasphase weit ab von einem Phlogopit-Kristall identisch und entspricht der theoretischen Zusammensetzung des Glases (Markierungspunkte rechts).



**Bild 4-15:**

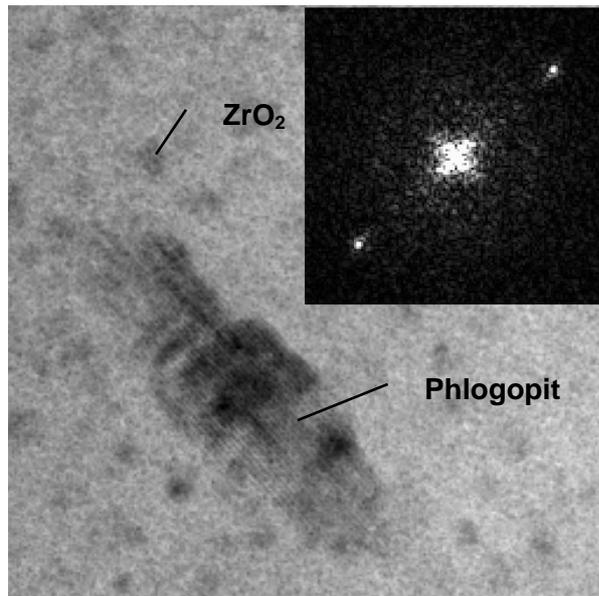
Konzentrationsprofil an der Grenzfläche Phlogopit – Glasphase, EDX-Messung (TEM), line-scan über die Phasengrenze, spot-size ca. 20 nm, Probe Z0 850 °C / 1 h Haltezeit  
Erwartete Zusammensetzung: × = Si; ◇ = Mg; + = Al; □ = Na; △ = F

#### 4.7 Mikrogefüge (TEM)

Die Untersuchungen zeigen, dass die Phasen- und Gefügeentwicklung in komplexer Weise von der chemischen Zusammensetzung, der thermischen Vorgeschichte des Glases und der Keimbildung abhängt. Sowohl die Aufheizrate als auch die Temperatur der ersten Kristallisation haben einen untergeordneten Einfluss auf die Phasenzusammensetzung und das sich ausbildende Gefüge. Beim Aufheizen des Glases kristallisiert zunächst **Zirkoniumoxid**, dann gleichzeitig **Chondrodit** und **Phlogopit**.

Bild 4-16 zeigt Ch44 nach 20 Stunden Haltezeit bei 680 °C. Neben den abgebildeten Phlogopit- und Zirkoniumoxid-Kristallen liegt Chondrodit in der Probe vor. Die Probe zeigt, dass sich Phlogopit ebenso wie Chondrodit aus der Glasphase heraus bildet, wobei nur wenige  $\text{ZrO}_2$ -Nanoteilchen vermutlich als Keimbildner wirksam waren. Es wurde keine räumliche

Beziehung zwischen Phlogopit- und Chondrodit-Kristallen nachgewiesen. Mit XRD ist Phlogopit in dieser Probe noch nicht nachweisbar.

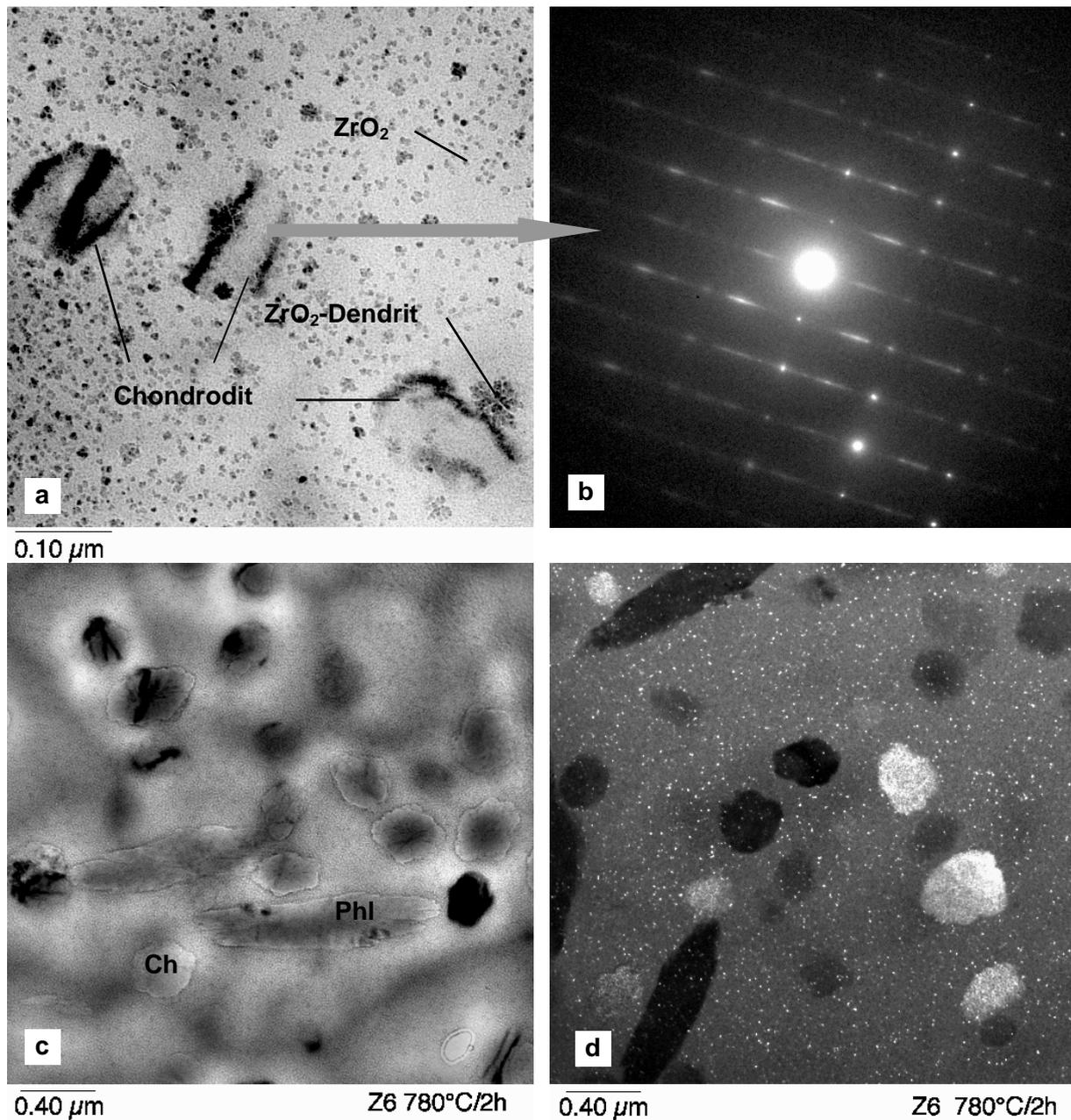


15.00 nm

**Bild 4-16:** Keimbildung von Phlogopit  
Phlogopit -Kristall mit ca. 40 nm Länge, Ch44  
680 °C / 20 Stunden, Abbildung der 001-  
Netzebenen,  
Netzebenenabstand  $d = 0,95$  nm aus Diffrak-  
togramm.

Bild 4-17 zeigt Chondrodit-Kristalle nach Temperung bei 750 °C in einer langsam gekühlten Probe. Nur Chondrodit-Kristalle mit einer günstigen Orientierung geben einen Kontrast. Beim Kippen der Probe erkennt man jedoch, dass jeder  $ZrO_2$ -Dendrit von einem Chondrodit-Kristall umgeben ist. Die Zirkoniumoxid-Dendriten sind bei der Abkühlung des Glases entstanden und konnten bei der Entspannung bei 650 °C bereits als Keimbildner wirksam werden. Diese Chondrodit-Keime konnten bei 750 °C auf eine einheitliche Größe von ca. 150 nm wachsen. Hingegen sind die kleinen Zirkoniumoxidkristalle bei 750 °C entstanden. Bei dieser Temperatur findet eine effektive Keimbildung nicht mehr statt.

Die Aufnahme rechts oben zeigt das Elektronenbeugungsbild der Chondrodit-Kristalle. Eine Indizierung der Beugungspunkte ist nicht gelungen. Die Kristallstruktur von Chondrodit ist monoklin. Das Beugungsbild zeigt orthorhombische Symmetrie. Polysynthetische Verzwilligung in Chondrodit ist häufig [Rib82], wodurch eine höhere, orthorhombische Symmetrie vorgetäuscht wird, die einzelnen Zwillingslammellen sind sehr fein, was zu den streifigen Beugungspunkten führen könnte, denkbar wären auch multiple Stapelfehler. Bild 4-17 c zeigt eine unterfokussierte Aufnahme des Gefüges nach isothermer Temperung bei 780 °C. In der Dunkelfeldaufnahme, Bild 4-17 d, sind  $ZrO_2$ -Kristalle als weiße Punkte zu erkennen. Die Glasmatrix erscheint grau. Die Chondrodit-Kristalle erscheinen hell oder dunkel, je nach Orientierung zum Elektronenstrahl.

**Bild 4-17a-d:** Chondroitin-Kristalle

a: Chondroitin-Kristalle, B01 isotherme Auslagerung bei 750 °C für zwei Stunden

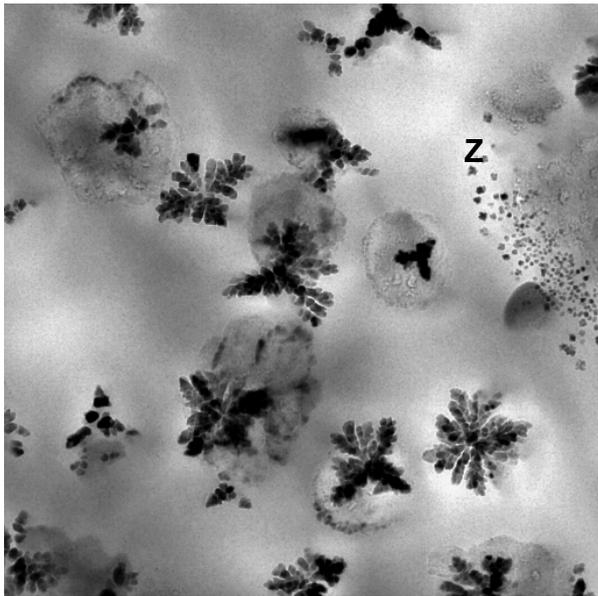
b: Elektronenbeugungsbild von ‚Chondroitit‘

c: Chondroitin (Ch) – und Phlogopit (Phl) - Kristalle, Ch36 isotherme Auslagerung bei 780 °C für zwei Stunden

d: Dunkelfeldaufnahme an anderer Stelle

Phlogopit-Kristalle erkennt man zwischen den Chondroitin-Kristallen in der Glasmatrix. Eine kristallographische Beziehung zwischen den beiden Spezies besteht nicht. Eine Keimbildung von Phlogopit an Chondroitin-Kristallen kann nicht festgestellt werden.

Bild 4-18 zeigt Zirkoniumoxid und Chondroitin im Glas mit 8 % ZrO<sub>2</sub> nach halbstündiger Temperung bei 800 °C.



0.30  $\mu\text{m}$

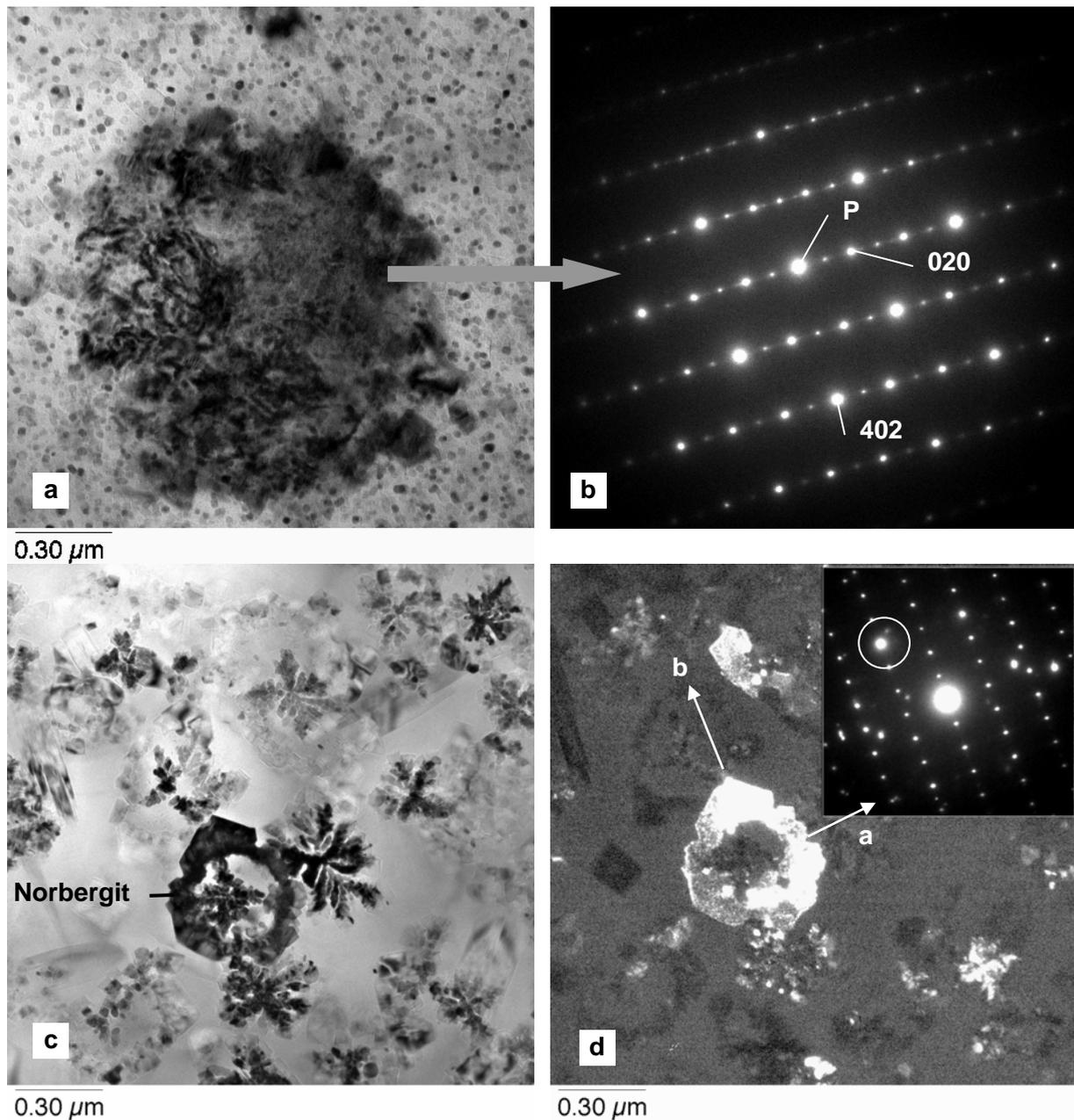
**Bild 4-18:** Zirkoniumoxid und Chondroitin, Probe B02 mit 8 %  $\text{ZrO}_2$  nach Kristallisation bei 800 °C für 0,5 Stunden  
große  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten sind von Chondroitin umgeben,  
kleine  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle (Z)  
nicht abgebildet sind vereinzelte Phlogopit-Kristalle

### Norbergit

Ab 820 °C kristallisieren Norbergit und Phlogopit in einer konkurrierenden Reaktion in der Restglasphase. Die Chondroitin-Kristalle lösen sich auf. Bei ungenügender Keimbildung werden nur wenige Phlogopit-Keime gebildet, dadurch überwiegt zunächst die Bildung von Norbergit.

Bild 4-19a zeigt einen Norbergit-Kristall. Trotz der wolkenigen und unscharf begrenzten Erscheinung handelt es sich um gut ausgebildete Einkristalle, wie die Elektronenbeugungsaufnahme zeigt (Bild 4-19b). Die Indizierung der Beugungsmuster wurde wie in [Rib82] vorgenommen. Norbergit ist wie Chondroitin eine Übergangsphase. Norbergit löst sich bei 900 °C nach längerer Haltezeit auf.

Besonders gut zu erkennen sind die Norbergit-Kristalle in dem Glas mit 8 %  $\text{ZrO}_2$ , da die bei der Abkühlung kristallisierten  $\text{ZrO}_2$ -Dendriten größer sind (Bild 4-19c+d). Sie wirken als Keime für die Kristallisation von Chondroitin, der die Dendriten nach der Entspannung bei 650 °C umgibt. Die folgende Kristallisation bei 850 °C führt zur Auflösung von Chondroitin. In der umgebenden Glasphase kristallisiert Norbergit, wobei an der Stelle des Chondroitins schließlich wieder Glasphase zu finden ist. Nach drei Stunden ist der Chondroitin vollständig aufgelöst. Der experimentelle Nachweis, dass Norbergit in kristallographischer Beziehung zu dem sich auflösenden Chondroitin steht gelang nicht. Nur in einem einzigen Fall (850 °C/30 min) konnte Chondroitin innerhalb eines Norbergit-Kristalls festgestellt werden. Elektronenbeugungsuntersuchungen scheiterten, da der Chondroitin im Elektronenstrahl zerstört wurde.



**Bild 4-19a-d:** Norbergit-Kristalle

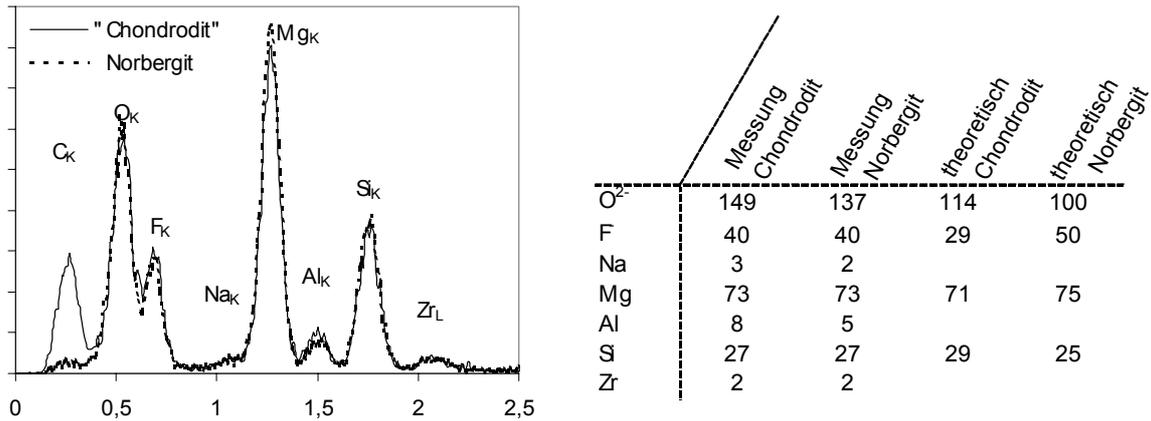
a: Ch36 ohne Keimbildung, aufheizen mit 5 K / min auf 900 °C eine Stunde Haltezeit

b: Elektronenbeugungsbild von Norbergit

c: Norbergit und Zirkoniumoxid, Probe mit 8 %  $ZrO_2$  nach Kristallisation bei 850 °C / 3 Stunden Haltezeit, Norbergit-Kristall

d: rechts Dunkelfeldabbildung (Reflex 230 wurde zur Abbildung genutzt, Kreis) und Elektronenbeugungsmuster, als weitere Phasen treten Zirkoniumoxid–Dendriten, Phlogopit, Kornerupin und Spinell auf

EDX–Analysen von Chondroit und Norbergit ergaben eine weitgehende Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung (siehe Bild 4-20). Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich keine eindeutige Zuordnung treffen. Der Kohlenstoffpeak bei Chondroit ist auf Kontamination zurückzuführen.



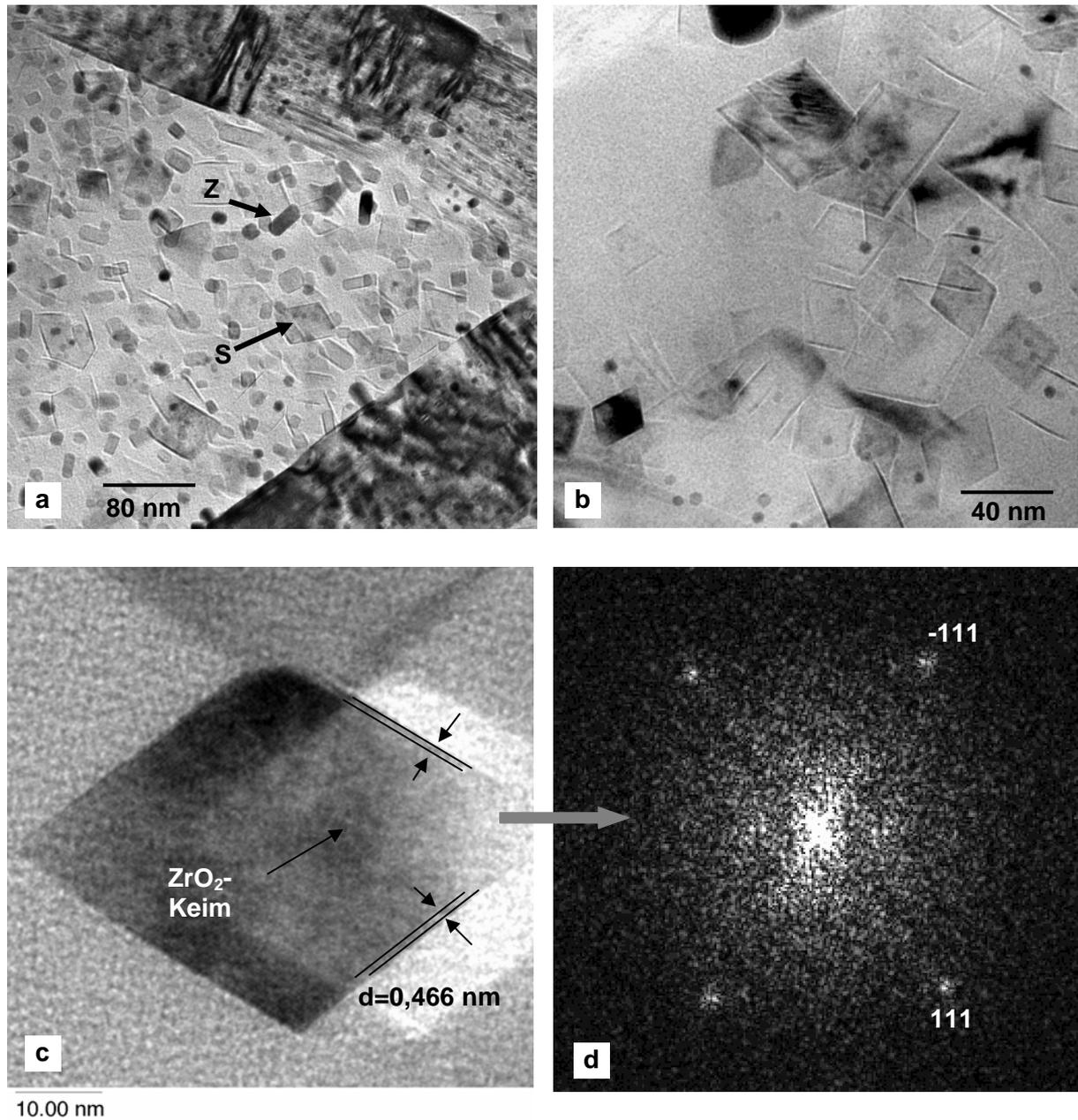
**Bild 4-20:** EDX-Spektrum von Chondrodit (B02 bei 800 °C) und von Norbergit (B02 bei 850 °C), rechts: Vergleich mit der theoretischen Zusammensetzung, Atom % (Si+Mg=100)

### Spinell

Spinell bildet sich ab 850 °C aus einer mit Al angereicherten Glasphase im Anschluss an die Kristallisation von Norbergit, bzw. Phlogopit bei entsprechend gut gekeimten Proben (Bild 4-21). Die Auflösung der 111-Netzebenen der Spinell-Struktur gelingt mit dem TEM Phillips CM 12 nur nach sorgfältiger Strahljustage. Innerhalb der Spinell-Kristalle ist meistens ein kleiner Zirkoniumoxidkristall zu erkennen, woraus man schließen kann, dass bei der Kristallisation von Spinell Zirkoniumoxid als heterogener Keim wirksam ist.

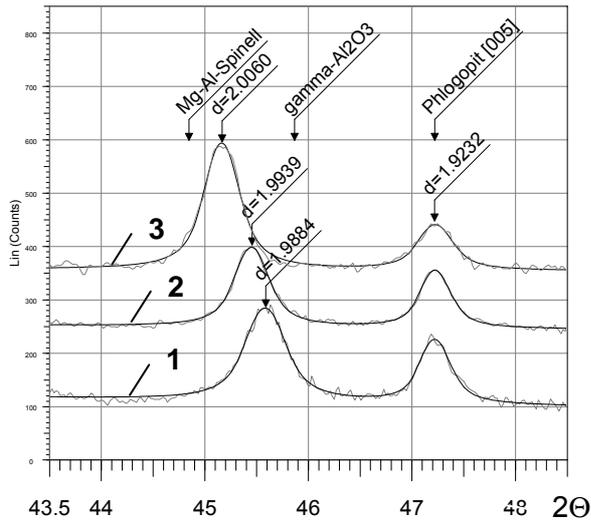
Eine genaue Untersuchung der Peak-Lagen im Röntgendiffraktogramm (Bild 4-22) ergibt, dass es sich um einen Mischkristall aus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mg-Al-Spinell handelt [vergl. z. B. Dee62, S. 58]. Dabei wird die Zusammensetzung indirekt vom Fluorgehalt der Glasphase bestimmt. In fluorreichen Gläsern wird Mg nahezu vollständig für die Bildung von Phlogopit aufgebraucht und es bildet sich der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Mischkristall. Wenn dagegen Mg im Überschuss vorrätig ist, bildet sich die Mg-reichere Variante. Ein Einfluss der Kristallisationstemperatur ist ebenfalls festzustellen, da bei tieferer Temperatur die Glasphase aufgrund der Norbergit-Kristallisation Mg-arm ist.

Von den bestimmten Gitterkonstanten lässt sich das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu MgO Verhältnis der Spinell-Phase ableiten [Mit99]. Es wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 50 bis 80 Mol % ermittelt. Dieses Ergebnis wird durch die EDX-Analyse bekräftigt (Bild 4-23). Dabei ist ebenfalls Si nachgewiesen worden. Da die untersuchten Spinell-Kristalle jedoch nur etwa 20-50 nm groß sind, ist nicht auszuschließen, dass Röntgenstrahlung aus der umgebenden SiO<sub>2</sub>-reichen Glasmatrix mit eingeflossen ist.



**Bild 4-21:** Spinell-Kristalle

- a: Gefüge der Ch36 nach der zweiten Kristallisation bei 1000 °C mit Phlogopit (Phl), Zirkoniumoxid (Z) und Spinell (S) in der Glasphase  
 b: Spinelle mit eingeschlossenen Zirkoniumoxid-Keimen  
 c: Spinell in Hochauflösung und  
 d: daraus berechnetes Diffraktogramm

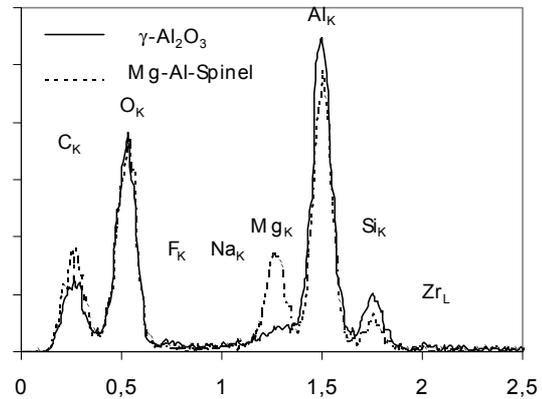
**Bild 4-22:**

Lage des (400) - peaks der Spinell-Kristalle

- 1) Ch44 780 °C/2h, 900 °C/4h
- 2) Ch44, 700 °C/2h, 900 °C/1h, 1020 °C/3h
- 3) Ch36, 720 °C/2h, 1020 °C/3h

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: d<sub>400</sub>=1.979;

Mg-Al-Spinell: d<sub>400</sub>=2.020

**Bild 4-23:**

EDX Messung von Spinell-Kristallen (TEM)

- ..... Ch36
- Ch44

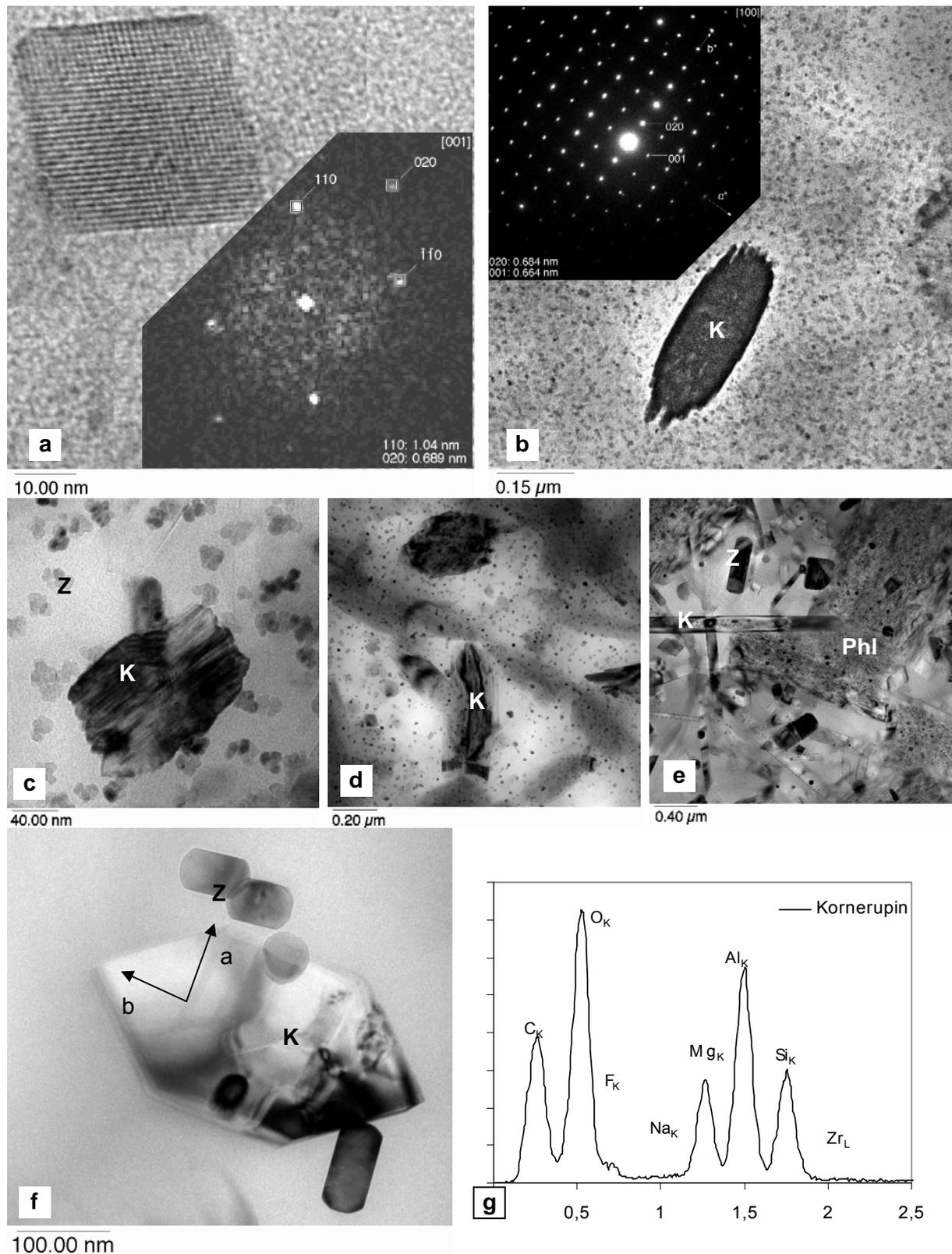
### Kornerupin

Kornerupin bildet sich ab 800 °C vorwiegend in Proben mit höherem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt oder mit weniger Fluor, da in diesen Gläsern wegen der höheren Viskosität die Keimbildung reduziert ist. Langsame Abkühlung aus der Schmelze oder verlängerte Keimbildungsintervalle wirken der Bildung von Kornerupin entgegen.

Die Bilder 4.24a-e zeigen Kornerupin-Kristalle. Im Anfangsstadium kann Kornerupin von Spinell nur durch Abbildung der Gitterebenen unterschieden werden. Sowohl Kornerupin als auch Spinell-Kristalle erscheinen auf den TEM-Aufnahmen als kleine rautenförmige Kristalle (Bild 4-24a).

Bei der ersten Kristallisation wachsen kleine unregelmäßig begrenzte Kristalle bis ca. 500 nm heran. Dagegen ist die Morphologie der bei der zweiten Kristallisation gebildeten Kornerupin-Kristalle nadelförmig mit Längen bis 10 μm (Bild 4-24e und f).

Bild 4-24f zeigt einen schön ausgebildeten Kornerupin-Kristall, sowie längliche tetragonale ZrO<sub>2</sub>-Kristalle. Dieser Kornerupin-Kristall konnte durch Elektronenbeugung, Hochoförsung und mittels EDX-Analyse identifiziert werden.



**Bild 4-24:** Morphologische Erscheinungsformen von Korerupin-Kristallen

a: Ch36 800 °C / 3 h ohne KB, und Korerupin (K) mit Beugungsbild

b: B01, 1025 °C Hochauflösung eines kleinen Korerupin-Keimes mit Diffraktogramm

c: schnell gekühlte Probe mit weniger Fluor 800 °C / 1 h,

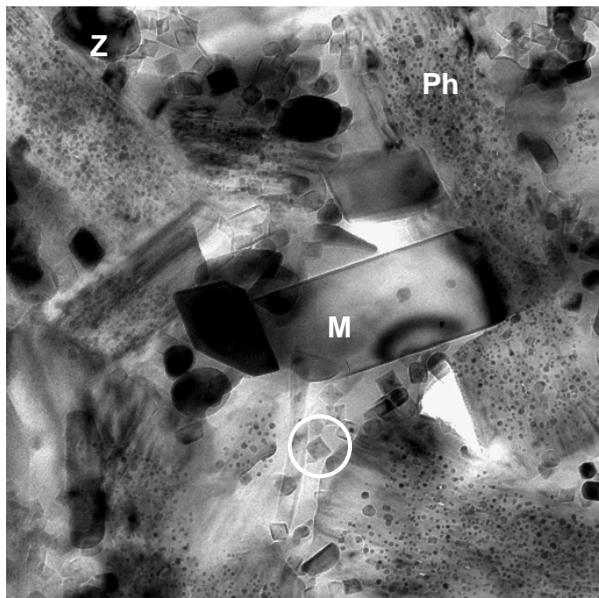
d: B03, 850 °C / 3 h

e: B09, 1100 °C / 3 h, nadelförmige Korerupin-Kristalle

f: B04 1100 °C / 10 min, etwas größerer, gut ausgebildeter Korerupin-Kristall (K) und Zirkoniumoxid (Z) und g: EDX-Analyse zeigt Al, Si, Mg und Fluor

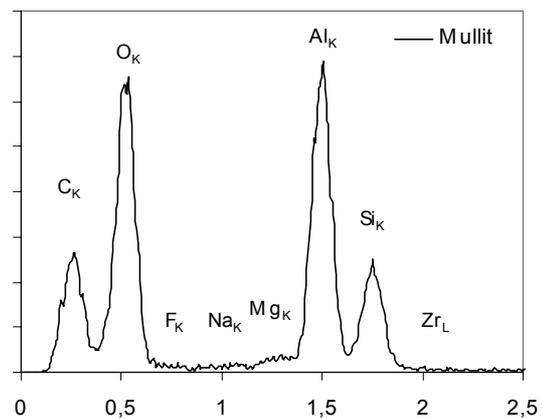
### Mullit und Indialit

Während der zweiten Kristallisation können bei höheren Temperaturen noch weitere Phasen zur Ausscheidung gebracht werden, wenn bei entsprechender Keimbildung durch die Kristallisation von Phlogopit bereits bei der ersten Kristallisation das Fluor vollständig aufgebraucht wurde. Die Restglasphase der Ch44 ist bei optimaler Keimbildung zudem Mg-arm, in dieser Umgebung kristallisiert ab 1020 °C **Mullit**, der Anteil nimmt mit steigender Kristallisationstemperatur zu (Bild 4-25). Die Ch36 ist Fluor-ärmer, entsprechend ist in der Restglasphase Mg übrig. Bei guter Keimbildung kristallisiert bei 1080 °C **Indialit**.



0.20 μm

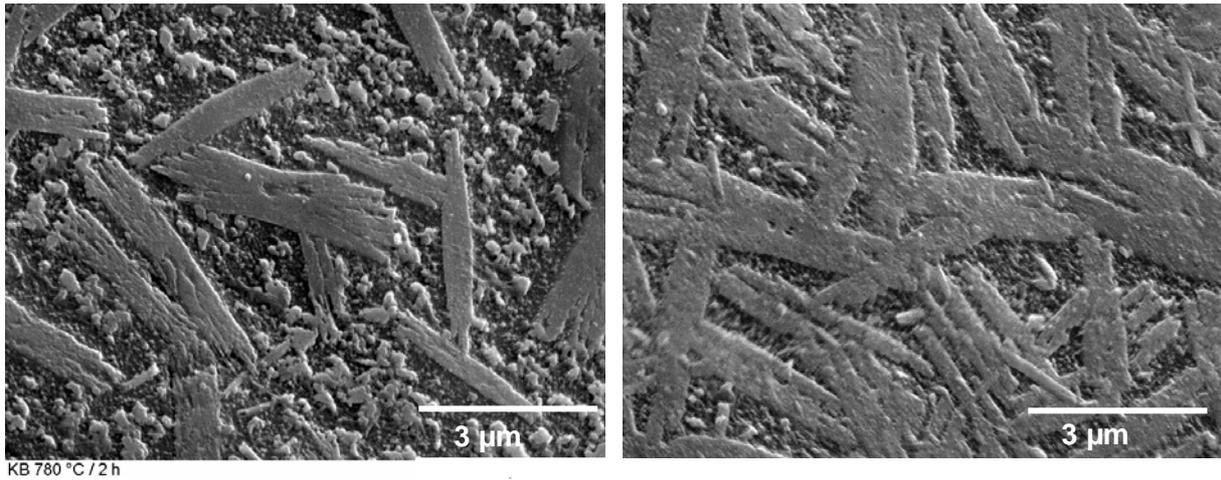
**Bild 4-25:** Mullit (M), Phlogopit (Ph), ZrO<sub>2</sub> (Z), Spinell (kleine Rauten, Kreis), Ch44, 900 °C/1 h, 1040 °C/3 h, KB 700 °C unten: TEM-EDX-Analyse



### Rekristallisation von Phlogopit

Nach der zweiten Kristallisation bei Temperaturen bis 1050 °C ändert sich an der Größenverteilung der Phlogopit - Kristalle nur wenig, das heißt es findet keine Ostwald – Reifung der vorhandenen Glimmer statt. Die gegebenenfalls vorhandenen Norbergit-Kristalle lösen sich bei der zweiten Kristallisation auf und setzen Fluor und Mg frei, wodurch in der Glasphase weitere Glimmer heranwachsen können, die, im Wachstum von den vorhandenen Kristallen begrenzt, gar zu einer Verringerung der durchschnittlichen Glimmergröße beitragen können.

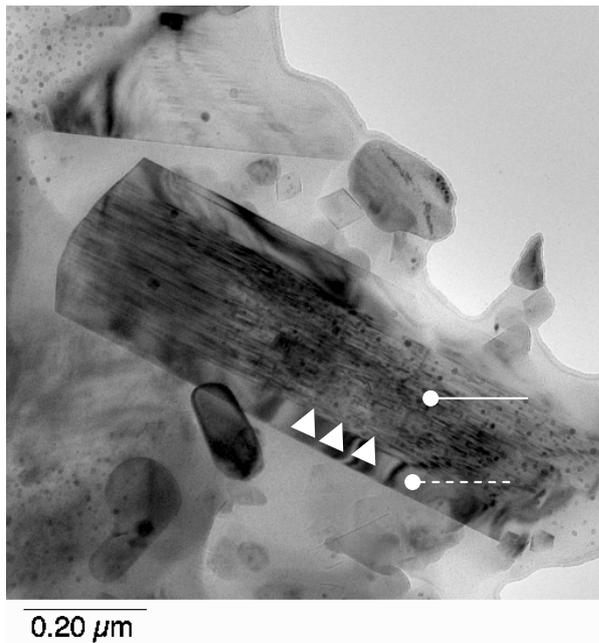
Die Feinheit des Gefüges ist unterhalb 1050 °C also nur von den Keimbildungsbedingungen abhängig und nicht von der Kristallisationstemperatur (Bild 4-26).



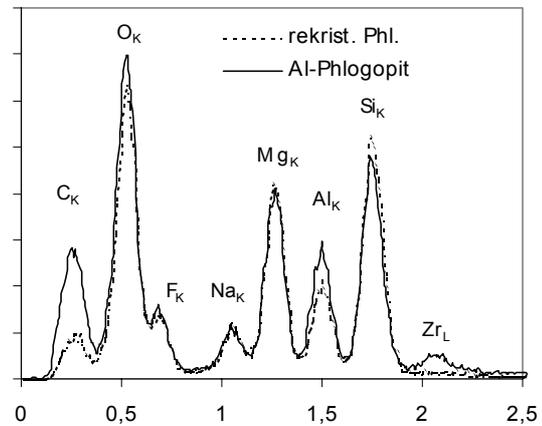
**Bild 4-26:** REM-Gefügeaufnahmen, Ch44, Keimbildung bei 780 °C/2h  
links nach der ersten Kristallisation 900 °C/1 h  
rechts nach der zweiten Kristallisation bei 1020 °C/3 h

Ab 1060 °C erfolgt eine Rekristallisation des Phlogopit-Gefüges. Bild 4-27 zeigt einen Phlogopit-Kristall mit zonarem Aufbau. In der Mitte liegt der primär kristallisierte Phlogopit vor. In diesem Teil des Kristalls sind kleine, nur wenige nm große Zirkoniumoxid-Kristalle eingeschlossen. Die Zusammensetzung dieser ursprünglichen Schicht ist Al-reich und Mg-arm (Bild 4-27 rechts). Auf beiden Seiten ist stöchiometrischer Phlogopit aufgewachsen. Diese rekristallisierte Schicht schließt größere Zirkoniumoxid-Kristalle ein, was belegt, dass diese Schicht zu einem späteren Zeitpunkt gewachsen sein muss.

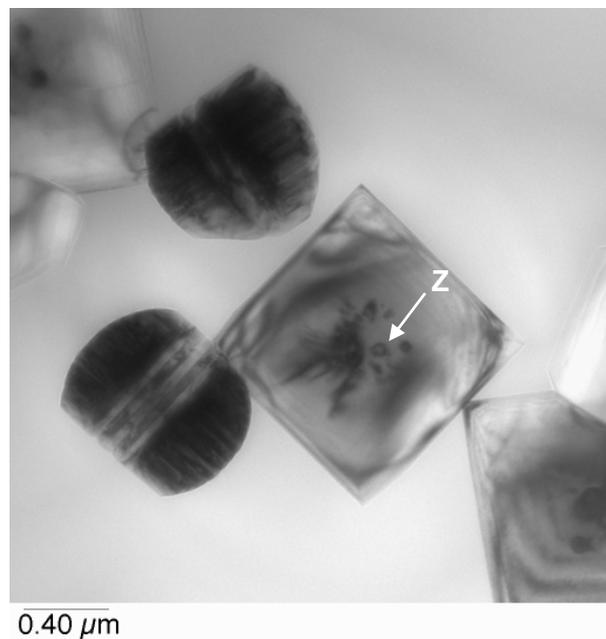
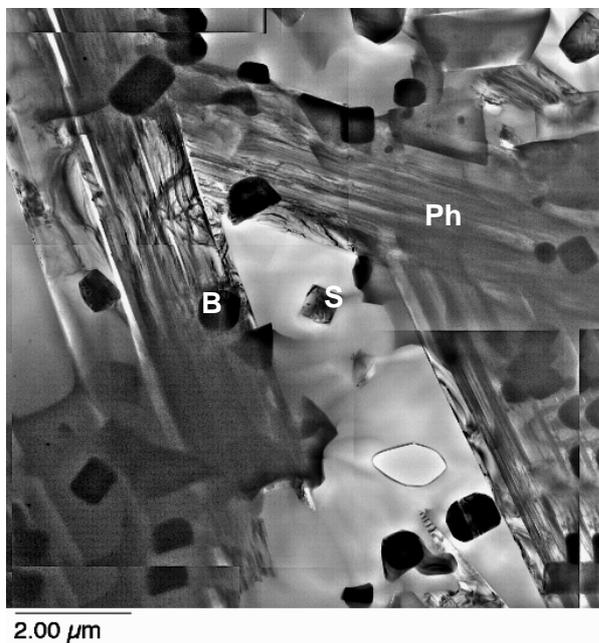
Die Untersuchungen bei den höheren Temperaturen zeigen, dass das Phlogopit-Gefüge, welches sich bei der ersten Kristallisation ausbildet, und von der Keimbildung determiniert ist, bei der zweiten Kristallisation bis zu einer Temperatur von ca. 1050 °C erhalten bleibt. Erst bei noch höheren Temperaturen erfolgt die Rekristallisation des Phlogopit-Gefüges. Bei dieser Rekristallisation, vergleichbar mit einer Ostwald-Reifung, bildet sich gleichzeitig ein Phlogopit mit veränderter, stöchiometrischer Zusammensetzung.



**Bild 4-27:** beginnende Rekristallisation, auf den {001} - Ebenen (Pfeile) der Al-reichen Phlogopit-Kristalle wächst epitaktisch stöchiometrischer Phlogopit auf (Ch44 1060 °C /3 h)



Bei 1200 °C ist die Beweglichkeit in der Glasmatrix so groß, dass das Phlogopit-Gefüge vollständig rekristallisiert. Es findet eine Vergrößerung der Glimmerkristalle aber auch von Zirkoniumoxid und Spinell-Kristallen statt (Bild 4-28). Darüber ist Phlogopit nicht mehr stabil, bei 1300 °C werden nur noch Spinell- und Baddeleyit-Kristalle gefunden. Bei 1400 °C nur noch Baddeleyit.



**Bild 4-28:** rekristallisiertes Gefüge

links: B09, 1200 °C / 1 h, abgeschreckt, in der Glasphase gewachsene Baddeleyit (B)- und Spinell-Kristalle (S) werden nun von den sich neu formierenden Phlogopiten (Ph) eingeschlossen;

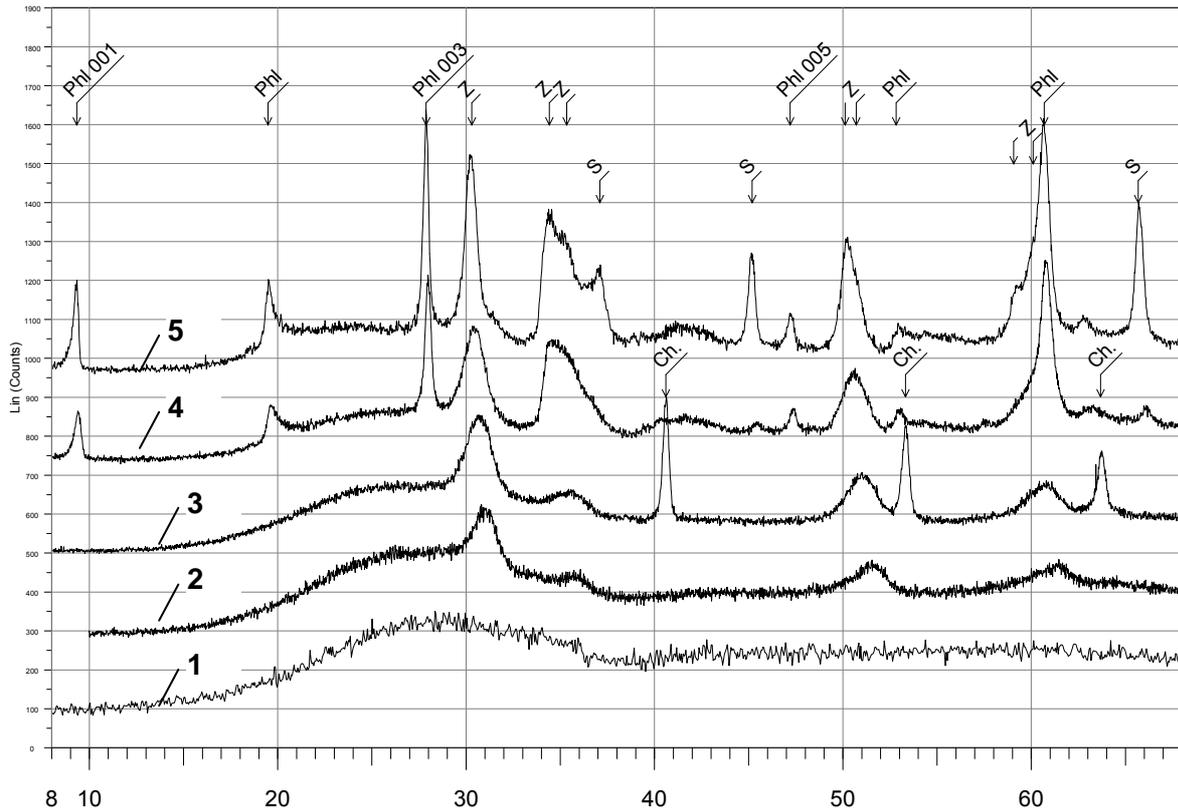
rechts ist die Domänenstruktur von Baddeleyit sowie Spinell-Kristalle mit kleinen tetragonalen  $ZrO_2$ -Einschlüssen (Z) im Zentrum erkennbar

## 4.8 Phasenentwicklung (XRD)

### Phasenentwicklung bei konstanter Aufheizrate

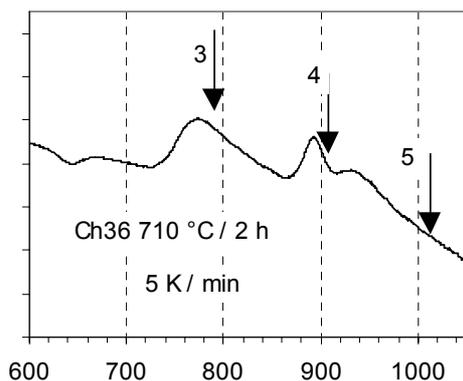
Jeweils oberhalb der exothermen Kristallisationspeaks der DTA (siehe Bild 4-30) wurden bei einer identischen Aufheizrate Proben für die Phasenanalyse mit XRD entnommen. In Bild 4-29 ist die Phasenentwicklung der Ch36 mit einer Keimbildung bei 710 °C dargestellt. Im entspannten Glas sind keine kristallinen Phasen nachzuweisen (Kurve 1). Nach zwei Stunden Keimbildung bei 710 °C sind die Reflexe des Zirkoniumoxids Z zu erkennen (Kurve 2). Wegen der Breite der Reflexe lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob die tetragonale oder die kubische Modifikation vorliegt. Das gekeimte Glas wurde mit 5 K pro Minute aufgeheizt und bei 780 °C, 920 °C und 1020 °C aus dem Ofen genommen, um jeweils festzustellen, welche Phase sich gerade gebildet hat.

Bei 780 °C (Kurve 3) ist eine Phase Ch. festzustellen, die in der Literatur mit „body centered cubic chondrodite-like“ bezeichnet wurde [Chy74]. Bei 920 °C hat sich diese Phase vollständig aufgelöst und die Hauptreflexe von Phlogopit Phl sind zu erkennen (Kurve 4). Mit weiter steigender Temperatur sind zusätzlich die Reflexe einer Spinellphase S zu erkennen (Kurve 5).



**Bild 4-29:** XRD Aufheizkurven, Ch36, 6 % Zirkoniumoxid,

- 1) Glas 2 h bei 650 °C entspannt,
- 2) Keimbildung bei 710 °C / 2 h,
- 3) Aufheizen mit 5 K / min auf 780 °C, keine Haltezeit,
- 4) Aufheizen mit 5 K / min auf 920 °C, keine Haltezeit,
- 5) Aufheizen mit 5 K / min auf 1020 °C, keine Haltezeit



**Bild 4-30:** DTA der Ch36

Keimbildung bei 710 °C, Heizrate: 5 K / min  
(Bei Vergleich mit Bild 4.2 erkennt man eine Verschiebung der Kristallisationstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen durch die geringere Aufheizrate)

Pfeile zeigen die Temperaturen der Probenahme für XRD

### Isotherme Kristallisation

In der Tabelle 4-10 ist der Phasenbestand der Proben nach isothermer Kristallisation angegeben. Für diese Versuchsreihe wurde ein sehr schnell gekühltes Glas verwendet. Die Schmelze B04 wurde hierzu zwischen zwei Messingwalzen abgeschreckt. Die dabei entstandenen dünnen Glasbänder wurden in den vorgewärmten Ofen eingelegt und nach der Haltezeit wieder entnommen und an Luft rasch gekühlt. Die Temperatur maximaler Keimbil-

dung wurde durch dieses Vorgehen sehr schnell durchlaufen. Die Kristallisation erfolgt daher in einer ganz anderen Weise, als bei den Proben, welche im Bereich der Keimbildungstemperatur getempert wurden.

Bei 720 °C – 800 °C kristallisiert zunächst Zirkoniumoxid und nach entsprechender Haltezeit Chondrodit.

Bei 850 °C kristallisiert Norbergit und eine weitere Kristallphase deren Reflexe weitgehend mit der JCPDS-Karte 31-0781, Bor-freier Kornerupin, übereinstimmen. Die chemische Formel ist mit  $Mg_3Al_6(Si, Al)_5O_{20}(OH)_2$  angegeben. Bei Kornerupin handelt es sich um ein komplexes Orthosilikat mit unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten [Moo79, Schr75]. Daher kann die Formel auch nur als Näherung für die tatsächliche Zusammensetzung angesehen werden. Es liegt nahe, dass Fluor anstelle der  $(OH)^-$ -Gruppen in die Kristallstruktur eingebaut wird.

Norbergit lässt sich röntgenographisch von Chondrodit unterscheiden. Im Gegensatz zu diesem stimmen die Peaklagen und Intensitäten mit dem entsprechenden JCPDS-file 11-0686 sehr gut überein. Charakteristisch ist der Hauptpeak bei  $29,2^\circ 2\theta$ .

Bei 900 °C ist nach einer Stunde Haltezeit neben den genannten Phasen erst eine geringe Menge Phlogopit festzustellen.

Bei 1000 °C ist nach einer Stunde Haltezeit kein Norbergit (mehr) feststellbar und es liegen Phlogopit und Kornerupin nebeneinander vor.

Ab 1050 °C ist zunehmend neben der tetragonalen Modifikation des Zirkoniumoxids auch die monokline Modifikation Baddeleyit nachweisbar.

Oberhalb 1200 °C wurde Phlogopit nicht mehr gefunden, statt dessen ist Spinell nachzuweisen. Bei 1400 °C wird auch Kornerupin nicht mehr nachgewiesen, sondern nur noch Zirkoniumoxid in überwiegend monokliner Modifikation. Bei den hohen Temperaturen ist die zunehmende Fluor-Abdampfung aus den dünnen Glasstreifen nicht auszuschließen, so dass die Stabilitätsgrenzen von Phlogopit und Kornerupin nicht eindeutig geklärt wurden und sehr wahrscheinlich höher liegen, da eine kompakte Probe, welche bei 1200 °C / 1 h getempert wurde, Phlogopit, Baddeleyit und Mg-Al-Spinell aufweist.

**Tabelle 4-10:** Phasenbestand nach isothermer Kristallisation (abgeschrecktes Glas B04)

Isotherme Temperatur bei	Phasenbestand, XRD
720 °C / 2 h	ZrO <sub>2</sub> tetr., Chondrodit
850 °C / 1 h	ZrO <sub>2</sub> tetr., Norbergit, Kornerupin
900 °C / 1 h	ZrO <sub>2</sub> tetr., Norbergit, Kornerupin, Phlogopit
1000 °C / 1 h	ZrO <sub>2</sub> tetr., Kornerupin, Phlogopit
1100 °C / 10 min	ZrO <sub>2</sub> tetr., ZrO <sub>2</sub> mon., Kornerupin, Phlogopit
1150 °C / 10 min	ZrO <sub>2</sub> tetr., ZrO <sub>2</sub> mon., Kornerupin, Phlogopit
1200 °C / 10 min	ZrO <sub>2</sub> mon., ZrO <sub>2</sub> tetr., Kornerupin, Spinell
1300 °C / 10 min	ZrO <sub>2</sub> mon., ZrO <sub>2</sub> tetr., Kornerupin, Spinell

1400 °C / 10 min

ZrO<sub>2</sub> mon., ZrO<sub>2</sub> tetr.

### Phasen- und Gefügeentwicklung als Funktion der Keimbildung

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind in der Tabelle 4-11 zusammengefasst. Es wurden zwei Chargen mit unterschiedlichem Fluorgehalt untersucht, Ch36 mit 5.0 % und Ch44 mit 5,4 %.

Für die weitere Betrachtung der Kristallisationsabfolge sollte man die folgenden Ausgangssituationen unterscheiden: a) Keimbildung unterhalb der optimalen Keimbildung, b) Keimbildung oberhalb der optimalen Keimbildung und c) optimale Keimbildung.

a) Wenn das bei 650 °C entspannte Glas mit der Aufheizrate 5 K / min direkt auf die Kristallisationstemperatur bei 900 °C gebracht wird, wird der Bereich optimaler Keimbildung relativ rasch durchlaufen und es entstehen weniger Phlogopit- und Chondroit-Keime. Oberhalb 800 °C kristallisiert Norbergit und Kornerupin. Nach einer Stunde Haltezeit bei 900 °C ist noch ein deutlicher Anteil Norbergit in der Probe.

Bei der zweiten Kristallisation löst sich Norbergit rasch auf und setzt dabei Fluor und Magnesium frei, was zur weiteren Kristallisation von Kornerupin führt.

Bei der fluorreicheren Charge 44 wird deutlich, dass die Kristallisation von Kornerupin verzögert wird. Obwohl Kornerupin nach der ersten Kristallisation mit XRD nicht nachgewiesen werden kann, ist aber anzunehmen, dass sich genügend Kornerupin-Keime bilden konnten, da nach der zweiten Kristallisation Kornerupin nachgewiesen wird.

Während der Keimbildung oberhalb der optimalen Keimbildungstemperatur entmischt das Glas, wobei Chondroit kristallisiert, so dass die Ausgangslage anders ist. Dennoch ist die Phasenzusammensetzung sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Kristallisation ähnlich der zuvor beschriebenen. Lediglich Kornerupin ist nach der ersten Kristallisation auch in der fluorärmeren Ch36 weniger ausgeprägt.

Eine längere Haltezeit bei 900 °C führt in beiden Fällen dazu, dass sich Norbergit zu Günsten des Phlogopits auflöst. Die Neubildung von Kornerupin bei der zweiten Kristallisation kann dadurch minimiert werden; gleichzeitig ergibt sich eine Möglichkeit der unabhängigen Steuerung von Gefüge und Phasenzusammensetzung.

Bei optimaler Keimbildung entwickelt sich Phlogopit sehr schnell, so dass nach der ersten Kristallisation kein Norbergit mehr vorliegt. Kornerupin ist ebenfalls nicht nachzuweisen. Da Fluor vollständig für die Phlogopit-Kristallisation aufgebraucht wird, unterbleibt auch die Kristallisation von nadelförmigem Kornerupin bei der zweiten Kristallisation. Statt dessen kristallisiert Mullit (Ch44) oder bei höherer Temperatur Indialit (Ch36), entsprechend der Zusammensetzung der Restglasphase (Bild 4-31).

#### **Tabelle 4-11:**

Phasenentwicklung bei erster und zweiter Kristallisation in Abhängigkeit von der Keimbildung



In einer weiteren Serie wurde untersucht, wie sich die Phasenentwicklung von Ch44 bei einer Keimbildung von 680 °C gegenüber einer Keimbildung bei 710 °C unterscheidet. Beide Male liegt nach der ersten Kristallisation bei 900 °C/1 h die gleiche Phasenzusammensetzung vor, wobei das Phlogopit - Gefüge der 680 °C – Probe feiner ist. Nach der zweiten Kristallisation bildet sich bei der 680 °C – Probe Mullit, bei der 710 °C – Probe dagegen etwas mehr  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im ersten Fall kann man nach der KB als einzige kristalline Phase ZrO<sub>2</sub> nachweisen (Bild 4-6 links), nach der KB bei 710 °C liegt neben ZrO<sub>2</sub> auch bereits Chondrodit vor (vergl. Tabelle 4-4).

Von diesen beiden Gläsern wurden jeweils 1 mm dünne Scheiben direkt in einen vorgeheizten Ofen gegeben und unterschiedlich getempert.

Die Proben wurden anschließend mit XRD charakterisiert. Die Tabelle 4-12 gibt die Intensität charakteristischer Peaks wieder.

Die 680 °C - Probe, welche nach der KB keinen Chondrodit aufweist, zeigt bereits nach 3 min bei 900 °C deutlich den Phlogopit, wogegen die 710 °C - Probe bei dieser Temperatur noch keinen Phlogopit zeigt.

Nach 3 min bei 910 °C hat die 710 °C – Probe den Rückstand aufgeholt. Beide XRD-Diffraktogramme sind identisch. Norbergit erscheint anstelle von Chondrodit. Mit zunehmender Haltezeit löst sich auch Norbergit auf. Die Phlogopit - Kristallisation ist nach 15 min bei 910 °C abgeschlossen.

Die Untersuchung zeigt auch, dass die Kristallisation von Chondrodit die Kristallisation von Phlogopit nicht fördert, sondern im Gegenteil in Konkurrenz zu dieser steht.

**Tabelle 4-12:**

Phasenentwicklung Ch44 nach Keimbildung bei 680 °C/2 h und bei 710 °C/2 h, (Peakhöhe in counts/s nach Subtraktion des Untergrunds)

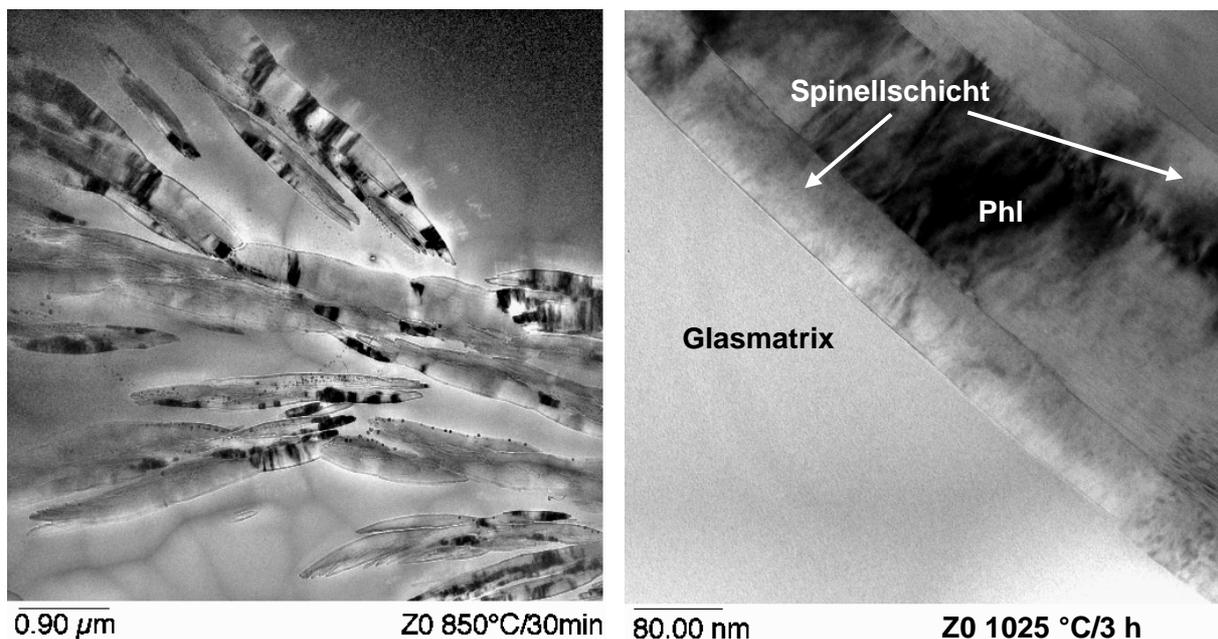
KB	Kristallisation	ZrO <sub>2</sub> t. (101)	Chondrodit 40 ° / 2-θ	Norbergit 40 ° / 2-θ	Phlogopit (003)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (400)
680/2	-	80	-	-	-	-
710/2	-	180	300	-	-	-
680/2	900 °C/ 3 min	240	190	-	100	-
710/2	900 °C/ 3 min	230	320	-	-	-
680/2	910 °C/ 3 min	260	*	140	180	-
710/2	910 °C/ 3 min	260	*	140	180	-
680/2	910 °C/15 min	300	-	< 20	600	110
710/2	910 °C/15 min	300	-	< 20	600	110

\* Chondrodit - Peak wird von Norbergit überlagert und ist daher nicht bestimmbar

#### 4.9 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Phasenentwicklung

##### Grundzusammensetzung ohne Zirkoniumoxid

Die Kristallisation des Versatzes Z0 erfolgt nach einem anderen Schema als mit  $ZrO_2$ . Bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sind röntgenographisch keine kristallinen Phasen nachweisbar. Bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert unmittelbar Phlogopit. Bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ist keine weitere Phase vorhanden. Die Glimmerkristalle sind gebogen (Bild 4-32 links). Bei höheren Kristallisationstemperaturen ist der Krümmungsradius der Glimmerkristalle geringer. Dieses Verhalten wurde auch von anderen Autoren [Höl81] beobachtet und dort mit einer Streckung der Kristalle begründet. Eine nachträgliche Veränderung der Morphologie von bereits kristallisierten Kristallen wurde unterhalb  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  in dieser Arbeit jedoch nicht festgestellt. Statt dessen werden die Bereiche größer, in denen das Gitter ungestört ist, verg. Kap. 4.4.2. Bei der zweiten Temperung bei  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich Mg-Al-Spinell. Die TEM-Aufnahme zeigt, dass Spinell nicht in den Zwickelbereichen innerhalb der Glasmatrix kristallisiert, sondern orientiert auf den  $\{001\}$  – Flächen des Phlogopits aufwächst (Bild 4-32 rechts). Als Ursache sind die fehlenden  $ZrO_2$ -Keimbildnerkristalle in der Glasphase zu sehen. Je nach Temperaturführung wird nach der zweiten Kristallisation auch nadelförmiger Kornerupin nachgewiesen.



**Bild 4-32:** Phlogopit-Kristalle in der Grundzusammensetzung ohne Zirkoniumoxid  
links: Ausschnitt aus einem dendritischen Phlogopit-Kristall, (TEM-Hellfeldaufnahme)  
rechts: nach zweiter Kristallisation bei  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  /3 h: Mg-Al-Spinell wächst epitaktisch auf Phlogopit (Phl) auf

### **Grundzusammensetzung mit 8 % Zirkoniumoxid**

Die Kristallisation des Glases B02 mit höherem  $ZrO_2$ -Anteil (8 Gew. %) erfolgt nach dem selben Schema wie die des Standardglases. Im gekühlten Glas sind bereits große  $ZrO_2$ -Dendriten (200-600 nm) kristallisiert (Bild 4-1c+d). Das Gefüge ist gröber. Daher ist das Wachstum von Norbergit um die Chondroit-Kristalle besser zu erkennen (Bild 4-17, Bild 4-18c+d, [Bk98]). Insgesamt ist die Kristallisationskinetik gegenüber dem Standardglas B01 geringfügig verlangsamt. Die Hauptkristallisation von Phlogopit erfolgt bei 900 °C/0,5 h. Erst nach drei Stunden Haltezeit bei 900°C ist Norbergit nicht mehr nachzuweisen.

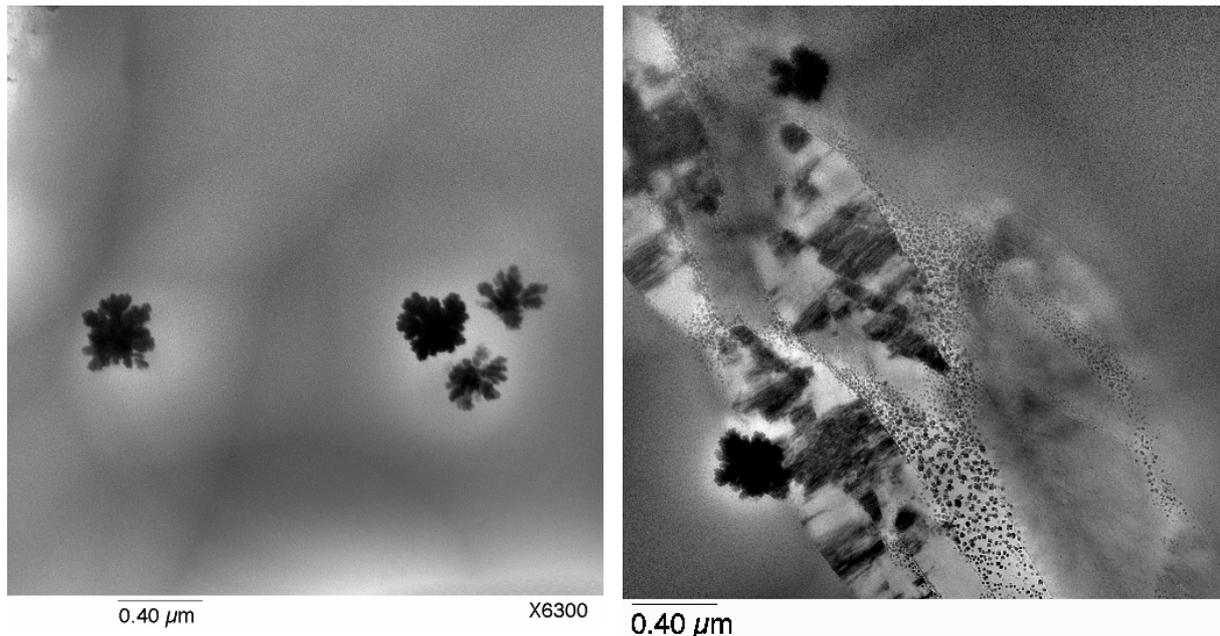
Nach der zweistufigen Temperung 900 °C/1 Stunde 1000 °C/3 Stunden ist ein deutlicher Anteil Kornerupin festzustellen. Der Unterschied zum Standardglas ist mit der verringerten Keimdichte zu erklären (größere, aber weniger Zirkoniumoxidkristalle). Gegenüber dem Standardversatz ist erwartungsgemäß die Intensität der  $ZrO_2$ -Reflexe (XRD) erhöht. Auch der Anteil an monoklinem  $ZrO_2$  ist mit ca. 30% höher als bei B01.

### **Ersatz von Zirkoniumoxid durch Hafniumoxid**

Der teilweise oder vollständige molare Ersatz von Zirkoniumoxid durch Hafniumoxid hat dramatische Auswirkungen auf die Keimbildung und das resultierende Gefüge. Die TEM-Analyse zeigt, dass sich Hafniumoxidkristalle erst bei höheren Temperaturen (800 – 850 °C) aus der Glasmatrix ausscheiden. Chondroit und Norbergit wurden röntgenographisch nicht nachgewiesen. Die Keimbildung und Kristallisation von Phlogopit erfolgt wie in der  $ZrO_2$ -freien Probe direkt aus der Glasphase und es bildet sich ein grobkristallines Phlogopit-Gefüge aus. Die Proben sind wie Z0 nicht brennstabil, das heißt, sie erweichen und verformen sich beim Aufheizen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist zu gering.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, dass bei 800 °C die  $HfO_2/ZrO_2$ -Kristalle als heterogene Keimbildungszentren von Chondroit und Phlogopit nicht mehr aktiv sind.

In Bild 4-33 ist das Gefüge einer bei 850 °C getemperten Probe abgebildet. Es sind unterschiedliche Bereiche mit  $HfO_2$ -Kristallen zu sehen. In der ursprünglichen Glasphase sind wenige große  $HfO_2$ -Dendriten kristallisiert. In den glasigen Bereichen zwischen den Glimmerkristallen, die an Natrium, Fluor und Magnesium verarmt sind, sind dagegen viele kleine dendritische Kristalle zu erkennen (Bild 4-33 links). Die Ursache für die unterschiedliche Keimbildungstendenz von  $ZrO_2$  und  $HfO_2$  könnte in einer höheren Grenzflächenspannung  $\sigma$  von  $HfO_2$  in der ursprünglichen Glasmatrix begründet sein. Möglicherweise hat Fluor auf  $HfO_2$  einen stärker abschirmenden Effekt als auf  $ZrO_2$  [Gut95].



**Bild 4-33:** Ersatz von Zirkoniumoxid durch Hafniumoxid, Ch21, 100 % molarer Ersatz von  $ZrO_2$  durch  $HfO_2$ ,  $680\text{ °C}/2\text{ h} + 850\text{ °C}/1\text{h}$   
 links: einzelne größere dendritische  $HfO_2$  – Kristalle (400 nm), die sich bei der Auslagerung bei  $850\text{ °C}$  gebildet haben  
 rechts: nur vereinzelt sind Phlogopit–Kristalle zu finden, zwischen den Phlogopit–Kristallen wachsen viele kleine  $HfO_2$ –Kriställchen (30 nm)

### Variation des Fluorgehaltes

Fluor führt zu einer Erniedrigung der Viskosität, so dass bei höherem Fluor-Gehalt alle Transport-Prozesse schneller ablaufen. Die Keimbildungs- und Kristallisationstemperaturen werden entsprechend erniedrigt. Ein zu niedriger Fluorgehalt führt zu einer verstärkten Kristallisation von Kornerupin. Zum Ausgleich kann die Keimbildungsdauer erhöht werden. Bei einer Veränderung des Fluorgehaltes nimmt man weiterhin Einfluss auf die Stöchiometrie des Versatzes wodurch in der Restglasphase nach erfolgter Phlogopit-Kristallisation mehr oder weniger Mg verbleibt. Ein höherer Fluor- Gehalt begünstigt Mullit gegenüber Spinell als weitere Phase nach der zweiten Kristallisation.

### Einfluß von BaO und CaO

Das Glas B06 mit Zusatz von **2 % BaO** enthält viele gleichmäßig verteilte  $ZrO_2$ -Dendriten und nach der Entspannung bei  $650\text{ °C}$  bereits erste Chondroit-Kristalle. Bei  $800\text{ °C}$  und 30 Minuten Haltezeit bildet sich um den Chondroit ein Ba-Phlogopit, was mittels EDX und SAED am TEM belegt werden konnte. Na-Phlogopit kristallisiert bei  $850\text{ °C}$  bereits nach 30 Minuten vollständig. Chondroit oder Norbergit ist nicht mehr nachzuweisen und nur wenig Spinell. Nach der zweiten Kristallisation mit drei Stunden Haltezeit bei  $1000\text{ °C}$  ist als Sekundärphase Mullit vorhanden. Trotz des feinkristallinen Gefüges war die Biegefestigkeit nicht erhöht.

Die Zugabe von **2 % CaO** zur Schmelze B07 bewirkt ebenfalls eine frühzeitige Kristallisation von Phlogopit. Eine dem Ba-Phlogopit analoge Ca-Phlogopit Spezies ist nicht nachzuweisen. Statt dessen kristallisiert ein Ca-Na-Phlogopit Mischkristall. Norbergit und Spinell sind nur schwach vertreten. Nach der zweiten Kristallisation (1000°C/3 h) ist ebenfalls Mullit als Sekundärphase vorhanden.

Die Kristallisation von Mullit anstelle von Spinell ist vermutlich auf den etwas höheren Fluorgehalt der beiden Gläser zurückzuführen.

### **Einfluss des Natriumgehaltes**

Natrium wird zum Aufbau des Phlogopits benötigt. Bei Natriummangel relativ zum Fluorgehalt wurde nach der ersten Kristallisation bei 930 °C/1 h Sellait ( $\text{MgF}_2$ ) nachgewiesen, da Mg und  $\text{F}^-$  nicht aufgebraucht wurden (Ch18). Bei zu hohem Natriumanteil sinkt die Stabilität des Glases, Zirkoniumoxid wird frühzeitig ausgeschieden [Sch97].

### **Erhöhung von $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Der Erhöhte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt bei B03 wirkt in die selbe Richtung, wie eine Verringerung des Fluorgehalts. Die Viskosität des Glases wird erhöht. Nach  $\text{ZrO}_2$  kristallisiert zunächst wieder Chondrodit. Nach drei Stunden Haltezeit bei 800°C kristallisiert Kornerupin (Bild 4-24c). Spinell und Norbergit kristallisieren ab 850°C. Phlogopit kristallisiert selbst nach drei Stunden Haltezeit bei 900°C nur sehr schwach.

Erst nach der zweiten Temperung liegt Phlogopit neben Kornerupin und  $\text{ZrO}_2$  als Hauptphase vor.

### **Phasenentwicklung im System Phlogopit - Kornerupin**

Der Versatz B10 wurden gewählt um gezielt die Eigenschaften von Kornerupin zu untersuchen. Durch Na- und Fluordefizit und einen hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil wurde die Bildung von Kornerupin gefördert. Die Kristallisationskinetik ist verlangsamt. Nach einer Stunde bei 850 °C sind  $\text{ZrO}_2$ , Kornerupin und Spinell schwach kristallisiert

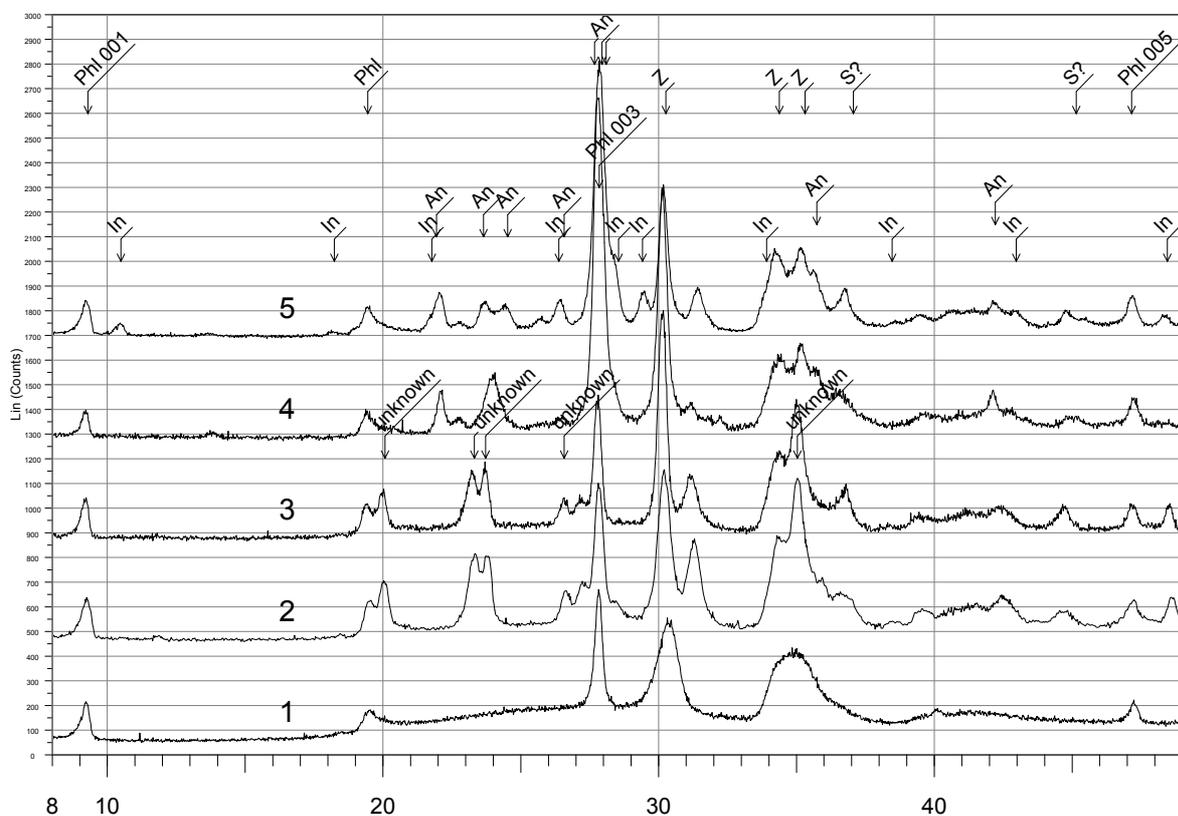
Eine bessere Kristallisation dieser Phasen ergibt sich nach der ersten Kristallisation bei 900°C.

Nach der zweiten Kristallisation bei 1000°C sind röntgenographisch nur noch Kornerupin und  $\text{ZrO}_2$  festzustellen. Die Kornerupin Glaskeramik war weiß-opak, die Festigkeit betrug 165 MPa.

### **Phasenentwicklung im System Phlogopit – Anorthit – $\text{ZrO}_2$**

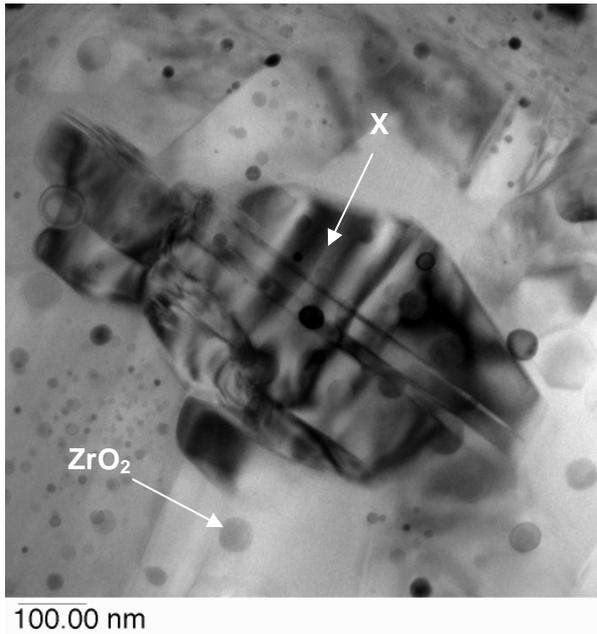
Die Kristallisation von Anorthit als weitere Hauptphase neben Phlogopit hat in der Arbeit von Reise [Rei95a] zu einer Erhöhung der Biegebruchfestigkeit und der Bruchzähigkeit geführt. Ein entsprechender Versatz mit CaO wurde im Auslauftiegel geschmolzen (Ch35). Bild 4-34 zeigt an Hand von Röntgendiffraktogrammen die Phasenentwicklung in System Phlogopit – Anorthit – Zirkoniumoxid. Die erste kristalline Phase ist Zirkoniumoxid. Chondrodit wird nicht

nachgewiesen. Phlogopit kristallisiert als zweite Phase. Bei 880 °C liegt nur  $ZrO_2$  und Phlogopit vor (Kurve 1). Mit steigender Temperatur und, oder längerer Haltezeit kristallisiert eine unidentifizierte Phase (Kurve 2 und 3). Die Reflexe stimmen in sehr guter Näherung mit Omsteinbergite (JCPDS–file 31-0248) überein, welche jedoch nicht indiziert ist. Die chemische Formel ist mit  $CaAl_2Si_2O_8$  angegeben, was der Zusammensetzung von Anorthit entspricht. Die EDX–Analyse im TEM kommt dieser Zusammensetzung nahe, wobei als weiterer Bestandteil Na analysiert wurde (Tabelle 4-13). Ab 1050 °C wird der Haupt–Reflex von Anorthit bei  $28^\circ 2\theta$  deutlich. Anorthit kristallisiert von der Oberfläche, wie der Vergleich der Kurven 3 und 4 zeigt. Nach 6 Stunden Haltezeit bei 1080 °C ist Anorthit auch im Probeninneren nachzuweisen. Zusätzlich erscheinen die Reflexe von Indialit (Kurve 5). Diopsid wurde nicht nachgewiesen.



**Bild 4-34:** XRD - Phasenentwicklung im System Phlogopit – Anorthit – Zirkoniumoxid, Ch35

- 1) Aufheizrate 5 K bis 880 °C, keine Haltezeit, Ofenkühlung
- 2) 900 °C/1 h plus 1000 °C/3 h
- 3) 1050 °C / 1 h, Probeninneres
- 4) 1050 °C / 1 h Probenoberfläche
- 5) 1080 °C/6 h Probeninneres



**Bild 4-35:**  
TEM-Analyse im System Phlogopit – Anorthit  
–  $ZrO_2$

X:  $CaAl_2Si_2O_8$  – Phase?

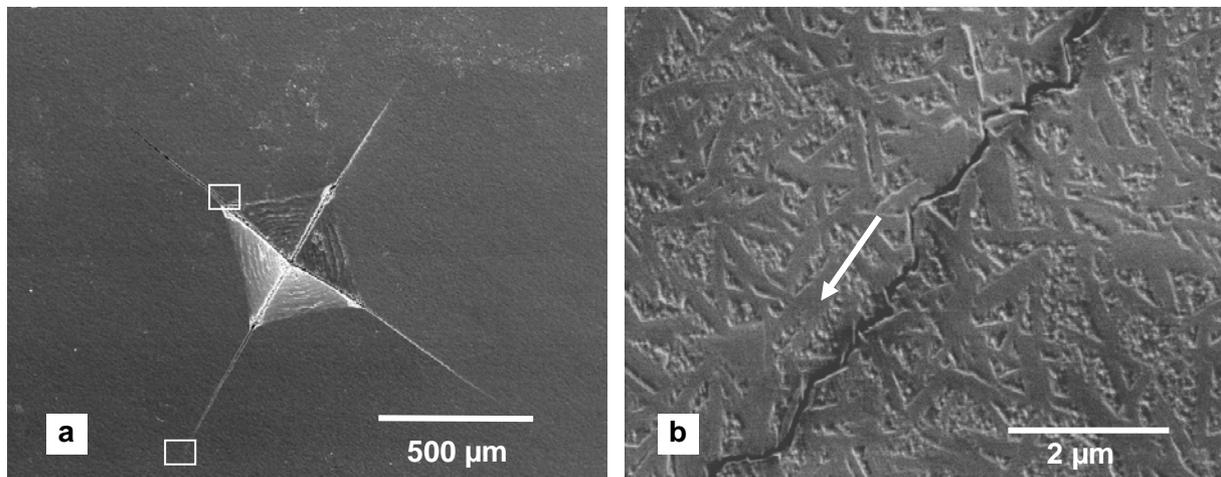
**Tabelle 4-13:**  
EDX– Analyse, At%:

$Na_K$	$Mg_K$	$Al_K$	$Si_K$	$Ca_K$	$Zr_L$
5,5	1,3	37,7	43,1	12,3	3,4

#### 4.10 Verstärkungsmechanismen

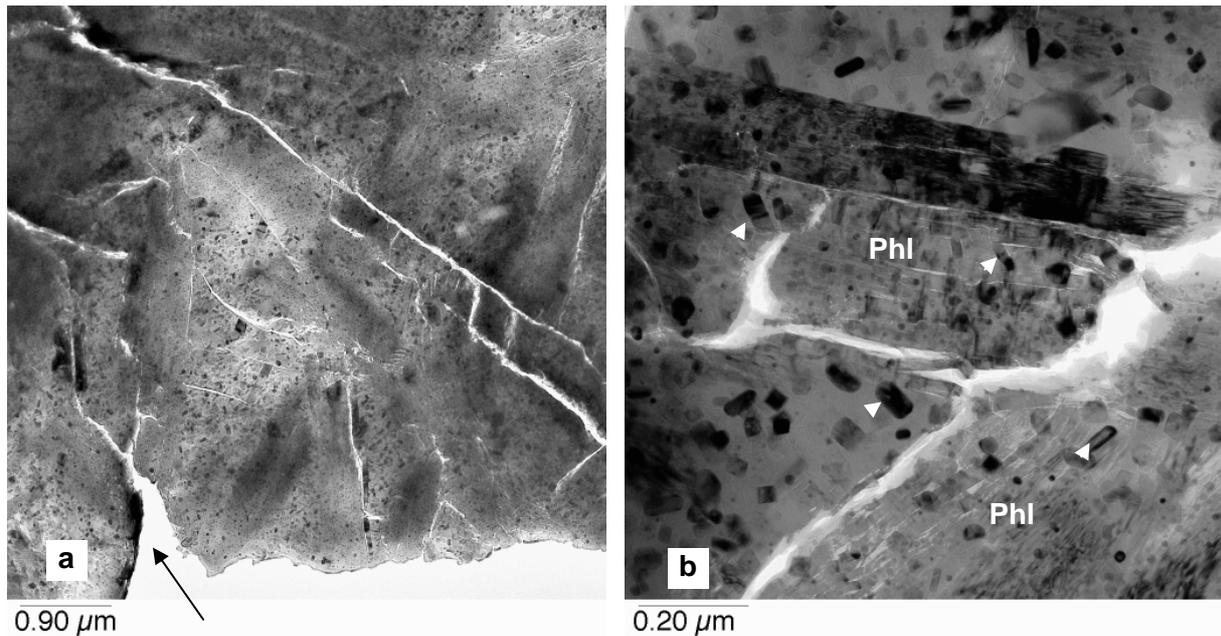
Die Rissausbreitung durch Härteeindrücke wurde im REM untersucht. Außerdem wurden TEM-Proben von Härteeindrücken und ‚single-scratches‘ präpariert, um die wirksamen Verstärkungsmechanismen zu untersuchen.

Bilder 4-36a zeigt eine REM-Aufnahme der zerstörten Zone und das radiale Rissystem, welches unter der Einwirkung eines Härteeindrucks von 98,1 kN entstand. In der Druckzone unter dem Eindruck sind ringförmige Rissstrukturen (cone-cracks) zu erkennen. Trotz der hohen Last sind keine Ausbrüche oder laterale Risse zu erkennen. Die Grenzen des Eindrucks sind gut zu erkennen. Bild 4-36b zeigt den Verlauf eines radialen Risses entlang der Grenzflächen zwischen Glimmer und Glasphase. Hier ist **Rissablenkung** als Verfestigungseffekt durch die eingelagerte Kristallphase wirksam. Rissverzweigung und Mikrorissbildung war im Bereich der radialen Risse in der Regel nicht zu erkennen.



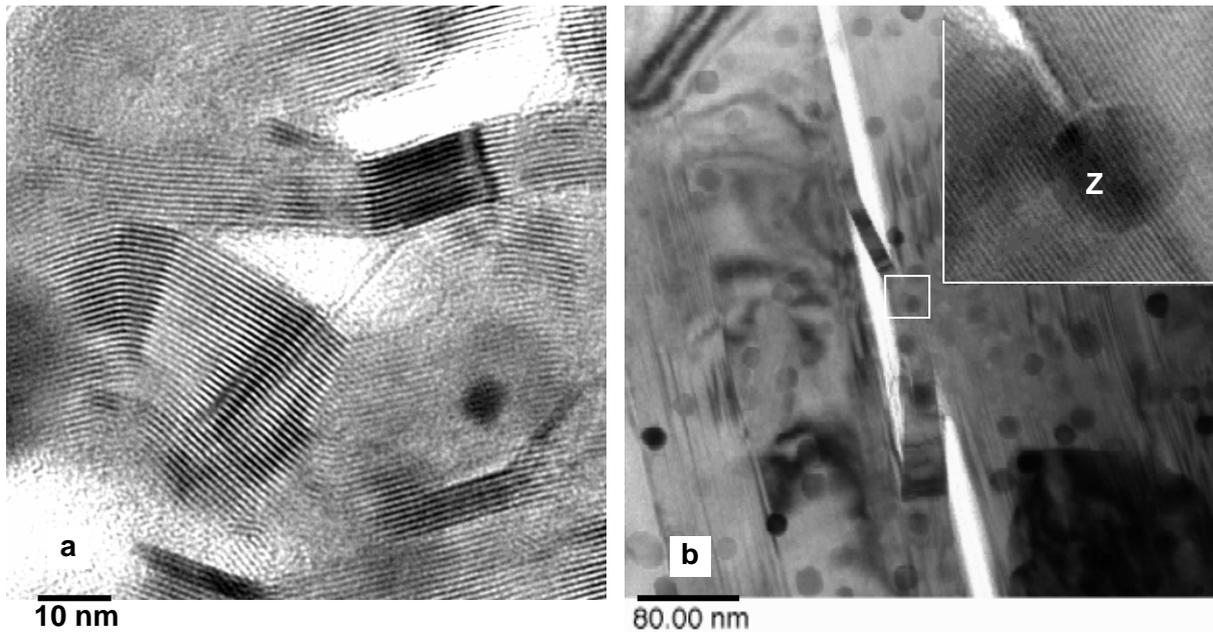
**Bild 4-36a+b:** Vickers-Härteeindruck und Rissystem, Ch44, KB 680 °C/2 h + 900 °C/1 h + 1020 °C/3 h  
 a: Härteeindruck durch einen Vickers-Diamant und radiales Rissystem  
 b: Ausschnitt aus a: Rissablenkung durch die Glimmerkristalle

Bild 4-37a zeigt eine TEM-Aufnahme im Eckenbereich (Pfeil) des Härteeindrucks. In diesem noch durch starke Scherkräfte beeinflussten Bereich ist ein stark verzweigtes System von kleinen Rissen und Mikrorissen zu erkennen. In der Vergrößerung (Bild 4-37b) wird deutlich, dass die Hauptrisse entlang der Grenzfläche zwischen Kristall und Glasphase entstehen. In den Glimmerkristallen entsteht eine Vielzahl von Mikrorissen entlang der Spaltflächen des Glimmers. Die Pfeile markieren einige erkennbar transformierte Zirkoniumoxidkristalle.



**Bild 4-37a+b:** quasiplastisch zerstörte Zone und Risssystem unter der Einwirkung eines Härteeindrucks, Ch44, KB 680 °C/2h + 900 °C/1h + 1020 °C/3 h  
 a: Mikrorisssystem im direkten Einflussbereich eines Härteeindrucks  
 b: Risse an der Grenzfläche Glasmatrix - Kristall, Mikrorisse im Phlogopitkristall (Phl) und  $ZrO_2$ -Umwandlung

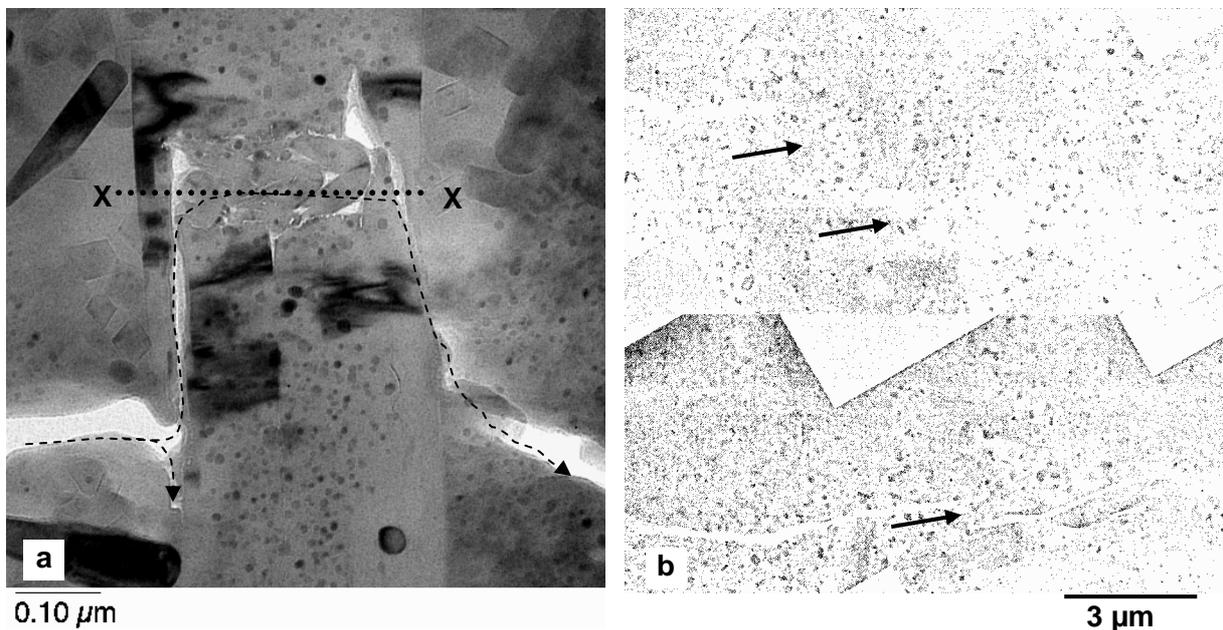
Bild 4-38a zeigt eindrucksvoll wie die Netzebenen der Glimmerkristalle unter dem Einfluss von Scherkräften abgeknickt und gegeneinander verschoben werden und wie kleine Hohlräume und **Mikrorisse** entstehen. Bild 4-37 zeigt einen Glimmerkristall im Medianrissbereich senkrecht unter der bei einem Ritztest herausgefrästen Kerbe. In diesem Bereich werden keine starken Verbiegungen der Netzebenen mehr festgestellt. Vielmehr scheint annähernd ein einachsiger Zugspannungsfall vorgelegen zu haben. Das Bild zeigt einen längs auseinander reißen den Kristall, wobei einige Netzebenen **Mikrobrücken** bilden und so noch für einen gewissen Zusammenhalt sorgen. Ob der abgebildete Zirkoniumoxidkristall ein weiteres Aufreißen verhindert ist spekulativ. Die im Kristall eingeschlossenen sphärischen Zirkoniumoxidkristalle sind tetragonal, eine Transformation zu monoklin findet selbst bei direkter Beteiligung am Rissgeschehen nicht statt.



**Bild 4-38a+b:** TEM-Hochauflösung - Gitterebenen der Glimmerkristalle in der Zerstörungszone

a: abgeknickte und gegeneinander verschobene Netzebenen des Phlogopits in der Zerstörungszone eines Härteeindrucks

b: längs gespaltener Phlogopit zentral unter einer durch Ritzen mit einem Ritzdiamant erzeugten Kerbe, der Riss scheint durch einen eingelagerten tetragonalen Zirkoniumoxidkristall (Z) gestoppt zu werden.



**Bild 4-39a+b:** Rissüberbrückung, TEM-Aufnahmen

Rissüberbrückung durch einen Phlogopit-Kristall im Endbereich eines radialen Risses

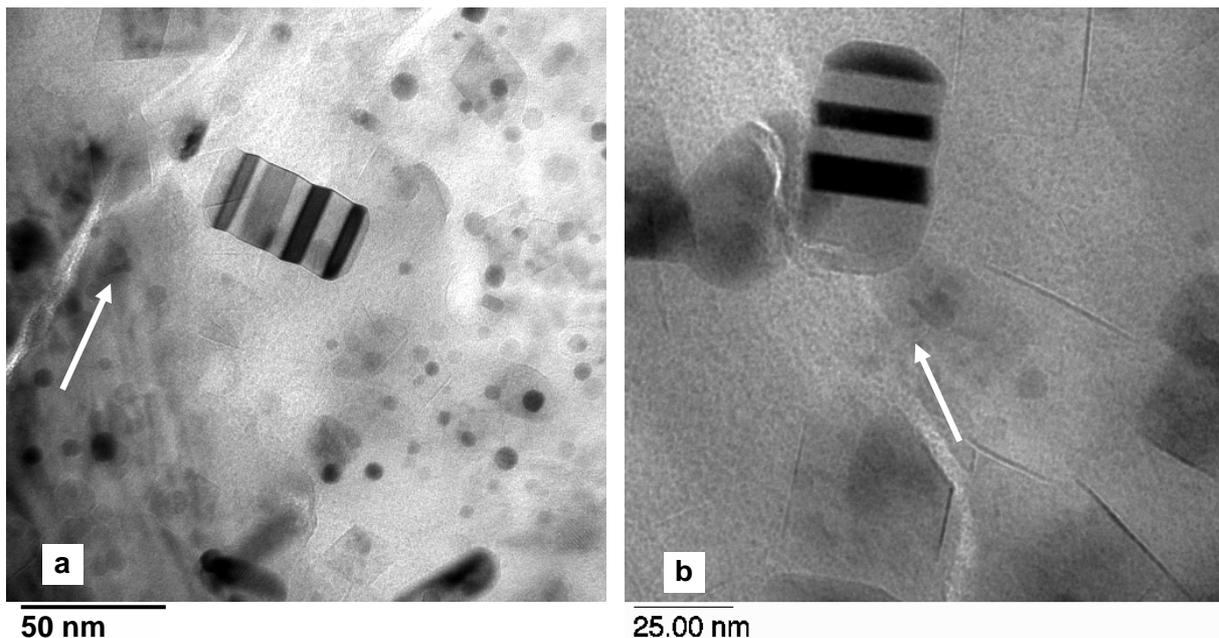
Bild 4-39a zeigt ein Beispiel für **Rissüberbrückung** im Endbereich eines radialen Risses eines Härteeindrucks. Der Riss wird beim senkrechten Auftreffen auf den Phlogopit-Kristall zunächst gestoppt und verzweigt, in Höhe x durchbricht er den Glimmerkristall wobei er eine ‚ziemliche Verwüstung‘ hinterläßt. Hinter dem Kristall führt der Riss in der selben Ebene weiter.

Bei weniger steilem Auftreffen auf die Glimmerkristalle ist die Gefahr des Bruches geringer, es sind dann eher langgestreckte Materialbrücken zu erkennen (Bild 4-37b). Interessant ist, dass der Brückeneffekt im REM nicht zu erkennen ist. Möglicherweise herrschen an der Probenoberfläche andere Bedingungen als im Probeninneren.

### Umwandlungsverstärkung

Die Bilder 4-40a und 40b belegen qualitativ den Mechanismus der Umwandlungsverstärkung in der untersuchten Glimmerglaskeramik mit 6 Ma % Zirkoniumoxid. Bei geeigneter Temperatur wachsen zylindrische Zirkoniumoxidkristalle in der Glasphase auf eine Größe, die im Spannungsfeld eines Risses von der metastabilen tetragonalen Kristallstruktur in die monokline Struktur umwandeln.

Die kleinsten umgewandelten Kristalle waren 30 nm lang und 20 nm breit. Selbst bei diesen kleinen Kristallen konnte regelmäßig die Domänenstruktur der Umwandlungs-Zwillinge festgestellt werden. Umgewandelte und verzwilligte Zirkoniumoxidkristalle wurden jedoch nur in der unmittelbaren Umgebung von Rissen gefunden. Bereits wenige  $\mu\text{m}$  vom Riss entfernt konnte nur tetragonales  $\text{ZrO}_2$  gefunden werden.



**Bild 4-40a+b:** TEM-Analyse zur Umwandlungsverstärkung, B09 1050 °C / 3 h, bereits kleinste Zirkoniumoxidkristalle wandeln in der Umgebung von Rissen um, dies ist deutlich an den Zwillingsdomänen zu erkennen, die Richtung der Rissausbreitung ist durch Pfeil markiert

Die Tabelle 4-14 zeigt die Größe der  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle in Abhängigkeit von der Kristallisations-Temperatur am Beispiel der Glaskeramik B09. Die Primärteilchen werden in den Glimmerkristallen eingeschlossen und bleiben daher auch bei höherer Temperatur klein. In der Glasphase reifen die  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle. Ab einer Temperatur von ca. 1000 °C konnte mittels XRD verstärkt monoklines Zirkoniumoxid in aufgemahlene Proben nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass Teilchen ab ca. 30 nm umwandlungsfähig sind.

**Tabelle 4-14:** Teilchengröße  $ZrO_2$ , B09 nach unterschiedlicher Temperung

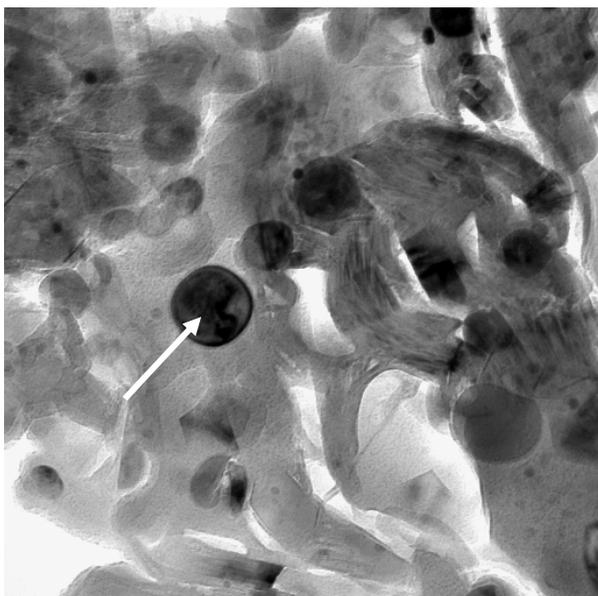
Temperung	850 °C/1 h	900 °C/1 h	+975 °C/3 h	+1000 °C/3 h	+1025 °C/3 h
Primärteilchen / Phlogopitmatrix	9,0 nm	8,2 nm	9,5 nm	10,2 nm	11,6 nm
in Glasmatrix	9,0 nm	17,7 nm	33,7 nm	49,8 nm	68,6 nm

Temperung	+1050 °C/3 h	+1100 °C/3 h	+1200 °C/1 h
Primärteilchen / Phlogopitmatrix	12 – 15 nm	12 – 15 nm	1 µm
in Glasmatrix	100 nm	300 nm	1 µm

### Einfluss von Seltenen Erden auf die Umwandlungsverstärkung

Zur Farbgebung wurden der Glimmerglaskeramik seltene Erden (Erbium, Terbium, Cer, Praseodym) zugegeben. Neben den verbogenen Phlogopit-Kristallen und zerrissener und unter dem hohen Druck plastisch verformter Glasphase sind relativ große Zirkoniumoxid-Kristalle zu erkennen, die trotz hoher Lasteinwirkung nicht in die monokline Modifikation umgewandelt sind. EDX Analysen bestätigen, dass die seltenen Erden mit ca. 10 % in den Zirkoniumoxid-Kristallen angereichert sind. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Zirkoniumoxidkristalle tetragonal bzw. kubisch stabilisiert sind.



100.00 nm

**Bild 4-41:** zerstörte Zone im ‚scratch‘-Bereich Ch13, 900 °C/1 h + 1020 °C/3 h, zur Einfärbung mit Zusatz von seltenen Erden  
sphärische  $ZrO_2$ -Kristalle sind trotz der hohen Lasteinwirkung nicht umgewandelt

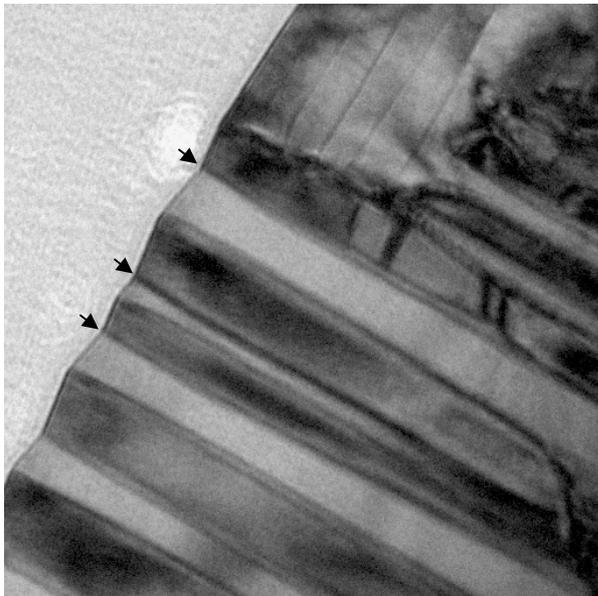
### Mikrorissverstärkung

Ab 1100 °C erreichen die Zirkoniumoxid-Kristalle in der Glasmatrix eine Größe, welche beim Abkühlen eine spontane Transformation ermöglicht (Tabelle 4-15). Eine Mikrorissbildung konnte jedoch weder durch die spontan umgewandelten Kristalle (Bild 4-42), noch durch die spannungsinduzierte Umwandlung von  $ZrO_2$ -Kristallen erzielt werden (Bild 4-40a+b).

Die Mikrorissverstärkung durch Umwandlung von Zirkoniumoxid kann in den untersuchten Glaskeramiken daher ausgeschlossen werden.

**Tabelle 4-15:** monokliner Anteil von  $ZrO_2$  durch spontane Umwandlung beim Abkühlen

Temperatur	1100 °C/3 h	1150 °C/1 h	1200 °C/1 h	1300 °C/10 min
$ZrO_2$ mon.	0,26	0,43	0,80	0,90



30.00 nm

**Bild 4-42:** TEM-Untersuchung der Mikrorissverstärkung durch Umwandlung von Zirkoniumoxid

B09 1100 °C/3 h

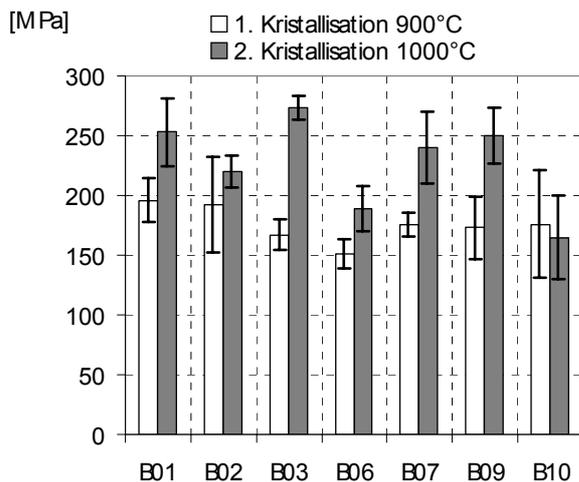
Die Grenzfläche von Umwandlungszwilling zur Glasmatrix ist geschlossen, es erfolgt keine Ablösung [vergl. z. B. Mich94, S. 284]

## 4.11 Ergebnisse: Mechanische Eigenschaften

### 4.11.1 Biegefestigkeit

#### Große Glasblöcke B01 – B10

Die 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten der großen Blöcke liegen zwischen 160 MPa und 275 MPa, wobei ein systematischer Einfluss der Zusammensetzung nicht erkennbar ist. Da die Keimbildung bereits bei der Abkühlung erfolgte, war eine gezielte Beeinflussung des Gefüges bei der Kristallisation nicht mehr möglich. Eine deutliche Verfestigung bei der zweiten Kristallisation ist erkennbar (Bild 4-43). Dies ist auch darin begründet, dass nach der ersten Kristallisation das Glimmergefüge größtenteils noch nicht vollständig ausgebildet war, dies ist besonders für B03 zutreffend. Die Festigkeit der Standard-Versätze B01 und B09 nach der zweiten Kristallisation liegt bei 250 MPa. Ein höherer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil bei B03 hat sich positiv ausgewirkt, obwohl mehr Kornerupin kristallisiert ist. Die Glaskeramik B02 hat trotz eines höheren Zirkoniumoxidgehaltes von 8 % keine höhere Festigkeit. Das Gefüge ist im Vergleich zu B01 wesentlich grobkristalliner. Der Versatz mit Barium B06 führte dagegen zu einem sehr feinkristallinen Gefüge, die Festigkeit war dennoch gering. Der Vergleich von B01, B07 und B09 zeigt, dass unterschiedliche Ca-Anteile bis 2,5 Masse % keinen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit haben. Die Festigkeit der Kornerupin-Glaskeramik B10 liegt bei 160 – 170 MPa.



**Bild 4-43:**  
4-Punkt-Biegebruchfestigkeit einiger Glaskeramiken nach erster und zweiter Kristallisation (Mittelwert +/- St.abw.)

### Vergleich zwischen 4-Punkt und 3-Punkt-Biegefestigkeit

Die Abmessungen der kleineren Blöcke, welche mit dem Auslauftiegel geschmolzen wurden, reichten nicht aus, um die Festigkeit in der 4-Punkt Anordnung zu prüfen. Aus diesen Proben wurden kleinere Stäbchen gesägt und mit der 3-Punkt Anordnung geprüft. Zum Vergleich der beiden Prüfmethode wurden die jeweils größten Bruchstücke von B03 aus der 4-Punkt-Prüfung auf die entsprechende Abmessung für die 3-Punktprüfung geschliffen und noch mal geprüft. Nach der ersten Kristallisation wurde ein deutlicher Unterschied zwischen 4-Punkt und 3-Punkt-Belastung gemessen. Nach der zweiten Kristallisation sind keine Unterschiede festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-16 dargestellt.

**Tabelle 4-16:** Vergleich zwischen 4-Punkt und 3-Punkt Biegebruchfestigkeit, B03

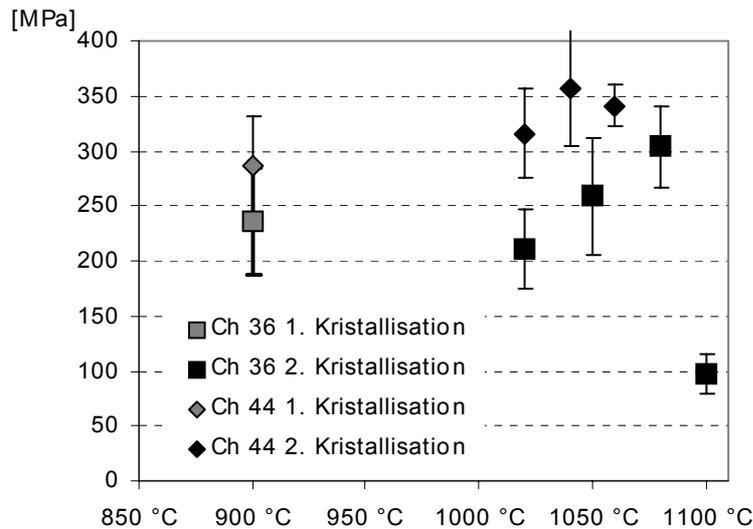
Prüfmethode	1. Kristallisation 900 °C		2. Kristallisation 975 °C		1000 °C	
	3-Punkt	232 MPa +/- 32 MPa	261 MPa +/- 16 MPa	274 MPa +/- 35 MPa		
4-Punkt	167 MPa +/- 13 MPa	257 MPa +/- 21 MPa	273 MPa +/- 10 MPa			

### Kleine Glasblöcke

Der Einfluss der Keimbildung und der Kristallisationstemperaturen auf die Biegebruchfestigkeit wurde ausführlich bei den beiden Chargen Ch36 und Ch44 untersucht, welche sich durch unterschiedliche Fluorgehalte auszeichnen. Den Ergebnissen liegen jeweils mindestens 2 x 9 Proben aus zwei kleinen Blöcken zu Grunde. Bei einigen ausgewählten Temperaturen wurden zur Ermittlung der Weibull-Parameter 4 x 9 Proben gebrochen.

Bild 4-50a zeigt die Biegefestigkeit der Ch44 nach erster und zweiter Kristallisation in Abhängigkeit von der Keimbildung. Die besonders niedrigen Festigkeiten für Keimbildung bei 650 °C und 780 °C korrelieren mit einem hohen Anteil an Rest-Norbergit in den grobkristallinen Gefügen. Effektive Keimbildung findet statt bei 680 °C bis 710 °C. Bereits nach der ersten Kristallisation ist ein feinkristallines Phlogopit-Gefüge vorhanden, wodurch eine hohe Festigkeit erreicht wird.

Bild 4-44 zeigt die Biegefestigkeiten von Ch44 und Ch36 mit jeweils optimierter Keimbildung in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Ch44 zeigt einen deutlichen Verfestigungseffekt. Die maximale Festigkeit wird nach der 2. Kristallisation bei 1040 °C erzielt. Bei Ch36 tritt ein Verfestigungseffekt erst bei höherer Temperatur auf. Bei 1080 °C und 3 Stunden Haltezeit wurde ein Maximum erreicht. Bereits eine auf sechs Stunden verlängerte Haltezeit bei 1080 °C führte zu einem Festigkeitsabfall auf unter 100 MPa und zu deutlicher Porosität einhergehend mit der Kristallisation von Indialit.



**Bild 4-44:** Biegefestigkeiten in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur  
Ch44, KB: 700 °C, Ch36, KB: 720 °C, 1. Kristallisation: 1 h, 2. Kristallisation: 3 h

Zum Vergleich wurden mit dem zirkoniumoxidfreien Ansatz die folgenden Festigkeiten erzielt:

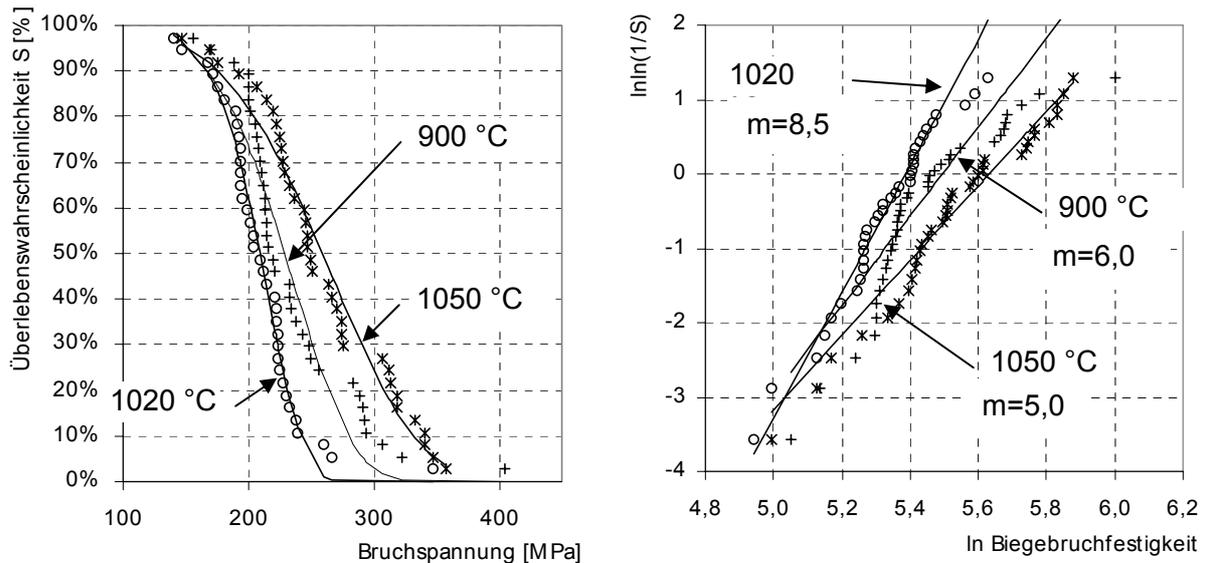
**Tabelle 4-17: Kristallgröße und Biegefestigkeit von Z0**

Temperung:	650 °C / 2 h + 900 °C / 1 h	630 °C / 72 h + 900 °C / 1 h
Kristallgröße:	100 µm	30 µm
Biegefestigkeit:	121 +/- 4,8 MPa	145 +/- 16,3 MPa

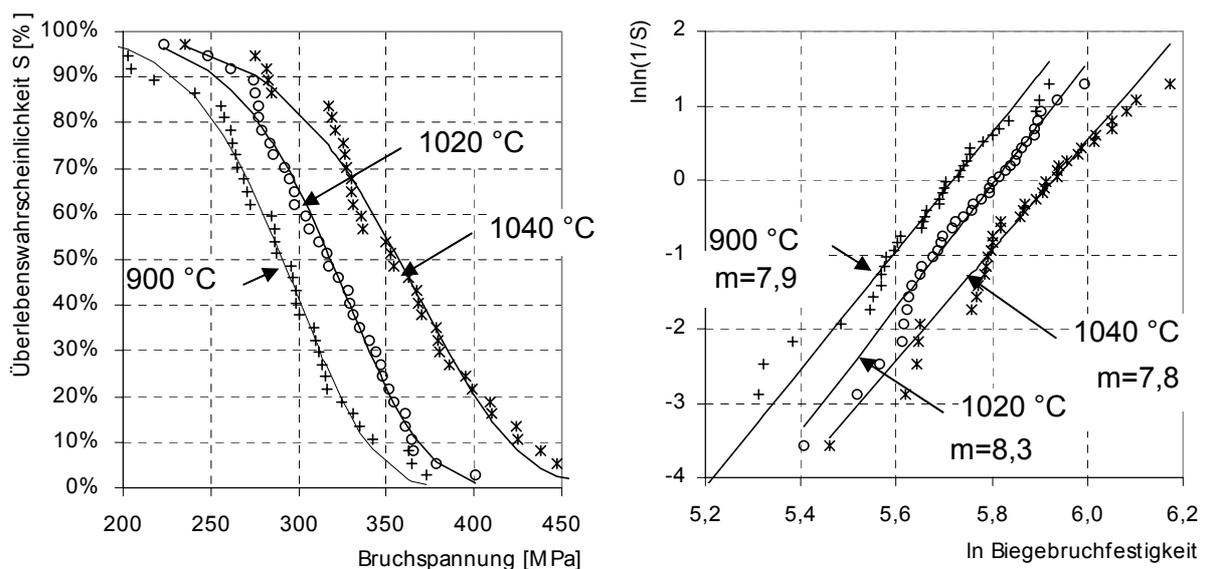
**Weibull-Verteilung**

Die Weibullparameter der aussichtsreichsten Proben wurden bestimmt. In Bild 4-45 und 4-46 sind die Ergebnisse von Ch36 und Ch44 für drei verschiedenen Temperungen dargestellt. Die Messwerte lassen sich gut durch die Weibullfunktion annähern. Links ist die Überlebenswahrscheinlichkeit aufgetragen. Z. B. überleben 95% der bei 1040 °C kristallisierten Proben eine Belastung von 250 MPa. Aus der Steigung in der Darstellung rechts kann der Weibullparameter  $m$  abgelesen werden, der ein Maß für die Streubreite der Einzelwerte ist. Man erhält bei Ch44 Werte um acht, bei Ch36 Werte von 5,5 bis 8,5.

Ch36 zeigt sogar einen Festigkeitsabfall bei 1020 °C gegenüber 900 °C. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.



**Bild 4-45:** Biegebruchfestigkeit der Charge 36, Keimbildung bei 720 °C/ 2 h, links: Überlebenswahrscheinlichkeit gegen Bruchspannung, rechts: Weibull-Plot



**Bild 4-46:** Biegebruchfestigkeit der Charge 44, Keimbildung bei 700 °C/ 2 h, links: Überlebenswahrscheinlichkeit gegen Bruchspannung, rechts: Weibull-Plot

### Untersuchung der unterkritischen Rissausbreitung

Die Grundlage für die Abschätzung der Lebensdauer eines Bauteils ist die Kenntnis dessen Spannungszustandes und die Kenntnis der Parameter der unterkritischen Rissausbreitung. Die unterkritische Rissausbreitung ist besonders bei glasigen und keramischen Materialien i. A. in feuchter Atmosphäre größer als in trockener Atmosphäre oder Vakuum. Die Proben wurden daher in Wasser gelagert und während der Messung nass gehalten. Für die Messung wurde eine Probe mit hoher und gut reproduzierbarer Inertfestigkeit ausgewählt.

Tabelle 4-18 zeigt die 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit bei verschiedenen Spannungsraten. In Bild 4-47 sind die Einzelwerte graphisch dargestellt. Die Regressionsgerade über alle Ein-

zelwerte, sowie über die Mittelwerte wurde zur Bestimmung der Parameter des unterkritischen Risswachstums, die in Tabelle 4-19 aufgelistet sind, herangezogen.

**Tabelle 4-18:** unterkritisches Risswachstum in H<sub>2</sub>O, Abhängigkeit der 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit von der Spannungsrate, Ch44, KB: 700/2 +900/1 +1040/3

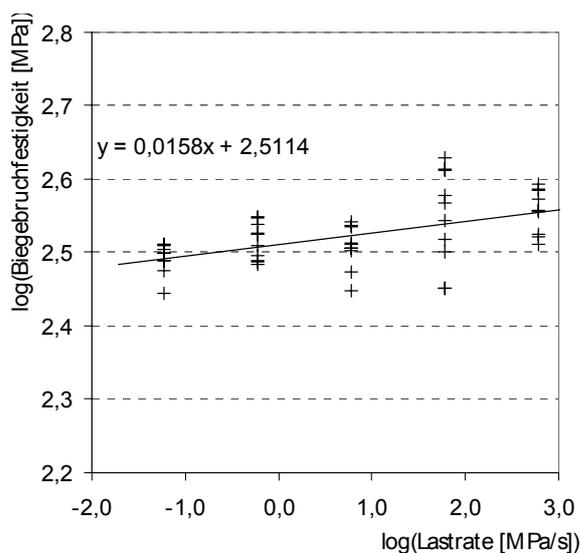
Traversen- geschwindigkeit:	18 mm/min	1,8 mm/min	0,18 mm/min	18 µm/min	1,8 µm/min
Spannungsrate ca.:	600 MPa/s	60 MPa/s	6 MPa/s	0,6 MPa/s	0,06 MPa/s
Bruchspannung $\sigma_0$	361 MPa +/- 24 MPa	355 MPa +/- 52 MPa	321 MPa +/- 21 MPa	328 MPa +/- 19 MPa	312 MPa +/- 14 MPa

Anmerkung:

Die Traversengeschwindigkeit 1,8 mm/min entspricht der üblichen Belastungsgeschwindigkeit zur Bestimmung der Inertfestigkeit. Hier sollte ein Plateau erreicht sein. Bei noch höheren Geschwindigkeiten ist sogar noch ein Anstieg der Festigkeit zu verzeichnen, der aber statistisch nicht signifikant ist. Insgesamt lässt sich feststellen, dass bei niedrigen Lastraten die Streubreite geringer ist. Eine weitere noch kleinere Lastrate würde die Zuverlässigkeit des Prüfergebnisses folglich deutlich erhöhen.

**Tabelle 4-19:** Parameter des unterkritischen Risswachstums, Ch44, 1040 °C/3 h

	$\log B_0$	S	$B_0$	n
aus Einzelwerten	2,511	0,0158	324,6 MPa	62,3
aus Mittelwerten $\sigma_0$	2,512	0,0162	325,1 MPa	60,7



**Bild 4-47:** Bestimmung der Parameter des unterkritischen Risswachstums, Ch44 nach 2. Kristallisation bei 1040 °C / 3 h

#### 4.11.2 Bruchzähigkeit $K_{Ic}$

##### Vergleich der Prüfmethode:

Eine Gegenüberstellung der Prüfergebnisse dreier Proben nach der zweiten Kristallisation, welche nach verschiedenen Methoden gemessen wurden, erfolgt in Tabelle 4-20.

Mit der Eindruckmethode (IF) wurde die Bruchzähigkeit der zirkoniumoxidhaltigen Glaskeramiken zu  $1.5 \text{ MPam}^{0.5}$  bestimmt. Bei der Glaskeramik Z0 ohne Zirkoniumoxid entstanden durch den Vickerseindruck laterale Risse, welche zu großen Ausbrüchen führten, so dass weder die Bestimmung der Vickershärte, noch die Messung der radialen Risslänge möglich waren.

Die Prüfung an einer gekerbten Biegeprobe ergibt ebenfalls  $1.5 \text{ MPam}^{0.5}$ , sofern die Kerbe mittels einer Rasierklinge und Diamantsuspension nachgekerbt wurde. (SEVNB-Methode, vergl. Kap. 2.3.4) Dieser Wert wurde auch für die Probe Z0 gemessen.

Deutlich höhere Werte erhält man, wenn der Sägekerb nicht nachgeschärft wird. Der größere Kerbgrundradius erschwert die Rissinitiierung. Dies hat zur Folge, dass zu hohe Bruchzähigkeitswerte ermittelt werden. Die hohe Streuung der Messwerte zeigt, dass die so ermittelten Messwerte unzuverlässig sind.

Die Bruchzähigkeit nach der Chevron-Methode (CNB) wurde gemessen, um ein eventuelles R-Kurvenverhalten nachzuweisen. Bei dieser Methode wird während der Messung ein langer Anriss erzeugt und die Probe kontrolliert gebrochen. Bei einem ausgeprägten R-Kurvenverhalten wäre ein gegenüber der SEVNB - Methode höherer  $K_{Ic}$  - Wert zu erwarten gewesen.

Bei den Proben Z0 und Ch44 sind die mit den verschiedenen Methoden gemessenen Werte jedoch identisch. Eine Zunahme der Bruchzähigkeit mit wachsender Risslänge konnte also nicht gezeigt werden.

Die Chevron-Werte (CNB) von Ch36 sind niedriger als die SEVNB-Werte. Eine Analyse der Einzelwerte ergibt, dass dies auf einzelne Werte zurückzuführen ist, welche deutlich unter dem übrigen Niveau liegen. Möglicherweise wurden diese Proben bei der Präparation bereits soweit vorgeschädigt, dass kein zuverlässiges Messergebnis mehr erzielt werden konnte.

**Tabelle 4-20:** Vergleich der Prüfmethode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]: jeweils 1. Kristallisation bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  / 1 Stunde + 2. Kristallisation bei  $1020 \text{ }^\circ\text{C}$  / 3 Stunden

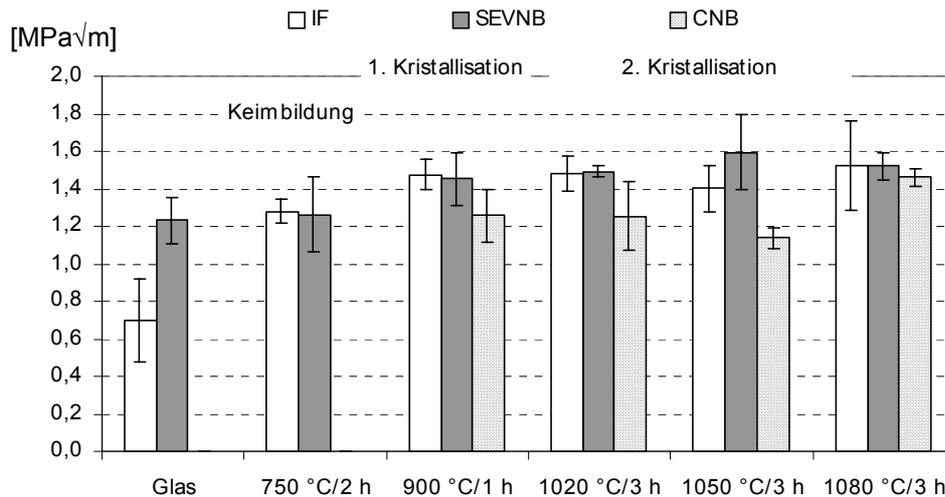
Prüfmethode	Z0	Ch44	Ch36
IF	*)	1,50 +/- 0,10	1,48 +/- 0,09
SEVNB	1,51 +/- 0,06	1,55 +/- 0,08	1,49 +/- 0,03
SENB	1,90 +/- 0,49	1,88 +/- 0,38	2,23 +/- 0,60
CNB	1,50 +/- 0,08	1,54 +/- 0,10	1,25 +/- 0,18

\*) nicht bestimmbar wegen Abplatzung u. lateraler Rissbildung

### Kristallisationstemperatur und Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeit von Ch36 wurde nach verschiedenen Temperstufen gemessen (Bild 4-48), um etwaige Verstärkungsmechanismen zu ermitteln. Als Ergebnis zeigt sich kein eindeutiger die Bruchzähigkeit erhöhender Effekt nach der zweiten Temperung.

Den Einfluss der Keimbildung zeigt Bild 4-50b. Eine geringere Bruchzähigkeit haben die Proben, bei denen die Phlogopit-Phase noch nicht oder noch nicht vollständig kristallisiert ist.



**Bild 4-48:** Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Kristallisationstemperatur, Ch36, KB 720 °C

#### 4.11.3 Eindruckhärte

Bild 4-50c zeigt die Eindruckhärte der Ch44 nach unterschiedlicher Keimbildung und Kristallisation. Ein Vergleich mit den Röntgendiffraktogrammen zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Phlogopit-Anteil und Eindruckhärte. Je höher der Phlogopit-Anteil ist desto niedriger wird die Härte. Die Härte lässt sich somit als Maß für den Phlogopit-Gehalt heranziehen. So zeigt die Ch36 im voll kristallisierten Zustand eine Härte von 3,9 GPa im Vergleich zu Ch44 mit 3,5 GPa. Dies ist in Übereinstimmung mit den Röntgenanalysen. Die Eindruckhärte steigt jedoch wieder an, sobald Nebenphasen in größerer Menge kristallisieren.

#### 4.11.4 E-Modul

Der E-Modul nach zweiter Temperung wurde an einigen Biegeproben 3 mm x 4 mm in 3-Punkt Biegung mit einem Auflagerabstand von 40 mm, zu ca. 60 – 70 GPa Proben bestimmt (B01 und B02). Da die Messmethode nicht sehr genau ist, wurden die Werte nicht für alle Proben bestimmt und auch nicht für die Auswertung der Bruchzähigkeit mittels Vickersindruck weiterverwendet. Es ist eine starke Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung.

zung zu erwarten. Für die Glimmerglaskeramik B03 mit relativ hohem Kornerupin-Anteil wurde der E-Modul zu ca. 100 MPa bestimmt.

#### 4.11.5 Bearbeitbarkeit

##### Spanende Bearbeitbarkeit

Die Bearbeitbarkeit wurde mit einer ‚single-scratch‘ Methode bestimmt [Bür99]. Alle Proben mit gut ausgebildetem Phlogopit-Gefüge waren mit dem Ritzdiamant gut bearbeitbar, im Wert vergleichbar mit Messing.

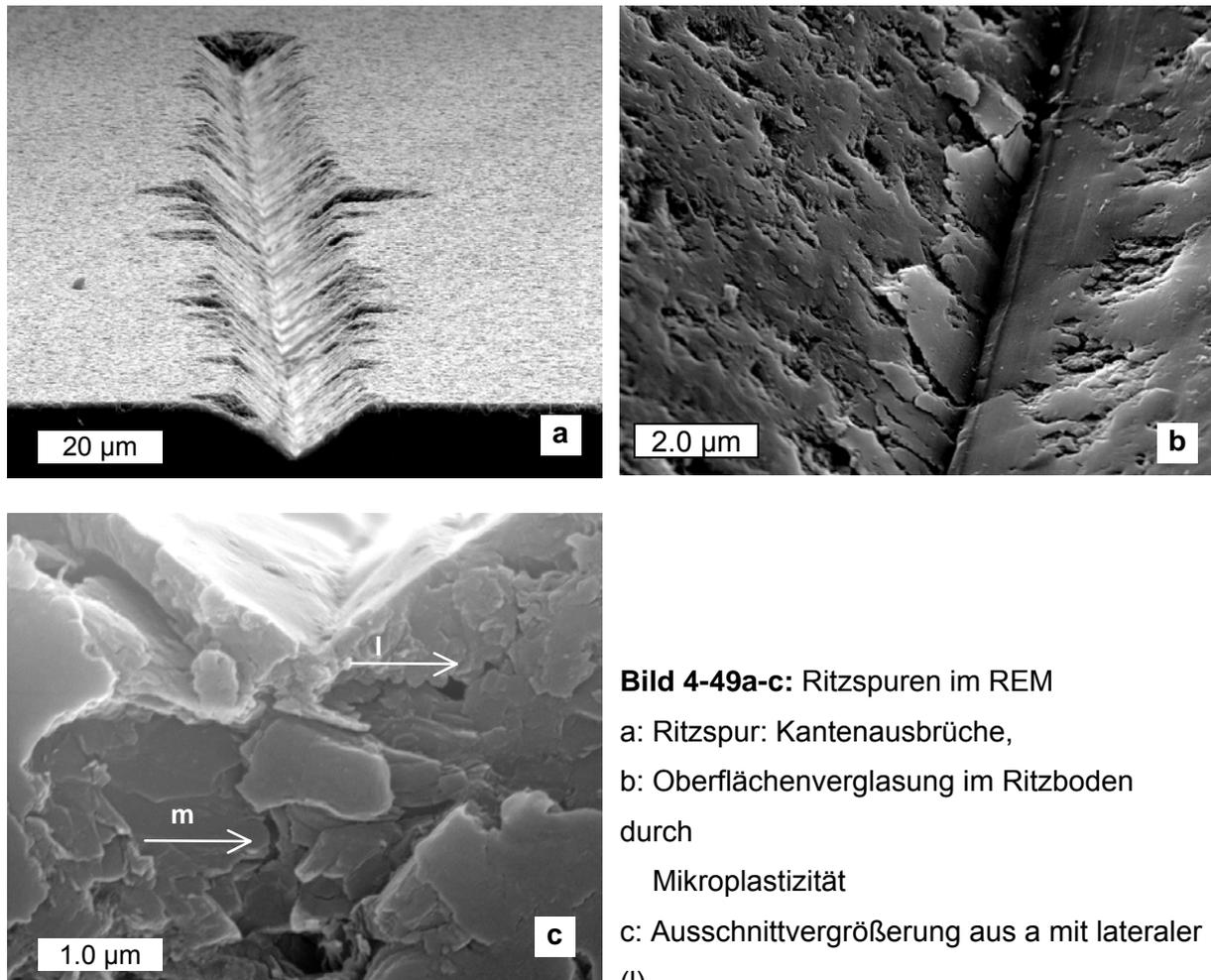
Im Vergleich hierzu war das Ausgangsglas, sowie Proben welche noch Chondroit oder Norbergit enthielten, nicht bearbeitbar. Bei diesen Proben trat bei der geringen Auflagekraft lediglich eine plastische Verformung der Glasphase auf, bei höheren Verformungen brachen größere Splitter heraus. Die Bearbeitbarkeit war nach der zweiten Kristallisation bis 1040 °C trotz höherer Biegefestigkeit nicht deutlich schlechter. Es war nur eine geringe Abhängigkeit der Bearbeitbarkeit von der Kristallgröße festzustellen, wobei das Optimum bei 1,5 µm – 3 µm lag.

Proben der Ch44, welche mehr Phlogopitanteil enthielten als Ch36, zeigten etwas bessere Bearbeitbarkeitswerte. Die besten Bearbeitbarkeitswerte zeigte erwartungsgemäß die Probe Z0 ohne ZrO<sub>2</sub>. (In einem einfachen Vortest wurde mit der Ecke einer Rasierklinge Material aus einem Block herausgeschabt. Die Probe Z0 konnte so ohne Kraftaufwand modelliert werden. Von der Ch44 konnte mit etwas Druck Material abgeschabt werden. Dabei bildeten sich kleine Späne. Ch36 konnte mit der Klinge nur ein wenig angeritzt werden, wobei die Klinge sofort beschädigt wurde.)

Die Abhängigkeit der Bearbeitung von der Keimbildung zeigt Bild 4-50d. Proben, bei denen das Phlogopit-Gefüge nach der ersten Temperung noch nicht vollständig ausgebildet war, waren jeweils nur schwer bzw. gar nicht spanend bearbeitbar.

Die Ritzspuren wurden nach dem Test mit dem REM untersucht. Es waren keine signifikanten Unterschiede bei den Kantenausbrüchen festzustellen (Bild 4-49a).

Die Untersuchung zeigt auch, dass bei spanender Bearbeitung nur eine geringe Schädigungstiefe vorliegt. Mediane und laterale Risse haben eine Länge von 1 - 2 µm (Bild 4-49c). Die glasigen Bereiche in der Ritzspur zeigen eine plastische Verformung, die auch in TEM-Aufnahmen beobachtet werden kann (Bild 4-49b).



**Bild 4-49a-c:** Ritzspuren im REM

a: Ritzspur: Kantenausbrüche,  
b: Oberflächenverglasung im Ritzboden  
durch

Mikroplastizität

c: Ausschnittvergrößerung aus a mit lateraler  
(l)

und medianer (m) Rissausbreitung

### Schleifbearbeitung

Einige Proben wurden in einer CAD/CAM Fräsmaschine zur Herstellung keramischer dentaler Restaurationen (CEREC 3, Fa. Sirona, Bensheim) mit Diamantfräsern zu Inlays geschliffen. Die Tabelle 4-21 zeigt die Schleifdauer. Zum Vergleich wurde eine speziell für die Bearbeitung in der CEREC-Maschine geeignete Dentalkeramik, ein auf Feldspat-Zusammensetzung basierendes feinkristallines Porzellan mit ca. 80 % Glasphase [Sin98], mit in die Tabelle aufgenommen (Vitablocs<sup>®</sup> Marc II, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen). Es zeigt sich, dass die verstärkte Glimmerglaskeramik deutlich längere Schleifzeiten benötigt, als die übrigen Proben. Keine großen Differenzen bestehen zwischen erster und zweiter Kristallisation.

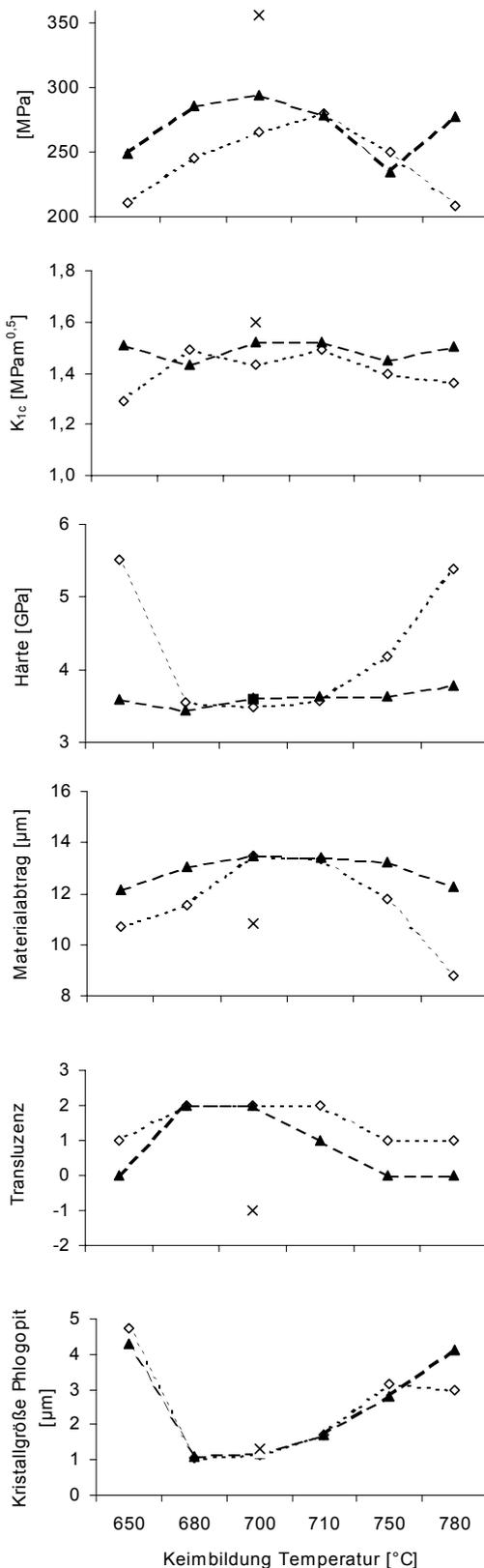
**Tabelle 4-21:** Schleifdauer für ein keramisches Muster-Inlay aus einem Block 10 mm x 12 mm

Ch44 Glas entspannt	Ch44 750 °C/2 h	Ch44 910°C/15 min	Ch44 1040° C/3 h	Z0 900 °C/2 h	Vita MK2 Feldspatkeramik
9 min 24	10 min 06	16 min 44	15 min 38	10 min 46	10 min 27

#### 4.11.6 Transluzenz

Die Transluzenz wurde subjektiv an einem Leuchttisch an 3 mm dicken Proben bestimmt. Die Transluzenz wird von der Korngröße der Glimmer, aber vor allem von den auftretenden Nebenphasen bestimmt. Die Transluzenz nimmt mit zunehmender Größe der Phlogopit-Kristalle nur geringfügig ab. Jedoch ist bei einem gröberen Gefüge eher die Möglichkeit gegeben, dass die Nebenphasen in den glasigen Matrixbereichen wachsen. Sehr stark opakisierend sind Kornerupin und Anorthit, auch Mullit und die größeren Zirkoniumoxid-Kristalle führen zu einer Trübung, jedoch in geringerer Intensität. Die geringste Beeinträchtigung wurde durch die Spinellphasen festgestellt. Dementsprechend hatte die Ch36 mit Spinellphasen noch bei 1060 °C eine sehr gute Transluzenz, wogegen bei Ch44 mit Mullit als weitere Kristallphase die Trübung bereits bei 1040 °C deutlich zunahm. Mit der Kristallisation von Indialit bei Ch36 wurden auch diese Proben opak.

Die Abhängigkeit der Transluzenz von der Keimbildung zeigt Bild 4-50e. Die besten Resultate erhält man bei optimaler Keimbildung, da einerseits die Kristallgrößen kleiner sind und andererseits die Nebenphase Kornerupin unterdrückt werden kann.



**Bild 4-50a-f:**  
 Abhängigkeit der mechanischen und optischen Eigenschaften von der Keimbildungstemperatur  
 Ch44 nach erster und zweiter Kristallisation

a: Biegefestigkeit

b: Bruchzähigkeit, Eindruckmethode

c: Härte

d: Bearbeitbarkeit

e: Transluzenz

f: Kristallgröße

---◇--- 900 °C, 1 h    -▲- 1020 °C, 3 h  
 x + 1040 °C, 3 h



## 5 Diskussion

### 5.1 Chemische Analyse

Zwischen der Einwaage und der chemischen Analyse treten im Rahmen der Analysengenauigkeit keine Unterschiede auf, mit Ausnahme von Fluor, bei dem Verluste zwischen 20 und 50 % der Einwaage auftreten. Im großen Schmelzaggreat war der Fluorverlust höher als im kleinen Schmelztiegel. Dabei ist der prozentuale Anteil um so höher, je mehr zuvor eingewogen wurde. Eigentlich wäre zu erwarten, dass Fluor von der Oberfläche als  $\text{SiF}_4$  abdampft [Gre00], ein Verlust von Si ist jedoch nicht aufgefallen. Eventuell geht Fluor zum großen Teil bereits beim Einschmelzvorgang mit feuchten Rohstoffen ab. Dafür spricht, dass eine Glasfritte die ein zweites Mal aufgeschmolzen wird, deutlich weniger Fluorverlust aufweist. Die selben Erfahrungen beschreibt Heidenreich für fluorhaltige Schmelzen [Hei76]. Bedenkt man den großen Einfluss, den der Fluorgehalt auf die Eigenschaften der resultierenden Glaskeramik hat, dann ist die Reproduzierbarkeit des Fluorgehaltes mit den bestehenden Systemen nicht ausreichend. Hier sollten Maßnahmen getroffen werden, wie zum Beispiel ein ‚cold top‘-Einschmelzbereich.

### 5.2 Keimbildung und Kristallwachstum

#### Grundglas ohne Zirkoniumoxid

Im gewählten Zusammensetzungsbereich erfolgt eine homogene Keimbildung von Phlogopit ohne vorhergehende amorphe Phasentrennung (APS). Das Keimbildungsmaximum liegt im Bereich der Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases. Die Keimbildungsrate ist jedoch extrem gering.

Um ein feinkristallines Gefüge zu erzielen, wie es mit CH 44, 6 %  $\text{ZrO}_2$  bei zwei Stunden Keimbildungsdauer bei 700 °C gelingt, ist eine Keimdichte von  $4,4 \cdot 10^{12}/\text{cm}^3$  erforderlich.

Bei der maximalen gemessenen stationären Keimbildungsrate von  $1,79 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-3}$  bei Z0 resultiert für die Keimbildungsdauer:

$$4,4 \cdot 10^{12} / 1,79 \cdot 10^4 \text{ s} = 2,23 \cdot 10^8 \text{ s} = 2,55 \text{ Jahre}$$

Zur Berechnung der Keimbildungsrate nach der klassischen Theorie der stationären Keimbildung (CNT), Gleichung 2.11 wurden folgende Annahmen in getroffen (Bild 5-1).

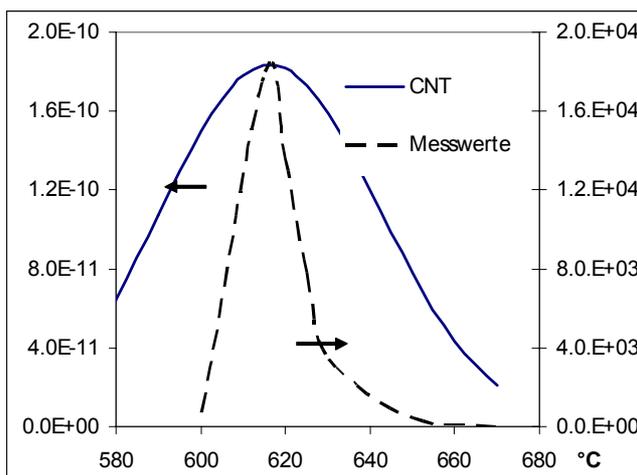
- Schmelztemperatur  $T_s = 1180 \text{ °C}$
- Schmelzwärme  $H_s = 42 \text{ kJ/mol}$ , durch Vergleich mit der Kristallisationswärme von Ag und Au aus DSC-Messung ermittelt
- Molvolumen:  $140 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- Grenzflächenspannung  $\sigma_0 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$  aus Gleichung 2.5  $\beta = 0,45$
- Zusätzlich Reduktion der Oberflächenspannung (Faktor 0,88)

- Viskosität  $\eta$  aus den VFT-Konstanten (Tabelle 4-5)
- $KB_0 = 10^{35} \text{ cm}^{-3}$ , [Lew89, S. 60]

Im Vergleich zu den gemessenen Keimbildungsraten (Bild 4-8) liegen die berechneten um 14 Größenordnungen niedriger.

Auch lässt sich der steile Anstieg der Keimbildungsrate mit abnehmender Temperatur nicht simulieren, selbst wenn man die unsicheren Größen, wie die Grenzflächenspannung oder die Schmelztemperatur von Phlogopit in der Matrix in weiten Grenzen variiert (Bild 5-1). Eine Methode zur unabhängigen Bestimmung der Grenzflächenspannung ohne Verwendung der Resultate aus der CNT zeigt, dass die Grenzflächenspannung von realen subkritischen Keimen wesentlich geringer sein muss als die für makroskopische Kugeln berechnete. Ebenso kann auch der Energiegewinn  $\Delta G_v$  bei der Entstehung kleiner Cluster von dem makroskopischer Phasen differieren [Fok00].

Der kritische Radius  $r_k$  in der Nähe von  $T_g$  beträgt nur etwa 1,25 nm, eine Erklärung, weshalb gerade in der Nähe von  $T_g$  die Keimbildungsrate so stark ansteigt.



**Bild 5-1:**

experimentell ermittelte stationäre homogene Keimbildungsrate [ $1/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ] von Phlogopit und Simulation mit der klassischen Theorie der Keimbildung

$$KB_0 = 10^{35}, \sigma = 0,88 \cdot \sigma_0$$

### Grundglas mit Zirkoniumoxid

Bei einer Zusammensetzung mit 6 Ma. %  $\text{ZrO}_2$  lassen sich homogene einphasige Gläser herstellen, wenn die Abmessungen nicht zu groß sind, so dass die Abkühlung in wenigen Minuten erfolgt. Andernfalls würde bereits während der Abkühlung die unkontrollierte Ausscheidung von Zirkoniumoxid-Dendriten erfolgen.

Eine Temperaturbehandlung der klaren Gläser bei ca. 60 – 100 °C oberhalb von  $T_g$  führt zur homogenen Ausscheidung von Zirkoniumoxid-Nanokristallen und anschließender heterogener Keimbildung von Chondroit- und Phlogopit-Kristallen. Auch hier wurde keine APS festgestellt. Die beobachtete tröpfchenförmige Phase konnte eindeutig den Chondroit-Kristallen zugeordnet werden. Die Beobachtung der sphärisch begrenzten einkristallinen Bereiche kann jedoch auch so interpretiert werden, dass eine (binodale, also eine Keimbildung erfordernde) Phasentrennung erfolgt, wobei die Tröpfchenphase, bedingt durch die hohe Kristallisationsneigung, unmittelbar kristallisiert.

Durch Zusatz von Zirkoniumoxid und die primäre Ausscheidung von nanokristallinen Zirkoniumoxidteilchen erhöht sich die Keimbildungsrate von Phlogopit um mehr als 20-tausendfach. Das Maximum der Keimbildung wird dabei zu höheren Temperaturen verschoben, wodurch sich die Induktionszeit drastisch verkürzt. Somit kann in technisch interessanten Zeiten eine genügend hohe Keimzahl erzeugt werden um ein feinkristallines Gefüge zu erhalten.

Die Existenz von Chondroit oder Norbergit ist für die Keimbildung von Phlogopit nicht erforderlich. Die Ergebnisse lassen den eindeutigen Schluss zu, dass die Keimbildung der Phasen unabhängig voneinander erfolgt. Je nach Anzahl der jeweils gebildeten Keime stehen die Phasen dann beim Wachstum in Konkurrenz um die begrenzten Ressourcen.

### **Wachstum der Glimmerkristalle**

Unterhalb einer Temperatur von 1060 °C wachsen gestörte Glimmerkristalle mit gegenüber der regulären Stöchiometrie erhöhtem Al-Anteil. Bei größeren Glimmerkristallen lassen sich makroskopisch gekrümmte, dendritisch verzweigte Wachstumsformen erkennen. Als Ursache hierfür konnten Störungszonen im Gitteraufbau der Glimmer ausgemacht werden. Zusätzliche, eingeschobene {001}-Halbebenen führen zu einer Verbiegung der benachbarten durchgehenden Netzebenen und ermöglichen dem Kristall die Wachstumsrichtung um einen kleinen Winkelbetrag zu ändern. In der Summe entstehen so die makroskopisch gekrümmten und verzweigten Kristalle. Bei hohen Temperaturen erfolgt eine Rekristallisation zu stöchiometrischem Phlogopit.

Es wurde eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit festgestellt. Das lineare Wachstumsgesetz bedeutet, dass das Wachstum nicht diffusionsgesteuert ist, also dadurch begrenzt, dass bestimmte atomare Bausteine aus zunehmender Entfernung erst herantransportiert werden müssen, sondern grenzflächenkontrolliert erfolgt. Da sich die Zusammensetzung des Phlogopits von der Glasphase unterscheidet, kann man dies so erklären, dass die Wachstumsfront der Glimmerplättchen in immer neue ‚unberührte‘ Glasbereiche hinein wächst und sich schon kurz nach dem Beginn des Wachstums eine schmale Diffusionszone mit stabilen Verhältnissen ausbildet. Mit EDX-Analysen am TEM konnte diese Zone nachgewiesen und auf 500 nm eingegrenzt werden. Ermöglicht wird dieser Mechanismus durch das vorwiegend zweidimensionale Wachstum der Glimmer.

### **Wachstumsgeschwindigkeit**

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Glaskeramik mit  $ZrO_2$  konnte nur grob geschätzt werden. Ein Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten mit und ohne  $ZrO_2$  bei einer bestimmten Temperatur zeigt, dass durch  $ZrO_2$  die Wachstumsgeschwindigkeit verringert wird (0,25  $\mu\text{m}/\text{min}$  gegenüber 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ). Hier ist als wahrscheinliche Ursache eine erhöhte Viskosität der Restglasphase zu sehen.

Für die Kristallisation von Phlogopit sind, wie in Kapitel 4.5 dargestellt, zumindest auf kurze Distanz Diffusionsprozesse in der umgebenden Glasphase erforderlich.

Durch die Förderung der Keimbildung kristallisiert Chondroit in Konkurrenz zu Phlogopit, wodurch die Glasphase an Fluor verarmt. Weiterhin kann angenommen werden, dass nicht das gesamte Zirkoniumoxid ausgeschieden ist, sondern teilweise Bestandteil des Glasnetzwerkes bleibt. Beides führt zu einer festeren Vernetzung der Glasstruktur, wodurch die Wachstumsgeschwindigkeit des Phlogopits reduziert wird.

### 5.3 Phasen- und Gefügeentwicklung

Als weitere Phasen treten bei der ersten Kristallisation Norbergit, Kornerupin und Spinell auf. Die Keimbildung erfolgt heterogen auf kristalliner Unterlage.

Häufig wird Norbergit (und Sellait,  $MgF_2$ ) als erste kristalline Phase beobachtet [Vog92, Chy72]. Aufgrund der Ähnlichkeit mit Chondroit im Röntgenbeugungsdiagramm könnte die Chondroit-Phase aber auch übersehen werden. Eine Umkristallisation von Chondroit zu Norbergit wird von Chyung angenommen [Chy74]. Dies ist wahrscheinlich, da die Zusammensetzung sehr ähnlich ist, und eine unabhängige Neubildung einer anderen Phase mit gleicher Zusammensetzung unwahrscheinlich ist. Eine kristallographische Beziehung zwischen Chondroit und Norbergit konnte in dieser Arbeit jedoch nicht nachgewiesen werden.

Norbergit und Kornerupin wachsen in Konkurrenz zu Phlogopit ab ca. 800 °C und lassen sich vor allem in den Proben nachweisen, in denen die Keimbildung von Phlogopit ungenügend ist. Norbergit und Chondroit sind metastabile Phasen, die sich mit fortschreitender Glimmerkristallisation wieder auflösen.

Die hierbei freiwerdenden Spezies Fluor und Mg werden zum Aufbau des Phlogopits gebraucht. Höland findet in einer ähnlichen Zusammensetzung einen Diffusionshof um die wachsenden Phlogopit-Kristalle, in dem kein Norbergit mehr zu finden ist. Da sich Norbergit auflöst kann er keine stabile Unterlage für die Keimbildung des Phlogopits darstellen. Vielmehr handelt es sich um eine konkurrierende Kristallisation von Norbergit und Phlogopit. Dabei bleibt mit fortschreitender Kristallisation der thermodynamisch stabilere Phlogopit übrig. Höland beschreibt Norbergit als Fluorreservoir für die Bildung des Phlogopits [Höl82].

Bor - freier Kornerupin liegt näher an der Grundzusammensetzung des Glases und bleibt stabil bis 1300 °C. Spinelle wachsen im Verlauf der ersten Kristallisation parallel oder im Anschluss zur Kristallisation von Phlogopit in der an Alkali und Fluor verarmenden Glasmatrix. Es handelt sich hierbei um Mischkristalle von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und Mg-Al-Spinell deren Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Glasphase korreliert. Spinell ist ebenfalls bis 1300 °C stabil.

Zusätzlich können bei der zweiten Kristallisation je nach Zusammensetzung der Restglasphase (Mg-arm bzw. Mg-Überschuss) Mullit oder Indialit zur Kristallisation gebracht werden, indem die Ausgangsgläser einer intensiven Keimbildung unterworfen werden. Andernfalls

erfolgt ein Wachstum der Spinelle bzw. Längenwachstum der gegebenenfalls bereits vorhandenen Kornerupin–Kristalle.

#### 5.4 Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Die geringen Variationen, welche an der chemischen Zusammensetzung des Grundglases durchgeführt wurden, wirken sich auf die empfindlichsten Parameter im Prozess der Keramisierung aus. Mit diesen Änderungen nimmt man Einfluss auf die Keimbildung und auf die Zusammensetzung der Restglasphase. Entsprechend lässt sich das Gefüge der Hauptkristallphase, in diesem Fall des Phlogopits, und die Art der Nebenphasen steuern.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen die Art der Kristallphasen überwiegend von der Keimbildung bestimmt wird, wogegen sich bei höheren Temperaturen die in der Restglasphase thermodynamisch stabileren Phasen ausbilden. Die fertige Glaskeramik besteht in Folge aus einem heterogenen Aufbau, in dem die einzelnen Phasen bestenfalls lokal ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht haben. Erst mit Erreichen der Rekristallisationstemperatur der Hauptkristallphase, also des Phlogopits, ist die Beweglichkeit groß genug, so dass die Phasen entstehen, welche miteinander im Gleichgewicht stehen. Typisch für den Übergangsbereich sind zonar aufgebaute Glimmerkristalle (Bild 4-27).

Im System Phlogopit – Zirkoniumoxid – Anorthit kristallisiert zunächst Zirkoniumoxid und Phlogopit, anschließend eine nicht identifizierte Phase mit der annähernden Zusammensetzung eines Plagioklas (72Anorthit/28Albit). Im zweiten Kristallisationsschritt wurde ab 1050 °C die Kristallisation von Anorthit nachgewiesen. Anorthit zeigte im Gegensatz zu allen übrigen nachgewiesenen Phasen vorwiegend Oberflächenkristallisation.

Die Kombination von Volumen- und Oberflächenkristallisation unterschiedlicher Kristallphasen macht dieses System so komplex, dass eine systematische Optimierung der Eigenschaften nicht erzielt wurde.

#### 5.5 Verstärkungsmechanismeng

Die Zugabe von  $ZrO_2$  hat einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeit der Glimmerglas Keramik. Bereits nach der ersten Kristallisation wurden Biegefestigkeiten bis 290 MPa gemessen. In diesem Stadium liegen die Zirkoniumoxidkristalle noch in einem nicht umwandlungsfähigen nanokristallinen Zustand vor.

Durch die heterogene Keimbildung an  $ZrO_2$ –Kristallen wird ein feinkörniges Phlogopitgefüge möglich. Durch diese **Gefügeoptimierung** ist bereits eine Erhöhung der Bruchfestigkeit gegeben.

Die Rissausbreitung erfolgt bevorzugt entlang der Phasengrenze zwischen den Glimmerkristallen und der Glasphase, sowie entlang der Spaltflächen des Phlogopits. Die TEM–Untersuchungen ließen ebenfalls Risse durch die glasigen Matrixbereiche sowie transkristalline Brüche erkennen.

### **Eigenspannungen**

Die hohe Festigkeit bereits nach der ersten Kristallisation kann nicht auf Zirkoniumoxidumwandlung beruhen, da die Zirkoniumoxidkristalle die umwandlungsfähige Größe noch nicht erreicht haben.

Für die Festigkeit sind wahrscheinlich Eigenspannungen verantwortlich, die sich beim Abkühlen aufgrund der unterschiedlichen Wärmedehnung der Phlogopit-Kristalle und der Glasmatrix aufbauen. Als Verstärkungsmechanismus kommt folglich Rissablenkung und Biegung der Rissfront zur Geltung (crack bowing, line tension effect, [Fab83a]).

### **Rissüberbrückung**

Rissüberbrückung wurde durch TEM-Aufnahmen im Mikrobereich belegt, obgleich REM-Bilder von radialen Rissen nur im Einzelfall diesen Mechanismus erkennen lassen. Ein Riss kann durch einzelne Glimmerplättchen überbrückt werden, wenn er senkrecht auf den Kristall auftrifft. Dabei erfolgt eine Rissabstumpfung (Bild 4-38a). Es können jedoch auch größere Materialbrücken die Rissufer verbinden. Letzteres wurde bei flachem Winkel zwischen Riss-haupttrichtung und Glimmerkristallen beobachtet (Bild 4-38b).

### **Umwandlungsverstärkung**

Bei der zweiten Kristallisation können die Zirkoniumoxidkristalle innerhalb der Glasmatrix auf eine umwandlungsfähige Größe wachsen. Dabei erfolgt ein Wachstum der Zirkoniumoxidkristalle auf eine umwandlungsfähige Größe aber lediglich in der Restglasphase. Damit steht etwa ein Volumenprozent  $ZrO_2$  für die Umwandlungsverstärkung zur Verfügung. In die monokline Modifikation umgewandelte zylindrische Kristalle mit einer Länge von nur 30 nm wurden im Spannungsfeld eines Risses nachgewiesen. Die Prozesszone konnte auf weniger als 200 nm eingegrenzt werden. In größerem Abstand bleiben dagegen auch größere zylindrische  $ZrO_2$ -Kristalle tetragonal. Damit wurde der Mechanismus der Umwandlungsverstärkung zwar qualitativ nachgewiesen, eine rechnerische Abschätzung des Verstärkungseffektes liegt jedoch unter der experimentellen Nachweisgrenze.

Eine Abschätzung des Verfestigungseffektes nach Gl. 2.29 ergibt eine theoretische Zunahme der Bruchzähigkeit um 0,01 bis 0,1  $MPa\sqrt{m}$ .

Hierbei wurde der E-Modul der Glasphase mit 90 GPa, der Volumenanteil umwandlungsfähiger Zirkoniumoxidkristalle mit 2 % und die Breite der Prozesszone mit 200 nm bis 20  $\mu m$  angenommen. Eine Breite von 200 nm wurde im TEM nachgewiesen – 20  $\mu m$  ist ein willkürlich gewählter, in dieser Matrix gerade noch vorstellbarer Wert. Leatherman et al. finden z. B. in einer zirkoniumoxidverstärkten Lithium-Silikat-Glaskeramik deutlich höhere Verstärkungseffekte als die nach Gl. 2.29 berechneten [Lea90].

Auch bei optimistischen Annahmen liegt der Verfestigungseffekt demnach noch innerhalb der Messstreuung. Tatsächlich wurde keine signifikante Erhöhung der Bruchzähigkeit nach der zweiten Kristallisation gemessen.

Die Erhöhung der Biegefestigkeit wird daher auf Oberflächendruckspannungen zurückgeführt, die durch die Umwandlung des Zirkoniumoxids in der durch die Bearbeitung geschädigten Schicht entstehen.

Bei einem Schleifprozess entsteht in der Oberfläche eine stark geschädigte Zone mit vielen Mikrorissen und plastisch verformten Bereichen der Glasphase. In der gesamten Oberfläche erfolgt hierdurch die t-m Umwandlung von Zirkoniumoxid. Sehr kurze Risse, wie sie z. B. beim Schleifen von Biegeproben mit 1000-er SiC-Papier entstehen, könnten hierdurch wirksam gestoppt werden.

Lange, ins Probeninnere gerichtete Risse, die z. B. durch eine grobe Bearbeitung eingebracht werden, profitieren dagegen nicht von diesem Verfestigungsmechanismus.

### **Mikrorissverstärkung**

Mikrorissverstärkung durch spontan umgewandelte  $ZrO_2$ -Teilchen ist ein weiterer bekannter Verfestigungsmechanismus. Mikrorisse wurden jedoch nicht beobachtet.

Die Methode der Mikrorissverstärkung sollte zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit führen – die Biegefestigkeit erhöht sich durch die Mikrorissverstärkung im Allgemeinen nicht. Dies steht konträr zu den gemessenen Werten. Auch wurden mittels TEM keine Mikrorisse an der Grenzfläche zwischen spontan umgewandelten, monoklinen Zirkoniumoxidkristallen und der Glasphase gefunden.

### **Verstärkung durch Ausscheidung weiterer Phasen**

Kornerupin kristallisierte in Form von langen Nadeln. Schon ein geringer Anteil Kornerupin führte zu einer deutlich höheren Härte und höherem E-Modul. Die Bruchzähigkeit nahm etwas ab, ein signifikanter Einfluss auf die Biegefestigkeit war nicht festzustellen. Die Bearbeitbarkeit wurde signifikant schlechter, was durch die Erhöhung der Härte erklärt werden kann.

Mullit und Spinell zeigten beide eine gute Verträglichkeit mit dem Glimmergefüge, insbesondere bei Mullit wurden hohe Festigkeiten erreicht. Im Gegensatz zu den Kornerupin-Nadeln, welche glimmerübergreifend wuchsen, kristallisierte, je nach Fluorgehalt, Mullit oder Spinell in den glasigen Bereichen zwischen den Glimmerkristallen. Ein negativer Einfluss auf die Bearbeitbarkeit wurde auch nicht festgestellt, da ja weiterhin die Rissausbreitung entlang der Grenzfläche zwischen Glasphase und Glimmer möglich ist. Proben mit mehr Mullit waren jedoch weniger transluzent als Proben mit überwiegend Spinell.

Anorthit zeigte im Gegensatz zu allen übrigen nachgewiesenen Phasen eine Oberflächenkristallisation. Hierdurch wurde eine hohe Härte in der Oberflächenschicht erzielt. Anorthit hat einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizient als der Kern der Glimmerglaskeramik, so dass in der Oberflächenschicht Druckspannungen aufgebaut werden können. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [Rei94a] wurde festgestellt, dass die hohe Festigkeit abnimmt, wenn die Oberflächenschicht abgetragen wird.

Ab einer Kristallisationstemperatur von 1080 °C kristallisierte Indialit. Typisch für diese Phase ist der extrem niedrige Wärmeausdehnungskoeffizient. Damit verbunden sind offenbar so hohe Eigenspannungen, dass es zur spontanen Mikrorissbildung kam. Proben mit Indialit waren mikroporös und wiesen Festigkeiten unter 100 MPa auf.

## 5.6 Mechanische Eigenschaften

### Festigkeit

Die Wahrscheinlichkeit für einen bruchauslösenden Fehler innerhalb des belasteten Probenvolumens ist bei der 4-Punkt-Anordnung höher, so dass der Mittelwert der Bruchfestigkeit hier niedriger liegen sollte. Bei der Probe nach der zweiten Kristallisation ist dies nicht der Fall. Die Ergebnisse kann man so deuten, dass die bruchauslösenden Fehler nach der zweiten Kristallisation in der Probe homogen verteilt und daher auch in einem kleinen Volumen immer vorhanden sind und daher bei beiden Prüfmethoden mit gleicher Wahrscheinlichkeit zum Bruch führen.

### Weibull - Modul

Für Keramiken übliche Werte liegen im Bereich  $m = 6 - 20$  [Sal83], die Glimmerglaskeramik liegt damit recht niedrig, d. h. sie weist eine große Streubreite der Festigkeitswerte auf. Von Marx et al. wurden Rissparameter und Weibullmodule von dentalkeramischen Materialien untersucht [Mar01]. Daraus ist ersichtlich, dass mit wenigen Ausnahmen die glaskeramischen Werkstoffe zwischen 5 und 12 liegen. Da sich Glaskeramik durch hohe Homogenität im Volumen auszeichnet, müssen die bruchauslösenden Fehler präparationsbedingt an der Oberfläche angesiedelt sein.

### Unterkritisches Risswachstum

Der Parameter  $n$  liegt mit 60 im Bereich monolithischer Keramik. Glas ist in der Regel korrosionsanfälliger und zeigt meist Werte von  $n$  kleiner 30. Die Restglasphase in der vorliegenden Glimmerglaskeramik ist jedoch sehr  $\text{SiO}_2$ -reich und damit chemisch sehr beständig. Das sehr gute Ergebnis kann aber auch so gedeutet werden, dass das Ermüdungsverhalten im wesentlichen durch die vernetzte Glimmerstruktur bestimmt wird und die glasigen Bereiche im Falle einer Schwächung durch die Glimmerplättchen überbrückt wird (bridging-Effekt).

### Bruchzähigkeit

Im Fall einer Prozesszonerverstärkung wäre bei langen Rissen (CNB-Methode) ein höherer Bruchzähigkeitswert zu erwarten gewesen als bei kurzen Rissen (SEVNB). Dies wurde eindeutig nicht nachgewiesen.

Die Bruchzähigkeit wurde mit  $1,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bestimmt. Sie ist in weiten Bereichen unabhängig von der Kristallitgröße. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der Rissablenkung. Bei sehr kleinen Glimmerkristallen ( $<1\mu\text{m}$ ) wurde eine etwas geringere Bruchzähigkeit gemessen. Möglicherweise kommt dann der Brückeneffekt weniger zum tragen.

## 5.7 Bearbeitbarkeit

Die Ergebnisse zeigen, dass es keinen universell gültigen Wert für die Bearbeitbarkeit eines Materials geben kann. Vielmehr muss man immer die jeweilige Zielsetzung vor Augen haben.

Man muss sich die Frage stellen, welche Prioritäten gesetzt werden. Welchen Stellenwert hat die erzielbare Oberflächengüte, wie ist die Kantenstabilität, der Werkzeugverschleiß, ist die Bearbeitungsgeschwindigkeit wesentlich oder die zur Bearbeitung aufzuwendende Energie? Letzteres ist bei kleinen Teilen sicher untergeordnet. Auch ist zu beachten, welche Möglichkeiten der Bearbeitung gegeben sind. Welche Parameter lassen sich in welchen Grenzen verändern? Als Beispiele seien die Umfangsgeschwindigkeit des Werkzeuges, Vorschub, Effektivität der Kühlmittelzufuhr genannt. Letztendlich kommt den Werkzeugen selbst natürlich die größte Bedeutung zu.

Bei den durchgeführten Tests wurde deutlich, dass man klar zwischen spanender und abrasiver Bearbeitung differenzieren muss.

Im Prinzip war eine spanende Bearbeitung der Glaskeramik möglich, sobald die Glimmerphase einen Anteil von mehr als 50 % ausmachte. Dies deckt sich mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, wonach erst die Vernetzung der Glimmerkristalle zur gewünschten Bearbeitbarkeit führen. Dies kann bei einem sehr hohen Aspektverhältnis auch bei einem geringeren Glimmeranteil der Fall sein [z. B. Bea71a, Doe83]. In dieser Arbeit wurden jedoch keine Glimmerkristalle mit einem Aspektverhältnis von mehr als 5-8 erzielt, bzw. konnte dies nicht unabhängig von der Kristallitgröße eingestellt werden. Die spanende Bearbeitbarkeit wurde besser bei einem höheren Glimmeranteil, welcher durch einen höheren Fluorgehalt erzielt wurde. Ob eine wirtschaftliche spanende Bearbeitung dieser feinkristallinen und sehr festen Glimmerglaskeramiken möglich ist, ist fraglich. Im Test wurde ein spanabhebender Diamant verwendet. Bei Verwendung von Einsatzstahl ist ein dramatisch hoher Werkzeugverschleiß zu vermuten. Deutlich besser bearbeitbar war dagegen die unverfestigte,  $ZrO_2$ -freie Glimmerglaskeramik. Hier lagen große gebogene, miteinander vernetzte Glimmerkristalle vor. Die Struktur dieser Glaskeramik dürfte am ehesten mit der von Höland et al. gefundenen Kohlkopfstruktur vergleichbar sein [Höl81]. Auch diesen wurde eine sehr gute Bearbeitbarkeit attestiert [Vog87]. Im Gegensatz hierzu konnten Proben mit einem geringen Anteil an Glimmerkristallen und Proben mit einem hohen Anteil an anderen kristallinen Phasen, sowie Glasproben spanend nicht bearbeitet werden. Restlicher Norbergit, oder die Kristallisation von Kornerupin, Anorthit und Cordierit wirkte sich ungünstig aus. Zwar wurden im Test auch hier geringe Verformungen festgestellt, die mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, dass dies bei großen Kräften auf ein Herausbrechen größerer Splitter beruhte, bei kleineren Kräften auf einer plastischen Verformung der Glasphase, und nicht wie gefordert auf einem gezielten Materialabtrag in der Form des Schneidwerkzeuges.

Nach Beall [Bea71a] und Grossmann [Gro78] ist der Bearbeitbarkeitswert von Macor<sup>®</sup> Glaskeramik besser als der von Messing und einer Aluminiumlegierung.

Auch nach dem single-scratch-Test ist die unverstärkte Glimmerglaskeramik Z0 besser zu bearbeiten als Messing, und die ZrO<sub>2</sub>-verstärkte Glaskeramik immerhin noch vergleichbar gut.

Ganz gegensätzlich sind die Ergebnisse bei schleifender Bearbeitung mit diamantbesetzten Werkzeugen. Hier erfolgt die Kraftereinleitung weniger tangential, die Belastung durch den einzelnen Kontaktpunkt Werkstück – Schleifkorn ist wesentlich geringer und der Materialabtrag erfolgt durch Zerrüttung der Oberfläche, das bedeutet, durch das Zusammenwachsen der Mikrorisse, die durch die vielen Schleifkörner erzeugt werden. Während im Fall der spanenden Bearbeitung die Spaltbarkeit der Glimmerkristalle den Rissfortschritt entlang der Glimmerkristalle in tangentialer Richtung ermöglicht, scheint bei der schleifenden Bearbeitung die hohe Härte der Glimmerkristalle in Richtung der kristallographischen c-Achse die Bearbeitbarkeit zu verringern. Es zeigt sich, dass mit der CEREC-Maschine die Glimmerglaskeramik wesentlich langsamer zu bearbeiten ist, als das Vorläuferglas oder als die teilkristallisierte Chondrodit Glaskeramik. Die Schleifdauer der unverfestigten, ZrO<sub>2</sub>-freien Glimmerglaskeramik war vergleichbar zu der von Glas.

Dies zeigt einen möglichen Weg bei der Herstellung von fester Glimmerglaskeramik auf. Die glaskeramische Vorstufe mit Chondrodit-Kristallen und ‚genügend‘ Glimmer-Keimen lässt sich mit Diamantwerkzeugen schleifend bearbeiten.

Eine kurze Nachtemperung bei 900 ° C – 950 ° C für ca. 15 min führt dann zu einem Werkstoff mit hoher Festigkeit.

Die hohe Zahl von Phlogopit-Keimen bewirkt eine wesentliche Voraussetzung für so ein Verfahren: die Formstabilität selbst bei sehr schneller Aufheizung. Die Proben können direkt in den vorgewärmten Ofen gelegt werden und nach der Kristallisation auch direkt wieder entnommen werden. Jedoch muss 0,4 % lineare Schwindung berücksichtigt werden.

## 6 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war im ersten Teil die Untersuchung der Keimbildung und des Kristallisationsverhaltens einer mit Zirkoniumoxid verstärkten Glimmerglaskeramik mit Na-Fluorophlogopit als kristalline Hauptphase. Insbesondere wurde der Einfluss des Zirkoniumoxides auf die Keimbildung untersucht.

Die Möglichkeiten und Mechanismen der mechanischen Verfestigung der vorkristallisierten Glaskeramik in einem zweiten Tempersschritt durch gezielte Gefügeeinstellung, Wachstum der Zirkoniumoxidkristalle auf eine umwandlungsfähige Größe, sowie durch Ausscheidung anderer Phasen wurden im zweiten Teil untersucht.

Ziel war die Optimierung der Bearbeitbarkeit nach der ersten Kristallisation und eine bestmögliche Verfestigung durch die zweite Kristallisation.

### **Keimbildung und Kristallisation**

Die in der Literatur häufig beschriebene tröpfchenförmige Entmischung konnte nicht beobachtet werden. Die Keimbildung wird wesentlich durch die primäre Ausscheidung von nanokristallinem Zirkoniumoxid begünstigt. Ohne Zirkoniumoxid erfolgt im gewählten Zusammensetzungsbereich des Grundglases eine homogene Keimbildung von Phlogopit mit einem Keimbildungsmaximum im Bereich der Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases.

Bei einer Zusammensetzung mit sechs Masseprozent Zirkoniumoxid lassen sich homogene einphasige Gläser herstellen, wenn die Abmessungen nicht zu groß sind, so dass die Abkühlung in wenigen Minuten erfolgt. Andernfalls würde bereits während der Abkühlung die unkontrollierte Ausscheidung von Zirkoniumoxid-Dendriten erfolgen.

Eine Temperaturbehandlung bei ca. 60 – 100 °C oberhalb von  $T_g$  führt zur homogenen Ausscheidung von Zirkoniumoxid-Nanokristallen und anschließender heterogener Keimbildung von Chondroitin- und Phlogopit-Kristallen. Die maximale Keimbildungsrate erhöht sich hierdurch um mehr als 20-tausendfach. Das Maximum der Keimbildung wird zu höheren Temperaturen verschoben und die Induktionszeit drastisch verkürzt. Somit können in technisch interessanten Zeiten genügend Keime erzeugt werden um ein feinkristallines Gefüge zu erhalten. In den untersuchten Gläsern erfolgt die Kristallisation ohne vorangehende amorphe Phasentrennung.

Unterhalb einer Temperatur von 1060 °C wachsen gestörte Glimmerkristalle mit gegenüber der regulären Stöchiometrie erhöhtem Al-Anteil. Bei größeren Glimmerkristallen lassen sich makroskopisch gekrümmte, dendritisch verzweigte Wachstumsformen erkennen.

Als Ursache hierfür konnten Störungszonen im Gitteraufbau der Glimmer ausgemacht werden. Zusätzliche, eingeschobene {001}-Halbebenen führen zu einer Verbiegung der benachbarten durchgehenden Netzebenen und ermöglichen dem Kristall die Wachstumsrichtung

um einen kleinen Winkelbetrag zu ändern. In der Summe entstehen so die makroskopisch gekrümmten und verzweigten Kristalle.

Anders als für die bekannten sphärisch aggregierten Glimmerkristalle angenommen, ist hier also kein durch die Glasmatrix vorgegebener Zwang für die gekrümmte Morphologie entscheidend. Vielmehr führen Wachstumsstörungen, die aufgrund der nichtstöchiometrischen, Al-reichen und hochviskosen Glasmatrix auftreten, zu Gitterfehlern in deren Folge die Glimmerkristalle gekrümmt wachsen.

Bei höheren Temperaturen und höherer Mobilität der für den Phlogopit erforderlichen Baueinheiten erfolgt die Rekristallisation zu stöchiometrischem Phlogopit.

### **Verfestigung**

Die Zugabe von Zirkoniumoxid hat einen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeit der Glimmerglaskeramik. Bereits nach der ersten Kristallisation wurden Biegefestigkeiten bis 290 MPa gemessen, gegenüber 120 MPa ohne Zirkoniumoxid. In diesem Stadium liegen die Zirkoniumoxidkristalle noch in einem nicht umwandlungsfähigen nanokristallinen Zustand vor.

Durch die heterogene Keimbildung an  $ZrO_2$ -Kristallen wird ein feinkörniges Phlogopitgefüge möglich, wodurch eine Verfestigung gegeben ist.

Umwandlungsfähige  $ZrO_2$ -Teilchen in der Restglasmatrix nach der zweiten Kristallisation konnten nachgewiesen werden. Damit wurde der Prozess der Umwandlungsverstärkung qualitativ nachgewiesen. Es trat jedoch keine signifikante Erhöhung der Bruchzähigkeit ein. Die höhere Biegefestigkeit nach der zweiten Kristallisation wird deshalb durch umwandlungsinduzierte Oberflächendruckspannung erklärt.

Mikrorissverstärkung ist ein weiterer bekannter Verfestigungsmechanismus. Mikrorisse an bereits umgewandelten  $ZrO_2$ -Teilchen wurden jedoch nicht beobachtet.

### **Kristallisation weiterer Phasen**

Durch unterschiedliche Keimbildung und geringe Änderungen des Fluorgehaltes der Gläser konnten im zweiten Kristallisationsschritt Kornerupin, Mullit oder Spinell als weitere Phase kristallisiert werden.

Kornerupin kristallisierte in Form von langen Nadeln. Schon ein geringer Anteil Kornerupin führte zu einer deutlich höheren Härte und Elastizitätsmodul. Die Bruchzähigkeit nahm etwas ab, ein signifikanter Einfluss auf die Biegefestigkeit war nicht festzustellen. Die Bearbeitbarkeit wurde signifikant schlechter. Außerdem führten relativ geringe Mengen Kornerupin zu einer starken Opakisierung des Materials.

Mullit und Spinell zeigten beide eine gute Verträglichkeit mit dem Glimmergefüge, es wurden hohe Festigkeiten erreicht. Im Gegensatz zu den Kornerupin-Nadeln, welche Gefügeübergreifend wuchsen, kristallisierte, je nach Fluorgehalt, Mullit oder Spinell in den glasigen Bereichen zwischen den Glimmerkristallen. Ein negativer Einfluss auf die Bearbeitbarkeit wurde

nicht festgestellt. Proben mit mehr Mullit sind jedoch weniger transluzent als Proben mit überwiegend Spinell.

### **Bearbeitbarkeit**

Durch den Einsatz von Zirkoniumoxid und dessen gezielter Ausscheidung in einem zweistufigen Kristallisationsprozess wurden bearbeitbare Glimmerglaskeramiken mit deutlich höheren Festigkeitswerten hergestellt, als die der bisher bekannten Glimmerglaskeramiken. Der Widerspruch zwischen guter Bearbeitbarkeit und hoher Festigkeit konnte nicht aufgehoben werden. Es ist zwar eine Bearbeitung der Proben mit spanenden Werkzeugen möglich. Die verstärkten Proben sind jedoch deutlich schwerer zu bearbeiten, als die unverstärkten. Eine Optimierung war möglich, indem der Glimmeranteil erhöht wurde. Da die Proben mit höherem Glimmeranteil eine niedrigere Härte hatten, konnte ein inverser Zusammenhang zwischen der gemessenen Härte und der Bearbeitbarkeit festgestellt werden.

Dem ursprünglichen Ziel entsprechend wurde durch die zweite Kristallisationsstufe eine Steigerung der Festigkeit erzielt, bei gleichzeitig verminderter Bearbeitbarkeit.

Die hohen Erwartungen an die zweistufige Kristallisation konnten jedoch nicht erfüllt werden. Vielmehr ist bereits in einem einstufigen Prozess eine hohe Festigkeit bei noch akzeptabler Bearbeitbarkeit möglich.

## 6.1 Summary

The nucleation mechanism of the mica crystals of a machineable mica-glass-ceramic and the growth of the crystals were investigated. The influence of zirconia on nucleation and crystallization was a main topic.

It was the aim of this work to understand the mechanical strengthening of this type of glass-ceramic during a second crystallization step at a temperature, which was higher than the first crystallization temperature.

Strengthening was thought to occur due to the growth of the zirconia particles to a size, where transformation toughening is possible, due to a uniform fine grain size and due to additional phases, which crystallize during the second heat treatment.

It was further the aim to optimize the machineability of the glass-ceramic after a first crystallization step and to achieve a high strength after the second crystallization step.

The material should be useful as a dental CAD/CAM restoration.

### Nucleation and crystallization

In the literature an amorphous phase separation (APS) is described, which enhances the nucleation of mica crystals in similar glass compositions. The TEM did not show APS in the investigated glasses.

Nucleation is promoted by a primary crystallization of nanosized zirconia particles. Without the addition of zirconia a homogeneous nucleation of mica crystals occurs and the maximum nucleation rate is near the transformation temperature of the glass.

Homogeneous glasses could be fabricated with the addition of up to 6 wt. % zirconia. Glasses with higher zirconia content tend to separate dendritic zirconia crystals during cooling of the melt.

A heat treatment of the glass blank with 6 wt. % zirconia at 60 to 100 °C above  $T_g$  leads to a homogeneous crystallization of nanocrystalline zirconia particles. These zirconia particles are heterogeneous nucleation sites for the subsequent crystallization of mica crystals and also of a chondrodite-like phase. The maximum nucleation rate is enhanced by a factor of 20-thousand compared to the zirconia free glass. The high nucleation rate makes it possible to produce a fine-grained mica-glass-ceramic in a reasonable time. No APS in advance to crystallization was detected in the zirconia containing glasses as well.

Up to a crystallization temperature of 1060 °C defective mica crystals with high alumina content are growing in the glassy matrix. A bending and branching of individual mica crystals can be observed. The reason for this special growth form could be found in stacking faults.

Additional inserted {001} half lattice planes cause a bending of the neighboring through-going lattice planes, thus allowing the crystal to change the overall growth direction by a small angle.

The result of many stacking faults are the macroscopically bended and branched mica crystals.

At temperatures above 1060 °C, when the mobility in the glassy matrix is higher, the formation of mica crystals with regular Al-content takes place. This happens by a recrystallization process.

### **Strengthening**

The addition of zirconia dramatically influences the strength of the glass-ceramic. The bending strength is up to 290 MPa after the first crystallization step, compared to 120 MPa without zirconia. At this point the zirconia particles are nanocrystalline. Because of their small grain size there is no contribution of a transformation toughening effect. The strengthening is thus attributed to the fine-grained microstructure, which is a result of the heterogeneous nucleation of mica on zirconia particles.

After the second crystallization transformable as well as transformed zirconia particles could be detected in the glassy matrix. The process of transformation toughening was demonstrated qualitatively. Nevertheless there was no significant increase of the toughness value. This is in conformity with the theory, because the amount of transformable zirconia particles is too low to create a measurable volume effect. The further increase of strength of up to 350 MPa during the second crystallization is therefore attributed to a transformation enhanced surface compression.

Another known strengthening factor is microcrack strengthening. In the investigated glass-ceramics no microcracks could be detected, not even around the bigger transformed zirconia particles. The occurrence of this process can be excluded.

### **Crystallization of additional phases**

It is possible to crystallize either kornerupine, mullite or spinel phases during the second crystallization step by applying different nucleation regimens and by different fluorine contents.

Kornerupine crystallizes with a long needle-like morphology. Kornerupine comes along with higher hardness values and higher Youngs-Modulus, but transparency, machineability and fracture toughness values decreased.

Mullite or spinel phases crystallized in the small glassy pockets between the mica crystals. This had no negative impact on the machineability. These glass-ceramics showed high strength and high toughness. Samples with mullite are less translucent than samples with spinel phases.

### **Machineability**

The addition of zirconia to a mica-glass-ceramic and the controlled crystallization in a two step crystallization process results in a machineable glass-ceramic with significant higher strength than known machinable glass-ceramics. The conflict between good machineability

and high strength could not be overcome. Though it was possible to machine the high strength glass-ceramic for example with hard metal tools, the machineability of the zirconia containing glass-ceramic was lower than the machineability of the glass-ceramic without zirconia and also lower than the commercial low strength mica-glass-ceramic Macor<sup>®</sup>.

An optimization was possible by increasing the percentage of the mica crystals.

The samples with higher crystalline content had lower hardness values, which explains the better machineability of these samples.

According to the original aim, the strength increased during the second crystallization and the machineability decreased. It is questionable however, if the rather small enhancement of the mechanical properties justifies a second heating step. Good strength values are attained even after the first crystallization and machineability is adequate in some cases.

## 7 Literaturverzeichnis

- [Ada84] Peter J. Adair; Glass-Ceramic Dental Products; US-Patent 4.432.420 (1984)
- [And93] K. Ando, M. Iwasa, B. A. Kim, M. C. Chu and S. Sato; Effects of Crack Length, Notch Root Radius and Grain Size on Fracture Toughness of Fine Ceramics; Fatigue Fract. Engin. Mater. Struct. **16** [9] (1993) 995-1006
- [Ash75] K. H. G. Ashbee; Anisotropic Glass-Ceramics Produced by Extrusion through Opposed Dies; Journal of Material Science **10** (1973) 911 - 917
- [Awa90] Hideo Awaji and Yoshihisa Sakaida; V-Notch Technique for Single-Edge Notched Beam and Chevron Notch Methods; J. Am. Ceram. Soc. **73** [11] (1990) 3522-23
- [Bach95] Hans Bach; Low Thermal Expansion Glass Ceramics; Scott Series on Glass and Glass Ceramics, Springer Verlag Berlin (1995)
- [Bai95a] D. S. Baik, K. S. No, J. S. Chun, Y. J. Yoon; Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) 1217-1222
- [Bai95b] D. S. Baik, K. S. No, J. S. Chun, Y. J. Yoon, H. Y. Cho; A Comparative Evaluation Method of Machinability for Mica-Based Glass-Ceramics; J. Mater. Sci. **30** (1995) 1801-1806
- [Bea71a] G. H. Beall, M. R. Monthierth, G. P. Smith; Bearbeitbare Glaskeramik; Glas-Email-Keramo-Technik **11** (1971) 409-415
- [Bea71b] G. H. Beall; Structure, Properties, and Applications of Glass-Ceramics; Advances in Nucleation and Crystallisation of Glass; ed. L. Hensch, S. W. Freimann, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1971) 251-261
- [Bea86] G. H. Beall, K. Chyung, R. L. Stewart; Effect of Test Method and Crack Size on the Fracture Toughness of a Chain-Silicate Glass-Ceramic; J. of Mat. Science **21** (1986) 2365-2372
- [Bea92] G. H. Beall; Design and Properties of Glass-Ceramics; Annu. Rev. Mater. Sci. **22** (1992) 91-119
- [Ber96] Axel Berger, Gerd Müller; TEM-Grundlagenuntersuchungen zur Gefügeentwicklung in aushärtbaren Glimmerglaskeramiken; DFG-Neuantrag (1996)

- [Bis88] E. Bischoff and M. Rühle; Microcrack and Transformation Toughening of Zirconia-Containing Alumina; *Advances in Ceramics Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*, ed. by Shigeyuki Somiya, Nobaru Yamamoto, Hiroaki Yanagida, The Am. Ceram. Soc. (1988) 635-643
- [Bud83] B. Budiansky, J. Hutchinson and J. C. Lambropoulos; Continuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics; *Int. J. Solids Struct.* **19** [4] (1983) 337 - 355
- [Bür00] H. Bürke, B. Durschang, J. Meinhardt, G. Müller; Nucleation and Crystal Growth Kinetics in ZrO<sub>2</sub>-Strengthened Mica-Glass-Ceramics for Dental Application; *Proc. Int. Symp. on Crystallization in Glasses and Liquids, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 C1 (2000)
- [Bür98] H. Bürke, B. Durschang; Influences of the Crystallization Process on Structure and Mechanical Properties of a Zirconia-Strengthened Mica Glass-Ceramic; in *Proc. of XVIII Int. Congress on Glass (on CD-ROM)*, CI, ed. M. K. Choudhary, N. T. Huff and C. H. Drummond III. The American Ceramics Society, San Francisco, California, (1998)
- [Bür99] H. Bürke, J. Meinhardt, B. Durschang, G. Müller; Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur von Glimmerglaskeramik; 73. Glastechnische Tagung Halle (Saale) Kurzreferate, Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V. Frankfurt/M (1999) 304 – 307
- [Cai94a] Hongda Cai, Marion A. Stevens Kalceff, Brian R. Lawn; Deformation and Fracture of Mica-Containing Glass-Ceramics in Hertzian Contacts; *J. Mater. Res.* **9** [3] (1994) 762 - 770
- [Cai94b] Hongda Cai, Marion A. Stevens Kalceff, Bryan M. Hooks, Brian R. Lawn, Kenneth Chyung; Cyclic Fatigue of a Mica-Containing Glass-Ceramic at Hertzian Contacts; *J. Mater. Res.* **9** [10] (1994) 2654-2661
- [CEN98] CEN TC184/WG3 Schriftstück N328; Fracture Toughness: Fifth Draft of New Standard, Part 1: Guidance on Selection of Test Method (1998)
- [Che88a] Y. Cheng, D.P. Thompson; The Behavior of ZrO<sub>2</sub> in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses; *Brit. Ceram. Trans. J.* **87** (1988) 107 - 110
- [Che88b] Y. Cheng, D.P. Thompson; Zirconia Toughening of Cordierite and Anorthite Glass Ceramics; *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **42** (1988) 149 - 158

- 
- [Che90] Y. Cheng, D.P. Thompson; The Transformability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> in some Glass Systems; *Journal of Mater. Sci. Letters* **9** (1990) 24 – 27
- [Che91] Y. Cheng, D.P. Thompson; ZrO<sub>2</sub> Toughened Glass-Ceramic Composites Prepared by a Hot-Pressing Route; *Silicates Industriels* [1/2] (1991) 5 - 14
- [Chy72] K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossmann; Microstructures and Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics; In *Electron Microscopy and Structure of Materials*, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Materials Symp., ed. G. Thomas et al. University of California Press, Berkeley, CA (1972) 1167-1194
- [Chy74] K. Chyung, G.H. Beall, D.G. Grossman; Fluorophlogopite Mica Glass-Ceramics; *X. Int. Cong. on Glass*, Kyoto, The Ceramic Soc. Japan **14** (1974) 33-40
- [Chy74b] Kenneth Chyung; Fracture Energie and Thermal Shock Resistance of Mica Glass-Ceramics; *Fracture Mechanics of Ceramics*, ed. R. G. Bradt, Plenum Press, New York (1974) 495-507
- [Cir91] Susan Circone, Alexandra Navrotsky, R. James Kirkpatrick, Colin M. Graham; Substitution of <sup>6,4</sup>Al in Phlogopit: Mica Characterization, Unit-Cell Variation, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS-NMR Spectroscopy, and Al-Si Distribution in the Tetrahedral Sheet; *American Mineralogist*, Vol. **76** (1991) 1485-1501
- [Cla81] Nils Claussen and Manfred Rühle; Design of Transformation Toughened Ceramics; *Advances in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc. (1981) 137-163
- [Cla87] D. R. Clarke and B. Schwartz; Transformation Toughening of Glass Ceramics; *J. Mater. Res.* **2** [6] (1987) 801 - 804
- [Coy86] M. A. McCoy, A. H. Heuer; Microstructural Characterization and Fracture Toughness of Cordierite – ZrO<sub>2</sub> Glass-Ceramics; *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [8] (1988) 673 – 677
- [Coy88] M. A. McCoy, W. E. Lee, A. H. Heuer; Crystallisation of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Glasses; *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [3] (1986) 292 - 296
- [Dal77] Kiran H. Dalal and Robert F. Davis; Beta Spodumen-Mica Glass-Ceramics: I, Phase Evolution and Microstructure ; *Ceramic Bulletin* **56** [11] (1977) 991-997; II, Physical Properties; *ebenda* (1977) 1076-1078

- [Dam96] R. Damani, R. Gstrein, R. Danzer; Critical Notch-Root Radius Effect in SENB-S Fracture Toughness Testing; *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996) 695-702
- [Dav00] M. Davis; Effect of the Growth Treatment on Two-Stage Nucleation Experiments: the "Flushing" Effect; *Proc. Int. Symp. on Crystallization in Glasses and Liquids, Glstech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73 C1** (2000)
- [Dee62] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman; *Rock-Forming Minerals*, Vol. **5**; London 1962
- [DIN51109] DIN 51109; Deutsche Norm, Entwurf, Prüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen - Ermittlung der Risszähigkeit  $K_{1c}$  für Biegeproben mit durchgehendem geradem Riss bei Raumtemperatur; Beuth Verlag, Berlin (1994)
- [DIN52324] Prüfung von Glas; Bestimmung der Transformationstemperatur; Deutsche Norm 1984
- [Doe83] Doenitz, F.-D., Welsch, G., Vogel, W.; Gefügeanalytische Untersuchungen an glaskeramischen Proben; *Silikattechnik* **34** (1983) 240-244
- [Don86] Kimberly Yates Donaldson and D. P. H. Hasselmann; Comparative Single-Point Diamond Scratching Behavior of a Cordierite Glass-Ceramic; *J. Amer. Ceram. Soc.* **69** [12] (1986) C-296-C-298
- [ENV843-3] ENV 843-3, Monolithische Keramik, Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur - Teil 3: Bestimmung der Parameter des unterkritischen Risswachstums aus Biegefestigkeitsprüfungen mit konstanter Spannungsrate (1996)
- [Eva76] A. G. Evans and E. A. Charles; Fracture Toughness Determination by Indentation; *J. Amer. Ceram. Soc.* **59** [7-8] (1976) 371-372
- [Eva90] Anthony G. Evans; Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics; *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [2] (1990) 187-206
- [Fab83a] K. T. Faber and A. G. Evans; Crack Deflection Processes – I Theory; *Acta metall.* **31**, 4 (1983) 565 – 575
- [Fab83b] K. T. Faber and A. G. Evans; Crack Deflection Processes – II Experiment; *Acta metall.* **31**, 4 (1983) 577 - 584

- [Fok00] Vladimir M. Fokin, Edgar D. Zanotto, Juern W. P. Schmelzer; Method to Estimate Crystal/Liquid Surface Energy in Melt Crystallization; Proc. Int. Symp. on Crystallization in Glasses and Liquids, Glstech. Ber. Glass Sci. Technol. 73 C1 (2000)
- [Geb98a] A. Gebhardt, G. Carl; Crystallization and Properties of Glasses in the System  $R_2O$ -MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F<sup>-</sup>; Proceedings of the 6<sup>th</sup> Int. Otto Schott Colloquium, Vol. **71C**, Jena (1998) 125 – 130
- [Geb98b] A. Gebhardt, T. Höche, G. Carl; Zusammensetzung und Eigenschaften von Gläsern zur Herstellung von Glaskeramiken mit sphärisch aggregierten Glimmerkristallen; Tagungsband, 72. Glastechnische Tagung, Münster 1998, 333 - 336
- [Geb99] A. Gebhardt, T. Höche, G. Carl, I. I. Khodos; TEM Study on the Origin of Cabbage-Shaped Mica Crystal Aggregates in Machinable Glass-Ceramics, Acta mater. **47** [17] (1999) 4427 – 4434
- [Gre00] K. Greene, R. G. Hill, M. Pomeroy, J. Henry, E. de Barra and D. J. Wood; Characterisation of Mixed Potassium-Barium Mica Glass-Ceramics with Varying Fluorine Content; Proc. Int. Symp. on Crystallization in Glasses and Liquids, Glstech. Ber. Glass Sci. Technol. **73** C1 (2000)
- [Gre89] D. J. Green, R. H. J. Hannink, M. V. Swain; Transformation Toughening of Ceramics; CRC Press, Florida 1989
- [Gre96] Peter Greil; Physik und Chemie von Glas und Keramik III. Keramik; Vorlesungsscript der Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Glas und Keramik (1996)
- [Gri20] A. A. Griffith; Fracture Behavior of Brittle Materials; Phil. Trans. Roy. Soc. (1920) 163-198
- [Gro72] D. G. Grossman; Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilicic Mica; J. Am. Ceram. Soc. **44** (1972) 446-449
- [Gro78] D. G. Grossman; Machining a Machinable Glass-Ceramic; American Machinist, May (1978) 139-142
- [Gro83] D. G. Grossmann; The Formation of Chips in a Machineable Glass Ceramic; Glass Technology Vol. 24 No. 1 (1983) 11-13
- [Gro85] D. G. Grossmann; Processing a Dental Ceramic by Casting Methods; Ceram. Eng. Sc.. Proc. **6** [1-6] (1985) 19-40, publ. by the Am. Ceram. Soc.

- [Gro91] David G. Grossmann; Structure and Physical Properties of Dicor/MGC Glass-Ceramic; Dicor Symposium; Zürich (1991)
- [Guo96] C. Guo and R. H. Chand; Grindability and Mechanical Property of Ceramics; Ceram. Eng. And Sci. Proc. **17** [3] (1996) 214 - 219
- [Gut95] I. Gutzow, J. Schmelzer; The Vitreous State, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization; Springer-Verlag 1995
- [Hab97a] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, et al.; Oriented Mica Glass Ceramic by Extrusion and Subsequent Heat Treatment; Glastechnische Berichte Glass Science and Technology **70** [3] (1997) 86-92
- [Hab97b] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel, S. Thiel, U. Gerth, J.-D. Schnapp, A. Jordanov, H. Knake; Mechanical Properties of Oriented Mica Glass Ceramic; Journal of Non-Crystalline Solids **220** (1997) 291-298
- [Hab98] S. Habelitz, G. Carl, C. Rüssel; Oriented Crystall-Growth in Extruded Mica Based Glasses; in Proc. of XVIII Int. Congress on Glass (on CD-ROM), CI, ed. M. K. Choudhary, N. T. Huff and C. H. Drummond III. The American Ceramics Society, San Francisco, California, (1998)
- [Hei70] Manfred von Heimendahl; Einführung in die Elektronenmikroskopie; Vieweg Verlag Braunschweig (1970)
- [Hei76] E. Heidenreich, R. Ehrt, F.-D. Doenitz, W. Vogel; Der Einfluss von Fluor auf Phasentrennung, Kristallisation und Eigenschaften von Gläsern im MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System Silikattechnik **27** [12] (1976) 402-405
- [Hei77] E. Heidenreich, R. Ehrt, F.-D. Doenitz, W. Vogel; Studium des Einflusses von Li<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O auf die Kristallisation von fluordotierten MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Gläsern; Silikattechnik **28** (1977) 45-48
- [Her95] R. Herman, J. Moffatt, W. J. Plumbridge; A Comparison of Crack Initiation Techniques for Ceramics; Journal of Mater. Sci. Let. **14** (1995) 282 - 284
- [Heu82] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Rühle; Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub>-Particles in Ceramic Matrices; J. Am. Ceram. Soc. **65** [12] (1982) 642-650
- [Heu85] A. H. Heuer and M. Rühle; On the Nucleation of the Martensitic Transformation in ZrO<sub>2</sub>; Acta. Metall. **33** [12] (1985) 2101 - 2112

- [Höch98] Thomas Höche, Stefan Habelitz, Igor I. Khodos; Origin of Unusual Fluorophlogopite Morphology in Mica Glass-Ceramics of the System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-F}^-$ ; *Journal of Crystal growth* **192** (1998) 185-195
- [Höch99] T. Höche, S. Habelitz, I. Avramov; Crystal Morphology Engineering in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-F}^-$  Glass-Ceramics; *Acta mater.* **47** [3] (1999) 735-744
- [Hod82] S. N. Hoda and G. H. Beall; Alkaline Earth Mica Glass-Ceramics; *Adv. In Ceramics, Vol. 4, Nucleation and Crystallization in Glasses*, ed. Simons, Uhlmann, Beall, Am. Ceram. Soc., Columbus, (1982) 287-300
- [Höl81] W. Höland, K. Naumann, H.-G. Seifert, W. Vogel; Neuartige Erscheinungsform von Phlogopitkristallen in maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken; *Z. Chem.* **21** [3] (1981) 108-109
- [Höl82] W. Höland, K. Zlateva, W. Vogel, I. Gutzow; Kinetik der Phasenbildung in Phlogopitglaskeramiken; *Z. Chem.* **22** [6] (1982) 197-202
- [Höl83] W. Höland, W. Vogel, W. J. Mortier, P. H. Duvigneaud, G. Naessens, E. Plumat; A New Type of Phlogopite Crystal in Machineable Glass Ceramics; *Glass Technology* **24** [6] (1983) 318-322
- [Höl91] Wolfram Höland, Peter Wange, Karin Naumann, Jürgen Vogel, Gunter Carl, Carsten Jana and Wolfgang Götz; Control of Phase Formation Prozess in Glass-Ceramics for Medicine and Technology; *Journal of Non-Crystalline Solids* **129** (1991) 152-162
- [Ing13] C. E. Inglis; Stresses in a Plate due to the Presence of Cracks and Sharp Corners; *Trans. Inst. Naval Architec* **55**, (1913) 219 - 241
- [Irw57] G. R. Irwin; Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Transversing a Plate; *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361 - 364
- [Jun99] Y.-G. Jung, I. M. Peterson, D. K. Kim, Brian. R. Lawn; Lifetime-limiting Strength Degradation from Contact Fatigue in Dental Ceramics; *J. Dent. Res.* **79**(2) (2000), 722 – 731
- [Kim86] Kimberly Yates Donaldson and D. P. H. Hasselmann; Comparative Single-Point Diamond Scratching Behavior of a Cordierite Glass and Glass-Ceramic; *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [12] C-296-C-298 (1986)

- [Kue98] J. Kübler, Bestimmung der Bruchzähigkeit keramischer Werkstoffe mit der SEVNB Methode: Resultate eines VAMAS/ESIS Ringversuches, Tagungsband der Werkstoffwoche 98
- [Kue99] J. Kübler; Fracture Toughness of Ceramics using the SEVNB Method; Round Robin; VAMAS Report No. 37, TWA3, ESIS Report XX, EMPA, CH-8600 Duebendorf (1999)
- [Lan82a] F. F. Lange; Transformation Toughening; Part 1 Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations; J. Mater. Sci. **17** (1982) 225-234
- [Lan82b] F. F. Lange; Transformation Toughening; Part 2 Contribution to Fracture Toughness; J. Mater. Sci. **17** (1982) 235-239
- [Law80] B. R. Lawn and A. G. Evans; Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System; J. Am. Ceram. Soc. **63** [9-10] (1980) 574-581
- [Lea90] G. L. Leatherman, M. Tomozawa; Mechanical Properties of a Transformation-Toughened Glass Ceramic; J. Mater. Sci. **25** (1990) 4488-4494
- [Lee00] Kee Sung Lee, Yeon-Gil Jung, Irene M. Peterson, Brian R. Lawn; Model for Fatigue of Quasi-Plastic Ceramics in Contact with Spheres; J. Am. Ceram Soc. **83** [9] (2000) 2255 – 2262
- [Lew89] M. H. Lewis; Glasses and Glass-Ceramics; Chapman and Hall New York 1989
- [Lia90] K. M. Liang, G. Orange, G. Fantozzi; Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials; J. Mater. Sci. **25** (1990) 207-214
- [Lia98] Kai-Ming Liang, Cheng Kang-Guo, Duan Ren-Guan, Wan Ju-Lin; Preparation and Mechanical Properties of a Mica, Glass-Ceramic/Y-TZP Composites; Journal of Inorganic Materials, Vol. **13**, No. 3, Wuji Cailiao Xuebao (1998), chinesisch
- [Mar01] R. Marx, H. Fischer, M. Weber, F. Jungwirth; Rissparameter und Weibullmodule: unterkritisches Risswachstum und Langzeitfestigkeit vollkeramischer Materialien; Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift **56** [2] (2001) 90 - 98
- [Mar81] A. Marotta, A. Buri, F. Branda; Nucleation in Glass and Differential Thermal Analysis; J. Mater. Sci. **16** (1981) 341-344

- [Mar82] D. B. Marshall, Tatsumo Noma, and A. G. Evans; A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements; *J. Am. Ceram. Soc.* **65** [10] (1982) C-175-C-176
- [Mar83] D. B. Marschall, M. D. Drory and A. G. Evans; Transformation Toughening in Ceramics; in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6 Edited by R. C. Bradt, A. G. Evans, F. F. Lange and D. P. H. Hasselman Plenum Press, New York (1983) 289-307
- [Mas91] R. Al Maschio, P. Scardi; Crystallisation and Mechanical Properties of a ZrO<sub>2</sub>-rich Glass Ceramic; *Ceram. Int.* **17** (1991) 31-36
- [Mee82] R. M. McMeeking, A. G. Evans; Mechanics of Transformation-Thoughening in Brittle Materials; *J. Am. Ceram. Soc.* **65** [5] (1982) 242-246
- [Mei97] Jürgen Meinhardt; Entmischung, Nanokristallisation und Quasikristallbildung in Zr-Basis-Gläsern; *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 475*. Düsseldorf: VDI Verlag 1997
- [Mich94] Lothar Michalowsky; *Neue keramische Werkstoffe*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig u.a. (1994)
- [Mil00] C. A. Miller, I. M. Reaney, P. V. Hatton and P. F. James; Nucleation and Crystallisation of Canasite - Fluorapatite Glas Ceramics; *Proc. Int. Symp. on Crystallization in Glasses and Liquids*, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73** C1 (2000) 154 - 161
- [Mil79] P. W. McMillan; *Glass-Ceramics*; Academic Press Inc. London 1979
- [Mit99] Terence E. Mitchell; Dislocations and Mechanical Properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel Single Crystals; *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [12] (1999) 3305-3316
- [Miz95] Mineo Mizuno and Hiroshi Okuda; Vamas Round Robin on Fracture Toughness of Silicon Nitride; *J. Am. Ceram. Soc.* **78** [7] (1995) 1793-801
- [Moo79] P. B. Moore and Takaharu Araki; Kornerupin; A Detailed Crystal-Chemical Study; *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, **134** (1979) 317-336
- [Mü99] Gerd Müller, Bernhard Durschang, Manfred Krauß, Helga Hornberger, Norbert Thiel; Development of a Mica Glass-Ceramic for Dental Application; in *Tech. Glass Soc.*, ed. Ales Helebrant et al., Prag (1999) auf CD-ROM

- [Mun80] D. Munz, R. T. Bubsey, J. L. Shannon, Jr.; Fracture Toughness Determination of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Using Four-Point-Bend Specimen with Straight-Through and Chevron Notches; J. Am. Ceram. Soc. **63** [5-6] (1980) 300-305
- [Nis94] Toshihiko Nishida and Yoshikazu Hanaki, Guisepe Pezzotti; Effect of Notch-Root Radius on the Fracture Toughness of a Fine-Grained Alumina; J. Am. Ceram. Soc. **77** [2] (1994) 606-608
- [Nog86] M. Nogami M. Tomozawa;  $\text{ZrO}_2$ -Transformation-Toughened Glass-Ceramics Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides; J. Am. Ceram. Soc. **69** [2] (1986) 99 - 102
- [Nog88] M. Nogami and K. Nagasaka, K. Kadono, T. Kishimoto; Toughened Glass-Ceramics Containing  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides; Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 298 - 302
- [Oro34] E. Orowan; Z. Krist.; A89 (1934) 327 - 343
- [Ost87] P. Ostojic and R. McPherson; A Review of Indentation fracture Theory: its Development, Principles and Limitations; Int. Journal of Fracture **33** (1987) 297 - 312
- [Pet98] Irene M. Peterson, Sataporn Wuttiphan, Brian R. Lawn, Kenneth Chyung; Role of Microstructure on Contact Damage and Strength Degradation of Micaceous Glass-Ceramics; Dental Material 14(1) (1998) 80 – 89
- [Por97] Goffredo de Portu and Sabrina Conoci; Simplified Equation for Evaluating the Influence of Residual Stresses on the Toughness of Zirconia Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. **80** [12] (1997) 3242-44
- [Qui00] Janet Bernice Quinn; Material Properties of Ceramics for Dental Applications; Thesis submitted to the Faculty of the Graduate School of the University of Maryland (2000)
- [Rei84] L. Reimer, G. Pfefferkorn; Transmission Electron Microscopy; Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [Rei91] M. Reise; Untersuchungen über die Aushärtbarkeit maschinell bearbeitbarer Glimmerglaskeramiken; Technische Hochschule Darmstadt, Diplomarbeit 1991
- [Rei94a] M. Reise; Verfestigung maschinell bearbeitbarer Glimmer-Glaskeramiken; Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Tätigkeitsbericht (1994) 17-21

- 
- [Rei94b] M. Reise, G. Müller; Verfahren zum Herstellen von Glimmer-Glaskeramiken; Offenlegungsschrift DE 44 04 921 A1 (Anmeldung 1994)
- [Rei95a] M. Reise, A. Berger and G. Müller; Transformation Toughening of Machineable Mica Glass Ceramics; Proceedings of XVII International Congress on Glass, Vol. 5 Special Glasses 241-246. Edited by Chinese Ceramic Society, Beijing (1995).
- [Rei95b] M. Reise, Strengthening of Mica Glass Ceramics, Glstech. Ber. Glass Sci. Technol., **68** (1995) C1 431 - 438
- [Rei96] M. Reise, G. Müller; Hochfeste transluzente Glimmer-Glaskeramiken; Offenlegungsschrift DE 196 10 300 A1 (1996)
- [Rei99] M. Reise; Untersuchungen zur Verfestigung und Aushärtung maschinell bearbeitbarer Glaskeramiken; Dissertation; Technische Universität Darmstadt (1999)
- [Rhe01] Young-Woo Rhee, Hae-Won Kim, Yan Deng, Brian Lawn; Brittle Fracture versus Quasi Plasticity in Ceramics: A Simple Predictive Index; J. Am. Ceram. Soc. **84** [3] (2001) 561 - 565
- [Rib82] P. H. Ribbe; The Humite Series and Mn-Analogs; in Reviews in Mineralogy Vol. **5**, ed. P. H. Ribbe (1982) 231- 274
- [Rich92] David W. Richerson; Modern Ceramic Engineering; New York u.a. (1992)
- [Rüd97] Arne Rüdinger; Bestimmung der Temperaturverhältnisse in einer Dental-Glimmerglaskeramik-Schmelze während des Gießens und deren Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften der Glaskeramik; Diplomarbeit, Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg (1997)
- [Rüh86] M. Rühle and N. Claussen, A. H. Heuer; Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO<sub>2</sub>-Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; J. Am. Ceram. Soc. **69** [3] (1986) 195-197
- [Sal83] H. Salmang, H. Scholze; Keramik Teil 1; Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; Springer Verlag Berlin, 6. Auflage; (1983) 230 – 231 und 235 – 246
- [Sar95] R. D. Sarno, M. Tomozawa; Toughening Mechanisms for a Zirconia-Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramic; J. Mater. Sci. **30** (1995) 4380-4388

- [Schn97] Bettina Schneider; Einfluss von Abkühlverhalten und Fluorgehalt auf Struktur und Eigenschaften einer ZrO<sub>2</sub>-verstärkten Glimmerglaskeramik; Diplomarbeit, Fraunhofer Institut für Silicatforschung Würzburg (1997)
- [Scho88] Scholze, H.; Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften; Springer-Verlag Berlin (1988)
- [Schr75] W. Schreyer, K. Abraham, H. J. Behr; Sapphirine and Associated Minerals from the Kornerupin Rock of Waldheim, Saxony; N. Jb. Miner. Abh. **126** (1975) 1-27
- [Sin98] J. Sindel, A. Petschelt; Evaluation of Subsurface Damage in CAD/CAM Machined Dental Ceramics; J. of Mat. Science in Medicine **9** (1998) 291-295
- [Sri95] S. Sridharan, M. Tomozawa; Thougening of Glass-Ceramics by both Transformable and Transformed Zirconia; Journ. of Non-Crystalline Solids **182** (1995) 262 – 270
- [Ste92] R. W. Steinbrech; Verstärkungsmechanismen keramischer Werkstoffe; in Verstärkung keramischer Werkstoffe, DGM Informationsgesellschaft mbH (1992)
- [Sto59] S. D. Stookey, Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice; Ind. Eng. Chem 51 (1959) 805-808; Glastechnische Ber. 32K **5** (1959) 1 - 8
- [Str86] Z. Strnad; Glass-Ceramic Materials; Elsevier Amsterdam (1986)
- [Tam03] G. Tamman; Kristallisieren und Schmelzen; J. AA. Barth-Verlag, Leipzig (1903)
- [Tom91] M. Tomozawa, R. D. Sarno; Glass-Ceamics as new Glasses, Chemistry Express, Vol. 6 [12] (1991) 949 -- 956
- [Tor84] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya; Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO<sub>2</sub> System by X-Ray Diffraction; Com. of the Am. Ceram. Soc. **67** [6] (1984) C-119-C-121
- [Uno91] T. Uno, T. Kasuga and S. Nakayama; High-Strength Mica-Containing Glass-Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. **74** [12] (1991) 3139-3141
- [Uno92a] T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama and A. J. Ikushima; Nanocomposite Machinable Glass-Ceramics; Proc.. XVI. Int. Con. on Glass, (1992) 73-78

- 
- [Uno92b] T. Uno, T. Kasuga and S. Nakayama; Mechanical Properties of Barium-Mica-Containing Glass-Ceramics; J. Ceram. Soc. Jpn Vol.**100**, Int. Edition, (1992) 327-31
- [Uno92c] T. Uno, T. Kasuga and S. Nakayama, Preparation of High-Strength Calcium-Mica-Containing Machinable Glass-Ceramics; J. Ceram. Soc. Jpn Vol.**100**, Int. Edition, (1992) 697-701
- [Uno93] T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama, A. J. Ikushima; Microstructure of Mica-Based Nanocomposite Glass-Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. **76** [2] (1993) 539 - 541
- [Unu92] H. Unuma, K. Miura, K. Kodaira; Improvement of Mechanical Properties of Machinable Glass-Ceramics through Postmachining Heat treatments; J. Am. Ceram. Soc. **75** [8] (1992) 2300-2301
- [Var94] Arun K. Varshneya; Fundamentals of Inorganic Glasses; 1994 by Academic Press, Inc.
- [Vog86] W. Vogel, W. Höland, K. Naumann, J. Gummel; Development of Machineable Bioactive Glass Ceramics for Medical Uses; J. of Non-Crystalline Solids **80** (1986) 34-51
- [Vog87] W. Vogel, W. Höland; Zur Entwicklung von Bioglaskeramiken für die Medizin; Angew. Chem. **99** (1987) 541 - 558
- [Vog92] W. Vogel; Glaschemie; Springer-Verlag Berlin 1992
- [Vol89] F. Vollertsen, S. Vogler; Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur; Carl Hanser Verlag München Wien, (1989)
- [Waw80] W. Wawrziniak, R. Grunow; Spanende Formänderung von Glaskeramik VKB-MgO durch Drehen; Silikattechnik **31** [8] (1980) 238 - 240
- [Wei51] W. Weibull; A statistical Distribution Function of Wide Range Application; J. Applied Mechanics **9**; (1951) 293-297
- [Wi96] David B. Williams, C. Barry Carter; Transmission Electron Microscopy; Plenum Press, New York 1996
- [Xu94] Hockin H. K. Xu and Said Jahanmir; Simple Technique for Observing Subsurface Damage in Machining of Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. **77** [5] (1994) 1388-90

- [Xu95] Hockin H. K. Xu and Said Jahanmir; Scratching and Grinding of a Machinable Glass-Ceramic with Weak Interfaces and Rising T-Curve; J. Am. Ceram. Soc. **78** [2] (1995) 497-500
- [Xu96] Hockin H. K. Xu, Douglas T. Smith, and Said Jahanmir; Influence of Microstructure on Indentation and Machining of Dental Glass-Ceramics; J. Mater. Res. **11** [9] (1996) 2325-37
- [Xu98] Hockin H. K. Xu; Effect of Microstructure on Damage Tolerance in Grinding Dental Glass-Ceramics; J. Mater. Res. **13** [8] (1998) 2231-36
- [Yeo00] Jeong-Gu Yeo, Kee Sung Lee, Brian R. Lawn; Role of Microstructure in Dynamic Fatigue of Glass-Ceramics after Contact with Spheres; J. Am. Ceram Soc. **83** [6] (2000) 1545 - 1547

## 7.1 Abbildungsverzeichnis

- Bild 1-1: Zweistufenkonzept zur Herstellung einer bearbeitbaren Glimmerglaskeramik mit anschließender Verfestigung
- Bild 2-1: Schematische Darstellung des Ersatzes von  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Natriumsilikatglas
- Bild 2-2: Temperaturverlauf des Volumens  $V$  bzw. der Enthalpie  $H$  im flüssigen, glasigen und kristallinen Zustand
- Bild 2-3: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen freier Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  und Mischungslücken in Schmelzen
- Bild 2-4: Konzentrationsprofile und typische Strukturen bei entmischten Gläsern
- Bild 2-5: Abhängigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums von der Temperatur
- Bild 2-6: Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie  $\Delta G$  vom Keimradius  $r$
- Bild 2-7: ZTU-Diagramm
- Bild 2-8: Schematische Darstellung der Phlogopitstruktur
- Bild 2-9: Tetrasilikatische Glimmerkristalle in Dicor/MGC®
- Bild 2-10: gerade und ‚gebogene‘ Glimmerkristalle
- Bild 2-11: Verschiebungsgeschwindigkeit der Rissfront in Abhängigkeit von der Spannungskonzentration an der Spitze eines Risses
- Bild 2-12: Ritztest nach Quinn
- Bild 3-1: Vickerseindruck mit radialen Rissen
- Bild 3-2: Versuchsanordnung für den 3-Punkt-Biegeversuch an gekerbter Probe
- Bild 3-3: Probenpräparation für die Bruchzähigkeitsbestimmung nach der SEVNB – Methode
- Bild 3-4: Bruchfläche einer Chevron-Notch Probe
- Bild 3-5: Prüfung der Bearbeitbarkeit mit dem Ritztest
- Bild 4-1a-d: TEM-Untersuchung der Gläser
- Bild 4-2: DTA-Messungen
- Bild 4-3: REM-Bild von Z0, Keimbildung bei  $625\text{ °C} / 117\text{ h}$  und anschließende Entwicklung der Keime (Kristallisation) bei  $800\text{ °C} / 1\text{ h}$
- Bild 4-4: Temperatur-Viskositätsverlauf des Grundglases
- Bild 4-5: Kristalldichte von Z0 als Funktion der Keimbildungstemperatur und Keimbildungszeit
- Bild 4-6:  $\text{ZrO}_2$ -Kristalle nach Keimbildung
- Bild 4-7a-d: REM-Gefügaufnahmen der Ch44
- Bild 4-8: Keimbildungsraten von Z0 und Ch44 im Vergleich
- Bild 4-9: TEM-Gefügaufnahme, Ch44
- Bild 4-10a-c: zur dendritischen Wachstumsmorphologie der Phlogopit-Kristalle
- Bild 4-11: zeitliche Entwicklung dendritischer Phlogopit-Kristalle
- Bild 4-12: Beispiel zur Auswertung der Kristallgrößenverteilung und der Kristalldichte
- Bild 4-13: Kristallwachstum als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

- Bild 4-14: Schwindungskurve der Glimmerglaskeramik Ch44
- Bild 4-15: Konzentrationsprofil an der Grenzfläche Phlogopit – Glasphase
- Bild 4-16: Keimbildung von Phlogopit
- Bild 4-17a-d: Chondrodit-Kristalle
- Bild 4-18: Zirkoniumoxid und Chondrodit
- Bild 4-19a-d: Norbergit-Kristalle
- Bild 4-20: EDX-Spektrum von Chondrodit und von Norbergit
- Bild 4-21: Spinell-Kristalle
- Bild 4-22: Lage des (400) - peaks der Spinell-Kristalle
- Bild 4-23: EDX Messung von Spinell-Kristallen (TEM)
- Bild 4-24: Morphologische Erscheinungsformen von Kornerupin-Kristallen
- Bild 4-25: Mullit
- Bild 4-26: REM-Gefügebildungen, Ch44
- Bild 4-27: beginnende Rekristallisation von Phlogopit
- Bild 4-28: rekristallisiertes Gefüge
- Bild 4-29: XRD Aufheizkurven, Ch36
- Bild 4-30: DTA der Ch36
- Bild 4-31: XRD, Mullit (M) - und Indialit (In) - Kristallisation
- Bild 4-32: Phlogopit-Kristalle in der Grundzusammensetzung ohne Zirkoniumoxid
- Bild 4-33: Ersatz von Zirkoniumoxid durch Hafniumoxid
- Bild 4-34: XRD - Phasenentwicklung im System Phlogopit – Anorthit – Zirkoniumoxid
- Bild 4-35: TEM-Analyse im System Phlogopit – Anorthit –  $ZrO_2$
- Bild 4-36a+b: Vickers-Härteeindruck und Rissystem
- Bild 4-37a+b: quasiplastisch zerstörte Zone und Rissystem unter der Einwirkung eines Härteeindruckes
- Bild 4-38a+b: TEM-Hochauflösung - Gitterebenen der Glimmerkristalle in der Zerstörungszone
- Bild 4-39a+b: Rissüberbrückung, TEM-Aufnahmen
- Bild 4-40a+b: TEM-Analyse zur Umwandlungsverstärkung
- Bild 4-41: zerstörte Zone im ‚scratch‘-Bereich, Ch13
- Bild 4-42: TEM-Untersuchung der Mikrorissverstärkung durch Umwandlung von Zirkoniumoxid
- Bild 4-43: 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit einiger Glaskeramiken nach erster und zweiter Kristallisation
- Bild 4-44: Biegefestigkeiten in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur
- Bild 4-45: Biegebruchfestigkeit der Charge 36, Weibull-Plot
- Bild 4-46: Biegebruchfestigkeit der Charge 44, Weibull-Plot
- Bild 4-47: Bestimmung der Parameter des unterkritischen Risswachstums
- Bild 4-48: Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Kristallisationstemperatur

- Bild 4-49a-c: Ritzspuren im REM
- Bild 4-50a-f: Abhängigkeit der mechanischen und optischen Eigenschaften von der Keimbildung
- Bild 5-1: experimentell ermittelte stationäre homogene Keimbildungsrate von Phlogopit und Simulation mit der klassischen Theorie der Keimbildung

## 7.2 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 3-1: Eingesetzte Rohstoffe zur Herstellung der Modellgläser
- Tabelle 3-2: Zusammensetzung der Schmelzen nach Einwaage in Masse %
- Tabelle 4-1: Fluorgehalt in Masse %
- Tabelle 4-2: RFA-Analysen der Schmelzen in Masse %
- Tabelle 4-2b: Durchschnittlicher Anteil an Verunreinigungen
- Tabelle 4-3: Optisches Erscheinungsbild der erschmolzenen Gläser und Ergebnis der TEM
- Tabelle 4-4: Peak-Maxima von Chondroit und Phlogopit nach unterschiedlicher Keimbildung
- Tabelle 4-5: Bestimmung des Viskositätsverlaufes des Ausgangsglases
- Tabelle 4-6: Kristalldichte Z0 als Funktion von Keimbildungstemperatur und -zeit
- Tabelle 4-7: Viskosität (VFT), Induktionsperiode und Keimbildungsrate von Z0 als Funktion der Temperatur
- Tabelle 4-8: mittlerer Durchmesser der  $ZrO_2$ -Kristalle bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und davon abgeleitete Kristallzahldichte
- Tabelle 4-9: Kristalldichte Ch44 als Funktion der Keimbildungstemperatur
- Tabelle 4-10: Phasenbestand nach isothermer Kristallisation (abgeschrecktes Glas B04)
- Tabelle 4-11: Phasenentwicklung bei erster und zweiter Kristallisation in Abhängigkeit von der Keimbildung
- Tabelle 4-12: Phasenentwicklung Ch44 nach Keimbildung bei  $680\text{ °C}/2\text{ h}$  und bei  $710\text{ °C}/2\text{ h}$
- Tabelle 4-13: EDX-Analyse,  $CaAl_2Si_2O_8$  – Phase
- Tabelle 4-14: Teilchengröße  $ZrO_2$ , B09 nach unterschiedlicher Temperung
- Tabelle 4-15: monokliner Anteil von  $ZrO_2$  durch spontane Umwandlung beim Abkühlen
- Tabelle 4-16: Vergleich zwischen 4-Punkt und 3-Punkt Biegebruchfestigkeit
- Tabelle 4-17: Kristallgröße und Biegefestigkeit von Z0
- Tabelle 4-18: unterkritisches Risswachstum, Abhängigkeit der 3-Punkt-Biegebruchfestigkeit von der Spannungsrate
- Tabelle 4-19: Parameter des unterkritischen Risswachstums, Ch44,  $1040\text{ °C}/3\text{ h}$
- Tabelle 4-20: Vergleich der Prüfmethode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit:
- Tabelle 4-21: Schleifdauer für ein keramisches Muster-Inlay aus einem Block  $10\text{ mm} \times 12\text{ mm}$

### 7.3 Verwendete Abkürzungen

Ch:	eine dem Chondroit ähnliche Phase aus der Humitreihe
N:	Norbergit
Phl:	Phlogopit
K:	Bor-freier Kornerupin
M:	Mullit
S:	Spinell
ZrO <sub>2</sub> :	Zirkoniumdioxid
t:	tetragonal
m:	monoklin
SiC:	Siliziumcarbid
CNT:	Classical Nucleation Theory, Klassische Keimbildungstheorie
KB:	Keimbildung
KW:	Kristallwachstum
APS:	Amorphous Phase Separation, amorphe Phasentrennung
K <sub>1c</sub> :	kritischer Spannungsintensitätsfaktor, Bruchzähigkeit
REM:	Rasterelektronenmikroskop(ie)
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
SAED:	Selected Area Electron Diffraction, Elektronenbeugungsaufnahme am TEM
HF:	Hellfeldabbildung
DF:	Dunkelfeldabbildung
DTA:	Differential Thermo Analyse
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD:	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugungsanalyse
T <sub>g</sub> :	Glastransformationstemperatur

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines DFG-Forschungsprojektes am Fraunhofer Institut für Silicatiforschung in Würzburg.

Von denen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, will ich nur einige hier namentlich erwähnen. Mein Dank gilt an erster Stelle den Herren Prof. Dr. Gerd Müller und Dr. Friedrich Raether, die mir die Möglichkeit gaben, auf einem interessanten und aktuellen Forschungsgebiet mitzuwirken.

Mein Betreuer während der zweiten, entscheidenden Phase des Projektes war Herr Dr. Meinhardt. Ihm danke ich insbesondere für die wertvollen Diskussionen und für die entscheidenden Anstöße zu immer neuen Versuchsreihen zur Keimbildung und Kristallisation, welche schließlich zur Aufklärung der dem untersuchten Material eigenen Mechanismen führten.

Bei allen meinen Kolleginnen und Kollegen bedanke ich mich für das ausgezeichnete Arbeitsklima, für die Hilfsbereitschaft und den Teamgeist bei Problemen mit der Hard- oder Software und für die vielen fachlichen Diskussionen zwischendurch.

Für die Herstellung der Schmelzen und die mühselige Präparation unzähliger Biegebruchstäbe bin ich den Herren Peter Michel, Hans Schömig und Bodo Schmidt sehr dankbar.

Eine Erleichterung für die Arbeit am Institut waren auch die unbürokratischen Zuarbeiten aus der mechanischen Werkstatt und der Elektrowerkstatt.

Und zuletzt wünsche ich allen beteiligten „Hiwi's“ eine erfolgreiche Zukunft, die sie für die Knochenarbeit am Institut einmal entschädigt.

## Lebenslauf

persönliche Daten:	Harald Bürke, geboren am 12. Januar 1960 in Nürnberg Staatsangehörigkeit: deutsch
Schulbildung:	1966 - 1970 Grundschule in Nürnberg 1970 - 1980 Martin-Behaim-Gymnasium, Nürnberg Abschluss: Abitur
Studium:	1980 - 1987 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
Berufliche Tätigkeiten:	1987 - 1991 Wissenschaftlicher Angestellter der Universität Erlangen, Institut für Glas und Keramik  1992 - 1993 Qualifizierung zum betrieblichen Umweltberater Projektarbeiten für das Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll, Schwabach  1994 - 1995 Firma innowep GmbH, Würzburg, Entwicklung und Vertrieb von Mess- und Prüftechnik  Jan. – Juli 1996 Thomas Josef Heimbach GmbH, Düren, Bereich Filtermedien, Markteinführung von Dieselfiltern  1996 - 2000 Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg  seit Sept. 2000 Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein, Abteilung Entwicklung Technologie Keramik