

**Untersuchungen zum
Thermoschockverhalten
von Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken**

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

vorgelegt von
Christian Hans-Georg Roos
aus
Ehringshausen

Würzburg 2002

Eingereicht am ____ . ____ . _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: ____ . ____ . _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: ____ . ____ . _____

für Valesca
in einer Zeit, die nicht einfach war

Notre vie est un voyage
Dans l'hiver et dans la nuit
Nous cherchons notre passage
Dans le ciel où rien ne luit

Chanson des Gardes Suisse (1793)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Glaskeramiken	3
2.1.1	<i>Herstellung</i>	3
2.1.2	<i>Struktur der Hochquarz-Mischkristalle, HQMK</i>	5
2.1.3	<i>Struktur der Keatit-Mischkristalle, KMK</i>	6
2.2	Thermoschock bei spröden Materialien	9
2.2.1	<i>Spannungsverteilung bei nicht-stationärem Thermoschock</i>	9
2.2.2	<i>Parameter der Temperatur-Unterschiedsfestigkeit (TUF)</i>	12
3	Messmethodik und Probenherstellung	15
3.1	Röntgenbeugung, XRD	15
3.1.1	<i>Dünnschicht-Röntgenbeugung, DS-XRD</i>	15
3.1.2	<i>Hochtemperatur-Röntgenbeugung, HT-XRD</i>	17
3.1.3	<i>Röntgenographische Spannungsanalyse, RS-XRD</i>	18
3.2	Elektronenmikroskopie	20
3.2.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie, REM</i>	20
3.2.2	<i>Transmissionselektronenmikroskopie, TEM</i>	20
3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA	21
3.4	Bohrlochverfahren	22
3.5	Thermoschockprüfung / TUF-Prüfung	22
3.6	Probenherstellung	24
4	TUF: Bulk- oder Randschichteigenschaft?	26
5	Charakterisierung des Materials	28
5.1	Chemie und werkstoffmechanische Kenndaten der Glaskeramik	28
5.2	Gefügecharakterisierung	29
5.2.1	<i>Mikroskopische und röntgenographische Gefügeanalyse</i>	29
5.2.2	<i>Bildgebende Gefügeanalyse</i>	38
5.3	Abschätzungen zur Zusammensetzung des KMK und der Glasphase	39
5.4	Diskussion der Ergebnisse	41

6 Untersuchungen zur TUF der Glaskeramik	43
6.1 Primärriss-Charakterisierung	43
6.2 Korrelation TUF - Risszähigkeit	46
6.2.1 Modell zur Korrelation TUF - Risszähigkeit	46
6.2.2 Art des Rissystems	51
6.2.3 Korrelation Risszähigkeit - Tiefe	52
6.2.4 Korrelation Risszähigkeit - TUF	55
6.2.5 Plausibilitätsprüfung	57
6.2.6 Temperaturabhängigkeit der Spannungen und unterkritisches Risswachstum	58
6.3 Spannungsmessungen	60
6.4 Diskussion der Ergebnisse	61
7 Untersuchungen zum Spannungsaufbau	63
7.1 HQMK- KMK Umwandlung	63
7.1.1 Heizratenabhängigkeit der Umwandlung	63
7.1.2 Verzögerte Umwandlung der Randschicht	64
7.1.3 Fortschreitende Keramisierung	68
7.2 Viskositätsverläufe	69
7.3 Chemischer Gradient	70
7.4 Diskussion der Ergebnisse	72
8 Modell zur Entstehung der TUF	75
8.1 TUF als Randschichteigenschaft	75
8.2 TUF als programmabhängige Eigenschaft	77
9 Zusammenfassung / Summary	80
A Anhang	84
A.1 Vickerseindruck als TUF-Verletzung	84
A.2 Gradienten der ersten 10 µm (RFA)	85
A.3 Gahnit Ausscheidung	86
Literaturverzeichnis	87

1 Einleitung und Zielsetzung

Eines der wichtigsten Dreistoffsysteme für die Herstellung von Glaskeramiken ist das $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ -System (LAS-System) und seine Abwandlungen. Zu den in diesem System anzutreffenden Hauptkristallphasen Hochquarz-Mischkristall (HQMK)¹ und Keatit-Mischkristall (KMK) haben HUMMEL [Hum51] und SMOKE [Smo51] grundlegende Arbeiten geleistet. Diese Kristallphasen zeigen einen sehr niedrigen bis sogar negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK). Es lassen sich daher mit diesen Phasen als Hauptbestandteil Glaskeramiken mit hervorragenden Thermoschockeingenschaften bei ebenfalls sehr guter mechanischer Festigkeit realisieren. Anwendungen ergeben sich in vielfältiger Weise als Material für Lasergyroskope, als Teleskop-Spiegelträger oder als Schutzgläser mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit, sowie im Haushaltsbereich als Kochfelder und Kochgeschirr [Bac95]. Bekannt sind hier Produktnamen wie zum Beispiel CERAN[®] im Bereich Kochfelder und ZERODUR[®] für Teleskop-Spiegelträger². Einen Überblick über grundlegende Arbeiten zu Glaskeramiken, ihrer Entwicklung und ihren Eigenschaften bieten die Bücher von McMILLAN [McM79] und BACH [Bac95].

Glaskeramiken mit HQMK als Hauptkristallphase besitzen eine sehr gute Thermoschockbeständigkeit durch ihren geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten³ α_{20-700} von etwa $0,1\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Liegt die chemische Zusammensetzung des reinen $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{ SiO}_2$ Systems bei $n \geq 3,5$ wandelt der HQMK ab etwa 950°C in Keatit-Mischkristall um. Die Phasenumwandlung ist irreversibel und rekonstruktiv, also mit dem Aufbruch von Bindungen gekoppelt. Trotzdem jedoch sind sich die beiden Kristallphasen wie Li zeigen konnte in ihren Strukturen sehr ähnlich [Li71].

Nach der Umwandlung steigt der TAK der Glaskeramik aufgrund des höheren TAK des KMK auf etwa $1\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ an. Dies bedingt im Falle eines Thermoschocks höhere thermisch induzierte Spannungen und somit eine höhere Bruchgefahr des Materials unter thermischer Belastung. Aus diesem Grund wurden KMK-Glaskeramiken bisher nur in geringem Maß als Ausgangsmaterial für Produkte gesehen, die lokal oder zeitlich großen Temperaturschwankungen unterliegen.

¹ Um Verwirrungen durch die in der Literatur zum Teil uneinheitliche Nomenklatur zu vermeiden, werden die Begriffe Hochquarz-Mischkristall, abgekürzt HQMK (Mischkristall im LAS-System mit Hochquarz-Struktur), und Keatit-Mischkristall, abgekürzt KMK (Mischkristall im LAS-System mit Keatit-Struktur), verwendet, außer es handelt sich um die stöchiometrisch reine Hochtemperaturphase β -Eucryptit (LiAlSiO_4). Die häufig verwendete Bezeichnung β -Spodumen für Keatit-Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ist in sofern nicht ganz glücklich gewählt, da hier keine Pyroxen-Struktur wie im eigentlichen Spodumen vorliegt [GMü95]. Im Folgenden wird dieser Begriff daher vermieden.

² CERAN[®] und ZERODUR[®] sind eingetragene Handelsnamen der Firma Schott Glas.

³ Wenn im Folgenden in Werten vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten, TAK, α gesprochen wird, ist der linear angenommene thermische Ausdehnungskoeffizient von 20°C bis 700°C gemeint.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Thermoschockeigenschaften einer solchen KMK-Glaskeramik. Ziel dieser Dissertation ist es, das Verhalten des Materials unter lokaler Temperaturbelastung, im Folgenden Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF) genannt, zu erklären und zu optimieren. Die Kenngröße TUF beschreibt den Widerstand des Materials gegen Bruch sofern ein Temperaturgradient dT/dx anliegt.

Im theoretischen Teil (Kapitel 2 und 3) werden Besonderheiten von KMK-Glaskeramiken beschrieben und generelle Aspekte des Thermoschocks in beheizten Platten mit ebenem Spannungszustand (ESZ) diskutiert und die verwendete Messmethodik vorgestellt. Im praktischen Teil wird zuerst der Frage nachgegangen, ob die TUF im Falle der untersuchten Glaskeramik eine Bulk-Eigenschaft ist oder ob sie durch eine oberflächennahe Schicht (Randschicht) bedingt wird (Kapitel 4). Anschließend werden aufbauend auf diesen Ergebnissen mögliche Ursachen für die TUF diskutiert und untersucht. Das Gefüge und die werkstoffmechanischen Eigenschaften des Materials werden analysiert (Kapitel 5). Danach werden die Rahmenbedingungen, die bei einer TUF-Prüfung der Glaskeramik vorliegen, mit werkstoffmechanischen Kenngrößen beschrieben (Kapitel 6). Es wird ein Modell auf Basis dieser Kenngrößen erarbeitet, das die TUF erklärt. Anschließend werden die chemischen und physikalischen Vorgänge und Wechselwirkungen untersucht, über die sich die TUF beeinflussen lässt (Kapitel 7).

Die verwendete Analytik umfasst unter anderem neben den mikroskopischen Methoden der Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) vor allem Röntgenbeugung (XRD) in Verbindung mit Dünnschicht- und Hochtemperaturbeugung sowie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die werkstoffmechanische Charakterisierung des Materials erfolgt über Vickerseindrücke, Mikrohärteprüfungen und Methoden zur Prüfung der Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF-Prüfung).

2 Grundlagen

2.1 Glaskeramiken

In Glaskeramiken, die auf LAS-Systemen basieren, liegen als Hauptkristallphasen meist HQMK und / oder KMK vor. Diese beiden Phasen sind maßgeblich für die besonderen Eigenschaften der Glaskeramik verantwortlich. Im Folgenden werden die Herstellung von Glaskeramiken sowie die Strukturen der Hauptkristallphasen und die damit verbundenen besonderen Eigenschaften erklärt.

2.1.1 Herstellung

Glaskeramiken können durch ihre Verwandtschaft einerseits zu Gläsern und andererseits zu Keramiken auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Die aus der keramischen Technologie stammenden Methoden auf Basis von Glaspulvern mit anschließender Sinterung sind eine Möglichkeit, mit der auch komplexe Bauteilgeometrien erreicht werden können. Der weitaus größte Teil der kommerziellen Glaskeramik wird aber über die in der Glasindustrie üblichen, klassischen Methoden produziert. Die Herstellung erfolgt dann in zwei getrennten Prozessschritten. Zuerst wird das entsprechende Glas erschmolzen; es folgen Formgebung (Gießen, Pressen, Walzen, Blasen) und Kühlung. Danach wird dieses sogenannte „Grünglas“ durch erneute Temperaturbehandlung in den teilkristallinen Zustand überführt. Durch spezielle Keimbildner (meist ZrO_2 und TiO_2) kommt es in der ersten Stufe zu einer Entmischung und Keimbildnerausscheidung. An diesen Keimbildnern erfolgt dann anschließend die kontrollierte Kristallisation der Hauptkristallphasen. Schematisch sind die einzelnen Prozessschritte in Abb. 2-1 dargestellt.

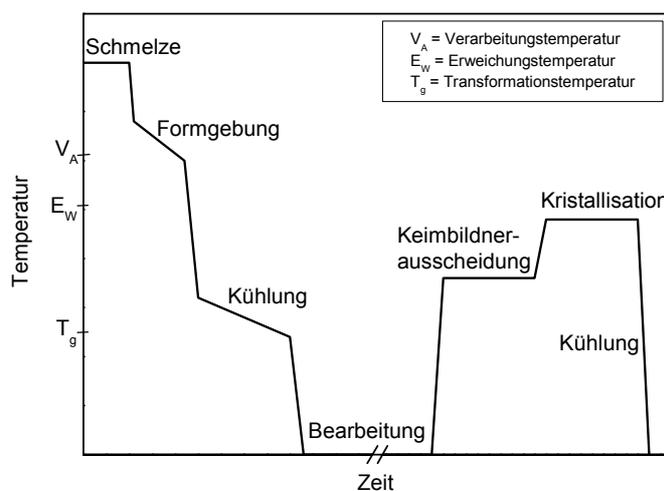


Abb. 2-1: Schematische Temperaturführung bei der Glaskeramikerstellung.

Durch diese Herstellungsart entsteht ein poren- und rissfreies Gefüge aus Kristall- und Restglasphase. Hierin liegt auch der bestechende Vorteil der Glaskeramik: Durch den negativen

thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) der Kristallphase kann die positive Volumenausdehnung der Glasphase kompensiert werden, so dass ein Material mit Nullausdehnung hergestellt werden kann. Über den Anteil und die chemische Zusammensetzung der Kristallphase und der Restglasphase kann der TAK in einem großen Rahmen variabel eingestellt werden. In den meisten Fällen sind diese Glaskeramiken im sichtbaren Wellenlängenbereich (380 nm bis 780 nm) transparent. Die Transparenz resultiert aus der kleinen Kristallitgröße, die deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt (in kommerziellen HQMK-Glaskeramiken typischerweise 45 nm bis 55 nm) oder aus einem geringen Unterschied im Brechungsindex zwischen Kristallphase und Glas und geringer optischer Anisotropie der Kristalle [Bea69]. Bei entsprechender Zusammensetzung und bei weiterer Temperatur-Zeit-Behandlung wandeln die HQMK in KMK um, wobei durch die größere Korngröße der KMK (> 0,5 µm) auch die Transparenz verloren geht. Die Glaskeramik wird transluzent und schließlich bei weiterer Temperatur-Zeit-Behandlung opak. Diese Umwandlung ist mit einem deutlichen Viskositätsanstieg verbunden, da die Kristallite größer werden und der Anteil der Restglasphase deutlich abnimmt. Mit der Umwandlung in KMK steigt der TAK an, was meist unerwünscht ist. Im Gegenzug haben KMK-GK aber eine höhere mechanische Festigkeit und sind daher wiederum für andere Anwendungen interessant, bei denen höhere mechanische Belastungen auftreten. In Tab. 2-1 sind typische Bereiche für die chemische Zusammensetzung von LAS-Glaskeramiken aufgelistet.

Oxid	Bereich [Gew%]	Funktion / Einfluss
Al ₂ O ₃	18 – 25	HQMK / KMK-Bildner, TAK
Li ₂ O	3 – 6	HQMK / KMK-Bildner, TAK
SiO ₂	60 – 75	HQMK / KMK-Bildner, TAK
MgO	0 – 2	HQMK / KMK-Bildner, TAK
ZnO	0 – 2	HQMK / KMK-Bildner, TAK
P ₂ O ₅	0 – 5	HQMK / KMK-Bildner, TAK
TiO ₂	1 – 6	Keimbildner
ZrO ₂	0 – 4	Keimbildner
Na ₂ O	0 – 2	Aufschmelzverhalten
K ₂ O	0 – 2	Aufschmelzverhalten
BaO	0 – 3	Aufschmelzverhalten
As ₂ O ₃	0 – 2	Läutermittel
Sb ₂ O ₃	0 – 2	Läutermittel
Übergangs- und SE-Metalloxide	0 – 2 (jeweils)	Farbgebung

Tab. 2-1: Typische Zusammensetzungen von LAS-Glaskeramiken nach [Nas95].

Kommerziellen Glaskeramiken liegen keine reinen LAS-Systeme zugrunde. Sie enthalten zusätzlich verschiedene glastypische Elemente wie Läutermittel (As₂O₃, Sb₂O₃). Neben Li sind häufig weitere Alkali- und auch Erdalkalimetalle wie Na, K, Mg, Ca und Ba in der Zusammensetzung enthalten, die die Aufschmelzbedingungen verbessern und nach der Umwandlung meist in der Glasphase angereichert vorliegen. Eine Vielzahl von Metalloxiden wie

die des V, Fe, Co, Mn oder Ni können zum Beispiel zur Färbung der Glaskeramik zugesetzt werden. In Abhängigkeit von der Chemie und des Keramisierungsprogrammes beträgt der Glasphasenanteil in Glaskeramiken zwischen 50 Vol% und weniger als 10 Vol%. Mit den beiden Variablen Chemie und Keramisierungsprogramm können daher die Eigenschaften des Endproduktes in weitem Rahmen verändert werden.

2.1.2 Struktur der Hochquarz-Mischkristalle, HQMK

Die wichtigsten Hauptkristallphasen in kommerziellen Glaskeramiken sind β -Eucryptit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_4$) und seine Mischkristalle. Sie sind isotyp mit hexagonalem Hochquarz (Raumgruppe $P6_222$ oder $P6_422$) und kristallisieren in einer sogenannten „gestopften Hochquarz-Struktur“ [Bue54]. In dieser Struktur wird Si^{4+} durch Al^{3+} und Li^+ ersetzt. Al^{3+} besetzt dann die tetraedrisch koordinierten Si^{4+} -Plätze, wobei durch den größeren Ionenradius des Al^{3+} die Struktur aufgeweitet wird. In die erweiterten Kanäle wird Li^+ „gestopft“, das so die Struktur stabilisiert und den Ladungsausgleich ermöglicht.

Im β -Eucryptit ist die Hälfte der Si^{4+} -Ionen gegen Al^{3+} -Ionen ersetzt, wodurch in $[001]$ -Richtung eine wechselnde Abfolge von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern entsteht. Die (Si,Al)-Tetraeder bilden eine 6er und 8er Ring-Struktur aus. Mit höherem Si-Gehalt geht die Si / Al Ordnung verloren und es bildet sich eine statistische Si / Al-Verteilung [Li70]. Die HQMK-Struktur ist am Beispiel von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ in Abb. 2-2 dargestellt. Die kleinen Kreise symbolisieren Li, die großen O; Si beziehungsweise Al befindet sich im Zentrum der Tetraeder. Wie sich schon anhand der offenen Struktur vermuten lässt, besitzt Li eine hohe Beweglichkeit in den Kanälen parallel zu $[001]$ und besetzt keine festen Plätze, wodurch HQMK zum Ionenleiter wird. Darüber hinaus verändert sich die Li-Verteilung auch mit der Temperatur [Gut79], [Eva80].

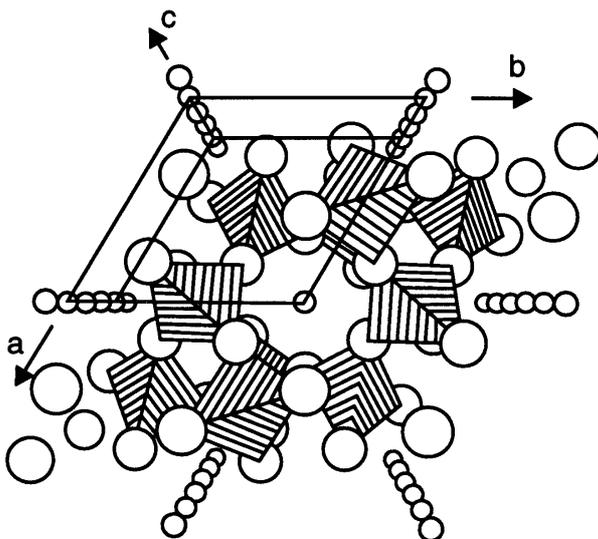


Abb. 2-2: Struktur von HQMK ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) in $[001]$ -Richtung [GMü95].

Ausgehend vom reinen Hochquarz (SiO_2) wird durch Substitution von mehr als 20 Mol% des SiO_2 gegen Al_2O_3 / Li_2O , beziehungsweise Al_2O_3 / MgO oder Al_2O_3 / ZnO die Hochquarz-

Struktur beim Abkühlen stabilisiert und die displazive Umwandlung in die Tiefquarz-Struktur verhindert. Die chemische Variabilität der HQMK zeigt sich auch darin, dass ein großer Teil des SiO_2 gegen AlPO_4 ersetzt werden kann [Pet68].

HQMK zeigt eine starke Anisotropie im TAK. Bei Temperaturerhöhung dehnt sich der Kristall in $[100]$ - und $[010]$ -Richtung aus, während in $[001]$ -Richtung eine Kontraktion stattfindet. Da letztere im Betrag größer ist, kommt im Gesamten ein negativer thermischer Volumenausdehnungskoeffizient zustande. Reine β -Eucryptit-Keramiken (ohne Glasphase) haben wegen dieser extremen Anisotropie eine schlechte mechanische Festigkeit [Bau63].

2.1.3 Struktur der Keatit-Mischkristalle, KMK

Seltener trifft man in Glaskeramiken als Hauptkristallphase Mischkristalle mit Keatit-Struktur an. Keatit-Mischkristalle und mit ihnen auch als wichtigster Vertreter β -Spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) besitzen wie HQMK eine „gestopfte Struktur“. Sie sind isotyp mit der tetragonalen SiO_2 -Modifikation Keatit (Raumgruppe $P4_32_12$ oder $P4_12_12$). Si^{4+} -Ionen und Al^{3+} -Ionen sind bei tetraedrischer Sauerstoff-Koordination statistisch verteilt. Li ist wie bei HQMK in Kanälen untergebracht und ist von O tetraedrisch koordiniert [Li68], [Cla69]. Die für Li verfügbaren Lücken treten paarweise auf, wobei aber maximal eine dieser Lücken mit Li besetzt ist. Daraus folgt ein maximaler Anteil von 4 Li-Atomen pro Elementarzelle [Li73]. Die KMK-Struktur ist am Beispiel von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ in Abb. 2-3 dargestellt und besteht aus (Si,Al)-Tetraedern die 5er und 7er Ringe bilden. Analog der HQMK-Struktur symbolisieren die kleinen Kreise Li, die großen O; Si beziehungsweise Al befindet sich im Zentrum der Tetraeder.

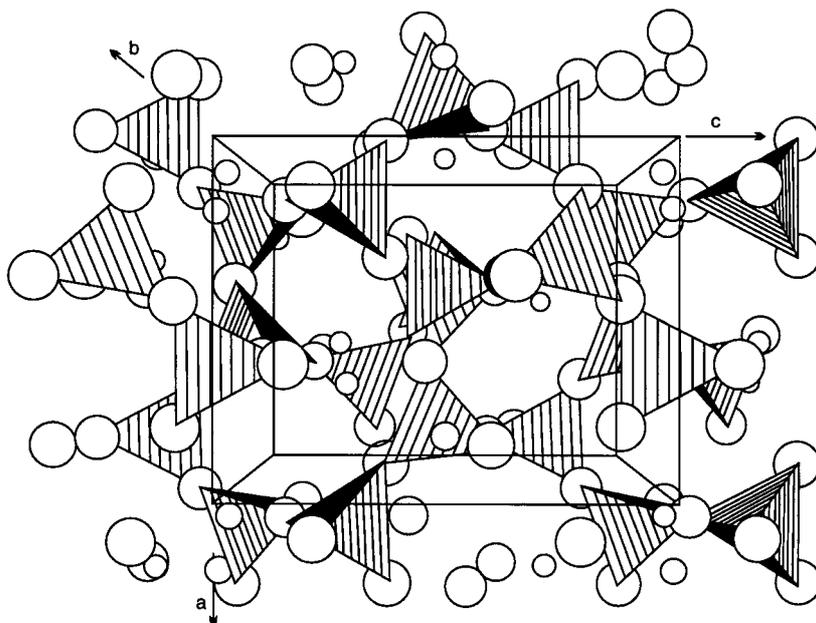


Abb. 2-3: Struktur von KMK ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) in $[010]$ -Richtung [GMü95].

Für einen reinen β -Spodumen sind in der Literatur folgende Gitterkonstanten genannt (Werte zum Vergleich mit späteren Untersuchungen) [Tab. 2-2]:

[100]-Achse [Å]	[001]-Achse [Å]	Quelle
7,5332 ± 0,0008	9,1540 ± 0,0008	[Ski60]
7,541 ± 0,001	9,156 ± 0,002	[Li68]
7,534 ± 0,005	9,158 ± 0,009	[Cla69]
7,540 ± 0,01	9,153 ± 0,01	[Ray71]

Tab. 2-2: Gitterkonstanten β -Spodumen.

Die chemische Variabilität der Keatit-Struktur (und auch in etwas geringerem Maße die der Hochquarz-Struktur) zeigt sich in vielen Untersuchungen zum Austausch des Li gegen H, Na oder K, ohne dass es zu einer Veränderung der Raumgruppe oder der Netzwerktopologie kommt [Bau90], [GMü90]. Im reinen $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ System wandelt bei $n \geq 3,5$ ab circa 950°C der metastabile HQMK in die stabile Phase β -Spodumen ($n = 4$), beziehungsweise KMK um⁴ [Li70]. Es ist nicht möglich, von der Glasphase aus auf direktem Weg KMK auszukristallisieren, da die KMK-Bildung immer über die metastabile Zwischenphase des HQMK abläuft. Betrachtet man eine Formeleinheit $\text{Li}_n\text{Al}_n\text{Si}_{3-n}\text{O}_6$, gilt, dass sich KMK ab $n \leq 1,1$ bildet. Mit zunehmendem Si-Gehalt sinkt die Transformationstemperatur von HQMK in KMK [Ray68]; ebenso verkleinern sich die Gitterkonstanten der KMK.

Die irreversible Umwandlung von HQMK in KMK ist zwar rekonstruktiv, aber trotzdem nur mit sehr geringen Atombewegungen in der Struktur gekoppelt und daher auch nur mit einer sehr geringen negativen Reaktionsenthalpie verbunden. Bei dieser exothermen Umwandlung lagern sich die 6er Ringe der (Si,Al)-Tetraeder in der HQMK-Struktur in 5er und 7er Ringe um. Als Triebkraft für die Umwandlung wird die Vergrößerung des Si/Al-Li Abstandes und somit der Abbau von inneren Spannungen gesehen [Li70]. Insgesamt besteht eine sehr enge strukturelle Verbindung zwischen der Keatit-Struktur und der hexagonalen Hochquarz-Struktur, die mit einer anderen Elementarzelle aufgestellt als pseudo-tetragonal aufgefasst werden kann [Li71].

Im Phasendiagramm des pseudo-binären $\text{LiAlO}_2\text{-SiO}_2$ sind die Temperaturabhängigkeiten der Hochtemperaturphasen HQMK (h-Quartz s.s.), beziehungsweise bei stöchiometrischer Zusammensetzung β -Eucryptit und KMK (Keatite s.s.) dargestellt (Abb. 2-4). Oberhalb des Zusammensetzungsbereichs für KMK wandelt der metastabile HQMK bei Temperaturen größer 900°C in KMK um. Die Solidustemperatur der Phasen liegt zwischen 1350°C und 1450°C .

⁴ In einem abgewandelten LAS-System können zusätzliche Elemente die Umwandlungstemperatur verändern. Außerdem ist die Umwandlungstemperatur natürlich von der Zeit-Temperatur-Behandlung abhängig.

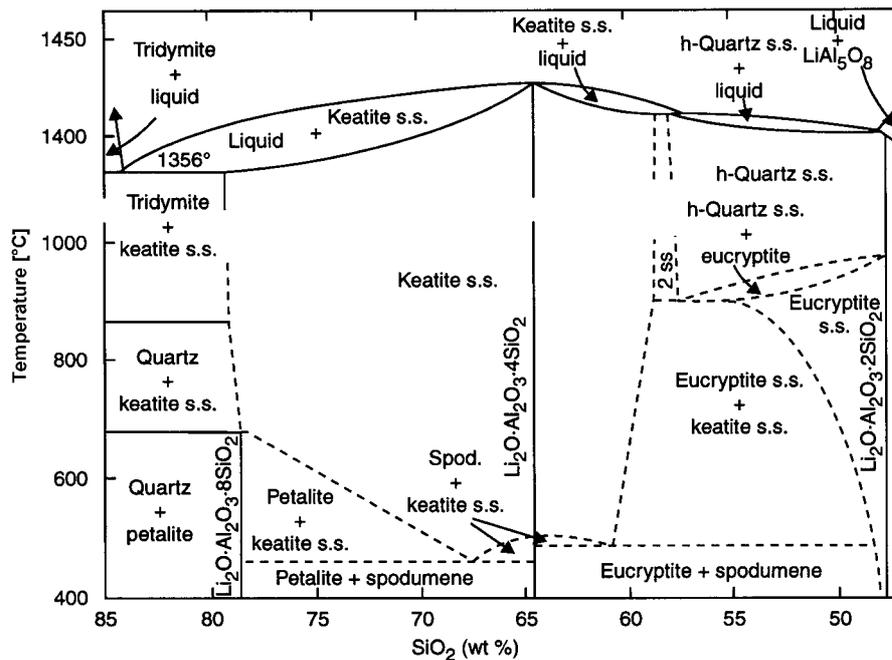


Abb. 2-4: Pseudo-binäres SiO_2 - LiAlO_2 -Phasendiagramm [Lev68], modifiziert nach [GMü95].

Wie β -Eucryptit und HMK zeigen auch KMK eine Anisotropie im thermischen Ausdehnungsverhalten, jedoch in umgekehrten Richtungen. Als Ursache für das ungewöhnliche Ausdehnungsverhalten wird Spannungsabbau innerhalb der Brückenbildungssauerstoffe in den 5er Ringen der Struktur vermutet: Durch Temperaturerhöhung und somit Li-Verschiebungen werden 2 O-Atome aus dem koplanaren 5er Ring parallel zur [001]-Achse angehoben, beziehungsweise abgesenkt. Dies bewirkt eine Dehnung in [001]-Richtung, während in [100]- und [010]-Richtung eine Kontraktion stattfindet [Li68].

Insgesamt resultiert daraus bei β -Spodumen mit $\alpha_{20-1000} = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ein größerer TAK als bei β -Eucryptit mit $\alpha_{20-1000} = -9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Bau63]. Mit zunehmendem Si-Gehalt der KMK nimmt der TAK wieder ab und wird bei $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ SiO}_2$ mit $n > 7$ negativ [Ost68]. Die mechanischen Eigenschaften verändern sich ebenfalls mit zunehmendem Si-Gehalt. Von $n = 4$ zu $n = 10$ sinkt der Elastizitätsmodul von 93,2 GPa auf 75,9 GPa [Fie71]. Die Gitterparameter der [001]-Achse reagieren deutlich stärker auf chemische Änderungen als die [100]- / [010]-Gitterparameter. Generell sinken mit steigendem Si-Gehalt die Gitterkonstanten [Fuk73], [Arn00].

Wie eingangs erwähnt, können auch andere Elemente in den KMK (und auch HMK) eingebaut werden, ohne dass es zu einem Zusammenbruch der Struktur kommt. Zn^{2+} oder Mg^{2+} können Li^+ im HMK vollständig und im KMK teilweise ersetzen, wodurch sich auch das thermische Ausdehnungsverhalten des Kristalls ändert. Zn^{2+} senkt in einem gewissen Rahmen den TAK ebenso wie Li^+ , das auch wie Zn^{2+} bevorzugt tetraedrische Koordination einnimmt. Zn^{2+} wirkt allerdings nicht so stark senkend wie Li^+ . Mg^{2+} dagegen wird bevorzugt auf oktaedrische Plätze eingebaut und erhöht den TAK des Kristalls [Sch71], [Beh77], [GMü95].

Mg- oder Zn-Einbau kann die thermodynamische Stabilität senken und zu einer Ausscheidung der Sekundärphasen Gahnit (ZnAl_2O_4) oder Spinell (MgAl_2O_4) führen.

2.2 Thermoschock bei spröden Materialien

Spröde Materialien, zu denen auch Glaskeramiken zählen, sind thermoschockempfindlich. Aufgrund der durch einen Temperaturgradienten bedingten lokal unterschiedlichen Ausdehnung bauen sich thermisch-induzierte Spannungen im Material auf. Überschreiten diese Spannungen lokal einen materialtypischen Schwellwert, so kommt es (an intrinsischen oder aufgetragenen, extrinsischen Fehlern) zum Risswachstum und bei Überschreiten eines ebenfalls materialtypischen Grenzwertes (Risszähigkeit) zum vollständigen Versagen der Probe. Vorgänge wie Oxidation oder Kristallisation werden bei diesen Betrachtungen nicht berücksichtigt, da diese nur von der Temperatur, nicht aber von einem Temperaturgradienten abhängen. Die Problematik des Thermoschockverhaltens ist lange bekannt und die vorhandene Literatur groß. Grundlagen finden sich zum Beispiel in BOLEY und WEINER [Bo185] oder verschiedenen Publikationen von HASSELMANN [Has69], [Has70].

Im Falle eines häufig durchgeführten Thermoschocks wird eine unendlich ausgedehnte Platte der Dicke d im stationären Fall (also mit konstanter Temperatur) betrachtet. An diese Platte wird entweder auf beiden Seiten eine unterschiedliche Temperatur angelegt oder aber die Oberfläche wird beidseitig aufgeheizt oder abgekühlt, so dass der Temperaturgradient über $\frac{1}{2}d$ entsteht. Angestrebt wird in diesem Fall ein schneller Thermoschock, damit möglichst kein Temperatúrausgleich stattfinden kann. Wegen ihres relativ einfachen Aufbaus sind Abschreckversuche vor allem in Wasser sehr häufig. Problematisch sind diese Tests dann, wenn die tatsächlichen Einsatzbedingungen des Materials von den Testbedingungen abweichen und keine einsatznahen Aussagen möglich sind.

2.2.1 Spannungsverteilung bei nicht-stationärem Thermoschock

Im Falle einer nicht homogen beheizten, ebenen Platte werden die Randbedingungen des oben beschriebenen Thermoschocks nicht erreicht. Vielmehr handelt es sich hier um einen nicht-stationären Thermoschock.

Im Folgenden soll der nicht-stationäre Fall eines Thermoschocks diskutiert werden. Betrachtet wird eine runde, dünne Platte mit dem Radius R (ebener Spannungszustand, ESZ mit $\sigma_z = 0$, Dicke der Platte $\ll R$); die Temperatur wird über die Dicke als konstant angenommen. Diese Platte wird wie in Abb. 2-5 gezeigt mittig zentriert über den Radius r_0 mit konstanter Heizrate aufgeheizt, woraus eine rotationssymmetrische Temperaturverteilung mit $\vartheta = \vartheta(r)$ und $\vartheta(\varphi) = \text{konstant}$ folgt.

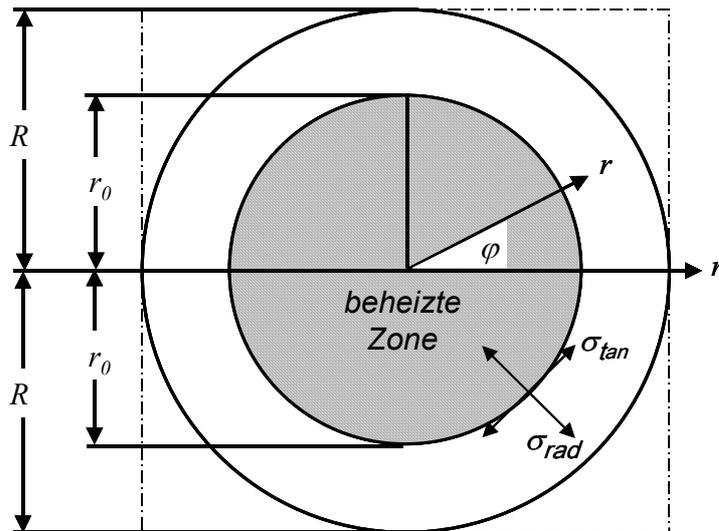


Abb. 2-5: Schematische Skizze einer aufgeheizten idealen Platte.

Die auftretenden tangentialen und radialen Spannungen σ_{tan} und σ_{rad} können beschrieben werden mit [Tim82]:

$$\sigma_{\text{tan}} = \alpha \cdot E \cdot \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R T(r) r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r T(r) r dr - T(r) \right) \quad \text{Gl. 2-1}$$

beziehungsweise

$$\sigma_{\text{rad}} = \alpha \cdot E \cdot \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R T(r) r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r T(r) r dr \right) \quad \text{Gl. 2-2}$$

Wobei $T(r)$ die Temperatur an der betrachteten Stelle ist. E beschreibt den Elastizitätsmodul des Materials, der in ausreichend guter Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden kann. Bei diesen Überlegungen wird ebenso der TAK über die stattfindende Temperaturerhöhung als linear angenommen. Im Gegensatz zu HQMK-Glaskeramik ist diese Annahme bei einer KMK-Glaskeramik durchaus zulässig, da die thermische Ausdehnung bis 700°C hier nahezu linear verläuft.

Bruchrelevant sind im oben beschriebenen Fall immer tangentiale Zugspannungen, die auf einen Fehler im Material (Riss, Blase, Pore,...) wirken. In Radialrichtung treten bei Materialien mit positivem TAK nur Druck- und keine Zugspannungen auf.

Die Temperaturverteilung über den Radius einer KMK-Glaskeramikplatte (250 mm Durchmesser) ist mit einer Wärmebildkamera erfasst worden [Dud02]. Mit dieser Temperaturverteilung lässt sich aufgrund Gl. 2-1 und Gl. 2-2 die Spannungsverteilung über die Platte berechnen. Hierfür wurde die Temperaturverteilung über den Radius mit einem Polynom der Form

$$T(r) = a_0 + a_2 r^2 + a_4 r^4 + a_6 r^6 + a_8 r^8 \quad \text{Gl. 2-3}$$

angepasst⁵. Aufgrund der Radialsymmetrie treten nur gerade Exponenten auf. Integration von Gl. 2-1 und Gl. 2-2 liefert unter Berücksichtigung von Gl. 2-3:

$$\sigma_{\text{tan}} = \alpha \cdot E \cdot \left(\frac{1}{4} a_2 R^2 + \frac{1}{6} a_4 R^4 + \frac{1}{8} a_6 R^6 + \frac{1}{10} a_8 R^8 - \frac{3}{4} a_2 r^2 - \frac{5}{6} a_4 r^4 - \frac{7}{8} a_6 r^6 - \frac{9}{10} a_8 r^8 \right) \quad \text{Gl. 2-4}$$

beziehungsweise

$$\sigma_{\text{rad}} = \alpha \cdot E \cdot \left(\frac{1}{4} a_2 R^2 + \frac{1}{6} a_4 R^4 + \frac{1}{8} a_6 R^6 + \frac{1}{10} a_8 R^8 - \frac{1}{4} a_2 r^2 - \frac{1}{6} a_4 r^4 - \frac{1}{8} a_6 r^6 - \frac{1}{10} a_8 r^8 \right) \quad \text{Gl. 2-5}$$

Damit ergibt sich mit $\alpha = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $E = 84 \text{ GPa}$ (was typische Werte für die untersuchte KMK-Glaskeramik sind) über den Plattenradius folgende tangentielle und radiale Spannungs- und Temperaturverteilung (Abb. 2-6):

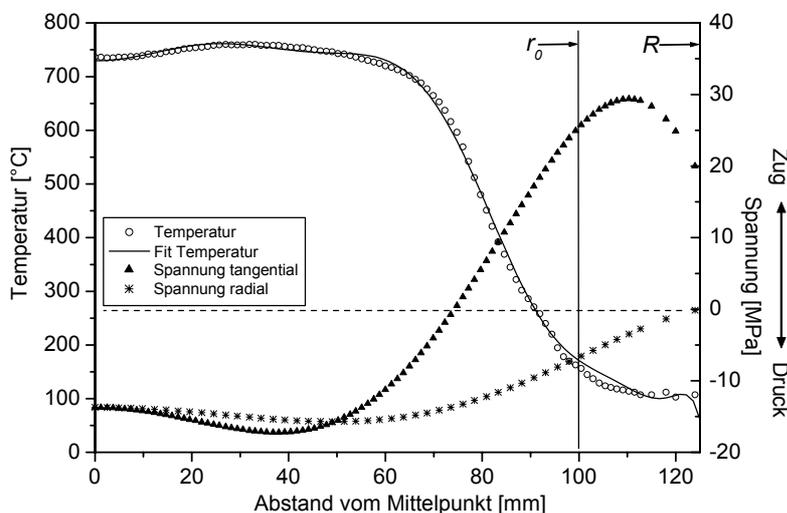


Abb. 2-6: Temperatur- und Spannungsverteilung über den Plattenradius einer KMK-Glaskeramikplatte. Die vom Kontroll-Thermoelement ermittelte maximale Temperatur zu dem dargestellten Zeitpunkt lag bei 740°C.

Aus Abb. 2-6 lässt sich ablesen, dass die maximalen Zugspannungen nahe am Rand der Platte auftreten. Hier liegt also der bruchgefährdete Bereich. Es sei nochmals bemerkt, dass

⁵ Die Koeffizienten haben die Dimensionen $a_0 = [\text{K}]$, $a_2 = [\text{K}/\text{m}^2]$, $a_4 = [\text{K}/\text{m}^4]$, $a_6 = [\text{K}/\text{m}^6]$, $a_8 = [\text{K}/\text{m}^8]$. Besser wäre folgender Ausdruck für die Temperaturverteilung: $T(r) = T_0 (1 + b_2 r^2 R^2 + b_4 r^4 R^4 + b_6 r^6 R^6 + b_8 r^8 R^8)$ mit $a_2 = T_0 b_2 R^2$, $a_4 = T_0 b_4 R^4$, $a_6 = T_0 b_6 R^6$, $a_8 = T_0 b_8 R^8$, womit b dimensionslos wäre. Der Übersichtlichkeit wegen wurde aber der Ausdruck vereinfacht.

diese Überlegungen für einen konstanten Verlauf des TAK über die betrachteten Temperaturen gelten. Variiert der TAK deutlich mit der Temperatur, so stellt sich aufgrund des Temperaturgradienten über die Platte eine andere Spannungsverteilung ein.

Im Falle einer LAS-Glaskeramik verändert sich aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Materials während des Aufheizvorganges von etwa 5 Minuten die Temperatur am Plattenrand nur unwesentlich [Dud95]. Die Randtemperatur kann daher für die meisten Betrachtungen näherungsweise als konstant und gleich Raumtemperatur angenommen werden. Geht man von einer konzentrischen Beheizung wie in Abb. 2-5 aus, so liegt an allen Rändern die gleiche radialsymmetrische Spannungsverteilung vor.

2.2.2 Parameter der Temperatur-Unterschiedsfestigkeit (TUF)

Versagen eines Werkstoffes tritt ein, wenn die thermisch-induzierten Spannungen die Bruchfestigkeit des Materials überschreiten. Abhängig von den Randbedingungen wurden verschiedenste Parameter definiert um die Thermoschockbeständigkeit eines Materials zu beschreiben [Has69], [Sch91], [Lu98].

Im Falle einer beheizten Platte geht man von dem in Kap. 2.2.1 beschriebenen nicht-stationären Thermoschock aus. Es lässt sich die Thermoschockbeständigkeit eines Werkstoffes unter implizitem Einfluss der thermischen Leitfähigkeit als der maximale Temperaturunterschied ΔT_{\max} definieren, der innerhalb eines Materials zwischen 2 Punkten a und b mit $T_a < T_b$ auftreten darf, ohne dass es zum Bruch kommt [Has70]:

$$\Delta T_{\max} = T_b - T_a = \frac{1}{f_1} \cdot \frac{\sigma \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} \quad \text{Gl. 2-6}$$

ν ist die Poissonzahl, σ beschreibt die Bruchfestigkeit des Materials. f_1 stellt einen durch die Plattengeometrie und durch die vorhandene Temperaturverteilung bedingten Korrekturfaktor dar. ΔT_{\max} steht für die Thermoschockbeständigkeit, im Folgenden Temperatur-Unterschiedsfestigkeit, kurz TUF⁶ genannt. Der größte im Material vorhandene Fehler ist in diesem Fall bruchentscheidend. Von ΔT_{\max} wird im Weiteren als „TUF-Wert“ gesprochen. Da durch die schlechte Wärmeleitung der Glaskeramik schon kurz nach der Heizzone die Temperatur auf nahezu RT abfällt, kann ohne Fehler auch für quadratische Platten eine radialsymmetrische Temperaturverteilung angenommen werden. Gl. 2-6 stellt die zentrale Gleichung zur Beschreibung des Thermoschocks in dieser Arbeit dar. Quadratische oder rechteckige Formen sind vor allem im Hinblick auf die Probenpräparation und mögliche Anwendungen sinnvoll.

⁶ Der Begriff „Temperatur-Unterschiedsfestigkeit“ ist in diesem Zusammenhang natürlich nicht ganz korrekt, da bei der TUF eine Temperatur und keine Festigkeit gemessen wird. Der Begriff hat sich intern durchgesetzt und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet.

Die in 2.2.1 beschriebene Temperaturverteilung führt wie gezeigt zu tangentialen Zugspannungen, die im kalten Randbereich ihr Maximum erreichen. Nach der Definition der TUF tritt Bruch der Probe dann ein, wenn diese Spannungen die Bruchfestigkeit des Materials überschreiten, wenn also gilt:

$$\sigma_{\text{tan}(R)} = f_1 \cdot \frac{\alpha \cdot E}{(1-\nu)} \cdot (T_{\text{max}} - T_R) \quad \text{Gl. 2-7}$$

Wobei $\sigma_{\text{tan}(R)}$ die tangentielle Zugspannung am Plattenrand beschreibt; T_{max} und T_R sind Maximaltemperatur im beheizten Bereich beziehungsweise die Plattentemperatur am Plattenrand. Sobald am Plattenrand die tangentielle Zugspannung $\sigma_{\text{tan}(R)}$ die dortige Festigkeit $\sigma_{(R)}$ überschreitet, kommt es zum Bruch.

Will man eine beheizte Platte hinsichtlich ihrer anwendungsbezogenen Thermoschockbeständigkeit charakterisieren, besteht wie bei allen Keramiken das Problem der zufallsbedingten Fehlerverteilung im Material. Um dies zu umgehen, können für die Prüfung definierte Risse in das Material eingebracht werden, die stärker als die im Material vorhandenen Fehler sind und somit als definierter Bruchausgang wirken. Damit werden alle Proben auf das gleiche Fehlerniveau gebracht und Fehler, die zum Beispiel durch die Handhabung, Lagerung oder Transport bedingt sind, werden ausgeglichen.

Liegt die beheizte Zone statt in konzentrischer Anordnung exzentrisch auf der Platte, so tritt auf dem kleinsten Abstand Rand zu Heizzone der größte Temperaturgradient und an der dortigen Kante die größte tangentielle Zugspannung auf. Bringt man weiterhin auf der Kante, die den kürzesten Abstand zur Heizzone hat, wie oben beschrieben definierte Risse ein, so liegt zwingender Weise an dieser Stelle der Bruchausgang bei Versagen der Probe, wenn ΔT_{max} erreicht wird.

Ausgehend von Gl. 2-6 kann man den Zusammenhang zwischen TUF und $\sigma_{(R)}$, beziehungsweise zwischen TUF und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α darstellen. Der Formfaktor f_1 ist im hier angenommenen Fall mit 0,82 (dimensionslos) bestimmt worden [Dud02].

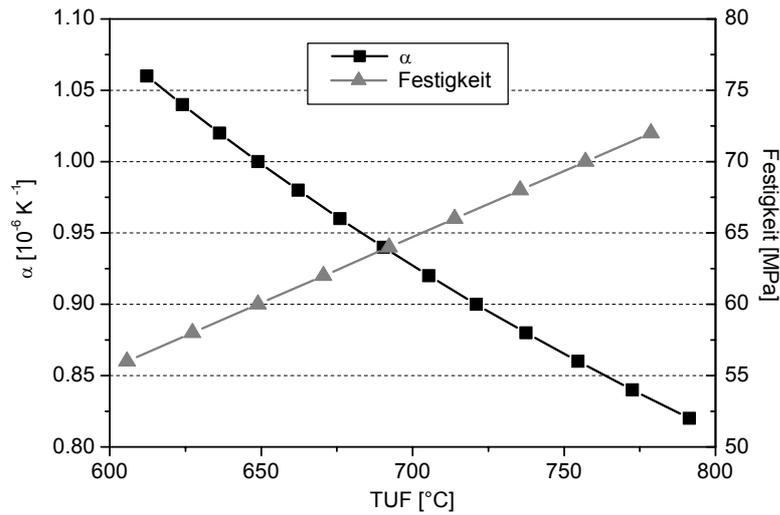


Abb. 2-7: Zusammenhang TUF / $\sigma_{(R)}$ und TUF / α . Für die Berechnung wurden Festigkeit $\sigma = 60 \text{ MPa}$, $\alpha = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\nu = 0,255$ und $E = 84 \text{ GPa}$ angenommen.

Aus Abb. 2-7 wird deutlich, dass schon eine geringe Veränderung in der Festigkeit $\sigma_{(R)}$ von nur 10 MPa eine Verschiebung der TUF um etwa 100 K bewirkt, was je nach Einsatztemperatur und TUF einer beheizten Platte sehr kritisch sein kann.

3 Messmethodik und Probenherstellung

3.1 Röntgenbeugung, XRD

Röntgenbeugung wurde zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse verwendet. Gitterkonstanten und Phasenanteile wurden mittels Rietveld-Analyse bestimmt. Für Grundlagen zur Röntgenbeugung und zur Rietveld-Analyse sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [Rie69], [Klu74], [Bis88], [All94]. Im Folgenden werden die von der „klassischen“ XRD abweichenden, verwendeten Methoden erläutert. Alle Diffraktogramme wurden, sofern nicht anders erwähnt, mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommen.

3.1.1 Dünnschicht-Röntgenbeugung, DS-XRD

Die am häufigsten bei Röntgenpulverdiffraktometrie verwendete Beugungsgeometrie ist die parafokussierende Bragg-Brentano-Geometrie. Hierbei wird der Beugungswinkel θ auf einfallender und abgebeugter Seite gekoppelt verfahren, wobei die ebene Probe tangential am Fokussierungskreis anliegt. Will man in polykristallinen Festkörpern dünne Schichten analysieren, besteht die Möglichkeit durch einen konstanten, vom Austrittswinkel 2θ entkoppelten, Einfallswinkel ω eine konstante Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Material zu erreichen⁷. Dadurch können in Abhängigkeit vom Totalreflektionswinkel des Materials sehr dünne Schichten von 200 nm Dicke und weniger analysiert werden. Abb. 3-1 zeigt schematisch die Geometriebedingungen bei DS-XRD an polykristallinen Materialien.

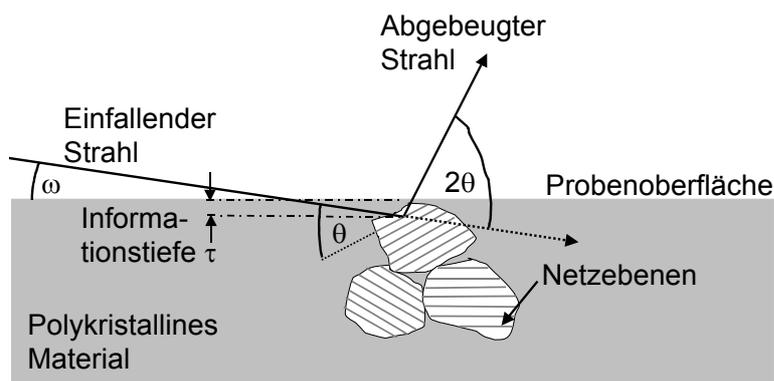


Abb. 3-1: Geometriebedingungen bei DS-XRD an Polykristallinen Materialien.

Es ist bei DS-XRD wichtig, die Eindringtiefe τ der Röntgenstrahlen in das Material zu kennen, um so die erhaltenen Informationen einer Schichtdicke zuordnen zu können. Nimmt man wie üblich als Eindringtiefe (oder auch Informationstiefe) τ die Tiefe an, bis zu der sich die Intensität I_0 auf e^{-1} abschwächt, ergeben sich nach

⁷ ω beschreibt den Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl und ist daher nicht zu verwechseln mit dem halben Beugungswinkel θ (gilt für polykristalline Materialien).

$$\tau = \frac{\sin \omega}{2\mu} \quad \text{mit} \quad I = I_0 \cdot \exp(-\mu d) \quad \text{Gl. 3-1}$$

bei einer Dichte von $2,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und einem linearen Absorptionskoeffizient von $78,6 \text{ cm}^{-1}$ für das Material die in Abb. 3-2 dargestellten integralen Informationstiefen in Abhängigkeit des Einfallswinkels ω . I_0 beziehungsweise I ist die Intensität vor Eintritt in beziehungsweise nach Austritt aus Materie, d die Weglänge im Material und μ der lineare Absorptionskoeffizient des Materials in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge λ . μ wird bei bekannter Dichte ρ mit tabellierten Werten des Massenschwächungskoeffizienten $(\mu/\rho)_i$ der einzelnen Elemente i (zum Beispiel in [Klu74]) berechnet. Als Wellenlänge wurde für $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ verwendet. Die Punkte markieren die bei Untersuchungen verwendeten Einfallswinkel ω .

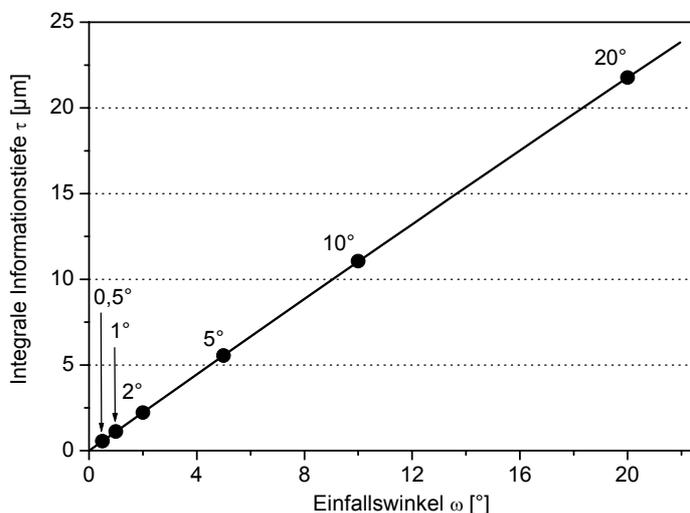


Abb. 3-2: Integrale Informationstiefe in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels.

Weiterhin müssen bedingt durch die Verletzung der idealen Beugungsgeometrie zum Beispiel für Rietveldverfeinerungen Korrekturen vorgenommen werden.

Fehler werden durch die endliche Probenschichtdicke, die asymmetrische Beugungsgeometrie und durch Einstrahlen nahe am Totalreflexionswinkel bedingt. Für Rietveldanalysen lassen sich entsprechende Korrekturformeln implementieren. Es gilt für die Korrektur der endlichen Probenschichtdicke:

$$I_\infty = I_t \cdot \left(1 - \exp\left(-\mu_s t \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)} \right) \right)^{-1} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Wobei I_t die Intensität der abgebeugten Strahlung bei endlicher Schichtdicke t und I_∞ die Intensität bei unendlicher Schichtdicke ist [Klu74]. μ_s steht für den linearen Absorptionskoeffizienten des Schichtmaterials.

Die asymmetrische Beugungsgeometrie hat ebenfalls Einfluss auf die abgebeugte Intensität und kann korrigiert werden mit

$$I_c = I_t \cdot \mu \cdot \left(1 + \frac{\sin \omega}{\sin(2\theta - \omega)} \right) \cdot A^{-1} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Wobei I_c die Intensität bei nicht asymmetrischer Beugung und A die bestrahlte Fläche ist [Klu74]. Für die Winkelkorrektur nahe am Totalreflexionswinkel ω_c folgt mit $\omega > \omega_c$ [Tak90]:

$$\Delta(2\theta) = \omega - (\omega^2 - \omega_c^2)^{1/2} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die mit Gl. 3-2 und Gl. 3-3 korrigierten Fehler sind, da sie auf die Intensität der Phasen wirken, für quantitative Untersuchungen relevant. Gl. 3-4 bewirkt einen Shift in 2θ und korrigiert somit die Nullpunktverschiebung, die bei Beugung nahe an ω_c die Gitterkonstantenbestimmungen beeinflusst. Die beschriebenen Korrekturen wurden bei entsprechenden Messungen bis $\omega = 2^\circ$ implementiert. Oberhalb $\omega = 2^\circ$ sind Korrekturen nach Gl. 3-4 nicht mehr nötig, da dann der Einfluss von ω_c auf ω vernachlässigbar wird.

Für die DS-XRD wurde ein Philips MRD (Collimator, gebogener Sekundär-Monochromator, Proportionalitätszähler) mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet.

3.1.2 Hochtemperatur-Röntgenbeugung, HT-XRD

Hochtemperatur-Röntgenbeugung wurde benutzt, um die Umwandlung des HQMK in KMK zu erfassen und die Kinetik der Umwandlung zu untersuchen. Die HT-XRD-Untersuchungen wurden an einem Philips MRD (keine Primäroptik, Collimator, gebogener Sekundär-Monochromator, Proportionalzähler, Paar Hochtemperaturkammer HTK 1200) durchgeführt. Die verwendete Heizkammer war mit einer Umgebungsheizung ausgerüstet, so dass Festkörperproben in einer einem normalen Ofen vergleichbaren Umgebung untersucht werden konnten. Die Proben wurden mit einem keramischen Hochtemperaturkleber aufgebracht und nach Temperatúrausgleich bei 900°C nochmals in ihrer Höhenjustage korrigiert. Alle Untersuchungen wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Teilweise wurden Messungen kombiniert mit Dünnschicht-Geometrie durchgeführt (vergleiche Kap. 3.1.1).

Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich um *nicht*-isotherme Messungen. In diesen Fällen wurde also während der Heizrampe „on-the-fly“ gemessen. Die Umwandlung HQMK in KMK läuft relativ schnell ab und sollte unter anderem heizratenabhängig untersucht werden, weswegen eine isotherme Messung teilweise nicht sinnvoll war. Da es bei den HT-XRD-Messungen nicht um quantitative Messungen, sondern um relative Vergleiche der noch vorhandenen Menge HQMK und der schon gebildeten Menge KMK ging, konnte wie oben beschrieben vorgegangen werden.

Für diese Messungen wurden jeweils nur sehr kleine, aussagekräftige Bereiche des Beugungsdiagrammes ausgewählt, in denen man entweder eine eindeutige Unterscheidung HQMK-KMK durch nicht überlagerte Reflexe treffen kann oder in denen ausschließlich KMK-Reflexe auftreten. Die 2θ -Bereiche und die Messzeit pro Schritt wurden in ihrer Größe so gewählt (1° bis 2° 2θ und 1 Sek. bis 3 Sek.), dass mit einer Schrittweite von $0,03^\circ$ 2θ die Gesamtzeit pro Diffraktogramm bei etwa 1 Minute lag. Dadurch wurde gewährleistet, dass die Umwandlung in ihrer Dynamik noch aufgelöst werden konnte und trotzdem Diagramme mit genügend hoher Intensität erhalten wurden. Für $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung wurden folgende Bereiche ausgewählt:

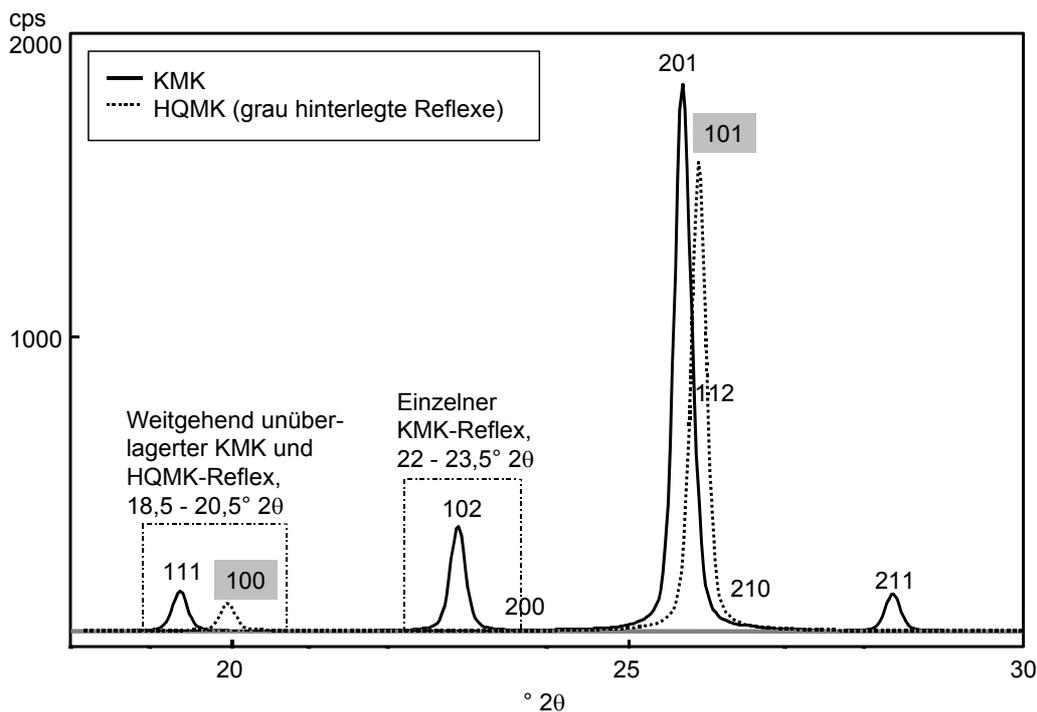


Abb. 3-3: Simuliertes⁸ und indiziertes Beugungsdiagramm von KMK und HQMK, $\text{Cu}_{K\alpha}$. Beide Phasen sind auf 50% skaliert.

3.1.3 Röntgenographische Spannungsanalyse, RS-XRD

Die röntgenographische Spannungsanalyse wurde zur Eigenspannungsanalyse verwendet und beruht auf der Bestimmung der Winkellagenänderung von Beugungslinien [Mac61], [Noy87], [Hau97]. Spannungen verändern den Gitterebenenabstand d_0 des unverspannten Gitters und somit auch den Beugungswinkel θ . Die auftretenden Gitterverformungen $\varepsilon_{\phi\psi}$ können aus der Änderung des Netzebenenabstandes und so aus dem veränderten Beugungswinkel ermittelt werden:

⁸ PowderCell V2.3

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{d_{\varphi,\psi} - d_0}{d_0} = -\cot \theta_0 (\theta_\psi - \theta_0) \quad \text{Gl. 3-5}$$

d_0 und $d_{\varphi,\psi}$ sind die Netzebenenabstände im unverspannten beziehungsweise verspannten Zustand, θ_0 und θ_ψ sind die entsprechenden Beugungswinkel. Die Orientierung der beugenden Gitterebenen wird durch die Winkel φ und ψ bestimmt. Der ermittelte Gitterebenenabstand stellt im polykristallinen Material einen Mittelwert über viele Kristallite dar und die ermittelten Eigenspannungen können daher als makroskopische Eigenspannungen angesehen werden. Im Allgemeinen wird das sogenannte „ $\sin^2 \psi$ -Verfahren“ angewendet. Für einen homogenen makroskopischen Spannungszustand in einem elastisch isotropen Volumen ist der Zusammenhang zwischen Verformungskomponenten $\varepsilon_{\varphi,\psi}$ und den Spannungskomponenten σ_{ij} durch die Grundgleichungen der linearen Elastizitätstheorie gegeben [Hau97]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} = & \frac{1}{2} s_2^{r\ddot{o}} [\sigma_{11} \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + \sigma_{33} \cos^2 \psi \\ & + \sigma_{12} \sin 2\varphi \sin^2 \psi + \sigma_{13} \cos 2\varphi \sin 2\psi + \sigma_{23} \sin \varphi \sin 2\psi] \quad \text{Gl. 3-6} \\ & + s_1^{r\ddot{o}} [\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}] \end{aligned}$$

Die Beugungswinkel $\theta_{\varphi,\psi}$ von ausgewählten Netzebenen werden unter verschiedenen Winkeln ψ erfasst. So wird auch die Messrichtung bezüglich der beugenden Kristallite durch Auswahl eines Gitterebentyps fixiert. Bei röntgenographischen Spannungsanalysen sind an Stelle der makroskopischen Konstanten ν und E die sogenannten röntgenographischen Elastizitätskonstanten (REK) $s_1^{r\ddot{o}} = -\nu \cdot E^{-1}$ und $1/2 s_2^{r\ddot{o}} = (\nu+1) \cdot E^{-1}$ des entsprechenden Gitterebentyps zu verwenden. In vielen Fällen ist der Einfluss der elastischen Anisotropie gering (< 15%), so dass die makroskopischen Konstanten direkt verwendet werden können, ohne dass im Rahmen der Messgenauigkeit signifikante Fehler gemacht werden. Wegen der meist geringen Eindringtiefen der verwendeten Röntgenstrahlen (wenige μm in Glaskeramik) kann ein ebener Spannungszustand mit $\sigma_{3i} \approx 0$ (für alle $i = 1, 2, 3$) angenommen werden. Mit $\sigma_\varphi = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi$ vereinfacht sich somit Gl. 3-6 zu der grundlegenden Gleichung des $\sin^2 \psi$ -Verfahrens:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} s_2^{r\ddot{o}} \sigma_\varphi \sin^2 \psi + s_1^{r\ddot{o}} [\sigma_{11} + \sigma_{22}] \quad \text{Gl. 3-7}$$

Die gesuchte Spannungskomponente σ_φ ergibt sich aus der Steigung der $\sin^2 \psi$ -Verteilung der Dehnungskomponenten $\varepsilon_{\varphi\psi}$. Aus dem Ordinatenabschnitt kann die Hauptspannungssumme $[\sigma_{11} + \sigma_{22}]$ bestimmt werden. Die Messungen wurden an einem Siemens D5005 mit $\text{Cr}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Als Gitterebene wurde die [303]-Ebene gewählt, da der 303-Beugungsreflex (für $\text{Cr}_{K\alpha}$ bei $72,9^\circ 2\theta$) dieser Ebenenschar trotz seines relativ hohen 2θ -Wertes nicht überlagert ist und bei akzeptabler Messzeit noch ausreichende Intensität liefert. Die REK's wurden aus den makroskopischen Konstanten ν und E errechnet.

3.2 Elektronenmikroskopie

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie, REM

Rasterelektronenmikroskopie eignet sich durch ihre Flexibilität und einfache Probenvorbereitung hervorragend zur Gefügeanalyse [Rei77], [Goo91]. Eine schnelle qualitative chemische Analyse der Probe kann über energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX) erfolgen. Der größte Teil der mikroskopischen Gefügecharakterisierung wurde mit einem REM der Firma LEO Typ Gemini 1550 mit Noran 226A-1SES EDX-System durchgeführt. Die Proben wurden in Abhängigkeit der Fragestellung gebrochen oder poliert und zur Ableitung der elektrischen Ladungen mit einer 3 nm bis 7 nm dicken Goldschicht bedampft. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 1,5 KV und 20 KV variiert.

Durch selektives Ätzen können die KMK-Körner und das Gefüge sichtbar gemacht werden, da die Restglasphase von einer entsprechenden Ätzmischung stärker angegriffen wird als die kristallinen Phasen. Für derartige Gefügeuntersuchungen wurde die Glaskeramik daher 45 Sekunden in einer 1 : 1 Mischung 2%iger HF und 10%iger H₂SO₄ geätzt. Wurden Risse untersucht, so erfolgte die Präparation der Proben durch indirektes Brechen, um eine Veränderung der Risse durch die Präparation zu vermeiden.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie, TEM

Insbesondere zur Identifikation der Sekundärphasen und der Restglasphase wurde das TEM in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) eingesetzt [Rei84], [Goo91]. Hierfür stand ein TEM der Firma Philips Typ CM12 mit 120 KV Beschleunigungsspannung und einem EDAX PV 9800 EDX-System zur Verfügung. Die Proben wurden auf eine Dicke von etwa 60 µm abgeschliffen. Mit einem Ultraschallbohrer wurden Plättchen von etwa 3 mm Durchmesser ausgebohrt und anschließend in einer Ionenmühle Gatan 610 mit einem Argon-Ionenstrahl bis zur Elektronenstrahl-Transparenz gedünnt. Elektronenbeugung wurde wenn möglich im Selected-Area-Modus (also mit mechanischer Blende) ausgeführt. Waren die zu untersuchenden Bereiche zu klein, wurde mit konvergenter Beugungsoptik gearbeitet.

Da in der Literatur unterschiedliche Aussagen über die Stabilität von KMK unter Elektronenbeschuss vorliegen, wurde im Vorfeld die thermische Stabilität der Kristalle untersucht. Es wurden mit Kryohalter gekühlte und ungekühlte Proben verglichen. Entgegen Beobachtungen von CHEN, GAI und GROVES [Che82], die einen Zerfall der KMK im Elektronenstrahl beschreiben, blieben die KMK stabil. Es zeigten sich keine Unterschiede zwischen gekühlten und ungekühlten Proben, weswegen auf die zeitaufwendige Kühlung verzichtet wurde. Im Elektronenstrahl stabile KMK wurden auch von ZIMMER [Zim97] beobachtet. Zur Sicherheit wurde dennoch mit kleinen Blenden und dadurch geringer Strahlintensität gearbeitet. Wenn nicht gesondert erwähnt, handelt es sich grundsätzlich um Hellfeldaufnahmen.

3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine schnelle und kostengünstige Methode, um die chemische Zusammensetzung eines Materials zu bestimmen [Hah84]. Es wurden feste Glaskeramikproben nach Politur der Oberfläche im Vergleich zu entsprechenden Standards untersucht.

Gleichzeitig wurde RFA zur Ermittlung chemischer Tiefenprofile eingesetzt. Hierfür wurden die Proben um die entsprechende Dicke abgeschliffen und poliert. Anschließend wurde an den unterschiedlich abgeschliffenen Proben ein Vergleich der *maximalen* Intensitäten möglichst niederenergetischer Linien der gesuchten Elemente durchgeführt. Durch den Intensitätsvergleich konnten auch Elemente wie Ba / Ti und As / Mg getrennt werden, da die Peaks zwar überlagern, die maximalen Intensitäten aber getrennt bestimmbar sind. Eine Quantifizierung ist auf diese Weise nicht möglich; über eine geeignete Normierung können aber innerhalb einer Serie verlässliche, relative Vergleiche durchgeführt werden. Durch die Wahl niederenergetischer Linien wurde sichergestellt, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Material gering und eine Tiefenauflösung von etwa 10 μm möglich war (Ausnahme Ba und Ti).

In Tab. 3-1 sind die untersuchten Elemente mit verwendeter Fluoreszenzlinie und ungefähre Informationstiefe aufgelistet. Als Informationstiefe ist die Tiefe zu verstehen, ab der die Intensität auf kleiner e^{-1} abgefallen ist (vergleiche Kap. 3.1.1). Für die Abschätzung der Informationstiefe wurde reines $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit einer Dichte von $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ angenommen.

Element	Verwendete Linie / Energie [KeV]	Informationstiefe [μm]
Al	$K\alpha$ / 1,5	4
As	$L\alpha$ / 1,3	3
Ba	$L\alpha$ / 4,5	24
K	$K\alpha$ / 3,3	10
Mg	$K\alpha$ / 1,3	3
Si	$K\alpha$ / 1,7	4
Ti	$K\alpha$ / 4,5	24
Zn	$L\alpha$ / 1,0	2
Zr	$L\alpha$ / 2,0	2,5

Tab. 3-1: Verwendete Fluoreszenzlinien bei der RFA-Tiefenprofilanalyse.

Die Untersuchungen wurden mit einer Philips RFA Typ PW 2404 (MagiXPro) durchgeführt. Andere Methoden (Time-of-Flight Sekundärionen-Massenspektrometrie, ToF-SIMS, und Laserablation mit induktiv-gekoppelte-Plasma Massenspektrometrie, La-ICP-MS, sowie EDX) erwiesen sich hier zur Bestimmung chemischer Gradienten als ungeeignet.

3.4 Bohrlochverfahren

Über das teilzerstörende Bohrlochverfahren können Eigenspannungen in Körpern ermittelt werden. Bei der hier angewandten inkrementellen Bohrlochmethode wird im Zentrum eines Dehnungsmessstreifens (DMS) schrittweise ein Loch definierter Größe eingebracht. Die an der Oberfläche hervorgerufenen Dehnungsänderungen zwischen zwei Bohrschritten werden über den DMS registriert und in Spannungen umgerechnet [Kön91].

Für den Bohrvorgang wurden eine Hochgeschwindigkeitsturbine (Drehzahl $> 200.000 \text{ min}^{-1}$) und Hartmetallfräser verwendet, die in Verbindung mit dem sogenannten Zirkularbohrverfahren einen nahezu verformungsfreien Materialabtrag erlauben.

3.5 Thermoschockprüfung / TUF-Prüfung

Um die Thermoschockbeständigkeit einer beheizten Platte in einer *anwendungstypischen* Prüfung zu ermitteln, wurde folgende Prüfmethode verwendet:

Eine quadratische Probe mit 250 mm Kantenlänge wird mit einem exzentrisch angeordneten Strahlungsheizkörper lokal aufgeheizt. Die Zeit bis zur maximalen Temperatur beträgt üblicherweise circa 5 Minuten. Die TUF-Prüfung simuliert so einen Belastungsfall, bei dem die Platte durch einen Heizkörper aufgeheizt wird, während der umliegende Plattenbereich wegen der geringen Wärmeleitung nahezu auf Raumtemperatur bleibt. Dies hat in der Probe die in Kap. 2.2 gezeigte radialsymmetrische Temperaturverteilung zur Folge, die wiederum unter anderem tangential Zugspannungen bedingt, die im kalten Randbereich ihr Maximum erreichen und zum Bruch führen können.

Zur Gebrauchssimulation wird auf der Mitte des Randbereiches, der den kürzesten Abstand zum Heizkörper hat, eine Verletzung mit SiC-Schmirgelpapier 220er Körnung unter einer Flächenlast von 17 KPa aufgebracht. Somit wird dort der Bruchausgang erzwungen. Diese Verletzung wird unter anderem deshalb aufgebracht, um in allen Platten ein einheitliches Vorschädigungsniveau zu erreichen. Auf diese Art ist man von der Vorbehandlung der Platten (Handling, Lagerung, etc.) weitgehend unabhängig, da durch die Schmirgelung mit Sicherheit die stärkste Verletzung eingebracht wird und somit alle Platten auf dem gleichen Schädigungsniveau liegen. Der Aufbau der TUF-Prüfanlage ist schematisch in Abb. 3-4 dargestellt.

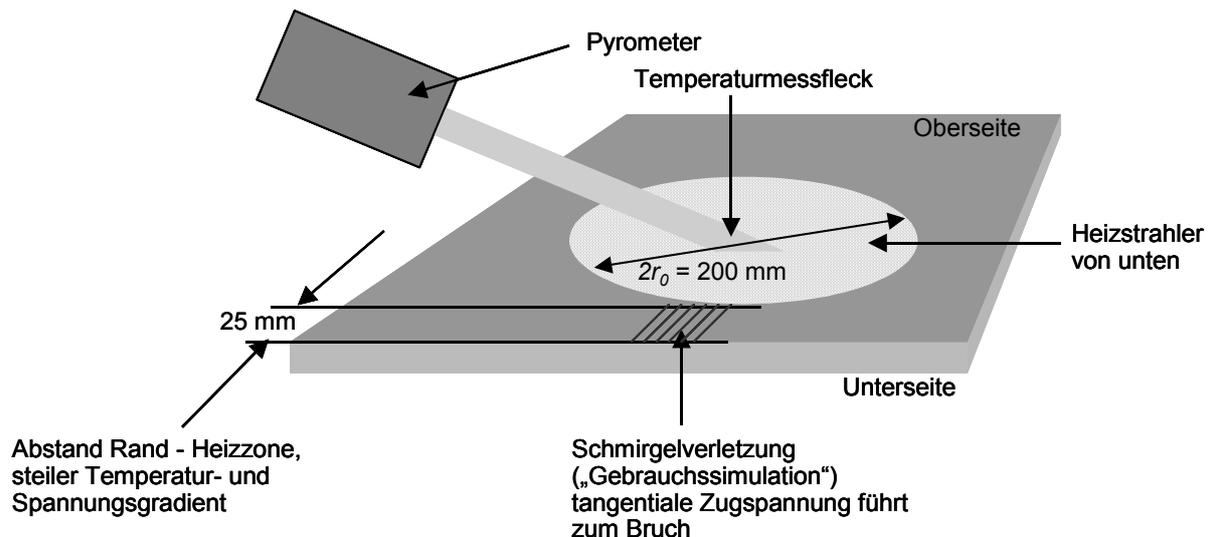


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau der TUF-Prüfapparatur. Der Heizstrahler wird von unten an die Platte gelegt. Die Temperaturverteilung über die Dicke (4 mm) wird vernachlässigt. Die Schmirkelverletzung ist auf der Oberseite aufgebracht.

Die Platte wird an zwei Kanten mit einem leitenden Lack versehen und mit einem konventionellen Strahlungsheizkörper bis zum Bruch aufgeheizt. Bei Bruch wird die Leiterbahn auf der Platte unterbrochen und die Prüfung wird gestoppt. Der Temperaturverlauf bis zum Bruch wird über ein Pyrometer gemessen und aufgezeichnet. Aus der Bruchtemperatur folgt direkt die TUF.

Im Allgemeinen tritt der Bruch an der verletzten Kante auf. Liegt durch zum Beispiel Lagerung, Kantenbearbeitung oder Handling an einer anderen Kante eine stärkere Verletzung als durch die über Schmirkelung eingebrachten Risse vor, so kommt es zu einem Fehlbruch. Dieser Fehlbruch muss entweder verworfen oder unter Berücksichtigung der Statistik in die Versuchsreihe eingerechnet werden.

Eine typische, TUF-geprüfte Platte ist in Abb. 3-5 dargestellt. Der Bruchausgang lag innerhalb des durch Schmirkelung verletzten Bereiches. Bei Überschreitung der dortigen lokalen Festigkeit erfolgte Risswachstum und anschließend Bruch der Platte.

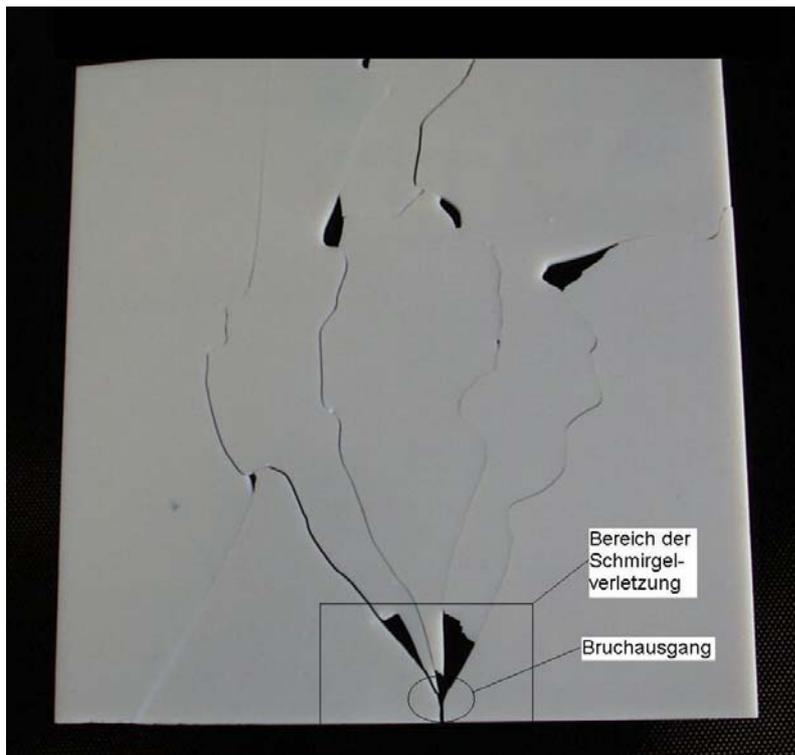


Abb. 3-5: TUF-geprüfte Platte. Der Bruchausgang liegt meist 3 mm bis 8 mm von der Kante entfernt.

3.6 Probenherstellung

Ein Hauptziel dieser Arbeit war, den TUF-Unterschied zwischen verschiedenen Proben auf materialspezifische Eigenschaften zurückzuführen. In vielen Untersuchungen wurden daher Proben mit unterschiedlicher TUF verglichen und bewertet. Diese Proben wurden auf Basis eines Standardumwandlungsprogramms vom glasigen Zustand in eine KMK-Glaskeramik umgewandelt.

Die chemische Zusammensetzung des Glases wurde mit RFA ermittelt und kontrolliert. Li wurde auf nasschemischem Weg bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Glaskeramik ist in Tab. 3-2 aufgelistet.

Al ₂ O ₃	19,90	NiO	<0,01
As ₂ O ₃	0,87	P ₂ O ₅	<0,01
BaO	0,81	PbO	<0,01
CaO	0,034	Sb ₂ O ₃	<0,01
CoO	<0,01	SiO ₂	67,29
Fe ₂ O ₃	0,024	SnO ₂	<0,01
K ₂ O	0,23	TiO ₂	2,64
Li ₂ O	3,50	V ₂ O ₅	<0,01
MgO	1,18	ZnO	1,57
MnO ₂	<0,01	ZrO ₂	1,76
Na ₂ O	0,16	Summe	99,97

Tab. 3-2: Chemische Zusammensetzung der Glaskeramik, alle Angaben in Gew%.

Es wurde sichergestellt, dass nur Glas dieser einheitlichen Zusammensetzung verwendet wurde. Somit konnten Schwankungen in der Chemie des Glases, die durchaus einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Glaskeramik haben, ausgeschlossen werden.

Als eine Konsequenz aus den Schwierigkeiten im Vorfeld, eine statistisch relevante Anzahl von Proben mit verschiedenen Temperatur-Zeit-Programmen in einem normalen Laborofen herzustellen, wurde ein spezieller Laborofen geplant und gebaut. Mit diesem Aggregat war es möglich, die erforderlichen Herstellungsparameter in einem großen Umfang zu variieren. Nachteile der zuvor vorhandenen Laboröfen waren eine schlechte Temperaturhomogenität (± 20 K und schlechter) und kleine Nutzmaße, so dass jeweils nur eine Platte im Format 25 cm x 25 cm hergestellt werden konnte, wodurch wiederum eine statistisch verlässliche Aussage bezüglich der TUF sehr zeitaufwendig war.

In dem neuen Ofen konnten bis zu 4 Platten gleichzeitig bei einer Temperaturhomogenität von ± 8 K hergestellt werden. Im Rahmen der Möglichkeiten des neuen Laborofens konnte die TUF zwischen circa 650°C und 750°C variiert werden. Somit standen Proben in einem breiten TUF-Spektrum zur Verfügung.

Es hatte sich gezeigt, dass sich die TUF durch eine steile Heizrate positiv beeinflussen lässt. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden die Proben für definierte Untersuchungen hergestellt. Die Abhängigkeit der TUF vom Keramisierungsprogramm ist schematisch in Abb. 3-6 gezeigt:

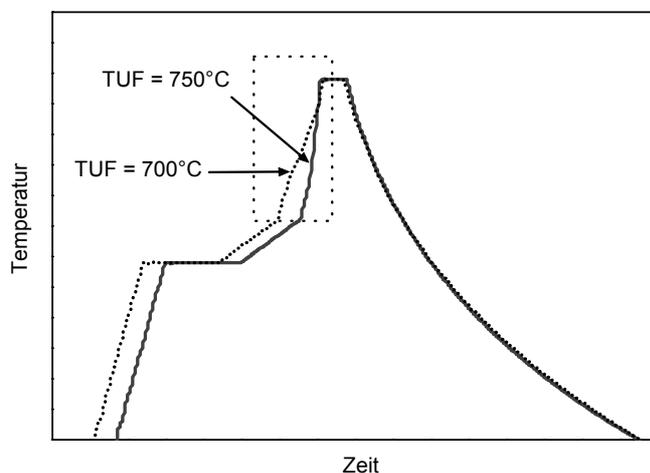


Abb. 3-6: Zusammenhang TUF-Keramisierungsprogramm. Die TUF-Werte wurden mit den schematisch dargestellten Programmen in einem Laborofen erreicht.

Die beiden dargestellten Programme liefern eine um circa 50 K unterschiedliche TUF, unterscheiden sich aber nur innerhalb des markierten Rechteckes. Je steiler die Heizrate hier gewählt wurde, desto höher war die TUF. Insbesondere unterschieden sich die gewählten Programme *nicht* in ihren Abkühlkurven.

4 TUF: Bulk- oder Randschichteigenschaft?

Es hatte sich in Vorversuchen zu dieser Arbeit gezeigt, dass durch Veränderung des Keramisierungsprogramms im Bereich der KMK-Bildung die TUF beeinflusst werden kann, was bis dato unbekannt war. Eine steile Rampe im Bereich der HQMK-KMK Umwandlung führte zu einer Erhöhung der TUF. Im Gegenzug war es nicht möglich, die TUF auf ein Niveau unterhalb von 650°C abzusenken. Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, dass es eine „Grund-TUF“ gibt, die durch die Materialkonstanten α , E und ν entsprechend Gl. 2-6 und durch die aufgebrachte, festigkeitsbeeinflussende Verletzung bestimmt wird. Diese „Grund-TUF“ wird durch geeignete Wahl der Keramisierungsparameter nochmals erhöht.

Der Gedanke der „Grund-TUF“ hat sich in späteren Versuchen, bei denen bewusst versucht wurde Material mit möglichst niedriger TUF herzustellen, bestätigt. Dabei war es nicht möglich die TUF unter etwa 650°C zu senken. Diese Grenze stellt die nur von den Materialkonstanten und der Verletzung abhängige „Grund-TUF“ dar. Der folgende Teil beschäftigt sich mit den Ursachen der TUF-Erhöhung und deren Beeinflussbarkeit über eben diese „Grund-TUF“ hinaus. Um die nachfolgenden Untersuchungen zu vereinfachen, wurde eine zentrale Frage vorab untersucht und beantwortet:

Ist die TUF eine Bulk-Eigenschaft oder wird sie durch eine mehr oder weniger dicke „oberflächennahe Schicht“ bedingt (Randschichteigenschaft)?

Um diese Frage zu klären und das weitere Vorgehen festlegen zu können, wurden Proben nach Abschleifen von verschiedenen dicken Schichten und anschließendem Polieren hinsichtlich ihrer TUF-geprüft. Das Polieren ist zwingend nötig, um die Oberflächenbeschaffenheit nach dem Abschleifen wieder auf das Niveau der feuerpolierten Originaloberfläche zu bringen. Belässt man die Oberfläche im relativ rauen, abgeschliffenen Zustand, so liegt im Hinblick auf die Schmirgelverletzung der TUF-Proben eine komplett andere Verletzbarkeit der Oberfläche vor und die TUF-Werte sind nicht mit denen der feuerpolierten Originaloberfläche vergleichbar.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4-1 dargestellt. Die TUF nimmt mit zunehmender Abtragtiefe ab. Damit wird eindeutig gezeigt, dass es sich um eine Randschichteigenschaft handelt. Zudem liegt die TUF-relevante Schichtdicke bei circa 200 μm , da mit größeren Abtragtiefen keine weitergehende Absenkung der TUF eintrat. Der Zusammenhang zwischen TUF und Abtragtiefe wird auch in späteren Untersuchungen mit anderer Methodik bestätigt (vergleiche Kap. 6.2.3).

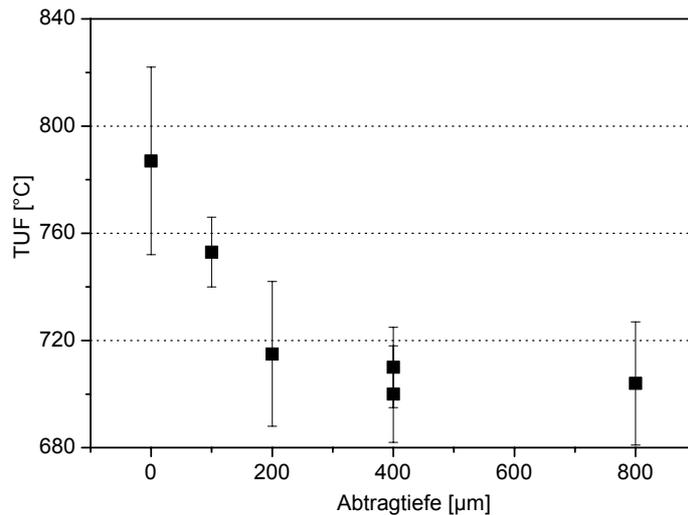


Abb. 4-1: TUF-Abtragtiefen-Korrelation⁹, stückweise abgeschliffene und polierte Platte.

Aus diesem Ergebnis folgt:

Es muss nach Abb. 4-1 (gefügebedingt oder spannungsbedingt) ein Unterschied zwischen Bulk und Randschicht bestehen. Ein Abtrag der Randschicht führt zu einer Verminderung der TUF. Somit ist die abgetragene Schicht für eine TUF-Steigerung über die eigentliche, durch die Bulk-Materialparameter α , E und ν bedingte, „Grund-TUF“ hinaus verantwortlich.

Während der Vorversuche hat sich gezeigt, dass das Keramisierungsprogramm die TUF beeinflusst, was wiederum bedeutet, dass auch ein Unterschied zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF vorhanden sein muss. Der programmbedingte Unterschied zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF ist ebenfalls durch diese Randschicht bedingt. Bei der Bestimmung der Abtragtiefe muss berücksichtigt werden, dass die Proben im Ausgangszustand nicht vollständig eben sind. Es können durchaus auf einer Fläche von 100 mm x 100 mm Schwankungen von bis zu 50 μm auftreten. Die Tiefenangaben sind daher eher als Richtwerte denn als absolute Abtragtiefen zu sehen.

Durch das Ergebnis, dass die TUF eine durch die Randschicht geprägte Eigenschaft ist, können unterschiedliche Mechanismen konzipiert werden, die eine Festigkeitserhöhung und dadurch eine TUF-Steigerung bewirken. Ein solcher Mechanismus muss zwei Kriterien genügen: Er muss zum Einen die TUF als Randschichteigenschaft erklären; zum Anderen muss er die Programmabhängigkeit der TUF erklären. In den folgenden Kapiteln werden die möglichen Mechanismen diskutiert, widerlegt oder angenommen.

⁹ Da es sich bei dieser Prüfung um Mini-TUF-Proben (13 cm x 13 cm) handelte, sind die Absolutwerte nicht mit denen der standardisierten TUF-Prüfung (Kap. 3.5) vergleichbar. Die Relativaussagen sind aber abgesichert. Mini-TUF-Prüfung musste angewendet werden, da das Abschleifen von Formaten größer als 13 cm x 13 cm maschinenbedingt zu aufwendig war.

5 Charakterisierung des Materials

Im Folgenden werden Aufbau und Gefüge der KMK-Glaskeramik (im transluzenten Zustand) beschrieben und alle ermittelten Kenndaten aufgelistet. Es wurden grundsätzlich vergleichende Untersuchungen an Proben mit hoher und niedriger TUF durchgeführt. Durch die Gefügeanalyse und den Probenvergleich sollte festgestellt werden, ob innerhalb der mikroskopischen Gefügeeigenschaften Unterschiede bestehen, die eine Tiefenabhängigkeit der TUF und einen Unterschied zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF erklären könnten. In Frage kommen hier Unterschiede in Korngröße, Kornform, Verteilung der Sekundärphasen und der Restglasphase, was zu anderen Materialparametern E , ν oder α führen könnte, die in solch dünnen Schichten nicht unabhängig bestimmt werden können.

5.1 Chemie und werkstoffmechanische Kenndaten der Glaskeramik

Alle ermittelten, mechanischen Kenndaten im glasigen Zustand und bei Standardumwandlung sind im Folgenden aufgelistet. Wenn nicht anders erwähnt, werden bei Untersuchungen und Berechnungen diese Daten zugrunde gelegt. Die Chemie des Glases entsprach bei allen durchgeführten Untersuchungen der in Kap. 3.6 vorgestellten Zusammensetzung.

Die Phasenzusammensetzung der Glaskeramik wurde mit Pulver-Röntgendiffraktometrie ermittelt. Bei Standardumwandlung zeigen sich folgende Phasen (Abb. 5-1): Als Hauptphase ist nur Keatit-Mischkristall mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (JCPDS 35-794) zu identifizieren. Zirkoniumtitanat, ZrTiO_4 (JCPDS 34-415), liegt in geringen Mengen (< 3 Gew%) vor. Außerdem ist in sehr geringen Mengen Gahnit, ZnAl_2O_4 (JCPDS 5-669), vorhanden. Die Hauptreflexe des Gahnit sind allerdings so schwach, dass keine verlässliche Quantifizierung möglich war (der Gahnit-Anteil dürfte < 1 Gew% sein). Rutil oder andere TiO_2 -Phasen konnten mit Pulver-XRD nicht gefunden werden. Mit Rietveldanalyse wurden die Gitterkonstanten des KMK für [100] und [010] zu $7,5005 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ und für [001] zu $9,0961 \pm 0,0009 \text{ \AA}$ bestimmt. Die ermittelten Werte liegen unter den in Kap. 2.1.3 erwähnten Literaturwerten für β -Spodumen, was dadurch zu erklären ist, dass der untersuchte KMK deutlich Si-reicher ist.

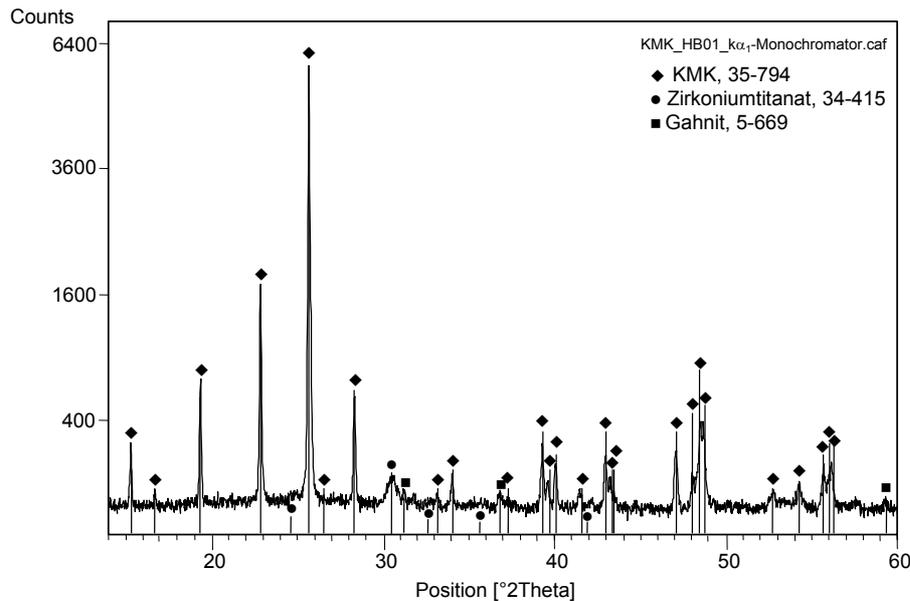


Abb. 5-1: Phasenzusammensetzung aus Pulver-XRD, aufgenommen mit $K_{\alpha 1}$ -Monochromator.

Die werkstoffmechanischen Kenngrößen ebenfalls bei Standardumwandlung sind in Tab. 5-1 aufgelistet. Hierbei handelt es sich um Bulk-Werte, die über die entsprechenden „klassischen“, werkstoffmechanischen Prüfmethoden ermittelt worden sind.

Elastizitätsmodul, E	$84,2 \pm 0,8$ GPa
Schubmodul, G	$33,5 \pm 0,5$ GPa
Kompressionsmodul, K	$57,3 \pm 0,5$ GPa
Querkontraktion, ν	$0,255 \pm 0,0025$
Therm. Ausdehnungskoeffizient, α	$0,98 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Biegezugfestigkeit (Doppelringverfahren)	135 ± 13 MPa
Weißwert, L^*	$84,5 \pm 0,2$
Dichte, ρ	$2,5133 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$
Spez. Wärmekapazität, c_p 20-100°C	$0,83 \pm 0,02 \text{ J/g}\cdot\text{K}$
Spez. Wärmeleitfähigkeit bei 91°C	$1,6 \pm 0,16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$

Tab. 5-1: Materialkennndaten der Glaskeramik bei Standardumwandlung.

5.2 Gefügecharakterisierung

Das Gefüge der Glaskeramik bei Standardumwandlung wurde hinsichtlich Korngröße, Restglas-Phasenanteil und Verteilung der Haupt- und Nebenphasen untersucht. Hierbei wurden ebenfalls Proben aus anderen Umwandlungsprogrammen mit hoher und niedriger TUF verglichen.

5.2.1 Mikroskopische und röntgenographische Gefügeanalyse

Die Gefügeanalyse der KMK-Glaskeramik wurde hauptsächlich mit REM und TEM durchgeführt. Unterstützend zu diesen Untersuchungen wurden XRD- und SIMS-Analysen (Sekundärionen-Massenspektrometrie) durchgeführt.

In Abb. 5-2 ist ein REM-Querschnitt in unmittelbarer Oberflächennähe gezeigt. Dieser Bereich liegt noch deutlich innerhalb der TUF-relevanten Randschicht ($< 200 \mu\text{m}$). In den ersten $1,5 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ zeigt das Gefüge einen deutlichen Schichtaufbau:

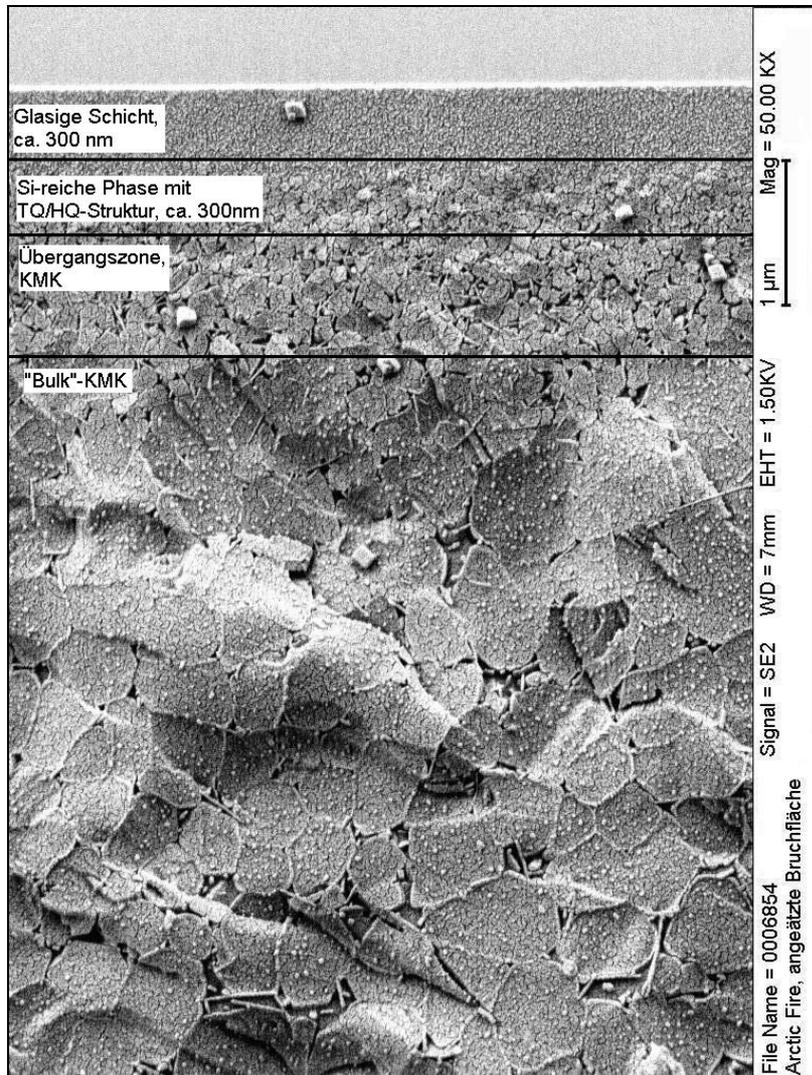


Abb. 5-2: Angeätzte, oberflächennahe Bruchfläche, REM-Aufnahme.

Dieser Schichtaufbau lässt sich in Verbindung mit den SIMS- und DS-XRD-Messungen in Abb. 5-3 und Abb. 5-4 wie folgt deuten:

Die erste Schicht stellt eine glasige, an kompatiblen Elementen (also für den Einbau in die vorhandenen Kristallphasen geeignete Elemente) stark verarmte Schicht dar (Anreicherung von K, Na, Abb. 5-3). Es folgt eine sehr Si-reiche Phase, die mittels DS-XRD als kristallin identifiziert werden kann. Diese Phase hat Hochquarz-Struktur, kann aber vermutlich bei starker Si-Anreicherung in eine Tiefquarz-Struktur übergehen, da ab einem bestimmten Si-Gehalt die Hochquarz-Struktur beim Abkühlen nicht mehr stabilisiert werden kann [Rue00]. Nach einer Übergangszone aus kleineren KMK folgt mikroskopisch gesehen der Bulk mit KMK von circa $0,5 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ Größe. Nach einer Tiefe von etwa $2 \mu\text{m}$ haben sich alle Elementverläufe weitgehend stabilisiert und zeigen in SIMS-Profilen bis $10 \mu\text{m}$ keine weiteren

Gradienten. Der beschriebene Schichtaufbau ist nach 2 μm abgeschlossen. Die Glaskeramik zeigt insgesamt den bereits aus früheren Arbeiten bekannten Gefügeaufbau [Bec00].

In REM-Querschnitten bis 200 μm Tiefe ist ein leichter Rückgang der Korngröße des KMK nach den ersten 30 μm beobachtet worden. Ansonsten waren, mit Ausnahme des oben diskutierten Schichtaufbaus der ersten 2 μm , keine Unterschiede zwischen der Randschicht und dem Bulk (> 200 μm Tiefe) erkennbar.

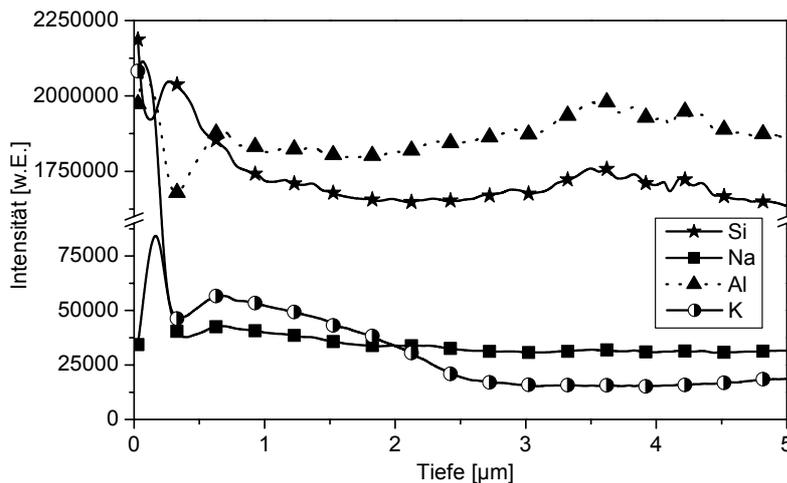


Abb. 5-3: SIMS-Tiefenprofile ausgewählter Elemente in der unmittelbaren Oberfläche und Randschicht. Zur besseren Übersicht ist nur jeder 10. Messpunkt dargestellt.

Entfernt man die oberen 5 μm der Glaskeramik durch Polieren, erhält man mit DS-XRD ausschließlich KMK und Zirkoniumtitanat-Reflexe (Abb. 5-4). Das zeigt, dass alle HQMK mit Ausnahme der oben beschriebenen etwa 1 μm dünnen Schicht tatsächlich in KMK umgewandelt sind. Im Diffraktogramm der Randschicht zeigt der 201-KMK-Reflex eine deutliche Schulter, die durch den 101-HQMK-Reflex bedingt wird. Diese Schulter und auch der 100-HQMK-Reflex verschwinden, sobald der oberste Schichtaufbau entfernt wird. Ferner wird durch die große Halbwertsbreite der HQMK-Reflexe deutlich, dass es sich um relativ kleine Kristallite handelt. Dieser Schichtaufbau stellte sich bei Proben mit hoher und niedriger TUF identisch dar.

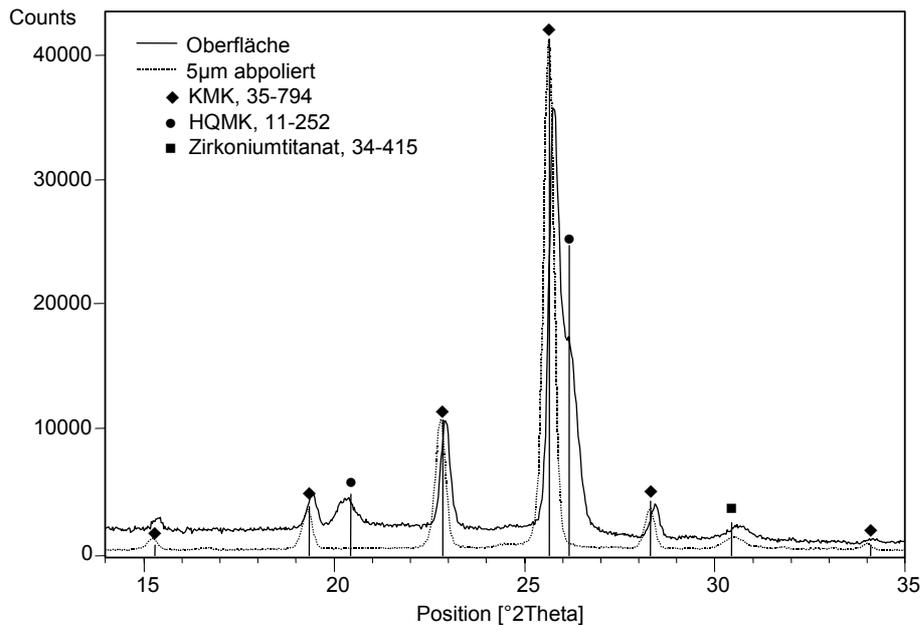


Abb. 5-4: Beugungsdiagramm der direkten Randschicht und nach Entfernen der ersten 5 µm, DS-XRD, Einstrahlwinkel $\omega = 5^\circ$.

Im REM wurde eine große Anzahl von Proben mit unterschiedlicher TUF verglichen. Bis zu einer Tiefe von 400 µm wurden Bilder hinsichtlich Gefügeausbildung, Korngröße, Restglasphasenanteil und Sekundärphasen ausgewertet. Der Gefügebau des Bulk stellt sich im angeätzten und polierten Bulk-Gefügebild (Abb. 5-5) wie folgt dar:

Die Restglasphase sitzt in diskreten „Taschen“. Es findet keine komplette Benetzung der Körner statt. Es wurde kein Versuch unternommen, die Flächenwinkel θ zu bestimmen. Dennoch können einige qualitative Aussagen getroffen werden. Die Flächenwinkel liegen hier meist im Bereich $120^\circ > \theta > 60^\circ$. Nach einem Modell von LEE und COOPER ist damit die Bildung von fest-fest Grenzflächen energetisch begünstigt und zwischen den Körnern liegt theoretisch keine Glasphase vor [Lee97]. Somit ist zwischen den KMK keine Restglasphase vorhanden, die die Ausbreitung von Rissen, die bei der TUF-Prüfung zum Versagen führen, beeinflussen könnte. Genauer wird der Einfluss eines eventuellen Restglasphasen-Netzwerkes auf die TUF mit einer Untersuchung der induzierten TUF-Risse (transkristallin oder interkristallin) überprüft, die in Kap. 6.1 durchgeführt wird.

Die Korngrenzen der KMK erscheinen im Sekundärelektronenstrahl des REM heller. Dies kommt durch einen stärkeren Phasenkontrast der Sekundärphasen, die mit Ti, Zn und Zr schwerere Elemente enthalten und sich unter anderem an den Korngrenzen ausscheiden. Helle Kristallite (vermutlich Keimbildner) sind auch innerhalb der KMK erkennbar. Außerdem werden die Sekundärphasen weniger stark von der Ätzmischung angegriffen, so dass die Ränder der KMK überhöht sind. Diese Überhöhung wurde mit AFM-Aufnahmen (Atomic-Force-Microscopy) bestätigt (Abb. 5-6, helle Darstellung bedeutet Erhöhung). Ein weiterer Grund für die Überhöhung der Kornränder könnte auch noch eine unterschiedliche Schleif- oder Polierbarkeit der einzelnen Phasen sein. Die Identifikation der Sekundärphasen im

REM mit EDX war aufgrund der geringen Kristallitgröße der Sekundärphasen nicht möglich. Hierfür und zur weiteren Gefügebeschreibung wurden TEM-Aufnahmen angefertigt.

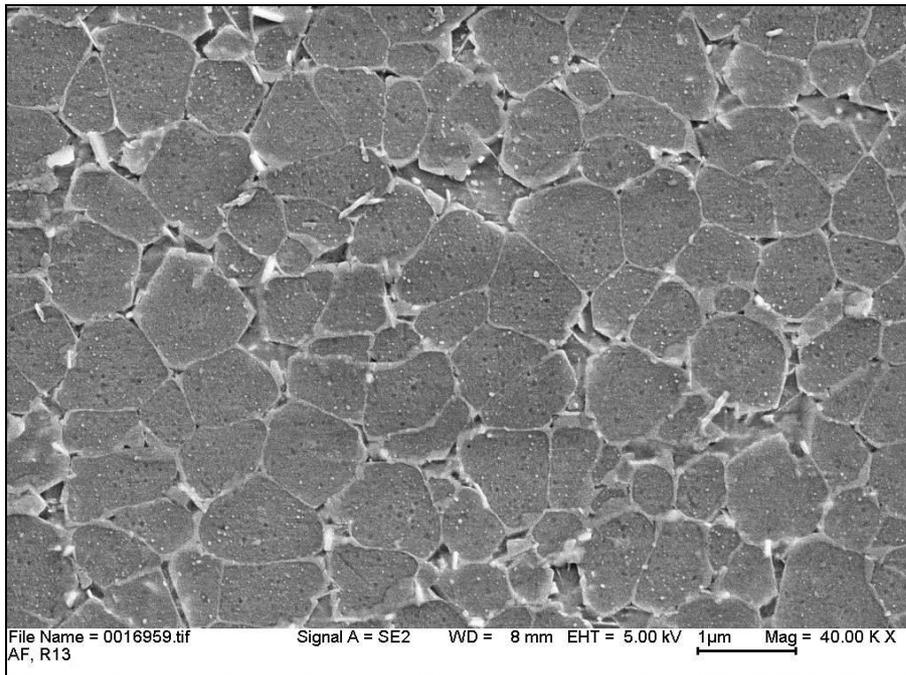


Abb. 5-5: Polierter und angeätzter Bulk im KMK-Zustand, REM Aufnahme.

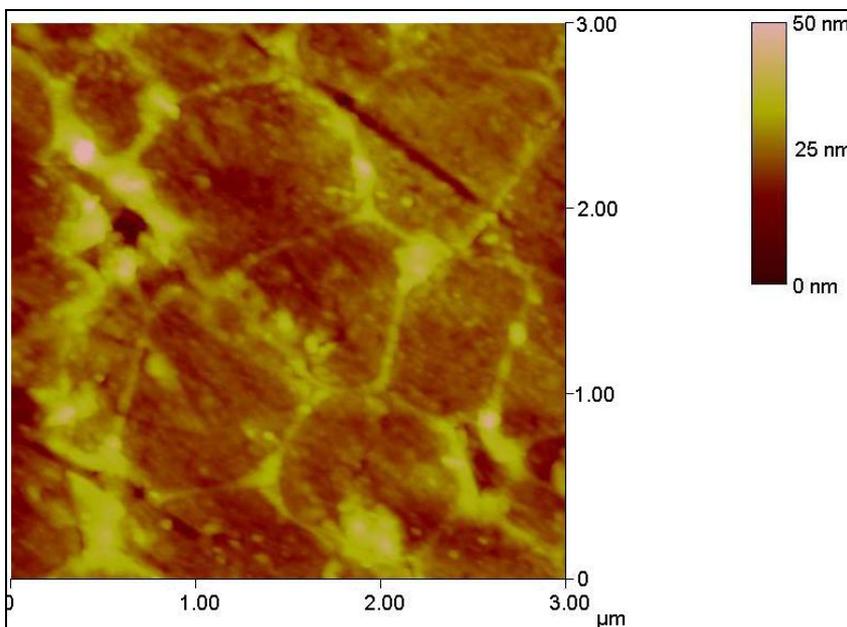


Abb. 5-6: Polierte und angeätzter Bulk im KMK-Zustand, AFM Aufnahme.

Im TEM bestätigen sich die im REM gewonnenen Ergebnisse. Die in Abb. 5-7 nummerierten Sekundärphasen sind in Abb. 5-8 bis Abb. 5-12 mit Elektronenbeugung und EDX-Spektrum identifiziert. Die Fe, Cu und Cr-Anteile in den EDX-Spektren sind durch den Probenträger bedingt.

Abb. 5-7 zeigt, wie die Sekundärphasen einen KMK umsäumen. Innerhalb der KMK erkennt man Bragg-Linien, die bei Probenkipfung durch den Kristall laufen. Dies ist ein Hinweis auf eine relativ stark fehlgeordnete Struktur der Kristalle. Rutil (Sekundärphase 4) und Gahnit (Sekundärphase 1) scheiden sich nur in die Glasphase oder zwischen Korngrenzen aus und sind nie komplett in einen einzelnen KMK eingeschlossen. Dass Ti an die Korngrenzen wandert, ist für eine ähnliche KMK-Glaskeramik auch von CHYUNG [Chy69] beobachtet worden. Die KMK-Körner zeigen eine Vielzahl von kleinen, eingeschlossenen Kristalliten, die als Zirkoniumtitanat identifiziert werden konnten. Während Zirkoniumtitanat schon im HQMK-Zustand in der Glaskeramik vorhanden ist, scheiden sich Rutil und Gahnit erst bei höherer Temperatur aus der Glas- oder HQMK-/KMK-Phase aus.

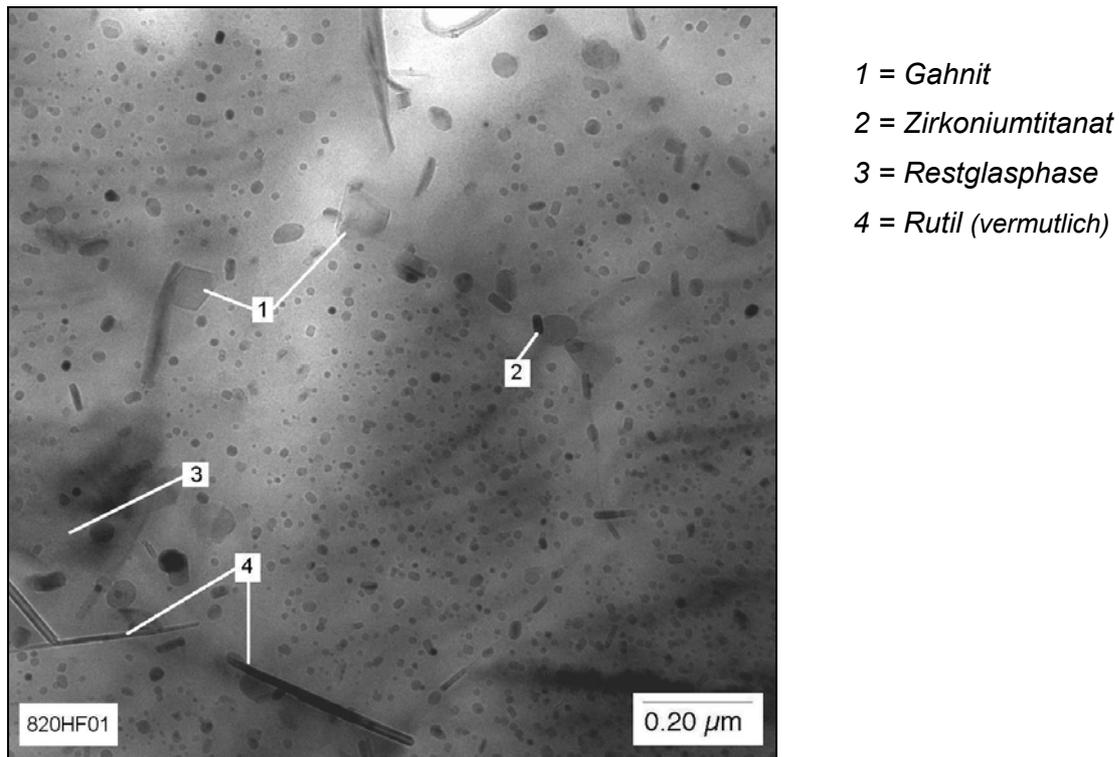


Abb. 5-7: Sekundärphasen und Restglasphase, TEM.

Abb. 5-8a,b zeigt ein Beugungsbild und ein EDX-Spektrum eines KMK mit Si und Al als Hauptkomponenten, wobei Ti- und Zr-Peaks auf die im KMK eingelagerten Zirkoniumtitanate zurückzuführen sind. Mg konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Ob tatsächlich wie im EDX zu erkennen Ba im KMK vorhanden ist, kann nicht eindeutig bestimmt werden, da die L_{α} -Linie des Ba bei 4,47 keV zu sehr mit der K_{α} -Linie als stärkste Linie des Ti bei 4,51 keV überlappt und Ba mit weniger als 1 Gew% in der Glaskeramik vertreten ist. Wie am Al/Si-Verhältnis abzuschätzen ist, handelt es sich um einen relativ Si-reichen Mischkristall.

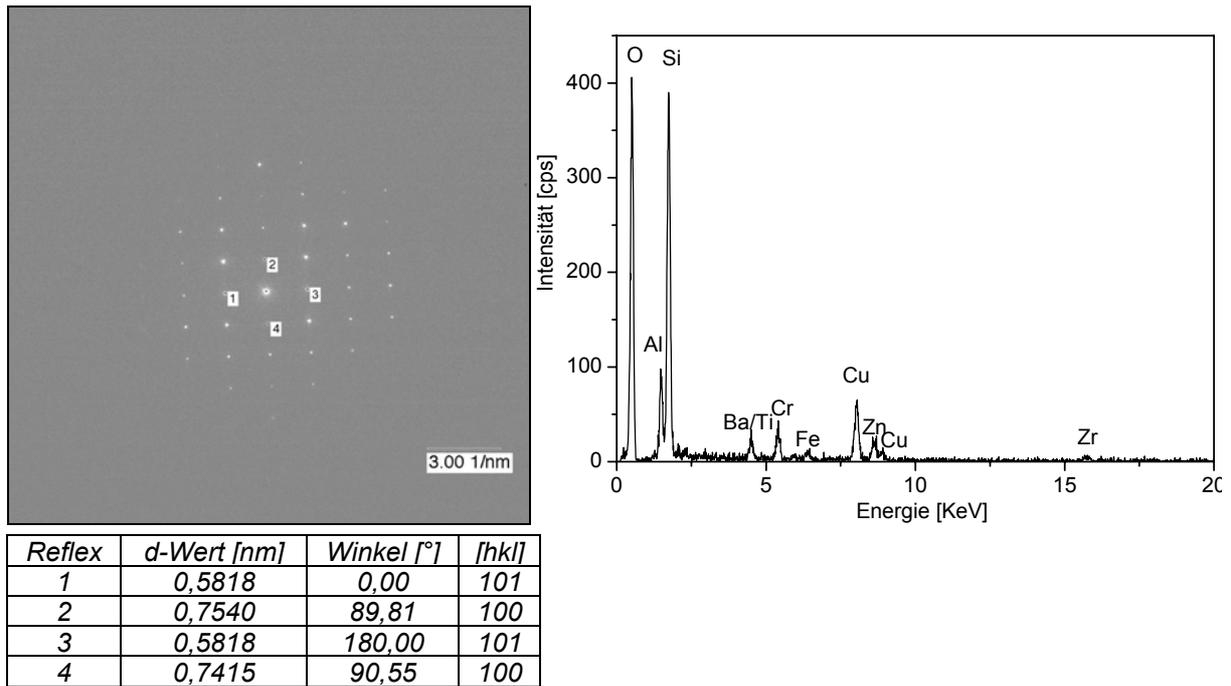


Abb. 5-8a, b: SA-Beugung, Indizierung (XRD-Pattern 35-797) und EDX-Spektrum des KMK.

Abb. 5-9a zeigt ein hochsymmetrisches Beugungsbild der Sekundärphase 1, das in Verbindung mit dem EDX-Spektrum Abb. 5-9b eindeutig der kubischen Phase Gahnit, $ZnAl_2O_4$, zuzuordnen ist. Dieser Zn-Spinell hat überraschender Weise einen plättchenförmigen Habitus. Daher kann er im TEM und im REM als Plättchen, als dünne Nadel oder im Anschliff in Zwischenformen auftreten. Der plättchenförmige Habitus des Gahnits erklärt sich vermutlich dadurch, dass er sich ausschließlich zwischen den KMK ausscheidet, wie später gezeigt wird (vergleiche Abb. 5-13).

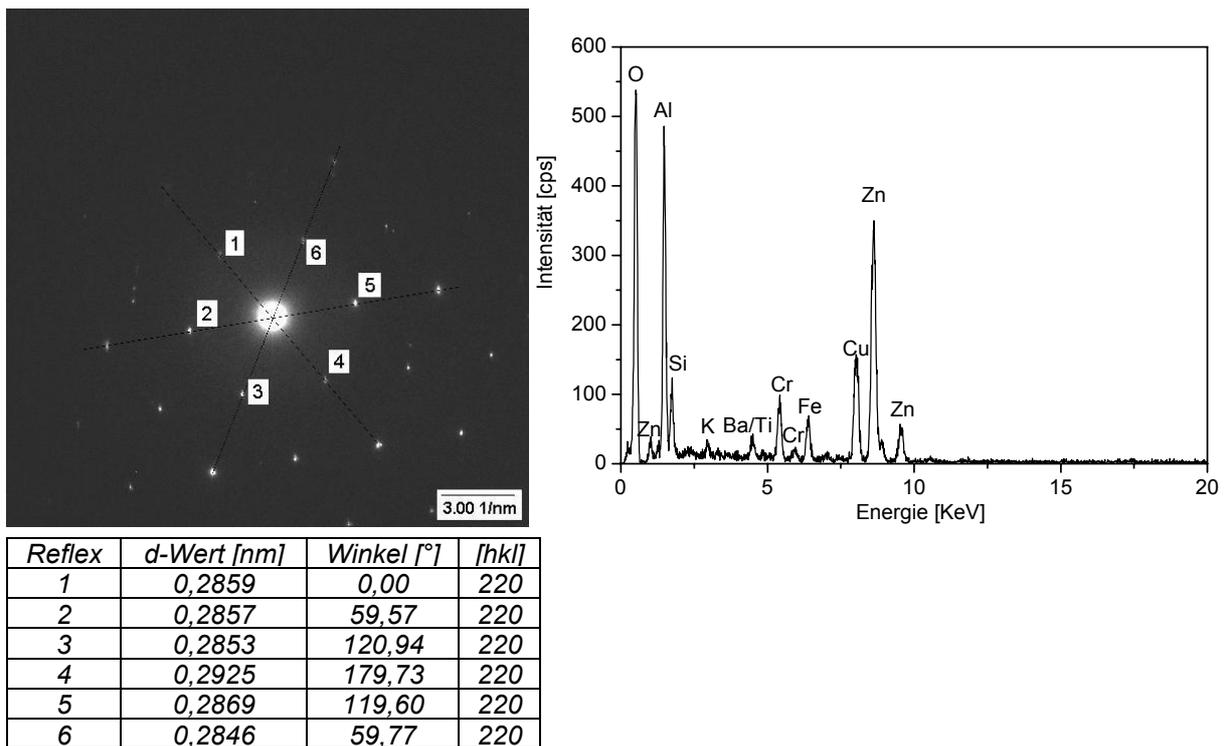


Abb. 5-9a, b: SA-Beugung, Indizierung (XRD-Pattern 5-669) und EDX-Spektrum des Gahnit (Nr. 1).

Abb. 5-10a,b zeigt ein Beugungsbild und ein EDX-Spektrum eines orthorhombischen Zirkoniumtitanat-Kristalls, $ZrTiO_4$, Sekundärphase 2. Zirkoniumtitanat scheidet sich während der Keimbildnerausscheidung aus und wird eingeschlossen, wenn HQMK aufwächst. Zum Teil wird es nach Abb. 5-7 auch an die Korngrenzen gedrängt.

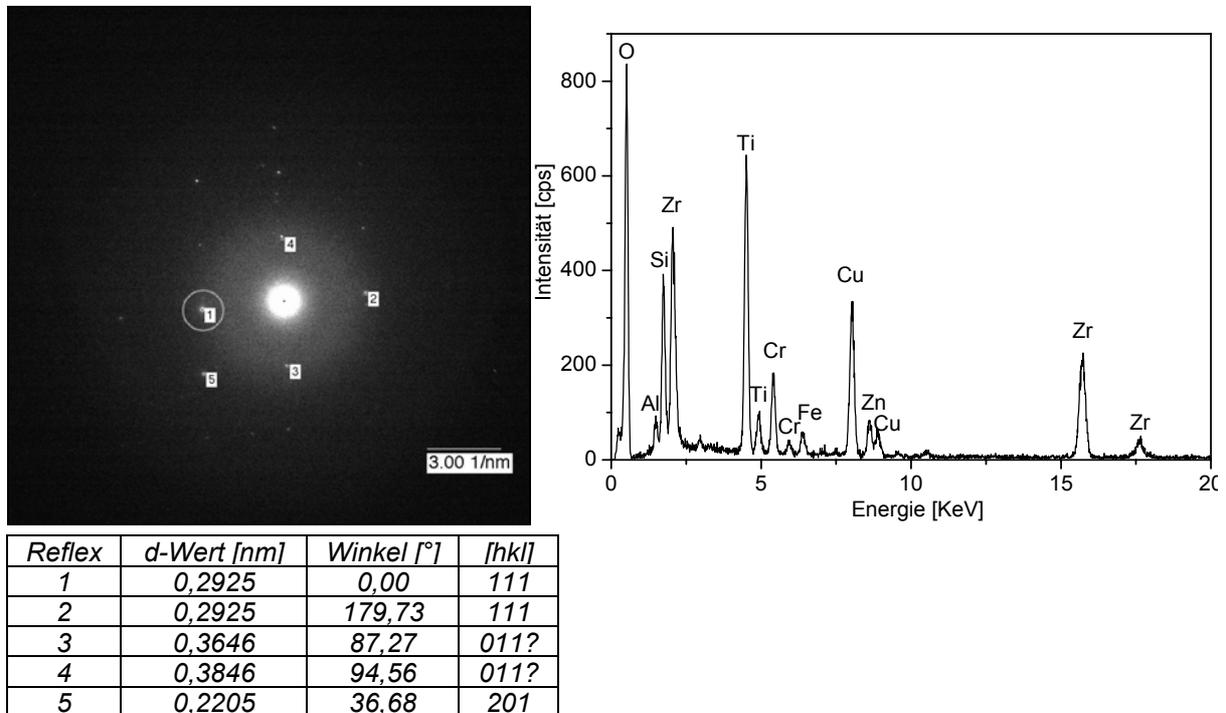


Abb. 5-10a, b: SA-Beugung, Indizierung (XRD-Pattern 34-415) und EDX-Spektrum des Zirkoniumtitanat (Nr. 2).

In Abb. 5-11a,b ist ein Beugungsbild und EDX-Spektrum der Restglasphase dargestellt, Sekundärphase 3. Aufgrund der nur diffusen Reflexe kann die Phase eindeutig als amorph identifiziert werden. Im EDX erkennt man eine starke Si-Anreicherung mit einem deutlichen As-Anteil. Im Vergleich zum KMK zeigt die Restglasphase ein deutlich höheres Si/Al-Verhältnis, ist also Si-reicher als dieser. Das EDX bestätigt die Vermutungen, dass sich As und vermutlich auch Ba als für den KMK inkompatible Elemente in der Glasphase anreichern.

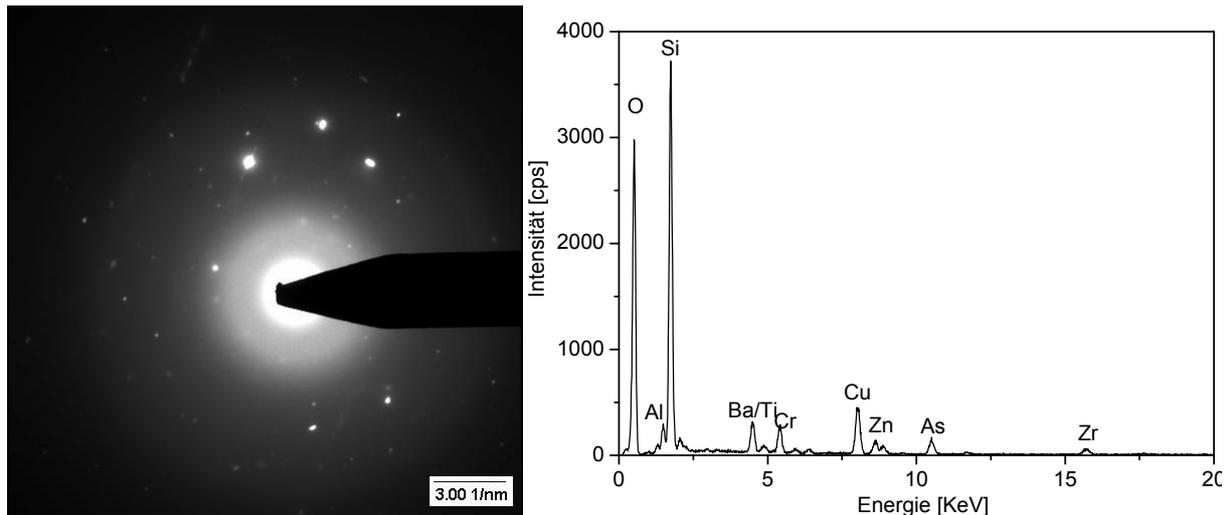


Abb. 5-11a, b: SA-Beugung und EDX-Spektrum der Restglasphase (Nr. 3).

Abb. 5-12 zeigt ein EDX-Spektrum der dünnen Nadeln, Sekundärphase 4. Hierbei handelt es sich vermutlich um Rutil, TiO_2 , der jedoch mit Elektronenbeugung nicht identifiziert werden konnte. Da Gahnit einen plättchenförmigen Habitus zeigt, besteht hier vom Aussehen eine prinzipielle Verwechslungsmöglichkeit mit parallel zu $[001]$ angeschnittenen Gahnit-Kristallen. Das EDX deutet aber aufgrund seiner extremen Ti und fast fehlenden Zr und Zn-Anreicherung auf Rutil hin. Dies wäre auch im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung verständlich, da Ti in der etwa doppelten Menge wie Zr in der Glaskeramik vorhanden ist und nicht komplett über die Bildung von Zirkoniumtitanat auskristallisiert. Zirkoniumtitanat kann zwar Ti-reicher werden, eine Srilankit-Phase (ZrTi_2O_6) wurde aber in ähnlich zusammengesetzten Glaskeramiken nicht beobachtet [Gab02]. Die Temperung bei einer T_{max} von mehr als 1000°C spricht auch für eine Ausscheidung des Ti als Rutil.

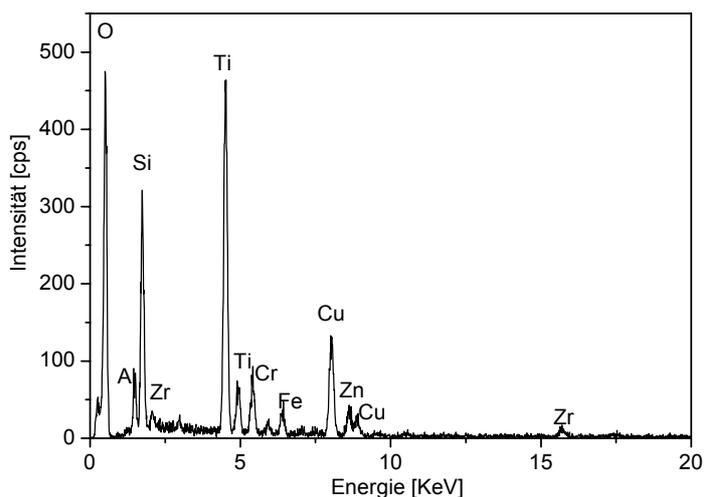


Abb. 5-12: EDX-Spektrum der TiO_2 -reichen Phase (Nr. 4), vermutlich Rutil.

Abb. 5-13 zeigt, dass die Glasphase in Taschen sitzt und zwischen den KMK keine Restglasphase¹⁰ vorhanden ist. BOLD und GROVES [Bol78] haben in einer ähnlichen KMK-Glaskeramik ebenfalls keine Glasphase zwischen den Körnern entdeckt. Auf den Korngrenzen sind Zirkoniumtitanat- und Gahnit-Kristallite zu erkennen. Es wurden keine im KMK eingeschlossenen Gahnite gefunden.

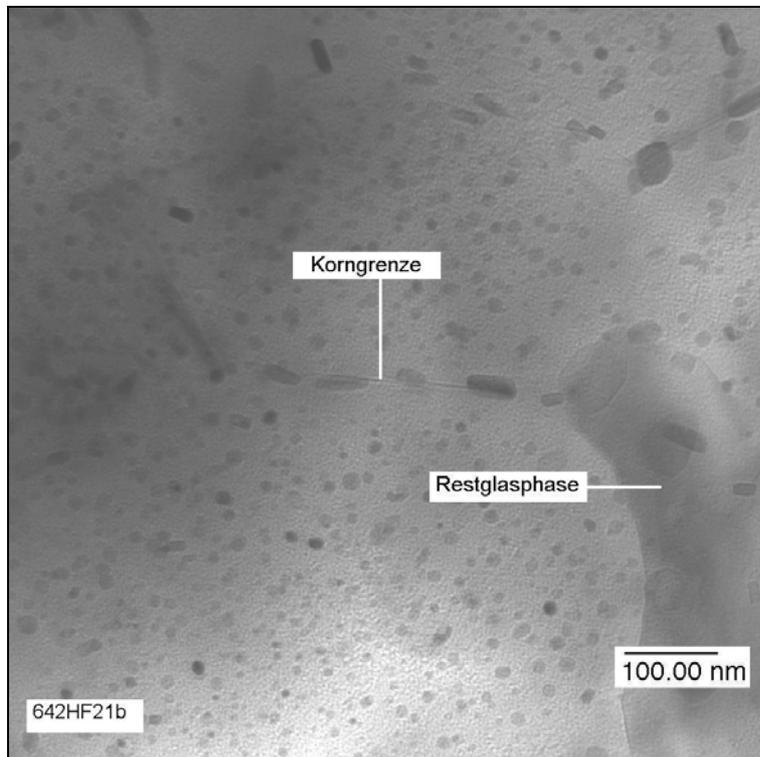


Abb. 5-13: Korngrenze zwischen zwei KMK, TEM.

5.2.2 Bildgebende Gefügeanalyse

Im Rahmen der Gefügeuntersuchungen wurden REM-Querschliff-Bilder in verschiedenen Abständen von der Oberfläche bis in eine Tiefe von 100 μm , innerhalb der sich zumindest erste Unterschiede erkennen lassen müssten, aufgenommen und mit bildgebender Gefügeanalyse (ImageC, Imtronic) ausgewertet. Daraus sollten quantitative Aussagen über den Anteil der Restglasphase und der Korngröße des KMK abgeleitet werden. Es wurden je fünf REM-Bilder pro Tiefe mit 50.000-facher Vergrößerung aufgenommen (circa 50 bis 70 Körner pro Bild). Diese Bilder wurden über Linearanalyse hinsichtlich Anteil Restglasphase (Abb. 5-14a) und mittlere lineare Korngröße (MLK, Abb. 5-14b) mit 10 horizontalen Schnittgeraden ausgewertet¹¹. Bei allen Untersuchungen wurden Proben mit hoher und niedriger TUF verglichen. Der Anteil an Restglasphase liegt danach bei Standardumwandlung im Mittel bei

¹⁰ Um eindeutig die Abwesenheit von Glasphase im nm-Bereich zwischen zwei Körnern bestätigen zu können, müssten High-Resolution-TEM-Aufnahmen angefertigt und Netzebenen abgebildet werden. Allerdings muss man sich dann auch die Frage stellen, ob zwischen zwei kristallinen Phasen aufgrund von wenigen Atomlagen die Ab beziehungsweise Anwesenheit einer amorphen Phase bestimmt werden kann und wie groß deren Einfluss wäre.

8,2 Vol%; die mittlere lineare Korngröße liegt bei 0,67 μm . Die vertikalen Balken der Korngrößenbestimmung in Abb. 5-14b sind keine Fehlerbalken, sondern zeigen die Längenverteilung der ausgemessenen Schnittgeraden.

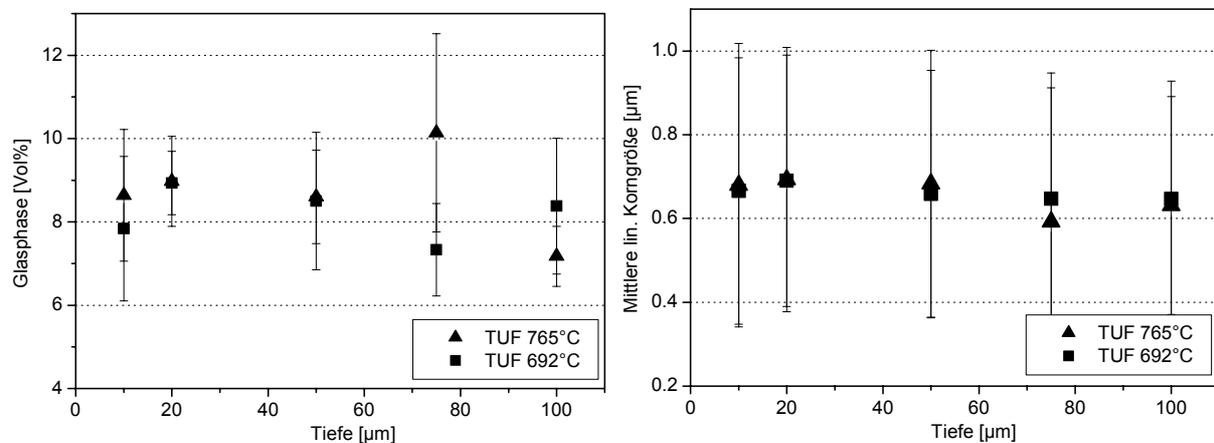


Abb. 5-14a, b: Anteil Restglasphase und mittlere lineare Korngröße in Abhängigkeit der Tiefe.

Über bildgebende Gefügeanalyse konnte im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens bei Schritten von 10 μm kein Unterschied zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF bis in eine Schichttiefe von 100 μm gefunden werden. Die Fehlerbalken bei der Auswertung des Restglasphasenanteils zeigen, dass Schwankungen von bis zu 3 Vol% nicht aufgelöst werden können.

5.3 Abschätzungen zur Zusammensetzung des KMK und der Glasphase

Die Zusammensetzung des KMK kann aus XRD-Aufnahmen nur sehr grob abgeschätzt werden, da keine Daten über Mg-haltige LiAl-KMK vorliegen. Aufgrund des Restglasphasenanteils der aus der bildgebenden Analyse bestimmt worden ist, ist es möglich, die ungefähre Zusammensetzung des KMK abzuschätzen. Auf diese Weise kann wiederum die Zusammensetzung der Restglasphase bestimmt werden und es können Aussagen zum Beispiel über die Viskositätsveränderung vor und während der KMK-Bildung getroffen werden. Für die Abschätzungen werden folgende Annahmen gemacht:

1. Das Li / Mg Verhältnis des KMK ist identisch mit dem Li / Mg Verhältnis des Grünglases.
2. Die Mole KMK, die auskristallisieren, werden durch den Li-Anteil im KMK bestimmt. Alle durch den Li-Anteil im KMK theoretisch auskristallisierbaren Mole KMK kristallisieren aus. Diese Annahme entspricht der allgemeinen Vorstellung, dass, sobald ein Al-Überschuss vorhanden ist, alle Komponenten, die zur Ladungskompensation beitragen, vollständig in

¹¹ Die MLK ist nicht zu verwechseln mit der tatsächlichen Korngröße. Da nicht alle Körner in der gleichen Ebene durchschnitten werden, liegt die MLK bei zum Beispiel kugelförmigen Körnern immer unter der eigentlichen Korngröße.

die kristalline Phase eingebaut werden [Pet91]. Das bedeutet für diesen Fall also, dass kein Li und kein Mg in der Glasphase verbleibt.

- Das Verhältnis Al / Si im KMK ändert sich, weil der KMK mit abnehmender Restglasphase Si-reicher wird. Da aber immer alles Li und Mg in den KMK eingebaut wird, ist die Menge Al, die in der Restglasphase verbleibt konstant. Da Si in der Restglasphase abnimmt, nimmt lediglich die relative Menge Al in der Restglasphase zu.
- Alles Zn bildet $ZnAl_2O_4$ (Gahnit). Diese Annahme ist wohl am kritischsten zu betrachten, da auch im KMK Zn gelöst sein kann [GMü74]. Die Vereinfachung wird aber dadurch abgemildert, dass das Zn unabhängig ob es im KMK gelöst oder als Gahnit vorliegt, wahrscheinlich nicht oder nur sehr untergeordnet zur Zusammensetzung der Restglasphase beiträgt.
- Alles Zr bildet $ZrTiO_4$ (Zirkoniumtitanat).
- Überschüssiges Ti bildet TiO_2 (Rutil).

Insgesamt wird die Glasphase also von dem Überschuss an Al und Na, K, As und Ba mit einer zusätzlichen, unbekanntenen Menge Si gebildet. Im nächsten Ansatz wird aus dem Ergebnis der bildgebenden Gefügeanalyse der Anteil an Restglasphase bestimmt. Dieser liegt bei circa 8 Vol% was circa 12 Mol% entspricht. Um nun auf mehr als 90 Vol% Kristallphase zu kommen, muss entsprechend KMK auskristallisieren. Die Anteile an Zirkoniumtitanat, Gahnit und Rutil werden nach oben genannten Annahmen als unverändert vorausgesetzt.

Wenn nun mehr KMK auskristallisiert, wird dieser KMK Li-ärmer, da davon ausgegangen wird, dass zu keinem Zeitpunkt Li in der Restglasphase verbleibt. Anders ausgedrückt heißt das, dass der KMK Si-reicher wird. Mit diesen Annahmen ergibt sich folgendes Bild für die Zusammensetzung des KMK (Abb. 5-15) und der Restglasphase (Abb. 5-16):

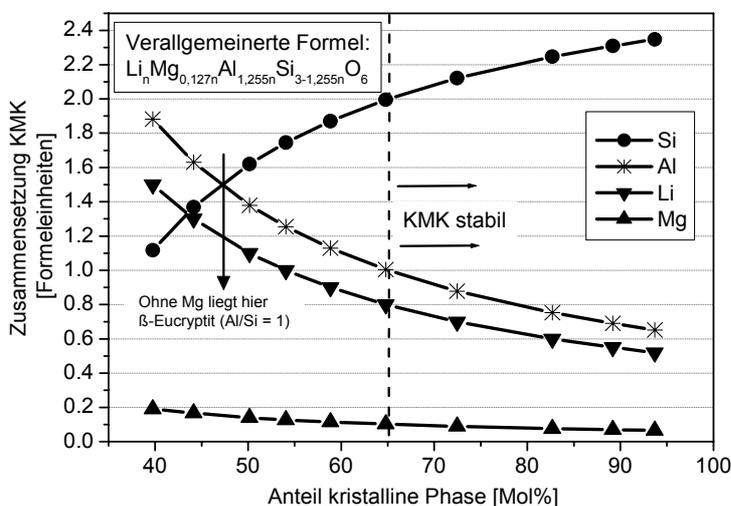


Abb. 5-15: Zusammensetzung des KMK in Abhängigkeit der Menge an kristalliner Phase.

Der Anteil an Si in der Restglasphase nimmt kontinuierlich ab, da mit Zunahme des kristallinen Anteils hauptsächlich Si in den HQMK und später in den KMK eingebaut wird. Die für den KMK inkompatiblen Elemente wie Ba, K, Na und As gewinnen in der Glasphase an Bedeutung.

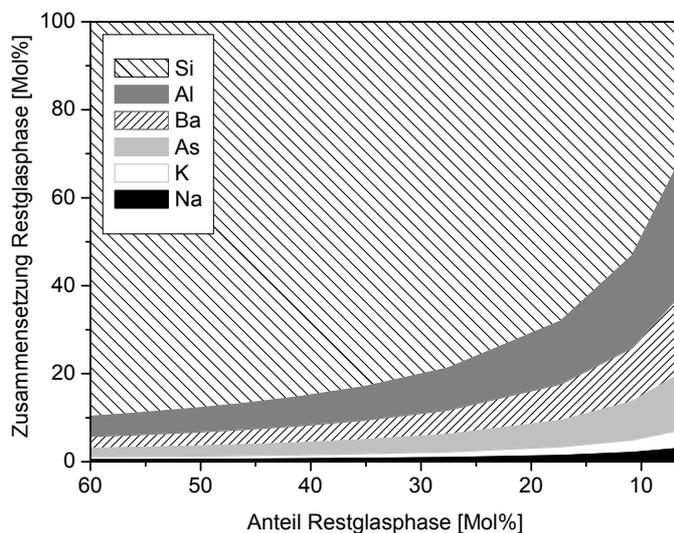


Abb. 5-16: Zusammensetzung der Restglasphase in Abhängigkeit des Anteils an Restglasphase.

Mit der bildgebenden Gefügeanalyse wurde ein Restglasphasenanteil von etwa 8 Vol% ermittelt, was 12 Mol% Restglasphase entspricht. Ein kristalliner Anteil von also 88 Mol% kann nach den oben genannten Überlegungen nur mit einer KMK-Stöchiometrie von circa $\text{Li}_{0,52}\text{Mg}_{0,07}\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{2,35}\text{O}_6$ erreicht werden. Diese Zusammensetzung lässt sich daher als Abschätzung für den KMK im transluzenten Zustand bei der vorliegenden Zusammensetzung ermitteln. Leider liegen in der Literatur keine Daten für Gitterkonstanten zu der ermittelten generellen KMK-Formel vor. Insbesondere fehlen Untersuchungen zu LMAS-Systemen (wobei hier unter Umständen auch noch Zn im Mischkristall vorliegen kann).

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Eine „klassische“ Gefügeanalyse wurde durchgeführt, um das Material hinsichtlich mikroskopischer Gefügemerkmale zu charakterisieren. Die Glaskeramik zeigt ein isomorphes Gefüge mit einer mittleren Korngröße der KMK-Hauptkristallphase von etwa $0,7 \mu\text{m}$. An Sekundärphasen sind Zirkoniumtitanat, Gahnit und wahrscheinlich Rutil identifiziert worden. Weiterhin zeigt das Material einen Schichtaufbau in den ersten $2 \mu\text{m}$. Dieser Schichtaufbau kann aber, wie auch in späteren Untersuchungen gezeigt wird, aufgrund seiner geringen Dicke von nur $2 \mu\text{m}$ nicht mit der TUF in Verbindung stehen.

Die Zusammensetzung der Glasphase wird nach den Abschätzungen in Kap. 5.3 anfangs von Si dominiert. Mit einsetzender und fortschreitender Umwandlung nimmt der Si-Anteil in der Restglasphase und damit auch der Einfluss des Si auf die Eigenschaften der Glasphase ab. Bei Umwandlung des HQMK in KMK fällt durch die Abnahme der Glasphase und Si-An-

reicherung im KMK der Si-Anteil in der Restglasphase bei noch 12 Mol% Restglasphase bis auf circa 50 Mol% ab. Die Glasphase wird relativ an Al, As, Ba, Na und K angereichert. Die stöchiometrische Zusammensetzung des KMK kann mit etwa $\text{Li}_{0,52}\text{Mg}_{0,07}\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{2,35}\text{O}_6$ abgeschätzt werden. Durch die Abnahme der Glasphase steigt vermutlich mit der KMK-Bildung die Viskosität des Materials an (diese Annahme wird in Kap. 7.2 bestätigt). Der Restglasphasenanteil im transluzenten Zustand beträgt etwa 8 Vol%.

In den werkstoffmechanischen Kenndaten wurden bis zu einer Schichttiefe von 100 μm und einer Auflösung von circa 5 μm keine signifikanten Unterschiede zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF gefunden. Somit können die aufgeführten „klassischen“, makroskopischen (Bulk-)Materialkenngrößen E , ν und α nicht für den durch das Temperprogramm bedingten TUF-Gewinn verantwortlich sein. Sowohl in den XRD- als auch in den REM- und TEM-Untersuchungen wurden Proben mit hoher und niedriger TUF verglichen. Die Analysen haben keine mikroskopischen Gefügeunterschiede hinsichtlich Kornform oder Korngröße ergeben. Weiterhin zeigen Phasenzusammensetzung, Verteilung und Menge der Sekundärphasen und der Restglasphase keine hier ermittelbaren Unterschiede.

Verschiedene Arbeiten beschreiben, dass in bestimmten Glaskeramiken des LAS-Systems die Umwandlung HQMK in KMK an der Randschicht bis in etwa 100 μm Tiefe verzögert ablaufen kann und das Innere zuerst umwandelt [All80], [Pan83], [Str89], [Gün92]. Wird die Umwandlung abgebrochen (sog. partielle Umwandlung), so entstehen in dieser „Zweiphasen“-Glaskeramik durch die unterschiedlichen TAK der beiden Kristallphasen beim Abkühlen Druckspannungen in der Randschicht. Anhand der DS-XRD-Ergebnisse, die eindeutig zeigen, dass die gesamte Glaskeramik bis auf die ersten 600 nm in KMK umgewandelt ist, kann eine partielle Umwandlung jedoch ausgeschlossen werden.

6 Untersuchungen zur TUF der Glaskeramik

In Kap. 5 konnten keine relevanten Gefügeunterschiede zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF aufgezeigt werden. Nach Gl. 2-6 bleibt als Materialgröße nur noch σ , die Bruchfestigkeit des Materials als „TUF-Ursache“ übrig. Somit kommen somit nur noch Eigenspannungen in Frage, die zumindest nicht durch offensichtliche Gefügeunterschiede wie zum Beispiel inhomogene Sekundärphasenausscheidung bedingt werden. Im Folgenden wird daher das Verhalten der Glaskeramik bei der TUF-Prüfung betrachtet. Um auszuschließen, dass die Probenoberflächen unterschiedlich hart sind und damit eine unterschiedliche Verletzbarkeit bei der Schmirgelung zeigen, wird auch die primäre Risseinbringung untersucht. Die Rissausbreitung unter TUF-Prüfung wird mit werkstoffmechanischen Kenngrößen beschrieben und die TUF wird auf diese Kenngrößen zurückgeführt.

6.1 Primärriss-Charakterisierung

Zum besseren Verständnis der Vorgänge, die zu einem Bruch der Platte im Laufe der TUF-Prüfung führen, wurde die Risseinbringung näher betrachtet. Die zur TUF-Prüfung eingebrachten Primärrisse wurden vor der Prüfung im REM untersucht. Geht man vom spröde-elastischen Fall aus, kann man die Verletzung und Risseinbringung bei dem Schmirgelvorgang wie folgt beschreiben:

Zusätzlich zu einer Hertz'schen-Flächenpressung durch die Normalkraft (Auflast) kommt es durch die Horizontalkraft (Reibung und spanender Materialabtrag) bei der Schmirgelverletzung vor dem Schmirgelkorn zur Ausbildung von Druckspannungen und hinter dem Korn zu Zugspannungen. Die beiden Spannungsfelder überlagern sich und durch die Scherspannungen bilden sich unter der Schmirgelfurche, die durch den Materialabtrag entsteht, Tiefenrisse aus. Der Materialabtrag wird durch die horizontalen Schleifkräfte bedingt. Die schematische Darstellung der Rissausbildung hinter einem Schmirgelkorn ist in Abb. 6-1 gezeigt [Nat94]:

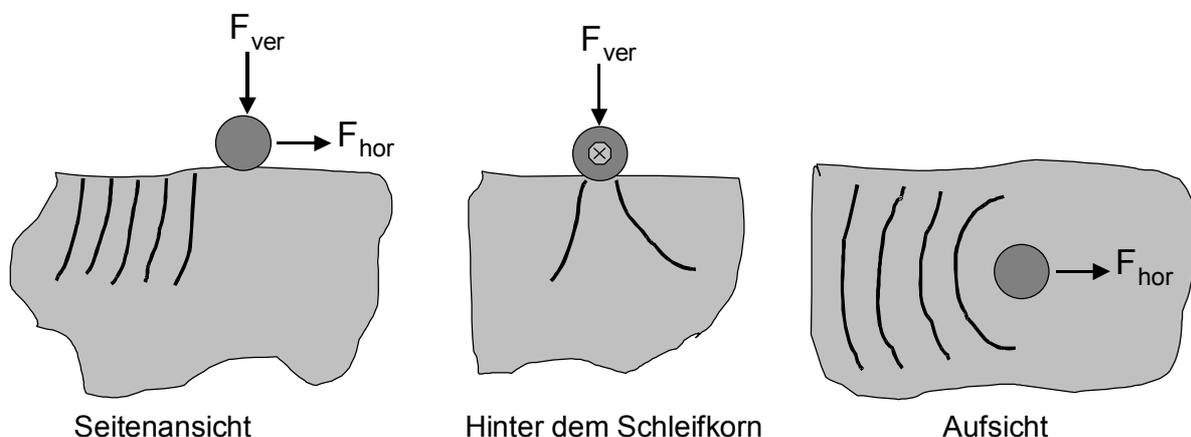


Abb. 6-1: Schematische Rissausbildung bei Schmirgelverletzung.

Die Wechselwirkungen zwischen den Schleifkörnern und der Glaskeramik können also als Hertz'sche-Flächenpressung aufgefasst werden, die von einem durch die Horizontalkräfte erzeugten Spannungsfeld überlagert wird.

Die im REM untersuchten Schmirgelrisse zeigten die oben beschriebene Ausbildung (Abb. 6-2). Der eigentliche Tiefenriss hat wie zu erkennen keinen direkten Kontakt zu der vom Schmirgelkorn verursachten Furche. Die Schmirgelfurchen sind bedingt durch die Korngrößenverteilung des Schmirgelpapiers unterschiedlich stark in Breite und Tiefe¹² ausgeprägt. Es hat sich während den Untersuchungen gezeigt, dass es nicht zwingend möglich ist, von einer starken Schmirgelfurche auf einen ausgedehnten Riss in die Tiefe zu schließen. Hier kommt vermutlich zum Tragen, dass unter kleineren Schmirgelkörnern eine höhere Flächenpressung vorliegt und damit auch hier weitreichende Tiefenrisse induziert werden können. Die beobachteten Risstiefen lagen zwischen 2 µm und 15 µm. Mit diesem Ergebnis kann ein Einfluß des in Kap 5.2.1 beschriebenen Schichtsystems, das nur 1,5 µm bis maximal 2 µm ausgedehnt ist, auf die TUF ausgeschlossen werden.

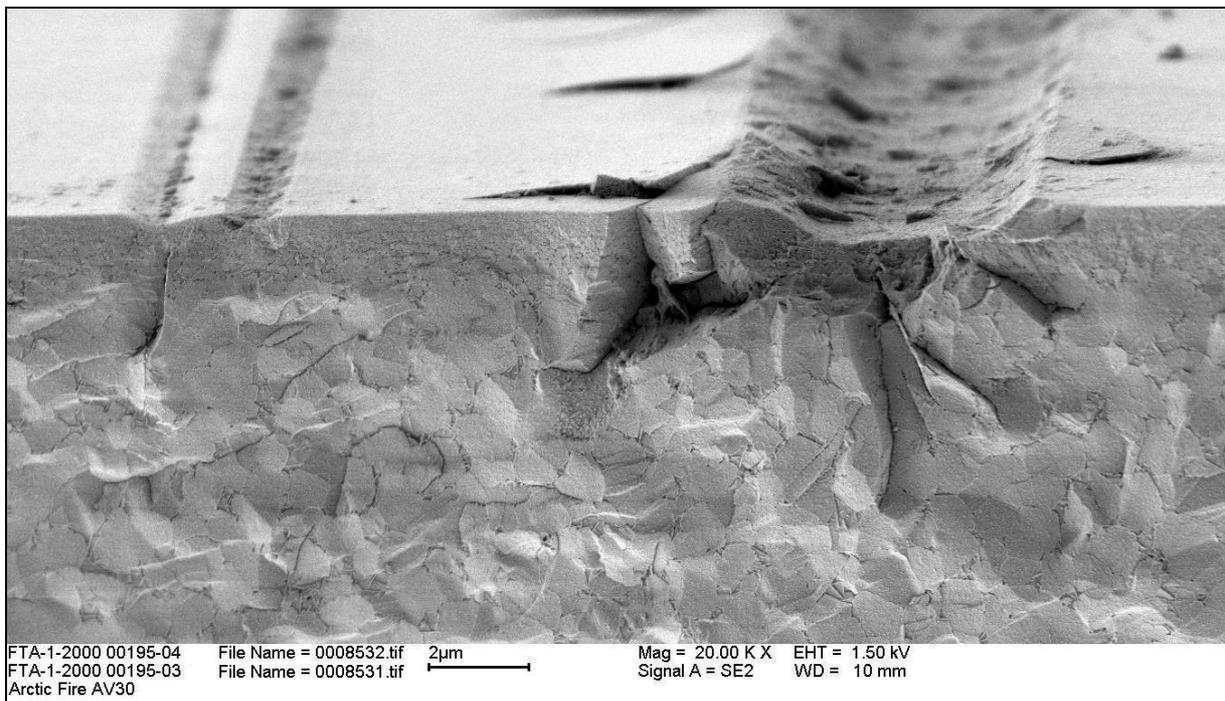


Abb. 6-2: Typische Tiefenrissausbildung bei Schmirgelverletzung. Das Bild ist aus 2 Einzelaufnahmen zusammengesetzt.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist, ob ausschließlich interkristalline Risse oder auch transkristalline Risse auftreten. Der erste Fall würde auf einen stärkeren Einfluss der Restglasphase oder der Kontaktzonen der Körner deuten, während beim zweiten Fall solche Einflüsse auch in Verbindung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.2 weitgehend ausgeschlossen werden könnten.

¹² Der eingeblendete Maßstab in Abb. 6-2 ist bedingt durch die Probenkipfung im REM nicht zur direkten Risslängenbestimmung geeignet!

In Abb. 6-3 ist eine REM-Querschnittsaufnahme eines schmirgelverletzten und angeätzten Gefüges gezeigt. Der Riss teilt Körner, verläuft also auch transkristallin. Die Riss-Verrundungen entstehen durch das Anätzen, das nötig ist, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. In mehreren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eingebrachte Risse transkristallin verlaufen, wobei das gelegentliche Auftreten von interkristallinen Rissen nicht ausgeschlossen werden kann. Dies spricht insgesamt gegen einen Einfluss der Kornkontaktzonen und der Restglasphase auf die Ausbreitung der Risse.

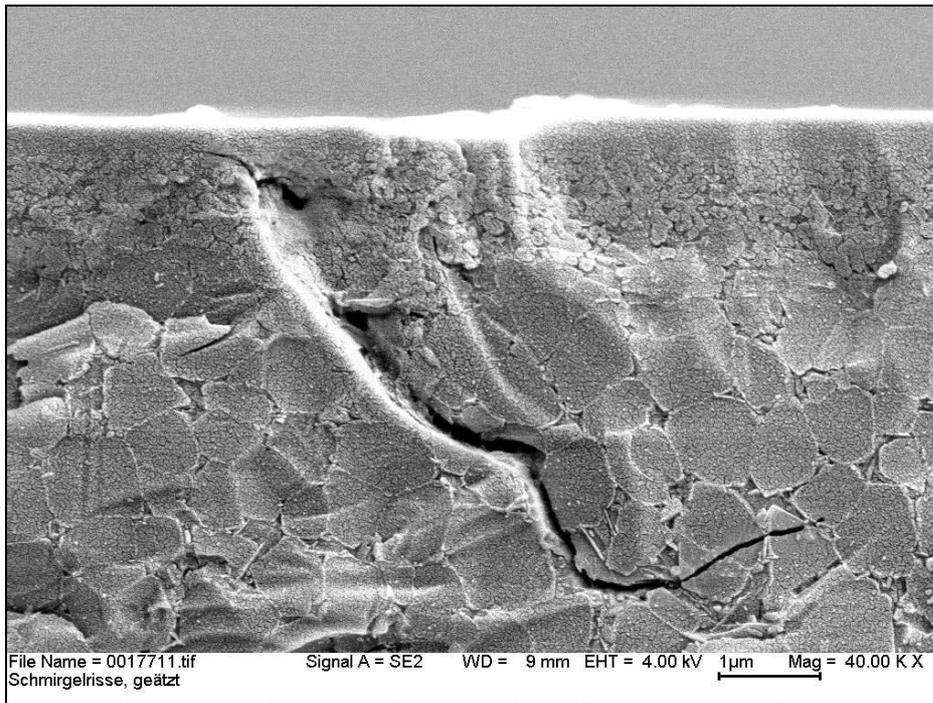


Abb. 6-3: Primärer Schmirgelrissverlauf im angeätztes Gefüge.

Bei Vergleich von Tiefenrisse in Proben mit hoher und niedriger TUF nach Schmirgelverletzung aber vor der Prüfung sind keine Unterschiede in Größe und Ausdehnungstiefe der eingebrachten Risse erkennbar (Tab. 6-1). Die Rissverläufe in Proben mit hoher und niedriger TUF sind identisch und es wurden in allen Chargen in vergleichbarem Maß sowohl kleine als auch große Kratzer ermittelt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Verletzlichkeit der Oberfläche die TUF-Unterschiede bedingt. Proben mit hoher und niedriger TUF unterscheiden sich also nicht in ihrer Risseinbringung oder Verletzbarkeit der Oberfläche und erfahren etwa gleich starke Schädigungen durch das Schmirgeln. Daraus folgt, dass die Aktivierungsenergie der Rissausbreitung während der TUF-Prüfung zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF verschieden sein muss. Dies kann bei identischem mikroskopischen Gefügebau nur dadurch bedingt sein, dass die Spannungen, die durch das umgebende Gefüge auf die Risspitze wirken, unterschiedlich hoch sind.

TUF [°C]	Mittelwert [μm]	Standardabweichung [μm]
668	11,8	2,3
739	10,8	2,0
769	11,8	4,4

Tab. 6-1: Risstiefenbestimmung in Proben mit unterschiedlicher TUF.

6.2 Korrelation TUF - Risszähigkeit

Proben mit unterschiedlich hoher TUF müssen sich nach den Ergebnissen in Kap. 6.1 in ihrer Rissausbreitung unterscheiden. Leider besteht keine Möglichkeit, die Risse „in-situ“ während der TUF-Prüfung zu beobachten und so ihr Wachsen bis zum Bruch zu verfolgen. Dies wäre ohne Zweifel die eleganteste Lösung. Es sollte sich aber ein Zusammenhang zwischen der TUF und der Risszähigkeit (K_{Ic} -Wert) des Materials aufzeigen lassen, da das Rissausbreitungsverhalten in direktem Zusammenhang mit der Risszähigkeit und den Spannungen an der Rissspitze steht.

In einem solchen Bruchscenario wächst der größte eingebrachte Riss weiter, wenn der maximale Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze die Risszähigkeit des Materials überschreitet. Die folgende Korrelation zwischen TUF und Risszähigkeit folgt wie in Kap. 2.2 diskutiert unter Vernachlässigung der geringen thermischen Leitfähigkeit.

6.2.1 Modell zur Korrelation TUF - Risszähigkeit

Meist wird zur Bestimmung der Risszähigkeit ein definierter Anriss in die Probe eingebracht (zum Beispiel durch Sägen mit einer feinen Diamantsäge) und in Belastungsart I , also Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene, belastet. Der Parameter K_I beschreibt dann den Spannungsintensitätsfaktor vor der Rissspitze. Dieser ist abhängig von der Höhe der Belastung σ , der eingebrachten Risslänge c_i und einer Funktion Y , die die Geometrie des Bauteiles in Verbindung mit der Risslänge berücksichtigt [Mun89]:

$$K_I = \sigma \sqrt{c_i} Y$$

Gl. 6-1

Das Rissausbreitungsverhalten ist somit abhängig von K_I , da die Spannungen vor der Rissspitze durch die Höhe dieses Spannungsintensitätsfaktors beschrieben werden. Wird nun der Riss belastet, nimmt K_I zu bis instabile Rissausbreitung einsetzt. Dieser kritische Wert wird als Risszähigkeit K_{Ic} bezeichnet.

Eine von der oben genannten Methode abweichende Möglichkeit die Risszähigkeit zu bestimmen ist über Vickerseindrücke gegeben. Hierzu wird mit einem Vickers-Diamantindenter mit definierter Last in das zu untersuchende Material gedrückt. Überschreitet K_I an der Spitze des Vickerseindrucks die Risszähigkeit des Materials, setzt instabile Rissausbreitung ein. Das bei einem Vickerseindruck entstehende Rissystem in *spröden* Materialien ist anhand Abb. 6-4 erklärt nach LAWN und FULLER [Law75]. Die Nummern im Text beziehen sich auf die schwarz hinterlegten Zahlen in der Abbildung:

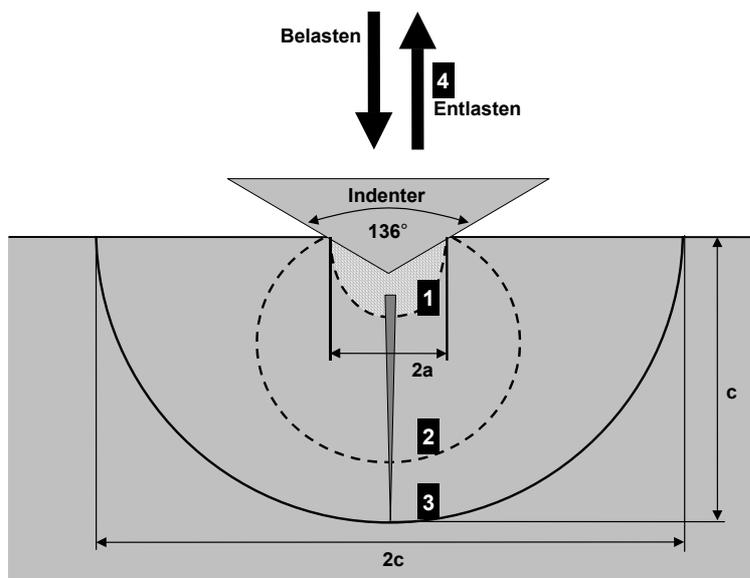


Abb. 6-4: Schematischer Ablauf eines Vickerseindrucks.

Unmittelbar unter der Indenterspitze treten die stärksten Zugspannungen auf. Es bildet sich direkt unter der Kontaktzone ein plastisch verformter Bereich aus (1, grau marmoriert), wobei die Größe der Kontaktzone abhängig von Last, Indentergeometrie und Härte der Probe ist. Unterhalb dieser plastisch verformten Zone findet eine elastische Verformung statt. Von diesem Bereich aus startet die Rissausbildung. Der verformungsinduzierte Riss wächst zuerst stabil als sogenannter Median-Riss (2, gestrichelt), wird aber leicht durch die umgebenden Gefügeeigenschaften beeinflusst.

Ab einem bestimmten Punkt bricht der Median-Riss zur Probenoberfläche durch, da die umgebenden Druckspannungen außerhalb der Kontaktzone den Riss nicht länger eindämmen können. Es bilden sich Halbmedian-Risse (3, durchgezogen) aus, die unter dem Kontaktpunkt zentriert sind. Bei niedrigen Lasten kann sich, wenn die Zähigkeit der untersuchten Phase sehr hoch ist, ein Palmqvist-Rissystem ausbilden. Dabei kommt es zu keinem Halbmedian-Riss, sondern zu Radialrissen an der Oberfläche, die nicht weit in die Tiefe reichen (vergleiche 6.2.2).

Der Bereich unterhalb der plastisch verformten Zone (1, grau marmoriert) wird während des Eindrucks wie oben erwähnt elastisch verformt. Beim Entlasten (4) schließt sich durch die Fehlanpassung zwischen der plastisch verformten und elastisch verformten Zone der Riss direkt unter dem Eindruck zum Teil wieder. Hier tritt im Prinzip der umgekehrte Effekt zum

Belasten auf und die Spannungsfelder kehren sich um. In oberflächennahen Bereichen wiederum führt die Spannungsumkehr zu Umfangszugspannungen, die die Halbmedian-Risse öffnen und an der Oberfläche sichtbar machen. Während des gesamten Vorganges werden somit zusätzliche Eigenspannungen eingebracht, die hauptsächlich bei der Entlastung entstehen, wenn die plastisch verformte Zone die elastische Rückverformung behindert.

Die an der Oberfläche gebildeten Risse der Länge $2c$ entsprechen bedingt durch ihre oben beschriebene Entstehung somit der doppelten Risslänge c in die Tiefe und sind symmetrisch um den Kontaktpunkt angeordnet. Die Länge der Eindruckdiagonale wird mit $2a$ beschrieben. Im Falle der statischen Prüfung werden nach Rücknahme der Prüfkraft F (also nach Rückverformung des elastischen Anteils) die Eindruckdiagonale und die Risslängen bestimmt. Die beim Eindruck aufgewendete mechanische Arbeit wird nur zum Teil als plastische Deformationsarbeit verbraucht. Bei Rücknahme der Prüfkraft bewirkt die oben beschriebene elastisch geleistete Arbeit wieder eine Rückverformung des Materials. Entsprechend der Definition $W = \int F dh$ (h als Eindringtiefe des Indenters) werden die Anteile an elastischer Arbeit W_e und plastischer Arbeit W_p durch die Flächen unter der entsprechenden Kraft-Weg-Kurve dargestellt, wobei die geleistete Gesamtarbeit $W_{tot} = W_e + W_p$ ist. Zur Auswertung werden nach Entlastung Risslänge und Eindruckdiagonale vermessen und über die bekannte Eindrucklast F der K_{Ic} berechnet, wobei gilt [Mun89]:

$$K_{Ic} = f_2 H \sqrt{a} \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{a}{c_i} \right)^{3/2} \quad \text{mit} \quad H = \frac{F}{2a^2} \quad \text{Gl. 6-2}$$

f_2 hängt von der Art des entstandenen Rissystems (Median oder Palmqvist) ab, das in Kap. 6.2.2 bestimmt wird. Nimmt man die Härte H , die hier der Vickershärte HV entspricht, als konstant an, erhält man:

$$K_{Ic} = \frac{1}{2} f_2 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{F}{c_i^{3/2}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

$F/c_i^{3/2}$ ist der Proportionalitätsfaktor aus Last und erzeugter Risslänge und im Fall $H = \text{konstant}$ ein direktes Maß für die Risszähigkeit. Die maximale Spannung, wenn K_{Ic} eintritt, folgt aus Gl. 6-1 nach:

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{f_3} \frac{K_{Ic}}{\sqrt{c_i}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

mit $f_3 = 1,99$ [Mun89]. Da die bei K_{Ic} -Bestimmung ermittelte Spannung σ_{\max} nach Gl. 6-4 zumindest qualitativ mit der maximalen (tangentialen) Bruchspannung $\sigma_{tan(R)}$ bei der TUF-Prüfung übereinstimmen sollte, kann ein Zusammenhang zwischen TUF und K_{Ic} angenommen

werden. Unter dieser Annahme müsste somit die TUF einer Probe mit der Risslänge c_i bei einem Vickerseindruck korrelierbar sein:

$$TUF \propto \frac{K_{Ic}}{\sqrt{c_i}} \frac{(1-\nu)}{\alpha \cdot E} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Die Eindruckdiagonale $2a$ muss zur Bestimmung von H mit ausgemessen werden. Betrachtet man einen Eindruck im Lichtmikroskop (Abb. 6-5), so erkennt man, dass die Eindrücke eine treppenförmige Ausbreitung haben und die tatsächliche Eindruckdiagonale bisweilen schwer zu bestimmen ist.

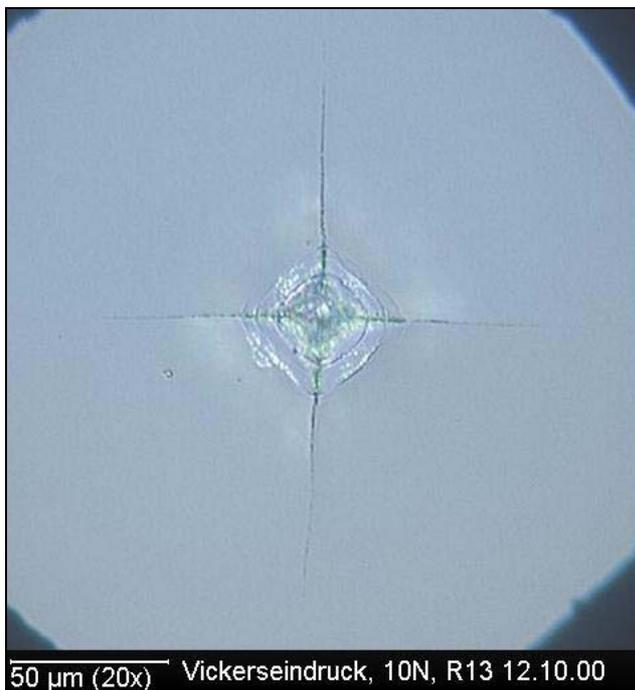


Abb. 6-5: Vickerseindruck mit 10N, Lichtmikroskop.

Um die daraus resultierenden Unsicherheiten in der Größenbestimmung der Eindruckdiagonale zu vermeiden, wurde pro Probe und Last aus den 10 oder mehr Einzelmessungen eine mittlere Eindruckdiagonale $2a$ ermittelt und als Berechnungsgrundlage verwendet. Diese Annahme wird in späteren Messungen bestätigt und ist auch theoretisch schlüssig, da sich in Kap. 5.2 keine Gefügeunterschiede, die unmittelbar die Härte beeinflussen würden¹³, gezeigt haben. Auf Basis dieser Überlegungen wird die Vickershärte HV also als konstant angenommen und der Proportionalitätsfaktor $F/c_i^{3/2}$ ist so ein direktes Maß für die Risszähigkeit.

Die Ableitung der Gleichung basiert hier auf der Annahme, dass keine Spannungsgradienten im Material vorhanden sein. Dies ist ein wichtiger Punkt, denn damit muss während der Rissausbreitung der Werkstoffwiderstand mit zunehmender Tiefe konstant bleiben. Das wie-

¹³ Die Eindruckdiagonale geht nur indirekt über die Härte in den K_{Ic} ein. Das eigentliche Maß für den K_{Ic} ist die induzierte Risslänge c_i .

derum gilt nur, wenn ein homogener Spannungszustand vorliegt und keine Eigenspannungen auftreten. In diesem Punkt liegt zwar einerseits eine Schwierigkeit bei der K_{Ic} -Prüfung mit einem Vickersdiamanten; andererseits kann die Beeinflussbarkeit der induzierten Risse durch Spannungen im Material aber auch genutzt werden, um Informationen über den Spannungszustand im Material zu erhalten. LAWN und FULLER [Law84] und GRUNINGER et al. [Gru87] zeigten eine Möglichkeit mittels K_{Ic} -Prüfung Eigenspannungen in einer Randschicht zu bestimmen. Diskutiert man dieses Modell, so ergeben sich zwei leicht beschreibbare Grenzfälle mit d = Dicke der verspannten Randschicht: $d \ll c_i$ und $d \gg c_i$.

In letzterem Fall unterscheidet sich die Beschreibung des Eindrucks nicht von der eines „normalen“ Eindruckes, da der Vickerseindruck in ein im Rahmen der induzierten Risslänge homogen verspanntes Material ohne Spannungsgradienten eingebracht wird. Gl. 6-2 beziehungsweise Gl. 6-3 gelten somit uneingeschränkt und die Risszähigkeit beschreibt die für diese Schichtdicke homogene Materialeigenschaft mit allen ihren Abhängigkeiten von E , ν und σ .

Im Fall $d \ll c_i$ muss die abgeleitete Formel modifiziert werden. Es handelt sich dann nicht mehr um einem *tatsächlichen* K_{Ic} -Wert (Bulk- K_{Ic}), sondern vielmehr um eine Art „Schein- K_{Ic} “ in einem Gradientenwerkstoff. Über die K_{Ic} -Bestimmung können so Rückschlüsse auf den Spannungszustand in der Randschicht des Materials gezogen werden, da sich die Oberflächenrisse beeinflusst durch die Spannungen unterschiedlich stark ausprägen. Unter der Annahme, dass in der Schicht mit der Dicke d eine mittlere Eigenspannung σ_s vorliegt, gilt [Law84], [Gru87]:

$$K_{Ic} = \frac{1}{2} f_2 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{F}{c_i^{3/2}} + 2f_4 \sigma_s \sqrt{d} + f_4 \sigma_b \sqrt{c_i} \quad \text{Gl. 6-6}$$

σ_b beschreibt die Verspannung unterhalb der Schicht im Bulk. f_4 ist ein Geometriefaktor mit $f_4 \approx 1$ im hier diskutierten Fall. Die Risszähigkeit des Materials resultiert also aus der Risszähigkeit des Bulkmaterials plus dem zusätzlich über Spannungen eingebrachten Widerstand gegen Rissausbreitung in der Schicht. Dieser Widerstand kann im untersuchten Fall entweder durch zusätzliche Druckspannungen oder durch die Erniedrigung von Zugspannung in der Randschicht bedingt sein, da die TUF wie gezeigt bei Entfernen der Randschicht abnimmt. In Folge des dritten Terms in Gl. 6-6 weicht der Zusammenhang zwischen F und $c_i^{3/2}$ mit höherer Last und tieferen Rissen vom linearen Verhalten zwischen F und $c_i^{3/2}$ ab.

Ist die Dicke der verspannten Schicht d im Bereich der induzierten Risstiefe c_i wird der Einfluss des dritten Terms in Gl. 6-6 immer geringer, da der Einfluss von σ_b auf σ_s und somit auf die Gesamtverspannung im Bereich des Eindruckes abnimmt. Ist der K_{Ic} des spannungsfreien Zustandes bekannt, kann auf diesem Wege die Höhe der Spannung in der Randschicht abgeschätzt werden. Dieses Vorgehen ist durchaus mit dem Grundgedanken der K_{Ic} -Bestimmung vereinbar [Law75], [Eva78], [Pet78], [Ans81], [Law84], [Gru87].

6.2.2 Art des Risssystems

Für die weiteren Betrachtungen ist es nötig, das entstehende Risssystem zu bestimmen. In Abhängigkeit des Risssystems werden unterschiedliche Geometriefaktoren zur Beschreibung eines Vickerseindrucks angewendet.

Bei Vickerseindrücken werden zwei Risssysteme unterschieden [Mun89]. Normalerweise treten Halbmedian-Risse auf. Wenn jedoch die Zähigkeit des Materials sehr hoch und die Eindrucklasten gering sind, können auch Palmqvist-Risse auftreten. Damit ändern sich auch die Formfaktoren in Kap. 6.2.1. Berücksichtigt man das Verhältnis der Risslänge zu Eindruckdiagonale c_i/a , so entsteht nach NIIHARA et al. ab $c_i/a \geq 2,5$ ein Median-Risssystem [Nii83]. In den durchgeführten Versuchen lag generell bei Lasten ≥ 5 N ein c_i/a -Verhältnis $> 2,5$ vor. Dies spricht also theoretisch für ein Median-Risssystem.

Zur weiteren Klärung wurden verschiedene Proben mit Vickerseindrücken unterschiedlicher Last versehen und anschließend in einer TUF-Prüfung bis zum Bruch aufgeheizt. Auf diese Weise wurde der Bruchausgang in einem der aufgebracht Eindrücke erzwungen. Anschließend konnte der Eindruck direkt im REM untersucht werden, ohne durch die Präparation (Ritzen und Brechen) beeinflusst zu sein. Anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 6-6 ist erkennbar, dass es sich um ein Risssystem mit Halbmedian-Rissen handelt (der Risspiegel ist mit Pfeilen markiert). Der Tiefenriss ist durch die Belastung während der TUF-Prüfung weiter gewachsen. Palmqvist-Risse traten bei Lasten ≥ 5 N nicht auf. Daher wird bei der K_{Ic} -Berechnung in Gl. 6-2 und deren Ableitungen $f_2 = 0,032$ als Formfaktor verwendet [Mun89].

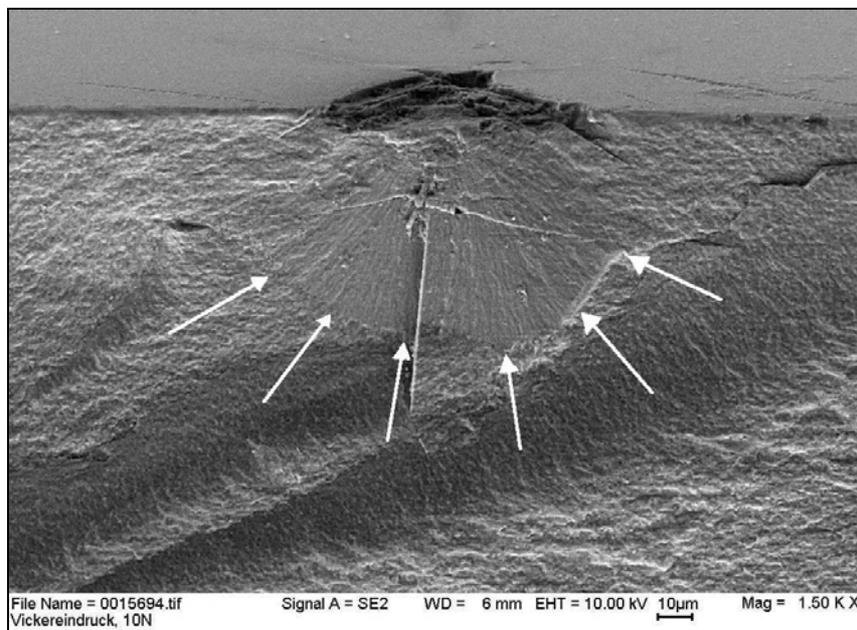


Abb. 6-6: Vickerseindruck, 10N (Halbmedian-Risssystem).

6.2.3 Korrelation Risszähigkeit - Tiefe

Aufbauend auf den in Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 diskutierten Modellen und Ergebnissen wurde überprüft, ob sich eine Korrelation zwischen der Tiefenabhängigkeit der TUF und der Risszähigkeit in diesen randschichtnahen Bereichen nachweisen lässt.

Dazu wurden aus zwei verschiedenen Chargen je fünf Proben um 8 μm , 40 μm , 80 μm , 120 μm und 200 μm abgeschliffen und anschließend poliert. Hierdurch wurde bei allen Proben die gleiche Oberflächenbeschaffenheit gewährleistet. Die 8 μm Probe diente als Referenz der feuerpolierten Originaloberfläche. Sie wurde statt der Probe mit Originaloberfläche verwendet, um einen Einfluss des in Kap. 5.2 beschriebenen Schichtsystems auf die Rissausbreitung in der Randschicht auszuschließen. Diese Proben wurden bei fünf verschiedenen Belastungen untersucht (3 N, 5 N, 10 N, 30 N und 50 N). Es wurden 10 Eindrücke pro Last gemacht. Nach Gl. 6-3 wurde die Kraft F gegen die gemessenen Risslängen als $c^{3/2}$ aufgetragen und über eine lineare Regression angepasst. Eine solche Anpassung ist in Abb. 6-7 beispielhaft für Charge 1 gezeigt.

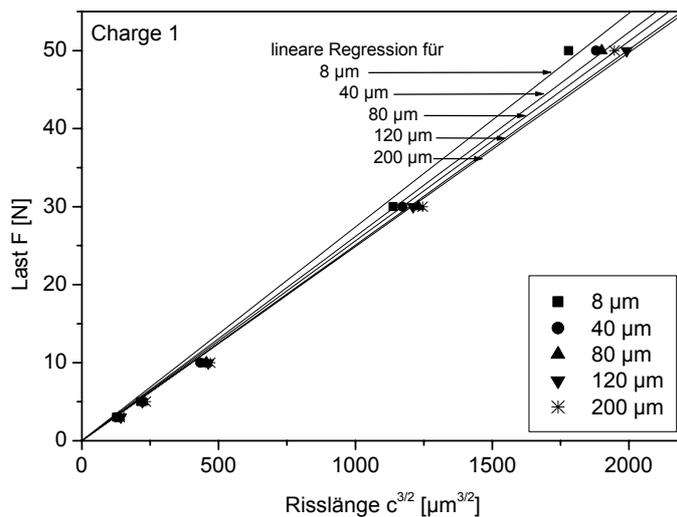


Abb. 6-7: Lineare Regression der gemessenen Risslängen gegen die Eindrucklast bei unterschiedlicher Abtragtiefe. Die Steigungen bei 120 μm und 200 μm Abtragtiefe sind, wie auch in Abb. 6-8 erkennbar, nahezu gleich.

Als Ergebnis sind in Abb. 6-8 die aus den Steigungen der Geraden ermittelten Proportionalitätsfaktoren $F/c_i^{3/2}$ über alle fünf Lasten gemittelt für die jeweilige Abtragtiefe aufgetragen.

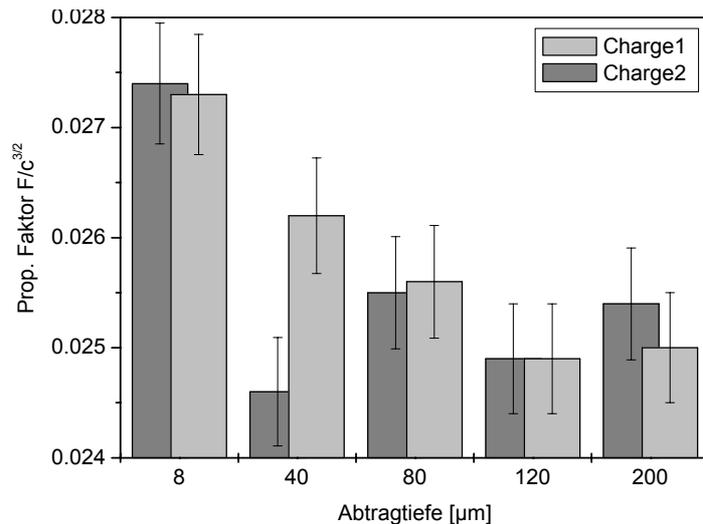


Abb. 6-8: Proportionalitätsfaktoren $F/c_i^{3/2}$ für die jeweilige Abtragtiefe.

Die 8 μm -Probe zeigt in beiden Chargen die höchsten Werte, das heißt die kleinste Risslänge bei Auftrag F gegen $c^{3/2}$. Bei Charge 1 zeigt sich deutlich, dass der K_{Ic} mit zunehmendem Abtrag abfällt. Bei Charge 2 ist diese Tendenz nicht so stark ausgeprägt. Ein möglicher Grund können direkt an der Oberfläche konzentrierte Eigenspannungen sein. In beiden Chargen liegt aber eindeutig ein sich mit der Tiefe verändernder Eigenspannungszustand vor. Dies kann entweder die Abnahme von Druck- oder die Zunahme von Zugspannungen sein. Es muss hier also zwangsläufig $\sigma_{\text{Randschicht}} < \sigma_{\text{Bulk}}$ gelten (Druckspannungen werden im Allgemeinen mit negativem Vorzeichen dargestellt).

Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurde mittels Mikrohärteprüfung, Last 200 mN, an einer Probe im Querschliff der Verlauf des Elastizitätsmodul E , der Vickershärte HV und der Universalhärte HU über eine Tiefe von 200 μm bestimmt. Bei dieser Art von Härteprüfung, die im Prinzip einer normalen Vickershärteprüfung (vergleiche Kap. 6.2.1 und DIN 50359-1 [DIN97]) bei sehr geringen Lasten ($< 1 \text{ N}$) gleicht, wird das jeweilige Wertepaar Kraft / Eindringtiefe während des Eindrucks bestimmt, ohne das Entlastet werden muss. Somit können plastische und elastische Verformungsanteile berücksichtigt werden. Bei HV indessen wird die Eindruckdiagonale *nach* Rücknahme der Prüfkraft bestimmt (also nach der elastischen Rückverformung, entsprechend der K_{Ic} -Prüfung, statische Methode, vergleiche Kap. 6.2.1). Eine Kraft-Weg-Kurve ist in Abb. 6-9 dargestellt. Die beim Eindruck aufgewendete mechanische Arbeit wird nur zum Teil als plastische Deformationsarbeit verbraucht. Bei Rücknahme der Prüfkraft bewirkt die beschriebene elastisch geleistete Arbeit wieder eine Rückverformung des Materials.

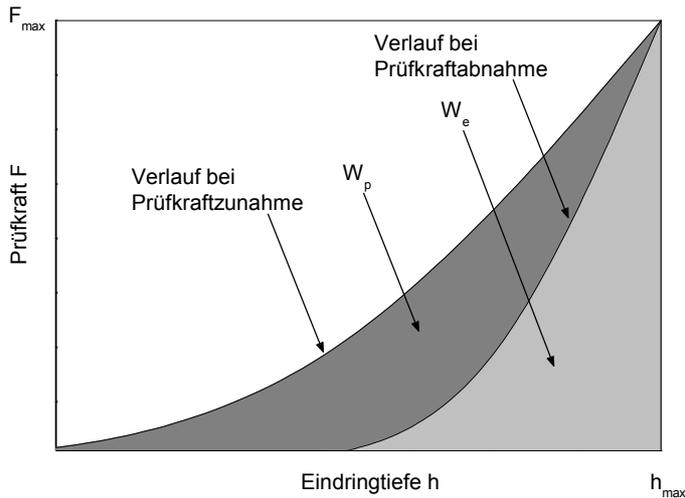


Abb. 6-9: Kraft-Wegabhängigkeit bei einem Vickers-Eindruck

Entsprechend der Definition $W = \int Fdh$ werden die Anteile an elastischer Arbeit W_e und plastischer Arbeit W_p durch die Flächen unter der entsprechenden Kurve dargestellt, wobei die geleistete Gesamtarbeit $W_{tot} = W_e + W_p$ ist. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-10 und Abb. 6-11 dargestellt.

HU zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Tiefe bis etwa $100 \mu\text{m}$. HV verändert sich über die Tiefe der Probe nicht, womit die Annahme einer konstanten Vickershärte in Kap. 6.2.1 bestätigt und zulässig ist. Damit ist die Tiefenabhängigkeit von HU eindeutig dem elastischen Anteil in der Probe zuzuschreiben, der wiederum nur auf Spannungen zurückgeführt werden kann.

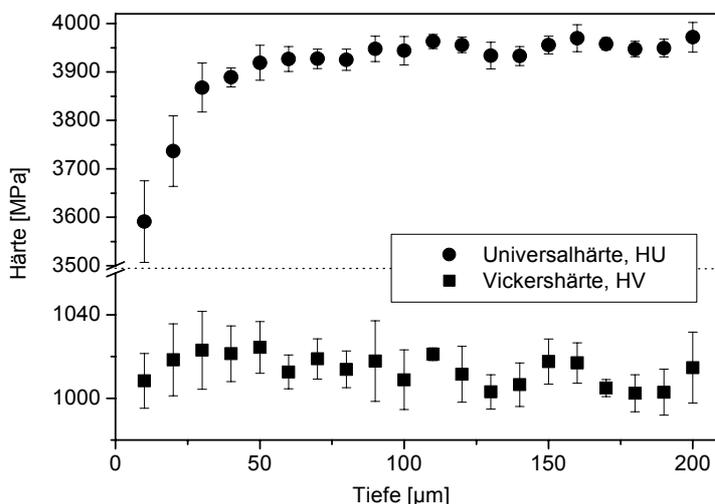


Abb. 6-10: Universalhärte und Vickershärte als Funktion der Tiefe.

Der Elastizitätsmodul¹⁴ zeigt wie die Universalhärte eine deutliche Tiefenabhängigkeit bis etwa $100 \mu\text{m}$ (Abb. 6-11). Die Ergebnisse decken sich sehr gut mit den Erkenntnissen aus

¹⁴ Im Falle der Mikrohärtprüfung spricht man auch von einem elastischen Eindringmodul, der nach DIN 50359-1 mit dem Elastizitätsmodul verglichen werden kann und sich aus dem Anstieg der Tangente zur Berechnung der plastischen Härte ermitteln lässt [DIN97].

Kap. 4. Ein steigender Elastizitätsmodul bedingt nach Gl. 2-6 eine abfallende TUF. Dass der Bulkwert von dem in Kap. 5.1 ermittelten Wert von 84,2 GPa leicht abweicht, liegt in dem anderen Verfahren der Mikrohärtprüfung mit sehr geringen Lasten. Die Beschaffenheit der Oberfläche kann hier unter anderem zu Abweichungen führen, da die induzierten Risstiefen bei 200 mN nur circa 1,2 μm betragen. In Abb. 6-11 ist zusätzlich der Anteil der elastischen Verformungsarbeit W_e an der gesamten geleisteten Verformungsarbeit W_{tot} in % dargestellt. Man sieht, dass der Anteil an W_e über die Tiefe abnimmt. Die risszähigkeitsbeeinflussende Energie steckt also in W_e .

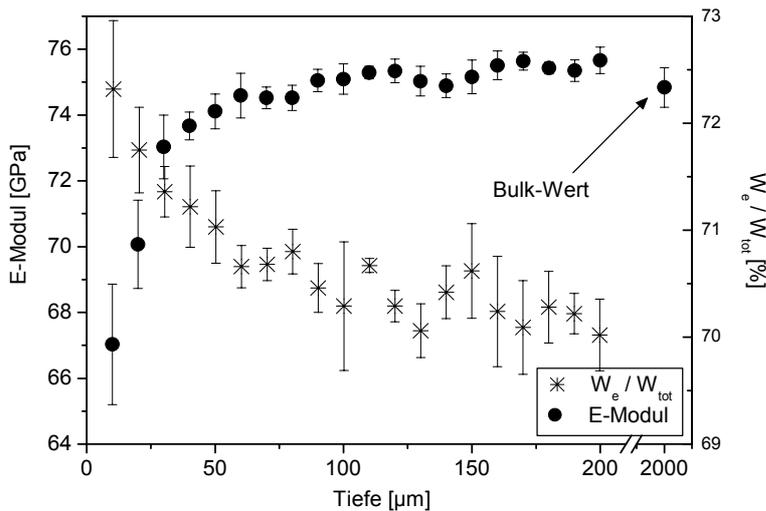


Abb. 6-11: Elastizitätsmodul und Verformungsarbeit als Funktion der Tiefe.

Die Tiefenabhängigkeit der Universalhärte und des elastischen Verformungsanteils zeigt, dass die TUF-relevante Energie zur Beeinflussung der Risszähigkeit im elastischen Anteil liegt, der wiederum von Spannungen innerhalb der TUF-relevanten Schichtdicke bestimmt wird. Die Dicke dieser Schicht kann hier auf circa 80 μm bis 100 μm eingeschränkt werden.

6.2.4 Korrelation Risszähigkeit - TUF

Im Folgenden wird eine Unterscheidungsmöglichkeit von Proben mit hoher und niedriger TUF mittels Vickersindrücke gezeigt und eine eindeutige Korrelation zwischen Risszähigkeit und TUF hergestellt. Hierzu wurden Proben aus fünf Chargen mit unterschiedlicher TUF mit verschiedenen Lasten geprüft. Pro Last und Probe wurden 20 Eindrücke vermessen. Zur besseren Übersicht wurde aus dem Proportionalitätsfaktor $F/c_i^{3/2}$ direkt die Risslänge $c_i^{3/2}$ aufgetragen. Die Werte wurden mit linearer Regression angepasst.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6-12 bis Abb. 6-14 dargestellt. Die Risslänge nimmt mit zunehmender TUF ab. Damit bestätigt sich die vermutete Korrelation zwischen TUF und K_{Ic} . Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass bedingt durch die hohe Streuung eine ausreichende Statistik gewährleistet sein muss um verlässliche Aussagen zu machen. Dies ist der Hauptgrund, weshalb die K_{Ic} -Bestimmung nicht ohne weiteres als Ersatz für die TUF-Prüfung

verwendet werden kann (Kap. A.1). Die Bestimmung der Risslänge ist innerhalb einer Serie konsistent (relative Aussagen, direkter Vergleich zweier Proben); wenn jedoch zum Beispiel am nächsten Tag mit einer veränderten Mikroskopeinstellung (Kontrast, Beleuchtung, Farbtemperatur, unterschiedliche Wartezeit...) eine weitere Probe vermessen wird, kann es sein, dass der Unterschied nicht mehr aufgelöst werden kann. Hinzu kommt, dass sich die Gefüge in ihren mikroskopischen Eigenschaften nicht unterscheiden dürfen. Zeigen die Gefüge zum Beispiel unterschiedliche Korngrößen, so ist schon der „Grund- K_{Ic} “ unterschiedlich. Andere Faktoren überwiegen dann den Einfluss der Spannungen und können so eine Auflösung der Spannungsvariationen verhindern.

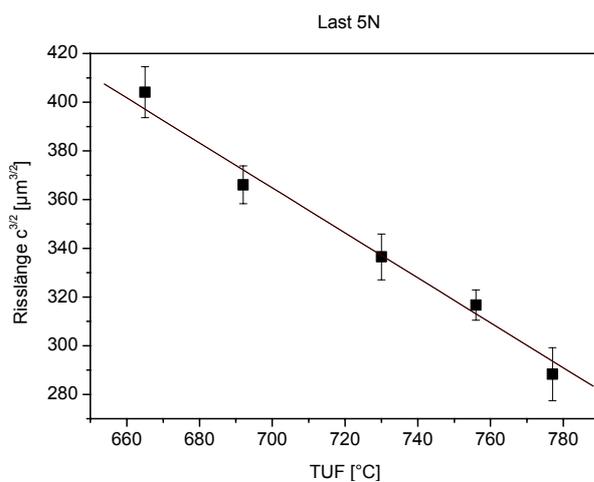


Abb. 6-12: Risslänge-TUF Korrelation (5 N).

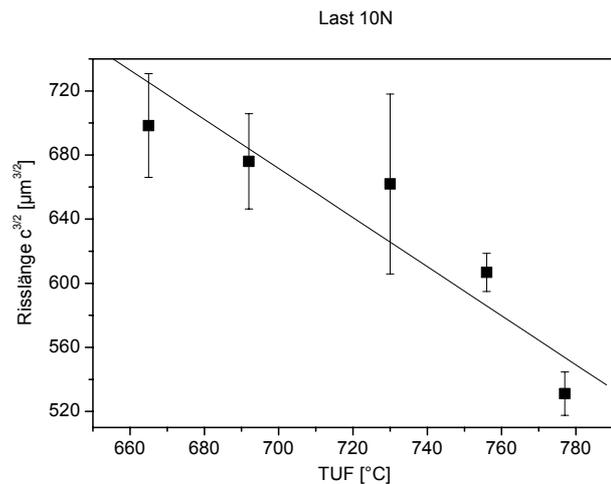


Abb. 6-13: Risslänge-TUF Korrelation (10 N).

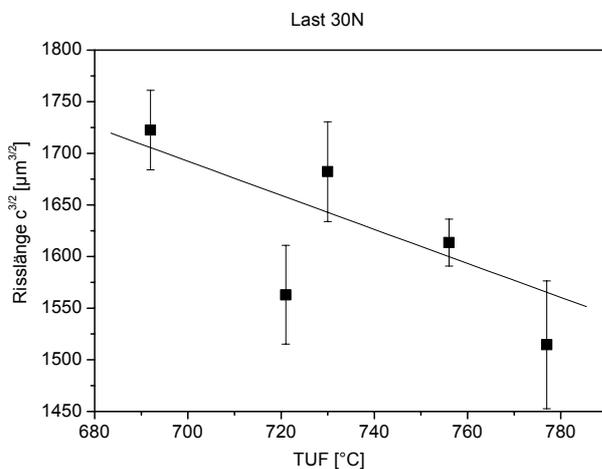


Abb. 6-14: Risslänge-TUF Korrelation (30 N).

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird noch einmal bestätigt, dass es sich um ein Rand-schicht-Spannungssystem handelt: Bei höheren Lasten (Abb. 6-14) wird die Auflösung der TUF schlechter, da der Zusammenhang zwischen F und $c_i^{3/2}$ in Folge des dritten Terms in Gl. 6-6 mit höherer Last und tieferen Rissen vom linearen Verhalten abweicht. Je höher die Last, desto tiefer sind die eingebrachten Risse und desto stärker fließen die Bulkeigenschaften in die Rissausbreitung ein und überlagern so die TUF-relevanten Randschichteigenschaften. Somit bewegt man sich nach Kap. 6.2.1 bei Lasten von ≥ 30 N und Risslängen von $c_i > 250$

μm sicherlich im Bereich $d < c_i$ und bei kleinen Lasten von 5 N bis maximal 10 N und Risslängen von $50 \mu\text{m} < c_i < 100 \mu\text{m}$ im Bereich $d = c_i$ oder $d > c_i$.

6.2.5 Plausibilitätsprüfung

Im Folgenden soll eine Plausibilitätsprüfung der „relativen“¹⁵ K_{Ic} -Werte und der TUF-Spannungen durchgeführt werden, um diese mit der Dicke der spannungsbehafteten Schicht zu korrelieren. Aufgrund der Näherungen kann hier lediglich eine Abschätzung erreicht werden.

Ausgehend von zwei gut untersuchten Chargen, mit Charge A, TUF = 747°C und Charge B, TUF = 664°C, ergibt sich ein Δ TUF von 83 K. Dies entspricht wiederum nach Gl. 2-6 bei identischen, bekannten Materialkennwerten einem $\Delta\sigma_{tan(R)}$ von 8 MPa ($\sigma_{tan(R)} = 69$ MPa für Charge A und $\sigma_{tan(R)} = 61$ MPa für Charge B). Der K_{Ic} der Proben bei 5 N Eindrucklast ist mit $0,93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ für A und $0,74 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ für B bestimmt worden.

Unter Vernachlässigung der unbekannteren und nach Kap. 6.2.4 bei kleinen Lasten vernachlässigbaren geringen Bulkverspannung σ_b im dritten Summanden der Gl. 6-6 folgt:

$$\sigma_s = \left(K_{Ic} - \frac{1}{2} f_2 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{F}{c_i^{3/2}} \right) \cdot (2f_4 \sqrt{d})^{-1} \quad \text{Gl. 6-7}$$

beziehungsweise

$$d = \left(\left(K_{Ic} - \frac{1}{2} f_2 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{F}{c_i^{3/2}} \right) \cdot (2f_4 \sigma_s)^{-1} \right)^2 \quad \text{Gl. 6-8}$$

Die TUF-relevante Schichtdicke wird aus den bisherigen Untersuchungen auf circa $100 \mu\text{m}$ geschätzt. Nimmt man an, dass die Charge B den nahezu unverspannten Zustand, also den ersten Summanden in Gl. 6-6 darstellt¹⁶, folgt aus Gl. 6-7 für die untersuchten Proben, dass eine Schichtdicke von $100 \mu\text{m}$ unter den gegebenen K_{Ic} -Werten einer Schichtspannung von 9,5 MPa entspricht. Dies stimmt gut mit dem aus TUF-Berechnung ermittelten Unterschied von 8 MPa überein. Lässt man aufgrund der Unsicherheiten in der Tiefenermittlung Schichtdicken zwischen $60 \mu\text{m}$ und $140 \mu\text{m}$ zu, so liegen die mit diesen Schichtdicken erreichbaren, *maximalen* Schichtspannungswerte zwischen 12 MPa und 8 MPa. Dies entspricht wiederum bei einer „Grund-TUF“ von etwa 650°C einer maximal möglichen TUF von etwa 770°C. In

¹⁵ „relativ“ meint die K_{Ic} -Werte der verspannten Schicht, also den erwähnten „Schein- K_{Ic} “ und nicht den „Bulk- K_{Ic} “.

¹⁶ Bei Charge B ist bewusst versucht worden, Platten mit niedrigster TUF herzustellen. Daher ist als Näherung die Annahme zulässig, dass mit Charge B der Zustand ohne TUF-relevante Spannungen dargestellt wird. Auch während der gesamten Projektzeit war es im Rahmen der Streuung nicht möglich, Proben mit einer TUF < 650°C herzustellen.

Einzelversuchen in einem Laborofen sind TUF-Werte bis maximal 780°C erreicht worden, was sich sehr gut mit der hier durchgeführten Plausibilitätsprüfung deckt.

Eine weitere Eingrenzung ist auf diesem Wege aufgrund der großen Streuungen sicherlich nur schwer möglich. Hier bestünde eventuell mit Simulationen auf Basis der Finite-Elemente-Methode die Möglichkeit, ein exaktes Modell des Spannungsaufbaues in der Schicht zu entwickeln. Für die Schichtdicke und die zu erzeugende Schichtspannung ergibt sich nach Gl. 6-7 folgender Zusammenhang (Abb. 6-15):

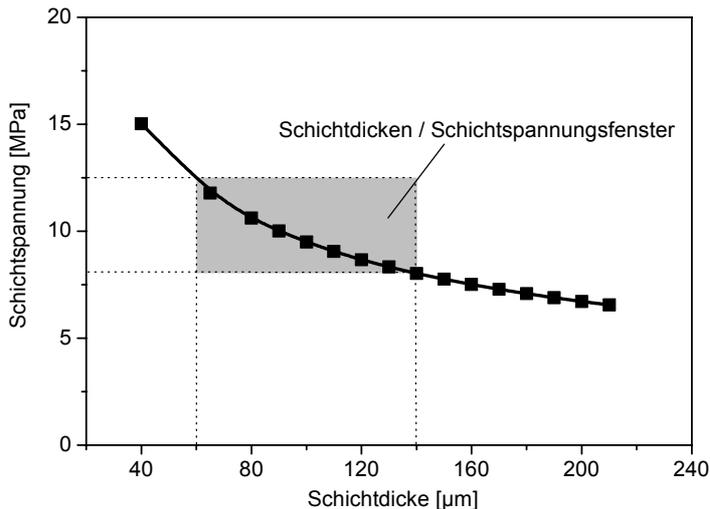


Abb. 6-15: Berechnete Schichtspannung auf Grundlage der möglichen Schichtdicke.

6.2.6 Temperaturabhängigkeit der Spannungen und unterkritisches Risswachstum

Als Ursache für die vom Temperprogramm abhängige TUF sind Spannungen in einer etwa 100 μm dicken Schicht identifiziert worden. Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit dieser Spannungen untersucht. Sind Spannungsunterschiede zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF bei erhöhter Temperatur nicht vorhanden, bei RT jedoch messbar, so sind TAK-Unterschiede zwischen Bulk und Randschicht für diese Spannungen verantwortlich. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch geprüft, ob unterkritisches Risswachstum auftritt.

Dazu wurde die induzierte Risslänge, die wie gezeigt direkt mit dem K_{Ic} korreliert, bei höheren Temperaturen bestimmt. Es wurden 2 Proben mit unterschiedlicher TUF (670°C und 740°C) mit einer Eindrucklast von 10 N untersucht. Die Eindrücke wurden sowohl bei Raumtemperatur (RT) als auch bei 400°C aufgebracht (zum Temperausgleich nach einer Wartezeit von 20 Min.). Um eine hohe statistische Sicherheit zu gewährleisten wurden 30 Eindrücke pro Probe und Temperatur aufgebracht. Die Risslängen wurden sofort nach den Eindrücken (bei den aufgeheizten Proben nach dem Erkalten) sowie nochmals 24 Stunden später vermessen. Abb. 6-16 zeigt die Ergebnisse, wobei sich auch hier die Eindruckdiagonalen a der Proben bei gleicher Temperatur nicht signifikant unterschieden, so dass HV als konstant angenommen werden konnte.

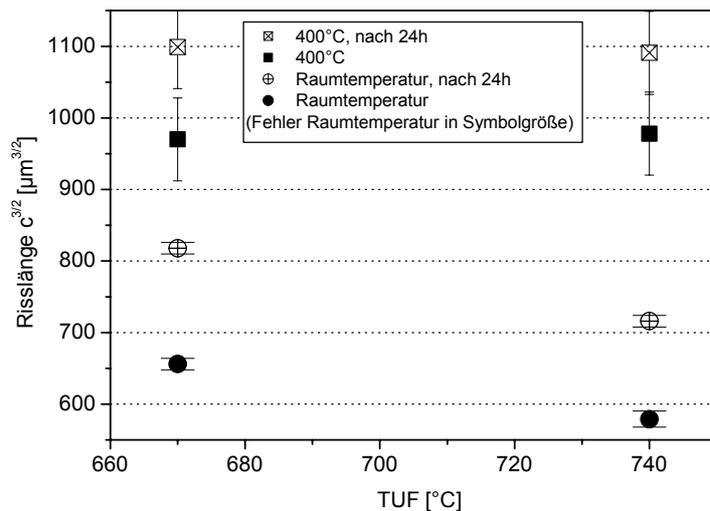


Abb. 6-16: Risslänge – TUF Korrelation bei RT und 400°C, 10 N Eindrucklast.

Bei RT zeigt sich sowohl direkt nach der Messung als auch 24 Stunden später die in Kap. 6.2.4 beschriebene Korrelation zwischen TUF und induzierter Risslänge. Die Proben unterscheiden sich hier signifikant; je höher die TUF desto kleiner ist die induzierte Risslänge. Wurden die Eindrücke bei 400°C eingebracht, unterscheiden sich die beiden Proben im Rahmen der Streuung nicht mehr. Die Risslängen sind bei dieser höheren Temperatur größer als bei RT. Dies wurde auch von ROUXEL und BUISSON in ähnlichen Materialien beobachtet [Rou99]. Die Prüfmethode bei hohen Temperaturen bedingt zwar eine größere Streuung; aufgrund der großen Statistik sind die Werte aber sehr gut abgesichert. 24 Stunden später ist wie bei RT kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben erkennbar.

Im Material liegen also temperaturabhängige Spannungen vor. Aufgrund der hohen Viskosität des Materials bei einer doch recht geringen Temperatur von 400°C können Relaxationsmechanismen oder chemische Diffusion als Ursache für das Verschwinden der Spannungen sicherlich ausgeschlossen werden. Ein Nachteil für spätere potenzielle Anwendungen ergibt sich durch diese Temperaturabhängigkeit nicht, da der Plattenrand auf den die größten Spannungen wirken bei nahezu Raumtemperatur verbleibt. Ein Aufheizen des Randes würde zwar eine Absenkung der positiven, TUF-erhöhenden Spannungen bewirken, gleichzeitig sinken aber auch aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz zwischen Innen und Außen die induzierten thermischen Spannungen, so dass hier keine negativen Auswirkungen zu befürchten sind.

Unterkritisches Risswachstum findet statt. Die Risslängen der nach 24 Stunden vermessenen Eindrücke liegen deutlich über den direkt nach den Eindrücken vermessenen Längen. Die bekannte Korrelation zwischen Risslänge und TUF (hohe TUF bedeutet kürzere Risslängen) ist aber sowohl direkt nach den Eindrücken als auch 24 Stunden später nachweisbar, so dass unterkritisches Risswachstum keinen Einfluss auf die Spannungsunterschiede hat. Wohl aber kann, wenn auch bei einer TUF-Prüfung unterkritisches Risswachstum auftritt, eine Abhängigkeit zwischen TUF und Lagerzeit *nach* Probenpräparation (Schmirgelung)

und vor Prüfung bestehen. Aus diesem Grund wurden und werden TUF-Proben immer direkt nach der Verletzung TUF geprüft.

6.3 Spannungsmessungen

Nach den Untersuchungen in Kap. 6.2 wird die TUF von Spannungen in einer Randschicht von circa $100\ \mu\text{m}$ bedingt. Unklar ist noch, ob in der Randschicht Druckspannungen herrschen, die sich in die Tiefe abbauen (oder in Zugspannungen übergehen), oder aber ob in der Randschicht Zugspannungen induziert sind. Über zwei unabhängige Methoden, Bohrlochverfahren und Röntgenbeugung, wird versucht den Spannungszustand in der Randschicht aufzuklären. Gleichzeitig wird versucht die unterschiedlichen Spannungen in Proben mit hoher und niedriger TUF aufzulösen.

Mit dem Bohrlochverfahren wird eine Druckspannungsverteilung von bis zu $60\ \text{MPa}$ an der Oberfläche festgestellt, die in $100\ \mu\text{m}$ auf etwa $10\ \text{MPa}$ abfällt (Abb. 6-17a, b). Es liegt aber material- und verfahrensbedingt eine große Streuung vor. Die ermittelten Dehnungsschwankungen in Tiefen größer $250\ \mu\text{m}$ sind sicherlich nicht realistisch. Probleme traten vor allem durch eine ungenügende Haftung der DMS-Streifen und durch unterschiedliche Abtragraten des Bohrers auf. Insgesamt war die Reproduzierbarkeit der Messungen unbefriedigend, so dass dieses Verfahren nicht weiter angewandt wurde.

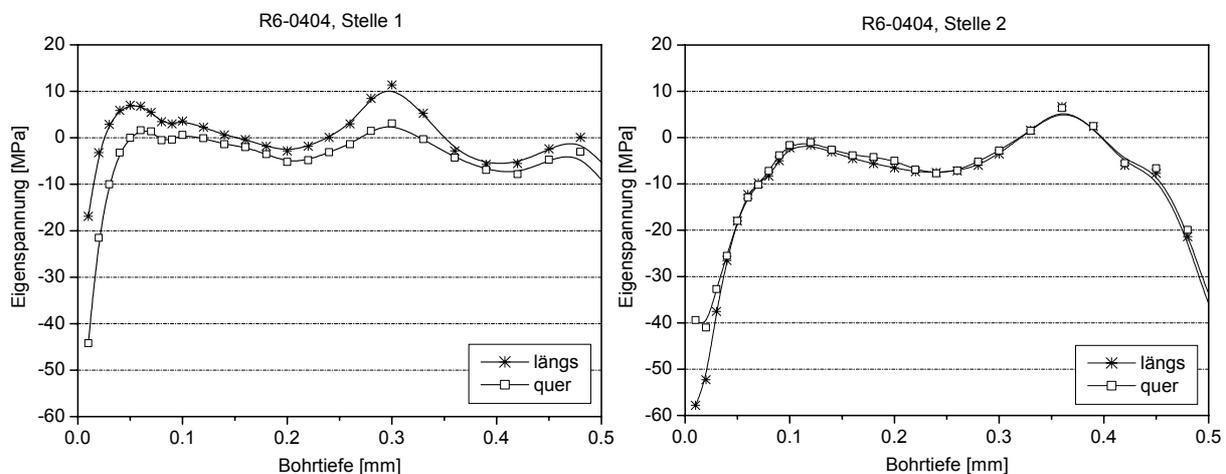


Abb. 6-17a, b: Bohrlochspannungsmessungen an 2 verschiedenen Stellen einer Probe. „quer“ und „längs“ zeigen den Spannungsverlauf in x und y-Richtung an.

Bei der röntgenographischen Spannungsanalyse (RS-XRD) wurde versucht, Unterschiede zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF herauszuarbeiten. In Abb. 6-18a ist die laterale Spannungsverteilung der Randschicht einer Probe gezeigt. Dazu wurde die Probe in das Diffraktometer eingebaut und an fünf verschiedenen Stellen vermessen. In Abb. 6-18b ist die Reproduzierbarkeit der Messungen dargestellt. Dazu wurde die Probe fünf Mal ein- und ausgebaut und jeweils an derselben Stelle vermessen. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass Druckspannungen von im Mittel circa $60\ \text{MPa}$ in den Proben vorhanden sind. Durch die Streuung in den lateralen Messungen und in der Reproduzierbarkeit wird aber auch deutlich,

dass diese Methode in der derzeitigen Art nicht in der Lage ist, den aus den Betrachtungen in Kap. 3.4 identifizierten relevanten Spannungsunterschied von 10 MPa aufzulösen. Ein vorhandener Unterschied zwischen zwei Proben würde in der Messunsicherheit untergehen.

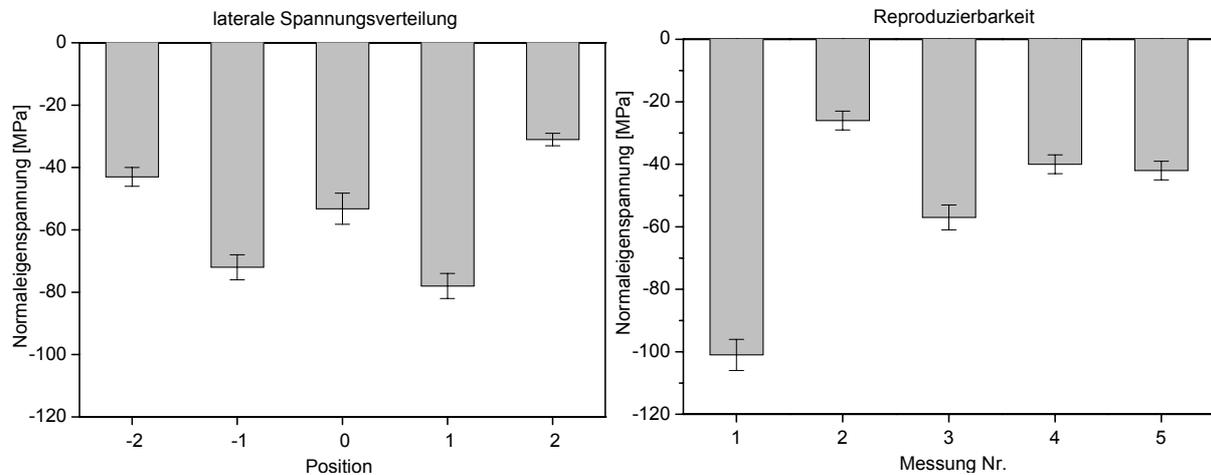


Abb. 6-18a, b: Laterale Auflösung und Reproduzierbarkeit der röntgenographischen Spannungsmessung, RS-XRD.

Beide Methoden zeigen Druckspannungen in der Randschicht an, sind jedoch nicht in der Lage, Proben mit hoher und niedriger TUF zu unterscheiden.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die durch die Schmirgelverletzung eingebrachte, mittlere Risstiefe liegt bei circa 11 μm , womit ein Einfluss des in Kap. 5.2.1 beschriebenen, maximal 2 μm dicken Schichtaufbaus ausgeschlossen werden kann. Die induzierten Risstiefen unterscheiden sich nicht in Proben mit hoher und niedriger TUF; somit liegt keine unterschiedliche Verletzlichkeit der Oberfläche vor.

Die Primärrissauswertungen zeigen, dass sowohl trans- als auch gelegentlich interkristalline Schmirgeltiefenrisse auftreten. Generell decken sich diese Erkenntnisse mit denen der Literatur. In vergleichbaren KMK-Glaskeramiken wurden von BOLD und GROVES [Bol78] ebenfalls transkristalline Risse beobachtet. In einem von McMILLAN [McM74] aufgestellten Modell werden für den Fall dass $\alpha_{\text{Kristallphase}} < \alpha_{\text{Glasphase}}$ (was sicherlich auch hier gilt) ebenfalls transkristalline Risse vorhergesagt. Damit kann ein besonderer Einfluss der Restglasphase und der Kornkontaktzonen auf die Ausbreitung der Risse ausgeschlossen werden.

Ausgehend von dem Ergebnis, dass die TUF eine Randschichteigenschaft ist, wurde gezeigt, dass sie durch Druckeigenspannungen in einer etwa 100 μm dicken Randschicht bestimmt wird, da über diese Tiefe hinaus keine weitere signifikante Änderung der Proportionalitätsfaktoren $F/c_i^{3/2}$ auftritt. Die Risszähigkeit hat sich als eine geeignete werkstoffmechanische Kenngröße erwiesen, um die Spannungen über diese Schichtdicke qualitativ nachzuweisen. Über die Länge der bei einer K_{Ic} -Prüfung mit Vickersindenter eingebrachten Oberflä-

chenrisse konnte die Abnahme der Druckspannungen von der Oberfläche ins Probeninnere beschrieben werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein Modell überprüft und bestätigt, dass die K_{Ic} -Prüfung zur Ermittlung von Eigenspannungen in verschiedenen dicken Randschichten nutzt. Ebenso wurde gezeigt, dass die oben beschriebenen Spannungen in Proben mit unterschiedlicher TUF (bedingt durch das Keramisierungsprogramm) mittels Risszähigkeitsprüfung semi-quantitativ bestimmt werden können. Proben mit höherer TUF zeigen kürzere Oberflächenrisse und haben daher eine höhere Risszähigkeit. Unterkritisches Risswachstum tritt auf, verändert aber nicht den relativen Längenunterschied der Risse bei Vergleich von Proben mit hoher und niedriger TUF.

Es wurde gefunden, dass die Spannungsunterschiede zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF bei erhöhten Temperaturen abnehmen. Somit sind die vorhandenen Spannungen in der Glaskeramik temperaturabhängig und werden durch einen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) zwischen Bulk und Randschicht bedingt. Diese Druckeigenspannungen können durch das Keramisierungsprogramm beeinflusst werden und bedingen letztendlich bei der TUF-Prüfung eine unterschiedliche Ausbreitung der eingebrachten Schmirgelrisse. Damit ergibt sich in Abhängigkeit der Spannungen eine unterschiedliche TUF. Die Ursachen für die TAK-Unterschiede werden im folgenden Kapitel untersucht.

7 Untersuchungen zum Spannungsaufbau

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die TUF durch Druckspannungen in einer Randschicht bedingt wird. Im folgenden Teil wird diskutiert, wie diese Spannungen entstehen und wie sie beeinflusst werden können. Hierzu wird das Umwandlungsverhalten der Glaskeramik näher betrachtet.

7.1 HQMK- KMK Umwandlung

Experimentell hat sich gezeigt, dass die TUF durch entsprechende Programmführung bei Temperaturen oberhalb 920°C, also wenn die HQMK-Bildung längst abgeschlossen ist, beeinflusst wird. Der Bereich von 920°C bis T_{\max} muss möglichst schnell (Rampe > 20 K/Min) durchfahren werden, um eine hohe TUF zu erreichen. Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass in anderen Bereichen des Umwandlungsprogramms keine Veränderungen vorgenommen werden.

7.1.1 Heizratenabhängigkeit der Umwandlung

Die oben erwähnten Beobachtungen führten zu der Annahme, dass die TUF vor und / oder während der KMK-Bildung geprägt wird. Nach den Ergebnissen aus der Differenzial-Thermoanalyse (DTA) ist die HQMK-Umwandlung selbst bei hohen Heizraten bis 880°C abgeschlossen. Abb. 7-1 zeigt die mit DTA ermittelten Zusammenhänge zwischen Bildungstemperatur des HQMK, beziehungsweise KMK, und der Heizrate. Die Proben wurden bei diesen Versuchen mit konstanter Heizrate von Raumtemperatur bis 1200°C aufgeheizt. Als Bildungstemperatur des HQMK und des KMK wird hier das Intensitätsmaximum des exothermen DTA-Peaks gewählt.

Erwartungsgemäß steigt die Umwandlungstemperatur mit steigender Heizrate an. Je steiler die Rampe, desto höher liegt die Umwandlungstemperatur des HQMK in KMK. Eine Erhöhung der Heizrate um 10 K/Min bewirkt ausgehend von einem linearen Zusammenhang zwischen Heizrate und Bildungstemperatur eine Erhöhung der KMK-Bildungstemperatur um circa 33 K. Die Umwandlungstemperaturen HQMK in KMK bei der Keramisierung in Öfen liegen niedriger als die mit DTA ermittelten Temperaturen, da in diesen Öfen nicht kontinuierlich aufgeheizt wird und das Material durch Haltezeiten (HQMK-Kristallisation) eine andere Vorgeschichte bis zur KMK-Bildung erlebt.

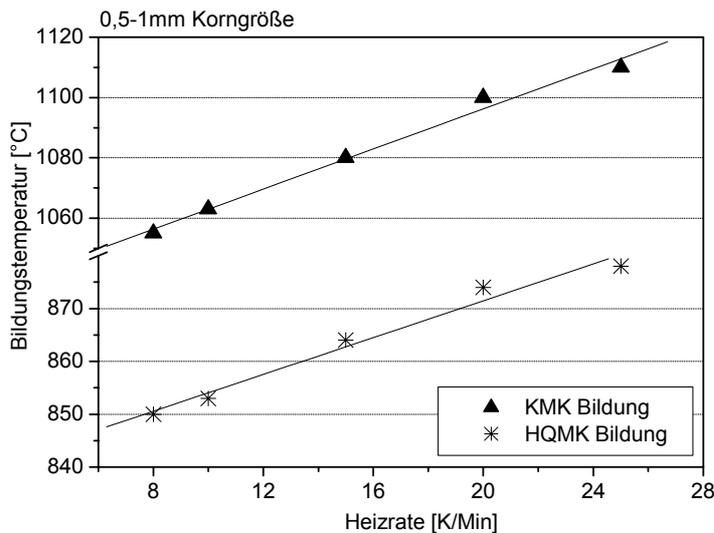


Abb. 7-1: Bildungstemperaturen HQMK und KMK in Abhängigkeit der Heizrate (DTA-Peaks).

7.1.2 Verzögerte Umwandlung der Randschicht

In der Literatur wird von verschiedenen Autoren in Glaskeramiken eine verzögerte Umwandlung der Randschicht beschrieben. Für diese Verzögerung sind chemische Gradienten verantwortlich, die sich während der Temperbehandlung durch Abdampfen von Elementen mit hohen Dampfdrücken oder durch Interdiffusion ausbilden können [All80], [Pan83], [Str89]. Mit Abbruchversuchen und Hochtemperatur-Röntgenbeugung wurde daher die Umwandlung in KMK tiefenabhängig und sowohl isotherm als auch nicht isotherm bei unterschiedlichen Heizraten untersucht.

Bei den Abbruchversuchen wurde bis 850°C bei allen Proben ein identisches Programm zur HQMK-Keramisierung gefahren (15 K/Min → 800°C, 15 Min. halten, 5 K/Min → 850°C). Ab 850°C wurden die Proben mit 10K/Min beziehungsweise 20 K/Min bis zur Abbruchtemperatur aufgeheizt, aus dem Ofen genommen und zwischen zwei auf Raumtemperatur gehaltenen Kupferplatten abgeschreckt und 2 Minuten gekühlt. Die untersuchten Abbruchtemperaturen waren 1020°C, 1040°C und 1060°C. Die Proben wurden mit DS-XRD ($\omega = 5^\circ$) im Originalzustand und nach Abschleifen von verschiedenen Schichtdicken untersucht.

In Abb. 7-2 ist stellvertretend für alle Proben der Tiefenverlauf des KMK (102)-Reflexes an der ausgewählten Probe „1040°C, 20K/Min“ gezeigt. Die integrale Intensität des Reflexes nimmt mit zunehmender Abtragtiefe bis etwa 100 μm (Diffraktogramm 10402013.rd) zu. Danach nimmt sie nicht mehr zu; nur noch die maximale Reflexintensität steigt und der Reflex wird höher und schmaler. Dies kommt durch das Wachstum der KMK und die daher zunehmende Kristallitgröße.

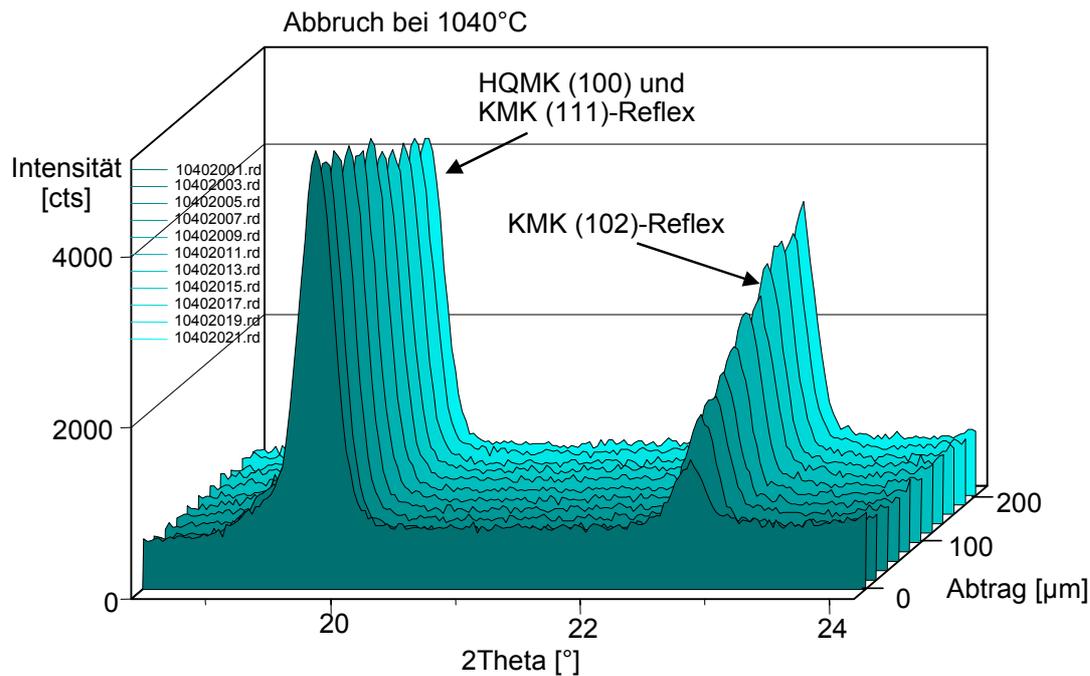


Abb. 7-2: DS-XRD an einer Abbruchprobe, $\omega = 5^\circ$, stückweise abgetragen und geröntgt. Die Legende zeigt die Diffraktogrammnummern (104020xx.rd).

In Abb. 7-3a, b sind alle Abbruchproben hinsichtlich ihrer fortschreitenden KMK-Keramisierung ausgewertet. Die integralen Intensitäten wurden auf die maximale integrale Intensität bei vollständiger KMK-Umwandlung normiert.

Alle Proben wandeln unabhängig von der Heizrate in einer Randschicht verzögert um. Diese Verzögerung erstreckt sich bis zu einer Tiefe von circa 100 μm . Über diese Tiefe hinaus verändert sich die Fläche des (102)-KMK-Reflexes im Rahmen der Messunsicherheit nicht mehr. Bei gleicher Abbruchtemperatur sind mit 10 K/Min aufgeheizte Proben weiter umgewandelt als mit 20 K/Min aufgeheizte Proben. Damit werden die DTA-Ergebnisse bestätigt, dass eine höhere Heizrate eine höhere Umwandlungstemperatur bedingt. Dieser Effekt ist unabhängig von der untersuchten Tiefe; sowohl randschichtnah als auch im Inneren ist die mit 10 K/Min aufgeheizte Probe immer weiter umgewandelt als ihr 20 K/Min-Gegenstück.

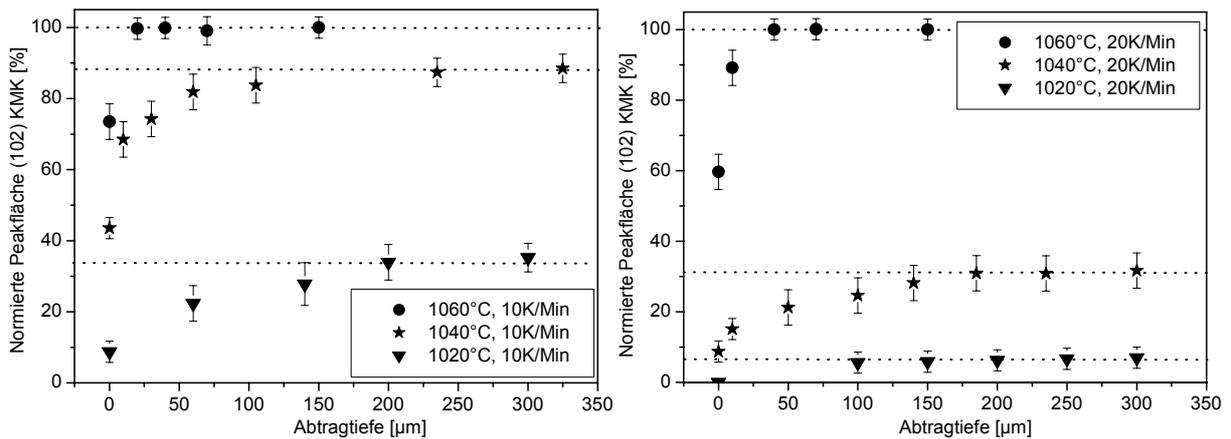


Abb. 7-3a, b: Fläche des (102)-KMK-Reflexes aufgetragen gegen die Abtragtiefe, jeweils bei verschiedenen Abbruchtemperaturen. Aufheizrate 10 K/Min. und 20 K/Min.

Ein Problem besteht darin, den frühesten Punkt der KMK-Entstehung zu treffen, da die HQMK-KMK-Umwandlung erstaunlich schnell abläuft. Hier ist am Beispiel der mit 20 K/Min aufgeheizten Proben (Abb. 7-3b) zu sehen, dass bei der gezeigten 1040°C-Probe eine KMK Zunahme in die Tiefe beobachtet wurde, während bei niedrigeren Temperaturen (1020°C) kaum KMK in der entsprechenden Tiefe beobachtet wurde. Die 1040°C-Probe kann daher im Rahmen der 20 K Abstände als erste mit nachweisbarem KMK bezeichnet werden.

Mit Hochtemperatur-Röntgenbeugung wurde das Umwandlungsverhalten der unmittelbaren Oberfläche ($\omega = 5^\circ$, Eindringtiefe circa 5 μm) in-situ beobachtet (Abb. 7-4). Auch hier wandelt die mit 10 K/Min aufgeheizte Probe früher um als ihr 20 K/Min-Pendant. Die Einkopplung der Wärmestrahlung spielt demnach keine Rolle; auch in der Randschicht besteht die gleiche Verschiebung zwischen hoher und niedriger Heizrate.

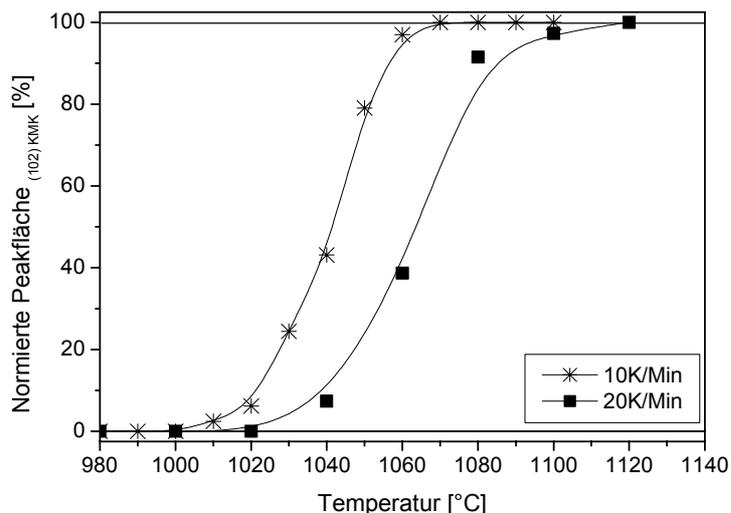


Abb. 7-4: In-situ-KMK-Umwandlung, Hochtemperatur-XRD, $\omega = 5^\circ$. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug bei beiden Heizraten 1 Minute, daher sind bei 20 K/Min nur halb so viele Messpunkte verfügbar wie bei 10 K/Min Aufheizrate. Die Punkte wurden zur besseren Anschauung über eine B-Splinekurve angepasst.

Im Rahmen dieser in-situ-Untersuchungen konnte die in Kap. 5.2 beschriebene Si-reiche Schicht mit TQ-/HQ-Struktur, die innerhalb der ersten 500 nm auftritt, als ein Relikt des HQMK-Zustandes identifiziert werden. In diesem Bereich verschwindet der HQMK-Reflex während der HQMK-KMK-Umwandlung nicht, sondern verschiebt sich zu größeren 2θ -Werten (Abb. 7-5). Somit wird der HQMK dort ebenfalls Si-reicher.

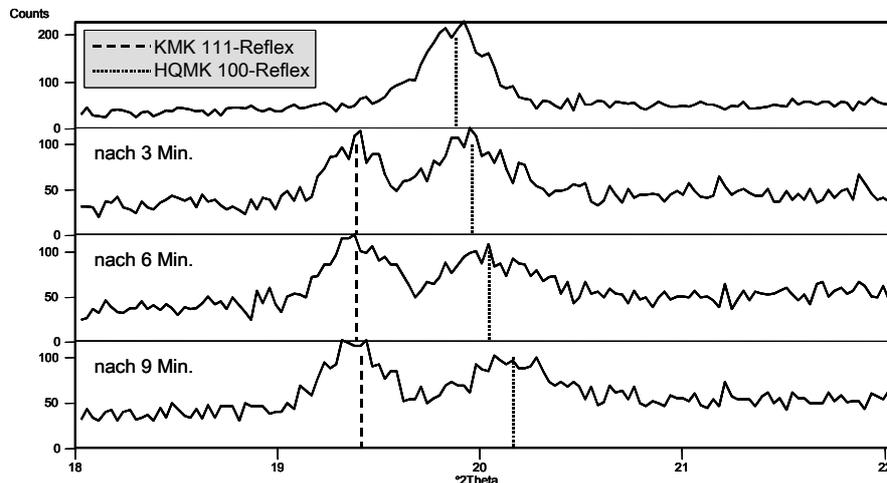


Abb. 7-5: In-Situ-Aufnahme der KMK-Bildung bei 1020°C, isotherm, $\omega = 1^\circ$. Der HQMK-Reflex verschiebt sich zu höheren 2θ -Werten und nimmt an Intensität ab, während sich der KMK bildet.

Untersucht man vollständig umgewandelte Proben mit hoher TUF (765°C) und niedriger TUF (692°C) (Abb. 7-6a) mit DS-XRD, erkennt man, dass der KMK an der unmittelbaren Oberfläche (< 2 μm) stark Si-angereichert ist. Diese Anreicherung nimmt über etwa 2 μm schnell ab (also in dem Bereich, in dem die KMK besonders klein sind, vergleiche Kap. 5.2.1). Eventuell besteht hier ein Zusammenhang mit dem Si-reichen HQMK, der an der Oberfläche vorliegt. Ab einer Tiefe von 2 μm verändern sich die Gitterparameter nicht mehr stark; tendenziell zeigt sich eine leichte Abnahme. Dies bedeutet, dass der KMK im Inneren Si-reicher und in der Randschicht bis circa 100 μm Tiefe Li- (und eventuell Zn-) reicher ist (vergleiche Kap. 2.1.3 und [Sch71], [Beh77]). Zur Verdeutlichung sind die d-Werte des (303)-Reflexes einer Probe über die Tiefe in Abb. 7-6b dargestellt. Die fallenden d-Werte bis etwa 100 μm Abtragtiefe zeigen auch hier eine Si-Zunahme (und Li-Abnahme) an (Kap. 2.1.3, [Arn00]). Die Gitterkonstanten der beiden Proben zeigen den gleichen Verlauf und unterscheiden sich nicht signifikant. Zu beachten ist, dass alle mit XRD ermittelten Gitterparameter und daraus abgeleitete chemische Gradienten sich ausschließlich auf den KMK beziehen. Es können daher keine Aussagen über eine Si- oder Al-, Mg-, Zn-Verteilung in der *gesamten Glaskeramik* getroffen werden.

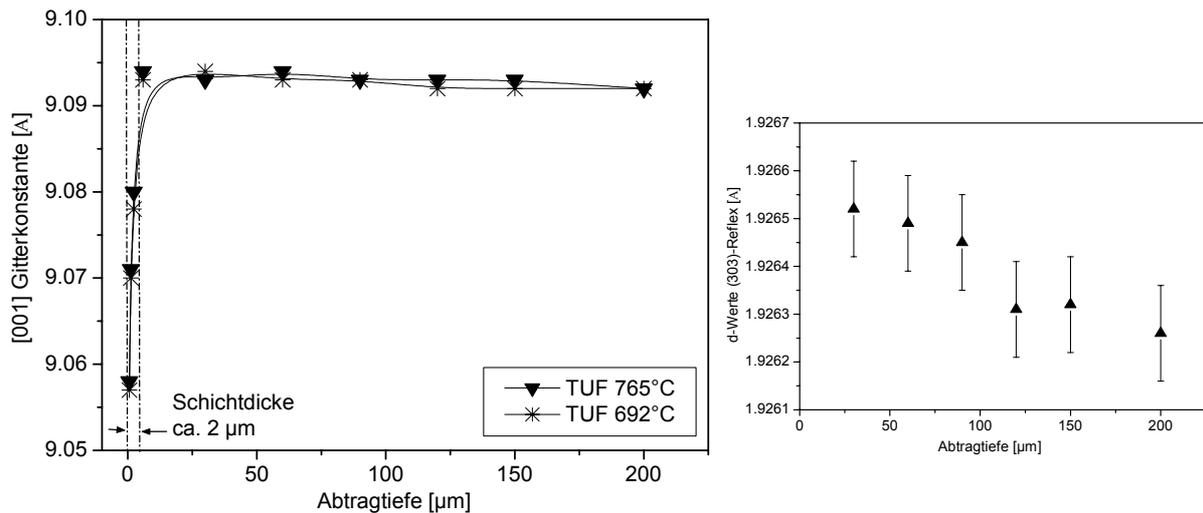


Abb. 7-6a: Gitterkonstantenverlauf über die Tiefe. Bis 10 μm wurde mit variablem ω gearbeitet, danach wurde die Probe abgeschliffen und $\omega = 5^\circ$ verwendet. Abb. 7-6b: d-Werteverlauf des (303)-Reflexes über die Tiefe.

7.1.3 Fortschreitende Keramisierung

Der Weißwert (L^* im LAB-Farbsystem) der Glaskeramik nimmt mit zunehmender T_{\max} und / oder zunehmender Haltezeit bei T_{\max} zu und bildet somit ein indirektes Maß für den Keramierungsgrad. Je „weißer“ (also je weniger durchscheinend und je opaker) die Glaskeramik ist, desto höher ist ihr Keramierungsgrad. Untersucht man unter diesem Gesichtspunkt die Gitterkonstanten der KMK und den Anteil an Glasphase (Abb. 7-7), so zeigt sich, dass mit fortschreitendem Keramierungsgrad sowohl die Gitterkonstanten als auch die Restglasphase abnehmen. Der Restglasphasenanteil wurde mit bildgebender Gefügeanalyse bestimmt.

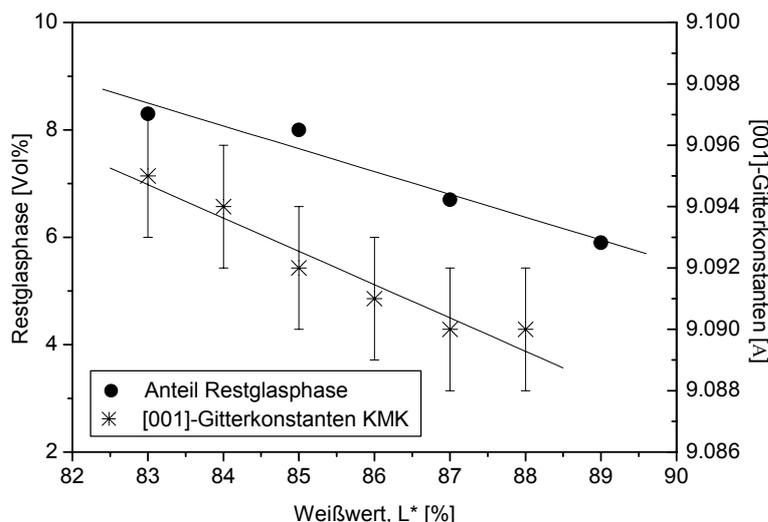


Abb. 7-7: Zusammenhang zwischen dem Anteil an Restglasphase / Gitterkonstanten des KMK und dem Weißwert als Maß des Keramierungsgrades.

Die abnehmenden Gitterkonstanten bedeuten, dass der KMK weiteres Si aus der Glasphase einbaut und Si-reicher wird, womit die Überlegungen aus Kap. 5.3 auch im Versuch bestätigt

werden. Im Rahmen weitergeführter Untersuchungen wurde ein leichter Intensitätsanstieg des stärksten Gahnit-Reflexes beobachtet, was darauf hindeutet, dass Zn als Gahnit auskristallisiert (vergleiche Anhang A.3).

In Abb. 7-8 ist die Veränderung der Dichte bei fortschreitender Keramisierung gezeigt. Die Dichte nimmt im KMK-Zustand kontinuierlich zu, was durch die Abnahme der Restglasphase (wie auch in Kap. 5.3 beschrieben) bedingt wird. Der Elastizitätsmodul bleibt nach der KMK-Bildung im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

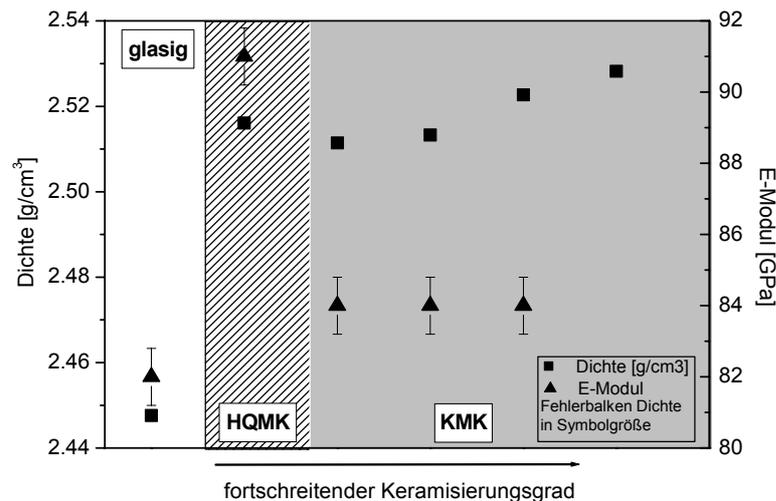


Abb. 7-8: Dichte und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit des Keramisierungsgrades. Der Keramisierungsgrad wurde hier über die Anzahl der Durchläufe durch einen Rollenofen bestimmt.

7.2 Viskositätsverläufe

Wichtig für das Verhalten der Glaskeramik bei höheren Temperaturen ist ihre Viskosität. Die Viskositäten von einer Probe im HQMK-Zustand und von einer Probe im KMK-Zustand wurden bei 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C und 1100°C in einem Biegebalkenviskosimeter ermittelt. Aufgrund der hohen Viskositäten musste über eine Haltezeit von 90 Minuten gemittelt werden. Damit verbunden war im Falle der HQMK-Probe eine Umwandlung in KMK und somit ein Viskositätsanstieg.

Die Verläufe sind in Abb. 7-9 dargestellt. Die Viskosität der Glaskeramik im KMK-Zustand bei 900°C liegt oberhalb $1 \cdot 10^{13}$ Pa·Sek und konnte daher nicht mehr bestimmt werden. Im KMK-Zustand zeigt sich ansonsten im untersuchten Bereich bei der verwendeten logarithmischen Auftragung eine nahezu lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Im HQMK-Zustand fällt die Viskosität anfangs ab, steigt dann wieder mit einsetzender KMK-Bildung an, und fällt anschließend analog dem KMK-Zustand nahezu linear ab. Offensichtlich ist der große Viskositätsunterschied zwischen dem HQMK- und KMK-Zustand. Im KMK-Ausgangszustand liegt die Viskosität bis etwa 1030°C deutlich höher als im HQMK-Ausgangszustand bei gleicher Temperatur. Auch nach der Umwandlung des HQMK in KMK liegt die Viskosität des HQMK-Ausgangszustandes noch unter der des KMK-Ausgangszustandes. Dies bestä-

tigt die Annahme, dass die Restglasphase mit fortschreitender Temperbehandlung weiter abnimmt und dadurch die Viskosität zunimmt.

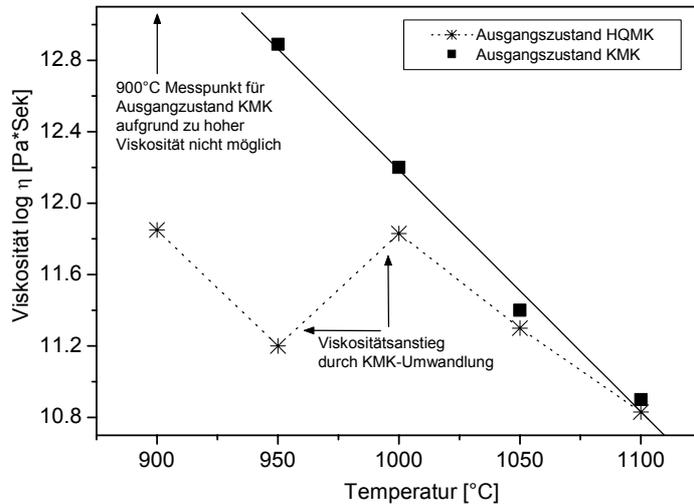


Abb. 7-9: Viskositätsverläufe im KMK- und HMK-Zustand, Biegebalkenviskosimeter.

Eine Temperaturerhöhung von 900°C auf 950°C bewirkt im HMK-Zustand einen Abfall der Viskosität von $10^{11,9}$ Pa·Sek auf $10^{11,2}$ Pa·Sek. Damit liegt das Material vor, während und in Abhängigkeit der Haltezeit bei T_{max} auch nach der KMK-Bildung in einem Bereich, in dem aufgrund der niedrigen Viskosität Diffusion (und auch im Minutenbereich Spannungsrelaxation) stattfinden kann.

7.3 Chemischer Gradient

In Kap. 7.2 wurde gezeigt, dass die HMK-KMK-Umwandlung bis in etwa 100 µm Tiefe gegenüber dem Bulk verzögert abläuft. Hierfür können chemische Gradienten, die sich über volatile Elemente in der Glaskeramik ausbilden, verantwortlich sein [All80], [Pan83], [Str89]. Konkrete Literatur über die Ausbildung chemischer Gradienten gibt es aufgrund der schwierigen Nachweisbedingungen allerdings nur wenig [GMü74], [Wic80], [Hil83].

Nachfolgend werden RFA-Untersuchungen vorgestellt. Es wurden Proben im glasigen Zustand, im HMK-Zustand („vorkeramisiert“, d.h. nur teilweise ausgebildeter HMK mit einem Restglasphasenanteil von > 30 Vol%), im KMK-Zustand „hohe TUF“ und im KMK-Zustand „niedrige TUF“ untersucht, die in 10 µm-Schritten (bei größerer Tiefe 20 µm-Schritten) von 0 µm bis 150 µm abgeschliffen und poliert wurden. Bei allen Untersuchungen wurden 2-fach Messungen durchgeführt. Die Tiefenauflösung liegt bedingt durch die gewählten Elementlinien (Kap. 3.3) bei etwa 10 µm. Gradienten über weniger als 10 µm können daher nicht ermittelt werden. Die An- beziehungsweise Abreicherungen der einzelnen Elemente werden *relativ* zu der Konzentration im Bulk (150 µm-Wert) angegeben (keine Umrechnung auf 100% der Gesamtzusammensetzung).

In den ersten 10 μm Tiefe treten starke Gradienten auf, die mit den durch SIMS ermittelten Gradienten der ersten 2 μm identisch sind. Sie werden durch den in Kap. 5.2 diskutierten Schichtaufbau bedingt (glasige Schicht, Si-reiche Schicht, Übergangszone), der mit der TUF nicht in Verbindung steht. Hier ist die RFA nicht in der Lage, innerhalb dieser 10 μm genauer aufzulösen. Im Folgenden werden die Proben daher ohne Berücksichtigung dieser dünnen Oberflächenschicht diskutiert. Die Gradienten innerhalb der ersten 10 μm werden im Anhang A.2 beschrieben.

Nach diesen 10 μm zeigen Si, Al, Ba, Mg, Zr und Ti in keinen Proben und Zuständen signifikante Gradienten. Dies ist verständlich, da es sich hier um immobile Elemente handelt, die auch von Verdampfungsprozessen weitgehend unbeeinflusst bleiben. Si wurde als innerer Standard gewählt, um die Fehlerfreiheit der Messungen zu überprüfen (Leistungsschwankungen, Präparation). Die Elemente K und Zn werden an dieser Stelle eingehender diskutiert.

Im glasigen Zustand (Abb. 7-10a) sind nach den ersten 10 μm alle Elemente gleichmäßig verteilt und es treten keine Gradienten auf. Da alle Proben der gleichen Präparation unterzogen wurden, können somit Präparationsartefakte bei weiteren Untersuchungen ausgeschlossen werden. Im HQMK-Zustand (Abb. 7-10b) ist K auf einer Dicke von etwa 80 μm verarmt. Nach circa 80 μm hat sich ein Gleichgewicht in der K-Verteilung eingestellt. Zn ist auf den ersten 80 μm leicht angereichert. Diese Verteilungsprofile setzen sich bis in den KMK-Zustand fort. Allerdings schwächen sich die Gradienten mit der Umwandlung in KMK ab.

In Abb. 7-10c und Abb. 7-10d sind die Tiefenprofile zweier Proben mit unterschiedlicher TUF gegenübergestellt. In beiden Fällen liegt noch der K-Gradient des HQMK-Zustandes vor; allerdings ist er in der Probe mit niedriger TUF schwächer ausgeprägt als in der Probe mit hoher TUF. In Proben mit hoher TUF (Abb. 7-10c) erstreckt sich der Gradient bis auf etwa 100 μm und hat im Vergleich zu dem Gradient im KMK-Zustand mit niedriger TUF weniger abgenommen. In der Probe mit niedriger TUF (Abb. 7-10d) hat der Gradient stärker abgenommen und ist nur bis etwa 70 μm ausgeprägt. Der Zn-Gradient scheint in der Probe mit niedriger TUF nicht so tief ausgeprägt zu sein.

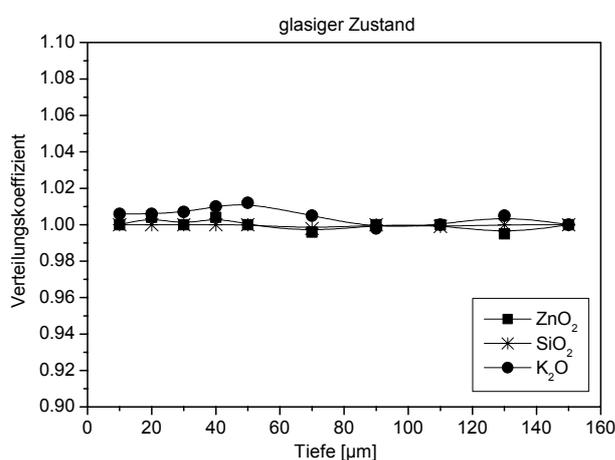


Abb. 7-10a: RFA-Tiefenprofil, glasiger Zustand.

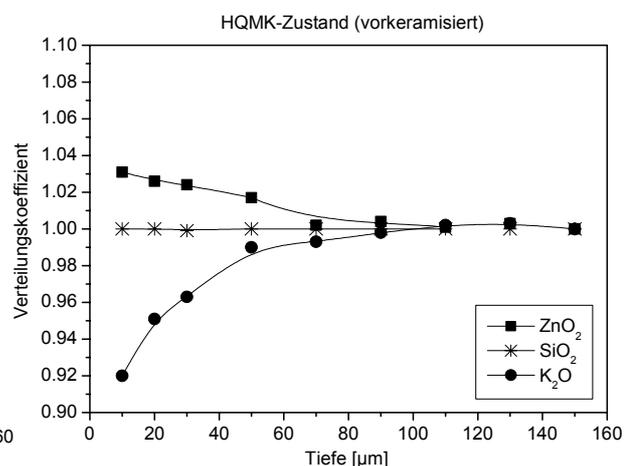


Abb. 7-10b: RFA-Tiefenprofil, HQMK-Zustand.

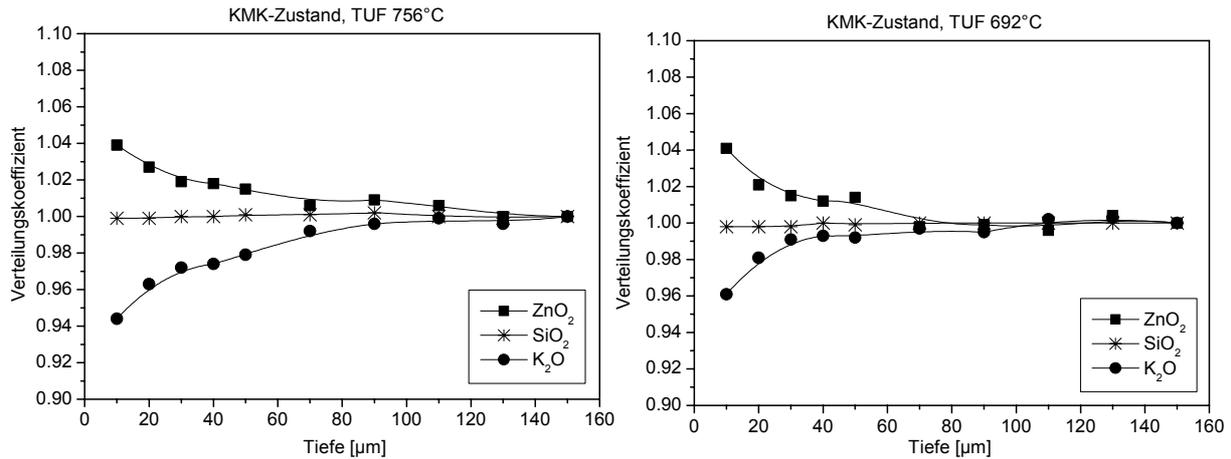


Abb. 7-10c: RFA-Tiefenprofil, KMK (TUF 756°C).

Abb. 7-10d: RFA-Tiefenprofil, KMK (TUF 692°C).

Deutlich wird, dass sich die chemischen Gradienten während oder vor der HQMK-Bildung ausbilden, vermutlich da hier die Viskosität des Materials am geringsten ist und die Diffusion am schnellsten abläuft. Diese Gradienten werden in den KMK-Zustand weitergegeben. In Abhängigkeit der Parameter bei der HQMK-KMK-Umwandlung verändern sich die Gradienten durch Diffusion oder auch eventuell Verdampfungsprozesse nochmals.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Es wurde gezeigt, dass die Randschicht der Glaskeramik auf einer Dicke von etwa 100 µm verzögert in KMK umwandelt. Im Rahmen der Umwandlung und bei fortschreitender Keramisierung (während der Rampe und in der Haltezeit) findet Si-Anreicherung im KMK, Abnahme der Restglasphase, vermutlich weiteres Kornwachstum und später (bei schon fast opakem Material) eine geringe Sekundärphasenausscheidung von Gahnit statt. Über DTA wurde gezeigt, dass sich die KMK-Bildungstemperatur bei steiler Heizrate (und somit hoher TUF) zu höheren Temperaturen verschiebt. Durch eine höhere Heizrate wird der Bereich der KMK-Bildung schneller durchschritten und auch die KMK-Bildung an sich läuft durch die höhere Temperatur schneller ab.

Chemische Gradienten in der K-, Zn- und bedingt in der Li-Verteilung (mit XRD ermittelt) konnten in der Randschicht der Glaskeramik nachgewiesen werden; im Grünglas jedoch traten keine Gradienten auf. K verarmt vor oder im Verlauf der HQMK-Kristallisation auf einer Dicke von etwa 80 µm. Zn ist in dieser Schicht angereichert. Die ermittelten Gradienten entstehen vor oder während der HQMK-Bildung und werden in ihrer Tendenz bis in den KMK weitergegeben, bilden sich aber leicht zurück. Je niedriger die TUF ist, desto schwächer sind die Gradienten im Vergleich zu ihrer Ausbildung im HQMK-Zustand ausgeprägt.

Gerade K hat einen hohen Einfluss auf die Viskosität der Glaskeramik, da es nicht in den HQMK oder KMK eingebaut wird und zur Bildung der Glasphase beiträgt. Je weniger K vorhanden ist, desto niedriger ist der Restglasphasenanteil und desto höher liegt die Viskosität

des Materials. Eine höhere Viskosität bedeutet wiederum eine höhere Umwandlungstemperatur. Die K-Verarmung erstreckt sich wie erwähnt im HQMK-Zustand auf circa 80 μm . Damit ist eine Korrelation zu der umwandlungsverzögerten Schichtdicke von etwa 100 μm hergestellt. Aufgrund der Viskositätserhöhung durch die K-Verarmung der Randschicht wandelt diese verzögert um.

Zn zeigt schon ab dem HQMK-Zustand eine leichte Anreicherung in der Randschicht gegenüber dem Bulk, die sich über etwa 80 μm abbaut. Der Zn-Gradient wird bei weiterer Umwandlung leicht abgeschwächt. Diese Abschwächung ist umso stärker, je niedriger die Heizrate bei der KMK-Bildung ist (also je niedriger die TUF).

In den DS-XRD-Untersuchungen zeigte sich eine leichte Abnahme der Gitterkonstanten des KMK mit zunehmender Tiefe. Dies deutet auf eine Si-Zunahme (und somit eine Li-Abnahme) im KMK hin. Geht man davon aus, dass alles Li in den KMK eingebaut ist, so ist der KMK in der Randschicht Li-reicher. Die absolute Menge Si in KMK *und* Glasphase kann aber konstant bleiben. Hier konnte aber aufgrund der hier nicht ausreichenden Auflösung der Gitterkonstantenbestimmung kein Unterschied zwischen Proben mit hoher und niedriger TUF ermittelt werden.

Über chemische Gradienten in LAS-Glaskeramiken wird in der Literatur konkret wenig berichtet. Die bereits in Kap. 5.4 beschriebene, partielle Umwandlung führten ALLERSMA [All80] und PANNHORST [Pan83] auf Gradienten in volatilen Elementen zurück, die sich zwischen 50 μm und 150 μm tief ausprägen können. WICHELHAUS et al. [Wic80] und HILGENFELD [Hil83] untersuchten in einer Glaskeramik K-, Zn-, As- und Mg-Gradienten. WICHELHAUS et al. beschreiben explizit eine K-Anreicherung, die sich auf etwa 50 μm ausbildet und führen diese auf einen größeren Anteil an Restglasphase zurück, was sich ebenso mit oben genannter These deckt¹⁷. Diese Gradienten werden für die verzögerte Kristallisation der Randschicht und damit indirekt für einen Spannungsaufbau bei *partieller* Umwandlung verantwortlich gemacht. Hierbei bleibt die Randschicht auf bis zu 150 μm im HQMK-Zustand und durch die TAK-Unterschiede ($\alpha_{\text{Bulk}} > \alpha_{\text{Randschicht}}$) werden beim Abkühlen Druckspannungen in die Randschicht induziert. Ob und wie diese Gradienten einen unmittelbaren Beitrag zu einem Spannungsaufbau in einer *vollständig* umgewandelten KMK-Glaskeramik liefern können, ist bisher nicht diskutiert worden.

Die Ausprägung des Zn-Gradienten ist auf den ersten Blick ungewöhnlich, da von MÜLLER und SCHEIDLER [GMü74] eine Zn-Verarmung in der Randschicht beschrieben wird, die sich durch das Abdampfen von Zn ausbildet. Der dort beschriebene Zn-Gradient tritt erst oberhalb etwa 1000°C und umso deutlicher auf, je mehr Zn im Material vorhanden ist. In einer vollständig umgewandelten KMK-Glaskeramik können nach den Autoren durch bevorzugte Ausscheidung von Gahnit im Bulk Druckspannungen in die Randschicht induziert werden.

¹⁷ WICHELHAUS et al. konnten auch zeigen, dass die Art und die Ausbildungsbedingungen chemischer Gradienten von der Gesamtchemie des Materials abhängen und hierbei Wechselwirkungen auftreten.

Das von den Autoren untersuchte Material wies einen ZnO-Gehalt von etwa 6 Gew% auf. Die hier untersuchte Glaskeramik hat lediglich einen ZnO-Gehalt von 1,6 Gew%, so dass eventuell auch das Zn komplett in den HQMK, beziehungsweise KMK, eingebaut wird und sich damit keine so hohen Verdampfungsraten des Zn einstellen. Dies wiederum steht nicht im Gegensatz zu den hier genannten Ergebnissen. Der hier beschriebene Zn-Gradient bildet sich vor oder während der HQMK-Bildung aus und schwächt sich, je nach Heizrate, bei höherer Temperatur ab. Diese Abschwächung ist konform mit der von MÜLLER und SCHEIDLER beschriebenen Verdampfung von Zn oberhalb 1000°C und ist umso stärker, je langsamer das Material aufgeheizt wird, da es dann länger bei hohen Temperaturen verbleibt.

Na und Li konnten im Rahmen der RFA-Gradientenuntersuchungen leider nicht betrachtet werden. Li kann mit RFA nicht detektiert werden und die für die Untersuchung nötige Na K_{α} -Linie überlagert vollständig mit der Zn L_{β} -Linie. Gerade Na sollte sich aber ähnlich wie K verhalten und ein eben solchen Gradienten zeigen [Pan02]. Ähnliches könnte auch für H (H_2O) vermutet werden. Li stellt für beide Hauptkristallphasen ein kompatibles Element dar und wird komplett in den HQMK beziehungsweise KMK eingebaut und verhält sich damit im Allgemeinen anders als die übrigen Alkalien. Daher wird vermutet, dass sich der Li-Gradient in gleicher Weise ausbildet wie der Zn-Gradient.

Unklar und im Rahmen der hier behandelten Fragestellung nicht eindeutig zu beantworten sind Ursache und Triebkraft für die Ausbildung der erwähnten Gradienten. Eine mögliche Erklärung für den Zn- und Li-Gradienten könnte über die Entwicklung des HQMK gegeben werden. Wenn das Innere bei der HQMK-Bildung wie später bei der KMK-Bildung zuerst umwandelt und dieser „Vorsprung“ auch weiterhin bei fortschreitender Keramisierung beibehalten wird, würde der Kristall dadurch im Inneren Si-reicher und damit zwangsläufig Zn und Li ärmer sein als in der Randschicht. Dagegen spräche der sogenannte Staubsaugereffekt, bei dem der kristallisierende HQMK alles Li an sich zieht. Diese Diffusionsschichten sind in der beschriebenen Literatur allerdings deutlich dünner ($\leq 1 \mu\text{m}$) und entsprechen der von mir nicht weiter betrachteten 1 μm bis 2 μm dicken Schicht an der unmittelbaren Oberfläche der Glaskeramik. Solche Schichten zeigen auch einen wesentlich stärkeren Konzentrationsgradienten [Fuj01], [Pan02].

8 Modell zur Entstehung der TUF

Im Folgenden wird aus den gewonnen Erkenntnissen ein Modell aufgestellt, das die TUF als Randschicht- und programmabhängige Eigenschaft erklärt. Hierzu wird in zwei Schritten vorgegangen. Als erstes wird die TUF als Randschichteigenschaft erklärt. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen TUF und Keramisierungsprogramm hergestellt.

8.1 TUF als Randschichteigenschaft

Als TUF-Ursache wurden durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten (TAK) hervorgerufene Spannungen aufgrund eines chemischen Gradienten identifiziert. Die Höhe der thermischen Spannungen σ_s durch TAK-Unterschiede in einem Schichtsystem kann berechnet werden nach DIETZEL [Die81]:

$$\sigma_s = (\alpha_b - \alpha_s) \cdot (T - T_0) \cdot E_s \cdot \left(\left(1 + \left(\frac{1 - \nu_b}{1 - \nu_s} \right) \cdot \left(\frac{E_s \cdot d_s}{E_b \cdot d_b} \right) \right) \cdot (1 - \nu_s) \right)^{-1} \quad \text{Gl. 8-1}$$

mit den bekannten Größen (Index: s = Schicht b = Bulk) und d als Dicke der Schicht beziehungsweise des Bulk. Die Höhe der thermischen Spannung wird unter anderem bedingt durch den Unterschied zwischen der Temperatur des Systems zur betrachteten Zeit T und der Einfriertemperatur der Spannungen T_0 . Geht man davon aus, dass T Raumtemperatur beträgt, bewirkt eine Erhöhung von T_0 eine Erhöhung der induzierten thermischen Spannungen. Das bedeutet, dass auch bei identischen chemischen Gradienten in zwei Proben alleine durch eine Verschiebung der Einfriertemperatur zu höheren Temperaturen höhere Spannungen beim Abkühlen der GK eingebracht werden. Die Einfriertemperatur kann zum Beispiel durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst werden.

Ausgehend von Gl. 8-1 kann man mit den bisher ermittelten Materialdaten und den ermittelten Elastizitätsmoduli den TAK-Unterschied zwischen Bulk und Randschicht berechnen, der nötig ist um einen TUF-relevanten Spannungsunterschied zu erzeugen: Es wird eine Schichtdicke $d_s = 100 \mu\text{m}$ und $d_b = 4000 \mu\text{m}$ angenommen. Weiterhin gilt sicherlich ohne großen Fehler $\nu_s = \nu_b = 0,255$. Der Gesamt-TAK der Glaskeramik ist näherungsweise gleich dem Bulk-TAK α_b , da $d_s \ll d_b$ gilt und ist mit $0,98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt worden. Für E_s und E_b wird 70 GPa, beziehungsweise 75 GPa nach den Ergebnissen in Kap. 6.2.3 angenommen. Damit sind alle weiteren Kenngrößen aus Gl. 8-1 bekannt. Formt man um, erhält man für den TAK der Randschicht α_s :

$$\alpha_s = \alpha_b - \left(\sigma_s \left(1 + \left(\frac{1 - \nu_b}{1 - \nu_s} \right) \cdot \left(\frac{E_s \cdot d_s}{E_b \cdot d_b} \right) \right) \cdot (1 - \nu_s) \right) \cdot (E_s \cdot (T - T_0))^{-1} \quad \text{Gl. 8-2}$$

Der Zusammenhang zwischen α_s und σ_s ist in Abb. 8-1 dargestellt. Man erkennt, dass ausgehend von zum Beispiel den in Kap. 6.2.5 untersuchten Proben mit circa 80 K TUF-Unterschied (was etwa 8 MPa Schichtspannung entspricht) ein $\Delta\alpha$ zwischen Schicht und Bulk von etwa $0,08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ genügt, um diese Schichtspannung zu erzeugen.

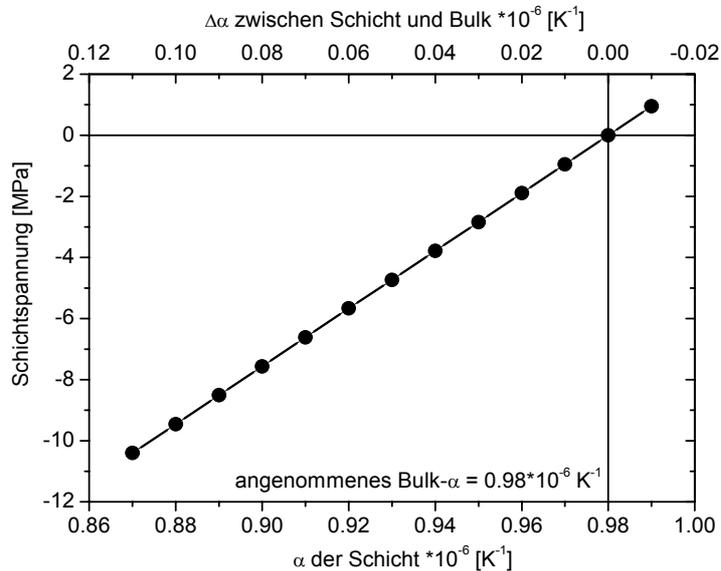


Abb. 8-1: Berechnete Schichtspannung σ_s als Funktion des α der Schicht.

OSTERTAG et al. [Ost68] und FIELD und TUCKER [Fie71] untersuchten die Zusammenhänge zwischen dem TAK und der chemischen Zusammensetzung des KMK. Sie konnten zeigen, dass schon geringe Änderungen einen starken Einfluss auf das thermische Ausdehnungsverhalten haben können.

Aus den Untersuchungen zum chemischen Gradienten in Kap. 7.3 folgt, dass die Randschicht an Zn (und vermutlich Li) angereichert und an K (und Na) verarmt ist. Weniger Alkalien bedeuten weniger Restglasphase und damit ein geringeren TAK. Zn senkt bei Einbau in den KMK ähnlich wie Li den TAK (vergleiche Kap. 2.1.3), was auch in verschiedenen früheren Untersuchungen gezeigt wurde [Sch71], [Beh77], [Bec00]. Damit wird der TAK der Randschicht durch den erhöhten Zn- und Li-Gehalt nochmals gesenkt. Insgesamt hat also die Randschicht einen niedrigeren TAK als der Bulk. Da der gesamte TAK der Glaskeramik sowohl in der Randschicht als auch im Bulk noch > 0 ist, zieht sich der Bulk aufgrund seines höheren TAK beim Abkühlen stärker zusammen als die Randschicht. So werden Druckspannungen in die Randschicht induziert. Schematisch ist dieser Ablauf zur Verdeutlichung in Abb. 8-2 dargestellt.

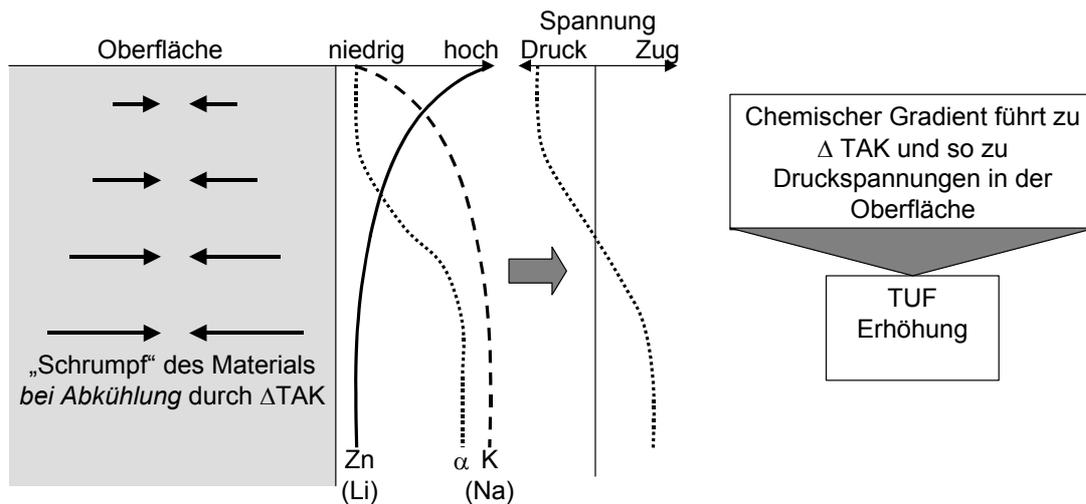


Abb. 8-2: Zur Verdeutlichung des Spannungsaufbaus / TUF als Randschichteigenschaft.

Zusammenfassend lässt sich die TUF also durch den chemischen Gradienten als Randschicht-Druckeigenspannung aufgrund von unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten erklären.

8.2 TUF als programmabhängige Eigenschaft

Bei vollständiger Umwandlung lassen sich aufgrund des chemischen Gradienten Spannungen induzieren, da zwischen Bulk und Randschicht ein Unterschied im TAK besteht. Dies erklärt die TUF als Randschichteigenschaft. Die Programmabhängigkeit der TUF ist in der Heizratenabhängigkeit der KMK-Bildungstemperatur zu suchen.

Aus den Viskositätsmessungen (Kap. 7.2) wurde deutlich, dass das Material oberhalb 950°C in der Viskosität unter $1 \cdot 10^{12}$ Pa-Sek abfällt. Damit kann Diffusion stattfinden, die zum Ausgleich der chemischen Gradienten führt. Aus den DTA-Messungen (Kap. 7.1.1) kann berechnet werden, wie lange das Material in Abhängigkeit der Heizrate oberhalb 950°C liegt, bis die KMK-Bildung einsetzt und damit die Viskosität wieder ansteigt (Abb. 8-3). Man erkennt, dass die Zeit, die das Material in diesem „relaxationsgefährdeten“ Bereich verbringt, bei steilen Heizraten (25 K/Min) gegenüber flachen Heizraten (10 K/Min) nahezu halbiert wird¹⁸.

Dies ist der offensichtliche Vorteil der steilen Heizrate: Insgesamt wird bei einer höheren Heizrate der niedrigviskose Bereich vor der KMK-Bildung schneller durchlaufen und der KMK bildet sich schneller¹⁹. Dadurch bleibt weniger Zeit, um in dem niedrigviskosen Bereich (nach der HQMK-Bildung aber noch vor der KMK-Bildung) durch Diffusion den chemischen Gradienten, der sich vorher aufgebaut hat, auszugleichen. Die Verschiebung der KMK-Bildung

¹⁸ Ob ein linearer oder, wie in Abb. 8-3 gezeigt, ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Heizrate und Temperatur besteht, kann aus den Versuchen nicht eindeutig geschlossen werden.

¹⁹ Mit einer höheren Umwandlungstemperatur ist auch gemäß der ARRHENIUS-Gleichung $k_n = k_0 e^{-A/T}$ eine schnellere Umwandlung verbunden.

mit höherer Heizrate zu höheren Temperaturen erniedrigt zwar weiter die Viskosität, hat aber einen geringeren Einfluss als die Dauer, die das Material oberhalb 950°C verbringt.

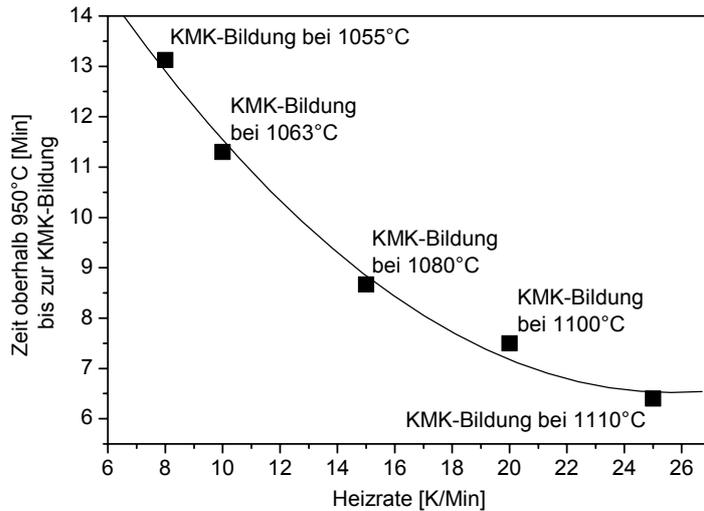


Abb. 8-3: Dauer, für die die Temperatur der Glaskeramik bis zu der KMK-Bildung oberhalb 950°C liegt in Abhängigkeit der Heizrate.

Wie in Kap. 7.3 gezeigt, schwächt sich der im HQMK-Zustand ausgebildete K- und Zn- (und eventuell auch Li-) Gradient bei einer niedrigen Heizrate (also bei niedriger TUF) stärker ab als bei einer hohen Heizrate (also bei hoher TUF). Vermutlich tragen auch andere Alkalien aufgrund ihrer hohen Diffusionsneigung zur Bildung chemischer Gradienten bei und beeinflussen so das Umwandlungsverhalten und die Ausbildung eines TAK-Gradienten. Geht man davon aus, dass sich Na bei Diffusionsvorgängen in der Glaskeramik wie K verhält und sich ein ähnlicher Na-Gradient ausbildet, würde das einen zusätzlichen Beitrag zum TAK-Unterschied zwischen Bulk und Randschicht bedeuten. H (H₂O) könnte ebenfalls einen solchen Gradienten zeigen und einen ähnlichen Einfluss haben. Leider bestand im Rahmen der Arbeit keine Möglichkeit einen H-Gradienten zu untersuchen.

Ein schwächerer chemischer Gradient ist also mit einem geringeren TAK-Unterschied zwischen Randschicht und Bulk und daher mit geringeren Druckspannungen beim Abkühlen korreliert. Schwächere K- und Na-Gradienten bedeuteten einen geringeren Unterschied in der Menge der Restglasphase oder eine geringere TAK-Differenz zwischen Bulk und Randschicht (mehr Glasphase erhöht den TAK). Schwächerer Zn- und Li-Gradienten bedeuteten einen geringeren TAK-Unterschied der KMK in Bulk und Randschicht. Ausgehend von einem vorhandenen Gradienten im HQMK ist die Programmabhängigkeit der TUF schematisch in Abb. 8-4 dargestellt.

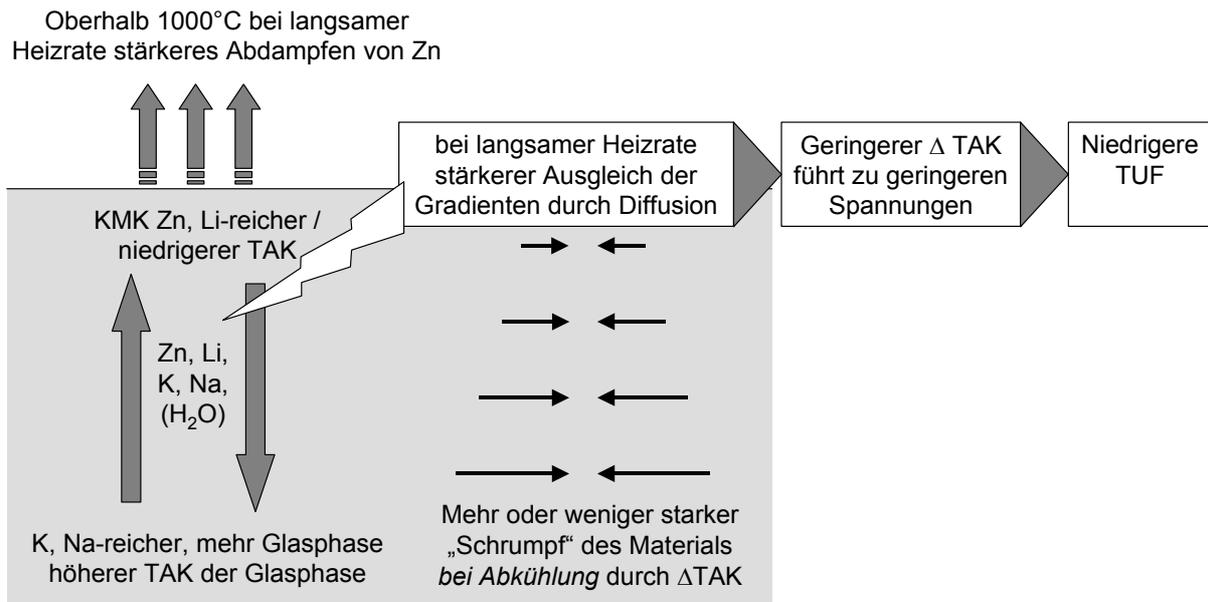


Abb. 8-4: TUF als programmabhängige Eigenschaft.

Es kann als gesichert angesehen werden, dass chemische Gradienten mit ihren resultierenden TAK-Unterschieden zu Druckspannungen beim Abkühlen führen und damit für die TUF verantwortlich sind. Durch unterschiedliche Ausbildung beziehungsweise Abschwächung der Gradienten vor und während der KMK-Bildung erklärt sich die Programmabhängigkeit der TUF.

9 Zusammenfassung / Summary

Zusammenfassung und Ausblick

LAS-Glaskeramiken aus Keatit-Mischkristallen (KMK) sind aufgrund ihres relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) α_{20-700} von etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ deutlich empfindlicher gegen einen äußeren Thermoschock als Glaskeramiken aus Hochquarz-Mischkristallen (HQMK) deren TAK etwa um den Faktor 10 geringer ist. Dennoch konnte gezeigt werden, dass Glaskeramikplatten mit KMK als Hauptkristallphase unter entsprechenden Bedingungen eine nahezu vergleichbar hohe Thermoschockbeständigkeit besitzen können. Die vorliegende Arbeit untersuchte die Ursachen für die Thermoschock-Beständigkeit (nach der Prüfmethode Temperatur-Unterschiedsfestigkeit, kurz TUF, genannt) der KMK-Glaskeramik und zeigte Einflussgrößen zur Optimierung des Thermoschockverhaltens dieses Materials auf.

Es wurde gezeigt, dass in dem Material eine grundlegende Thermoschockbeständigkeit („Grund-TUF“) durch die Kenngrößen α , E und ν bedingt wird, die durch entsprechende Keramisierungsbedingungen nochmals erhöht werden kann. Diese zusätzliche Thermoschockbeständigkeit konnte auf eine Randschicht von etwa $100 \mu\text{m}$ zurückgeführt werden. Es wurde gezeigt, dass die Ursache für die verbesserte Thermoschockbeständigkeit in einer Druckvorspannung der Randschicht von weniger als 10 MPa, die über den Keramisierungsprozess eingebracht wird, liegt. Diese sehr geringen Schichtspannungen konnten über Vickerseindrücke identifiziert und mit einem Modell auf Basis der Risszähigkeit qualitativ bis semi-quantitativ beschrieben werden. Die Spannungen in der Randschicht beeinflussen die Rissausbreitung der Vickersrisse. Damit können nach Ausmessen der Risse relative Aussagen über die Spannungen und somit über die TUF der untersuchten Platte gemacht werden. Auf diese Weise konnte sowohl die TUF als Randschichteigenschaft identifiziert werden, als auch Proben mit unterschiedlicher TUF mittels geeigneter Vickerseindrücke unterschieden werden.

Die Ursachen für den Aufbau dieser Spannungen sind komplex. Die Interpretation aller verfügbaren Daten spricht dafür, dass sich in der Glaskeramik vor oder während der HQMK-Bildung ein chemischer Gradient im K- und vermutlich Na-Gehalt über etwa $80 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ Tiefe ausbildet, der auch zu einer verzögerten KMK-Bildung in der Randschicht führt. K und Na sind in dieser Schicht durch Verdampfung oder Diffusion verarmt. Die verzögerte Umwandlung konnte auf eine Dicke von $100 \mu\text{m}$ eindeutig nachgewiesen werden. Zusätzlich sind Zn und bedingt Li auf etwa der gleichen Schichtdicke angereichert. Durch diese chemischen Gradienten wird ein unterschiedlicher TAK zwischen der Randschicht und dem Inneren verursacht. Zn und Li senken den TAK des KMK in der Randschicht, K und Na führen zu einem höheren TAK der Restglasphase, respektive zu mehr Restglasphase im Bulk. Dadurch, dass die Randschicht einen niedrigeren TAK als der Bulk hat, werden beim Abkühlen der Glaskeramik in die Randschicht Druckspannungen eingebracht. Hier genügt ein Unter-

schied von $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (10% des Bulk-TAK), um Druckspannungen von bis zu 10 MPa zu induzieren, die dann eine Erhöhung der TUF um bis zu 100 K bedingen können.

Der chemische Gradient wiederum kann in seiner Ausprägung durch die Umwandlungsbedingungen beeinflusst werden. Eine steile Temperatur-Zeit-Rampe vor und während der KMK-Bildung führt zu einer Erhöhung der HQMK-KMK-Bildungstemperatur. Damit steigt die Bildungsgeschwindigkeit des KMK und der niedrigviskose Bereich nach der HQMK-Bildung wird schneller durchlaufen. Da bei der Umwandlung die Viskosität deutlich ansteigt, wird damit die Diffusion, die dem vorhandenen chemischen Gradienten entgegen wirkt, schneller eingefroren und die Gradienten aus dem HQMK-Zustand bleiben besser erhalten. Mit den stärkeren Gradienten ist ein stärkerer TAK-Unterschied zwischen Bulk und Randschicht und somit eine stärkere Druckspannung in der Randschicht bedingt. In Abhängigkeit von den Keramisierungsbedingungen *während des Aufheizens* können so Glaskeramiken mit einer TUF zwischen 650°C und 750°C (bedingt auch noch höher) hergestellt werden.

Das aufgestellte Modell wurde über diese Arbeit hinaus in einer Programmoptimierung bestätigt. Im Zuge dieser Optimierung wurden die Erkenntnisse erfolgreich auf eine andere Glaskeramikzusammensetzung übertragen. In weiteren Arbeiten könnte ein besseres Verständnis entwickelt werden, wie sich chemische Gradienten in Glaskeramiken ausbilden und wie sie sich beeinflussen lassen. Da nur wenige Arbeiten über solche Gradienten existieren, könnte mit einer Untersuchung zu ihren Entstehungsbedingungen ein noch besseres Verständnis der Materialeigenschaften von HQMK- und KMK-Glaskeramiken erarbeitet werden. Vor allem wäre der Einfluss unterschiedlicher Alkalien und Alkalikonzentrationen und auch der Einfluss von H (H_2O) auf die Ausbildung von derartigen Gradienten von Interesse. Durch eine gezielte Verstärkung unter anderem durch spezielle Keramisierungsbedingungen vor oder während der HQMK-Bildung könnte eine noch höhere TUF erreicht werden.

Summary and Conclusion:

Because of their relatively high coefficient of thermal expansion (CTE) of about $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, LAS-type glass-ceramics consisting mainly of keatite solid solution (s.s.) are much more sensitive to fracture due to thermal shock than glass-ceramics consisting mainly of high-quartz s.s., the CTE of which is about 10 times smaller. Nevertheless, it was shown that with certain parameters a glass-ceramic consisting of keatite s.s. can be produced to satisfy the criteria for thermal shock resistance. In this work the thermal shock behaviour (TUF) in a keatite s.s. glass-ceramic was investigated and optimised.

A basic thermal shock resistance ("Basic-TUF") is caused by the parameters α , E and ν which can be increased through suitable ceramisation parameters. This additional thermal shock resistance can be attributed to a surface layer of approximately 100 μm thickness. The ceramisation process can induce compressive stresses of up to 10 MPa, which increase consequently the TUF. These small stresses were semi-quantitatively characterised by the use of Vickers indentation and described by a model, based on the theory of fracture toughness. The stresses influence the crack growth of the induced cracks. The length of these Vickers cracks can be correlated to the stresses and the TUF. As a consequence the TUF can be identified as a surface near property. It is also possible to distinguish between samples with high and low TUF-values.

The final reasons for the TUF are quite complex. All available data lead to the conclusion, that a chemical gradient in K (and probably Na) is built up from about 80 μm to 100 μm before the HQMK-KMK-transformation. This gradient leads to a retarded transformation of HQMK into KMK in a surface near region. Because of diffusion or evaporation K (and Na) is depleted in this region. This retarded transformation could be identified clearly. Additionally, Zn and partly Li are enriched in the same region. These gradients lead to different CTE's between surface and bulk. Zn and Li decrease the CTE of the KMK when incorporated. Na and K lead to an increasing CTE of the glass-phase or to more glass-phase in the bulk respectively. Because of the lower CTE of the surface-near region, compressive stresses are induced during cooling. A difference in CTE of maximal $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ is sufficient to induce compressive stresses of up to 10 MPa, leading to an increase of 100 K in TUF.

The chemical gradients can in turn be influenced by the ceramisation program. A steeper ramp before and during KMK transformation shifts the transformation temperature to higher values, the KMK-transformation takes place more rapidly and the region of low viscosity after the HQMK-crystallisation is faster passed through. Then the increase in viscosity inhibits the diffusion and freezes the chemical gradients from the HQMK more rapidly because of the transformation of HQMK to KMK. These gradients are therefore better "conserved". A stronger gradient leads to a larger difference in the CTE between bulk and surface and in turn to stronger compressive stresses in the surface. So, as a function of the *heating*-schedule, the TUF can be varied in the range of 650°C to 750°C (or even higher).

The developed model was proven right in a program-optimisation, and the model was successfully transferred to another glass-ceramic. Future work should be focused on a better understanding of the development of the chemical gradients and how to influence them in glass-ceramics. Because there is only few literature available concerning chemical gradients in glass-ceramics, further investigation of the formation could lead to a better understanding of the material properties of quartz s.s. and keatite s.s. glass-ceramics. Especially the influence of alkalis and alkali-concentration as well as H (H₂O) on the origin of the gradients is worth investigation. With this, through an aimed increase of the chemical gradients also before and during the HQMK-crystallisation, a higher TUF could be achieved.

A Anhang

A.1 Vickerseindruck als TUF-Verletzung

Im Rahmen der K_{Ic} -Bestimmung mit Vickersindenter wurde auch die Möglichkeit geprüft, die eingebrachten Vickers-Tiefenrisse als Ausgangsrisse für die TUF-Prüfung zu verwenden. Hierdurch wäre eventuell eine geringere statistische Schwankung in der TUF-Prüfung möglich, da sich Vickerseindrücke sehr definiert einbringen lassen.

In Vorversuchen war es aber nicht möglich Platten mit hoher und niedriger TUF anhand von Vickerseindrücken und anschließender Standard-TUF-Prüfung zu unterscheiden. Dies ist bei näherem Betrachten der Vorgänge, die bei einem Eindruck ablaufen, verständlich:

Während es sich bei der TUF-Standard-Schmirgelverletzung um einen spanenden Abtrag handelt, findet bei Vickerseindrücken eine Materialkompression statt. Zum Zeitpunkt des Eindruckes wird die Rissausbreitung durch den vorgefundenen Spannungszustand im Material beeinflusst, wodurch eine Korrelation zwischen TUF und K_{Ic} möglich ist. Danach überlagert aber das neu durch den Eindruck aufgrund der Materialkompression eingebrachte Spannungsfeld das vorher in der Platte vorhandene Spannungsfeld (siehe Kap. 6.2.1) und macht somit den Spannungsunterschied zwischen hoher und niedriger TUF zunichte. Alle Proben werden sozusagen auf das gleiche Spannungsniveau gebracht. Damit ist eine Verwendung von Vickerseindrücken als Ausgangsrisse für die TUF-Prüfung in dieser Art nicht möglich.

A.2 Gradienten der ersten 10 μm (RFA)

Wie in Kap. 7.3 genannt, wurden mit RFA auch Gradienten in den ersten 10 μm der Glas-keramik ermittelt. Diese Gradienten lassen sich mit den Ergebnissen aus Kap. 5.2 leicht erklären. Berücksichtigt werden muss, dass die RFA aufgrund der fehlenden Tiefenauflösung nicht genauer als 10 μm auflösen kann. Im Folgenden werden die Elemente Zn, Mg, K und As dargestellt (Abb. A-1 bis Abb. A-4). Die Tiefenaufösungen für diese Elemente können aus Kap. 3.3 entnommen werden.

Zn und Mg zeigen sowohl im glasigen als auch im vorkeramisierten Zustand keine signifikanten Gradienten. Im KMK-Zustand ist die Randschicht deutlich an Zn und Mg verarmt. Dies ist durch die glasige Schicht und Si-reiche HQMK-Schicht bedingt, die in den ersten 600 nm ausgebildet ist. Hier zeigen für den KMK kompatible Elemente auch im SIMS eine Abreicherung. K im Gegensatz zeigt in diesen Bereichen eine deutliche Anreicherung aufgrund des überdurchschnittlichen Anteils an Glasphase (durch die glasige Zone). Im vorkeramisierten Zustand ist K leicht abgereichert. Im glasigen Zustand zeigt einzig As einen leichten Gradienten, der vermutlich durch Abdampfprozesse bedingt wird. Insgesamt decken sich die ermittelten Elementverteilungen mit denen der SIMS Analysen der ersten 2 μm .

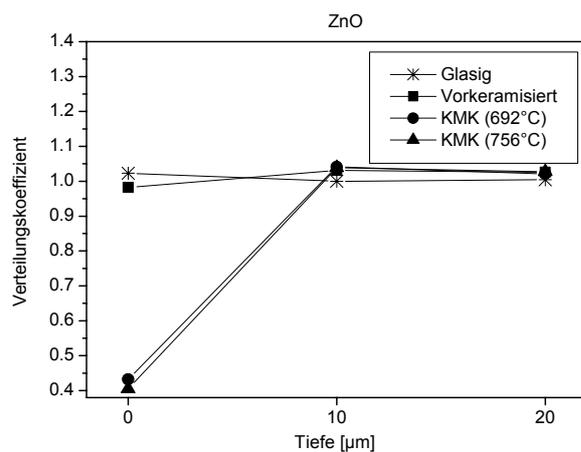


Abb. A-1: RFA-Tiefenprofil Zn.

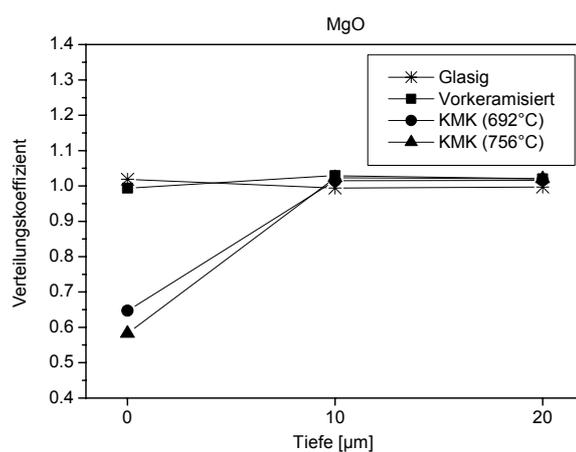


Abb. A-2: RFA-Tiefenprofil Mg.

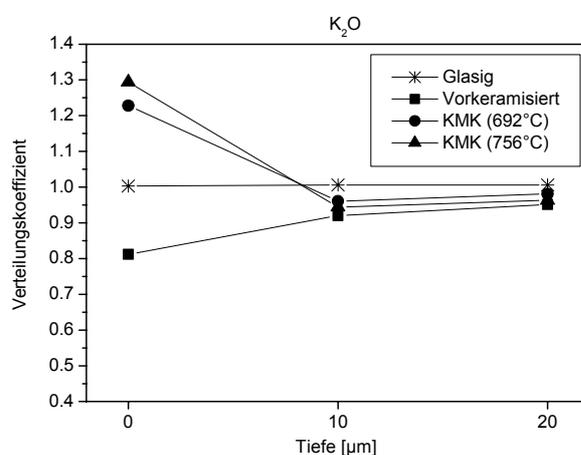


Abb. A-3: RFA-Tiefenprofil K.

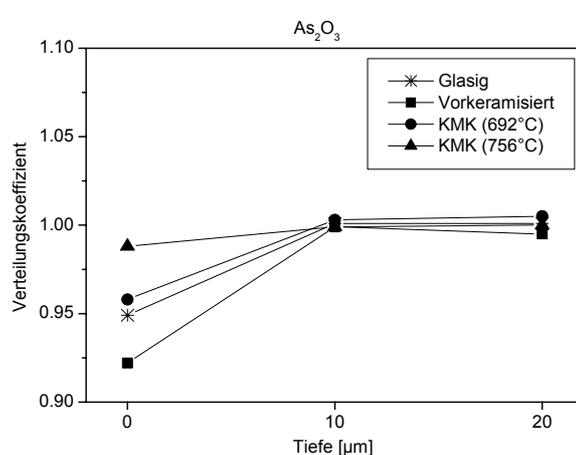


Abb. A-4: RFA-Tiefenprofil As.

A.3 Gahnit Ausscheidung

Wurden Proben bis in den opaken Bereich getempert, zeigte sich neben dem beschriebenen Abfall der Gitterkonstanten, der auf einen Si-Einbau in den KMK hinweist, eine Ausscheidung von Gahnit. Diese Ausscheidung setzt etwa ab 10 Stunden isothermer Temperung bei 950°C ein und konnte nur über einen direkten Anstieg der maximalen Intensität des stärksten Gahnit-Reflexes nachgewiesen werden (Abb. A-5).

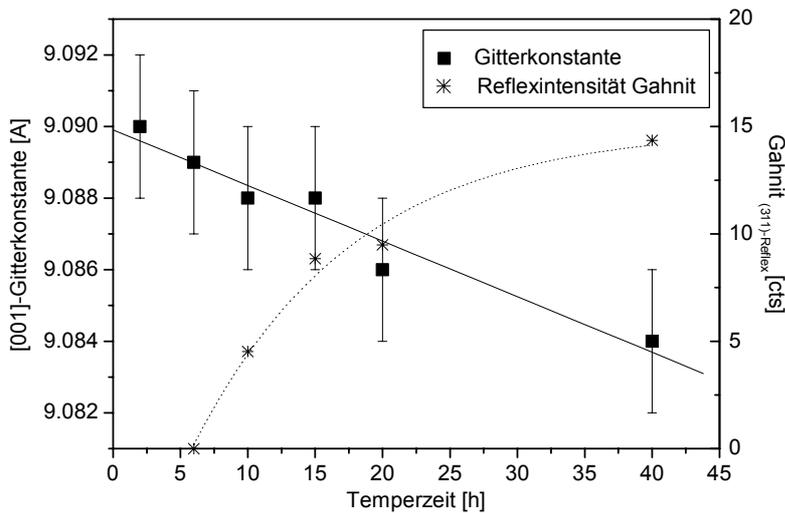


Abb. A-5: Gitterkonstanten des KMK und Intensität des Gahnit (311)-Reflexes bei isothermer Temperung.

Eine verlässlich mit der Rietveld-Methode nachweisbare Menge Gahnit ergab sich erst, wenn das Material bis in den opaken Zustand umgewandelt wurde (Abb. A-6).

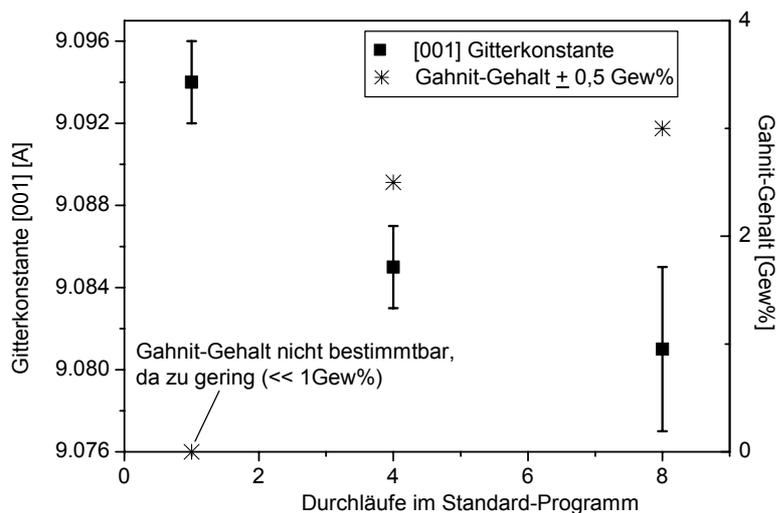


Abb. A-6: Gitterkonstanten des KMK und Gahnit-Gehalt bei mehrfachem ProgrammDurchlauf.

Gahnit scheidet sich also aus, aber erst, wenn das Material schon in den KMK umgewandelt und weiter keramisiert ist.

Literaturverzeichnis

- [All80] ALLERSMA T., "Strengthened translucent glass-ceramic and method of making", Patentschrift US 4,218,512 (1980).
- [All94] ALLMANN R., "Röntgenpulverdiffraktometrie", Clausthaler Tektonische Hefte 29, Sven von Loga (1994).
- [Ans81] ANSTIS G.R., et al., "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, Part I + II", J. Am. Ceram. Soc. 64 (9), 533-543 (1981).
- [Arn00] ARNAULT L., GERLAND M., RIVIÈRE A., "Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass", J. Mater. Sci. 35, 2331-2345 (2000).
- [Bac95] BACH H. (Herausgeber), "Low thermal expansion glass ceramics", Springer-Verlag (1995).
- [Bac97] BACH H., KRAUSE D., (Herausgeber) "Thin films on glass", Springer-Verlag (1997).
- [Bar69] BARRY T.I., et al. "The crystallization of glasses based on eutectic compositions in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Part 1 lithium metasilicate - β -spodumene", J. Mater. Sci. 4, 596-612 (1969).
- [Bar75] BARRY T.I., CLINTON D.J., LAY L.A., "Microstructure development and properties of keatite glass ceramics", Conference Microstruct. Ceram., Ext. Abstract, Br. Ceram. Soc. 16, 3pp (1975).
- [Bau63] BAUM W., "Entwicklung einer Eucryptit-Glaskeramik großer mechanischer und thermischer Festigkeit...", Dissertation Uni Clausthal (1963).
- [Bau90] BAUMGARTNER B., MÜLLER G., "Framework distortion by large ions in MAiSi_2O_6 aluminosilicates with keatite structure", Eur. J. Mineral. 2, 155-162 (1990).
- [Bea69] BEALL G.H., DUKE D.A., "Transparent glass-ceramics", J. Mater. Sci. 4, 340-352 (1969).
- [Bec00] Becker O., et al., Int. Mit., LN 48/00 (2000).

- [Beh77] BEHRUZI M., HAHN T., "Struktur und thermische Ausdehnung des ungeordneten β -Eucryptits", Fortschr. Min. 55, Beiheft 1, 12-13 (1977).
- [Bis88] BISH D.L., HOWARD S.A., "Quantitative phase analysis using the Rietveld method", J. Appl. Cryst 21, 86-91 (1988).
- [Bol78] BOLD S.E., GROVES G.W., "Tensile creep and high temperature fracture in a $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4-SiO}_2$ glass-ceramic", J. Mater. Sci. 13, 611-619 (1978).
- [Bol85] BOLEY B.A., WEINER J.H., "Theory of thermal stresses", R.E. Krieger Malabar, FL, (1985).
- [Bue54] BUERGER M.J., "The stuffed derivatives of the silica structures", Am. Mineralogist 39 (7-8), 600-614 (1954).
- [Che82] CHEN Q.Q., GAI P.L., GROVES G.W., "Microstructure and grain growth in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics", J. Mater. Sci. 17, 2671-2676 (1982).
- [Chy69] CHYUNG C.K., "Secondary grain growth of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass-ceramic", J. Am. Ceram. Soc. 52, 242-245 (1969).
- [Cla69] CLARKE P.T., SPINK J.K., "The crystal structure of β -spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-II}$ ", Z. Kristallogr. 130. 420-426 (1969).
- [Dal81] DALAL K.H., RAJ R., "Kinetics of dissolution and crystallization in a β -spodumene glass-ceramic", J. Am. Ceram. Soc. 64 (4), 194-200 (1981).
- [Die81] DIETZEL A.H., "Emaillierung - Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie", Springer-Verlag (1981).
- [DIN97] DIN 50359-1, "Universalhärteprüfung, Teil 1: Prüfverfahren", (1997).
- [Dud95] DUDEK R., KRISTEN K., TAPLAN M., "Ceran cooking surface", in [Bac95] 79-91 (1995).
- [Dud02] DUDEK R., Pers. Mit. (2002).
- [Eva78] EVANS A.G., "Fracture toughness: The role of indentation techniques", Proc. 11th Symp. on fracture Mechanics, ASTM 678, 83-102 (1978).
- [Eva80] EVANS D.L., "The structural basis of thermophysical properties in silicates", Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr 17, 317-329 (1980).

- [Fie71] FIELD M.B., TUCKER R.W., "Elastic properties of 0.98 Li₂O-1.0 Al₂O₃-n·SiO₂ glasses and keatite-phase glass-ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 54 (6), 309-314 (1971).
- [Fuj01] FUJITA S., SAKAMOTO A., JAMAMOTO S., "Evaluation of surface crystallinity in LAS system glass-ceramics", Int. Congress on Glass, 19th, Edinburgh UK, 996-997 (2001).
- [Fuk73] FUKASAWA T., IWATSUKI M., YAMAGUCHI K., "Application of lattice constant measurements by the x-ray diffraction method to the analysis of industrial materials", Bunseki Kagaku 22 (6), 745-751 (1973).
- [Gab02] GABEL F., "Raman-Spektroskopische Untersuchungen von Li₂O·Al₂O₃·SiO₂ Glaskeramiken mit TiO₂/ZrO₂-Keimbildnern", Dissertation Univ. Würzburg (2002).
- [GMü74] MÜLLER G., SCHEIDLER H., "Zur Festigkeit ZnO-haltiger Hoch-Spodumen-Glaskeramik", Glastechn. Ber. 47 (11), 10-13 (1974).
- [GMü75] MÜLLER G., "Mischkristallprobleme in glaskeramischen Systemen", Fortschr. Miner. 52 (2), 182-192 (1975).
- [GMü88] MÜLLER G., HOFFMANN M., NEEFF R., "Hydrogen substitution in lithium-aluminosilicates", J. Mater. Sci. 23, 1779-1785 (1988).
- [GMü90] MÜLLER G., PAULUS H., STIEFEL J., "Synthesis and structure of β-quartz type Na_{0.5}H_{0.5}AlSi₂O₆ as compared to LiAlSi₂O₆", N. Jb. Miner. Mh. 11, 493-503 (1990).
- [GMü95] MÜLLER G., "Structure, composition, stability, and thermal expansion of high-quartz and keatite-type alumino-silicates", in [Bac95] 13-25 (1995).
- [Goo91] GOODHEW P.J., HUMPHREYS F.J., "Elektronenmikroskopie", McGraw-Hill (1991).
- [Gru87] GRUNINGER M.F., et al., "Measurement of residual stresses in coatings on brittle substrates by indentation fracture", J. Am. Ceram. Soc. 70 (5), 344-348 (1987).
- [Gün92] GÜNTER C., "Untersuchung der kristallchemischen Ursachen für die Umwandlung der Hochquarz- in Keatit-Mischkristalle in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-Glaskeramiken", Diss. TH Darmstadt (1992).

- [Gut79] GUTH H., "Strukturuntersuchungen an dem eindimensionalen Li-Ionenleiter β -Eucryptit (LiAlSiO_4) mit Hilfe von Neutronenbeugung", Dissertation Univ. Karlsruhe (1979).
- [Hah84] HAHN-WEINHEIMER P, HIRNER A., WEBER-DIEFENBACH K., "Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse", Vieweg & Sohn (1984).
- [Has69] HASSELMAN D.P.H., "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 52, 600-604 (1969).
- [Has70] HASSELMAN D.P.H., "Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium", Ceram. Bull. 49 (12), 1033-1037 (1970).
- [Hau97] HAUCK V., "Structural and residual stress analysis by nondestructive methods", Elsevier-Verlag (1997).
- [Hil83] HILGENFELD H., "Verdampfungsprofile in Glaskeramiken", Diplomarbeit FH Koblenz (1983).
- [Hum51] HUMMEL F.A., "Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals", J. Am. Ceram. Soc. 34 (8), 235-239 (1951).
- [Klu74] KLUG H.P., ALEXANDER L.E., "X-ray diffraction procedures", Wiley and Sons (1974).
- [Kön91] KÖNIG G., "Ein Beitrag zur Weiterentwicklung teilzerstörender Eigenspannungsmeßverfahren", Technischer Bericht MPA Stuttgart 91-02, (1991).
- [Law75] LAWN B.R., FULLER E.R., "Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture", J. Mater. Sci. 10, 2016-2024 (1975).
- [Law84] LAWN B.R., FULLER E.R., "Measurement of thin-layer surface stresses by indentation fracture", J. Mater. Sci. 19, 4061-4067 (1984).
- [Lee97] LEE J.A., COOPER J.A., "Internal friction / attenuation in a β -spodumene glass-ceramic", J. Am. Ceram. Soc. 80 (11), 2917-2928 (1997).
- [Lev68] LEVIN E.M., ROBBINS C.R., McMURDIE H.F., (Herausgeber) "Phase diagrams for ceramists", Americ. Ceram. Soc., Columbus s. 168 (1968).

- [Li68a] LI C.T., PEACOR D.R., "The crystal structure of LiAlSi₂O₆-II (β -spodumene)", Z. Kristallogr. 126, 46-65 (1968).
- [Li68b] LI C.T., "The crystal structure of LiAlSi₂O₆-III (high quartz solid solution)", Z. Kristallogr. 127, 327-348 (1968).
- [Li70] LI C.T., "The crystal structure of Li₂Al₂Si₃O₁₀ (high-quartz solid solution)", Z. Kristallogr. 132, 118-128 (1970).
- [Li71] LI C.T., "Transformation mechanism between high-quartz and keatite phases of LiAlSi₂O₆ composition", Acta. Cryst. B27, 1132-1140 (1971).
- [Li73] LI C.T., "The role of lithium in stabilizing some high-temperature silica phases", Z. Kristallogr. 138, 216-236 (1973).
- [Lu98] LU T.J., FLECK N.A., "The thermal shock resistance of solids", Acta. Mater. 46 (13), 4755-4768 (1998).
- [Mac61] MACHERAUCH E., MÜLLER P., "Das $\sin^2\psi$ -Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung", Z. Angew. Physik 13, 305-312 (1961).
- [McM74] MCMILLAN P.W., "The glass phase in glass-ceramics", Glass Technology 15 (1), 5-15 (1974).
- [McM79] MCMILLAN P.W., "Glass-Ceramics", Academic Press (1979).
- [Mun89] MUNZ D., FETT T., "Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe", Springer-Verlag (1989).
- [Nas95] NASS P., et al., "Development and production of transparent colourless and tinted glass ceramics", in [Bac95] 60-79 (1995).
- [Nat94] NATTERMANN K., „Prinzip und Mechanismen des Schleifens und Polierens von Fernsehschirmen in FT“, Int. Mit. (1994).
- [Nii83] NIIHARA K., MORENA R., HASSELMANN D.P.H., in "Fracture mechanics of ceramics", Vol. 5, Plenum, New York, 97-105 (1983).
- [Noy87] NOYAN I.C., COHEN J.B., "Residual stress", Springer-Verlag (1987).
- [Ost68] OSTERTAG W., FISCHER G.R., WILLIAMS J.P., "Thermal expansion of synthetic β -spodumene and β -spodumene-silicas solid solutions", J. Am. Ceram. Soc. 51 (11), 651-654 (1968).

- [Pan82] PANNHORST W., et al., Int. Mit., LN 45/82 (1982).
- [Pan83] PANNHORST W., WICHELHAUS W., "Untersuchungen zur Umwandlung von h-Quarz-Mischkristallen in Keatit-Mischkristallen in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glaskeramiken", Proc. 13th Int. Congr. On glass. Glasstechn. Ber. 56K, 572-577 (1983).
- [Pan02] PANNHORST W., Pers. Mit. (2002).
- [Pet68] PETZOLD J., "Der Einbau von P_2O_5 in metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur des Grundsystems $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", Glastechn. Ber. 41 (5), 181-189 (1968).
- [Pet91] PETZOLD J., PANNHORST W., "Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications", J. Non-Cryst. Solids 129, 191-198 (1991).
- [Pet78] PETROVIC J.J, MENDIRATTA M.G., "Fractures from controlled surface flaws", Proc. 11th Symp. on fracture Mechanics, ASTM 678, 83-102 (1978).
- [Ray68] RAY S., MUCHOW G., "High-quartz solid solution phases from thermally crystallized glasses of compositions $(\text{Li}_2\text{O}, \text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-n-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc. 51(12), 678-682 (1968).
- [Ray71] RAY S., "Solid solutions in the keatite crystal lattice", J. Am. Ceram. Soc. 54 (4), 213-215 (1971).
- [Rei77] REIMER L., PFEFFERKORN G., "Raster-Elektronen-Mikroskopie", Springer-Verlag (1977).
- [Rei84] REIMER L., "Transmission Electron Microscopy", Springer-Verlag (1984).
- [Rie69] RIETVELD H.M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969).
- [Rou99] ROUXEL T., BUISSON M., "Physics of the brittle-ductile transition in glasses and glass-containing ceramics: Time and temperature incidences", Key. Eng. Mat. 166, 65-72 (1999).
- [Rue00] RUEDINGER B., Pers. Mit. (2000).

- [Sch71] SCHULZ H., et al., "Average structure of Mg[AlSi₃O₁₀], a stuffed derivate of the high-quartz structure", Z. Kristallogr. 134, 1-27 (1971).
- [Sch91] SCHNEIDER G.A., PETZOW G., "Thermal shock testing of ceramics - a new testing method", J. Am. Ceram. Soc. 74 (1), 98-102 (1991).
- [Ski60] SKINNER B.J., EVANS H.T. "Crystal chemistry of β -spodumene solid solutions on the join Li₂O·Al₂O₃-SiO₂", Am. J. Sci. 258-A, 312-324 (1960).
- [Smo51] SMOKE E. J., "Ceramic compositions having negative linear thermal expansion", J. Am. Ceram. Soc. 34, 235-239 (1951).
- [Str89] STRNAD Z., WADA M., "Volume and surface crystallization during formation of glass-ceramic materials", Proc. 15th Int. Congr. Glass, Leningrad Vol. 3b, 106-110 (1989).
- [Tak90] TAKAYAMA T., MATSUMOTO Y., "Effects of refraction and reflection on analysis of thin films by the grazing incidence x-ray diffraction method", Adv. in X-ray Analy. 33, 109-120 (1990).
- [Tim82] TIMOSHENKO S.P., GOODIER I.N., "Theory of Elasticity", McGraw Hill (1982).
- [Wic80] WICHELHAUS W., et al., Int. Mit., LN 68/80 (1980).
- [Zim97] ZIMMER J., "Untersuchungen zum Sinter- und Kristallisationsverhalten von Lithiumalumosilicat-Glaskeramiken", Diss. Uni Würzburg (1997).

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Müller für die fachliche Betreuung der Arbeit. Seine wertvollen Anregungen und seine stete Förderung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. W. Pannhorst danke ich sehr für die Übernahme des Koreferates und das große Interesse, mit dem er diese Arbeit in förderlichen Diskussionen während der Quartalsberichte und über diese hinaus begleitet hat.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. O. Becker. Durch seine Initiative und Unterstützung ist diese Arbeit möglich geworden. Ich danke ihm besonders für die Möglichkeit, meine Promotion in seiner Abteilung in großer Eigenverantwortung durchzuführen.

Herrn Dr. J. Meinhardt danke ich sehr für die TEM-Untersuchungen und für sein großes Engagement mit dem er die Untersuchungen begleitet hat.

Der werkstoffmechanische Teil dieser Arbeit verdankt wichtige Aspekte Herrn Dipl. Ing. R. Dudek. Ihm und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle herzlich Dank gesagt.

Allen Mitarbeitern der Abteilung danke ich für die Hilfe und Unterstützung, die sie mir zu jeder Zeit dieser Arbeit entgegengebracht haben. Das sehr angenehme Arbeitsklima war eine wichtige Basis für das Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Dr. H. Esemann danke ich sehr für seine kritische Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. M. Bug danke ich besonders für die Freigabe der Arbeit. Herr Dr. F. Gabel und Herr Dr. B. Rüdinger waren für mich Ansprechpartner bei Problemen aller Art, auch über das Fachliche hinaus; hierfür sei ebenfalls Dank gesagt.

Allen, die diese Arbeit während der Quartalsberichte begleitet und durch Diskussion unterstützt haben, möchte ich für ihr Engagement sehr herzlich danken.

Nicht zuletzt sei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern für die oftmals spontane und schnelle Hilfe während der Entstehungszeit dieser Arbeit gedankt.

Lebenslauf

Christian Hans-Georg Roos
geboren am 25. Juli 1972 in Ehringshausen

wohnhaft
Hindenburgstrasse 35
55118 Mainz

Ausbildung und beruflicher Werdegang

- | | |
|-------------------------|--|
| Seit Okt. 2000 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Thema der Dissertation: „Untersuchungen zum Thermoschockverhalten von Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken“ |
| Sep. 1998 bis Sep. 2000 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Schott Glas, Forschung und Technologieentwicklung, Mainz |
| Okt. 1997 bis Aug. 1998 | Wissenschaftliche Hilfskraft und Diplomand am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg

Thema der Diplomarbeit: „Bearbeitungsinduzierte Eigenspannungsausbildung und Phasenumwandlung in teilstabilisiertem Zirkonoxid“ |
| Okt. 1993 bis Aug. 1998 | Studium der Mineralogie an der Universität Gießen mit Zusatzfach Kristallographie an der Universität Marburg
Studienschwerpunkte: technische und angewandte Mineralogie, Geochemie
Abschluss: Diplom Mineraloge |
| Juli 1992 bis Sep. 1993 | Wehr- und Zivildienst |
| Juli 1979 bis Juni 1992 | Grundschule und Gymnasium, Abschluss: Abitur |

Mainz, den

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Untersuchungen zum Thermochockverhalten von Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken“ selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Mainz, den

(Christian Hans-Georg Roos)