

Alternative Keimbildner für transparente, farblose LAS-Glaskeramiken

DISSERTATION

**zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

**vorgelegt von
Christian Mayer
aus Mainz**

Würzburg, den 10. Juli 2006

Eingereicht am
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter
2. Gutachter
der Dissertation

1. Prüfer
2. Prüfer
3. Prüfer
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen der LAS-Glaskeramiken	3
2.1	Kristallisation	3
2.1.1	Keimbildung	3
2.1.2	Kristallwachstum	6
2.1.3	Kristallphasen	7
2.2	Transmission und Eigenfarbe	8
2.3	Alternative Keimbildner	9
3	Grundlagen der Experimente	13
3.1	Probenherstellung	13
3.1.1	Schmelze	13
3.1.2	Gradientenstäbe	14
3.1.3	Keramisierung von Einzelproben	14
3.2	Analyseverfahren	15
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	15
3.2.2	Transmission und Färbung	16
3.2.3	Thermische Ausdehnung	16
3.2.4	Entglasung	16
3.2.5	Mößbauerspektroskopie	17

4	Experimente und Ergebnisse	23
4.1	Ausgangspunkt	23
4.2	Keimbildnerscreening	24
4.2.1	Auswahl der Keimbildneroxide	24
4.2.2	Ergebnisse	27
4.3	Variation der SnO_2/ZrO_2 -Gehalte	36
4.3.1	Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2	36
4.3.2	Absenkung des SnO_2 -Gehalts	42
4.4	Variation des Grundglases	50
4.4.1	Variation der ein- und zweiwertigen Oxide	51
4.4.2	Modifikation des SiO_2 -Netzwerks	54
4.5	Mößbauerspektroskopie an Sn als Keimbildner	58
4.5.1	Experiment	59
4.5.2	Messprogramm	59
4.5.3	Ergebnis	60
5	Diskussion	63
5.1	Keimbildnerkombinationen ohne signifikante Vorteile gegenüber TiO_2/ZrO_2	63
5.1.1	Nb_2O_5/ZrO_2	63
5.1.2	$SnO_2/ZrO_2/Ta_2O_5$ und Ta_2O_5/ZrO_2	64
5.1.3	HfO_2/ZrO_2	66
5.1.4	Bi_2O_3/ZrO_2	66
5.1.5	MoO_3/ZrO_2 und WO_3/ZrO_2	66
5.2	Keimbildnerkombinationen mit signifikanten Vorteilen gegenüber TiO_2/ZrO_2	67
5.2.1	SnO_2/ZrO_2	67
5.3	Interpretation der Mößbauerspektren von Sn als Keimbildner	74
5.3.1	Auswertung der Daten	74

5.3.2	Sn^{4+} -Spezies	75
5.3.3	Sn^{2+} -Spezies	80
6	Zusammenfassung	83
7	Summary	87
	Abbildungsverzeichnis	89
	Tabellenverzeichnis	91
	Literaturverzeichnis	93

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Eine Glaskeramik ist ein anorganisches, teilweise glasiges, teilweise kristallines Material. Das Ausgangsglas wird durch eine gezielte Temperaturbehandlung in den teilweise kristallinen Zustand überführt. Um den Mechanismus der Kristallisation zu initiieren, werden einem Grundglas Keimbildner zugegeben. In Lithium-Alumino-Silicat-Glaskeramiken (LAS-Glaskeramiken) werden vorrangig die Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt.

Besondere Bedeutung haben LAS-Glaskeramiken mit nahezu thermischer 'Nullausdehnung' ($< 1 \cdot 10^{-6}/K$). Aus der quasi 'Nulldehnung' des Materials ergeben sich verschiedene Anwendungsfelder. Als Teleskopspiegelträger werden 'nulldehnende' LAS-Glaskeramiken eingesetzt, da die präzise Optik eines Teleskops unempfindlich gegenüber Temperaturschwankungen sein muss. LAS-Glaskeramiken werden ebenfalls als Kochflächen eingesetzt. Hierbei muss insbesondere der 'nulldehnende' Bereich auf die Betriebstemperaturen eines Kochfelds erweitert werden, um die Formstabilität der heißen Kochzone gegenüber den kälteren Randbereichen zu ermöglichen.

Von großer Bedeutung ist, dass zunehmend transparente Glaskeramiken mit möglichst geringer Eigenfarbe gefordert werden. U.a werden diese LAS-Glaskeramiken als Brandschutzverglasung eingesetzt. Sie müssen neben den guten optischen Eigenschaften eine hohe Temperaturschockbeständigkeit aufweisen.

Aus dem Einsatz von TiO_2 einerseits und der großtechnisch unvermeidbaren Eisenverunreinigung aus den Rohstoffen und der prozesstechnischen Verarbeitung andererseits resultiert jedoch bei transparenten Glaskeramiken eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung. Eine Verringerung der Eigenfarbe durch Reduzierung von TiO_2 ist wegen dessen Eigenschaft als Keimbildner nur begrenzt möglich. Ein Austausch von TiO_2 gegen ZrO_2 ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von ZrO_2 im Glas und der damit verbundenen Schwierigkeiten in der Prozessierbarkeit ebenfalls nur

in begrenztem Umfang möglich. Eine Verringerung des *Fe*-Gehalts ist großtechnisch ebenfalls nur begrenzt möglich und wegen der Verwendung von hochreinen Rohstoffen sehr kostenintensiv.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Prüfung, inwiefern die Verringerung der Eigenfarbe einer transparenten LAS-Glaskeramik durch Ersatz des färbenden Keimbildners TiO_2 durch einen weniger färbenden Keimbildner möglich ist, ohne dass das gute Keimbildungsvermögen beeinträchtigt wird. Das Vorgehen soll möglichst produktionsnah gestaltet sein, so dass die Versuche an einer großtechnisch hergestellten LAS-Glaskeramik und keinem Modellsystem durchgeführt werden. Mittels eines Screenings werden alternative Keimbildner zu TiO_2 bewertet, wobei ZrO_2 im Wesentlichen unverändert bleibt.

Es wird sich zeigen, dass SnO_2 bei diesem Screening aufgrund äußerst geringer Eigenfarbe und schließlich auch hohem Keimbildungsvermögen hervorsteicht. Die Keimbildnergehalte von SnO_2 und ZrO_2 werden deshalb in Hinblick auf Eigenfarbe und Schlüsseleigenschaften der Glaskeramik optimiert und das Grundglas in Hinblick auf verbesserte Prozesseigenschaften variiert. Eine quantitative Beschreibung der SnO_2 -Keimbildung liefert darüber hinaus die Mößbauerspektroskopie.

Kapitel 2

Grundlagen der LAS-Glaskeramiken

Ein Glas ist eine unterkühlte Flüssigkeit, die ohne Kristallisation erstarrt. Durch gezielte Zugabe von Keimbildnern und eine spezielle Prozessführung ist es möglich, in einem Glas eine gezielte Kristallisation hervorzurufen, derart, dass eine bestimmte Kristallphase und Kristallite bestimmter Größe erzeugt werden [Jew91]. Es entsteht somit ein Material, das teilweise kristallin, teilweise glasig ist [McM79], [Gue01].

2.1 Kristallisation

Der Vorgang der Kristallisation kann in zwei Prozesse gegliedert werden [Tam33]: Keimbildung und Kristallwachstum

2.1.1 Keimbildung

Unter Keimbildung versteht man eine erste Agglomeration bzw. Entmischung von bestimmten Elementen oder die Bildung einer ersten geordneten Struktur. Diese Konzentrationsverschiebung ist experimentell schwer zugänglich, wurde jedoch im Fall von TiO_2/ZrO_2 -Keimbildung untersucht [Mai87], [Gab02]. Der Ablauf der Keimbildung wird im Wesentlichen durch zwei gegenläufige Prozesse bestimmt:

1. Energetischer Prozess: Die freie Enthalpie ΔG ist die treibende Kraft für die Bildung von Keimen/Kristallen. Sie steigt mit der Unterkühlung der Schmelze an \Rightarrow niedrige Temperatur begünstigt Keimbildung
2. Diffusion: Die zur Bildung eines Keims nötigen Komponenten sind bei höheren Temperaturen beweglicher als bei niedrigen \Rightarrow hohe Temperatur begünstigt

tigt Keimbildung

Die Folge ist, dass die Keimbildungsrate bei einer bestimmten Temperatur T_{KB} ein Maximum durchläuft.

Die theoretische Behandlung der Keimbildung unterscheidet im Wesentlichen zwei Grundformen [Scho88]:

1. Homogene Keimbildung: Hier wird angenommen, dass die Keime idealerweise eine ähnliche Zusammensetzung wie die Glasmatrix haben und dass die Bildungswahrscheinlichkeit an jedem Ort der Schmelze gleich groß ist.

Damit sich ein Keim bilden kann, muss die Gibbsche freie Enthalpie ΔG_V kleiner Null sein. Gegen die treibende Kraft ($\Delta G_V < 0$), die die Keimbildung voranbringt, arbeitet die Energie, die benötigt wird, um eine neue Oberfläche zu schaffen. Unter der Annahme von kugelförmigen Keimen und einer Grenzflächenspannung σ gilt für die freie Enthalpie pro Volumenanteil:

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

ΔG durchläuft ein Maximum bei $r_{krit} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$ (kritischer Keimradius). Hat der Keim unter Aufwendung der Keimbildungsarbeit $\Delta G_{krit} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}$ diese kritische Größe erreicht, ist der Keim stabil und wächst selbstständig weiter [Vol26], [Tur49].

2. Heterogene Keimbildung: In der Praxis befinden sich in der Schmelze Fremdpartikel oder fremde Oberflächen, wie beispielsweise Blasen. Auf diesen findet die Keimbildung bevorzugt statt. Scheiden sich Keime auf Unterlagen aus, erfordert die Schaffung der neuen Grenzfläche zwischen Unterlage und Keim weniger Energie als die einer vergleichbaren Grenzfläche zwischen Keim und Restglas. Die zu überwindende Energieschwelle ΔG_{krit} ist deshalb geringer,

$$\Delta G_{krit,heterogen} = f \Delta G_{krit,homogen} \quad (2.2)$$

wobei f eine dimensionslose Funktion mit Werten zwischen 0 und 1 ist¹ [Hir63], [Gut80a], [Gut80b].

¹Im einfachsten Fall einer flachen Unterlage und einem Keim mit sphärischer Oberfläche ist f nur vom Benetzungswinkel φ abhängig: $f = \frac{2-3\cos\varphi+\cos^3\varphi}{4}$.

TiO₂/ZrO₂-Mischkeimbildung

Zur Herstellung nanokristalliner Glaskeramiken sind extrem hohe Keimdichten ($\sim 10^{16}/\text{mm}^3$) erforderlich. Um diese zu erreichen, werden dem Grundglas Keimbildneroxide zugegeben [Tka92], [Bea99]. Diese rufen eine Entmischung bzw. Konzentrationsverschiebung hervor, dieser Prozess ist jedoch noch nicht im Details klar, kann aber auf zwei Arten eine Keimbildung begünstigen:

1. Die neu geschaffenen Grenzflächen der Entmischungsbezirke können als Orte für eine heterogene Keimbildung dienen.
2. Die Entmischungsbezirke an sich können durch ihre chemische Zusammensetzung Keimbildung begünstigen. Ist der Entmischungsbereich mit Konstituenten einer Keimphase übersättigt, könnte sich diese ausscheiden. Homogene Keimbildung wäre ebenfalls möglich.

Am effektivsten hat sich eine Mischkeimbildung mit TiO_2 und ZrO_2 im molaren Verhältnis $\sim 2 : 1$ herausgestellt. Das Keimbildungsvermögen von ZrO_2 ist höher als das von TiO_2 . Ausreichende Keimbildung ist allerdings alleine mit ZrO_2 aufgrund der begrenzten Löslichkeit nicht möglich. Allein TiO_2 -gekeimte LAS-Glaskeramiken sind Stand der Technik.

$ZrTiO_4$ ist ein sehr wirksamer Keim für den Aufbau von Hochquarzmischkristall (hQMK, siehe 2.1.3 Kristallphasen). BEALL ET AL. arbeiten mit der Hypothese, dass das in Richtung TiO_2 verschobene optimale Keimbildnerverhältnis damit zusammenhängt, dass sich ein Teil des TiO_2 anstelle des SiO_2 in den hQMK einbaut [Bea99].

Bei röntgenographischen Analysen an TiO_2 und ZrO_2 enthaltenden LAS-Glaskeramiken wurden stets ZrO_2 - oder $ZrTiO_4$ -Strukturen gefunden, jedoch keine TiO_2 -Modifikationen [GMü71b]. Dies deutet darauf hin, dass TiO_2 als zweiter Keimbildner die Wirkung des effektiveren Keimbildners ZrO_2 unterstützt bzw. optimiert. Auch bei der Keimbildnerkombination Ta_2O_5/ZrO_2 wurde gezeigt, dass bei einem bestimmten Verhältnis ein maximales Keimbildungsvermögen existiert [GMü71b].

Kinetik der Keimbildung

Nach der Theorie der homogenen Keimbildung ist ein Keim stabil, sobald er den kritischen Keimradius überschritten hat. Stabile Keime fallen dann aus der Verteilung der verschiedenen Keimradien heraus. Neue Keime bilden sich, wenn die zur Bildung eines Keims erforderlichen Komponenten zusammengeführt werden. Für diesen Teilchentransport ist die Aktivierungsenergie ΔG_{trans} erforderlich. Damit ergibt sich für die quasi-stationäre Keimbildungsrate I_0 :

$$I_0 = N \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{trans}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{krit}}{kT}\right) \quad (2.3)$$

mit der Teilchenanzahl N und der atomaren Sprungfrequenz² $\frac{kT}{h}$ [Schif87a]. In diesem idealisierten, quasi-stationären Fall erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Keimrate und der Zeit.

Der Ausdruck berücksichtigt jedoch nicht die Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate. Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Keimgrößenverteilung. Nach einer Temperaturänderung stellt sich die neue Keimgrößenverteilung erst nach einer gewissen Zeit ein, diese ist durch die Diffusion der Keimbestandteile im Glas bestimmt. Die Zeitspanne wird durch die Induktionsperiode τ charakterisiert. Für die nicht-stationäre Keimbildungsrate $I(t)$ gilt nach KASHCHIEV [Kas69]:

$$I(t) = I_0 \left(1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \exp\left(-i^2 \frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (2.4)$$

Nach hinreichender Zeit nähert sich die nicht-stationäre Keimbildungsrate der quasi-stationären Keimbildungsrate an.

Bei der Charakterisierung der Keimbildung wird üblicherweise der Begriff des Keimbildungsvermögens verwendet. Das Keimbildungsvermögen ist eine qualitative Größe, die die resultierende Keimdichte (meist ausgedrückt über die anschließende Kristallitgröße) mit der Temperatur-Zeit-Behandlung in Zusammenhang bringt. Man kann zwei Aspekte des Keimbildungsvermögens unterscheiden:

Sättigungskeimdichte Die Keimdichte nähert sich nach gewissen Zeiten einem Sättigungswert an (hohe Sättigungskeimdichte \rightarrow hohes Keimbildungsvermögen).

Zeitfaktor der Keimbildung Diese Größe gibt an, nach welcher Zeit die Sättigungskeimdichte erreicht wird (geringer Zeitfaktor der Keimbildung \rightarrow hohes Keimbildungsvermögen).

2.1.2 Kristallwachstum

Das Kristallwachstum ist ein der Keimbildung nachgelagerter Prozess. Kristalle wachsen stets auf Keimen auf. Wie die Keimbildung ist auch das Kristallwachstum im Wesentlichen durch zwei gegenläufige Prozesse bestimmt: Der energetische Prozess (Die freie Enthalpie ΔG ist die treibende Kraft) steht der Diffusion (die zum Aufbau eines Kristalls nötigen Komponenten sind bei höheren Temperaturen beweglicher) gegenüber. Daher erreicht auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur T_{KW} ein Maximum [Tam33].

²Anstelle der Wahrscheinlichkeit für den An- und Abbau von Teilchen wird eine Sprungfrequenz $\frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{trans}}{kT}\right)$ eingeführt.

Die Temperatur maximaler Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist in der Regel höher als die der maximalen Keimbildungsrate, weil die Energieabführung bei der Keimbildung größer und die Diffusion beim Kristallwachstum geringer ist. Aus diesem Grund wird bei der Keramisierung eine Art Zweistufenprozess angewendet: Zunächst wird das Material bei der Keimbildungstemperatur gehalten, um eine extrem hohe Keimdichte zu erzielen, ohne dass signifikantes Kristallwachstum einsetzt. Anschließend wird die Temperatur auf die Kristallwachstumstemperatur erhöht. Auf den extrem vielen Keimen wachsen die Kristalle gleichmäßig schnell auf. Ergebnis ist ein nanokristallines Gefüge mit Kristallitgrößen in der Größenordnung von $\sim 50 - 200\text{nm}$ mit relativ schmaler Kristallitgrößenverteilung. Die Komponenten im Glas, die sich nicht in die Kristallphase einbauen, bilden die Restglasphase.

Kinetik des Kristallwachstums

Zur quantitativen Beschreibung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit werden zwei gegeneinander wirkende Vorgänge betrachtet: Die Häufigkeit, mit der Atome N_a sich an einem Kristall anlagern, und die Häufigkeit, mit der sich Atome N_l von einem Keim lösen [Nor97].

$$N_a = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (2.5)$$

$$N_l = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D + |\Delta g|}{kT}\right) \quad (2.6)$$

ν ist ein Frequenzfaktor, der die Anlagerungsversuche pro Zeiteinheit beschreibt (atomare Sprungfrequenz) und in beiden Fällen als gleich angenommen wird. ΔG_D ist die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Grenzfläche. Δg ist der Energieunterschied pro Teilchen zwischen flüssiger und kristalliner Phase. Um die Kristallwachstumsgeschwindigkeit (KWG) zu erhalten, muss man die Differenz $N_a - N_l$ bilden und mit dem Durchmesser der Teilchen a_0 multiplizieren [Schif84].

$$KWG = a_0 \nu \left(\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_D + |\Delta g|}{kT}\right) \right) \quad (2.7)$$

2.1.3 Kristallphasen

Hochquarzmischkristall

Die bedeutendste Kristallphase in gängigen LAS-Glaskeramiken ist der h-Eukryptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und seine Mischkristalle. Der h-Eukryptit lässt sich von der Hochquarzstruktur ableiten. Der Hochquarzmischkristall (hQMK) besteht aus einer hexagonalen Anordnung von SiO_4 -Tetraedern, die jeweils an den Ecken verknüpft sind. Die SiO_4 -Tetraeder sind teilweise durch AlO_4^- -Tetraeder ersetzt. Zum Ladungsausgleich besetzen Li^+ -Ionen Positionen mit tetraedrischer Sauerstoffkoordination in den Zentren der hexagonalen Struktur. Li-Ionen können teilweise durch z.B. Mg-Ionen und Zn-Ionen substituiert sein [Bac95].

Die Besonderheit von h-Eukryptit ist der negative Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha_V = -0,4 \cdot 10^{-6}/K$ zwischen 20°C und 800°C [Pil73], [Moy74]. Bei Substitution des *Li* durch *Zn* bleibt die negative thermische Ausdehnung erhalten, während sie bei Substitution durch *Mg* positiv wird [Kha05]. Dies ist ein Hebel, über den sich die thermische Ausdehnung genau einstellen lässt.

Keatitmischkristall

Bei höheren Temperaturen geht der metastabile Hochquarzmischkristall in den stabilen Keatitmischkristall (KMK) über [Pan83]. Die Temperatur, ab der KMK entsteht, ist die Einsatzgrenze für hQMK-Glaskeramiken. Der wichtigste Vertreter des KMK für LAS-Glaskeramiken ist der h-Spodumen ($\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 4\text{SiO}_2$) und seine Mischkristalle. Grundstruktur ist hier eine tetragonale Anordnung von SiO_4 -Tetraedern, die wie beim hQMK teilweise durch AlO_4^- -Tetraeder substituiert sind und deren Struktur zum Ladungsausgleich mit Li^+ -Ionen (oder Substituten z.B. *Mg*-Ionen und *Zn*-Ionen) gestopft ist.

h-Spodumen besitzt im Unterschied zu h-Eukryptit einen leicht positiven Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha_V = +0,6 \cdot 10^{-6}/K$ (zwischen 20°C und 800°C) [Ste91].

2.2 Transmission und Eigenfarbe

Transmission

Materialien sind optisch transparent, wenn sie geringe Lichtstreuung und geringe Absorption im Spektralbereich des sichtbaren Lichts (400..700nm) aufweisen. Die maßgebende Größe für die Transparenz von farbarmen Glaskeramiken ist die Lichtstreuung. Sie wird unter zwei Voraussetzungen minimal [Bea99]:

1. Die Brechungsindizes von Kristallphase und Restglasphase müssen ähnlich sein, was bei hQMK in LAS-Glaskeramiken i. Allg. gut erfüllt ist [Bea69].
2. Die Kristallitgröße muss deutlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sein. Dies ist bei nanokristallinen LAS-Glaskeramiken mit durchschnittlichen hQMK-Kristallitgrößen von $\sim 50\text{nm}$ in der Regel erfüllt.

Glaskeramiken mit KMK-Phase sind dagegen meist transluzent bis opak, da sie i.Allg. größere Kristallite (100 – 500nm) enthalten und der Brechungsindex unterschiedlich ist [Pet70], [Pet91], [Rie01].

Eigenfarbe

Man unterscheidet eine gezielte Färbung von einer unerwünschten Eigenfarbe

farbarmer Glaskeramiken. Zur Färbung werden dem Glas Farboxide (z.B. Vanadium - bräunlich bis schwarz) zugegeben. Die Farbzentren, also Positionen von optisch anregbaren Atomen/Ionen färben das Material. Die Transmission nimmt bei Färbung des Materials zwar ab, jedoch können bei geringer Lichtstreuung auch gefärbte Gläser transparent sein.

Bei der Herstellung farbloser Glaskeramiken muss das Einbringen von Farboxiden vermieden werden. Die häufigste unerwünschte Färbung bei LAS-Glaskeramiken ist gelb. Diese wird auf einen Komplex aus Fe_2O_3 und TiO_2 zurückgeführt [Gra73]. LAS-Glaskeramiken enthalten standardmäßig 1 – 4 Gew% TiO_2 als Keimbildner. Fe_2O_3 tritt als unerwünschte, jedoch unvermeidbare Verunreinigung auf, die durch die Rohstoffe einerseits und die großtechnischen Anlagen andererseits in die Schmelze eingebracht wird.

Zur Minimierung der Eigenfärbung existieren verschiedene Ansätze, die Stand der Technik sind:

1. Minimieren des Fe_2O_3 -Gehalts ist Stand der Technik: Durch Fe_2O_3 -arme Rohstoffe und eine Prozessführung mit minimalem Fe -Kontakt lässt sich der Fe_2O_3 -Gehalt im Glas auf $\sim 200 - 300 ppm$ reduzieren. Der Ansatz ist sehr kostenintensiv, darüber hinaus färben auch extrem geringe Fe_2O_3 -Gehalte ($\leq 100 ppm$) zusammen mit TiO_2 die LAS-Glaskeramiken gelb.
2. Binden der Fe_2O_3 -Verunreinigung mit Se ist Stand der Technik: Die färbenden $Fe-Ti$ -Komplexe können vermieden werden, indem Fe durch Zugabe von Se im Glas gebunden wird. Die Anwendung von Se ist jedoch aufgrund seiner hohen Toxizität ausgeschlossen.

Ein Ansatz zur Reduzierung der Eigenfarbe einer LAS-Glaskeramik ist die Substitution des färbenden Keimbildners TiO_2 : Die Gelbfärbung könnte vermieden bzw. minimiert werden, indem der färbende Keimbildner TiO_2 durch einen nicht-färbenden alternativen Keimbildner ersetzt wird. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit verfolgt.

2.3 Alternative Keimbildner

Bezüglich des Keimbildungsvermögens und des Einflusses auf die Eigenfarbe gibt es diverse Untersuchungen. Die wichtigsten Erkenntnisse bzgl. alternativer Keimbildner für transparente und farblose LAS-Glaskeramiken werden an dieser Stelle zusammengefasst:

- Kationenfeldstärke nach DIETZEL [Die48a], [Die48b], [GMü71b]

Bei der Suche nach potentiellen Keimbildnern wird u.a. bei MÜLLER von der Hypothese ausgegangen, dass diese aus der Gruppe der Zwischenoxide stammen [GMü71b]. Einzeloxide für die Keimbildung sollten nicht zur Bildung von Verbindungen mit den übrigen Bestandteilen des Glases neigen. Als grobes Maß für diese Tendenz wird die Kationenfeldstärke nach Dietzel herangezogen. Diese teilt die Oxide in Netzwerkbildner und Netzwerkwandler ein. Es wird angenommen, dass wirkungsvolle Keimbildner aus dem Bereich der Zwischenoxide stammen.

- Ta_2O_5 in LA6S-Modellglas [Hsu89]

Das Keimbildungsvermögen von TiO_2 und Ta_2O_5 wurde in einem LA6S-Modellglas untersucht und verglichen. Jeweils 0-8 Mol% der Keimbildner wurden dem Grundglas zugegeben. Bei TiO_2 wurde ab 4 Mol% eine signifikante Keimbildung (Nachweis des Kristallwachstums mittels Differentialthermoanalyse) nachgewiesen. Bei Ta_2O_5 genügte 1 Mol% für eine signifikante Keimbildung. Das Keimbildungsvermögen von Ta_2O_5 war im verwendeten Grundglas höher als das von TiO_2 . Kristalline Hauptphase war in beiden Fällen hQMK. Die Kristallitgrößen werden bei Ta_2O_5 -Keimbildung mit 50-80nm angegeben. Über Transmission und Färbung werden keine Aussagen gemacht.

- Ta_2O_5/ZrO_2 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b]

Die Wirkungsweise der Keimbildner Ta_2O_5 und ZrO_2 wurde in Hinblick auf Mischkeimbildnereffekte untersucht. Hierzu wurden die beiden Keimbildner in sechs Schritten equimolar gegeneinander ausgetauscht. Ein Optimum im Keimbildungsvermögen wurde bei 3,3 Gew% ZrO_2 und 1,3 Gew% Ta_2O_5 gefunden. Dies deutet auf Mischkeimbildung hin. Die Glaskeramik ist transparent und farbarm (hQMK: Kristallitgröße $\sim 55nm$, Phasengehalt 72%).

- Nb_2O_5 in LA6S-Modellglas [Hsu91]
Das Keimbildungsvermögen von Nb_2O_5 wurde in einem LA6S-Modellglas untersucht. Bei 2 Mol% und 4 Mol% Nb_2O_5 war das Glas nach der Schmelze transparent mit leichter Braunfärbung. Kristalline Hauptphase war hQMK. Bei Zugabe von 8 Mol% Nb_2O_5 kristallisierte das Glas unkontrolliert direkt nach dem Schmelzprozess. Die Kristallitgröße der Hauptphase hQMK betrug bis zu 800nm. Kleine Kristalle mit 10-100nm Größe wurden als $M-Nb_2O_5$ identifiziert. Färbung und Transmission des keramisierten Materials sind nicht angegeben, es ist jedoch anzunehmen, dass das Material opak war.
- Nb_2O_5/ZrO_2 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b]
Das Keimbildungsvermögen der Kombination Nb_2O_5/ZrO_2 wurde in einem handelsüblichen LAS-Glas untersucht. Das Glas mit 4 Gew% ZrO_2 und 3 Gew% Nb_2O_5 konnte keramisiert werden. Kristalline Hauptphase war hQMK mit $\sim 45nm$ Kristallitgröße und $\sim 65\%$ Phasengehalt. Die Glaskeramik war transparent und bräunlich gefärbt.
- SnO_2/ZrO_2 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b], [Patent89]
Das Keimbildungsvermögen der Kombination SnO_2/ZrO_2 wurde in einem handelsüblichen LAS-Glas untersucht [GMü71b]. Ein Glas mit 3 Gew% SnO_2 und 4 Gew% ZrO_2 konnte keramisiert werden. Hauptphase war hQMK mit $\sim 52nm$ Kristallitgröße und $\sim 65\%$ Phasengehalt. Die Glaskeramik war transparent und hellbraun gefärbt.
Das Keimbildungsvermögen von jeweils 1-4 Gew% ZrO_2 und SnO_2 in einem LAS-Glas ist im Patent [Patent89] dokumentiert. Hauptphase ist hQMK mit $\sim 50nm$ Kristallitgröße. Die Färbung mit SnO_2 als Keimbildner ist geringer als bei Einsatz von TiO_2 . Die angegebene Transmission für sichtbares Licht liegt bei 87-88%.

Folgende Oxide wurden darüber hinaus in der Literatur auf ihre Anwendbarkeit als Keimbildner diskutiert, lassen jedoch kein Potential für transparente, farblose LAS-Glaskeramiken erkennen:

- ThO_2/ZrO_2 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b]: Ein Glas mit 4 Gew% ThO_2 und 4 Gew% ZrO_2 konnte keramisiert werden (hQMK: Kristallitgröße $> 70nm$, Phasengehalt $\sim 65\%$), jedoch war die Glaskeramik opak, weiß und rissig.
- Ta_2O_5/SnO_2 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b]: Ein Glas mit 5 Gew% Ta_2O_5 und 5 Gew% SnO_2 konnte keramisiert werden (hQMK: Kristallitgröße $> 70nm$, Phasengehalt $\sim 65\%$), jedoch war die Glaskeramik opak, grau und rissig.

- ThO_2/Ta_2O_5 in handelsüblichem LAS-Glas [GMü71b]: Ein Glas mit 4 Gew% ThO_2 und 3 Gew% Ta_2O_5 konnte keramisiert werden (hQMK: Kristallitgröße $> 70nm$, Phasengehalt $\sim 65\%$), jedoch war die Glaskeramik opak, weiß und rissig.
- elementares Si in LA6S-Modellglas [Hsu90] Bei Zugabe von 0,2 Mol% und 0,5 Mol% war das Glas nach der Keramisierung (Kristallphase hQMK) transparent und braun gefärbt. Bei Si-Gehalten ab 1,0 Mol% wurde das Glas nach der Keramisierung opak und schwarz (Kristallphase hQMK). An einigen der untersuchten Gläser wurde neben dem schwarzen Bulk eine weiße Oberflächenschicht gefunden.

Kapitel 3

Grundlagen der Experimente

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Schmelze

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Gläser wurden jeweils als 1/2-Liter-Schmelze im Schmelzlabor der Schott AG hergestellt. Die Rohstoffe wurden aus der Produktion übernommen. Der Eintrag von *Fe*-Verunreinigungen ist in der Produktion aufgrund der großtechnischen Maschinen üblicherweise höher als bei Laborschmelzen. Da Fe_2O_3 einer der Haupteinflussfaktoren der Färbung ist, und um produktionsnah zu arbeiten, wurde in der Laborschmelze ein weniger hochwertiger SiO_2 -Rohstoff verwendet. Dadurch wurde in den Gläsern ein produktionstypischer Fe_2O_3 -Gehalt von $\sim 200\text{ppm}$ erreicht. Der Standard-Schmelzprozess besteht aus mehreren Schritten:

1. Einlegen und Aufschmelzen des Gemenges im Kieselglastiegel (um Kontakt mit färbendem Tiegelmateriail z.B. *Pt* zu vermeiden) im Gasofen bei $\sim 1600^\circ\text{C}$
2. Läutern bei $\sim 1600^\circ\text{C}$ für 2 Stunden
3. Umguss in *Pt*-Tiegel mit Kieselglas-Innentiegel bei $\sim 1550^\circ\text{C}$
4. Rühren mit *PtRh*-Rührer beheizt durch Mittelfrequenzspule bei $\sim 1600^\circ\text{C}$ für 45 Minuten
5. Abstehen im Hochtemperaturofen bei $\sim 1650^\circ\text{C}$ für 2 Stunden

6. Formgebung:

- Gießen in Stahlform und kontrolliert abkühlen im Kühllofen
- Stäbe direkt aus dem Tiegel ziehen, an Luft quasi-abgeschreckt

3.1.2 Gradientenstäbe

Gradientenstäbe werden verwendet, um einen schnellen Überblick über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Keimbildung eines Glaskeramik-Ausgangsglases zu gewinnen. Aus der Schmelze gezogene Stäbe (Durchmesser $\sim 2\text{mm}$) werden in einem Gradientenofen zur Keimbildung eine bestimmte Zeit (Keimbildungszeit) gehalten. Anschließend wird der Stab zum Kristallwachstum in einen anderen Ofen mit konstanter höherer Temperatur (Kristallwachstumstemperatur) umgesetzt. Bei geeigneter Keimbildung zeigt der Gradientenstab nach der Temperaturbehandlung einen transparent keramisierten Bereich, der am oberen und unteren Ende in einen getrübten bzw. opaken Bereich übergeht. Diese transparent keramisierten Stellen sind die Folge von extrem hohen Keimdichten und der daraus resultierenden geringen Kristallitgröße. Größere Kristalle wachsen in Bereichen geringerer Keimdichte und die Glaskeramik wird trüb bis opak.

Im Gradientenofen wurde ein Temperaturbereich von 600°C bis 900°C auf einer Strecke von 25cm gewählt. Die Keimbildungszeiten wurden von 30min bis teilweise 70h. variiert. Bevorzugt wurden kurze Zeiten von 30min, 1h, 2h und 4h gewählt. Wenn Gläser nur sehr geringes Keimbildungsvermögen besaßen, wurden längere Keimbildungszeiten (24h, 48h und 70h) gewählt. Die Stäbe wurden einheitlich bei 890°C 30min entwickelt.

Eine geeignete Form der Visualisierung von Gradientenstabergebnissen ist das Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU-Diagramm). Hier wird über die Keimbildungszeit und Keimbildungstemperatur das Aussehen der Gradientenstäbe entsprechend der Einteilung transparent, trüb bis opak eingetragen. Die Gradientenstäbe stellen in diesem Diagramm Schnitte entlang der Temperaturachse bei jeweils fester Keimbildungszeit dar.

3.1.3 Keramisierung von Einzelproben

Laborkeramisierungen wurden im Muffelofen durchgeführt. Das Keramisierungsprogramm wurde in Anlehnung an das großtechnisch verwendete Programm gewählt, vgl. Abbildung 3.1. Die Entwicklung wird wie bei den Gradientenstabversuchen bei 890°C durchgeführt. Diese wird im Unterschied zu den Gradientenstabversuchen 10min statt 30min gehalten, da die Temperaturrampe bei der Laborkera-

misierung flacher ist als beim Gradientenstabversuch. Keimbildungstemperatur und -zeit wurden an die jeweiligen Versuchsgläser angepasst:

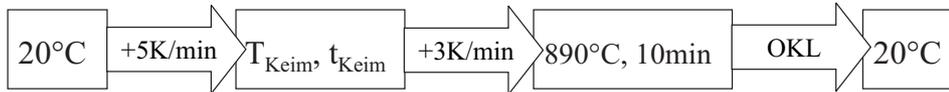


Abbildung 3.1: Keramisierungsbasisprogramm - T_{Keim} : Keimbildungstemperatur; t_{Keim} : Keimbildungszeit; OKL: Ofenkennlinie

Keimbildungstemperatur T_{Keim} Aus dem ZTU-Diagramm wurde jeweils die Mitte des transparent keramisierten Bereichs bei einer Keimbildungszeit von 1h gewählt. Wenn Gläser ein so geringes Keimbildungsvermögen besaßen, dass sie nach 1h Keimbildung keinen transparent keramisierten Bereich zeigten, wurde ein Gradientenstab mit längerer Keimbildungszeit herangezogen.

Keimbildungszeit t_{Keim} Aus jedem Versuchsglas wurden mehrere Proben unterschiedlich langer Keimbildungszeiten (0,5h, 1h, 2h, und 4h, wenn Gläser nur sehr geringes Keimbildungsvermögen besaßen: 24h, 48h, 70h, 120h) ausgesetzt und anschließend analysiert. I. Allg. erhöht sich die Keimdichte bei ansteigender Keimbildungszeit. Proben mit längeren Keimbildungszeiten besaßen daher i.Allg. geringere Kristallitgrößen als die entsprechenden Proben mit kürzeren Keimbildungszeiten. Da die Keimdichte bei konstanter Temperatur nach gewisser Zeit in Sättigung geht, variiert auch die resultierende Kristallitgröße ab einer bestimmten Keimbildungszeit nicht mehr. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 beziehen sich jeweils auf die Keimbildungszeit, bei der keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften durch längere Keimbildung beobachtet wurde, d.h. die Keimbildung in Sättigung war.

3.2 Analyseverfahren

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden in einem Standardverfahren Kristallphase(n) (i.Allg. hQMK und/oder KMK) und deren mittlere Kristallitgröße ermittelt. Es wurde das *Siemens D-5005* Pulverdiffraktometer der Schott AG verwendet. Grundlagen der Messmethode und Auswertung (Rietveld-Analyse) sind in der Literatur zu finden [Rie67], [Rie69], [You82], [Hil90].

3.2.2 Transmission und Färbung

Die Transmissionsspektren wurden an 4mm starken beidseitig polierten Glaskeramikproben mit einem Spektrometer (*Perkin Elmer Lambda 900*) der Schott AG aufgenommen. Aus der Transmissionskurve (Wellenlänge 250nm – 2500nm, Schrittweite 1nm) werden nach *DIN 5033* der Farbort im L*-a*-b*-System sowie die integrale Transmission Y gewichtet nach der Augenintensität berechnet. Im L*-a*-b*-System gibt L* die Helligkeit an, a* die Farbkoordinate auf der Grün- bzw. Rot-Achse und b* die Farbkoordinate auf der Blau- bzw. Gelb-Achse. Da bei farbarren, transparenten Glaskeramiken die häufigste unerwünschte Farbe gelb ist, wird zusätzlich auch noch der sogenannte Yellowness Index nach *ASTM D1925-70* angegeben. Der Yellowness Index ist über den Farbort in x-, y-, z-Koordinaten definiert:

$$YI = \frac{100 \cdot (1,28x - 1,06z)}{y}$$

3.2.3 Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung (CTE)¹ wurde mit einem Dilatometer der Schott AG (nach ISO 7991) gemessen und gibt die relative Längenänderung pro Kelvin Temperaturänderung an. Es wurde mit einer statischen Messung bei den Temperaturen 20°C/700°C² angewandt. Hierbei wird die Länge eines Glasstabs (Durchmesser ~ 5mm, Länge ~ 10cm) bei Raumtemperatur (20°C) exakt vermessen, anschließend die Länge bei 700°C bestimmt und daraus die mittlere thermische Ausdehnung in diesem Temperaturbereich bestimmt.

3.2.4 Entglasung

Jede Schmelze hat das Bestreben, unterhalb der Liquidustemperatur zu kristallisieren. Die Liquidustemperatur ist maßgeblich durch die Zusammensetzung bestimmt. Wegen der hohen Viskosität spielt bei glasbildenden Schmelzen hinsichtlich der Kristallisation zusätzlich der Zeitfaktor eine große Rolle. Darüber hinaus bestimmen energetische Randbedingungen die Kristallisation (Keimbildung/Fremdkeime). Aus diesem Grund ist es bezogen auf den Herstellungsprozess üblich, bei Gläsern anstelle der (physikalischen) Liquidustemperatur die prozessbezogene Größe Obere Entglasungsgrenze (OEG) anzugeben. Diese ist definiert als die Temperatur, unterhalb der nach einer definierten Zeit Oberflächenkristallisation bei Pt-Kontakt (z.B. bei der Formgebung) auftritt.

¹engl. coefficient of thermal expansion

²Dieser Temperaturbereich ist relevant für Glaskeramikanwendungen wie z.B. Kochflächen oder Brandschutzverglasung

Aus Sicht der Fertigung sollte die OEG möglichst gering sein. Für eine Heißverarbeitung durch Walzen sollte die OEG $< 1350^{\circ}\text{C}$ sein, andernfalls kann es vorkommen, dass das Glas bereits während der Heißverarbeitung unkontrolliert kristallisiert.

Um die Produktionsbedingungen z.B. bei der Nachverarbeitung möglichst gut zu simulieren, wurde die OEG nur bei absteigendem Temperaturverlauf bestimmt. Das Standardmessverfahren bei der Schott AG besteht aus folgenden Schritten:

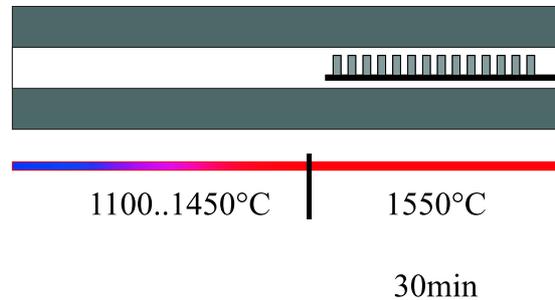
1. 20 Pt-Röhrchen (Durchmesser 7mm , Höhe 18mm) werden mit glasigem Probenmaterial gefüllt. Anschließend werden die Röhrchen auf einen Schlitten an definierte Positionen gestellt
2. In einem Zweikammerofen wird der Schlitten mit den Pt-Röhrchen zunächst in den Heißbereich geschoben, vgl. Abbildung 3.2 A ($1550^{\circ}\text{C}/30\text{min}$). Anschließend wird der Schlitten mit den Röhrchen in den Gradientenbereich des Ofens gezogen und 300min gehalten, vgl. Abbildung 3.2 B. Der Temperaturverlauf des Gradientenofens ($1100^{\circ}\text{C} - 1450^{\circ}\text{C}$) wird aufgenommen und den Röhrchenpositionen zugeordnet. Die Maximaltemperatur des Gradientenofens stellt die obere Grenze des Messbereichs für die OEG dar³.
3. Die Proben werden unter einem Lichtmikroskop auf Oberflächenkristalle untersucht. Proben, die oberhalb ihrer OEG gehalten wurden, zeigen keine Kristalle. Proben, die unterhalb ihrer OEG gehalten wurden, sind an der Mantelfläche kristallisiert. Aufgrund der diskreten Probenpositionen kann die OEG nur in einem Intervall angegeben werden, das umso kleiner ist, je mehr Pt-Röhrchen/Proben verwendet werden.

3.2.5 Mößbauerspektroskopie

Unter Mößbauerspektroskopie versteht man die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung. Sie wurde 1958 von Rudolf L. Mößbauer entdeckt [Möß58a], [Möß58b], [Möß59]. Von Kernresonanzabsorption spricht man, wenn ein γ -Quant von einem angeregten Atomkern abgegeben und von einem anderen gleichartigen Atomkern (gleiche Protonenzahl Z und gleiche Neutronenzahl N) absorbiert wird. I.Allg. überträgt das emittierte γ -Quant die Rückstoßenergie $E_R = \frac{E_\gamma}{2mc^2}$ auf das emittierende/absorbierende Atom. Die Rückstoßenergie in freien Atomen oder Molekülen ist 5-6 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite Γ_0 des γ -Quants. Im starren Gitter eines Festkörpers wird der Mößbauereffekt beobachtet. Aufgrund der hohen Masse ist der Impulsübertrag gering und das Emissions- und Absorptionskernspektrum überlappen sich, so dass Kernresonanzabsorption

³Teilweise lag diese Obergrenze des OEG-Messbereichs nur bei 1400°C

A: Aufschmelzen im isothermen Bereich des Ofens



B: Abkühlen im Gradientenbereich des Ofens

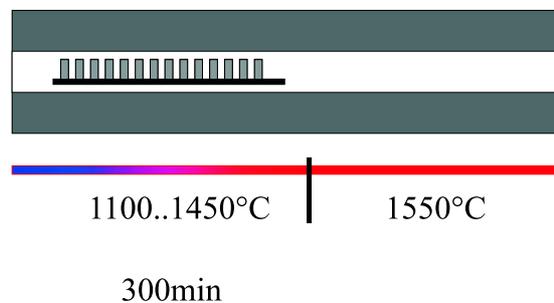


Abbildung 3.2: OEG-Messung bei absteigender Temperatur

stattfinden kann. Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit f wird während der γ -Emission oder -Absorption kein Phonon angeregt (Null-Phononen-Prozess). f ist als Debye-Waller-Faktor bekannt und hängt mit der Bindungsstärke des Mößbaueratoms zusammen. Um diesen Faktor möglichst hoch zu halten, wird die Mößbauerspektroskopie bei niedrigen Temperaturen durchgeführt [Güt70].

Der experimentelle Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer koaxialen Anordnung von Quelle, Absorber (Probe) und Detektor für γ -Strahlung, vgl. Abbildung 3.3. Das Absorptionsspektrum der Probe unterscheidet sich i.Allg. vom Emissionsspektrum der Quelle. Zur Analyse des Absorptionsspektrums wird die Quelle periodisch gegenüber der Probe bewegt. Die emittierten γ -Quanten sind aufgrund der Relativbewegung in ihrer Energie dopplerverschoben. Das Absorptionsspektrum der Probe wird also mit dem dopplerverschobenen Emissionsspektrum der Quelle abgetastet. Wird die Absorptionsintensität über die Geschwindigkeit der Probe aufgetragen, erhält man das Mößbauerspektrum [Coh76]. Die Geschwindigkeiten sind in der Größenordnung von 10mm/s.

Die Mößbauerspektren bilden die elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronenumgebung des Mößbaueratoms (hier

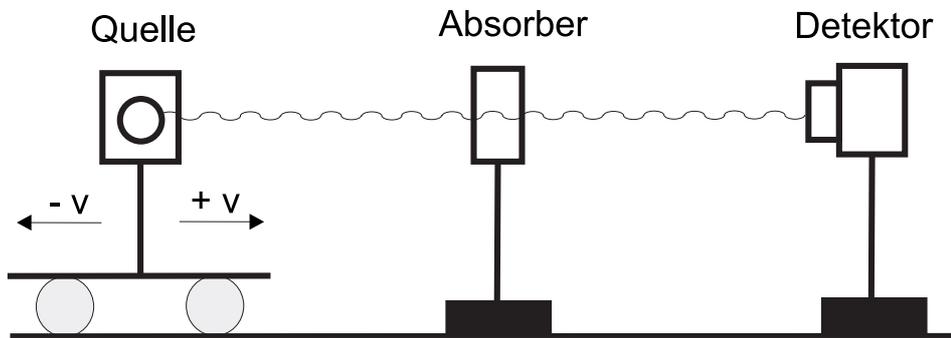


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Mößbauerspektrometers aus [Güt71]

Sn) ab. Hierdurch lassen sich Rückschlüsse auf die Umgebung der Sn-Atome bzw. deren Bindungsverhältnisse ziehen [Wer64], [Coh76]. Die Stärke und Art der Wechselwirkungen zwischen den Sn-Atomen und deren Umgebung kann im Mößbauerspektrum anhand von drei Parametern beschrieben werden [Güt71]:

1. Isomerieverschiebung:

Bei Kernübergängen zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand wird die Übergangsenergie E_0 in Form eines γ -Quants abgegeben. Da Atome von ihrer elektromagnetischen Umgebung beeinflusst werden und sie nicht punktförmig sind, sondern eine räumliche Ausdehnung haben, die im angeregten Zustand anders ist als im Grundzustand, tritt bei Kernübergängen nicht E_0 , sondern eine gegenüber E_0 wenig geänderte Energie $E_0 + \Delta$ auf. Sowohl die Kernübergangsenergie des emittierenden Kerns E_S als auch die Kernübergangsenergie des absorbierenden Kerns E_A sind i.Allg. von E_0 verschieden. Die Differenz der beiden Energien E_S und E_A ist im Mößbauerspektrum als Isomerieverschiebung δ sichtbar, vgl. Abbildung 3.4.

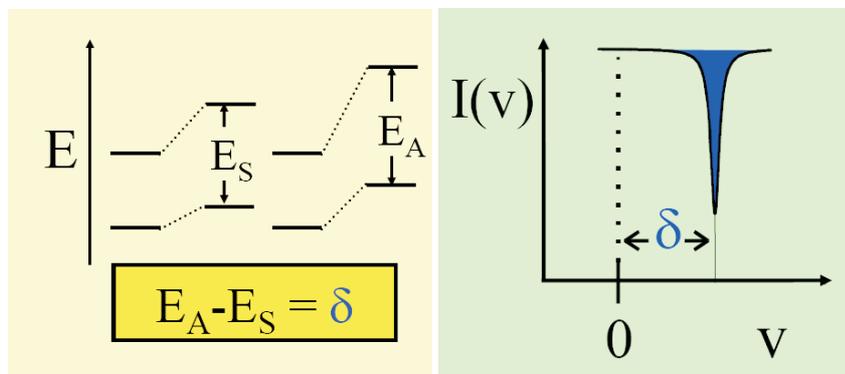


Abbildung 3.4: Isomerieverschiebung aus [Güt71]

Die Isomerieverschiebung bildet die elektrische Monopolwechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort ab. Mit ihr lässt sich der Oxidationszustand (nominelle Wertigkeit) des Mößbauer-Nuklids bestimmen. Bindungseigenschaften, i.Allg. Abschirmung von s-Elektronen durch p-, d- und f-Elektronen, sind ebenfalls abbildbar.

2. Quadrupolaufspaltung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung tritt auf, wenn einer der Kernzustände ein Quadrupolmoment eQ aufweist. Das ist für Kernzustände mit Spin $I > \frac{1}{2}$ der Fall. Zusätzlich muss zur Aufspaltung der Energieniveaus am Kernort ein inhomogenes elektrisches Feld vorliegen. Ein elektrischer Feldgradient wird durch eine nicht kugelsymmetrische Anordnung von Elektronen in unvollständig aufgefüllten Valenzschalen oder ungleichartige Liganden in der Koordinationssphäre verursacht. Die Quadrupolaufspaltung wird im Mößbauerspektrum durch die Separation einer Resonanzlinie in zwei symmetrische (gleich große) Linien sichtbar, vgl. Abbildung 3.5. Die Quadrupolauf-

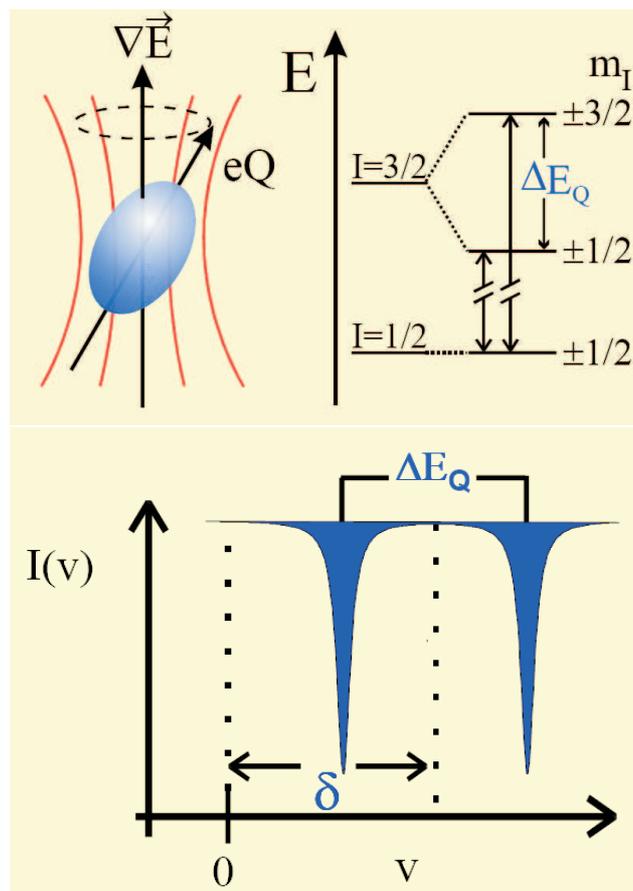


Abbildung 3.5: Quadrupolaufspaltung aus [Güt71]

spaltung geht auf die elektrische Quadrupolwechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort zurück. Mit ihr lassen sich Molekülsymmetrie, Oxidationszustand und Bindungseigenschaften, insbesondere Koordinationszahl, ableiten.

3. Magnetische Aufspaltung

Die magnetische Aufspaltung geht auf die magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort zurück. Mit ihr lässt sich das magnetische Verhalten (Ferro-, Antiferro-, Para-, Diamagnetismus) bestimmen. Die Wechselwirkung tritt bei Sn im Glas nicht auf.

Kapitel 4

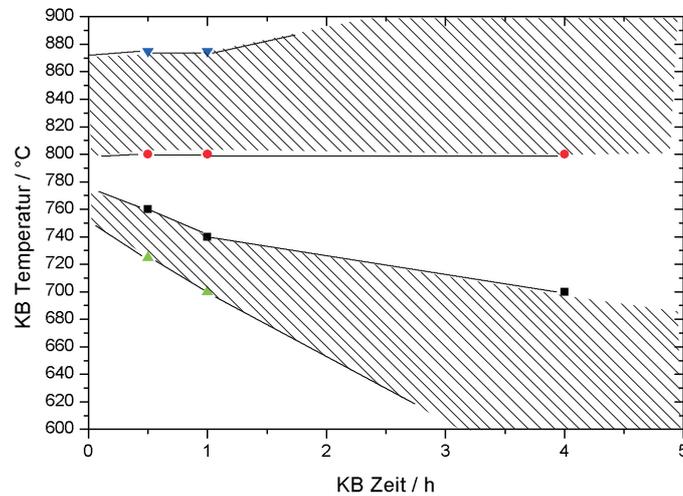
Experimente und Ergebnisse

4.1 Ausgangspunkt

Die Materialbasis für diese Arbeit ist eine großtechnisch hergestellte, transparente und farbarme LAS-Glaskeramik. Eine Gemengenschmelze mit den Rohstoffen aus der Produktion wurde im Labormaßstab als Referenzmaterial (Ref.) hergestellt. Tabelle 4.1 gibt die Synthese des Referenzmaterials an, in Abbildung 4.1 sind das ZTU-Diagramm aus den Gradientenstabversuchen und die Kenndaten des im Labormaßstab geschmolzenen Referenzmaterials angegeben.

Tabelle 4.1: Synthesewerte des Referenzmaterials

	Gew%	Mol%
<i>Al₂O₃</i>	22,0	14,2
<i>As₂O₃</i>	0,5	0,2
<i>BaO</i>	2,0	0,9
<i>Li₂O</i>	3,7	8,1
<i>MgO</i>	0,6	0,9
<i>Na₂O</i>	0,5	0,6
<i>SiO₂</i>	65,2	71,2
<i>ZnO</i>	1,7	1,4
<i>TiO₂</i>	2,2	1,8
<i>ZrO₂</i>	1,6	0,9

Ref: TiO₂/ZrO₂-Keimbildung

Keimbildnergehalte:

TiO₂ 1,8 Mol% 2,2 Gew%ZrO₂ 0,9 Mol% 1,6 Gew%

OEG: ~1255°C (Mullite)

Keramisierung:

Keimbildung 770°C/1h

Kristallwachstum 890°C/10min

Kristallphasen:

HQMKG 51nm

HQMKG Phasengh. 70%

KMK Phasengh. -

CTE -0,16 E-6/K

Transmission/Farbe:

Transmission: 87%

Yellowness Index: 9,5

Farbort a*/b* -0,6/+5,1

Abbildung 4.1: ZTU-Diagramm und Analysedaten des Referenzmaterials - schraffierter Bereich: trüb; nicht schraffierter Bereich: transparent
I. Allg. ist ein transparent keramisierte Bereich von zwei trüben Bereichen (schraffiert) umgeben. Die transparenten Bereiche am oberen und unteren Ende des Temperaturbereichs im ZTU-Diagramm sind glasig.

4.2 Keimbildnerscreening

4.2.1 Auswahl der Keimbildneroxide

Basierend auf dem Literaturüberblick zu alternativen Keimbildnern gegenüber TiO₂ (siehe 2.3) wurden neun Keimbildnerkombinationen A1 bis A9 für ein Keimbildner-

screening ausgewählt, vgl. Tabelle 4.2. Die angegebenen Keimbildnergehalte sind jeweils die tatsächlichen Synthesewerte. Sie addieren sich mit dem Grundglas¹ zu 100%:

Tabelle 4.2: Keimbildnergehalte für das Keimbildnerscreening

Nr.	Keimbildner	Gehalt	Summe	Gehalt	Summe
Ref.	TiO_2	1,8 Mol%		2,2 Gew%	
	ZrO_2	0,9 Mol%	2,7 Mol%	1,6 Gew%	3,8 Gew%
A1	SnO_2	0,8 Mol%		1,8 Gew%	
	ZrO_2	1,3 Mol%	2,2 Mol%	2,6 Gew%	4,4 Gew%
A2	SnO_2	0,5 Mol%		1,2 Gew%	
	ZrO_2	0,8 Mol%		1,6 Gew%	
	HfO_2	0,8 Mol%	2,2 Mol%	2,3 Gew%	5,1 Gew%
A3	SnO_2	0,5 Mol%		1,2 Gew%	
	ZrO_2	0,8 Mol%		1,6 Gew%	
	Ta_2O_5	0,8 Mol%	2,2 Mol%	2,4 Gew%	5,2 Gew%
A4	Nb_2O_5	1,0 Mol%		2,0 Gew%	
	ZrO_2	1,4 Mol%	2,4 Mol%	2,6 Gew%	4,6 Gew%
A5	Ta_2O_5	0,4 Mol%		1,3 Gew%	
	ZrO_2	1,8 Mol%	2,2 Mol%	3,3 Gew%	4,6 Gew%
A6	HfO_2	1,3 Mol%		3,9 Gew%	
	ZrO_2	1,4 Mol%	2,7 Mol%	2,6 Gew%	6,5 Gew%
A7	Bi_2O_3	0,7 Mol%		2,4 Gew%	
	ZrO_2	1,4 Mol%	2,1 Mol%	2,6 Gew%	5,0 Gew%
A8	MoO_3	0,7 Mol%		1,5 Gew%	
	ZrO_2	1,4 Mol%	2,1 Mol%	2,6 Gew%	4,1 Gew%
A9	WO_3	0,7 Mol%		2,3 Gew%	
	ZrO_2	1,4 Mol%	2,1 Mol%	2,6 Gew%	4,9 Gew%

zu A1 (SnO_2/ZrO_2): In [GMü71b] ist eine transparente, hellbraun gefärbte LAS-Glaskeramik mit 4Gew% ZrO_2 und 3Gew% SnO_2 genannt. Die schlechte Löslichkeit des ZrO_2 begrenzt den Gehalt im verwendeten Grundglas auf $\sim 2,6$ Gew%. Der SnO_2 -Gehalt wurde ebenfalls abgesenkt, so dass das Keimbildnerverhältnis (der Quotient der Keimbildnergehalte) mit denen aus [GMü71b] übereinstimmt.

zu A2 ($SnO_2/ZrO_2/HfO_2$): Basierend auf A1 wurde der ZrO_2 -Gehalt auf den Wert des Referenzmaterials (1,6Gew% ZrO_2) abgesenkt. Der SnO_2 -Gehalt

¹Als Grundglas werden diejenigen Konstituenten des Glases bezeichnet, die keine Keimbildner sind

wurde ebenfalls abgesenkt, um das Keimbildnerverhältnis SnO_2/ZrO_2 beizubehalten. Der zu A1 fehlende Gesamtkeimbildnergehalt wurde molar durch Einsatz des dritten Keimbildners HfO_2 ausgeglichen. Dieser wurde gewählt, da er dem ZrO_2 sehr ähnlich ist und daher eine keimbildende Wirkung zu erwarten ist.

zu A3 ($SnO_2/ZrO_2/Ta_2O_5$): Basierend auf A1 wurde (wie bei A2) der ZrO_2 -Gehalt auf den Wert des Referenzmaterials (1,6Gew% ZrO_2) abgesenkt. Der SnO_2 -Gehalt wurde ebenfalls abgesenkt, um das Keimbildnerverhältnis SnO_2/ZrO_2 beizubehalten. Der zu A1 fehlende Gesamtkeimbildnergehalt wurde molar durch Einsatz des dritten Keimbildners Ta_2O_5 ausgeglichen. Dieser wurde ausgewählt, da die keimbildende Wirkung aus der Literatur [GMü71b], [Hsu89] bekannt ist.

zu A4 (Nb_2O_5/ZrO_2): In [GMü71b] ist eine transparente, bräunlich gefärbte LAS-Glaskeramik mit 4Gew% ZrO_2 und 3Gew% Nb_2O_5 genannt. Wie bei A1 wurde ein ZrO_2 -Gehalt von 2,6Gew% gewählt. Der Nb_2O_5 -Gehalt wurde ebenfalls abgesenkt, so dass das Keimbildnerverhältnis (der Quotient der Keimbildnergehalte) mit denen aus [GMü71b] übereinstimmt.

zu A5 (Ta_2O_5/ZrO_2): In [GMü71b] ist eine transparente, farbarme LAS-Glaskeramik mit 3,3Gew% ZrO_2 und 1,3Gew% Ta_2O_5 genannt. Die Keimbildnergehalte wurden in einer Messreihe mit variierten Ta_2O_5 - und ZrO_2 -Gehalten als Bestwerte angegeben, daher wurden sie übernommen.

zu A6 (HfO_2/ZrO_2): Der Keimbildner HfO_2 wurde wegen seiner Ähnlichkeit zu ZrO_2 gewählt. Der gegenüber dem Referenzmaterial erhöhte und im verwendeten Grundglas schmelzbare ZrO_2 -Gehalt von 2,6Gew% wurde eingesetzt. Der HfO_2 -Gehalt stimmt molar mit dem ZrO_2 -Gehalt überein, so wird in der Summe der gleiche Gesamtkeimbildnergehalt (2,7Mol%) wie beim Referenzmaterial erreicht.

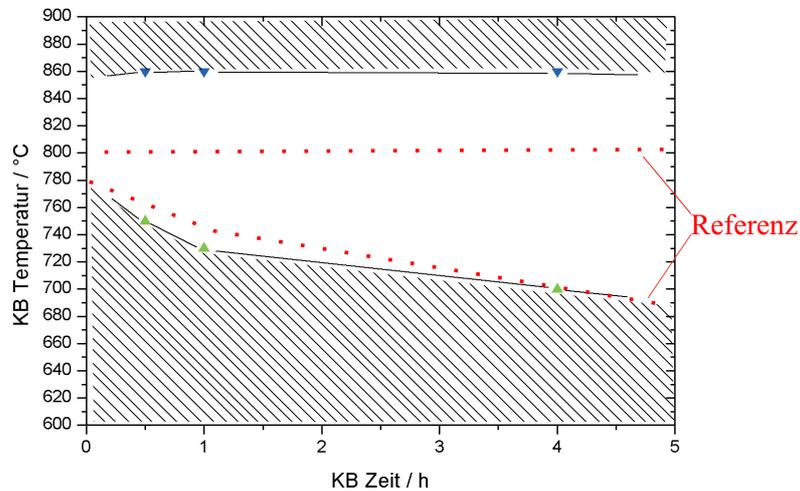
zu A7 (Bi_2O_3/ZrO_2): Bi_2O_3 wurde aufgrund der Kationenfeldstärke (0,62: Bereich der Zwischenoxide) ausgewählt. Der gegenüber dem Referenzmaterial erhöhte und im verwendeten Grundglas schmelzbare ZrO_2 -Gehalt von 2,6Gew% wurde eingesetzt. Vom zweiten Keimbildner (hier Bi_2O_3) wurde molar die Hälfte eingesetzt.

zu A8 (MoO_3/ZrO_2): MoO_3 wurde aufgrund seiner Stellung im Periodensystem (Nähe zu den Keimbildnern V , Nb , Ta) ausgewählt. Der gegenüber dem Referenzmaterial erhöhte und im verwendeten Grundglas schmelzbare ZrO_2 -Gehalt von 2,6Gew% wurde eingesetzt. Vom zweiten Keimbildner (hier MoO_3) wurde molar die Hälfte eingesetzt.

zu A9 (WO_3/ZrO_2): WO_3 wurde aufgrund seiner Stellung im Periodensystem (Nähe zu den Keimbildnern V , Nb , Ta) ausgewählt. Der gegenüber dem Referenzmaterial erhöhte und im verwendeten Grundglas schmelzbare ZrO_2 -Gehalt von 2,6Gew% wurde eingesetzt. Vom zweiten Keimbildner (hier WO_3) wurde molar die Hälfte eingesetzt.

4.2.2 Ergebnisse

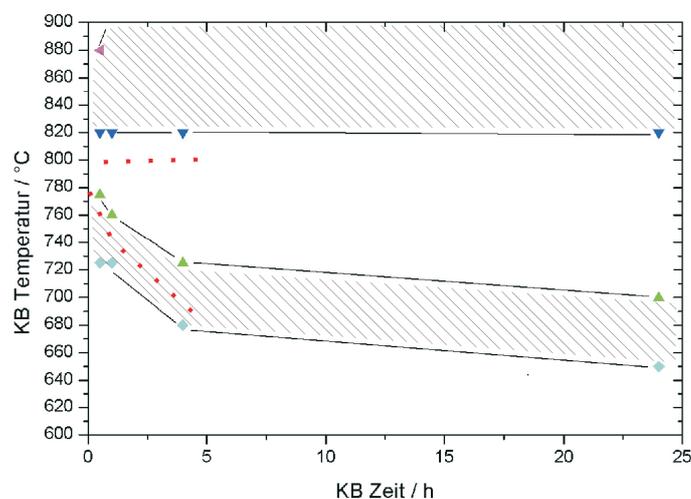
A1: $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ -Keimbildung



Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
SnO_2	0,8 Mol% 1,8 Gew%	TiO_2 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO_2	1,3 Mol% 2,6 Gew%	ZrO_2 0,9 Mol% 1,6 Gew%
OEG:	>1400°C (Cassiterite)	~1255°C (Mullite)
Keramisierung::		
Keimbildung	805°C/0,5h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	53nm	51nm
HQMK Phasengh.	70%	70%
KMK Phasengh.	-	-
CTE	-0,26 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	88%	87%
Yellowness Index:	4,6	9,5
Farbort a^*/b^*	-0,1/+2,3	-0,6/+5,1

Die eingesetzte Keimbildnerkombination $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ hat im Vergleich zur Referenz ein höheres Keimbildungsvermögen, was durch den breiteren transparent keramisierten Bereich im ZTU-Diagramm zum Ausdruck kommt. Der transparent keramisierte Bereich des Referenzmaterials ist in den ZTU-Diagrammen rot gekennzeichnet. Phasengehalt und Kristallitgröße sind mit dem Referenzmaterial vergleichbar (70% hQMK, Kristallitgröße 53nm). Die Glaskeramik ist bei $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ -Keimbildung weniger gefärbt und besitzt eine höhere Transmission als das $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -gekeimte Referenzmaterial (Yellowness Index 4,6 statt 9,5 Ref.). Der CTE ist mit $-2,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ negativer als beim Referenzmaterial, jedoch in einem Bereich, der für übliche LAS-Glaskeramik Anwendungen (z.B. Kochflächen, Kochgeschirr Brandschutzverglasung) relevant ist. Die obere Entglasungsgrenze ist jedoch bei dem eingesetzten SnO_2 -Gehalt (1,8Gew% bzw. 0,8Mol%) $>1400^\circ\text{C}$ und damit außerhalb des Messbereichs und insbesondere höher als die Obergrenze für die Heißverarbeitung von 1350°C . Die kritische Kristallphase bei der OEG ist Cassiterite (SnO_2).

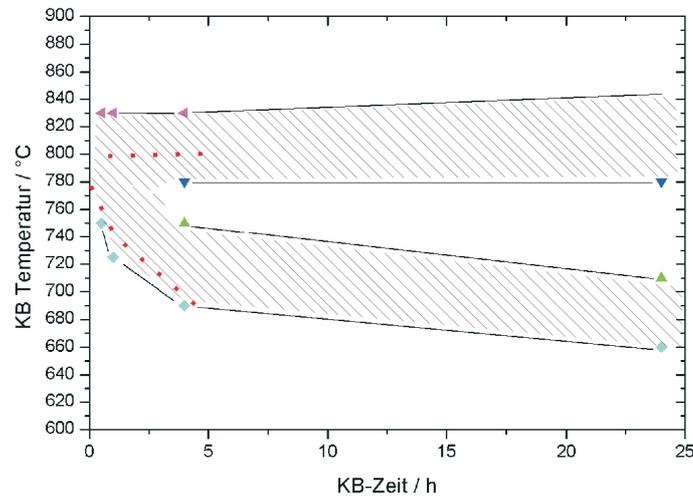
A2: $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ -Keimbildung



Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
SnO ₂	0,5 Mol% 1,2 Gew%	TiO ₂ 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO ₂	0,8 Mol% 1,6 Gew%	ZrO ₂ 0,9 Mol% 1,6 Gew%
HfO ₂	0,8 Mol% 2,3 Gew%	
OEG:	~1400°C (Cassiterite)	~1255°C (Mullite)
Keramisierung:		
Keimbildung	790°C/0,5h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	57nm	51nm
HQMK Phasengh.	66%	70%
KMK Phasengh.	-	-
CTE	-0,17 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	87%	87%
Yellowness Index:	5,3	9,5
Farbort a*/b*	-0,2/+2,7	-0,6/+5,1

Ein Teil der Keimbildner SnO_2/ZrO_2 ist durch HfO_2 ersetzt. Die Breite des transparent keramisierten Bereichs nach einer Keimbildungszeit von 0,5h ist wie beim Referenzmaterial 40K. Phasengehalt (66% hQMK statt 70% Ref.) und Kristallitgröße (57nm statt 51nm Ref.) bleiben hinter den Referenzwerten zurück. Transmission und Färbung sind etwas besser als beim Referenzmaterial (Yellowness Index 5,3 statt 9,5 Ref.) Der CTE ist mit $-0,17 \cdot 10^{-6}/K$ referenzähnlich. Die OEG mit gegenüber A1 reduziertem SnO_2 -Gehalt (1,2Gew% bzw. 0,5Mol%) ist $\sim 1400^\circ C$ und damit geringer als bei A1, jedoch deutlich über der oberen Grenze der Heißverarbeitung von $1350^\circ C$. Kristalline OEG-Phase ist Cassiterite (SnO_2).

A3: $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Keimbildung

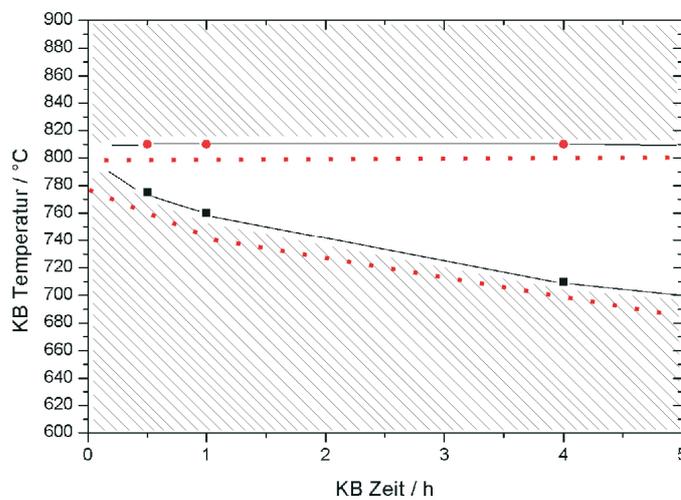


Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
SnO_2	0,5 Mol% 1,2 Gew%	TiO_2 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO_2	0,8 Mol% 1,6 Gew%	ZrO_2 0,9 Mol% 1,6 Gew%
Ta_2O_5	0,8 Mol% 2,4 Gew%	
OEG:	~1400°C (Cassiterite)	~1255°C (Mullite)
Keramisierung:		
Keimbildung	765°C/15h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	76nm	51nm
HQMK Phasengh.	70%	70%
KMK Phasengh.	4%	-
CTE	-0,25 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	62%	87%
Yellowness Index:	25,6	9,5
Farbort a*/b*	+0,5/+12,2	-0,6/+5,1

Wird ein Teil der Keimbildner $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ durch Ta_2O_5 ersetzt, ist das Keimbildungsvermögen deutlich geringer als bei A1. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, dass der transparent keramisierte Bereich schmaler ist als beim Referenzmaterial. Z.B. wird ein 40K breiter transparent keramisierte Bereich erst nach 4h Keimbildungszeit erreicht, vgl. 0,5h bei der Referenz. Die Keimbildung ist erst nach 15h in der Sättigung, noch längere Keimbildungszeiten verändern die Eigenschaften nicht

weiter. Neben den 70% hQMK (Kristallgröße 76nm) wurden 4% KMK nachgewiesen. Die Transmission bleibt deutlich hinter der des Referenzmaterials zurück (62% statt 87%). Das Material ist zudem gelb gefärbt (a^*/b^* +0,5/+12,2 statt -0,6/+5,1 Ref.). Der CTE ist etwas negativer als bei der Referenz ($-0,25 \cdot 10^{-6}/K$). Die OEG mit gegenüber A1 reduziertem SnO₂-Gehalt (1,2Gew% bzw. 0,5Mol%) ist wie bei A2 $\sim 1400^\circ\text{C}$. Kristalline OEG-Phase ist Cassiterite (SnO_2).

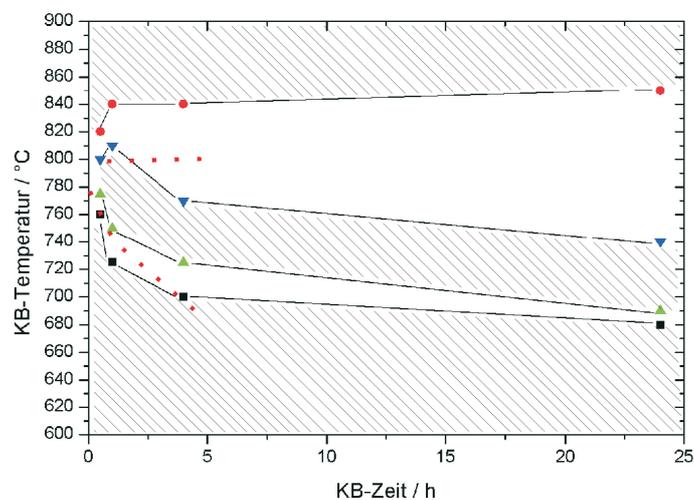
A4: Nb₂O₅/ZrO₂-Keimbildung



Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
Nb ₂ O ₅	1,0 Mol% 2,0 Gew%	TiO ₂ 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO ₂	1,4 Mol% 2,6 Gew%	ZrO ₂ 0,9 Mol% 1,6 Gew%
OEG:	nicht bestimmt	$\sim 1255^\circ\text{C}$ (Mullite)
Keramisierung:		
Keimbildung	785°C/1h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	57nm	51nm
HQMK Phasengh.	70%	70%
KMK Phasengh.	-	-
CTE	-0,18 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	86%	87%
Yellowness Index:	10,9	9,5
Farbort a^*/b^*	-0,6/+5,8	-0,6/+5,1

Die eingesetzte Keimbildnerkombination Nb_2O_5/ZrO_2 zeigt ein referenzähnliches Keimbildungsvermögen. Lage und Breite des transparent keramisierten Bereichs im ZTU-Diagramm sind nahezu identisch mit dem Referenzmaterial, ebenso Kristallitgröße, Phasengehalt und CTE. Die Nb_2O_5/ZrO_2 -gekeimte Glaskeramik ist etwas stärker gelb gefärbt und die Transmission ist geringfügig niedriger (Yellowness Index 10,9 statt 9,5 Ref.) als die des TiO_2/ZrO_2 -gekeimten Referenzmaterials.

A5: Ta_2O_5/ZrO_2 -Keimbildung



Keimbildnergehalte:

Ta_2O_5 0,4 Mol% 1,3 Gew%

ZrO_2 1,8 Mol% 3,3 Gew%

vgl. Referenz

TiO_2 1,8 Mol% 2,2 Gew%

ZrO_2 0,9 Mol% 1,6 Gew%

OEG: nicht bestimmt

$\sim 1255^\circ C$ (Mullite)

Keramisierung:

Keimbildung 800°C/24h

Kristallwachstum 890°C/10min

770°C/1h

890°C/10min

Kristallphasen:

HQMK KG 71nm

HQMK Phasengh. 65%

KMK Phasengh. 5%

51nm

70%

-

CTE -0,12 E-6/K

-0,16 E-6/K

Transmission/Farbe:

Transmission: 80%

Yellowness Index: 13,3

Farbort a^*/b^* +0,0/+6,7

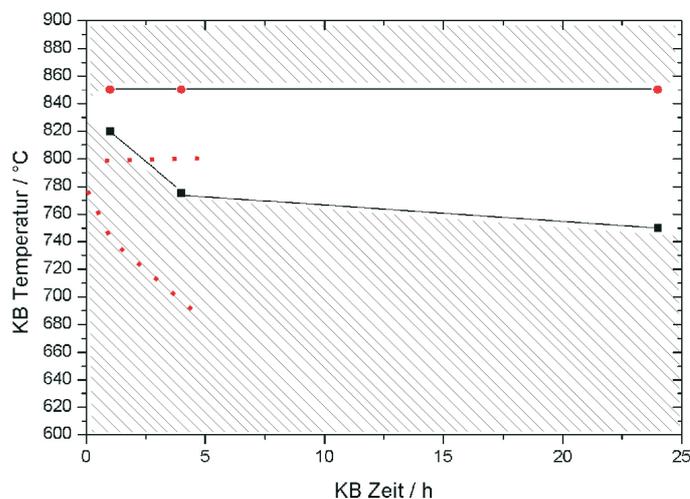
87%

9,5

-0,6/+5,1

Das ZTU-Diagramm der verwendeten Keimbildnerkombination Ta_2O_5/ZrO_2 unterscheidet sich von den übrigen. Der transparent keramisierte Bereich ist von einer Zone mit starker Trübung durchzogen. Die Trübung tritt auch bei Laborkeramierungen mit entsprechenden Keimbildungstemperaturen und -zeiten im Muffelofen auf, ist demnach kein Artefakt des Gradientenofenversuchs. Das Material lässt sich mit Zeit-Temperatur-Parametern, die außerhalb des Trübungsbereichs liegen (z.B. $\sim 800^\circ C/24h$), transparent keramisieren. Die Keimbildung ist erst nach $\sim 24h$ in der Sättigung. Dennoch ist die Kristallitgröße mit 71nm deutlich größer als die der Referenz (51nm), die Transmission ist geringer (80% statt 87% Ref.). Neben dem hQMK wurden $\sim 5\%$ KMK nachgewiesen. Färbung und CTE sind referenzähnlich.

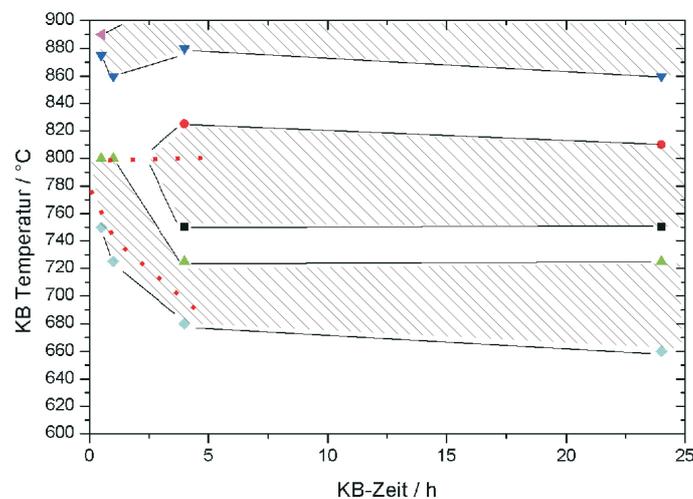
A6: HfO_2/ZrO_2 -Keimbildung



Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
HfO ₂	1,3 Mol% 3,9 Gew%	TiO ₂ 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO ₂	1,4 Mol% 2,6 Gew%	ZrO ₂ 0,9 Mol% 1,6 Gew%
OEG:	nicht bestimmt	~1255°C (Mullite)
Keramisierung:		
Keimbildung	800°C/4h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	nicht bestimmbar	51mm
HQMK Phasengh.	48%	70%
KMK Phasengh.	14%	-
CTE		
	+0,07 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	80%	87%
Yellowness Index:	13,6	9,5
Farbort a*/b*	-0,1/+6,9	-0,6/+5,1

Das Keimbildungsvermögen der eingesetzten Keimbildnerkombination HfO_2/ZrO_2 ist deutlich geringer als die der Referenz, vgl. ZTU-Diagramm. Die Keimbildung ist nach 4h in der Sättigung. Kristallphasen sind sowohl hQMK (48%) als auch KMK (14%). Daher zeigt die Glaskeramik einen positiven CTE ($+0,07 \cdot 10^{-6}/K$) und geringe Transmission (80%).

A7: Bi₂O₃/ZrO₂-Keimbildung



Keimbildnergehalte:		<i>vgl. Referenz</i>
Bi ₂ O ₃	0,7 Mol% 2,4 Gew%	TiO ₂ 1,8 Mol% 2,2 Gew%
ZrO ₂	1,4 Mol% 2,6 Gew%	ZrO ₂ 0,9 Mol% 1,6 Gew%
OEG:	nicht bestimmt	~1255°C (Mullite)
Keramisierung:		
Keimbildung	830°C/4h	770°C/1h
Kristallwachstum	890°C/10min	890°C/10min
Kristallphasen:		
HQMK KG	117nm	51nm
HQMK Phasengh.	72%	70%
KMK Phasengh.	-	-
CTE	+0,17 E-6/K	-0,16 E-6/K
Transmission/Farbe:		
Transmission:	55%	87%
Yellowness Index:	32,4	9,5
Farbort a*/b*	+0,2/+15,4	-0,6/+5,1

Das ZTU-Diagramm der Keimbildnerkombination Bi₂O₃/ZrO₂ zeigt ebenso wie A5 einen Trübungsbereich im transparent keramisierten Bereich. Dieser Trübungsbereich ist mit 40K sehr breit und dementsprechend der verbleibende transparent keramisierte Bereich sehr schmal. Die trüben Bereiche sind rötlich gefärbt, die transparenten Bereiche bläulich. Es wurde eine Keimbildungszeit (4h) und -temperatur (~ 830 °C) außerhalb des Trübungsbereichs gefunden, bei der das Material keramisiert werden konnte. Die Kristallitgröße des hQMK ist jedoch sehr hoch (117nm) und die Transmission dementsprechend gering (55%). Die Glaskeramik besitzt einen positiven CTE (+0,17 · 10⁻⁶/K).

A8: MoO₃/ZrO₂-Keimbildung: Die Gradientenstäbe zeigten auch nach Keimbildungszeiten von 48h keinen transparenten Bereich. Das einzige Indiz auf Kristallisation war ein braun gefärbter Bereich (750 – 800 °C) auf dem Gradientenstab nach 48h Keimbildung und 30min Entwicklung bei 890 °C.

A9: WO₃/ZrO₂-Keimbildung: Die Gradientenstäbe zeigten auch mit Keimbildungszeiten von 48h keine Hinweise auf Kristallisation. Sie waren farblos, transparent und glasig.

Resümee:

Einzig die Keimbildnerkombinationen (A1) SnO₂/ZrO₂ und (A2) SnO₂/ZrO₂/HfO₂ weisen bzgl. Keimbildungsvermögen, Transmission und Färbung signifikant bessere Werte auf als das Referenzmaterial. Die Materialien haben jedoch aufgrund der SnO₂-Anteile eine starke Entglasungsneigung, d.h. hohe OEG

4.3 Variation der SnO_2/ZrO_2 -Gehalte

Nachdem sich gezeigt hat, dass die Keimbildnerkombinationen SnO_2/ZrO_2 und $SnO_2/ZrO_2/HfO_2$ erfolgversprechende Ergebnisse hinsichtlich Transmission und Färbung zeigen, wird jedoch nur die Kombination SnO_2/ZrO_2 weiter untersucht. HfO_2 und ZrO_2 sind aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem sehr ähnlich, so dass sie sich teilweise substituieren lassen.

4.3.1 Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2

Ausgehend vom Glas A1 wurden in den Gläsern B1 bis B5 die Keimbildner SnO_2 und ZrO_2 equimolar gegeneinander ausgetauscht. Der Gesamtkeimbildnergehalt² ist bei den Gläsern identisch (2,2 Mol%). Das Keimbildnerverhältnis wurde variiert. Der molare SnO_2 -Anteil $\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$ liegt zwischen 0,59 und 0,25, vgl. Tabelle 4.3 und Abbildung 4.2.

Tabelle 4.3: Keimbildnergehalte - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2

Nr.	$[SnO_2]$	$[ZrO_2]$	$[SnO_2] + [ZrO_2]$	$\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$
B1	1,3 Mol%	0,9 Mol%	2,2 Mol%	0,59
	2,9 Gew%	1,6 Gew%		
B2	1,1 Mol%	1,1 Mol%	2,2 Mol%	0,49
	2,4 Gew%	2,1 Gew%		
B3 (=A1)	0,8 Mol%	1,3 Mol%	2,2 Mol%	0,38
	1,8 Gew%	2,6 Gew%		
B4	0,8 Mol%	1,4 Mol%	2,2 Mol%	0,36
	1,8 Gew%	2,6 Gew%		
B5	0,6 Mol%	1,6 Mol%	2,2 Mol%	0,25
	1,6 Gew%	3,0 Gew%		

4.3.1.1 Ergebnisse

Im Folgenden sind die ZTU-Diagramme der Gläser B1 bis B5 aufgeführt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen 4.4 und 4.5 aufgeführt.

²Der Gesamtkeimbildnergehalt ist die Summe der Keimbildner in einem Glas.

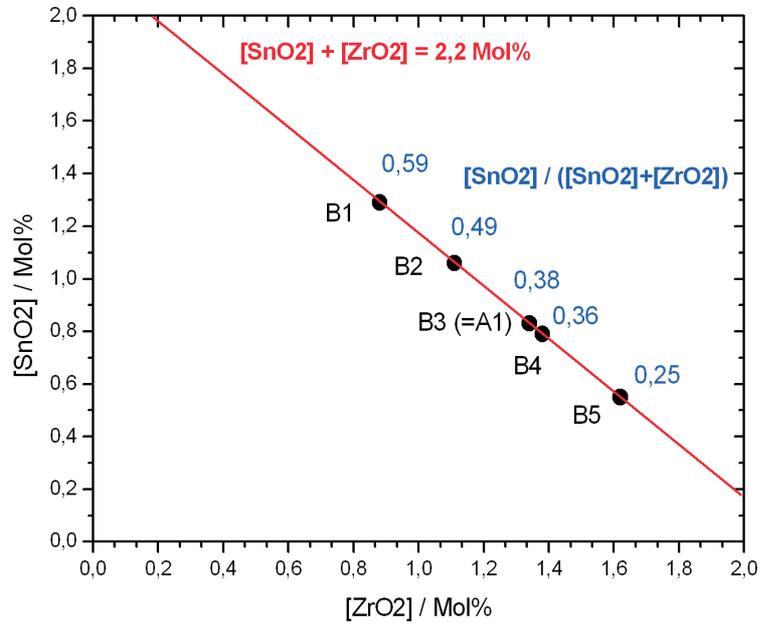
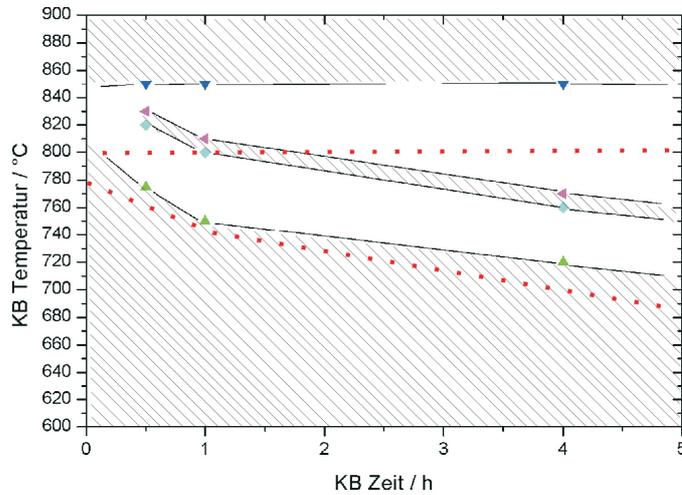
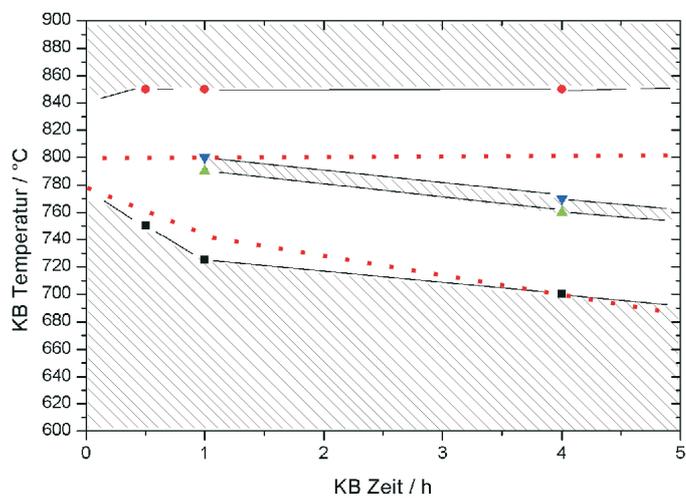


Abbildung 4.2: Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2

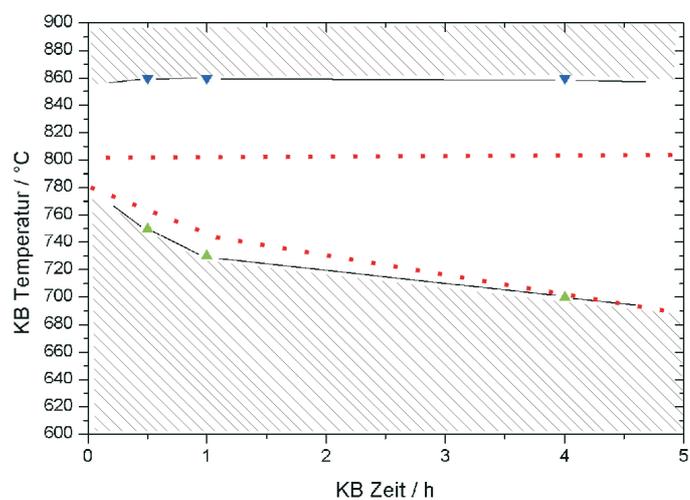
B1: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,59 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



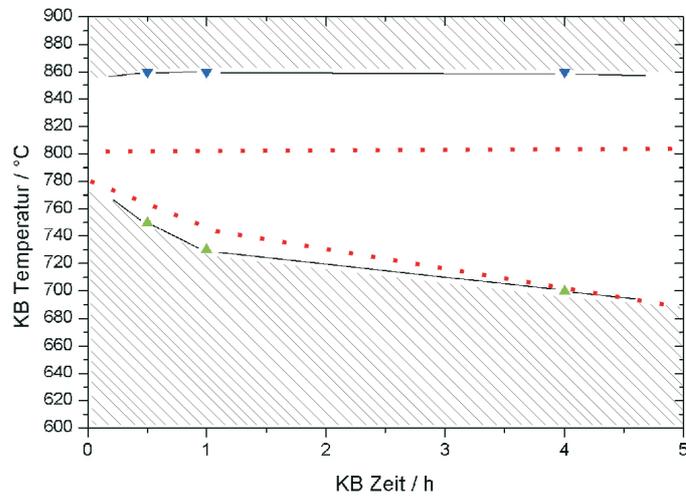
B2: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,49 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B3: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 (=A1) 0,38 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B4: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,36 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B5: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,25 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)

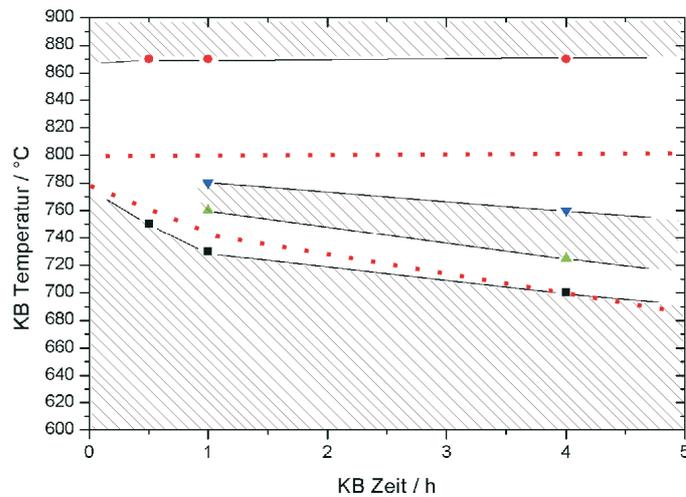


Tabelle 4.4: Messergebnisse - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2 - Teil 1

Nr.	Ref.	B1	B2	B3 (=A1)
$[SnO_2]$		1,3 Mol%	1,1 Mol%	0,8 Mol%
$[ZrO_2]$		0,9 Mol%	1,1 Mol%	1,3 Mol%
$[SnO_2] + [ZrO_2]$		2,2 Mol%	2,2 Mol%	2,2 Mol%
$\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$		0,59	0,49	0,38
OEG	$\sim 1255^\circ C$	$> 1400^\circ C$	$> 1400^\circ C$	$> 1400^\circ C$
kritische Phase	<i>Mullite</i>	Cassiterite	Cassiterite	Cassiterite
Keramisierung:				
Keimbildung	$770^\circ C/1h$	$790^\circ C/2h$	$800^\circ C/1h$	$805^\circ C/0,5h$
Kristallwachstum	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$
Kristallphasen:				
Kristallitgröße hQMK	$51nm$	78nm	63nm	53nm
hQMK Phasengehalt	71%	70%	70%	70%
KMK Phasengehalt	-	4%	-	-
CTE	$-0,16 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,28 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,19 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,26 \cdot 10^{-6}/K$
Transmission/Farbe:				
Transmission	87%	78%	85%	88%
Yellowness Index	9,5	13,7	8,3	4,6
a*/b*	-0,6/+5,1	-0,2/+6,9	-0,3/+4,3	-0,1/+2,3

Entglasung Die OEG ist bei allen fünf Gläsern nicht messbar, da sie $> 1400^\circ C$ ist. Bei den Gläsern B1 bis B4 ist Cassiterite (SnO_2) die begrenzende Kristallphase und demnach der SnO_2 -Gehalt für die hohe OEG verantwortlich. Bei Glas B5 ist Baddeleyite (ZrO_2) die begrenzende Phase. Das Glas hat mit 3,0Gew% den höchsten ZrO_2 -Gehalt der untersuchten Reihe.

Keimbildungsvermögen Die Gläser B1 \rightarrow B5 zeigen alle hohes Keimbildungsvermögen, was aus den breiten transparent keramisierten Bereichen in den Gradientenstäben ($>80K$ bei 1h Keimbildungszeit) resultiert. Mit zunehmendem ZrO_2 -Anteil wird der transparent keramisierte Bereich etwas breiter: Die obere Grenze verschiebt sich zu höheren Temperaturen, während die untere Grenze gleich bleibt, vgl. ZTU-Diagramme. Die erforderliche Keimbildungszeit, d.h. die Zeit nachdem die Keimbildung in der Sättigung ist, beträgt bei B1 2h. Mit zunehmendem ZrO_2 -Anteil wird sie kürzer. Bei B2 beträgt die Keimbildungszeit 1h, bei den Gläsern B3 bis B5 ist die Sättigungskeimdichte nach 0,5h erreicht.

Bei drei der fünf Gläser (B1, B2 und B5) ist der transparent keramisierte Bereich mit einem Trübungsbereich durchzogen. Einzig die Gläser B3/B4

Tabelle 4.5: Messergebnisse - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2 - Teil 2

Nr.	Ref.	B4	B5
$[SnO_2]$		0,8 Mol%	0,6 Mol%
$[ZrO_2]$		1,4 Mol%	1,6 Mol%
$[SnO_2] + [ZrO_2]$		2,2 Mol%	2,2 Mol%
$\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$		0,36	0,25
OEG	$\sim 1255^\circ C$	$> 1400^\circ C$	$> 1400^\circ C$
kritische Phase	<i>Mullite</i>	Cassiterite	Baddeleyite
Keramisierung:			
Keimbildung	$770^\circ C/1h$	$805^\circ C/0,5h$	$810^\circ C/1h$
Kristallwachstum	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$
Kristallphasen:			
Kristallitgröße hQMK	$51nm$	53nm	52nm
hQMK Phasengehalt	71%	70%	67%
KMK Phasengehalt	-	4%	1%
CTE	$-0,16 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,22 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,20 \cdot 10^{-6}/K$
Transmission/Farbe:			
Transmission	87%	89%	87%
Yellowness Index	9,5	3,8	4,0
a^*/b^*	-0,6/+5,1	-0,1/+1,9	-0,3/+1,8

zeigen diesen Trübungsbereich nicht. Entfernt man sich von deren Keimbildnerverhältnis von 0,38 bzw. 0,36 zu höheren oder geringeren SnO_2 -Anteilen, treten in beiden Fällen Trübungsbereiche auf.

Transmission und Färbung Die Gläser B3 und B4 besitzen die höchste Transmission (88 – 89%) und geringste Färbung ($a^*/b^* \sim -0,1/+2,0$).

Bei den Gläsern B1 → B5 ist mit abnehmendem SnO_2 -Anteil eine Verringerung des Gelbanteils b^* zu beobachten.

Kristallphasen und thermische Ausdehnung Hauptphase ist bei allen Gläsern hQMK mit Phasengehalten von $\sim 70\%$. Bei B1 und B5, die Gläser am Rand der untersuchten Keimbildnerverhältnisse $\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$, wurde zusätzlich $\sim 1 - 4\%$ KMK gefunden. Hierbei handelt es sich um zwei der drei oben genannten Gläser, die einen zusätzlichen Trübungsbereich im transparent keramisierten Bereich der ZTU-Diagramme zeigten.

Die thermische Ausdehnung ist bei allen Gläsern B1 bis B5 ähnlich ($\sim -0,2 \cdot 10^{-6}/K$).

Resümee:

Der equimolare Austausch SnO_2 gegen ZrO_2 zeigt, dass bei dem Keimbildnerverhältnis $\frac{[\text{SnO}_2]}{[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]} = 0,36 - 0,38^3$ Keimbildungsvermögen, Transmission und Eigenfarbe optimal sind. Die OEG ist jedoch aufgrund der hohen SnO_2 - oder ZrO_2 -Gehalte $> 1400^\circ\text{C}$.

4.3.2 Absenkung des SnO_2 -Gehalts

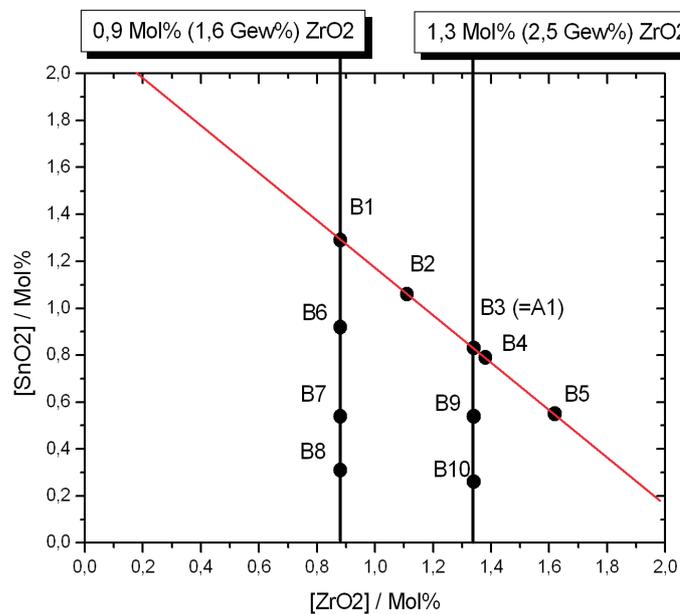
Es sollte untersucht werden, inwiefern die starke Entglasungsneigung, die mit dem hohen SnO_2 -Gehalt zusammenhängt, durch Herabsetzen des SnO_2 -Gehalts verringert werden kann. Für die Heißverarbeitung sollte die OEG $< 1350^\circ\text{C}$ sein. Weiterhin wird überprüft, ob eine ausreichende Keimbildung mit den verbleibenden Keimbildnergehalten möglich ist.

Das $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -gekeimte Referenzmaterial enthält 1,6 Gew% ZrO_2 . Das $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ -gekeimte Glas B3 mit optimalen Eigenschaften bzgl. Keimbildungsvermögen, Transmission und Färbung enthält 2,6 Gew% ZrO_2 . Daher wurde in einem ersten Schritt der SnO_2 -Gehalt bei einem Glas mit 1,6 Gew% ZrO_2 abgesenkt (B1 \mapsto B6 \mapsto B7 \mapsto B8). In einem zweiten Schritt wurde der SnO_2 -Gehalt bei einem Glas mit 2,6 Gew% ZrO_2 abgesenkt (B3 \mapsto B9 \mapsto B10), vgl. Tabelle 4.6 und Abbildung 4.3.

³Es wurde ein Gesamtkeimbildnergehalt von $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2] = 2,2\text{Mol}\%$ verwendet

Tabelle 4.6: Keimbildnergehalte - Absenkung des SnO_2 -Gehalts

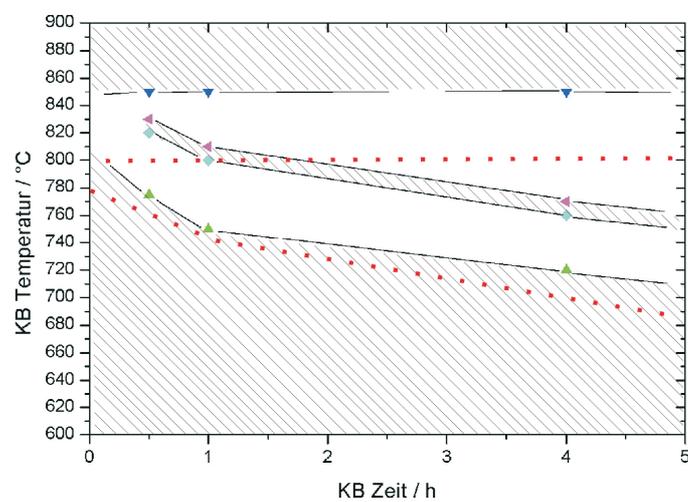
Nr.	$[\text{SnO}_2]$	$[\text{ZrO}_2]$	$[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$	$\frac{[\text{SnO}_2]}{[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]}$
niedriger ZrO_2 -Gehalt:				
B1 (aus 4.3.1)	1,3 Mol%	0,9 Mol%	2,2 Mol%	0,59
	2,9 Gew%	1,6 Gew%		
B6	0,9 Mol%	0,9 Mol%	1,8 Mol%	0,51
	2,1 Gew%	1,6 Gew%		
B7	0,5 Mol%	0,9 Mol%	1,4 Mol%	0,38
	1,2 Gew%	1,6 Gew%		
B8	0,3 Mol%	0,9 Mol%	1,2 Mol%	0,26
	0,7 Gew%	1,6 Gew%		
hoher ZrO_2 -Gehalt:				
B3 (aus 4.3.1)	0,8 Mol%	1,3 Mol%	2,2 Mol%	0,38
	1,8 Gew%	2,6 Gew%		
B9	0,5 Mol%	1,3 Mol%	1,9 Mol%	0,29
	1,2 Gew%	2,6 Gew%		
B10	0,3 Mol%	1,3 Mol%	1,6 Mol%	0,16
	0,6 Gew%	2,6 Gew%		

**Abbildung 4.3:** Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei konstantem ZrO_2 -Gehalt

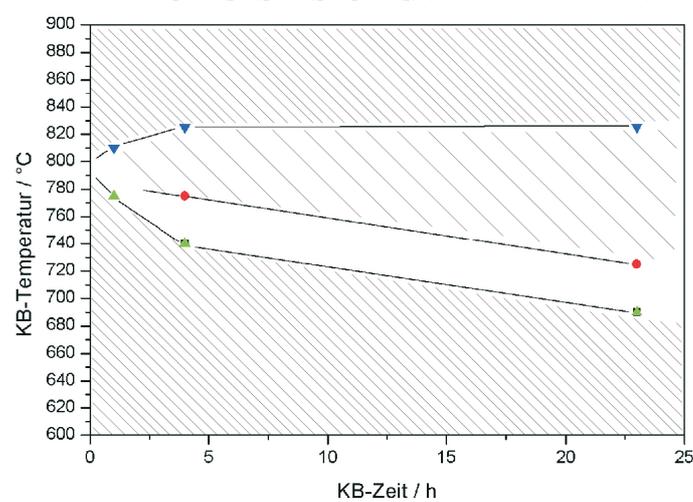
4.3.2.1 Ergebnisse - niedriger ZrO_2 -Gehalt

Im Folgenden sind die ZTU-Diagramme der Gläser B6 bis B8 aufgeführt und B1 gegenübergestellt. Die vier Gläser enthalten einheitlich 1,6 Gew% (0,9 Mol%) ZrO_2 . Der SnO_2 -Gehalt wurde schrittweise herabgesetzt B1 \mapsto B6 \mapsto B7 \mapsto B8. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

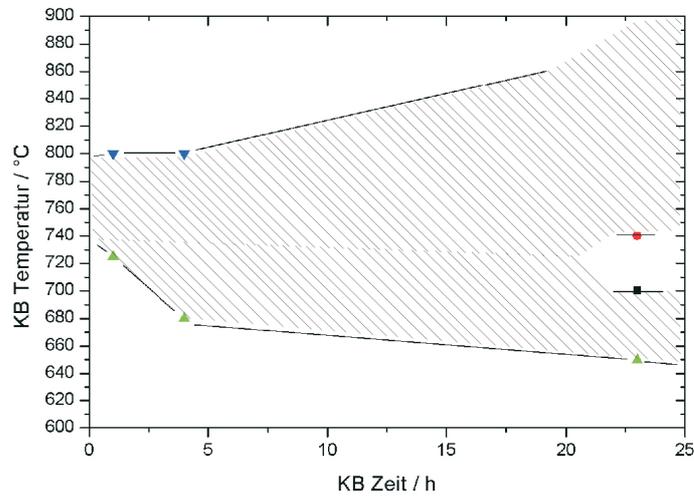
B1: 2,2 Mol% = $[SnO_2] + [ZrO_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
0,59 = $[SnO_2] / ([SnO_2] + [ZrO_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B6: 1,8 Mol% = $[SnO_2] + [ZrO_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
0,51 = $[SnO_2] / ([SnO_2] + [ZrO_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B7: 1,4 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,38 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B8: 1,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,26 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)

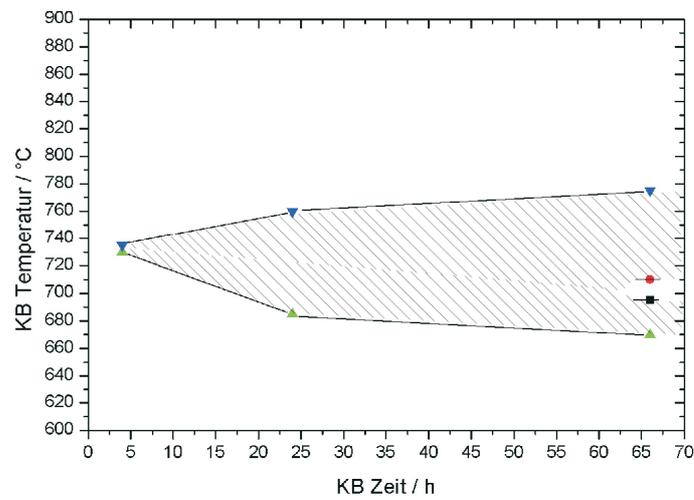


Tabelle 4.7: Messergebnisse - Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei niedrigem ZrO_2 -Gehalt (1,6 Gew% bzw. 0,9 Mol%)

Nr.	B1	B6	B7	B8
$[SnO_2]$	1,3 Mol%	0,9 Mol%	0,5 Mol%	0,3 Mol%
$[ZrO_2]$	0,9 Mol%	0,9 Mol%	0,9 Mol%	0,9 Mol%
$[SnO_2] + [ZrO_2]$	2,2 Mol%	1,8 Mol%	1,4 Mol%	1,2 Mol%
$\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]}$	0,59	0,51	0,38	0,26
OEG	$> 1400^\circ C$	$> 1400^\circ C$	$\sim 1400^\circ C$	$\sim 1355^\circ C$
kritische Phase	<i>Cassiterite</i>	<i>Cassiterite</i>	<i>Cassiterite</i>	<i>Mullite</i>
Keramisierung:				
Keimbildung	$790^\circ C/2h$	$760^\circ C/4h$	$720^\circ C/48h$	$703^\circ C/120h$
Kristallwachstum	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$	$890^\circ C/10min$
Kristallphasen:				
Kristallitgröße hQMK	$78nm$	$72nm$	$69nm$	$83nm$
hQMK Phasengehalt	70%	70%	71%	73%
KMK Phasengehalt	4%	2%	2%	4%
CTE	$-0,28 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,33 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,27 \cdot 10^{-6}/K$	n. bestimmt
Transmission/Farbe:				
Transmission	78%	84%	87%	61%
Yellowness Index	$13,7$	$8,4$	$5,9$	$25,2$
a*/b*	$-0,2/+6,9$	$-0,1/+4,3$	$-0,1/+3,0$	$+1,1/+11,6$

Entglasung Die OEG von B6 mit 0,9 Mol% (2,1 Gew%) SnO_2 ist $> 1400^\circ C$, außerhalb des Messbereichs und damit höher als die Obergrenze der Heißverarbeitung ($1350^\circ C$). Begrenzende Phase ist Cassiterite (SnO_2).

B7 enthält 0,5Mol% (1,2 Gew%) SnO_2 , die OEG liegt bei $\sim 1400^\circ C$ und damit am oberen Ende des Messbereichs, jedoch über der Obergrenze der Heißverarbeitung ($1350^\circ C$). Begrenzende Phase ist Cassiterite (SnO_2).

Die OEG von B8, dem Glas mit einem äußerst geringen SnO_2 -Gehalt von 0,3 Mol% (0,7 Gew%), ist nur noch $\sim 1355^\circ C$ und damit wesentlich geringer als die OEG der bisher betrachteten Gläser. Sie liegt an der Obergrenze für die Heißverarbeitung. Begrenzende Phase ist in diesem Fall Mullite.

Keimbildungsvermögen Das Keimbildungsvermögen nimmt erwartungsgemäß mit herabgesetzten SnO_2 -Gehalten ab. Die Gradientenstäbe der Gläser B6, B7 und B8 zeigten erst nach Keimbildungszeiten von 2h, 20h und 70h schmale transparent keramisierte Bereiche (10-40K Breite), vgl. ZTU-Diagramme. Dennoch konnten die drei Gläser mit entsprechend langen Keimbildungszeiten (4h, 48h und 120h) in Einzelkeramierungen transparent keramisiert werden. Der transparent keramisierte Bereich von B6 ist zweigeteilt. Bei höheren

Temperaturen zeigt er eine leichte Trübung (im ZTU-Diagramm grob schraffiert), bei geringeren Temperaturen ist er transparent.

Transmission und Färbung Transmission und Färbung bei den Gläsern B6 und B7 sind mit den Werten der Gläser B1 → B5 mit höheren Keimbildnergehalten vergleichbar. Insbesondere besitzt B7 mit einem Gesamtkeimbildnergehalt von nur 1,4 Mol% (vgl. 2,2 Mol% bei B4) relativ gute Eigenschaften: Transmission 87% (89% bei B4), Färbung a^*/b^* -0,1/3,0 (-0,1/1,9 bei B4) und Yellowness Index 5,6 (3,8 bei B4).

B8 mit äußerst geringem SnO_2 -Gehalt von 0,3 Mol% (und dementsprechend geringer OEG von $\sim 1355^\circ\text{C}$) hat dagegen eine deutlich geringere Transmission (61%) und stärkere Färbung (a^*/b^* +1,1/+11,6; Yellowness Index 25,2).

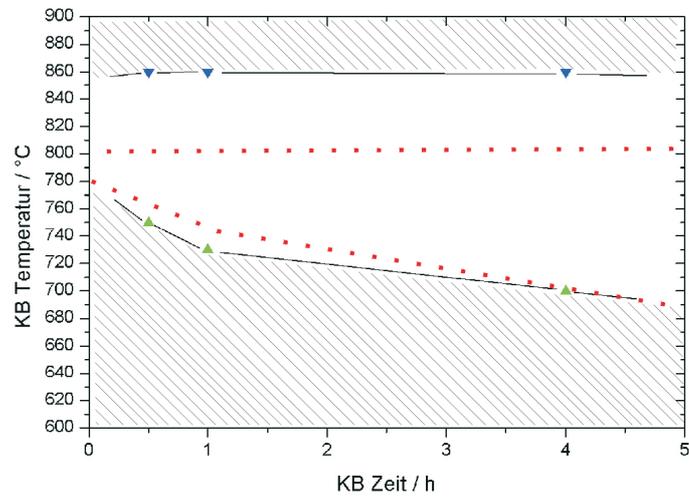
Kristallphasen und thermische Ausdehnung Hauptphase ist bei allen Gläsern hQMK mit Phasengehalten von $\sim 70\%$. Zusätzlich wurden bei den Gläsern B6 → B8 $\sim 2 - 4\%$ KMK nachgewiesen. Die hQMK-Kristallitgröße beträgt bei B6 und B7 $\sim 70\text{nm}$. Bei B8 mit nur 0,3 Mol% SnO_2 ist die hQMK-Kristallitgröße trotz 120h Keimbildung mit 81nm signifikant höher.

Die thermische Ausdehnung ist bei den Gläsern B6 → B8 ähnlich ($\sim -0,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

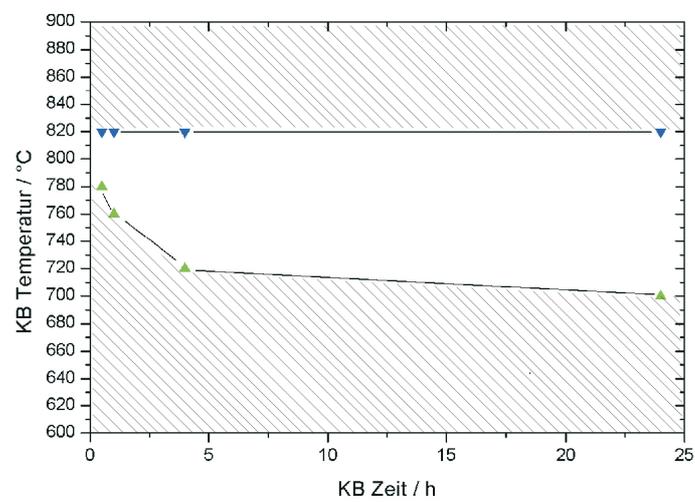
4.3.2.2 Ergebnisse - hoher ZrO_2 -Gehalt

Im Folgenden sind die ZTU-Diagramme der Gläser B9 und B10 aufgeführt und B3 gegenübergestellt. Die drei Gläser enthalten einheitlich 2,6 Gew% (1,3 Mol%) ZrO_2 . Der SnO_2 -Gehalt wurde schrittweise herabgesetzt B3 \mapsto B9 \mapsto B10. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

B3: 2,2 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 (=A1) 0,38 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B9: 1,9 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,29 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)



B10: 1,6 Mol% = $[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$ (Gesamtkeimbildnergehalt)
 0,16 = $[\text{SnO}_2] / ([\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2])$ (Keimbildnerverhältnis)

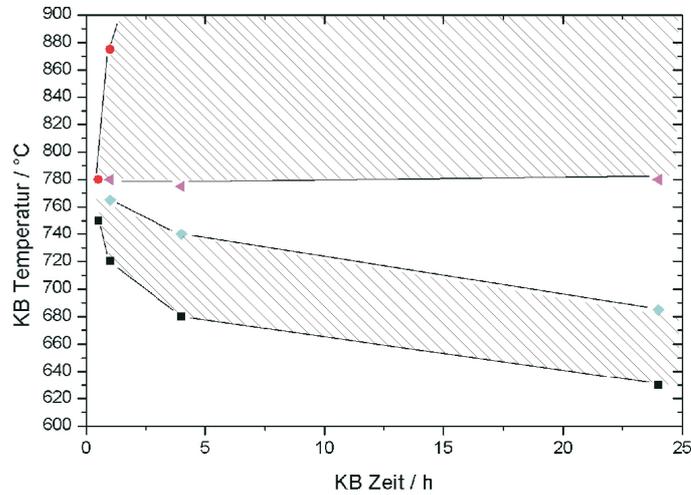


Tabelle 4.8: Messergebnisse - Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei hohem ZrO_2 -Gehalt (2,6 Gew% bzw. 1,3 Mol%)

Nr.	B3	B9	B10
$[\text{SnO}_2]$	0,8 Mol%	0,5 Mol%	0,3 Mol%
$[\text{ZrO}_2]$	1,3 Mol%	1,3 Mol%	1,3 Mol%
$[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]$	2,2 Mol%	1,9 Mol%	1,6 Mol%
$\frac{[\text{SnO}_2]}{[\text{SnO}_2] + [\text{ZrO}_2]}$	0,38	0,29	0,16
OEG	> 1400 °C	> 1400 °C	~ 1400 °C
kritische Phase	<i>Cassiterite</i>	<i>Baddeleyite</i>	<i>Baddeleyite</i>
Keramisierung:			
Keimbildung	805 °C/0,5h	780 °C/0,5h	770 °C/4h
Kristallwachstum	890 °C/10min	890 °C/10min	890 °C/10min
Kristallphasen:			
Kristallitgröße hQMK	53nm	62nm	76nm
hQMK Phasengehalt	70%	70%	72%
KMK Phasengehalt	-	-	2%
CTE	$-0,26 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,26 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,13 \cdot 10^{-6}/K$
Transmission/Farbe:			
Transmission	88%	87%	76%
Yellowness Index	4,6	5,6	15,7
a*/b*	-0,1/+2,3	-0,1/+2,8	+0,2/+7,8

Entglasung Die OEG von B9 und B10 ist $> 1400^\circ\text{C}$. Im Unterschied zu den Gläsern B6 \rightarrow B8 ist der ZrO_2 -Gehalt erhöht (2,6 Gew% statt 1,6 Gew%). Die begrenzende Phase ist hier Baddeleyite (ZrO_2).

Keimbildungsvermögen Aufgrund des gegenüber B9 und B10 höheren ZrO_2 -Gehalts (2,6 Gew%) sind i.Allg. der Gesamtkeimbildnergehalt und das Keimbildungsvermögen höher als bei der zuvor betrachteten Serie B6 \rightarrow B8. Die Breite des transparent keramisierten Bereichs im ZTU-Diagramm nimmt auch hier mit reduziertem SnO_2 -Gehalt ab. Die erforderliche Keimbildungszeit ist dementsprechend länger (4h statt 0,5h).

Transmission und Färbung Transmission und Färbung von B9 sind mit B3/B4, dem Optimum bzgl. Transmission und Färbung vergleichbar. B10 mit nur 0,6 Gew% SnO_2 hat dagegen eine geringere Transmission (76% statt 88% bei B3) und ist stärker gelb gefärbt ($b^* +7,8$ statt 2,3 bei B3).

Kristallphasen und thermische Ausdehnung Hauptphase ist bei allen Gläsern hQMK mit Phasengehalten von $\sim 70\%$. Zusätzlich wurden bei B10 $\sim 2\%$ KMK nachgewiesen.

Die thermische Ausdehnung ist bei B9 etwas negativer ($\sim -0,26 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) als bei B10 ($\sim -0,13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), das einen geringen KMK-Anteil enthält.

Resümee:

Die OEG lässt sich durch Absenken des SnO_2 -Gehalts (0,7 Gew% SnO_2 und 1,6 Gew% ZrO_2) auf $\sim 1355^\circ\text{C}$, die Grenze für die Heißverarbeitung, absenken (B8). Eine ausreichende Keimbildung ist mit diesem extrem niedrigen Keimbildnergehalt jedoch nicht möglich. Trotz 120h Keimbildung wird die Glaskeramik trüb (Transmission 61%).

4.4 Variation des Grundglases

Es wurde gezeigt, dass der Zielkonflikt um die Keimbildner $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ bzgl. einer ausreichenden Keimbildung auf der einen Seite und einer niedrigen OEG auf der anderen Seite nicht alleine durch Variation der Keimbildnergehalte gelöst werden kann. Daher sollte untersucht werden, ob über eine Variation des Grundglases eine Absenkung der OEG möglich ist.

Ausgangssynthese ist das in 4.3.2 vorgestellte Glas B7, da es bei 1,2Gew% (0,5Mol%) SnO_2 und 1,6Gew% (0,9Mol%) ZrO_2 eine hohe, aber dennoch messbare OEG ($\sim 1400^\circ\text{C}$) besitzt und sich transparent und farbarm keramisieren lässt. Die erforderliche Keimbildungszeit beträgt jedoch 48h.

Das Ausgangsglas besteht aus folgenden Konstituenten:

- hQMK-Komponenten: SiO_2 ($\sim 65\text{Gew}\%$), Al_2O_3 ($\sim 22\text{Gew}\%$) und Li_2O ($\sim 4\text{Gew}\%$)
- Läutermittel: As_2O_3 ($\sim 0,5\text{Gew}\%$)
- Keimbildner: SnO_2/ZrO_2 ($\sim 3\text{Gew}\%$)
- Ein- und zweiwertige Oxide: K_2O , Na_2O , CaO , BaO , MgO und ZnO (Summe $\sim 5\text{Gew}\%$) beeinflussen diverse Eigenschaften des Glases (z.B. Viskosität) und der Glaskeramik (z.B. CTE), da sie im Ausgangsglas als Netzwerk-wandler fungieren und sich bei der Keramisierung teilweise in den hQMK einbauen.

Zur Variation des Grundglases wurden zwei Ansätze gewählt:

1. Die Gehalte der in Summe 5 Gew% der ein- und zweiwertigen Oxide wurden untereinander variiert, um ihren Einfluss auf die OEG zu untersuchen (siehe 4.4.1).
2. Ein Teil des Netzbildners SiO_2 wurde zum einen gegen ein- und zweiwertige Oxide (Na_2O und CaO_2) ausgetauscht. In weiteren Schmelzen wurden SiO_2 und SnO_2 teilweise gegen GeO_2 ausgetauscht (siehe 4.4.2).

4.4.1 Variation der ein- und zweiwertigen Oxide

Die Summe der ein- und zweiwertigen Oxide (K_2O , Na_2O , CaO , BaO , MgO und ZnO) und die Synthesewerte der übrigen Konstituenten wurden beibehalten. Bei der Variation wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Oxide, die in der Ausgangssynthese B7 enthalten sind (Na_2O , BaO , MgO und ZnO), wurden jeweils bei einer Laborschmelze (C1 bis C4) in ihren Gehalten verdoppelt. Gleichzeitig wurden die Gehalte der anderen ein- und zweiwertigen Oxide gewichtet nach ihren Anteilen abgesenkt.
- Oxide, die nicht in der Ausgangssynthese B7 enthalten sind (K_2O und CaO), wurden in je einer Schmelze (C5 und C6) mit 1 Gew% eingesetzt. Die Gehalte der übrigen ein- und zweiwertigen Oxide wurden ebenfalls gewichtet nach ihren Anteilen abgesenkt.

4.4.1.1 Ergebnis

Die Synthesewerte und Messwerte der Gläser C1 bis C6 sind in den Tabellen 4.9 und 4.10 aufgelistet und den Werten der Ausgangssynthese B7 gegenübergestellt.

Tabelle 4.9: Synthesewerte (in Gew%) und Messergebnisse - Variation der ein- und zweiwertigen Oxide - Teil 1
+ Kristallwachstumsparameter: 890°C/10min

Nr.	B7	C1	C2	C3
Variation		2x Na_2O	2x BaO	2x MgO
Li_2O	3,7	3,7	3,7	3,7
Al_2O_3	22,3	22,3	22,3	22,3
SiO_2	65,8	65,8	65,8	65,8
As_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,5
ZrO_2	1,7	1,7	1,7	1,7
SnO_2	1,2	1,2	1,2	1,2
K_2O				
Na_2O	0,5	1,1	0,2	0,5
CaO				
BaO	2,0	1,8	4,0	1,7
MgO	0,6	0,5	0,2	1,2
ZnO	1,7	1,5	0,5	1,5
OEG	1395..1430 °C	1420..1430 °C	1423..1433 °C	1420..1433 °C
kritische Phase	<i>Cassiterite</i>	Cassiterite	Cassiterite	Cassiterite
Keimbildungsparameter ⁺	720°C/48h	708°C/48h	752°C/24h	715°C/48h
Transmission	87%	83%	85%	84%
Yellowness Index	5,9	10,5	9,3	9,8
a*/b*	-0,1/+3,0	-0,2/+5,4	-0,5/+4,9	-0,2/+5,0
Kristallitgröße hQMK	69nm	62nm	69nm	76nm
hQMK Phasengehalt	71%	66%	67%	71%
KMK Phasengehalt	2%	-	2%	2%
CTE	$-0,27 \cdot 10^{-6}/K$	$+0,01 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,44 \cdot 10^{-6}/K$	$+0,10 \cdot 10^{-6}/K$

Entglasung Die OEG der Gläser C1 bis C6 unterscheiden sich nicht signifikant von der OEG der Ausgangssynthese B7. In allen Fällen liegt die OEG bei $\sim 1395..1430^\circ C$. Die Ergebnisse lassen keinen signifikanten Einfluss der untersuchten ein- und zweiwertigen Oxide auf die OEG erkennen.

Keimbildungsvermögen Das Keimbildungsvermögen der Gläser C1 bis C6 ist ähnlich dem von B7. Alle Gläser enthalten denselben niedrigen Keimbildnergehalt und zeigen dementsprechend ähnliche ZTU-Diagramme mit einem

Tabelle 4.10: Synthesewerte (in Gew%) und Messergebnisse - Variation der ein- und zweiwertigen Oxide - Teil 2
+ Kristallwachstumsparameter: 890°C/10min

Nr.	B7	C4	C5	C6
Variation		2x ZnO	1Gew% K ₂ O	1Gew% CaO
Li ₂ O	3,7	3,7	3,7	3,7
Al ₂ O ₃	22,3	22,3	22,3	22,3
SiO ₂	65,8	65,8	65,8	65,8
As ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5	0,5
ZrO ₂	1,7	1,7	1,7	1,7
SnO ₂	1,2	1,2	1,2	1,2
K ₂ O			1,0	
Na ₂ O	0,5	0,2	0,4	0,4
CaO				1,0
BaO	2,0	0,9	1,6	1,6
MgO	0,6	0,3	0,5	0,5
ZnO	1,7	3,4	1,4	1,4
OEG	1395..1430°C	1430..1445°C	1423..1438°C	1410..1420°C
kritische Phase	Cassiterite	Cassiterite	Cassiterite	Cassiterite
Keimbildungsparameter ⁺	720°C/48h	710°C/48h	730°C/48h	715°C/48h
Transmission	87%	86%	81%	83%
Yellowness Index	5,9	7,4	15,0	9,6
a*/b*	-0,1/+3,0	-0,3/+3,8	-0,4/+7,8	-0,3/+5,0
Kristallitgröße hQMK	69nm	62nm	58nm	69nm
hQMK Phasengehalt	71%	78%	65%	67%
KMK Phasengehalt	2%	-	-	4%
CTE	-0,27 · 10 ⁻⁶ /K	-1,13 · 10 ⁻⁶ /K	+0,04 · 10 ⁻⁶ /K	-0,13 · 10 ⁻⁶ /K

schmalen (40-50K) transparent keramisierten Bereich ab $\sim 24h$. Die Keimbildung ist nach $\sim 48h$ in der Sättigung. Die Keimbildungstemperatur liegt bei $\sim 710 - 730^\circ\text{C}$. Einzig die Keimbildung bei Glas C2 mit erhöhtem BaO-Gehalt ist mit 24h etwas schneller und der transparent keramisierte Bereich bei etwas höherer Temperatur (Keimbildungstemperatur $\sim 750^\circ\text{C}$).

Transmission und Färbung Die keramisierten Gläser C1 bis C6 sind tendenziell stärker gelb gefärbt als B7, insbesondere C5 (1Gew% K₂O), und besitzen teilweise geringere Transmission, insbesondere C1 (2x Na₂O) und C5 (1Gew% K₂O). Die Werte sind jedoch auf ähnlichem Niveau wie bei B7.

Kristallphasen und thermische Ausdehnung Die hQMK-Phasengehalte liegen mit 65% bis 78% in der Größenordnung von B7 (71%). Die Gläser C2 (2x

BaO), C3 (2x *MgO*) und C6 (1 Gew% *CaO*) sowie die Ausgangssynthese B7 enthalten zusätzlich geringe KMK-Anteile (2-4%).

Die thermische Ausdehnung unterscheidet sich signifikant. Nach CTE sortiert wurden folgende Werte gemessen:

- $-1,13 \cdot 10^{-6}/K$ bei C4 (2x *ZnO*)
- $-0,44 \cdot 10^{-6}/K$ bei C2 (2x *BaO*)
- $-0,27 \cdot 10^{-6}/K$ bei B7 (Ausgangssynthese)
- $-0,13 \cdot 10^{-6}/K$ bei C6 (1 Gew% *CaO*)
- $+0,01 \cdot 10^{-6}/K$ bei C1 (2x *Na₂O*)
- $+0,04 \cdot 10^{-6}/K$ bei C5 (1 Gew% *K₂O*)
- $+0,10 \cdot 10^{-6}/K$ bei C3 (2x *MgO*)

Resümee:

Die Variation der ein- und zweiwertigen Oxide untereinander hat keinen signifikanten Einfluss auf die OEG und geringen Einfluss auf Keimbildungsvermögen und Gefüge. Die thermische Ausdehnung ist dagegen signifikant von den einzelnen ein- und zweiwertigen Oxiden abhängig und variierte zwischen $-1,13 \cdot 10^{-6}/K$ und $+0,10 \cdot 10^{-6}/K$.

4.4.2 Modifikation des *SiO₂*-Netzwerks

Es wurde gezeigt, dass die OEG durch die vorgenommenen Variationen der ein- und zweiwertigen Oxide untereinander nicht signifikant beeinflusst wird. Daher wird untersucht, welchen Einfluss ein teilweiser Austausch des Netzwerkbildners *SiO₂* gegen verschiedene Netzwerkwandler hat.

4.4.2.1 Austausch *SiO₂* gegen *Na₂O* bzw. *CaO*

SnO₂ ist in der Glasmatrix schlecht bzw. nur begrenzt löslich, was durch die hohe OEG mit Ausscheidung von Cassiterite (*SnO₂*) zum Ausdruck kommt. Es könnte sein, dass ein höherer Anteil an Netzwerkwandlern das *SiO₂*-Netzwerk weiter aufspaltet und dadurch die Akzeptanz des *SnO₂* im *SiO₂*-Netzwerk erhöht und die OEG absenkt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden wiederum ausgehend von Synthese B7 zwei Schmelzen hergestellt (D1 und D2):

D1: 2 Mol% (1,9 Gew%) *SiO₂* wurden gegen 2 Mol% (2,1 Gew%) *Na₂O* ausgetauscht. *Na₂O* mit Kationenfeldstärke 0,17 wirkt als Netzwerkwandler. In 4.4.1

wurde gezeigt, dass sich ein erhöhter Na_2O -Gehalt nicht negativ auf die OEG auswirkt.

D2: 2 Mol% (1,8 Gew%) SiO_2 wurden gegen 2 Mol% (1,7 Gew%) CaO ausgetauscht. CaO mit Kationenfeldstärke 0,35 wirkt als Netzwerkwandler. In 4.4.1 wurde gezeigt, dass sich ein erhöhter CaO -Gehalt nicht negativ auf die OEG auswirkt.

4.4.2.2 Ergebnisse

Die Synthesewerte und Messwerte der Gläser D1 und D2 sind in Tabelle 4.11 aufgelistet und den Werten der Ausgangssynthese B7 gegenübergestellt.

Tabelle 4.11: Synthesewerte (in Gew%) und Messergebnisse - Variation des SiO_2 -Netzwerks - Teil 1
+ Kristallwachstumsparameter: 890°C/10min

Nr.	B7	D1	D2
Austausch		<i>Na - Si</i>	<i>Ca - Si</i>
Li_2O	3,7	3,7	3,7
Al_2O_3	22,3	22,2	22,3
SiO_2	65,8	63,9	64,0
As_2O_3	0,5	0,5	0,5
ZrO_2	1,6	1,6	1,6
SnO_2	1,2	1,2	1,2
GeO_2			
K_2O			
Na_2O	0,5	2,6	0,5
CaO			1,7
BaO	2,0	2,0	2,0
MgO	0,6	0,6	0,6
ZnO	1,7	1,7	1,7
OEG	1395..1430°C	1420..1430°C	1423..1433°C
kritische Phase	<i>Cassiterite</i>	Cassiterite	Cassiterite
Keimbildungsparameter ⁺	720°C/48h	790°C/48h	710°C/48h
Transmission	87%	nicht bestimmbar	53%
Yellowness Index	5,9	nicht bestimmbar	25,0
a*/b*	-0,1/+3,0	nicht bestimmbar	+0,9/+11,0
Kristallitgröße hQMK	69nm	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
hQMK Phasengehalt	71%	47%	54%
KMK Phasengehalt	2%	16%	11%
CTE	$-0,27 \cdot 10^{-6}/K$	nicht bestimmbar	$+0,61 \cdot 10^{-6}/K$

Entglasung Die OEG der Gläser D1 und D2 liegt mit $1420..1430^{\circ}\text{C}$ wie die von B7 am oberen Ende des Messbereichs. Kristalline Phase ist Cassiterite (SnO_2). Eine signifikante Absenkung konnte durch den Austausch SiO_2 gegen Na_2O bzw. CaO nicht erreicht werden.

Keimbildungsvermögen Das Keimbildungsvermögen beider Gläser D1 und D2 ist deutlich geringer als das von B7. Die transparenten Bereiche beginnen bei $\sim 24\text{h}$ mit einer Breite von 20K. Bei D1 (Austausch SiO_2 gegen Na_2O) waren die Proben nach der Einzelkeramisierung rissig und teilweise gesprungen.

Transmission und Färbung Die Bestimmung von Transmission und Färbung war bei D1 nicht möglich, da die Proben rissig und zersprungen waren. Sie wiesen jedoch eine deutliche Trübung auf. D2 war ebenfalls stark getrübt (Transmission 53%).

Kristallphasen und thermische Ausdehnung D1 und D2 zeigen im Gegensatz zu B7 hohe KMK-Gehalte (16% bzw. 11%). Der hQMK-Gehalt ist dementsprechend geringer (47% und 54% statt 71% in B7).

Die thermische Ausdehnung ist bei D2 sehr hoch ($\sim +0,61 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), was vermutlich die Folge des hohen KMK-Gehalts ist.

Resümee:

Durch den teilweisen Austausch von SiO_2 gegen Na_2O bzw. CaO lässt sich die OEG nicht signifikant absenken, sie bleibt im Wesentlichen unverändert. Beide Proben mit herabgesetzten SiO_2 -Gehalten zeigen ein reduziertes Keimbildungsvermögen. Die Umwandlung vom hQMK in den KMK tritt bei niedrigeren Temperaturen auf.

4.4.2.3 Austausch SiO_2 bzw. SnO_2 gegen GeO_2

GeO_2 ist aufgrund seiner Stellung im Periodensystem sowohl dem SnO_2 als auch dem SiO_2 ähnlich. Um zu überprüfen, ob durch GeO_2 die Akzeptanz von SnO_2 im SiO_2 -Netzwerk erhöht und dadurch die OEG abgesenkt werden kann, wurden diese drei Oxide in den Schmelzen D3 und D4 teilweise gegeneinander ausgetauscht.

D3: 0,2 Mol% (0,5 Gew%) SnO_2 wurden gegen 0,2 Mol% (0,4 Gew%) GeO_2 ausgetauscht.

D4: 0,6 Mol% (0,8 Gew%) SiO_2 wurden gegen 0,6 Mol% (0,9 Gew%) GeO_2 ausgetauscht.

4.4.2.4 Ergebnisse

Die Synthesewerte und Messwerte der Gläser D3 und D4 sind in Tabelle 4.12 aufgelistet und den Werten der Ausgangssynthese B7 und B8 gegenübergestellt.

Tabelle 4.12: Synthesewerte (in Gew%) und Messergebnisse - Variation des SiO_2 -Netzwerks - Teil 2
+ Kristallwachstumsparameter: 890 °C/10min

Nr.	B7	B8	D3	D4
Austausch			Ge - Sn	Ge - Si
Li_2O	3,7	3,7	3,7	3,7
Al_2O_3	22,3	22,4	22,3	22,2
SiO_2	65,8	66,0	65,8	65,0
As_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,5
ZrO_2	1,6	1,6	1,6	1,6
SnO_2	1,2	0,7	0,7	1,2
GeO_2			0,4	0,9
K_2O				
Na_2O	0,5	0,5	0,5	0,5
CaO				
BaO	2,0	2,0	2,0	2,0
MgO	0,6	0,6	0,6	0,6
ZnO	1,7	1,7	1,7	1,7
OEG	1395..1430 °C	~ 1355 °C	~ 1400 °C	> 1430 °C
kritische Phase	<i>Cassiterite</i>	<i>Mullite</i>	Cassiterite	Cassiterite
Keimbildungsparameter ⁺	720 °C/48h	703 °C/120h	710 °C/73h	700 °C/73h
Transmission	87%	61%	58%	87%
Yellowness Index	5,9	25,2	25,9	6,0
a*/b*	-0,1/+3,0	+1,1/+11,6	+1,2/+11,6	+0,9/+3,0
Kristallitgröße hQMK	69nm	83nm	83nm	65nm
hQMK Phasengehalt	71%	73%	74%	72%
KMK Phasengehalt	2%	4%	4%	1%
CTE	$-0,27 \cdot 10^{-6}/K$	<i>n. bestimmt</i>	$-0,21 \cdot 10^{-6}/K$	$-0,21 \cdot 10^{-6}/K$

Entglasung Die OEG wird in beiden Materialien D3 und D4 durch Cassiterite (SnO_2) begrenzt. D3 und D4 enthalten unterschiedliche SnO_2 -Gehalte:

D3 und B8 besitzen identische SnO_2 -Gehalte (0,7 Gew%). Dennoch ist bei D3 die OEG ~ 1400 °C und somit höher als die OEG von B8 (~ 1355 °C). Im Unterschied zu B8 enthält D3 GeO_2 .

D4 und B7 besitzen identische SnO_2 -Gehalte (1,2 Gew%). Dennoch ist bei D4 die OEG $> 1430^\circ C$ und somit höher als die OEG von B7 ($\sim 1395..1425^\circ C$). Im Unterschied zu B7 enthält D4 GeO_2 .

Keimbildungsvermögen Das Keimbildungsvermögen der Materialien ist ähnlich gering. Beide zeigen erst nach 48h einen schmalen transparent keramisierten Bereich (30-40K Breite) in den Gradientenstäben.

Transmission und Färbung Die unterschiedliche Transmission und Färbung von D3 und D4 sind Folge der verschiedenen Keimbildnergehalte. Die Keimbildnergehalte von D4 stimmen mit denen von B7 überein, dementsprechend sind auch Farbe (Yellowness Index 6,0 bzw 5,9) und Transmission (beide 87%) ähnlich. Die Keimbildnergehalte von D3 stimmen mit denen von B8 überein. Auch hier stimmen Transmission und Farbe gut überein.

Kristallphasen und thermische Ausdehnung Die hQMK-Phasengehalte liegen mit 74% und 71% in der Größenordnung von B7 (71%). Beide Glaskeramiken besitzen ebenso wie B7/B8 zusätzlich geringe KMK-Anteile (1-4%).

Die thermische Ausdehnung stimmt bei den Glaskeramiken B7, D3 und D4 ebenfalls überein.

Resümee:

Es wurde gezeigt, dass die OEG insbesondere vom SnO_2 -Gehalt abhängt und keine der durchgeführten Grundglasvariationen eine signifikante Absenkung der OEG bewirkt. Der Einsatz von GeO_2 anstelle von SnO_2 bzw. SiO_2 erhöhte die OEG deutlich ($\sim +50K$). Transmission und Färbung wurden kaum beeinflusst.

4.5 Mößbauerspektroskopie an Sn als Keimbildner

Es konnte gezeigt werden, dass SnO_2 zusammen mit ZrO_2 als wirkungsvoller Keimbildner für transparente und extrem farbarme Glaskeramiken wirkt. Losgelöst von den oben beschriebenen Variationen der Keimbildner und des Grundglases wird an dieser Stelle die Wirkungsweise des Keimbildners SnO_2 näher untersucht. Die Mößbauerspektren bilden wie in 3.2.5 beschrieben die elektromagnetische Umgebung der Sn -Atome ab. Sn übernimmt im durchgeführten Experiment eine Doppelfunktion als Keimbildner und als atomare Sonde für die Keimbildungs- und Kristallwachstumsvorgänge im Glas.

4.5.1 Experiment

Die Mößbauerspektren wurden am Mößbauerspektrometer der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Felser) aufgenommen. Als Quelle wurde CaSnO_3 bei Raumtemperatur verwendet. Die Proben wurden aus Glaspulver gepresst (Durchmesser 3cm, Dicke: 2mm). Zur Messung wurden die Proben auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur (77K) abgekühlt.

Zusätzlich wurden die Proben röntgenographisch untersucht und mittels Differentialthermoanalyse die Kristallwachstumstemperatur bestimmt

4.5.2 Messprogramm

Das Glas A1 (vgl. 4.2.2) enthält die Keimbildner SnO_2 (1,8 Gew%) und ZrO_2 (2,6 Gew%), es weist ein sehr gutes Keimbildungsvermögen auf (Kristallitgröße 53nm nach 0,5h Keimbildung bei 805 °C und Entwicklung bei 890 °C/10min). Daher wurde es für die Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen nachgeschmolzen und in Wasser abgeschreckt. Hierdurch wurde eine Vorkeimung beim Abkühlvorgang unterdrückt.

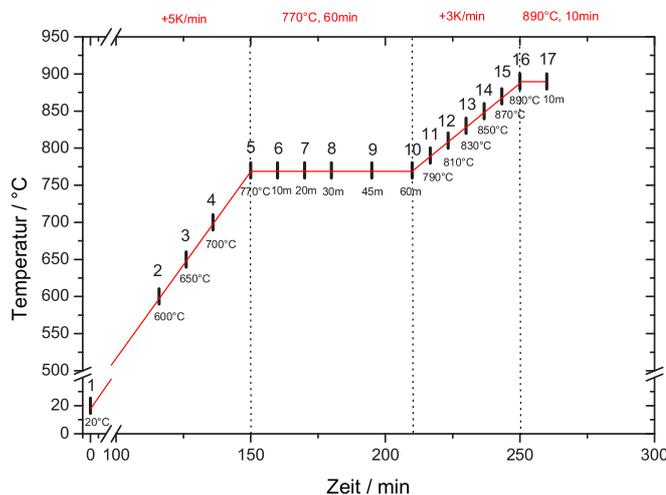


Abbildung 4.4: Mößbauer Messprogramm

Das abgeschreckte Glas-Granulat wurde in 17 Proben zu je 20g einzeln keramisiert. Das Keramisierungsprogramm aus Abbildung 4.4 wurde an den Positionen 1 bis 17 mit jeweils einer Probe abgebrochen und das Glas unmittelbar nach der Entnahme aus dem Ofen erneut abgeschreckt. Hierdurch wurde der jeweilige Zustand im

Glas eingefroren. Anschließend wurden die 17 Proben mößbauerspektroskopisch untersucht.

4.5.3 Ergebnis

4.5.3.1 Mößbauerspektren

Ein Auszug von 3 der 17 Spektren ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Das erste Spektrum ist dem unbehandelten Ausgangsglas (Position 1) zugeordnet. Das zweite zeigt das Spektrum nach der Keimbildung (Position 10), das dritte gehört zur fertig keramisierten Glaskeramik (Position 17). Die drei Spektren stellen sich entsprechend der drei Zustände: glasig, gekeimt und keramisiert unterschiedlich dar, d.h. die drei Zustände lassen sich über die Mößbauer-spektroskopisch untersuchte Sn -Umgebung abbilden. Das Spektrum des abgeschreckten, unbehandelten Ausgangsglases (A) unterscheidet sich geringfügig vom Spektrum des gekeimten Glases (B). Das Dublett im Zentrum besitzt beim nicht-gekeimten Glas eine stärkere Asymmetrie als beim gekeimten Glas. Offensichtlicher wird der Unterschied zum fertig keramisierten Glas. Statt dem Dublett im Zentrum ist ein nicht bzw. wenig aufgespaltener Peak zu sehen.

Die Auswertung und Modellbildung zu den Mößbauerspektren findet sich im Kapitel 5.3 der Diskussion.

4.5.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Proben 1 bis 13 sind röntgenamorph. Bei Probe 14 (850°C) werden die ersten Spuren von hQMK nachgewiesen. Die Proben 15-17 sind maximal kristallisiert. Kristallitgröße und Phasengehalt steigen nur noch leicht an, vgl. Tabelle 4.13.

Tabelle 4.13: Röntgendiffraktometrie

Probe	Temperatur	hQMK Kristallitgröße	hQMK Phasengehalt
1 bis 13	< 830°C	-	röntgenamorph
14	850°C	nicht bestimmbar	2 %
15	870°C	47nm	57 %
16	890°C	53nm	62 %
17	890°C	54nm	63 %

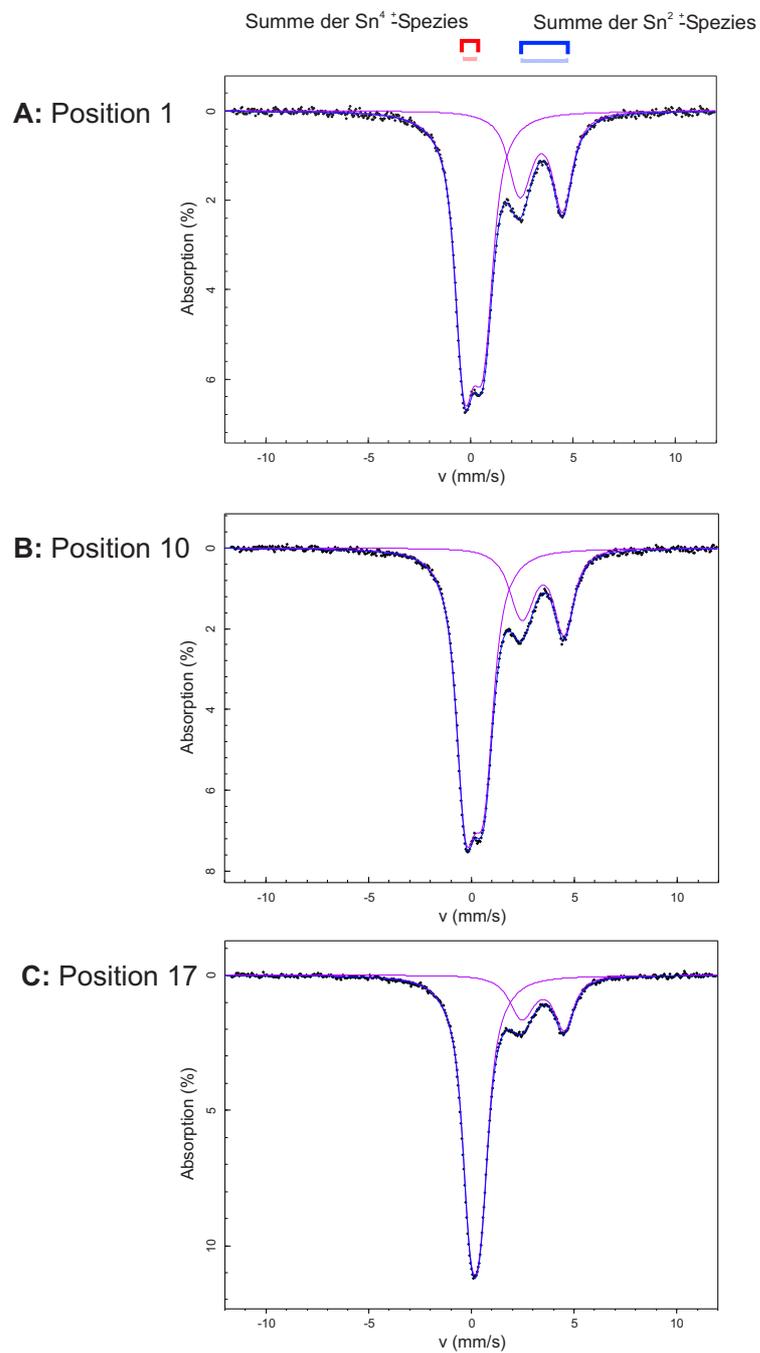


Abbildung 4.5: Mößbauerspektren - A: unbehandeltes Ausgangsglas; B: nach der Keimbildung; C: nach der Keramisierung

4.5.3.3 Differentialthermoanalyse

Das Kristallwachstum kann über den Energieumsatz mit der Differentialthermoanalyse abgebildet werden. Der Fußpunkt des Kristallwachstumspeaks bei $\sim 820^\circ\text{C}$

markiert den Beginn des Kristallwachstums. Der maximale Energieumsatz, also die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird beim Peakmaximum bei $\sim 855^\circ\text{C}$ erreicht. Dies entspricht der Temperatur, ab der röntgenographisch hQMK nachweisbar ist.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Keimbildnerkombinationen ohne signifikante Vorteile gegenüber TiO_2/ZrO_2

5.1.1 Nb_2O_5/ZrO_2

Nr.	Keimbildner	Transm.	Eigenfarbe a*/b*	YI
Ref.	2,2 Gew% (1,8 Mol%) TiO_2 1,6 Gew% (0,9 Mol%) ZrO_2	87%	-0,6/+5,1	9,5
A4	2,0 Gew% (1,0 Mol%) Nb_2O_5 2,6 Gew% (1,4 Mol%) ZrO_2	86%	-0,6/+5,8	10,9

Hinsichtlich der Zielgrößen Transmission und Eigenfarbe wurden mit der Keimbildnerkombination Nb_2O_5/ZrO_2 ähnlich gute Werte erreicht wie mit den Referenzkeimbildnern TiO_2/ZrO_2 , vgl. Abbildung 5.1. Vorteile ergeben sich aus diesem Austausch jedoch nicht.

Das Keimbildungsvermögen der beiden Keimbildnerkombinationen ist ebenfalls ähnlich, was durch die (fast) deckungsgleichen transparent keramisierten Bereiche in den ZTU-Diagrammen zum Ausdruck kommt. Die Kristallitgröße 57nm ist tendenziell etwas größer beim Referenzmaterial (51nm). Der hQMK-Phasengehalt stimmt überein.

Die Ergebnisse passen gut mit den Literaturdaten überein. In der Arbeit von MÜLLER ET AL. [GMü71b] wurde Nb_2O_5 zusammen mit dem Keimbildner ZrO_2 in einem LAS-Glas eingesetzt. Das Keimbildungsvermögen (bestimmt durch Gradientenstäbe) ist ähnlich. Die Glaskeramik mit höherem Nb_2O_5 -Gehalt (3 Gew% statt 2 Gew% in A4) wird als durchsichtig, bräunlich beschrieben.

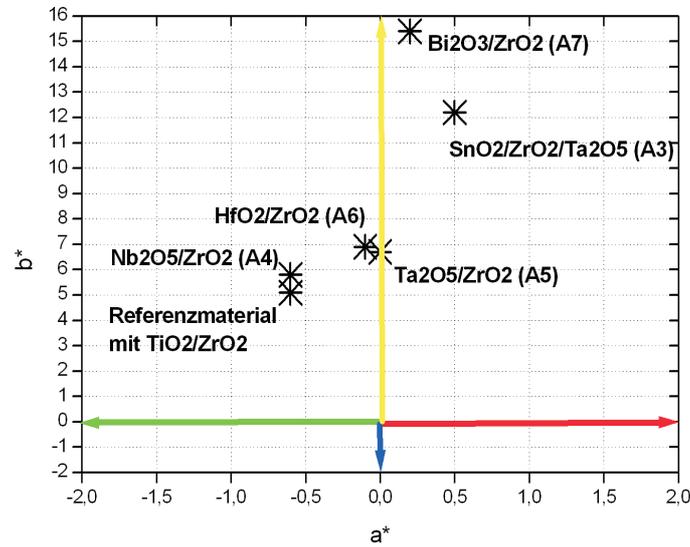


Abbildung 5.1: Farborte der Glaskeramiken mit alternativen Keimbildnerkombinationen - ohne signifikante Vorteile

5.1.2 SnO₂/ZrO₂/Ta₂O₅ und Ta₂O₅/ZrO₂

Nr.	Keimbildner	Transm.	Eigenfarbe a*/b*	YI
Ref.	2,2 Gew% (1,8 Mol%) TiO ₂ 1,6 Gew% (0,9 Mol%) ZrO ₂	87%	-0,6/+5,1	9,5
A1	1,8 Gew% (0,8 Mol%) SnO ₂ 2,6 Gew% (1,3 Mol%) ZrO ₂ ohne Ta₂O₅	88%	-0,1/+ 2,3	4,6
A5	1,3 Gew% (0,4 Mol%) Ta₂O₅ 3,3 Gew% (1,8 Mol%) ZrO ₂	80%	+0,0/+ 6,7	13,3
A3	1,2 Gew% (0,5 Mol%) SnO ₂ 1,6 Gew% (0,8 Mol%) ZrO ₂ 2,4 Gew% (0,8 Mol%) Ta₂O₅	62%	+0,5/+ 12,2	25,6

Die untersuchten Keimbildnerkombinationen SnO₂/ZrO₂/Ta₂O₅ (A3) und Ta₂O₅/ZrO₂ (A5) besitzen hinsichtlich der Zielgrößen Transmission und Eigenfarbe signifikante Nachteile gegenüber den Referenzkeimbildnern TiO₂/ZrO₂.

Die Gelbfärbung kann auf den Ta₂O₅-Gehalt zurückgeführt werden, da die Keimbildnerkombination SnO₂/ZrO₂ (A1) extrem wenig gefärbt ist und der Gelbanteil b* mit ansteigendem Ta₂O₅-Gehalt (A1 → A5 → A3) signifikant zunimmt.

Das Keimbildungsvermögen von Ta_2O_5/ZrO_2 ist deutlich geringer als das in der Literatur beschriebene [GMü71b], denn die erforderliche Keimbildungszeit, d.h. die Zeit, bis die Keimbildung in der Sättigung ist, beträgt 24h statt 1h. Dies wird auf das unterschiedliche Grundglas zurückgeführt und mittels einer Nachschmelze der Synthese aus [GMü71b] bestätigt, vgl. Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Ta_2O_5/ZrO_2 -Keimbildung in verschiedenen Grundgläsern - Referenzgrundglas vs. Synthese aus der Literatur [GMü71b]

	A5	Nachschmelze der Synthese aus [GMü71b]
	Gew%	Gew%
Al_2O_3	21,9	18,3
As_2O_3	0,5	1,0
BaO	2,0	
Li_2O	3,7	3,9
MgO	0,6	1,6
Na_2O	0,5	
SiO_2	64,6	68,0
ZnO	1,7	1,0
K_2O		1,9
Ta_2O_5	1,3	1,3
ZrO_2	3,3	3,3
DTA Peak	893 °C	846 °C
Transp. keram. Bereich nach 1h KB	keiner	690 – 880 °C
Transp. keram. Bereich nach 4h KB	700 – 840 °C	650 – 870 °C
Transp. keram. Bereich nach 24h KB	680 – 840 °C	630 – 775 °C
Keimbildungsparameter	800 °C/24h	775 °C/1h
Kristallwachstumsparameter	890 °C/10min	890 °C/10min
hQMK Kristallitgröße	71nm	99nm
hQMK Phasengehalt	65%	77%
KMK Phasengehalt	5%	-
Transmission	80%	86%
Yellowness Index	13,3	10,0
Farbort a*/b*	+0,0/+6,7	-1,3/+5,7

Das Grundglas unterscheidet sich in folgenden Punkten:

- Die Synthese aus [GMü71b] enthält 3,6 Gew% Al_2O_3 weniger und 3,4 Gew% SiO_2 mehr als A5.
- Im Unterschied zu A5 ist die Synthese aus [GMü71b] BaO -frei und Na_2O -frei, stattdessen enthält sie K_2O
- Anstelle 0,5 Gew% As_2O_3 sind 1,0 Gew% As_2O_3 enthalten

Die Ursache der oben genannten unterschiedlich schnellen Keimbildung kann mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig einer bestimmten Veränderung im Grund-

glas zugeordnet werden. Durch diesen Vergleich wurde jedoch gezeigt, dass der Wahl des Grundglases hinsichtlich der Keimbildung eine sehr große Bedeutung zukommt und die hier gemachten Aussagen weitgehend nur für das verwendete Grundglas gültig sind.

5.1.3 HfO_2/ZrO_2

Die untersuchte Keimbildnerkombination HfO_2/ZrO_2 (A6) besitzt signifikante Nachteile gegenüber dem Referenzmaterial:

- Der Umschlag des hQMK in den KMK findet schon bei Temperaturen $< 890^\circ\text{C}$ statt. Es ist nicht gelungen, eine Glaskeramik ohne oder mit geringem KMK-Gehalt (bis $\sim 5\%$) herzustellen. Die Phasengehalte lagen bei $\sim 48\%$ hQMK und $\sim 14\%$ KMK¹
- Das Keimbildungsvermögen von HfO_2/ZrO_2 ist geringer als die des Referenzmaterials, die Keimbildung ist erst nach 4h in Sättigung.
- Aufgrund der hohen Kristallitgröße des hQMK und KMK ist die Glaskeramik weniger transparent (80% statt 87%) als das Referenzmaterial.

5.1.4 Bi_2O_3/ZrO_2

Das ZTU-Diagramm des Glases A7 mit Bi_2O_3/ZrO_2 zeigt nur sehr schmale Bereiche, die eine transparente Keramisierung zulassen. Selbst in diesen Bereichen konnte nur eine minimale Kristallitgröße von $\sim 117\text{nm}$ erzielt werden. Infolgedessen ist die Transmission sehr gering ($\sim 55\%$).

5.1.5 MoO_3/ZrO_2 und WO_3/ZrO_2

Wie in 4.2.2 gezeigt wurde, kann den Oxiden MoO_3 und WO_3 kein signifikantes Keimbildungsvermögen nachgewiesen werden. Beide wurden alleine aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem (nähe zu Keimbildnern V , Nb , Ta) für das Keimbildnerscreening ausgewählt. Die Kationenfeldstärke nach Dietzel von Mo beträgt 1,2 (4-wertig) bzw. 1,9 (6-wertig), was tendenziell dem Bereich der Netzworbildner entspricht. WO_3 wird ebenfalls in die Gruppe der Netzworbildner eingeordnet [Scho88]. Die übrigen untersuchten Oxide stammen aus der Gruppe der Zwischenoxide und weisen alle ein gewisses Keimbildungsvermögen auf. Das Ergebnis stützt die These, dass alleine die Zwischenoxide als Keimbildner in Frage kommen.

¹Keimbildung: 4h bei 800°C , Entwicklung 10min bei 890°C

5.2 Keimbildnerkombinationen mit signifikanten Vorteilen gegenüber TiO_2/ZrO_2

5.2.1 SnO_2/ZrO_2

Wird beim Referenzmaterial der Keimbildner TiO_2 gegen SnO_2 ersetzt, erhält man eine Glaskeramik mit signifikant geringerer Eigenfarbe. Bestwerte bzgl. Eigenfarbe und Transmission wurden bei Glas B4 (1,6 Gew% SnO_2 und 2,6 Gew% ZrO_2) erzielt, vgl. Abbildung 5.2. Ähnlich geringe Färbung erzielt man, wenn ein Teil der Keimbildner SnO_2/ZrO_2 (0,7 Mol% bei A2) durch den Keimbildner HfO_2 ersetzt wird.

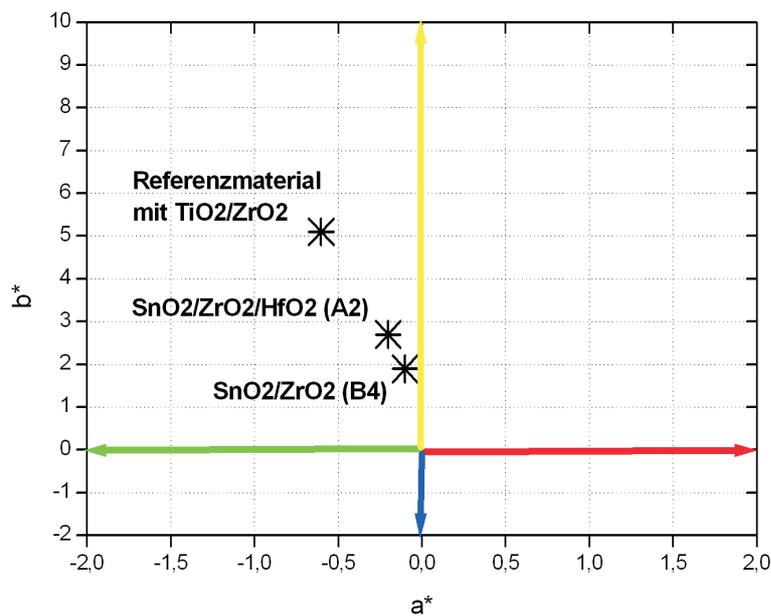


Abbildung 5.2: Farborte der Glaskeramiken mit signifikanten Vorteilen bzgl. Eigenfarbe und Transmission
Transmission: Ref: 87%; A2: 87%; B4: 89%

5.2.1.1 Keimbildungsvermögen

Hinsichtlich des Keimbildungsvermögens können bei den vorliegenden Ergebnissen zwei Aspekte unterschieden werden:

1. Keimbildungszeit: Hiermit ist die Keimbildungszeit gemeint, ab der sich die Eigenschaften der Glaskeramik auch nach längeren Zeiten nicht mehr signifikant verändern, also die Keimbildung in Sättigung ist. Diese Zeit konnte aufgrund der begrenzten Anzahl an Proben nur ungefähr bestimmt werden und ist lediglich als Richtwert zu interpretieren.

Die erforderliche Keimbildungszeit ist im Wesentlichen vom Gesamtkeimbildnergehalt abhängig, vgl. Abbildung 5.3:

- Bei Gesamtkeimbildnergehalten von $\sim 1,7$ Mol% sind Keimbildungszeiten von $\sim 4h$ erforderlich (B6 und B10).
- Bei Gesamtkeimbildnergehalten $<1,7$ Mol% steigt die erforderliche Keimbildungszeit stark an. 48h bei B7 mit 1,4 Mol% Keimbildnern und 120h bei A8 mit 1,2 Mol% Keimbildnern.
- Hingegen bei Gesamtkeimbildnergehalten $>1,7$ Mol% sind Keimbildungszeiten von $\sim 0,5h$ ausreichend (B3, B4, B5 und B9), teilweise auch 1h oder 2h (B2 und B1).

2. Keimdichte: Auf diese wird durch die Kristallitgröße zurück geschlossen, da sie direkt nicht zugänglich ist. Dabei entspricht bei gleichem Phasengehalt eine hohe Keimdichte geringen Kristallitgrößen. Die Kristallitgrößen beziehen sich auf oben beschriebene Keimbildungszeiten.

Die Kristallitgrößen der Proben B3, B4 und B5 sind minimal. Entfernt man sich in den Keimbildnergehalten SnO_2 und ZrO_2 von diesem Optimum, ist die Kristallitgröße größer. Sowohl ein equimolarer Austausch ZrO_2 gegen SnO_2 als auch eine Reduzierung des Gesamtkeimbildnergehalts erhöht die Kristallitgröße.

Sowohl Gesamtkeimbildnergehalt als auch das Keimbildnerverhältnis haben einen Einfluss auf die Keimdichte und dadurch auf die Kristallitgröße. Betrachtet man die Reihe B1 \mapsto B6 \mapsto B7 \mapsto B8 mit Kristallitgrößen 78nm \mapsto 72nm \mapsto 69nm \mapsto 83nm, wird der Einfluss des Keimbildnerverhältnisses sichtbar, denn trotz sinkendem Gesamtkeimbildnergehalt sinkt die Kristallitgröße nicht monoton. Das Minimum in der Kristallitgröße liegt bei B7. Dies spricht dafür, dass B7 bei einem günstigen Keimbildnerverhältnis liegt. Auf diesem Keimbildnerverhältnis, in Abbildung 5.3 gestrichelt eingetragen, liegt auch der Bereich, in dem die Kristallitgröße minimal wird (B3/B4).

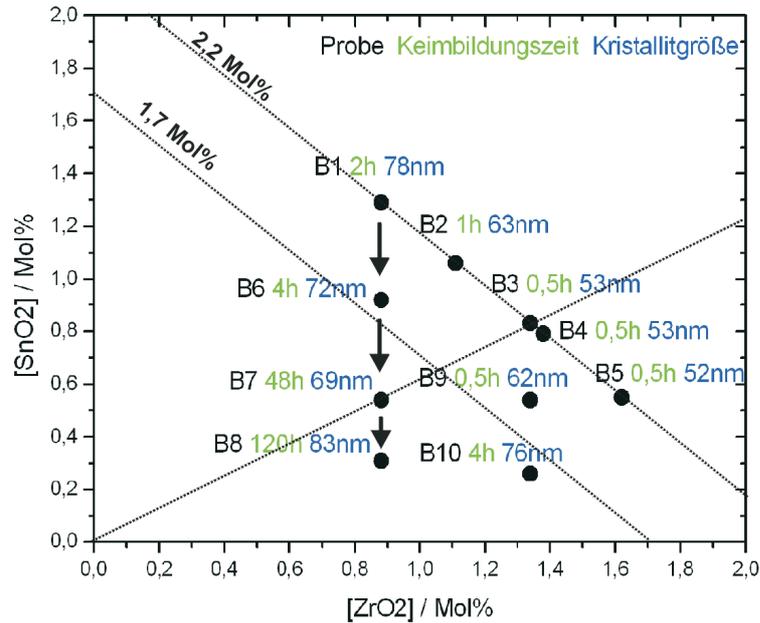


Abbildung 5.3: Keimbildungszeit und Kristallitgröße in Abhängigkeit von den Keimbildnergehalten SnO_2 und ZrO_2

Der oben beschriebene Einfluss des Keimbildnerverhältnisses deutet darauf hin, dass bei SnO_2/ZrO_2 ähnlich wie bei TiO_2/ZrO_2 und Ta_2O_5/ZrO_2 Mischkeimbildung vorliegt. Die Keimbildner SnO_2/ZrO_2 scheinen, ausreichender Gesamtkeimbildnergehalt vorausgesetzt, in einem bestimmten Verhältnis ($\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]} \approx 0,36..0,38$) am besten zu wirken.

Entfernt man sich von oben genanntem Keimbildnerverhältnis, werden Anzeichen für nicht optimale Keimbildung gefunden, vgl. Abbildung 5.4. Insbesondere tritt bei sehr hohen bzw. sehr geringen Keimbildnerverhältnissen in den ZTU-Diagrammen ein Trübungsbereich auf. Zusätzlich weisen diese Glaskeramiken geringe KMK-Gehalte auf, d.h. der hQMK wandelt sich schon bei geringeren Temperaturen ($< 1400^\circ C$) in den KMK um. Infolge der größeren Kristallitgröße ist die Transmission geringer. Die Gesamtschau der Eigenschaften stützt die These, dass es bei SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung ein optimales Keimbildnerverhältnis bei $\frac{[SnO_2]}{[SnO_2]+[ZrO_2]} \approx 0,36..0,38$ gibt.

Keimbildnerverhältnis		Eigenschaften				
[SnO ₂] / [SnO ₂] + [ZrO ₂]		HQMK	Transm.	YI	KMK	Trübung
B1	0,59	74nm	80%	12,6	4%	ja
B2	0,49	63nm	86%	6,5	0%	ja
B3	0,38	53nm	88%	4,6	0%	nein
B4	0,36	53nm	89%	3,8	0%	nein
	Optimum					
B5	0,25	52nm	87%	4,5	2%	ja

Abbildung 5.4: Eigenschaften der SnO_2/ZrO_2 -gekeimten Glaskeramik bei variiertem Keimbildnerverhältnis
 Gesamtkeimbildnergehalt = 2,2 Mol% = konst.
 HQMK: Phasengehalt des hQMK; Transm.: Transmission; YI: Yellowness Index;
 KMK: Phasengehalt des KMK; Trübung: Trübungsbereich innerhalb des transp. keramisierten Bereichs der Gradientenstäbe

5.2.1.2 Transmission und Färbung

Die Transmission ist wie in 2.2 beschrieben eine Größe, die maßgeblich durch Lichtstreuung beeinflusst wird. Lichtstreuung findet insbesondere an den größten Kristalliten der Glaskeramik statt. Die Kristallitgrößenverteilung ist jedoch nur schwer zugänglich. Beschränkt man sich auf die röntgenographisch bestimmten mittleren Kristallitgrößen des hQMK, ist die Abhängigkeit der Transmission von der Kristallitgröße bereits erkennbar. So besitzt B3 mit 53nm Kristallitgröße eine Transmission von 88% und B2 mit 63nm Kristallitgröße 85% Transmission. Deutlich geringere Transmissionswerte wurden bei Gläsern mit relativ großen hQMK-Kristallen, z.B. A7 mit 117nm Kristallitgröße und 55% Transmission, gemessen. I. Allg. reduzieren KMK-Gehalte die Transmission ebenfalls, da sie in der Glaskeramik größer sind als hQMK, z.B. D2 mit 54% hQMK / 11% KMK und Transmission 53%.

Der Grün- bzw. Rotanteil a^* variiert bei allen untersuchten Gläsern mit SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung nur geringfügig $-0,3 < a^* < +1,1$.

Der Gelbanteil b^* hingegen variiert zwischen +1,8 und +11,6. Es gibt Hinweise, dass der Gelbanteil b^* vom SnO_2 -Gehalt abhängt, vgl. Abbildung 5.5.

- Bei den Gläsern B4 (0,8 Mol% SnO_2) und B5 (0,6 Mol% SnO_2) ist der Gelbanteil minimal.
- Eine Abhängigkeit der Färbung vom SnO_2 -Gehalt ist erkennbar, wenn man

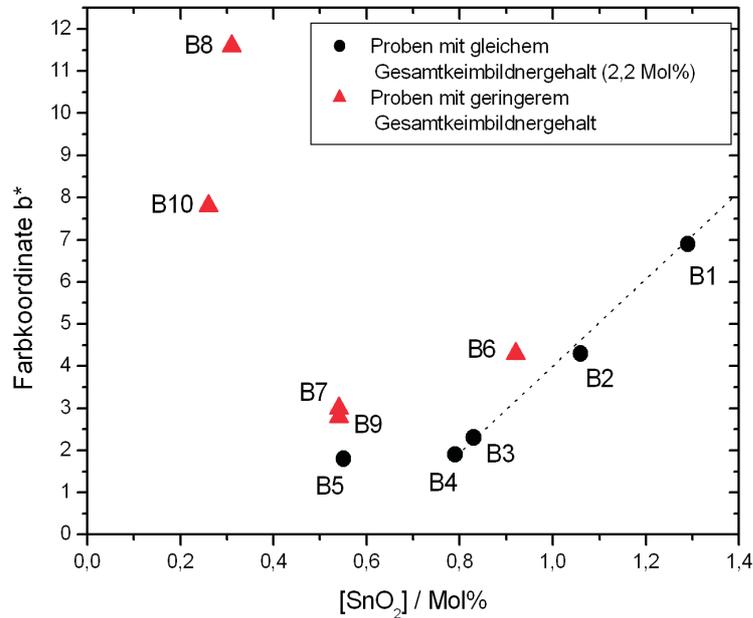


Abbildung 5.5: Gelbanteil in Abhängigkeit vom SnO_2 -Gehalt

die Reihe B1 bis B5 betrachtet, bei denen SnO_2 in fünf Schritten equimolar gegen ZrO_2 ausgetauscht wurde. Mit sinkendem SnO_2 -Gehalt nimmt der Gelbanteil b^* kontinuierlich ab.

- Die Schmelzen B7 und B9 haben denselben SnO_2 -Gehalt (0,5 Mol%). Sie unterscheiden sich im ZrO_2 -Gehalt (0,9 Mol% in B7 und 1,3 Mol% in B9). Hierdurch läuft die Keimbildung bei B7 deutlich langsamer ab als bei B9 (48h statt 0,5h). Trotzdem ist die Gelbfärbung nahezu identisch.
- SnO_2 -Gehalt und Gelbanteil von B6 stützen die genannte Abhängigkeit.
- B8 und B10 besitzen extrem geringe Keimbildnergehalte und dementsprechend geringes Keimbildungsvermögen und dadurch große Kristallitgrößen. Hierdurch ist die Transmission so gering (61% bei B8 und 76% bei B10), dass die Färbung negativ beeinflusst wird.

5.2.1.3 Entglasung

1. Variation der Keimbildnergehalte

Die Obere Entglasungsgrenze ist bei SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung wesentlich höher als die der Referenz und höher als prozesstechnisch erlaubt. Je nach SnO_2 - und ZrO_2 -Gehalt treten die Kristallphasen Cassiterite (SnO_2), Baddeleyite (ZrO_2) und Mullite ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) als erste und kritische sich auscheidende Kristallphase auf, vgl. Abbildung 5.6. In der Abbildung sind die gemessenen OEG-Werte und die OEG-bestimmenden Kristallphasen angegeben. Die gestrichelten Bereiche, welche die zu erwartende Kristallphase in Abhängigkeit vom SnO_2 - und ZrO_2 -Gehalt angeben, wurden entsprechend der Ergebnisse abgeschätzt. Hohe ZrO_2 -Gehalte (ab $\sim 1,0 Mol\%$) führen zu einer Kristallisation von Baddeleyite (ZrO_2) bei Temperaturen $> 1400^\circ C$. Ist der SnO_2 -Gehalt zu hoch (ab $\sim 0,6 Mol\%$), ist Cassiterite (SnO_2) die kritische Phase, die ebenfalls $> 1400^\circ C$ auftritt. Ausschließlich die Keimbildnergehalte $[ZrO_2] < 1,0 Mol\%$ und $[SnO_2] < 0,4 Mol\%$ führten zu einem Glas mit signifikant geringerer OEG mit kritischer Kristallphase Mullite. In diesem Bereich sind die Keimbildnergehalte für die Herstellung einer transparenten, farblosen Glaskeramik jedoch zu gering, denn trotz 120h Keimbildung wurden in Glas B8 nur 83nm Kristallitgröße und dementsprechend geringe Transmission (61%) erreicht. Eine Absenkung der OEG ist alleine durch Absenken der Keimbildnergehalte nicht möglich.

2. Variation des Grundglases

Die Variationen des Grundglases haben ergeben, dass die OEG hierdurch nicht beeinflusst werden kann:

- Die Hypothese, dass einzelne ein- und zweiwertige Oxide (Na_2O , BaO , MgO , ZnO , K_2O oder CaO) einen Teil des SnO_2 binden und somit unkritisch für Kristallisation machen, konnte nicht bestätigt werden.
- Der Einfluss der untersuchten ein- und zweiwertigen Oxide beschränkt sich auf den Ausdehnungskoeffizienten.
- Die Hypothese, dass die Akzeptanz von SnO_2 im Glas-Netzwerk durch erhöhte Gehalte der Netzwerk wandler (Na_2O oder CaO) erhöht und damit die OEG abgesenkt werden könnte, konnte ebenfalls nicht bestätigt werden.
- Der Austausch von 2 Mol% SiO_2 durch Na_2O bzw. CaO (D1 bzw. D2) führte zu einer signifikanten Absenkung der Umwandlungstemperatur von hQMK zu KMK.
- Die Hypothese, dass die OEG durch die Substitution von SiO_2 oder SnO_2 durch GeO_2 abgesenkt werden kann, konnte nicht bestätigt werden.

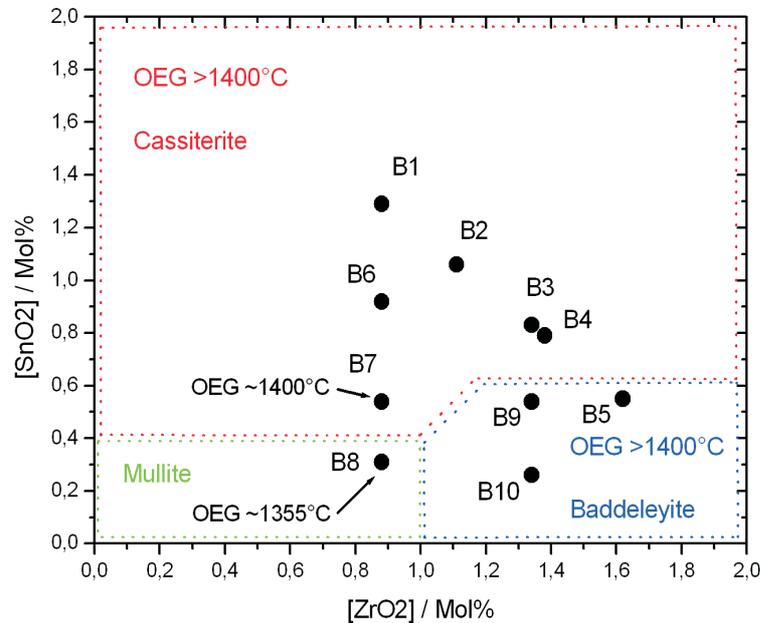


Abbildung 5.6: OEG und Kristallphase bei variierten Keimbildnergehalten SnO_2/ZrO_2

den (vgl. D3 und D4). Im Gegenteil wurde die OEG durch Einsatz von GeO_2 leicht angehoben und die Keimbildung behindert.

Eine Absenkung der OEG durch Variation des Grundglases unter Beibehaltung eines guten Keimbildungsvermögens von SnO_2/ZrO_2 ist nicht möglich. Der Einfluss der Variation von Grundglaskomponenten in Größenordnungen, die das Grundglas nicht zu stark negativ beeinflussen, ist zu gering gegenüber der direkten Wirkung von Sn auf die Entglasung.

Nur die Absenkung des SnO_2 -Gehalts selbst kann die OEG signifikant reduzieren. Dies ist jedoch aufgrund der Keimbildungswirkung von SnO_2 kontraproduktiv. Nach dem Stand des Wissens folgt hieraus, dass für gängige Herstell-/Formgebungsverfahren die SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung mit kritischer OEG nicht einsetzbar ist. Sie kann jedoch für Formgebungsprozesse geeignet sein, bei denen die OEG eine untergeordnete Rolle spielt, z.B. Gießen

5.3 Interpretation der Mößbauerspektren von Sn als Keimbildner

5.3.1 Auswertung der Daten

Experimentell gemessene Mößbauerspektren stellen eine Überlagerung der Mößbauerspektren verschiedener Spezies dar. Dabei stellt die Messmethode sicher, dass die Spektren stets von Mößbauerkernen (im vorliegenden Experiment von Sn-Kernen) stammen. Die einzelnen Subspektren lassen sich durch die Parameter Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite charakterisieren. Das gesamte Mößbauerspektrum stellt eine Linearkombination der Subspektren dar. Im vorliegenden Fall waren die zu erwartenden Spezies aufgrund der komplexen Glas-, Keim- oder Kristallumgebung nicht bekannt, so dass nicht alleine auf Literaturwerte zurückgegriffen werden konnte. Stattdessen wurde ein Parametersatz aus Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite für mehrere Spezies gesucht, der auf alle 17 Mößbauerspektren passt.

Die Sn-Spezies lassen sich nach Wertigkeit unterscheiden [Gre71]:

- Sn^{4+} -Spezies zeigen ein Dublett mit geringer Quadrupolaufspaltung in der Gegend des Geschwindigkeitsnullpunktes.
- Sn^{2+} -Spezies zeigen ein weit aufgespaltenes Dublett mit großer Isomeriewerschiebung zu positiven v -Werten.
- Sn^0 liegt als Einzellinie zwischen den Spektren von Sn^{4+} und Sn^{2+} .

Bei der Auswertung der 17 Mößbauerspektren wurden 3 Sn^{4+} -Spezies und 2 Sn^{2+} -Spezies angenommen. Das Vorgehen stützt sich auf folgende Punkte:

- Die Spektren zeigen ein Sn^{4+} Dublett mit geringer Quadrupolaufspaltung nahe dem Geschwindigkeitsnullpunkt und ein Sn^{2+} Dublett mit großer Isomeriewerschiebung zu positiven v -Werten (\Rightarrow Sn^{4+} - und Sn^{2+} -Spezies).
- Das Sn^{4+} Dublett ist asymmetrisch, da jedoch physikalisch nur symmetrische Dubletts vorkommen, wird eine Überlagerung von zwei gegeneinander verschobenen Sn^{4+} -Dubletts angenommen (\Rightarrow zwei Sn^{4+} -Spezies).
- Im kristallinen Zustand (Proben 14-17) tritt im Bereich des Sn^{4+} nur noch ein Singulett (bzw. Dublett mit sehr geringer Aufspaltung) auf (\Rightarrow dritte Sn^{4+} -Spezies).

- Das Sn^{2+} Dublett ist asymmetrisch, da jedoch physikalisch nur symmetrische Dubletts vorkommen, wird eine Überlagerung von zwei gegeneinander verschobenen Sn^{2+} -Dubletts angenommen (\Rightarrow zwei Sn^{2+} -Spezies).
- Der Fit passt mit fünf Sn -Spezies sehr gut auf die 17 Spektren ($\chi^2 \approx 1,5$).
- Bei der Untersuchung des Sn^{4+}/Sn^{2+} -Redoxverhaltens in nicht keramisierten Gläsern von V. JUNG [Jun05] (am selben Mößbauerspektrometer und unter gleichen Versuchsbedingungen) wurden unabhängig von der vorliegenden Auswertung 2 Sn^{4+} -Spezies und 2 Sn^{2+} -Spezies mit ähnlichen Parametern verwendet. Die dritte Sn^{4+} -Spezies tritt ausschließlich bei Glaskeramiken auf.

Die Parameter Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite wurden für jede der fünf Sn -Spezies mit dem Programm *MOSFUN* so angepasst, dass sie auf die Gesamtheit der 17 Spektren passen, siehe Tabelle 5.2. Für die Auswertung der 17 Spektren wurden die Parameter der fünf Sn -Spezies fixiert und einzig die Intensitäten (bzw. Gewichte) der einzelnen Sn -Spezies für den Fit freigegeben. Die Ergebnisse werden über die Mößbauer-Intensitäten der verschiedenen Spezies interpretiert.

Tabelle 5.2: Gefittete Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite der 5 Sn -Spezies

Nr.	1	2	3	4	5
Bezeichnung	$Sn^{4+}A$	$Sn^{4+}B$	$Sn^{4+}C$	$Sn^{2+}A$	$Sn^{2+}B$
Isomeriewerschiebung (IS) / mm/s	+0,045	-0,142	+0,046	+3,317	+2,956
Quadrupolaufspaltung (QS) / mm/s	0,956	0,621	0,430	1,987	2,840
Halbwertsbreite (FWHM) / mm/s	0,541	0,473	0,477	0,550	0,608

Auf eine zusätzliche Abschätzung der Debye-Waller Faktoren wurde verzichtet, da die zeitliche Veränderung der Spezies und nicht deren Absolutgehalte im Vordergrund standen.

5.3.2 Sn^{4+} -Spezies

Die gefitteten relativen Intensitäten der drei Sn^{4+} -Spezies für jede der 17 Proben sind in Abbildung 5.7 zu sehen.

Im Folgenden wird eine Zuordnung der Sn^{4+} -Spezies im Rahmen einer Modellbildung vorgenommen, siehe Tabelle 5.3. Abbildung 5.8 veranschaulicht die Um-

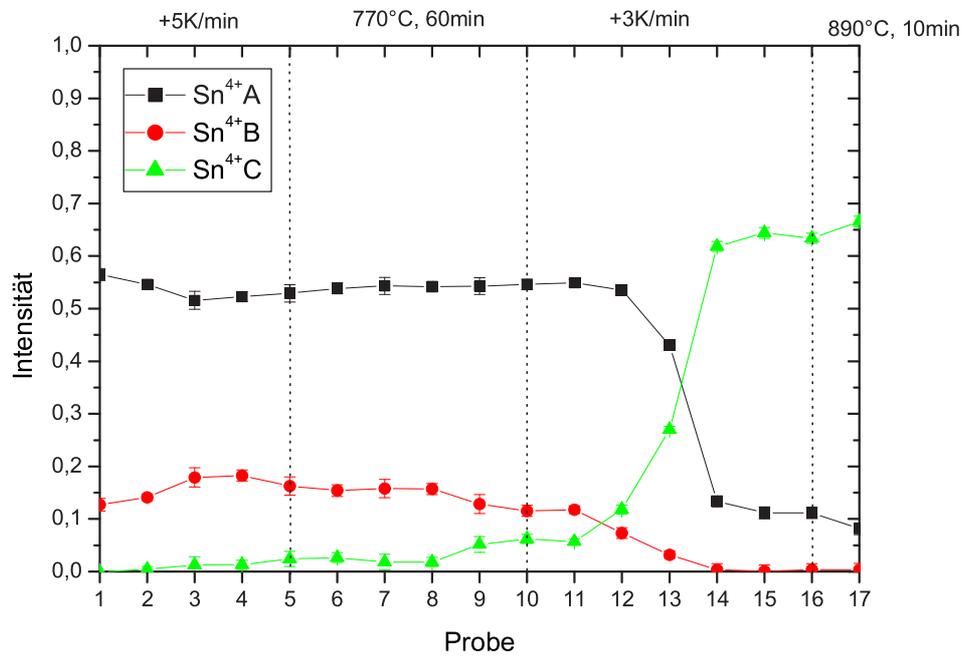


Abbildung 5.7: Relative Intensitäten der Sn^{4+} -artigen-Spezies

gebung der drei Sn^{4+} -Spezies. Anschließend sind die Punkte genannt, welche die Zuordnung der Sn -Spezies stützen.

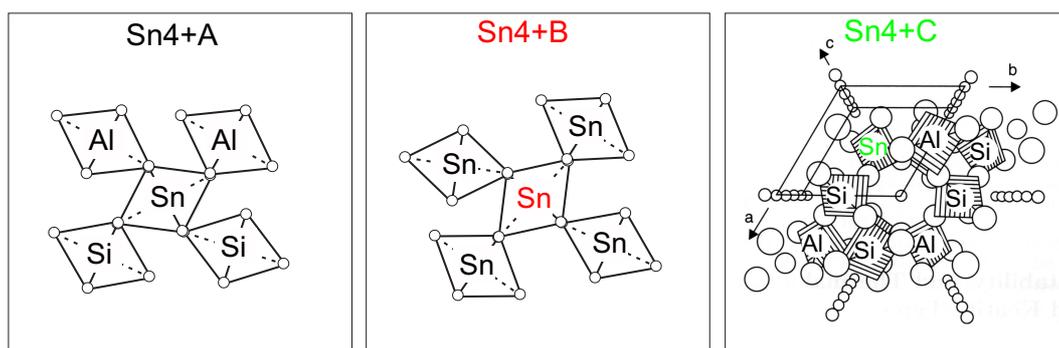


Abbildung 5.8: Umgebung der Sn^{4+} -Spezies - Beispielhafte Positionen der Sn -, Si - und Al -Tetraeder im Rahmen der Modellbildung
 Kreise: Sauerstoffatome; in $Sn^{4+}C$: große Kreise: Sauerstoffatome, kleine Kreise: Lithiumatome

Tabelle 5.3: Zuordnung der Sn^{4+} -Spezies

Bezeichnung	Spezies	Struktureigenschaften	Mößbauerparameter
Sn4+A	Sn^{4+} 4-fach koordiniert	in amorphem Si/Al-Netzwerk stochastisch verteilt; Nachbarn sind Al^{4+} - und Si^{4+} - Tetraeder; Funktion als Netzwerkbildner	IS = +0,045 mm/s QS = 0,956 mm/s FWHM = 0,541 mm/s
Sn4+B	Sn^{4+} 4-fach koordiniert	in SnO_2 -Colloid Umgebung; Nachbarn sind nur SnO_4^{4-} - Tetraeder; vom Glasnetzwerk separiert;	IS = -0,142 mm/s QS = 0,621 mm/s FWHM = 0,473 mm/s
Sn4+C	Sn^{4+} 4-fach koordiniert	in hQMK-Kristall an Si-Positionen eingebaut; Nachbarn sind Al^{4+} - und Si^{4+} - Tetraeder;	IS = +0,046 mm/s QS = 0,430 mm/s FWHM = 0,447 mm/s

zu [Sn4+A] - Sn^{4+} , 4-fach koordiniert, amorph im Glas gelöst mit Al-O/Si-O Nachbarschaften

- Nach der Schmelze (Probe 1) liegt der überwiegende Teil ($\sim 55\%$) des Sn als [Sn4+A] vor, was darauf hindeutet, dass es sich bei dieser Spezies um amorph im Glas gelöstes Sn^{4+} handelt.
- Ein Vergleich der Halbwertsbreiten (FWHM) zeigt, dass [Sn4+A] mit $FWHM = 0,541\text{mm/s}$ im Vergleich zu den anderen Spezies einen tendenziell hohen Wert besitzt. Dies deutet auf eine ungeordnete, amorphe Umgebung hin.
- Die Isomerieverschiebung von [Sn4+A] und [Sn4+C] ist sehr ähnlich ($+0,045\text{mm/s}$) und ($+0,046\text{mm/s}$). Hierdurch kommt zum Ausdruck, dass die Ladungsdichte am Kernort in beiden Fällen ähnlich stark ist. Dies ist der Fall, wenn die Nachbarschaften beider Spezies ähnlich sind, z.B. in beiden Fällen Al-O bzw. Si-O Nachbarschaften. Bei [Sn4+A] als amorph im Glas gelöstes Sn sind diese Nachbarschaften sehr wahrscheinlich.
- Die Isomerieverschiebung $+0,045\text{mm/s}$ deutet nach HENNING ET AL. [Hen76] auf eine 4-fach Koordination hin, da sie $< 0,114\text{mm/s}$ ist.

zu [Sn4+B] - Sn^{4+} , 4-fach koordiniert, kolloidal von Glasmatrix separiert

- Die Halbwertsbreite von [Sn4+B] (und [Sn4+C]) ist geringer als die der amorph im Glas gelösten Sn-Spezies [Sn4+A] ($0,473\text{mm/s}$ statt

0,541mm/s). Dies deutet auf eine geordnetere Umgebung hin, wie sie z.B. bei kolloidaler Separation aufgrund der gleichen Nachbarn vorliegen würde.

- Die Spezies [Sn4+B] liegt bereits im Ausgangsglas (Probe 1) vor. Der Anteil steigt auf Kosten von [Sn4+A] bei der Temperaturbehandlung (Proben 2 und 3) leicht an. Dies könnte einer kolloidalen Separation des Sn entsprechen.
- Die Spezies [Sn4+B] wandelt sich in [Sn4+C] um (Proben 8 bis 11), bevor [Sn4+A] in die Spezies [Sn4+C] übergeht (Proben 12 bis 14). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es sich bei [Sn4+B] um eine Zwischenphase des Kristallisationsprozesses handelt.
- Die Isomerieverschiebung $-0,142\text{mm/s}$ deutet nach HENNING ET AL. [Hen76] auf eine 4-fach Koordination hin, da sie $< 0,114\text{mm/s}$ ist.
- Die Isomerieverschiebung von [Sn4+B] ist geringer als die von [Sn4+A] und [Sn4+C]. Demnach ist die Ladungsdichte am Kernort bei [Sn4+B] geringer als bei [Sn4+A] und [Sn4+C]. Es wird angenommen, dass die Nachbarn der Sn-Tetraeder beim [Sn4+A] und [Sn4+C] Al- und Si-Tetraeder sind. Bei diesen ungleichartigen Nachbarschaften ist stets ein Nachbar vorhanden, der elektronegativer ist und negative Ladung abzieht. Die positive Ladung am Kernort ist demnach bei den Sn-Tetraedern der [Sn4+A]- und [Sn4+B]-Spezies relativ höher als bei gleichen Nachbarn. Im Gegenschluss kann angenommen werden, dass der Sn-Tetraeder [Sn4+B] sich in einer reinen SnO₂-Umgebung (Kolloide) befindet. Daher wäre die geringere Isomerieverschiebung des [Sn4+B] auf die gleichen SnO₂ Nachbarschaften zurückzuführen.

zu [Sn4+C] - Sn⁴⁺, 4-fach koordiniert, in hQMK eingebaut mit Al-O/Si-O Nachbarschaften

- Die Bildung von [Sn4+C] läuft gleichzeitig mit dem hQMK-Wachstum ab. Nach der Differentialthermoanalyse beginnt das Kristallwachstum bei $\sim 820^\circ\text{C}$ (Probe 12 bzw. 13). Hier beginnt auch der Anstieg des [Sn4+C]-Gehalts. Der maximale [Sn4+C]-Gehalt wird bei den Proben 14 bis 17 erreicht. Ausschließlich diese Proben zeigten röntgenographisch hQMK.
- Die Halbwertsbreite von [Sn4+C] ($FWHM = 0,477$) ist geringer als die der amorph im Glas gelösten Sn-Spezies [Sn4+A] ($FWHM = 0,541$). Dies deutet auf eine geordnetere Umgebung hin, als sie z.B. bei einer kristallinen Umgebung im hQMK vorliegen würde.
- Die Isomerieverschiebung von [Sn4+C] und [Sn4+A] ist sehr ähnlich ($+0,046\text{mm/s}$) und ($+0,045\text{mm/s}$). Hierdurch kommt zum Ausdruck,

dass die Ladung am Kernort in beiden Fällen sehr ähnlich ist. Dies ist der Fall, wenn die Nachbarschaften beider Spezies ähnlich sind und es sich z.B. um Al-O bzw. Si-O Nachbarschaften handelt. Diese Nachbarschaften fänden sich im hQMK, wenn Sn sich teilweise auf Gitterplätzen des Si einbauen würde.

- Die Isomerieverschiebung $+0,046\text{mm/s}$ deutet nach HENNING ET AL. [Hen76] auf eine 4-fach Koordination hin, da sie $< 0,114\text{mm/s}$ ist.
- Die Gitterkonstanten² des hQMK bei TiO_2/ZrO_2 -Keimbildung ($a = 5,1856(4)$ $b = 5,443(1)$) unterscheiden sich von den Gitterkonstanten bei SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung ($a = 5,1817(6)$ $b = 5,441(1)$). Der geringe aber dennoch signifikante Unterschied in der Gitterkonstanten a ist ein Hinweis für eine Modifikation des hQMK. Es ist möglich, dass sich ein Teil des Sn in den hQMK einbaut.

Die oben aufgeführten Punkte ermöglichen eine plausible Zuordnung der drei gefundenen Sn^{4+} -Spezies. Die Intensitäten der drei Sn^{4+} -Spezies im Verlauf der Keramisierung sind in Abbildung 5.7 zu sehen. Hieraus lässt sich die Rolle des Sn während der Keimbildung beschreiben:

1. Ausgangssituation (Probe 1) ist ein Glas, in dem Sn^{4+} hauptsächlich im Glasnetzwerk gelöst vorliegt [Sn4+A]. Der andere (kleinere) Teil des Sn^{4+} liegt bereits nach der Schmelze kolloidal separiert vor [Sn4+B].
2. Während der Temperaturerhöhung zur Keimbildung steigt der kolloidal separierte Sn^{4+} -Anteil [Sn4+B] bis zu einem Maximum an. Nach 45min Keimbildung (Probe 9) wachsen kleine hQMK, in die sich das separierte Sn^{4+} einbaut ([Sn4+B] \rightarrow [Sn4+C]). Noch ist die Probe röntgenamorph.
3. Bei der Temperaturerhöhung zum Kristallwachstum steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ab $\sim 820^\circ\text{C}$ (Probe 12 bzw. 13) stark an. Das restliche kolloidal separierte [Sn4+B] und insbesondere das im Glasnetzwerk gelöste [Sn4+A] bauen sich in den hQMK ein \rightarrow [Sn4+C], bis ab Probe 15 das Kristallwachstum nahezu abgeschlossen ist und in $\sim 60\%$ Kristallphase $\sim 60\%$ ³ des Sn eingebaut sind. Daneben liegt nur ein geringer Teil des [Sn4+A] amorph in der Restglasphase gelöst vor.

Die oben genannten Sn-Spezies beschreiben in den Grenzen der Modellbildung die Vorgänge im Glas während Keimbildung und Kristallwachstum. Mischkeimbildnereffekte, wie in 5.2.1 bei einem SnO_2/ZrO_2 -gekeimten Glas diskutiert, finden

²Die Gitterkonstanten wurden mittels XRD bestimmt.

³Die relativen Intensitäten entsprechen nur in erster Näherung den tatsächlichen molaren Anteilen.

sich in diesem Modell jedoch nicht wieder. Eine Mischkeimbildung von SnO_2 zusammen mit ZrO_2 legt nahe, dass sich ein $(\text{Sn}, \text{Zr})\text{O}_2$ -Mischkristall mit einer ZrO_2 -ähnlichen Struktur bildet. Jedoch wurde keine Sn -Spezies gefunden, die sich diesem Mischkristall zuordnen ließe. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die entsprechende Signatur im Mößbauerspektrum aufgrund ihrer geringen Intensität und/oder der Nähe zu den drei verwendeten Sn^{4+} -Signaturen nicht aufgelöst werden konnte.

5.3.3 Sn^{2+} -Spezies

Die gefitteten relativen Intensitäten der zwei Sn^{2+} -Spezies für jede der 17 Proben sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Die Anteile der beiden Sn^{2+} -Spezies ändern sich

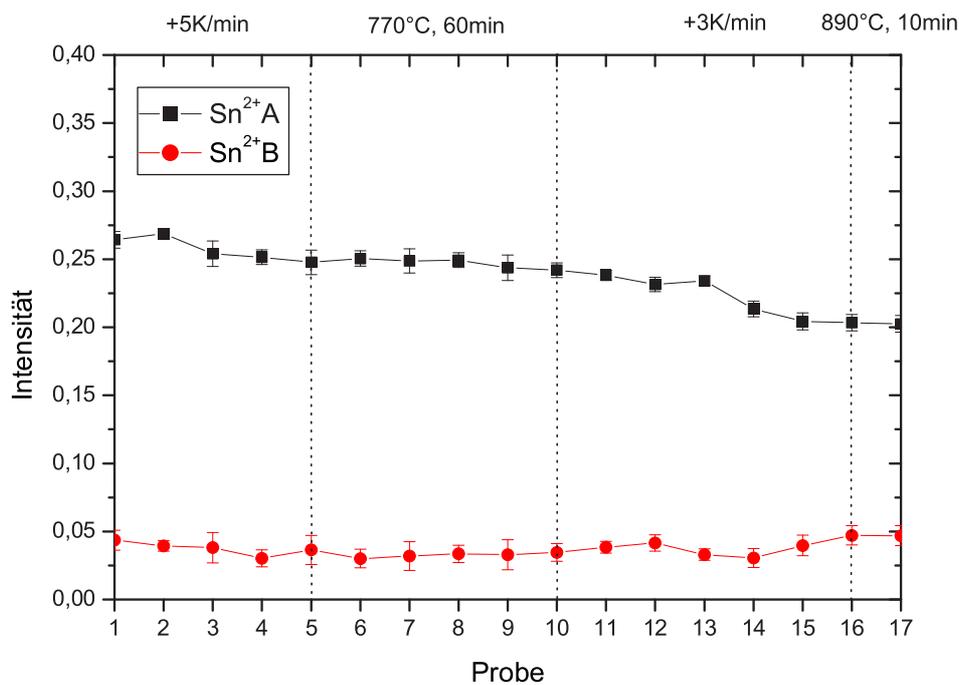


Abbildung 5.9: Relative Intensitäten der Sn^{2+} -artigen-Spezies

nur geringfügig. Hierdurch wird bestätigt, dass Sn^{2+} an der Kristallisation nicht beteiligt ist. Es ist anzunehmen, dass sich Sn^{2+} nach wie vor in der Restglasphase befindet und als Netzwerkwandler wirkt. Der Sn^{2+} -Anteil insgesamt nimmt im Laufe des Keramisierungsprogramms ab. Es liegen zwei gegenläufige Prozesse zu Grunde:

1. Das Sn^{2+}/Sn^{4+} -Gleichgewicht verschiebt sich bei höheren Temperaturen (wie sie im Laufe des Keramisierungsprogramms auftreten) in Richtung Sn^{2+} [Schir04].
2. Im Laufe der Keimbildung und Kristallisation wird der Sn^{2+}/Sn^{4+} -Verteilung durch Entmischung, Keimbildung und Einbau in die Kristallstruktur Sn^{4+} entzogen

Der zweite Punkt überwiegt, in Summe beobachtet man eine Verschiebung des Sn^{2+}/Sn^{4+} -Gleichgewichts in Richtung Sn^{4+} .

Kapitel 6

Zusammenfassung

In LAS-Glaskeramiken, die besondere Verbreitung bei Anwendungen als Kochfläche, Brandschutzglas und Bauteil für präzise Optik gefunden haben, werden vorrangig die Keimbildner TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt. Transparente Glaskeramiken weisen jedoch eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung auf, die vorrangig aus dem Einsatz von TiO_2 zusammen mit unvermeidbaren Fe_2O_3 -Verunreinigungen resultiert. Die Minimierung dieser Gelbfärbung gewinnt zunehmend an Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Prüfung, inwiefern die Verringerung der Eigenfarbe einer transparenten LAS-Glaskeramik durch Ersatz des färbenden Keimbildners TiO_2 durch einen weniger färbenden Keimbildner möglich ist, ohne dass das gute Keimbildungsvermögen beeinträchtigt wird.

Verschiedene alternative Keimbildner zu TiO_2 wurden stets in Kombination mit ZrO_2 hinsichtlich Keimbildungsvermögen und Färbung/Transmission untersucht sowie andere Kerneigenschaften im Vergleich zu der Standardkeimbildnerkombination TiO_2/ZrO_2 diskutiert.

Signifikante Vorteile bzgl. Eigenfarbe und Transmission gegenüber dem TiO_2/ZrO_2 -gekeimten Referenzmaterial konnten nur bei der Keimbildnerkombination SnO_2/ZrO_2 gefunden werden. Die Transmission ist mit 89% statt 87% beim Referenzmaterial höher, die Eigenfarbe ist mit dem Farbort $a^*/b^* = -0,1/+2,3$ deutlich näher am Unbuntpunkt als die Referenz $a^*/b^* = -0,6/+5,1$, der Yellowness Index reduziert sich von 9,5 auf 4,6.

Die Variation der Keimbildnergehalte SnO_2/ZrO_2 führte zu weiteren Erkenntnissen:

- SnO_2 färbt die Glaskeramik zwar gelb, jedoch auf niedrigerem Niveau als TiO_2 . In beiden Fällen betrug der Fe_2O_3 -Gehalt $\sim 200ppm$.

- Die erforderliche Keimbildungszeit hängt im Wesentlichen mit dem Gesamtkeimbildnergehalt zusammen.
- Die Eigenschaften (Keimbildungsvermögen, Transmission und Färbung) der untersuchten Glaskeramiken weisen bei einem bestimmten Keimbildnerverhältnis $SnO_2 : ZrO_2$ ein Optimum auf, was auf Mischkeimbildung hindeutet.
- Die obere Entglasungsgrenze ist bei SnO_2/ZrO_2 -Keimbildung allerdings sehr hoch ($> 1400^\circ C$). Daher ist die Keimbildnerkombination für gängige Herstellverfahren ungeeignet. Der Einfluss der Variation von Grundglaskomponenten, in Größenordnungen, die das Grundglas nicht zu stark negativ beeinflussen, ist zu gering gegenüber der direkten Wirkung von Sn auf die Entglasung. Nur die Absenkung des SnO_2 -Gehalts selbst kann die OEG signifikant reduzieren. Dies ist jedoch aufgrund der Keimbildungswirkung von SnO_2 kontraproduktiv.

Eine modellhafte Beschreibung des Sn als Keimbildner war mit den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie möglich. Drei Sn^{4+} -Spezies und zwei Sn^{2+} -Spezies wurden gefunden. Sn^{2+} ist an der Keimbildung nicht beteiligt, es wirkt als Netzwerk-wandler. Im Rahmen der Modellbildung liegt Sn^{4+} zunächst hauptsächlich amorph im Glas gelöst vor. Die Temperaturbehandlung zur Keimbildung fördert eine kolloidale Separation von tetraedrisch koordiniertem Sn^{4+} . Wird die Temperatur für das Kristallwachstum erhöht (ab $\sim 850^\circ C$), wachsen die hQMK innerhalb kürzester Zeit. Die Mößbauer-Spektren deuten darauf hin, dass sich Sn^{4+} möglicherweise auf Si^{4+} -Positionen in den hQMK einbaut.

Andere Keimbildnerkombinationen besitzen Nachteile gegenüber der Keimbildnerkombination TiO_2/ZrO_2 :

- Die Keimbildnerkombination Nb_2O_5/ZrO_2 besitzt referenzähnliche Eigenschaften bzgl. Keimbildungsvermögen, Transmission und Färbung, d.h. aus dem Austausch von TiO_2 gegen Nb_2O_5 ergeben sich leichte Nachteile bzgl. Färbung, jedoch keine Vorteile.
- Der Einsatz von Ta_2O_5 zusammen mit ZrO_2 oder mit SnO_2/ZrO_2 färbt die Glaskeramik gelb.
- Der Keimbildner HfO_2 ist als Substitut für TiO_2 ungeeignet, da er zusammen mit ZrO_2 ausschließlich Glaskeramiken hervorbrachte, die neben hQMK hohe KMK-Gehalte ($\sim 14\%$) aufwiesen. Als Substitut für ZrO_2 ist das sehr ähnliche HfO_2 jedoch farbneutral und mit ähnlichem Keimbildungsvermögen (z.B. mit SnO_2/ZrO_2) einsetzbar
- Die Keimbildnerkombination Bi_2O_3/ZrO_2 färbt die Glaskeramik gelblich bis rot.

- MoO_3 und WO_3 haben zusammen mit ZrO_2 keine signifikante Keimbildungswirkung. Beide Oxide stammen als einzige untersuchte Oxide nicht aus der Gruppe der Zwischenoxide, was die These stützt, dass als Keimbildner nur einige der Zwischenoxide wirken.

Kapitel 7

Summary

LAS-glass ceramics, which are widely-used as cooktop panels, fire protection glasses and precise optical devices, are commonly doped with TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents. Transparent glass ceramics show a more or less intense yellow coloring, which is mainly caused by the use of TiO_2 together with unavoidable Fe_2O_3 contamination. The reduction of yellowness becomes more important.

Object of the dissertation is the investigation, whether the yellowness could be reduced by substitution of the coloring TiO_2 by a less coloring nucleating agent. Thereby, the nucleating power should be maintained.

Several alternative nucleating agents have been tested regarding the nucleating power, coloring/transmission as well as other key properties. The second nucleating agent ZrO_2 remained basically unchanged. The results have been compared with the commonly used nucleating agents TiO_2 and ZrO_2 .

Significant advantages concerning coloring and transmission have exclusively been found with the combination of SnO_2 and ZrO_2 . The transmission of 89% is higher than reference of 87% and the coloring is definitely lower ($a^*/b^* = -0.1/+2.3$ instead of $a^*/b^* = -0.6/+5.1$), the yellowness index could be reduced from 9.5 down to 4.6.

The variation of the amount of the nucleating agents SnO_2/ZrO_2 results in further conclusions:

- SnO_2 causes a slight yellow coloring of the glass ceramic, however in comparison with TiO_2 the yellowness is on a lower level. In both cases the amount of Fe_2O_3 -Gehalt was $\sim 200 ppm$.
- The required nucleating time is dependent on the total amount of the nucleating agents.
- The nucleating power, transmission and coloring of the analysed glass cera-

mics shows an optimum at a certain proportion of $SnO_2 : ZrO_2$. The existence of that optimum is an indicator for nucleation by solid solution of the nucleating agents.

- However, when SnO_2/ZrO_2 is used, the upper devitrification limit is pretty high ($> 1400^\circ C$). Hence this combination of nucleating agents is inappropriate for common manufacturing techniques. The influence of variations of glass constituents to an extent, which does not worsen other properties, is too slight, compared to the great impact of Sn on devitrification. A significant reduction of the upper devitrification limit can only be reached by reducing the amount of SnO_2 . Nevertheless this is not practicable due to the nucleating power of SnO_2 .

An exemplary characterisation of Sn as nucleating agent has been conducted with the results of Mössbauer-spectroscopy. Three Sn^{4+} -species and two Sn^{2+} -species have been found. Sn^{2+} is not involved in nucleating. It just acts as network modifier. In line with the model Sn^{4+} is initially dissolved in the glass network. A small amount of Sn^{4+} is colloidal separated from the glass network. The separated amount rises when the temperature increases for nucleation. A further increase of temperature for crystal growth induces a quick growth of hQMK. The Mössbauer spectra indicate that the Sn^{4+} perhaps substitutes Si^{4+} within the hQMK.

Some combinations of nucleating agents show disadvantages compared to TiO_2/ZrO_2 :

- When Nb_2O_5/ZrO_2 is used the properties nucleating power, transmission and coloring resemble the reference. But the yellowness is slightly higher.
- The use of Ta_2O_5 together with ZrO_2 or with SnO_2/ZrO_2 courses a yellow coloring.
- The nucleating agent HfO_2 is unsuitable as substitute of TiO_2 . HfO_2/ZrO_2 exclusively produced glass ceramics with high KMK-amount (14%) beside hQMK. Together with SnO_2/ZrO_2 the nucleating agent HfO_2 is able to substitute ZrO_2 without significant coloring.
- The nucleating agents Bi_2O_3/ZrO_2 color the glass ceramic yellow to some extent red.
- MoO_3 and WO_3 together with ZrO_2 do not show significant nucleation power. Both oxides are network formers and no intermediates. All the rest of the tested oxides are intermediates and show a certain nucleation power, which is a confirmation of the thesis that only intermediates are considered to act as nucleating agents.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Keramisierungsbasisprogramm	15
3.2	OEG-Messung bei absteigender Temperatur	18
3.3	Schematischer Aufbau des Mößbauerspektrometers	19
3.4	Isomerieverschiebung	19
3.5	Quadrupolaufspaltung	20
4.1	ZTU-Diagramm und Analysedaten des Referenzmaterials	24
4.2	Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2	37
4.3	Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei konstantem ZrO_2 -Gehalt	43
4.4	Mößbauer Messprogramm	59
4.5	Mößbauerspektren	61
5.1	Farborte der Glaskeramiken mit alternativen Keimbildnerkombinationen - ohne signifikante Vorteile	64
5.2	Farborte der Glaskeramiken mit signifikanten Vorteilen bzgl. Eigenfarbe und Transmission	67
5.3	Keimbildungszeit und Kristallitgröße in Abhängigkeit von den Keimbildnergehalten SnO_2 und ZrO_2	69
5.4	Eigenschaften der SnO_2/ZrO_2 -gekeimten Glaskeramik bei variiertem Keimbildnerverhältnis	70
5.5	Gelbanteil in Abhängigkeit vom SnO_2 -Gehalt	71
5.6	OEG und Kristallphase bei variierten Keimbildnergehalten SnO_2/ZrO_2	73

5.7	Relative Intensitäten der Sn^{4+} -artigen-Spezies	76
5.8	Umgebung der Sn^{4+} -Spezies	76
5.9	Relative Intensitäten der Sn^{2+} -artigen-Spezies	80

Tabellenverzeichnis

4.1	Synthesewerte des Referenzmaterials	23
4.2	Keimbildnergehalte für das Keimbildnerscreening	25
4.3	Keimbildnergehalte - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2	36
4.4	Messergebnisse - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2 - Teil 1	40
4.5	Messergebnisse - Equimolarer Austausch SnO_2 gegen ZrO_2 - Teil 2	41
4.6	Keimbildnergehalte - Absenkung des SnO_2 -Gehalts	43
4.7	Messergebnisse - Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei niedrigem ZrO_2 -Gehalt	46
4.8	Messergebnisse - Absenkung des SnO_2 -Gehalts bei hohem ZrO_2 -Gehalt	49
4.9	Synthesewerte und Messergebnisse - Variation der ein- und zweiwertigen Oxide - Teil 1	52
4.10	Synthesewerte und Messergebnisse - Variation der ein- und zweiwertigen Oxide - Teil 2	53
4.11	Synthesewerte und Messergebnisse - Variation des SiO_2 -Netzwerks - Teil 1	55
4.12	Synthesewerte und Messergebnisse - Variation des SiO_2 -Netzwerks - Teil 2	57
4.13	Röntgendiffraktometrie	60
5.1	Ta_2O_5/ZrO_2 -Keimbildung in verschiedenen Grundgläsern	65
5.2	Gefttete Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite der 5 Sn -Spezies	75

5.3	Zuordnung der Sn^{4+} -Spezies	77
-----	--	----

Literaturverzeichnis

- [Bac95] BACH, H. : *Low Thermal Expansion Glass Ceramics*, Springer, Berlin, 1995
- [Bea69] BEALL, G. H. ; DUKE, D. A. : *Transparent Glass-Ceramics*, J. Mater. Sci. **4**, 340-352, 1969
- [Bea99] BEALL, G. H. ; PINCKNEY, L. R. : *Nanophase Glass-Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, p.5-16, 1999
- [Coh76] COHEN, R. L. : *Applications of Mössbauer Spectroscopy Volume I*, Academic Press, New York, 1976
- [Dav03] DAVIS, M. J. ; MITRA, I. : *Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur*, J. Am. Ceram. Soc. **86**, p.1540-1546, 2003
- [Die48a] DIETZEL, A. : *Glasstruktur und Glaseigenschaften Teil I*, Glastechn. Ber. **22**, p.41-50, 1948
- [Die48b] DIETZEL, A. : *Glasstruktur und Glaseigenschaften Teil II*, Glastechn. Ber. **22**, p.81-86, 1948
- [GMü71a] MÜLLER, G. : *Einfluß der Zusammensetzung auf die Dichte von h-Quarz-Mischkristall-Glaskeramiken und deren Ausgangsgläsern*, Glastechn. Ber. **6**, p.221-227, 1971
- [GMü71b] MÜLLER, G. : *Zur Wirkungsweise von Gemischen oxidischer Keimbildner in Glaskeramik des Hochquarz-Mischkristalltyps*, Glastechn. Ber. **5**, p.189-194, 1971
- [GMü75] MÜLLER, G. : *Mischkristallprobleme in glaskeramischen Systemen*, Fortschr. Miner. **52**, 2, p.182-192, 1975
- [Gab02] GABEL, F. : *Raman-Spektroskopische Untersuchungen von Li₂O Al₂O₃ SiO₂ - Glaskeramiken mit TiO₂/ZrO₂-Keimbildung*, Dissertation, Würzburg, 2002
- [Gra73] VAN DE GRAAF, M. A. C. G. ; DE VRIES, K. L. ; BURGGRAAF, A. J. : *Influence of heat treatment on the optical absorption of glasses containing iron and titanium oxides*, Phys. and Chem. of Glasses **14**, 3, p.53-59, 1973

- [Gue01] GUEDES, M. ; FERRO, A. C. ; FERREIRA, J. M. F. : *Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions*, J. Europ. Ceram. Soc. **21**, p.1187-1194, 2001
- [Güt70] GÜTLICH, P. : *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I*, Chemie in unserer Zeit **4**, p.133-144, 1970
- [Güt71] GÜTLICH, P. : *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II*, Chemie in unserer Zeit **5**, p.131-141, 1971
- [Gut80a] GUTZOW, I. : *Induced Crystallization of Glass-Forming Systems: a Case of Transient Heterogeneous Nucleation, Part 1*, Contemp. Phys. **21**, 2, p.121-137, 1980
- [Gut80b] GUTZOW, I. : *Induced Crystallization of Glass-Forming Systems: a Case of Transient Heterogeneous Nucleation, Part 2*, Contemp. Phys. **21**, 3, p.243-263, 1980
- [Hen76] VON HENNING, D. ; OEL, H. J. ; TOMANDL, G. : *Mössbauer-Effekt an Zinn in Silikatgläsern*, Glastechn. Ber. **49**, 7, p.170-175, 1976
- [Hil90] HILL, R. J. ; FISCHER, R. X. : *Profile agreement indices in Rietveld analysis and pattern-fitting analysis*, J. Appl. Cryst. **23**, p.462-468, 1990
- [Hir63] HIRTH, J. P. ; POUND, G. M. : *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, London, 1963
- [Hsu89] HSU, J.-Y. ; SPEYER, R. F. : *Comparison of the Effects of Titania and Tantalum Oxide Nucleation Agents on the Crystallization of Li₂O Al₂O₃ 6SiO₂ Glasses*, J. Am. Ceram. Soc. **72**, p.2334-2341, 1989
- [Hsu90] HSU, J.-Y. ; SPEYER, R. F. : *Influences of Zirconia and Silicon Nucleating Agents on the Devitrification of Li₂O Al₂O₃ 6SiO₂ Glasses*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, p.3585-3593, 1990
- [Hsu91] HSU, J.-Y. ; SPEYER, R. F. : *Crystallization of Li₂O Al₂O₃ 6SiO₂ Glasses Containing Niobium Pentoxide as Nucleating Dopant*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, p.395-399, 1991
- [Jew91] JEWELL, P. F. ; SPESS, M. S. ; ORTOLANO, R. L. ; SHELBY, E. : *Effect of Heat-Treatment Temperature on the Properties of a Lithium Aluminosilicate Glass*, J. Am. Ceram. Soc. **74**, p.92-97, 1991
- [Jun05] JUNG, V. : *Das Sn/Sn²⁺/Sn⁴⁺-Redoxverhalten in Gläsern*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2005
- [Kas69] KASHCHIEV, D. : *Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics*, Surf. Sci. **14**, 209-220 1969
- [Kha05] KHATER, G. A. ; IDRIS, M. H. : *Effect of some nucleating agents on thermal expansion behaviour of Li₂O-BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses and glass-ceramics*, Glass Sci. Technol. **78**, 5, p.189-194, 2005

- [Mai87] MAIER, V. ; MÜLLER, G. : *Mechanism of Oxide Nucleation in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **70**, C-176, 1987
- [McM79] MCMILLAN : *Glass Ceramics*, Academic Press, Sheffield, 1979
- [Möb58a] MÖSSBAUER, R. L., Z. Physik, **151**, p.124, 1958
- [Möb58b] MÖSSBAUER, R. L., Naturwissenschaften, **45**, p.538, 1958
- [Möb59] MÖSSBAUER, R. L., Z. Naturforsch., **14a**, p.211, 1959
- [Moy74] MOYA, J. S. ; VERDUCH, A. G. ; HORTAL, M. : *Thermal expansion of beta-eucryptite solid solutions*, Trans. Brit. Ceram. Soc. **73**, 177, 1974
- [Nor97] NORMANN, A. ; CHENG, Y.-B. : *Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass derived from spodumene mineral*, J. Mat. Sci. **32**, 83-89, 1997
- [Pan83] PANNHORST, W. ; WICHELHAUS, W. : *Untersuchungen zur Umwandlung von h-Quarzmischkristallen in Keatit-Mischkristalle in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-Glaskeramiken*, Proc. 13th Int. Congr. on Glass, Hamburg, Germany; Glastechn. Ber. **56 K**, p.572-577, 1983
- [Patent89] AKIHIRO, K. ; NOBUYUKI, Y. ; KEIJE, K. : *Heat resistance transparent crystallized glass*, Japanese patent No. 03023237 A , Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 1989
- [Pet70] PETZOLDT, J. : *Untersuchungen an transparenten, metastabile Quarz-Mischkristalle enthaltenden Glaskeramiken*, Glastechn. Ber. **43**, p.127-137, 1970
- [Pet91] PETZOLDT, J. ; PANNHORST, W. : *Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical application*, J. Non-Cryst. Sol. **129**, p.191-198, 1967
- [Pil73] PILLARS, W. W. ; PEACOR, D. R. : *Crystal structure of beta-eucryptite as a function of temperature*, Amer. Mineral. **58**, 681, 1973
- [Rie67] RIETVELD, H. M. : *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Cryst. **22**, p.151-152, 1967
- [Rie69] RIETVELD, H. M. : *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. **2**, p.65-71, 1969
- [Rie01] RIELLO, P. ; CANTON, P. ; COMELATO, N. ; POLIZZI, S. : *Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the Li₂O Al₂O₃ SiO₂ system of interest for their transparency properties*, J. Non-Cryst. Sol. **288**, p.127-139, 2001
- [Schir04] SCHIRMER, H. ; KEDING, R. ; RÜSSEL, C. : *Thermodynamics of the Sn²⁺/Sn⁴⁺-equilibrium in Li₂O/Al₂O₃/SiO₂-glass melts studied by square-wave voltammetry and impedance spectroscopy*, J. Non-Cryst. Sol. **336**, p.37-43, 2004

- [Schif84] SCHIFFNER, U. : *Keimbildung und Kristallwachstum in Ausgangsgläsern handelsüblicher Li₂O Al₂O₃ SiO₂ Glaskeramiken*, Dissertation, 1984
- [Schif87a] SCHIFFNER, U. ; PANNHORST, W. : *Nucleation in a precursor glass for a Li₂O Al₂O₃ SiO₂ glass ceramic; Part 1. Nucleation kinetics*, *Glastech. Ber.* **60**, 6, p.211-221, 1987
- [Schif87b] SCHIFFNER, U. ; PANNHORST, W. : *Nucleation in a precursor glass for a Li₂O Al₂O₃ SiO₂ glass ceramic; Part 2. Variation of the nucleating agent concentrations*, *Glastech. Ber.* **60**, 7, p.239-247, 1987
- [Scho88] SCHOLZE, H. : *Glas: Natur Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin, 1988
- [Ste91] STERNITZKE, M. ; MÜLLER, G. : *Substitutional and thermal expansion in MA₂Si₂O₆ aluminosilicates with keatite structure*, *Eur. J. Mineral.* **3**, 769-776, 1991
- [Tam33] TAMMANN, G. : *Der Glaszustand*, L. Voß, Leipzig, 1933
- [Tka92] TKALCEC, E. : *Influence of Dopants on Nucleation and Growth of High-Quartz Solution in Lithium Aluminosilicate Glass*, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, p.1958-1963, 1992
- [Tur49] TURNBULL, D. ; FISHER, J. C. : *Rate of nucleation in condensed systems*, *J. Chem. Phys.* **17**, 71, 1949
- [Vog92] VOGEL, W. : *Glas Chemie*, Springer, Jena, 1992
- [Vol26] VOLMER, M. ; WEBER, A. : *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, *Z. phys. Chem.* **199**, 227, 1926
- [Wer64] WERTHEIM, G. K. : *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1964
- [You82] YOUNG, R. A. ; PRINCE, E. ; SPARKS, R. A. : *Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies*, *J. Appl. Cryst.* **15**, p.357-359, 1982

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in Zusammenarbeit mit der Schott AG in Mainz und dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung in Würzburg (ISC) erstellt. Ich danke gleichermaßen Herrn Prof. Dr. G. Müller (ISC) und Herrn Prof. Dr. W. Pannhorst (Schott) für die interessante Themenstellung, wissenschaftliche Betreuung und wertvollen Anregungen in und außerhalb der Quartaltreffen.

Für die direkte fachliche Betreuung bedanke ich mich bei Herrn Dr. Schiffner und Herrn Dr. Siebers (Schott). Beide unterstützten mich jederzeit. Ich danke auch Herrn Dr. Durschang, der meine Arbeit von Seiten des ISC fachlich betreute.

Fachlich kollegial unterstützten mich die Mitarbeiter der Glaskeramikentwicklung (Schott), Frau Dr. Mitra, Frau Dr. Schneider, Herr Dr. Zachau und Herr Blaum. Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Schmidbauer für interessante Beiträge von der Anwendungsseite einer Glaskeramikentwicklung.

Herrn Prof. Dr. Wagner (TU-München) danke ich für die Vorversuche zur Mößbauerspektroskopie und interessante Gespräche. Für die Durchführung der Mößbauerspektroskopie an zahlreichen Proben und aufschlussreiche Diskussionen bzgl. der Ergebnisse danke ich Herrn Dr. Ksenovontov (Uni-Mainz). Herrn Dr. Sprenger (Schott) danke ich für die fachliche Unterstützung, insbesondere hinsichtlich der Auswertung der Mößbauerdaten.

Mein Dank gilt zahlreichen Mitarbeitern der Abteilung FTV bei Schott, die diverse Servicemessungen durchgeführt haben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Rüdinger, Herrn Dr. Gabel und Herrn Dr. Roos für die fachliche Unterstützung.

Herrn Dr. Meinhardt und Frau Dutschke (beide ISC) danke ich für die Transmissionselektronenmikroskopie.

Bei allen nicht genannten technischen und Verwaltungsangestellten der Firma Schott AG und dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung bedanke ich mich für die zuverlässige und sehr gute Zusammenarbeit. Die angenehme Arbeitsatmosphäre und das kollegiale Verhältnis zu den Kollegen weiß ich sehr zu schätzen.

