

**Experimentelle Beschreibung und systematische
Analyse von Keimbildungsphänomenen und
Kristallwachstum in Schmelzen**

Habilitationsschrift
vorgelegt der
Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Ralf Keding

aus Hagenow

Gutachter

1. Christian Rüssel
2. Joachim Deubner
3. Yue Yuanzheng

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis.....	5
2	Symbole.....	6
3	Einleitung.....	8
4	Allgemeine Definitionen des Keimes.....	11
4.1	Betrachtungen der Keimbildung bei der Kristallisation.....	12
4.2	Grenzen der Homogenität.....	13
4.3	Die Dichte als Homogenitätskriterium.....	16
5	Keimbildung beim Abkühlen.....	21
5.1	Unterkühlung von Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) in der Differenz-Thermoanalyse.....	22
5.2	Weitere Verfahren zur Messung der Keimbildung	23
5.2.1	Probleme bei mikroskopischen Verfahren.....	24
5.2.2	Keimbildung in der Differenz-Thermoanalyse beim Aufheizen.....	26
5.2.3	Keimbildung und Dilatometrie.....	26
6	Phasenumwandlungen und elektrische Leitfähigkeit	28
6.1	Apparatur und Auswertung.....	28
6.1.1	Änderung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Keimbildungslokalitäten.....	31
6.1.2	Keimbildung an den Kontaktierungselektroden.....	34
6.1.3	Keimbildung am Isolator.....	35
6.1.4	Keimbildung im Volumen.....	38
6.2	Darstellung von Messungen im System $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	39
6.2.1	Zusammenfassung Leitfähigkeit allgemein.....	46
6.2.2	Beispielhafte Darstellung der Auswertung anhand der Probe B2-5,0.....	47
6.2.3	Beispielhafte Darstellung der Auswertung anhand der Probe 111.....	51
6.2.4	Zusammenfassung KWG-Messung.....	53
7	Texturierte Strukturen durch elektrolytisch induzierte Kristallisation.....	55
7.1	Experimenteller Aufbau bei der elektrolytisch induzierten Kristallisation.....	56
7.2	Systeme für die elektrolytisch induzierte Kristallisation.....	56

7.2.1	Elektrolytisch induzierte Kristallisation im $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -System.....	58
7.2.1.1	Die Elektrodenreaktion im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	59
7.2.1.2	Zusammenfassung: Elektrodenreaktion $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	62
7.2.1.3	Strukturen in texturierten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramiken.....	63
7.2.1.4	Zusammenfassung: Strukturen in $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramiken.....	70
7.2.1.5	Strukturen in der Restglasphase.....	71
7.2.2	Elektrolytisch induzierte Kristallisation in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	72
7.2.3	Elektrolytisch induzierte Kristallisation in Fluorrichterit/Diopsid	72
7.2.4	Elektrolytisch induzierte Kristallisation im Fresnoit-System.....	73
7.2.5	Elektrolytisch induzierte Kristallisation im Mullit-System.....	78
7.2.6	Elektrolyse in $\text{BaB}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ -Schmelzen.....	79
7.3	Zusammenfassung: elektrolytisch induzierte Kristallisation.....	80
8	Strukturbasierte Beschreibungen der Kristallisation in Schmelzen.....	81
8.1	Strukturelle Betrachtungen von Schmelzen.....	81
8.1.1	Beweglichkeiten und Struktur - floppy modes.....	83
8.1.2	Verbindung zwischen Struktur und Keimbildung.....	86
8.1.3	Floppy-mode-Theorie und Keimbildung beim Abkühlen von Schmelzen.....	88
8.1.4	Die experimentelle Überprüfung der Theorien beim Abkühlen der Schmelzen....	91
8.1.5	Zusammenfassung:.....	96
8.2	Nichtstationäre Zeitverzögerungen.....	99
8.2.1	Zusammenfassung:.....	107
9	Wachstumsgeschwindigkeiten.....	109
9.1	Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und abgeleiteten Systemen.....	113
9.2	Wachstumsgeschwindigkeit in einer vom Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) abgeleiteten Zusammensetzung ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$).....	122
9.3	Kristallwachstumsgeschwindigkeit in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	126
9.4	Zusammenfassung: Kristallwachstumsgeschwindigkeit.....	129
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	131
11	Danksagung.....	139
12	Ehrenwörtliche Erklärung.....	140
13	Lebenslauf.....	141

1 Abkürzungsverzeichnis

BSE:	Rückstreuelektronen
DTA:	Differenz Thermoanalyse
EDX:	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESR:	Elektronenspinresonanz
JCPDS:	Joint Commity of Powder Diffraction Standards; Datenbank
KWG:	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
NMR:	Kernresonanz
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
SE:	Sekundärelektronen
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
Tg:	Thermogravimetrie
T _g :	Glastransformationstemperatur
VFT:	Vogel-Fulcher-Tammann, korrigierte exponentielle Fitgleichung

2 Symbole

$\langle n \rangle$	mittlere Polymerisation des Netzwerkes
$ Z $	Betrag der Impedanz
a_0, a_2, a_3	Parameter für die Berechnung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit
A_k	Fläche der kristallinen Phase
A_s	Fläche der Schmelze bei Kristallwachstum am Isolator
A_z	Zylindergrundfläche der Leitfähigkeitsproben
C	elektrische Kapazität
c	präexponentielle Konstante bei der Wachstumsgeschwindigkeit [1]
CNM	Anzahl der Ladung der Netzwerk wandler in der Formel
d_0	$d_0 = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_a}}$ mittlerer intermolekularer Abstand
E_a	Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit
E_η	Aktivierungsenergie des viskosen Fließens
h_k	Kristallschichtdicke
I	elektrischer Strom
I	Keimbildungsrate
k	Gaskonstante
L	Induktivität
N_a	Avogadro-Zahl
NF	Anzahl der Netzwerk bildner in der Formel
n_∞	Perkollationsgrenze, hier meistens 2,4
O	Anzahl der Sauerstoffatome in der Formel
r	Radius des Kristallites
R	elektrischer Widerstand
r_f	Radius der größten floppy region
R_k	Widerstand der kristallinen Phase
R_s	Widerstand der Schmelze
T	Temperatur
$T_{\text{krist.}}$	Temperatur der Kristallisation beim Aufheizen in der DTA
T_m	Liquidustemperatur
T_{spont}	Temperatur der Kristallisation beim Abkühlen in der DTA
U	elektrische Spannung

V_m	molares Volumen
W	Warburg-Impedanz
WG	Wachstumsgeschwindigkeit
ΔG	Enthalpie eines Keimes
ΔG_{max}	freie Enthalpie, die ein Cluster überwinden muss, um irreversibel zu wachsen
ΔG_v	Volumenteil der Kristallisationsenthalpie
ΔH_s	Schmelzenthalpie
ΔT	$T_m - T_{spont}$
α	Konstante 0,45 bis 0,55
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ_0	präexponentieller Faktor der Leitfähigkeit
σ_{ges}	aus Messung berechnete spezifische elektrische Leitfähigkeit in paralleler Schaltung
σ_k	spezifische elektrische Leitfähigkeit der kristallinen Phase
σ_{of}	Oberflächenspannung fest/flüssig
σ_p	Breite der Normverteilung in Gemischen
σ_s	spezifische elektrische Leitfähigkeit der Schmelze
σ_x	aus Messung berechnete spezifische elektrische Leitfähigkeit in serieller Schaltung
$^{[3]}\text{B}$	3-fach koordiniertes Bor
$^{[4]}\text{B}$	4-fach koordiniertes Bor

3 Einleitung

Die Keimbildung und das Kristallwachstum sind Prozesse, die in Natur und Technik eine große Bedeutung haben.

Keimbildungsprozesse sind sowohl bei der Entstehung von Sternen und Planeten, bei der Entstehung von Wolken und Niederschlägen in der Atmosphäre, in der Biologie, bei der chemisch basierten Fotografie als auch bei Effekten wie Siedeverzügen von entscheidender Wichtigkeit.

Sind anorganische Nährstoffe und Licht vorhanden, sind zunächst einige notwendige Voraussetzungen für pflanzliches Wachstum gegeben. Allerdings ist das Vorhandensein eines Samenkorns ebenso notwendig. Die Art des Samenkorns bestimmt dabei im Wesentlichen die Struktur der wachsenden Pflanze. Der Begriff Keim ist in der Biologie auf ein Samenkorn festgelegt, das gerade irreversibel mit dem Wachstum begonnen hat.

Ebenso wie in der Biologie können die geordneten Strukturen eines Kristalls aus einer ungeordneten Struktur entstehen. Auch hier ist die Struktur durch einen Keim festgelegt. Diese Art der Keimbildung wird beispielsweise in der Herstellung von Einkristallen vielfältig genutzt.

Der chemische fotografische Prozess ist ein hervorragendes Beispiel für die geschickte Ausnutzung von Keimbildung und Kristallisation in einem technischen Prozess. Im Kern wird dabei in der fotografischen Emulsion, die unter anderem aus Ag-Halogenid-Partikeln von etwa 1 μm Durchmesser besteht, fotochemisch ein Cluster von Ag mit 4-100 Atomen erzeugt [2]. Dieser Cluster dient im folgenden Entwicklungsprozess als Keim. Dabei wird ein Ag-Halogenid-Partikel durch ein Reduktionsmittel wie Hydrochinon vollständig in kolloidales Silber verwandelt, wenn er einen Ag-Keim enthält. Enthält der Ag-Halogenid-Partikel keinen Keim, wird auch das Ag^+ in diesem Partikel nicht reduziert. Die Verstärkung durch die Entwicklung beträgt zwischen 10^{10} und 10^{13} . Dieses ist für einen technischen Prozess ein ungewöhnlich hoher Wert, der bei anderen Beispielen und mit anderen Methoden nur bedingt oder mit hohem Aufwand zu erreichen ist. Dass die fotografischen Emulsionen preiswerte Massenprodukte sind und für Farbaufnahmen mehrere Emulsionen eine genau aufeinander abgestimmte Lichtempfindlichkeit haben müssen, ist umso beeindruckender.

Im fotografischen Prozess sind die Keimbildung durch eine fotochemische Reaktion und die Entwicklung durch eine nasschemische Reaktion sowohl methodisch als auch zeitlich getrennt. Die Bedingungen zur Untersuchung der Keime sind somit relativ günstig, da die

Keime sich in einem recht gut definierten Kristall bilden. Trotzdem sind viele Prozesse noch nicht geklärt. Die Clustergröße von 4 Atomen definiert sicher die untere Grenze der Keimgröße. Auch illustriert der fotografische Prozess eindeutig die Existenz und die Wirksamkeit der Keime. So sind die Cluster über Jahre haltbar und wirken dann bei der Entwicklung als Keim.

Speziell die Herstellung von Gläsern, unabhängig davon, ob organisch oder anorganisch, hängt davon ab, ob die Keimbildung und/oder das Kristallwachstum hinreichend gering ist. Andererseits kann die geschickte Ausnutzung von Keimbildung und Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu Materialien mit besonderen Eigenschaftskombinationen führen wie Glaskeramiken mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahe Null oder maschinenbearbeitbare Glaskeramiken.

Wenn die Kristalle hinreichend klein sind und in entsprechender Dichte auftreten, können die Eigenschaften von Kristallen mit der Transparenz von Glas kombiniert werden. Dazu ist es notwendig, die Keimbildungsraten groß und die Wachstumsgeschwindigkeiten klein zu halten.

Das Interesse an der Theorie der Keimbildung ist erheblich. Bedingt durch die Größe der Keime enthält die Keimbildung Informationen über die mittlere Reichweite in Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zum fotografischen Prozess sind hier die Untersuchungsbedingungen deutlich ungünstiger. Zum einen erfolgt die Keimbildung in einer unterkühlten Flüssigkeit, die in ihrer Struktur nicht so einfach beschrieben werden kann wie ein Kristall, und zum anderen steht nicht so ein eleganter Entwicklungsprozess wie bei dem fotografischen Prozess zur Verfügung. Damit ist die Trennung zwischen Parametern, die die Keimbildung beeinflussen und solchen, die das Wachstum beeinflussen weder zeitlich noch mechanistisch so einfach möglich. Während des Wachstumsprozesses ist es notwendig, das Keimvolumen um viele Größenordnungen zu erhöhen, um Keime analysierbar zu machen. Zusammen mit der unvollkommenen Trennung zwischen Keimbildung und Wachstum kann es hier zu Nebeneffekten kommen. Der Begriff der Entwicklung wurde aus dem fotografischen Prozess übernommen, obwohl die Wärmebehandlung zum Wachstum der Keime sich nicht grundlegend von der Wärmebehandlung zur Keimbildung unterscheidet. Es ist auch möglich, die Wärmebehandlung einstufig durchzuführen. Damit erfolgt sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum bei ein und der selben Temperatur.

Die theoretische Beschreibung hat daher sowohl die speziellen Eigenschaften einer unterkühlten, viskosen Flüssigkeit als auch die Überlappung von Keimbildung und Kristallwachstum zu berücksichtigen. In der klassischen Keimbildungstheorie wird die

Keimbildung in der Nähe der Transformationstemperatur (T_g) einer Schmelze durch die Oberflächenspannung (σ_{of}), die Kristallisationsenthalpie und die Viskosität bestimmt. Das Bestimmen dieser Parameter durch unabhängige Messungen oder als Fitparameter gibt die Form der Keimbildungskurve als Funktion der Temperatur wieder, allerdings sind die Absolutwerte der Keimbildung um bis zu 20 Größenordnungen falsch. Die Oberflächenspannung ist bisher nicht unabhängig von der Keimbildung gemessen worden. Der Einfluss dieser Größe ($\sim \exp(\sigma_{of}^3)$) auf die Absolutwerte der Keimbildung ist enorm. Allerdings ändert sich die Form der Keimbildungskurve als Funktion der Temperatur in einem begrenzten Bereich für σ_{of} nicht drastisch. Die Berechnung der Keimbildungsrate aus thermodynamischen Daten wird daher zu einem enormen Problem. Diese Arbeit zeigt einen Weg auf, einen alternativen Zugang insbesondere zum präexponentiellen Faktor der Keimbildungsrate zu bekommen und die Keimbildung durch einen mehr strukturellen Ansatz zu beschreiben, welcher insbesondere die Struktur in der Flüssigkeit berücksichtigt. Anhand von experimentellen Daten kann auch der nichtstationäre Zeitverzug als ein Effekt der thermischen Entwicklung beschrieben werden.

Diese Arbeit soll Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung und systematischen Beschreibung der Keimbildung aufzeigen. Hierbei soll der Keimbildung beim Abkühlen einer stabilen Schmelze eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Weiterhin sollen neue Messmethoden für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit gezeigt werden. Die beschriebenen Methoden sind insbesondere auf den Temperaturbereich zwischen der Liquidustemperatur und der Temperatur der massiven Keimbildung fokussiert. Gewöhnlich sind die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wenige K unterhalb der Liquidustemperatur aus der Einkristallzucht bekannt, genau so, wie für eine Anzahl von Schmelzzusammensetzungen die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wenig oberhalb von T_g durch Wärmebehandlung von stark unterkühlten Schmelzen und anschließender mikroskopischer Vermessung der gebildeten Kristalle bekannt sind. Weiterhin kann eine computerisierbare und automatisierbare Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit wertvolle Resultate zur Verfeinerung der bekannten Theorien zum Kristallwachstum liefern. Eine solche Methode wird in dieser Arbeit vorgestellt.

Durch gezieltes Ausnutzen der Keimbildung und des Kristallwachstums können hochgradig gerichtete Glaskeramiken hergestellt werden. Die systematische Beschreibung dieser Prozesse an systematisch variierten Proben ist ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

4 Allgemeine Definitionen des Keimes

Definition: Ein Keim ist ein Gebilde, das bei konstanten äußeren Bedingungen gerade noch irreversibel wächst. Dieses Gebilde kann z. B. aus Metallatomen (Au, Ag), Gasen (O_2 , H_2O) oder kristallinen Strukturen bestehen. Es ist nicht notwendig, dass die Zusammensetzung des Keimes gleich der des makroskopisch beobachteten finalen Objektes ist [3].

Die Beobachtung von Keimen in einer glasbildenden Schmelze durch mikroskopische Methoden gestaltet sich schwierig, da Keime für gewöhnlich nur in geringen Volumenanteilen in der Schmelze vorhanden sind. Außerdem sind in situ Beobachtungen unter hoher Auflösung z. B. im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) kaum zu realisieren, da die Temperaturen der Keimbildung zusammen mit den Bedingungen im TEM (Hochvakuum, Strahlenbelastung) kaum stabile Bedingungen zur Keimbildung zulassen. Die untersuchte Probe muss also vorher thermisch behandelt werden und hat somit eine thermische Geschichte, die sich aus dem Abkühlen nach dem Gießen, dem Wiederaufheizen zur Keimbildungstemperatur und dem Abkühlen nach der Keimbildung zusammensetzt.

Eine relativ einfache Untersuchung ermöglichen ausgeschiedene Metalle in glasbildenden Schmelzen (z. B. Goldrubin). Hier können aufgrund der erheblichen Elektronendichteunterschiede starke Kontraste im TEM beobachtet werden. Die erheblichen Unterschiede in den optischen Eigenschaften ermöglichen hier auch spektroskopische Untersuchungen, die dann über eine große Zahl von Partikeln mitteln. Obwohl im Falle von metallischen Kolloiden die Untersuchungsbedingungen wesentlich günstiger sind als z. B. bei oxidischen Phasenneubildungen, konnte bisher kein Keim gemäß der o. g. Definition beobachtet werden.

Ebenso wie metallische Keime können halbleitende Keime aus glasartigen Schmelzen ausgeschieden werden. Hier gilt Ähnliches wie bei der Ausscheidung metallischer Partikel.

Ein weit genutztes Beispiel für Keimbildung ist der fotografische Prozess. Hier wird durch Licht ein sehr kleiner Cluster von metallischem Ag in einem Ag-Halogenid-Kristall gebildet. Dieser Cluster bewirkt ein grundlegend anderes Verhalten des Ag-Halogenid-Kristalls bei der Anwendung eines milden Reduktionsmittels. Es ist möglich, den gesamten Ag-Halogenid-Kristall zu kolloidalem Ag zu reduzieren, während das mit einem Ag-Halogenid-Kristall ohne Ag-Keim nicht möglich ist. Durch den fotografischen Prozess wurde auch für

die Bezeichnung „Entwicklung“ eingeführt, die den Prozess der Vergrößerung von Keimen zu sichtbaren Kristallen beschreibt [2].

Im Falle von kristallinen, oxidischen Keimen ist die Situation noch komplizierter. Hier sind weder die optischen Eigenschaften wie Brechungsindex oder Absorption noch die Dichte/Elektronendichte deutlich unterschiedlich. Einzig die Beugungseigenschaften sind geeignet, den kristallinen vom flüssigen Zustand zu unterscheiden und werden damit auch kontrastbildend im TEM genutzt. Damit hängt die Beobachtbarkeit eines Kristallits von der für ein Beugungsexperiment hinreichenden Größe ab. Diese muss aber nicht in jedem Falle kleiner als die eines Keimes sein.

4.1 Betrachtungen der Keimbildung bei der Kristallisation

Die Keimbildung in unterkühlten Schmelzen ist breit untersucht und interpretiert worden. Die folgenden Ausführungen sollen eine möglichst vollständige Beschreibung der gemachten Annahmen enthalten. Dieses ist insbesondere deshalb notwendig, weil als selbstverständlich angesehene Annahmen nur selten im Detail hinterfragt werden und möglicherweise nicht richtig sind.

Der Ausgangspunkt der Kristallisation ist eine unterkühlte Flüssigkeit. Die Eigenschaften dieser unterkühlten Flüssigkeit sind makroskopisch messbar und können mit Hilfe der Vorstellung von Flüssigkeiten im Allgemeinen interpretiert werden. Ideale Flüssigkeiten sind homogen und isotrop. Alle Untersuchungsmethoden, die über einen hinreichend großen Bereich der Flüssigkeit mitteln, stellen diese Homogenität und Isotropie fest. Diese Annahme ist fundamental für die Betrachtung der Keimbildung mit Hilfe klassischer thermodynamischer Theorien. In der klassischen thermodynamischen Theorie wird die Keimbildung als Phasenübergang betrachtet. Dabei ist die Definition der Phase [4] nach Gibbs:

Eine Phase ist der Zustand der Materie, in dem sie bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und bezüglich ihres physikalischen Zustandes durch und durch gleichförmig ist.

Die Keimbildungstheorie beschreibt z. B. die Bildung eines Kristallites in einer unterkühlten flüssigen Phase. Dabei ist die Triebkraft ΔG von der Größe r des Clusters abhängig. Es gibt einen positiven Teil, der durch die Vergrößerung der Oberfläche eingebracht wird und proportional zu r^2 ist. Der Volumenanteil ist negativ und proportional zu r^3 .

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{of} \quad (1)$$

Mit σ_{of} als Oberflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze.

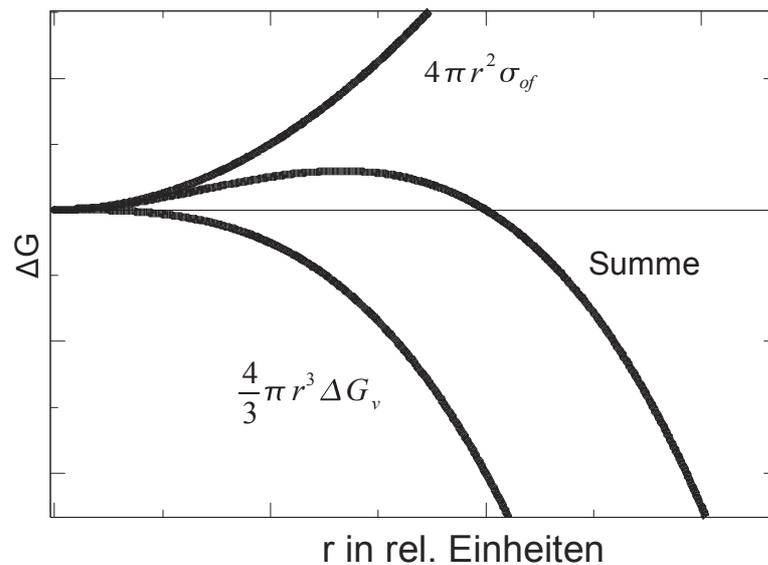


Abbildung 1: ΔG in Abhängigkeit vom Radius des Keims, berechnet aus Oberflächen- und Volumenterm

Die aus Gleichung 1 abgeleitete Abbildung 1 zeigt ΔG in Abhängigkeit von der Größe des Clusters (mittlere Kurve). Der Oberflächenanteil entspricht der oberen Kurve und der Volumenanteil der unteren Kurve. Ein Keim nach obiger Definition ist somit ein Cluster, der gerade etwas größer ist als beim Maximum der mittleren Kurve.

4.2 Grenzen der Homogenität

Eine Flüssigkeit besteht aus Ionen, Molekülen und/oder Atomen. Diese Tatsache limitiert die Homogenität einer Flüssigkeit bei kleiner werdendem Betrachtungsvolumen. Wenn aus einer Flüssigkeit Probenmengen in der Größe von Atomen genommen und diese dann analysiert werden, so können die Ergebnisse erheblich von der mittleren Zusammensetzung abweichen.

Für diesen Fall existieren in der Analytischen Chemie Formeln und Vorschriften, die den Fehler der Probenentnahme quantifizieren [5]:

$$\frac{\sigma_p}{\bar{x}} = \frac{q d_1 d_2}{100 d^2} \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{e \bar{x}}} (100 d_1 - \bar{x} \bar{d}) \quad (2)$$

Symbole: siehe Tabelle 1

Tabelle 1: Symbole der Gleichung 2

Symbol	Erklärung
\bar{x}	Mittlerer Gehalt 1 des Gemisches in %
d_1, d_2	Dichten der Komponenten 1 und 2
\bar{d}	Dichte der Probe
q	Mittlerer Metallgehalt des Gemenges
e	Masse der gezogenen Probe
\bar{a}	Mittlere Kantenlänge der Partikel
σ_p	Standardabweichung

Diese Gleichung wird zur Quantifizierung der Fehler beim Entnehmen von Erz/Gangart genutzt [6]. Für die Übertragung dieser Formel in die atomistischen Bereiche einer Flüssigkeit sind einige Annahmen zu machen:

1. Die Flüssigkeit besteht aus Partikeln mit definiertem Durchmesser.
2. Die Partikelgröße kann über den Ionenradius definiert werden.
3. Die Partikeldichte kann aus dem Ionenradius (Volumen) und der Atommasse berechnet werden.
4. Die Partikel in der Flüssigkeit sind statistisch verteilt.

Das relevante Ergebnis, das mit Hilfe von Gleichung 2 erhalten werden kann, ist σ_p . Im Weiteren werden für eine beispielhafte Anwendung die Gläser BaSi_2O_5 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ betrachtet. Dabei wird der Ionenradius von Ba^{2+} mit 143 pm und der von Li^+ mit 74 pm angenommen. Die Dichte für glasiges BaSi_2O_5 beträgt 3,720 bis 3,740 g/cm³ [7],[8], für kristallines BaSi_2O_5 3,77 g/cm³ [9], für glasiges $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 2,337 g/cm³ [10] und für kristallines $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 2,494 g/cm³ [11].

Tabelle 2: Ionenradien R für die Berechnung im Format: Ion^{Ladung}(Koodinationszahl)

Ion	R in pm	Ion	R in pm
$\text{Li}^+(4)$	59	$\text{Ba}^{2+}(8)$	142
$\text{Si}^{4+}(4)$	26	$\text{O}^{2-}(2)$	135

Für den Einsatz in der Formel wird angenommen, dass das Glas aus kugelförmigen Li^+ - oder Ba^{2+} - und kugelförmigen $\text{SiO}_{4/2-}$ Partikeln besteht. Damit wird die Aussage aus Punkt 4 relativiert. Mit dieser Annahme wird der Flüssigkeit eine Struktur unterstellt, die Si-O und

Metall-O Bindungen zulässt, aber Si-Si und O-O Bindungen ausschließt. Die Tabelle 2 enthält übliche Ionenradien für im Glas vorkommende Ionen. Im Folgenden wurden diese für weitere Berechnungen genutzt.

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_a}} \quad (3)$$

Gleichung 3 definiert einen Parameter, der hier als Referenz genutzt werden soll. Es ist der mittlere interatomare Abstand d_0 .

Die Ionenvolumen können zur Veranschaulichung mit den Elementarzellvolumen der Kristalle in das Verhältnis gesetzt werden. Im Falle vom BaSi_2O_5 entspricht ein Kubus mit der Kantenlänge von 5 mittleren atomaren Abständen der Elementarzelle. Im Falle von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ hat der Kubus der Elementarzelle eine Länge von 6,4 mittleren atomaren Abständen.

Tabelle 3 beschreibt im oberen Teil zunächst die Berechnung der Dichten der Kugel, die sich aus den molaren Massen und den Ionenradien ergeben. Das sind dann die Dichten d_1 und d_2 für die weitere Berechnung nach Gleichung 2.

Im mittleren Teil von Tabelle 3 sind weitere Parameter berechnet, die für Gleichung 2 benötigt werden und in Tabelle 1 definiert sind.

Tabelle 3: Dichtetabelle und Berechnung von σ_p

Gruppe	M in g/mol	R in pm	Dichte Kugel		
Ba^{2+}	137,3	142	19,01		
Li^+	6,94	74	6,79		
$\text{SiO}_{4/2}$	60	158	6,03		
	\bar{x}	d_1	d_2	d	\bar{a}
BaSi_2O_5	33	19,01	6,03	3,73	152,67
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	50	6,79	6,03	2,34	116
e in d_0	1	5	10	100	1000
$\sigma_p \text{BaSi}_2\text{O}_5$	9,68	4,33	3,06	0,97	0,31
$\sigma_p \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	18,57	8,31	5,87	1,86	0,59

Die gezogene Probenmenge e soll nun daraufhin untersucht werden, ob sie aus statistischen Schwankungen heraus eine größere Dichte als der Kristall hat. Die Größe der Probenmenge wird dabei vorgegeben und auf d_0 normiert, wobei in der Zeile die Probengröße ein Kubus mit dem n-fachen von d_0 als Kantenlänge angenommen wird. In den beiden letzten Spalten ist aufgezeigt, wie groß die Breite der Dichteverteilung (σ_p) für beide be-

trachteten Zusammensetzungen ist (in %).

Zunächst muss festgestellt werden, inwiefern diese Ergebnisse für die Keimbildung relevant sind. Ein Keim unterscheidet sich im Wesentlichen durch seine physikalischen Eigenschaften von der umgebenden Flüssigkeit, wenn die Betrachtung klassisch thermodynamisch vorgenommen wird. Im Falle von isochemischer Keimbildung wird von ein und derselben Zusammensetzung von Keim und Flüssigkeit ausgegangen. Wie in Tabelle 3 dargestellt, ist die Flüssigkeit in Abhängigkeit von dem gezogenen Probenvolumen aber nicht homogen. Ebenso ist eine mit Keimen versetzte Flüssigkeit nicht homogen. Es kommt jetzt darauf an, eine Eigenschaft der Flüssigkeit und der Keime zu finden, die in der Flüssigkeit als Inhomogenität berechnet werden kann und die den Keim als solchen zu identifizieren in der Lage ist. Dazu ist beispielsweise die Zusammensetzung in isochemischen Systemen wie $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder BaSi_2O_5 nicht geeignet.

4.3 Die Dichte als Homogenitätskriterium

Für weitere Berechnungen sollte eine Eigenschaft herangezogen werden, die zweifellos zwischen Glas und Keim unterscheiden und mit den Fluktuationen in der Zusammensetzung korreliert werden kann. Es gibt keine Eigenschaft, die diese Erfordernisse perfekt erfüllt. So ist das chemische Potential im Keim und in der Flüssigkeit unterschiedlich, allerdings müssen umfangreiche Annahmen gemacht werden, um Größenabhängigkeiten zu beschreiben, und die chemischen Potentiale sind nicht ohne weiteres messtechnisch zugänglich. Die Fluktuationen in der Zusammensetzung der Flüssigkeit ziehen Fluktuationen der Dichte nach sich. Diese sind ineinander umrechenbar, wenn die Dichteabhängigkeit von der Zusammensetzung bekannt ist. Somit sind Dichtefluktuationen in einer Flüssigkeit zugänglich.

Ein Keim in einer Flüssigkeit kann ebenfalls als Dichtefluktuation angesehen werden. Die makroskopischen Dichten von Flüssigkeit und Kristall sind bei Raumtemperatur relativ einfach zu messen (Glas: Archimedes Methode, Kristall: Röntgendiffraktometrie). Daher kann der Keim als ein Ort unterschiedlicher Dichte im Vergleich zur Flüssigkeit definiert werden.

Daraus ergibt sich folgende Annahme: Dichtefluktuationen bedingt durch Zusammensetzungsfluktuationen sind genauso häufig wie Dichtefluktuationen durch gebildete Keime.

Zunächst beschreibt σ_p die Schwankungen in der Zusammensetzung. Daher ist es notwendig, die Abhängigkeit der Dichte von der Zusammensetzung zu kennen. In den betrachteten Systemen sind diese experimentell erhalten worden:

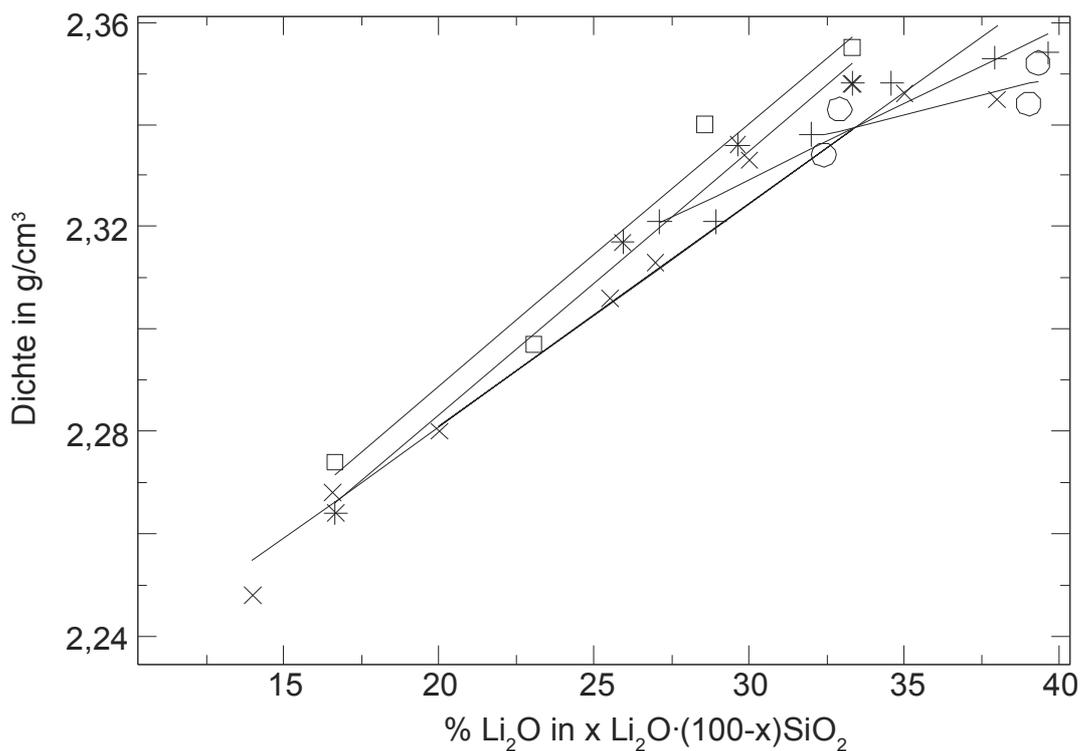


Abbildung 2: Dichten von Lithium-Silicaten in Abhängigkeit vom Lithium-Gehalt aus Literaturangaben (siehe Tabelle 4)

Tabelle 4: Regressionsdaten Dichte Li₂O·2SiO₂, Gleichung Y=A+Bx

Serie	A	B	Literatur	Symbol	Bemerkung
1	2,180	0,005164	[12]	*	
2	2,288	0,001537	[13]	o	zu wenig Punkte
3	2,186	0,005152	[14]	□	
4	2,240	0,002972	[15]	+	zu enger Zusammensetzungsbereich
5	2,194	0,004350	[16]	x	

Die Steigungen der Regressionsgeraden beschreiben die Änderung der Dichte in g/cm³ pro Änderung des Li₂O Gehaltes in %. Zur weiteren Auswertung werden nur die Serien 1, 3 und 5 herangezogen (Tabelle 4 und Abbildung 2). Der Mittelwert der Steigungen ist 0,0049. Mit der Dichte des Glases (2,337 g/cm³) berechnet sich eine Änderung der Dichte von 0,21 % pro mol% Änderung Li₂O. Damit kann ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzungsfuktuationen und Dichtefluktuationen hergestellt werden.

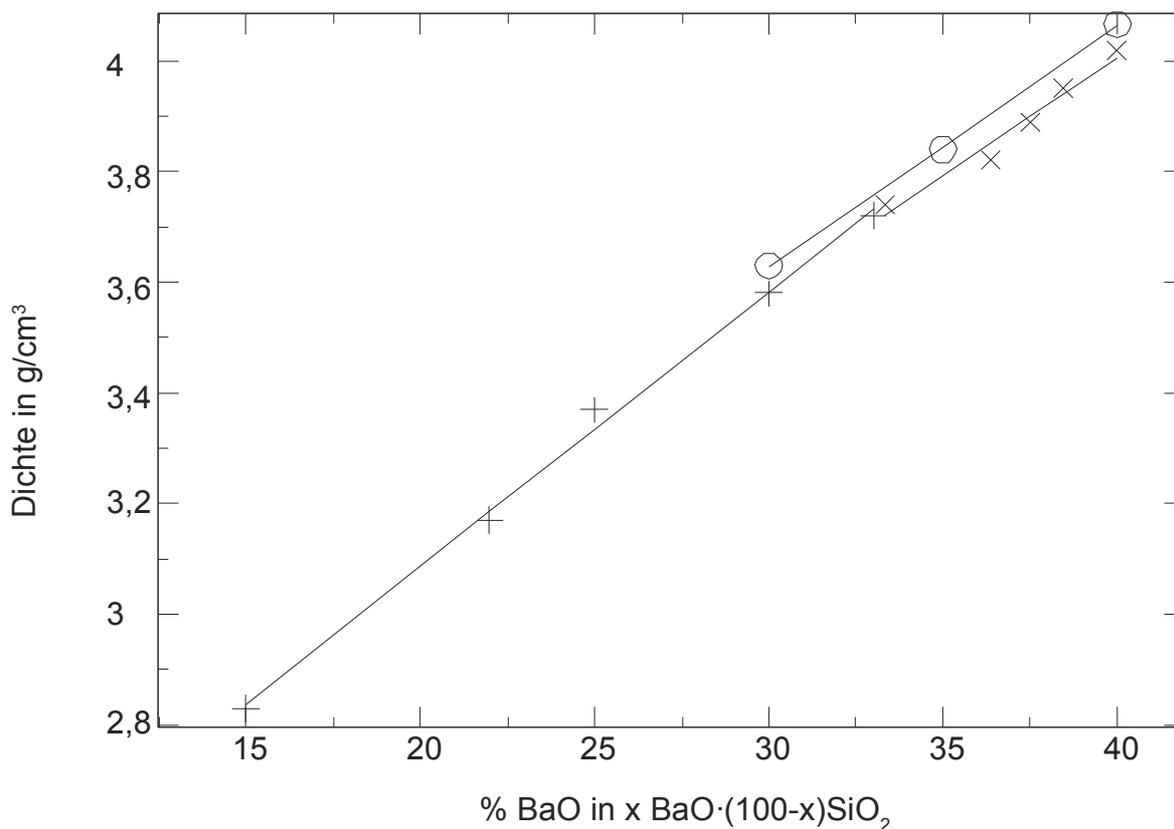


Abbildung 3: Dichte der Barium-Silicate in Abhängigkeit vom Barium-Gehalt aus Literaturangaben (siehe Tabelle 5)

Die Dichteänderung bei der Kristallisation wurde von [17] genutzt, um die Entwicklung von Spannungen abzuschätzen. Dabei wurde von einer Dichteänderung von 4,3 % ausgegangen. Im Falle von Bereichen, bei denen die Dichte mehr als 4,3 % höher ist als der Mittelwert, wird von einem kristallinen Cluster ausgegangen.

Tabelle 5: Regressionsdaten Dichte im System $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, Gleichung $Y=A+Bx$

Serie	A	B	Literatur	Symbol
1	2,090	0,049747	[7]	+
2	2,303	0,042582	[8]	x
3	2,319	0,043600	[18]	o

Der Mittelwert der Anstiege ist 0,045. Mit der Dichte des Glases ($3,73 \text{ g/cm}^3$) berechnet sich eine Änderung der Dichte von 1,2 % pro mol% BaO (Abbildung 3).

Für weitere Berechnungen sind einige statistische Gleichungen anzuwenden. Es wird von einer Normverteilung ausgegangen [19]. Hierbei beschreibt $f(x)$ die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Wert zu ziehen.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_e \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma_e^2}} \quad (4)$$

Die Funktion $f(x)$ wird normiert und liegt dann als normierte Normalverteilung vor, wobei $\mu=0$ und $\sigma_e=1$ gesetzt werden:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (5)$$

Diese Funktion ist tabelliert und kann integriert werden.

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{z^2}{2}} dz \quad (6)$$

Für den Fall, dass von $-\infty$ bis 0 integriert wird, ist das Resultat 0,5, d.h. 50 % der gezogenen Proben haben eine kleinere Dichte als der Mittelwert. In Abhängigkeit von den Dichteunterschieden kristallin/flüssig und der Größe der gezogenen Probe kann die Wahrscheinlichkeit ausgerechnet werden, dass die Dichte der gezogenen Probe größer oder gleich der kristallinen Dichte ist.

Dazu wird zunächst die Größe des betrachteten Bereiches festgelegt und auf d_0 normiert, wobei hier ein Kubus mit der Kantenlänge d_0 betrachtet wird.

Tabelle 6 beschreibt, wie viel % einer zufällig gezogenen Probe in Abhängigkeit von der Probengröße dichter sind als der Kristall. Dieses ist für beide betrachteten Zusammensetzungen berechnet.

Tabelle 6: Dichtefluktuationen, die größer als die Dichte des Kristalls sind

Durchmesser der Probe in d_0		1	5	10	100	1000	10000
% - Anteil der Proben mit $\rho > \rho_{\text{Kristall}}$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	48,06	45,67	43,89	31,34	6,21	5,83E-05
	BaSi_2O_5	44,77	38,44	33,88	9,44	1,62E-03	0,00E+00

Im Falle von Ba und einer Probenmenge mit einer Kantenlänge von 10000 mittleren interatomaren Abständen ist das Integral der Standardnormalverteilung im Rahmen der Rechengenauigkeit nicht mehr von 1 verschieden, d.h. es existieren keine Cluster mit 10000 inneratomaren Abständen und der Dichte des Kristalls.

Interpretation:

In einem Gedankenexperiment wird davon ausgegangen, dass es möglich ist, die Dichte einer aus einer Flüssigkeit entnommenen Probe beliebig genau zu bestimmen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Dichte den Kristall von der Flüssigkeit unterscheidet.

Als weitere Annahme wird gemacht, dass zusammensetzungsbedingte Dichtefluktuationen genauso verteilt sind wie strukturelle Dichtefluktuationen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Entnahme einer Probe mit dem Durchmesser von 1 mittleren inneratomaren Abstand die Wahrscheinlichkeit, einen Kristall zu ziehen, 48 % bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und 45 % bei BaSi_2O_5 ist. Wird die Probe auf 100 inneratomare Abstände vergrößert, dann sind immer noch 31 % bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und 9,4 % bei BaSi_2O_5 kristallin. Bei Proben mit 1000 inneratomaren Abständen verschiebt sich der Anteil von kristallinen Proben zu 6,2 % bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und 0,0016 % bei BaSi_2O_5 . In der Literatur ist das System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ detailliert beschrieben und es kann sowohl die Keimbildungsrate als auch der Keimdurchmesser angegeben werden. Der Wert der maximalen Keimbildungsrate ist $2,5 \cdot 10^9$ $1/\text{sm}^3$ (Abbildung 54 später) und der dazugehörige Keimradius 0,95 nm (Abbildung 52 später). Damit beträgt die Umwandlungsrate von der Schmelze in den Keim $8,98 \cdot 10^{-18}$ $1/\text{s}$. Damit beträgt der Volumenanteil der kritischen Keime im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei einjähriger Temperung bei der Temperatur des Keimbildungsmaximums $2,83 \cdot 10^{-8}$ %. Diese Rechnung ist beispielhaft für das System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Andere Zusammensetzungen können sowohl um Größenordnungen höhere als auch geringere Keimbildungsraten aufweisen.

Dieses Gedankenexperiment soll zeigen, dass Inhomogenitäten der Flüssigkeit bedingt durch die statistische Verteilung der Komponenten im Bereich der Größe der Keime die entscheidende Rolle bei der Neuformierung der Phasen spielen können.

5 Keimbildung beim Abkühlen

Die Keimbildung beim Abkühlen einer Flüssigkeit unterhalb der Liquidustemperatur ist die Voraussetzung zur Phasenneubildung beim Übergang flüssig-kristallin. Die Situation bei der Liquidustemperatur ist folgende:

1. Die Übersättigung der Flüssigkeit ist 0.
2. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ist 0
3. Die Keimbildungsrate in der Flüssigkeit ist 0
4. Die Flüssigkeit befindet sich im Gleichgewicht.

Wird die Flüssigkeit abgekühlt, dann steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit an. Dieser Anstieg ist bei glasbildenden Schmelzen üblicherweise steil und erreicht bereits bei geringen Unterkühlungen ein Maximum [20]. Die Keimbildung erfordert größere Übersättigungen und findet daher bei glasbildenden Systemen erst bei erheblich größeren Unterkühlungen statt.

Bei einem Experiment, bei dem eine Schmelze von Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur abgekühlt wird, beginnt die Kristallisation erst, wenn gleichzeitig eine bestimmte Keimbildungsrate und eine gewisse Kristallwachstumsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit vorliegt. Es ist dabei anzunehmen, dass sich die Schmelze bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht befindet und durch die kleinen Relaxationszeiten keine thermische Geschichte hat. Weiterhin kann bei geschickter Wahl des Systems garantiert werden, dass bei entsprechend hohen Temperaturen nur eine einzige Phase kristallin auftreten kann. Damit sind Abkühlexperimente besonders gut zur Untersuchung der Keimbildung geeignet.

Die Fresnoitzusammensetzung ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) ist hier besonders gut geeignet, da

1. keine Verdampfung bei hohen Temperaturen stattfindet
2. die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten sehr hoch sind (Kapitel 9.2)
3. die kristalline Phase immer Fresnoit ist (Kapitel 7.2.4)
4. Fresnoit bei kleiner Unterkühlung die einzig feste Phase ist
5. Fresnoit bei der Kristallisation stark exotherm ist (Kapitel 9.2)
6. Fresnoitzusammensetzungen nicht zum Entmischen neigen
7. die Fresnoitzusammensetzung erheblich abgewandelt werden kann, indem Ba-Sr, Si-Ge und/oder Ti-V ausgetauscht werden können
8. die Punkte 1-7 auch dann gültig sind, wenn SiO_2 in begrenzten Mengen zugegeben wird.

5.1 Unterkühlung von Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) in der Differenz-Thermoanalyse

Die Experimente zur Keimbildung beim Abkühlen werden zweckmäßigerweise in einer DTA-Apparatur durchgeführt. Dabei wird die Probe sowohl aufgeheizt als auch abgekühlt.

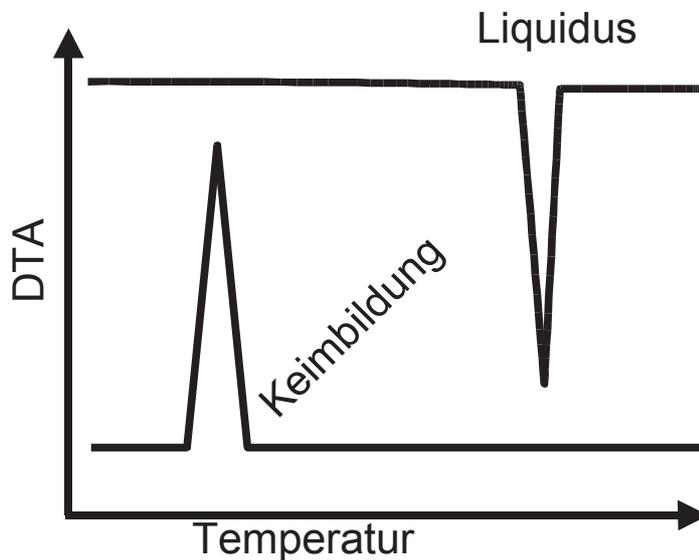


Abbildung 4: Schematische Darstellung der DTA einer kristallinen Substanz

Beim Aufheizen zeigt sich ein endothermer Peak, der seinen Onset bei der Liquidustemperatur hat. Das endotherme Einschmelzen überführt die kristalline in die flüssige Phase. Die flüssige Phase kühlt auf Temperaturen unterhalb von der Liquidustemperatur ab. Dabei ist zunächst die Kristallwachstumsgeschwindigkeit groß aber die Keimbildungsrate bleibt vernachlässigbar klein. Die DTA kann nur exo- oder endotherme Prozesse detektieren wie zum Beispiel das Wachsen eines Kristalls in einer Flüssigkeit. Obwohl die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten groß sind, erfolgt zunächst aufgrund nicht stattfindender Keimbildung keine Kristallisation. Der Onset des exothermen Peaks beim Abkühlen ist die Temperatur, bei der zuerst eine detektierbare Wärmemenge durch das Wachstum des Kristalls entsteht. Bei dieser Temperatur bildet sich der erste oder bilden sich die ersten Keime.

Da sich die Flüssigkeit bei Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur äquilibriert hat, ist davon auszugehen, dass die Keimbildung nicht durch die thermische Geschichte der Probe beeinflusst worden ist. Die Schmelze befindet sich bei diesem Prozess im intensiven Kontakt mit dem Tiegelmaterial, das im konkreten Fall Pt ist. Durch die hohen Temperaturen der vorangegangenen Wärmebehandlung ist davon auszugehen, dass sich die Schmelze mit dem Tiegelmaterial im thermischen Gleichgewicht befindet. Wie in Abbildung 5 angedeutet wird sich die Keimbildung mit hoher Wahrscheinlichkeit an den Grenz-

flächen Schmelze/Gas oder Schmelze/Tiegelmaterial abspielen. Unmittelbar nach der Keimbildung fängt der Kristall an, in die Flüssigkeit zu wachsen. Die dabei entstehende Wärme kann in der DTA nachgewiesen werden. Die Breite des exothermen Peaks deutet auf die Kristallisationsgeschwindigkeit hin, je geringer die Halbwertsbreite desto schneller das Kristallwachstum.

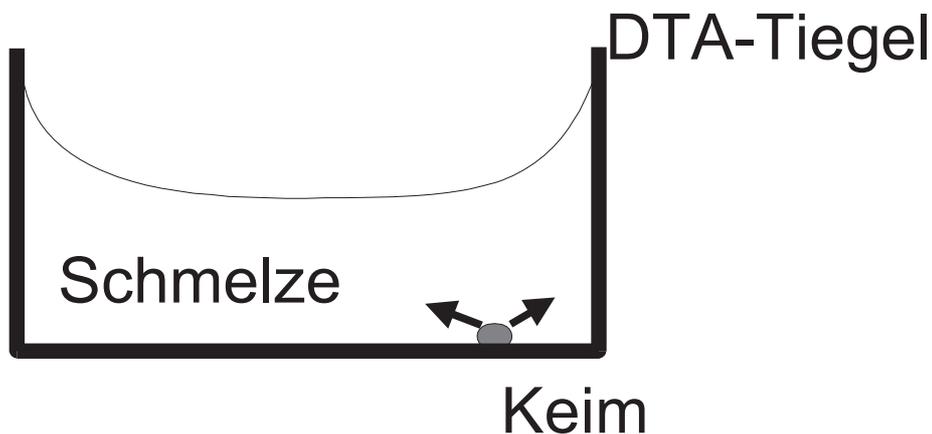


Abbildung 5: Schematische Darstellung des DTA-Tiegels beim Abkühlen zur Onset-Temperatur.

Zur Auswertung von Abkühlexperimenten sind 2 Temperaturen heranzuziehen: Die Liquidustemperatur und die Temperatur der ersten Keimbildung. Die Differenz aus beiden beschreibt die Unterkühlung, die notwendig ist, um die erste spontane Keimbildung zu beobachten.

5.2 Weitere Verfahren zur Messung der Keimbildung

Es existieren noch weitere Verfahren, um Keimbildungsraten zu bestimmen: DTA-Messung beim Aufheizen [21], [22] und [23]. Dabei wird eine glasige Probe aufgeheizt und kristallisiert. Dabei wandeln sich größere Volumenanteile der Probe in Kristalle um, wenn die Anzahl der Keime größer ist. Aus der Form des Kristallisationspeaks kann dann auf die Anzahl der gebildeten Keime geschlossen werden.

Eine weitere Methode ist die Wärmebehandlung im Bereich der vermuteten Keimbildung und eine darauf folgende Wärmebehandlung im Bereich von schnellem Kristallwachstum. Im Anschluss werden die Kristallite unter Zuhilfenahme mikroskopischer Methoden ausgezählt. Dazu kann bei der optischen Mikroskopie das Volumen auf das Vorhandensein von Kristalliten untersucht werden. Da die Tiefenschärfe des verwendeten Objektivs begrenzt ist, kann in einer Position der Probe nur ein bestimmtes Volumen auf Kristallite gemustert werden. Die laterale Ausdehnung dieses Gebietes ist durch das Gesichtsfeld des

Mikroskops prinzipiell begrenzt, meistens wird es jedoch durch eine Zählplatte weiter eingeschränkt. In z-Richtung existiert ein fließender Übergang von scharfen Abbildungen zur Unschärfe. Die Festlegung einer Grenze erfolgt individuell. Damit sind die Probenvolumina zugänglich, in der sich eine Anzahl von Kristalliten befindet. Kristallite können im optischen Mikroskop unter gewöhnlichen Bedingungen nur nachgewiesen werden, wenn sie größer als 1 μm sind. Mit speziellen Techniken des Dunkelfeldes (Kardiod-Kondensor) oder der Ultramikroskopie kann diese Grenze auf 100 nm gesenkt werden. Im Falle von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) wird ein Schnitt durch die Probe auf das Vorhandensein von Kristalliten geprüft. Diese Methode ist darauf angewiesen, dass Kristallite durch die Oberflächenebene angeschnitten werden. Wenn ein Kristallit an der Oberfläche liegt, dann ist es recht unwahrscheinlich, ihn an der Stelle des größten Durchmessers geschnitten zu haben. Dieses Problem ist bei der Auswertung der REM-Bilder zu beachten um nicht zu falschen Kristallitdichten oder Kristallitgrößen zu gelangen. Das normale REM ist in der Lage, 20 nm große Kristallite nachzuweisen, mit Hilfe von von Feldemissionskathoden kann die Auflösung auf 2 nm verbessert werden. Die systematischen Fehler wurden von Zanotto [24] beschrieben.

5.2.1 Probleme bei mikroskopischen Verfahren

Aus den experimentellen Bedingungen für die mikroskopische Bestimmung von Keimbildungsraten ist die Anwendbarkeit dieser Methode in mehrfacher Hinsicht limitiert:

Die Probe wird vom stabil flüssigen Zustand zu einem Glas abgekühlt. Dabei werden sowohl das Kristallwachstumsmaximum als auch das Keimbildungsmaximum durchschritten. Schmelzzusammensetzungen, bei denen bereits beim Abkühlen die Keimbildung bei Temperaturen erfolgt, bei denen die Kristallwachstumsgeschwindigkeit noch groß ist, können nicht mit dieser Methode untersucht werden, da die Proben nur keramisiert erhalten werden können. Damit existieren keine Daten über Systeme, die sowohl über hohe Keimbildungsraten als auch über hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten verfügen.

Das Abkühlen von Flüssigkeiten zu sehr hohen Unterkühlungen kann einen anderen Effekt haben: Die Probe kann sich zu 2 flüssigen Phasen entmischen. Die Wahrscheinlichkeit einer flüssig-flüssig Entmischung steigt in den meisten Systemen mit sinkender Temperatur [25]. Falls diese Entmischung bei Temperaturen wenig oberhalb von T_g stattfindet, ist der Nachweis dieser Phasentrennung nicht einfach, da die Dimensionen der Entmi-

schung sehr klein und die Zusammensetzung der entmischten Phasen recht ähnlich sein können.

Eine weitere Stufe der Wärmebehandlung der Proben erfolgt im Bereich der Keimbildung bei Temperaturen wenig oberhalb von T_g . Hier sollen die Keime gebildet werden. Es kann hier ebenfalls zu flüssig-flüssig-Entmischungen kommen. Üblicherweise ist die Anzahl der stabilen kristallinen Phasen bei niedrigen Temperaturen größer als bei hohen Temperaturen. Wenn bei der Temperatur der Keimbildung mehrere Kristallphasen stabil sind, dann ist es außerordentlich schwierig zu entscheiden, welche kristalline Struktur der Keim besitzt.

Mit Hilfe einer mikroskopischen Methode können nur Keimbildungsraten zwischen einer bestimmten Unter- und Obergrenze bestimmt werden. Das ist unabhängig von der Frage, ob eine Zusammensetzung als Glas erhalten werden kann oder nicht.

Im Falle von sehr geringen Keimbildungsraten kann es passieren, dass Kristalle von der Oberfläche in das Volumen wachsen und diese dabei vollständig keramisieren. Damit ist eine Bestimmung der Volumenkeimbildungsrate unmöglich. Bei höherer Keimbildungsrate können möglicherweise Kristallite im Mikroskop ausgezählt werden, allerdings ergibt sich die Frage, wie repräsentativ das Ergebnis ist. Der Volumenanteil der Keime, aus dem nur wenige Kristallite wachsen und beobachtet werden können, ist verschwindend gering. Werte von 10^{-8} sind durchaus realistisch. Damit haben alle Verunreinigungen im Bereich 10^{-8} einen potentiellen Einfluss auf die Keimbildung. Bedingt durch die geringe notwendige Konzentration von Verunreinigungen gibt es eine Vielzahl möglicher Quellen. Aus den Rohstoffen des Gemenges könnten Partikel, die sich nicht in der Schmelze gelöst haben, im Glas verbleiben. In Frage kommen hier insbesondere Edelmetalle und hochrefraktäre Oxide. Ebenfalls können kristalline Partikel mit den Zusammensetzungen ähnlich der Rohstoffe den Schmelzprozess überdauert haben. Aus dem Tiegel selber können Edelmetallpartikel in die Schmelze eingetragen werden, die dann die Keimbildung dominieren. Am Ende des Schmelzprozesses können Abrieb oder Stäube von Isolationsmaterialien des Ofens in die Schmelze eingetragen werden ohne sich aufzulösen. Die Möglichkeiten von Kontaminationen im Bereich 10^{-8} sind vielfältig und unter üblichen Schmelzbedingungen praktisch nicht zu kontrollieren.

5.2.2 Keimbildung in der Differenz-Thermoanalyse beim Aufheizen

Die Keimbildung selber zu messen, ist außergewöhnlich schwierig. Das liegt daran, dass bereits die Flüssigkeit Dichtefluktuationen in der Größe der Keime aufweist und damit die Unterscheidung ob Keim oder nicht zu diesen Schwierigkeiten führt. Das entscheidende Kriterium, das einen Keim auszeichnet, ist das weitere Wachstum. Alle Nachweismethoden basieren auf dieser Eigenschaft des Keims und sind damit prinzipiell indirekt. Alle Eigenschaften, die bei Kristall und Flüssigkeit unterschiedlich sind, können prinzipiell zur indirekten Bestimmung der Keimbildung herangezogen werden. Die DTA wurde bereits beschrieben, ist allerdings in der Anwendung auf Aufheizraten von mindestens 1 K/min beschränkt. Bei Systemen, die sich durch eine langsamere Keimbildungsrate/Kristallwachstumsgeschwindigkeit auszeichnen, kann es passieren, dass weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen eine Kristallisation detektiert werden kann. Ebenfalls problematisch sind Systeme, bei denen nur ein kleiner exothermer Effekt zu beobachten ist oder der exotherme Effekt sich über einen weiten Temperaturbereich verteilt. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Entmischung in $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ -System.

Ein weiterer Randparameter in der DTA ist die Probenpräparation. In vielen Fällen wird die glasige Probe gepulvert, einer Kornfraktion von 125-250 μm abgetrennt und in den Tiegel gebracht. Daraufhin erfolgt die DTA-Messung mit konstanter Aufheizrate. Dabei existieren in der Probe Oberflächen Schmelze-Luft, die durch die mechanische Behandlung Bereiche erhöhter Keimbildung sein können.

Alternativ kann die Glasprobe in den DTA-Tiegel eingebracht und dann über die Liquidustemperatur erhitzt werden. Die darauf folgende, geeignet schnelle Abkühlung lässt die Probe glasig im Tiegel erstarren, wobei das Glas einen intensiven Kontakt mit dem Tiegelmateriale hat. Weiterhin existiert eine Grenzfläche Glas/Luft auf der Probenoberfläche, auch wenn diese bei weitem nicht so groß ist wie im Falle einer Pulverfraktion. Das Tiegelmateriale muss hier metallisch sein, da Keramiken wie Al_2O_3 bei der schnellen Abkühlung reißen bzw. durch den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten Glas/Keramik mechanisch bis zum Bruch belastet werden.

5.2.3 Keimbildung und Dilatometrie

Dilatometrische Untersuchungen können mit fast beliebig langsamer Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt werden. Um Keimbildung und Kristallisation untersuchen zu können,

muss allerdings die Dilatometrie in einem Viskositätsbereich durchgeführt werden, der bei der Probe bereits Verformungen durch viskoses Fließen hervorrufen kann. Damit wird es schwierig, Verformungen durch viskoses Fließen von Volumenänderungen durch die Ausbildung von Kristallphasen zu unterscheiden. Für Untersuchungen von schnell kristallisierenden Systemen sind die Vorraussetzungen günstiger, da eine vollständige Kristallisation der Proben bereits bei höheren Viskositäten eintritt.

Einen Spezialfall bilden gepresste Glaspulverkörper, bei denen beim Erwärmen sowohl Sintern durch viskoses Fließen als auch Kristallisieren, bevorzugt von der Oberfläche der Partikel, eintritt. Hier können die Effekte des Sinters genauso wie die Effekte des Kristallisierens in der Dilatometrie nachgewiesen werden.

6 Phasenumwandlungen und elektrische Leitfähigkeit

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit sind beim Übergang Flüssigkeit-Kristall zu erwarten und können in Abhängigkeit von dem untersuchten System Flüssigkeit-Kristall einige Größenordnungen betragen. Damit sind Phasenübergänge mittels der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtbar. Dazu ist eine Probe mit elektrischen Kontakten notwendig, die ihre Geometrie bei der Wärmebehandlung nur unwesentlich ändert.

6.1 Apparatur und Auswertung

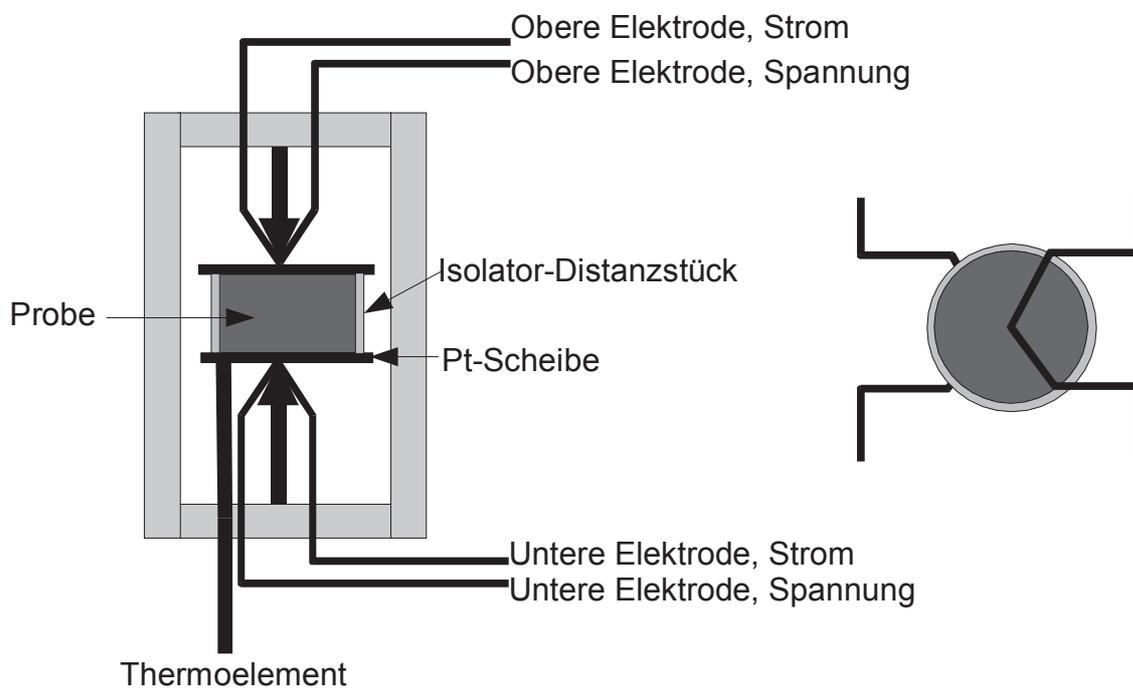


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Impedanzmesszelle für hohe Temperaturen

Eine Anordnung wie in Abbildung 6 kann diese Bedingungen erfüllen. Es ist dabei eine Anzahl von Parametern einzuhalten, die sich aus dem elektrischen Leitfähigkeitsverhalten von oxidischen Gläsern und Schmelzen ergibt. Dabei ist die Leitfähigkeit σ gewöhnlich exponentiell von der Temperatur abhängig (Gleichung 7) wobei E_a die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit, T die Temperatur in K, k die Boltzmann-Konstante und σ_0 der präexponentielle Faktor ist.

$$\sigma = \sigma_0 * e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (7)$$

Die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit von Gläsern, Schmelzen und Kristallen liegen erfahrungsgemäß im Bereich zwischen 0,3 und 3 eV. Hierbei spielen die Zu-

sammensetzung der Schmelze, die Art und Konzentration des ladungstransportierenden Ions und die Temperatur eine Rolle. Als Beispiele für niedrige Aktivierungsenergien können insbesondere Ag-haltige Gläser genannt werden: $5\text{KI}\cdot 95\text{AgPO}_3$ mit 0,56 eV [26], im System $x\text{KI}\cdot \text{AgPO}_3$ wurden zwischen 0,57- 0,33 eV bestimmt [27]. In speziellen Gläsern kann die Aktivierungsenergie mit 0,28 eV noch niedriger sein: $0,48(\text{AgI})_2\cdot 0,52 \text{Ag}_2\text{SeO}_4$ [28].

Alkaliionenhaltige Gläser weisen höhere Aktivierungsenergien auf, die im Allgemeinen zwischen 0,7 und 1,2 eV liegen: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ mit 0,71 eV [29] oder $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ mit 0,69 eV [30] oder im System $x\text{SiO}_2\cdot (\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O})$ 0,7 bis 1,15 eV [31]. Rubidiumhaltige Gläser im System $\text{Rb}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ haben ebenso wie das Na-haltige System eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV [32], [33]. Ein Zusatz von Erdalkali zu Na-Silicaten hat eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Folge: $0,4\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,6\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$ (1,48 eV) und $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$ (1,025 eV) [34].

Die Substitution von SiO_2 durch B_2O_3 führt generell zu höheren Aktivierungsenergien: $0,15\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,85\text{B}_2\text{O}_3$ (1,367 eV) und $0,3\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,7\text{B}_2\text{O}_3$ (0,815 eV) [34] ebenso wie Al_2O_3 als weitere Komponente: $0,15\text{Li}_2\text{O}\cdot 0,1105\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,7359\text{B}_2\text{O}_3$ (1,124 eV).

Sind die Ionen, die den Ladungstransport übernehmen, zweifach geladen, dann erhöhen sich die Aktivierungsenergien deutlich:

$50\text{SiO}_2\cdot (10-40)\text{BaO}\cdot (40-10)\text{MnO}$: 2,88-2,18 eV [35] oder $45\text{SiO}_2\cdot (4-20)\text{CuO}\cdot (\text{Rest})\text{PbO}$: 1,17-0,93 eV [36] oder $(50-70)\text{SiO}_2\cdot (30-50)\text{PbO}$: 1,1 bis 1,23 eV [37]. Erheblich höhere Konzentrationen der Erdalkalioxide verringern die Aktivierungsenergie etwas: $\text{SiO}_2\cdot \text{CaO}$: 1,4 eV $\text{SiO}_2\cdot \text{MgO}$: 1,58 eV [38].

Ebenfalls untersucht wurden Borate: $50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SrO}$: 2,89 eV und $70\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{MnO}\cdot 20\text{BaO}$: 3,05 eV [35]. An nichterdalkalischen zweiwertigen Ionen wurden hier geringere Aktivierungsenergien bestimmt: $(40-20)\text{B}_2\text{O}_3\cdot (0-20)(\text{ZnO}, \text{CdO}, \text{CuO})\cdot (50-70)\text{PbO}$: 1,16 bis 1,36 eV [39].

Erdalkalihaltige Boroaluminatgläser wurden mit den Zusammensetzungen $67,3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 23,8\text{SrO}\cdot 8,9\text{Al}_2\text{O}_3$: 1,73 eV [40] und $40\text{B}_2\text{O}_3\cdot 32\text{BaO}\cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3$: 1,64 eV [41] hinsichtlich der Aktivierungsenergie untersucht.

Die hier vorgestellten Aktivierungsenergien zeigen, dass kleine Änderungen der Temperatur große Änderungen der Leitfähigkeit bewirken. Es ergeben sich aus dieser Abhängigkeit eine Reihe von Anforderungen an die Apparatur:

1. Die Temperaturmessung muss genau und richtig sein. Es muss die Temperatur direkt an der Probe gemessen und geregelt werden. Es sollten Temperaturgradienten in der Probe vermieden werden. In Abbildung 6 ist das Thermoelement unmittelbar in Proben-

nähe positioniert und dient gleichzeitig als Regelthermoelement. Platin-Scheiben zeichnen sich durch eine gute Wärmeleitfähigkeit aus, wodurch der Temperaturgradient verkleinert wird. Weiterhin nehmen die Temperaturunterschiede zwischen dem Inneren und der Oberfläche mit steigender Probengeometrie zu. Es existieren intrinsische Gradienten der Temperaturverteilung, die auf eine begrenzte Wärmeleitfähigkeit der Probe zurückzuführen sind. Selbst bei perfekt homogener Temperaturverteilung an den Pt-Scheiben und im Distanzstück ergeben sich bei einem nicht unendlich langsamen Aufheizen der Probe Gradienten der Temperaturverteilung in der Probe von außen nach innen. Diese Gradienten werden mit steigender Aufheizrate größer und nehmen mit der Wärmeleitfähigkeit der Probe ab.

2. Die Geometrieänderungen durch Wärmeausdehnung können vernachlässigt werden, da diese kleiner als 1 % über den gesamten Temperaturbereich sind. Eine Umrechnung der geometriebedingten Leitfähigkeitsänderung in Temperaturänderung zeigt, dass derartig kleine Temperaturabweichungen geringer sind als die Fehler der Temperaturmessung.

Die Apparatur in Abbildung 6 zeigt, dass die Pt-Scheiben mit jeweils 2 Pt-Drähten kontaktiert sind. Einer der beiden Drähte ist mit Strom belastet, der andere dient der Spannungsmessung. Damit geht der ohmsche Widerstand der Pt-Drähte nicht in die Messung des Probenwiderstandes ein. Das ist besonders bei niederohmigen Proben von Bedeutung. Im Gegensatz zu einer echten 4-Punkt-Anordnung sind der Widerstand der Pt-Scheiben und die Elektrodenreaktion an der Grenzfläche Pt-Schmelze in der Messung enthalten.

Um die Elektrodenreaktion von den Volumeneigenschaften zu trennen, kann eine Wechselspannungsmessung bei variiertem Frequenz durchgeführt werden. Eine mit den erhaltenen Impedanzspektren durchgeführte Simulation erlaubt eine Entfaltung von Elektrodenreaktion und Volumeneigenschaften, von denen der Widerstand der Probe zur Berechnung der Leitfähigkeit genutzt werden kann. Aus diesem Vorgehen ergibt sich eine weitere Anforderung an die Apparatur: Der Ofen muss mit Gleichspannung beheizt werden, sonst verhält sich die Anordnung Ofen/Probe/Probenkontaktierung wie ein induktiv gekoppeltes System (Transformator). Da die gemessenen Wechselspannungen und Wechselströme an der Probe im Vergleich zu den Heizströmen und Spannungen des Ofens klein sind, kann bereits bei vergleichsweise schlechter magnetischer Kopplung das Störsignal größer als das Messsignal sein und die Ergebnisse dramatisch verfälschen.

Eine kritische Betrachtung der Temperaturgradienten ist bei Phasenumwandlung, insbesondere beim Auftreten von großen latenten Wärmen, notwendig. Hier kann beim Schmelzen einer kristallinen Probe der Kern noch lange Zeit kristallin bleiben, während

die oberflächennahen Bereiche bereits flüssig sind. Diese Situation ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

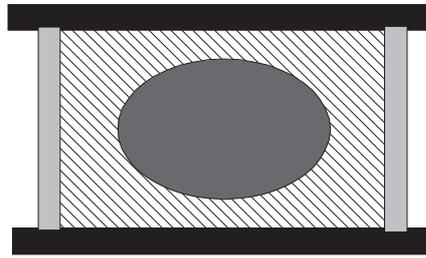


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Temperaturgradienten in einer Leitfähigkeitsprobe

Die Auswertung von Phasenübergängen durch Impedanzspektroskopie muss die thermischen Gradienten berücksichtigen, insbesondere bei hohen Aufheizraten. So sind die Probenmassen bei der verwendeten Apparatur (Durchmesser der Probe etwa 10 mm, Höhe etwa 5 mm) 50 mal größer als bei einer typischen DTA. Bei exothermen Prozessen kann es zu einer sich selbst beschleunigenden Reaktion kommen, wobei die Probenmitte eine höhere Temperatur aufweist als an dem Ort, an dem sich das Thermoelement befindet (Abbildung 7). Es können damit die berechneten Kristallisationsgeschwindigkeiten verfälscht werden. Dieser Effekt kann durch eine Verringerung der Aufheizrate und/oder Verringerung des Probengewichtes minimiert werden.

6.1.1 Änderung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Keimbildungslokalitäten

Da sich die Probe zum Messzeitpunkt sowohl mit den Pt-Scheiben als auch mit dem Isolator (Distanzstück, meist aus Al_2O_3) in intensivem Kontakt befindet, können diese Grenzflächen keimbildend wirken. Diese Lokalisierung ist um so wahrscheinlicher, je geringer



Abbildung 8: Schematische Darstellung der Keimbildung an verschiedenen Grenzflächen

die Volumenkeimbildung ist, da es sich hier um eine Konkurrenz zwischen Volumen- und Grenzflächenkeimbildung handelt. Schematische Beispiele für die verschiedenen Arten

der Grenzflächenkeimbildung sind in Abbildung 8 dargestellt. Der linke Teil beschreibt die Keimbildung und das darauf folgende Wachstum an den Pt-Scheiben, der rechte Teil die Keimbildung am Isolator. Die Prozesse, die zur Kristallisation führen, lassen sich durch eine mikroskopische Betrachtung der Probe nach der Messung relativ einfach den verschiedenen Orten der Keimbildung zuordnen. Falls die Keimbildung an einer Grenzfläche stattgefunden hat, sind die Kristalle oftmals durch Kristallwachstumsselektion senkrecht zur keimbildenden Fläche orientiert. Im Falle von Volumenkeimbildung sollten die Kristalle im Inneren der Probe statistisch angeordnet sein.

Wiederum ist hier die Keimbildung nicht direkt messbar sondern nur die Veränderungen, die sich aus den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeit und Kristall ergeben. Um die Resultate der Impedanzmessung interpretieren zu können, ist es notwendig, einige Szenarien im Modell zu simulieren.

Bei allen Simulationen wurde von einem Phasenübergang von A nach B ausgegangen. Die Leitfähigkeiten σ für die Phasen werden mit 1 und 0,001 S/m angenommen. Der Durchmesser d der zylindrischen Probe liegt bei 10 mm und die Höhe h beläuft sich auf 4 mm.

Um die Leitfähigkeit in einen Widerstand R umzurechnen wird folgender Zusammenhang genutzt:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{h}{\frac{\pi}{4} d^2} \quad (8)$$

Bei der Kristallisation, die von den Pt-Scheiben ausgeht, sind die Widerstandsbeiträge der Phasen A (R_a) und B (R_b) in Serie geschaltet (siehe Abbildung 8, links). Damit gilt $R_{ges} = R_a + R_b$. Die Flächen sind konstant und die Höhe der Probe (h) setzt sich aus den Höhen der Phase A (h_a) und B (h_b) zusammen: $h = h_a + h_b$.

In Abbildung 9 ist die Abhängigkeit des Widerstands von der Zusammensetzung (A und B) bei einer Keimbildung an den Pt-Scheiben dargestellt. Diese ist streng linear. Somit kann eine gemessene Widerstandsänderung unmittelbar in die Volumenverhältnisse der Phasen umgerechnet werden.

Im Falle einer Keimbildung am Isolator sind die Höhen der einzelnen Phasen gleich, aber die Flächen verändern sich im Laufe des Kristallisationsprozesses. Die Widerstände der

Phasen sind parallel geschaltet. Folglich gilt $\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b}$. Es zeigt sich in Abbildung 10, dass die Bildung einer leitfähigen Phase am Isolator mit wenigen Vol% den Gesamtwiderstand dominiert. Die Entstehung einer weniger leitfähigen Schicht am Isolator, entweder

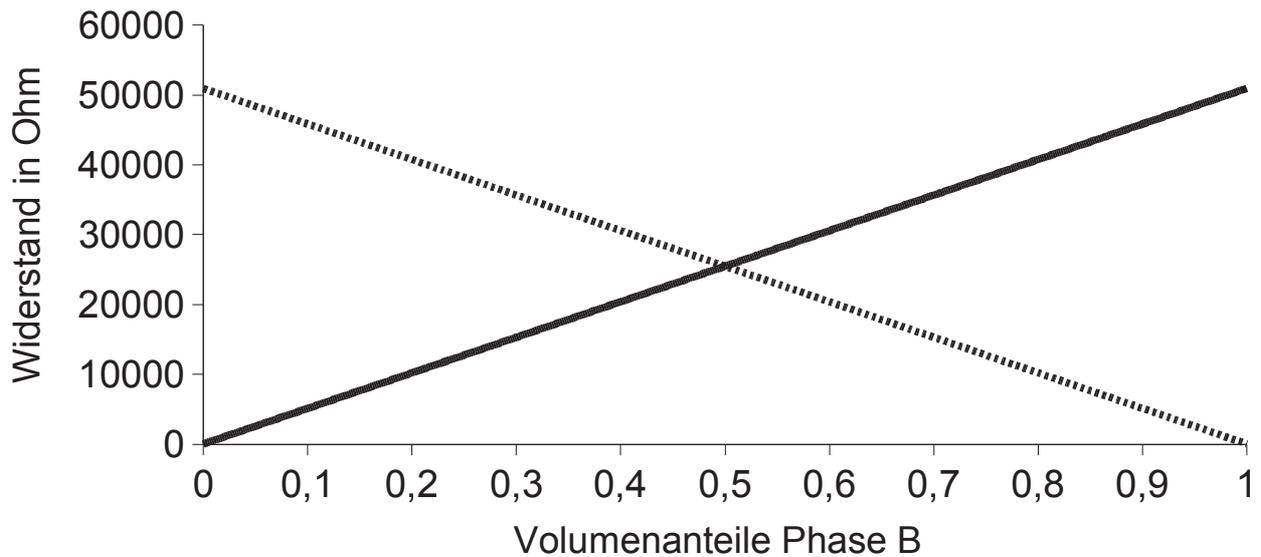


Abbildung 9: Widerstandsänderungen bei Kristallwachstum von den Pt-Scheiben. Volle Linie: Leitfähige Phase wandelt sich in isolierende um. Gepunktete Linie: isolierende Phase wandelt sich in leitfähige um.

durch Kristallisation einer isolierenden Phase oder durch Korrosion des Isolators, ist nicht von nennenswertem Einfluss auf den Gesamtwiderstand, wenn diese Schicht weniger als 80 Vol% der Probe ausmacht. Damit sind isolierende Schichten, die sich durch Korrosion des Isolatormaterials in der Schmelze bilden, in erster Näherung zu vernachlässigen. Dies gilt ebenfalls für kristalline Bereiche, die eine geringere Leitfähigkeit als die Schmelze besitzen und vom Isolator aus wachsen.

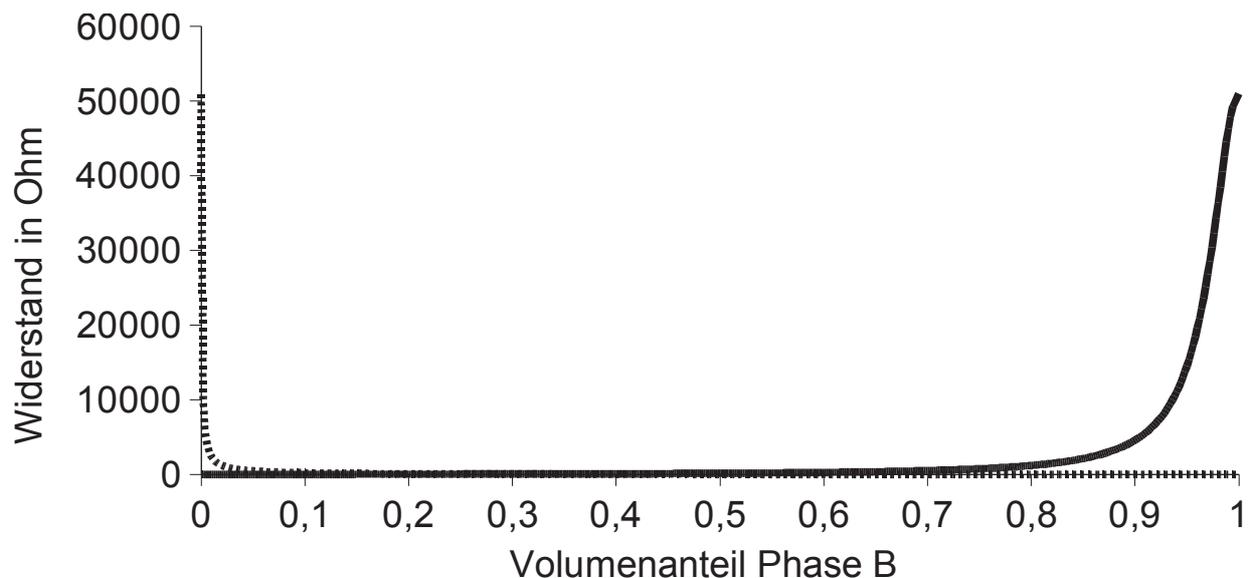


Abbildung 10: Widerstandsänderungen beim Wachsen vom Isolator. Volle Linie: Leitfähige Phase wandelt sich in isolierende um. Gepunktete Linie: isolierende Phase wandelt sich in leitfähige um.

Annahmen, die für die Simulation wichtig sind:

1. Ein lineares Wachstum der Kristalle wird für jede Temperatur angenommen.
2. Die Aufheizrate ist bekannt.
3. Die Kristalle fangen am Pt, am Isolator oder im Volumen an zu wachsen.
4. Jede Phase zeigt bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit Arrhenius-Verhalten oder kann mit einer abgeleiteten Gleichung wie VFT gefittet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben, bei der σ_0 der präexponentielle Faktor und E_a die Aktivierungsenergie sind.

$$\sigma = f(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

Für eine zylindrische Probe ergibt sich mit A_z als Zylindergrundfläche und h als Zylinderhöhe für den Widerstand R

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{h}{A_z} \quad (10)$$

6.1.2 Keimbildung an den Kontaktierungselektroden

Im Falle vom Wachstum von den Pt-Platten aus addieren sich die Widerstände und teilen sich die Probenlänge auf beide Phasen auf. Dabei ist h_k die Länge der Probe, die bereits kristallin ist.

Es gilt:

$$R_{ges} = R_k + R_s \quad (11)$$

Hierbei steht der Index k für die kristalline Phase und der Index s für die Schmelze. Damit gilt:

$$R_{ges} = \frac{1}{\sigma_s} \frac{h-h_k}{A_z} + \frac{1}{\sigma_k} \frac{h_k}{A_z} \quad (12)$$

Durch Einsetzen der Arrhenius-Gleichung kann folgende Gleichung aufgestellt werden

$$R_{ges} = \frac{1}{A_z} \left(\frac{h-h_k}{A_s \sigma_{os} \exp\left(\frac{-E_{as}}{kT}\right)} + \frac{h_k}{A_k \sigma_{ok} \exp\left(\frac{-E_{ak}}{kT}\right)} \right) \quad (13)$$

Es lässt sich der Gesamtwiderstand R_{ges} in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung bestimmen.

Für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit muss Gleichung 12 zunächst nach h_k umgestellt werden:

$$h_k = \frac{R A_z \sigma_k \sigma_s - h \sigma_k}{\sigma_s - \sigma_k} . \quad (14)$$

Weitere Vereinfachungen ergeben sich durch eine Substitution des gemessenen Wider-

standes durch die gemessene Leitfähigkeit σ_x ($R_{ges} = \frac{1}{\sigma_x} \frac{h}{A_z}$).

$$h_k = \frac{h \sigma_k (\sigma_s - \sigma_x)}{\sigma_x (\sigma_s - \sigma_k)} \quad (15)$$

Für die Berechnung von h_k sind folglich die gemessenen, gefitteten und extrapolierten Leitfähigkeiten der beiden Phasen und die Dicke der Tablette notwendig.

Es existiert ein funktionaler Zusammenhang zwischen Temperatur (T) und Zeit (t), wobei T_0 die Starttemperatur und Hr die Heizrate sind:

$$T = T_0 + Hr t . \quad (16)$$

Damit ist:

$$t = \frac{T}{Hr} - \frac{T_0}{Hr} . \quad (17)$$

Gesucht ist die Wachstumsgeschwindigkeit KWG, die sich aus der Differenzbildung der Dicke der kristallinen Schicht nach der Zeit ergibt:

$$\frac{\Delta h_k}{\Delta t} = f(T) = KWG . \quad (18)$$

Bei der Differenzbildung wird der Term T_0/Hr eliminiert und somit ist:

$$KWG = \frac{\Delta h_k Hr}{\Delta T} . \quad (19)$$

Im Falle des von beiden Seiten der Tablette ausgehenden Kristallwachstums ist der Wert durch 2 zu dividieren.

6.1.3 Keimbildung am Isolator

Die Berechnung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit aus dem gemessenen R lässt sich auch für den Fall des Wachstums vom Isolator aus durchführen.

Im Falle des Kristallwachstums, beginnend am Isolator, bleibt die Probenlänge für beide Phasen konstant, aber die stromdurchflossene Fläche ändert sich. Die Widerstände bei-

der Phasen sind parallelgeschaltet. Die Dicke der bereits kristallinen Schicht ist w (Abbildung 11).

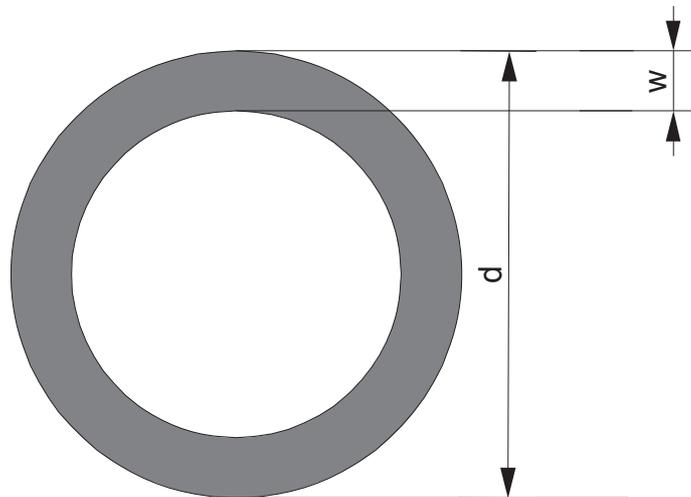


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Wachstums vom Isolator

Für die Kreisfläche A gilt: Der Durchmesser der Fläche der verbleibenden Schmelze ist $d-2w$, daraus folgt für die Fläche der Schmelze:

$$A_s = \frac{\pi}{4} (d-2w)^2 \quad (20)$$

Die Fläche der kristallinen Phase ist die Gesamtfläche - Schmelzfläche:

$$A_k = \frac{\pi}{4} d^2 - \frac{\pi}{4} (d-2w)^2 \quad (21)$$

Ausklammern von $\pi/4$, quadrieren von $(d-2w)$ und zusammenfassen ist:

$$A_k = \pi (dw - w^2) \quad (22)$$

Damit gilt:

$$R_k = \frac{1}{\sigma_k} \frac{h}{\pi (dw - w^2)} \quad (23)$$

und

$$R_s = \frac{1}{\sigma_s} \frac{h}{\frac{\pi}{4} (d-2w)^2} \quad (24)$$

sowie

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_k} + \frac{1}{R_s} . \quad (25)$$

Einsetzen:

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{\sigma_k \pi (dw - w^2)}{h} + \frac{\sigma_s \frac{\pi}{4} (d - 2w)^2}{h} . \quad (26)$$

Ersetzen von R_{ges} durch $\sigma_{ges} = \frac{1}{R_{ges}} \frac{h}{\frac{\pi}{4} d^2}$ und h eliminieren:

$$\sigma_{ges} \frac{\pi}{4} d^2 = \sigma_k \pi (dw - w^2) + \sigma_s \frac{\pi}{4} (d - 2w)^2 . \quad (27)$$

π eliminieren und ausmultiplizieren:

$$\frac{\sigma_{ges}}{4} d^2 = \sigma_k dw - \sigma_k w^2 + \frac{\sigma_s}{4} d^2 - \sigma_s dw + \sigma_s w^2 , \quad (28)$$

Gleichung umstellen und sortieren für gemischtquadratische Gleichung:

$$0 = w^2 (-\sigma_k + \sigma_s) - wd (-\sigma_k + \sigma_s) + \frac{1}{4} d^2 (\sigma_s - \sigma_{ges}) , \quad (29)$$

auf w^2 Standardform bringen ($l (-\sigma_k + \sigma_s)$):

$$0 = w^2 - wd + \frac{1}{4} d^2 \frac{(\sigma_s - \sigma_{ges})}{(-\sigma_k + \sigma_s)} , \quad (30)$$

Lösen der gemischtquadratischen Gleichungen:

$$w_{1,2} = \frac{d}{2} \pm \sqrt{\frac{d^2}{4} - \frac{1}{4} d^2 \frac{\sigma_s - \sigma_{ges}}{-\sigma_k + \sigma_s}} \quad (31)$$

Da der Wert für w nicht größer als $d/2$ werden kann, ist der Wurzelterm immer zu subtrahieren.

Finales Zusammenfassen:

$$w_{1,2} = \frac{d}{2} - \sqrt{\frac{d^2}{4} \left(1 - \frac{\sigma_s - \sigma_{ges}}{-\sigma_k + \sigma_s}\right)} = \frac{d}{2} - \frac{d}{2} \sqrt{1 - \frac{\sigma_s - \sigma_{ges}}{\sigma_s - \sigma_k}} . \quad (32)$$

Die weitere Auswertung kann analog zum Fall des von den Pt-Scheiben ausgehenden Wachstums durchgeführt werden. Die Informationen über die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ergeben sich aus einem relativ kleinen Teil des Volumens und sind damit schwerer zu analysieren.

6.1.4 Keimbildung im Volumen

Im Falle des homogenen Wachstums wird von einer Umwandlung der Phasen innerhalb des Volumens ausgegangen. Die Phasenumwandlung wird nicht an einer Grenzfläche initiiert, sondern erfolgt an Keimen im Volumen der Probe. Die Beschreibung basiert auf einem Percolationsmodell [42], bei dem in einem kubischen Gitter die Plätze statistisch von Volumenelementen besetzt werden, die unterschiedliche Leitfähigkeiten haben.

Dabei werden einige Größen benutzt, die in Tabelle 7 erläutert werden.

Tabelle 7: Symbolbeschreibungen für die Percolation der Leitfähigkeit

Symbol	Beschreibung	Werte
p^*	Percolation treshold: kritischer Wert, bei dem sich die Leitfähigkeit sprunghaft ändert	0,312 für Bindungspercolation oder 0,249 für Kantenpercolation
σ_-	Leitfähigkeit: geringleitende Phase	
σ_+	Leitfähigkeit: hochleitende Phase	
σ	Gemischte Leitfähigkeit, gemessene Leitfähigkeit	$\sigma_- \dots \sigma_+$
p	Connectivity: Wahrscheinlichkeit, einen Isolator im Gitter anzutreffen	$0 < p < 1$
f	Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{\sigma_-}{\sigma_+}$	$0 < f < 1$
C	Normalisierte Leitfähigkeit der Mischung	$\frac{\sigma - \sigma_-}{\sigma_+ - \sigma_-}$
a	Parameter	$\frac{0,1732}{\ln(f)}$

In der Ableitung wird semiempirisch vorgegangen [42] und es ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$a = \frac{0.1732}{\ln\left(\frac{1}{f}\right)} \quad , \quad (33)$$

Und aus [42]

$$p = a \ln \left[C \left(\exp\left(\frac{p^*}{a}\right) - 1 \right) + 1 \right] + C(1 - p^*) \quad . \quad (34)$$

Die Gleichung 34 erlaubt es, den Volumenanteil p der neu gebildeten Phase zu berechnen, wenn die Percolationsgrenze p^* , die Leitfähigkeiten der reinen Phasen und die Leitfähigkeit der Mischung bekannt sind. Die Leitfähigkeiten der reinen Stoffe sind bei geeigneter Wahl der experimentellen Parameter im Bereich der Stoffumwandlung extrapolierbar. Dasselbe Experiment liefert die Leitfähigkeit der Mischung.

Neben dieser Beschreibung existiert noch eine Reihe anderer Gleichungen zur Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen [43], [44], [45]. All diese Ansätze sind unstetig, das heißt für verschiedene Verhältnisse von leitfähiger und isolierender Phase sind verschiedene Gleichungen anzuwenden. Dieses bringt bei der numerischen Auswertung erhebliche Probleme mit sich. Die hier angewendete Formel ist empirisch ermittelt worden, wobei nach einer Gleichung gesucht wurde, die mit möglichst wenigen Parametern in der numerischen Simulation die Messungen möglichst genau beschreiben kann. Außerdem erfüllt die Gleichung die Anforderung, die Leitfähigkeit in den Grenzfällen, d. h. bei reinen Komponenten, richtig zu beschreiben. Der einzige nicht aus dem Experiment der Leitfähigkeit direkt zugängliche Parameter ist p^* . In [46] ist beschrieben, dass dieser Wert mit 0,25 gut angenähert werden kann.

6.2 Darstellung von Messungen im System $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Die Zusammensetzung 111 besteht aus $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, die Zusammensetzung 0911 aus 0,9 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und die Zusammensetzung B2-5,0 aus 0,9 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,05 \text{TiO}_2$. Diese wurden von frisch präparierten Gemengen aus BaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 und TiO_2 in Pt-Tiegeln bei 1500 °C für 1:45 h im Falle von 111 bei 1500 °C für 1:15 h und im Fall von 0911 und B2-5,0 unter Rühren in einem Induktionsofen geschmolzen. Nach dem Gießen in eine Stahlform wurde bei 645 °C mit Ofenabkühlgeschwindigkeit spannungsfrei gekühlt.

Abbildung 12 zeigt die DTA-Messung von gepulverten Proben 111 und 0911. Der T_g ist für 0911 bei 618 °C deutlicher ausgeprägt als für 111 bei 637 °C. Insgesamt sind die Effekte in der Probe 111 so schwach, dass es schwierig ist, eine Kristallisation oder eine Liquidustemperatur zu bestimmen. In der Probe 0911 ist ein exothermer Effekt bei 925 °C der Kristallisation zuzuordnen, während die Liquidustemperatur nur bedingt festzulegen ist.

Die Impedanzen der Proben 111, 0911 und B2-5,0 sind in einer Apparatur, die in Abbildung 6 dargestellt ist, vermessen worden. Die Probe wurde mit einem Zylinderbohrer mit einem Innendurchmesser von 10 mm aus einer Platte mit einer Dicke von etwa 4 mm

ausgebohrt und die Stirnflächen planparallel geschliffen und poliert. Die Proben wurden in ein Al_2O_3 Distanzstück gesetzt, dass ca. 5 % flacher als die Probe selbst ist.

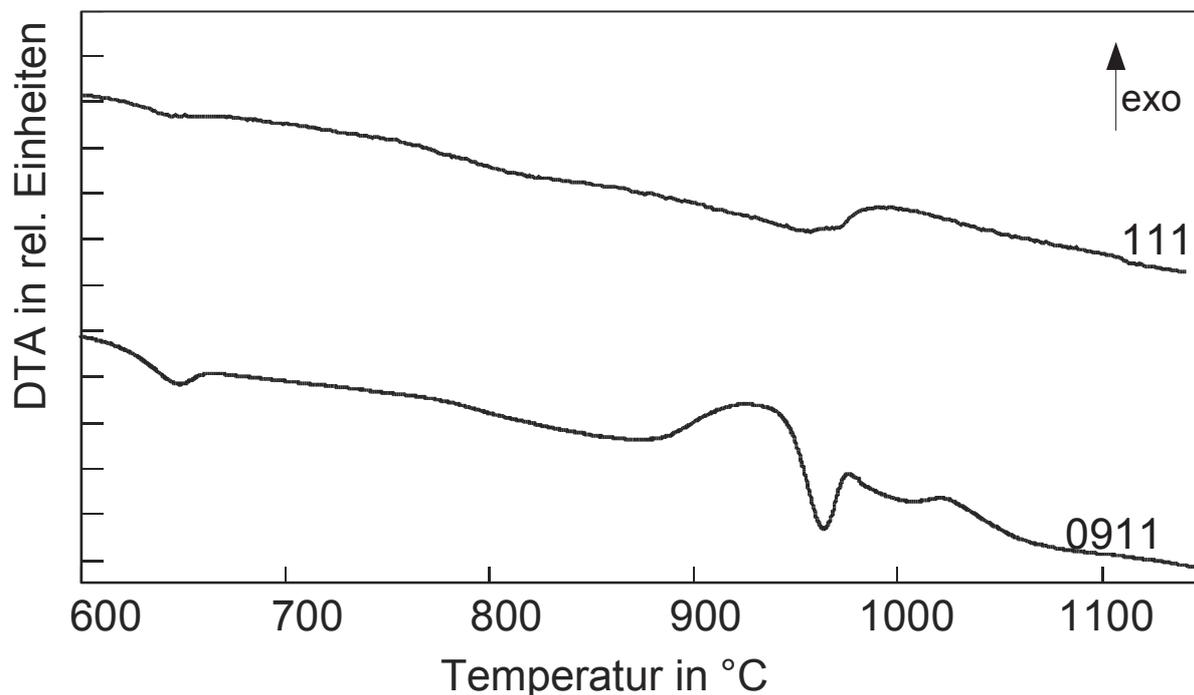


Abbildung 12: DTA beim Aufheizen von Probe 111 und 0911 bei einer Aufheizrate von 10 K/min

Die Impedanzmessung bei variierten Frequenzen wurde zunächst bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die dabei erhaltenen Impedanzspektren lassen sich mit der Ersatzschaltung, dargestellt in Abbildung 13, simulieren. Die Induktivität L repräsentiert die induktiven Anteile der Leitungen zur Probe. Die Induktivität beeinflusst die Impedanzspektren nur bei Frequenzen $> 500\text{kHz}$. Aufgrund der Serienschaltung sind die induktiven Anteile nur bei hohen Temperaturen zu beobachten. Die Elemente W , $R1$ und $C1$ sind auf den Übergang von Elektronen zum Ionenleiter zurückzuführen. Dabei repräsentiert W die Warburg-Impedanz, $R1$ den Durchtrittswiderstand und $C1$ die Doppelschichtkapazität. Diese Elemente dominieren den niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums und sind nur bei hohen Temperaturen zu beobachten.

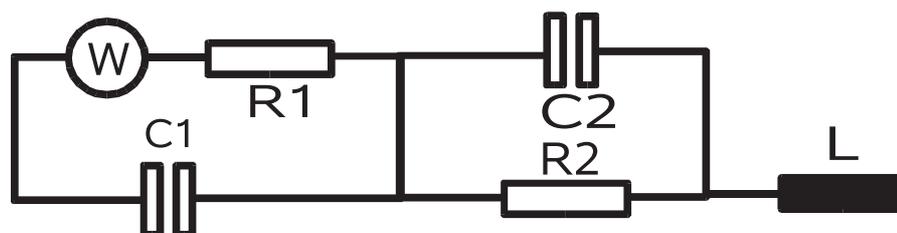


Abbildung 13: Allgemeines Ersatzschaltbild

R2 und C2 repräsentieren die Ionenleitfähigkeit und die dielektrischen Eigenschaften des Volumens. Die Spektren werden in einem weiten Temperaturbereich von R2 dominiert. Im Falle niedriger Temperaturen ist R2 so groß (mehrere M Ω), dass C2 bei mittleren Frequenzen dominiert.

Die Auswertung und Simulation der gemessenen Impedanzen zeigt, dass im Bereich von 0,1–5 Hz bei allen Temperaturen R2 dominiert oder einen zumindest signifikanten Beitrag zur Impedanz der Parallelschaltung von R2 und C2 liefert. Dieser Frequenzbereich liegt bei allen Temperaturen außerhalb der Frequenzen, bei denen L, W, R1 oder C1 einen Beitrag zur Impedanz leisten.

Im Folgenden wurden Festfrequenzmessungen im Frequenzbereich von 0,3–4 Hz an den verschiedenen Proben durchgeführt und unter Annahme einer R-C-Parallelschaltung ausgewertet.

Im Allgemeinen muss der Wert der Festfrequenz durch das Messen von Impedanzspektren bei minimaler und maximaler Temperatur festgelegt werden. Dabei muss die Frequenz so justiert werden, dass bei Temperaturen, bei denen interessante Effekte auftreten, der Phasenwinkel möglichst 0 ist. Sind die Temperaturen für interessante Effekte nicht bekannt, sollte im gesamten Temperaturbereich der Phasenwinkel möglichst klein sein.

Abbildung 14 stellt die Festfrequenzmessungsergebnisse $|Z|$ und $|\text{Phasenwinkel}|$ als Funktion der Zeit bei einem definierten Temperatursprogramm exemplarisch dar. Die $|\text{Phasenwinkel}|$ sind ab 30 ks kleiner als 15°. Die Phasenverschiebung beruht bei Zeiten von weniger als 30 ks auf dem Einfluss des Kondensators C2. Hier sind die Werte für $|Z|$ sehr groß und damit ist R2 sehr groß (mehrere 10 M Ω). Die Kapazität von C2 wird im Wesentlichen von der Dielektrizitätskonstante und den Streukapazitäten bestimmt, die in erster Näherung temperaturunabhängig sind. Die Leitfähigkeit, die R2 zu Grunde liegt, ist in erster Näherung Arrhenius-aktiviert und damit exponentiell von $1/T$ abhängig. Ab Zeiten größer als 30 ks dominiert R2, da bei Temperaturen, die nach 30 ks herrschen, R2 hinreichend klein ist. Damit ist es möglich, durch Annahme von parallelgeschalteten R und C R ohne nennenswerten Fehler zu berechnen.

Im Bereich der maximalen Temperatur (200 bis 300 ks) ist $|Z|$ minimal, was im Wesentlichen auf R2 zurückzuführen ist. Der leichte Anstieg des $|\text{Phasenwinkels}|$ beruht in diesem Bereich auf den Elektrodenphänomenen W und C1, die bei der angelegten Festfrequenz keinen zu vernachlässigenden Anteil an der Impedanz mehr haben. Allerdings ist der Fehler der Analyse dieser Festfrequenzmessung mit einem parallelen RC-Glied hinreichend klein und beeinflusst die Resultate nicht signifikant.

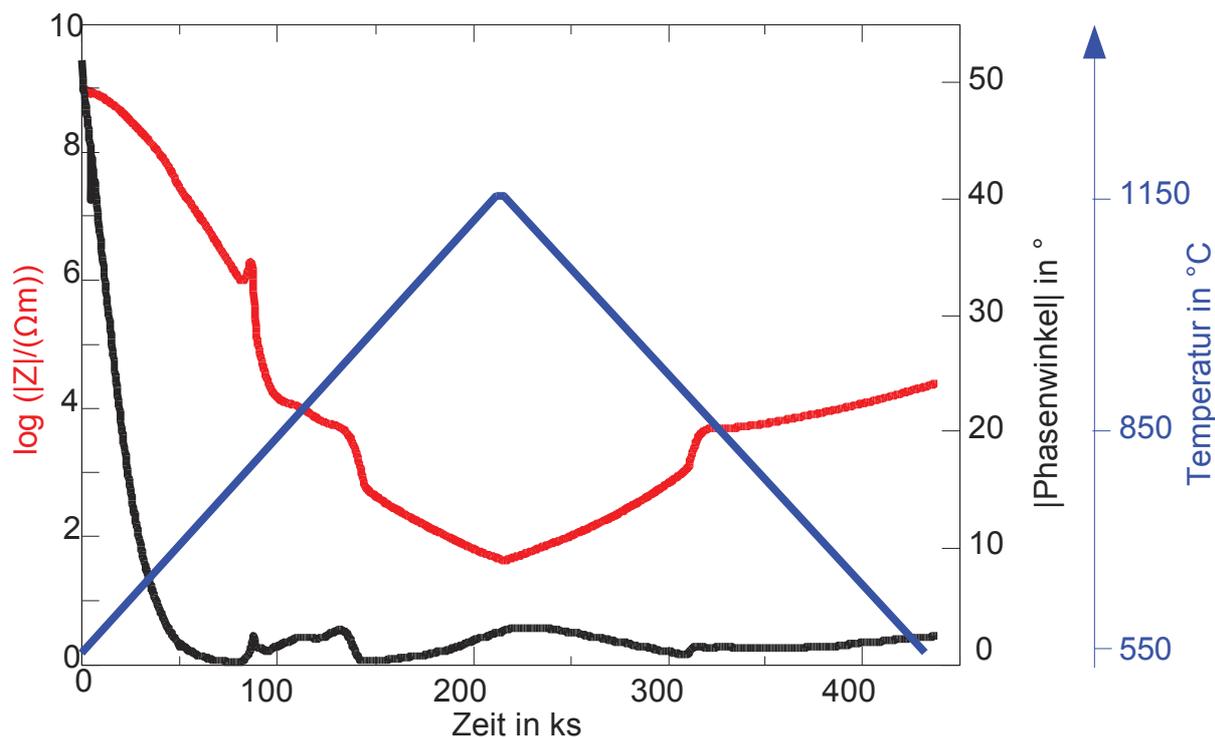


Abbildung 14: Festfrequenzmessung bei 3,7 Hz der Probe 0911, Temperprogramm in blau dargestellt, Temperaturänderungsraten: 0,167 K/min

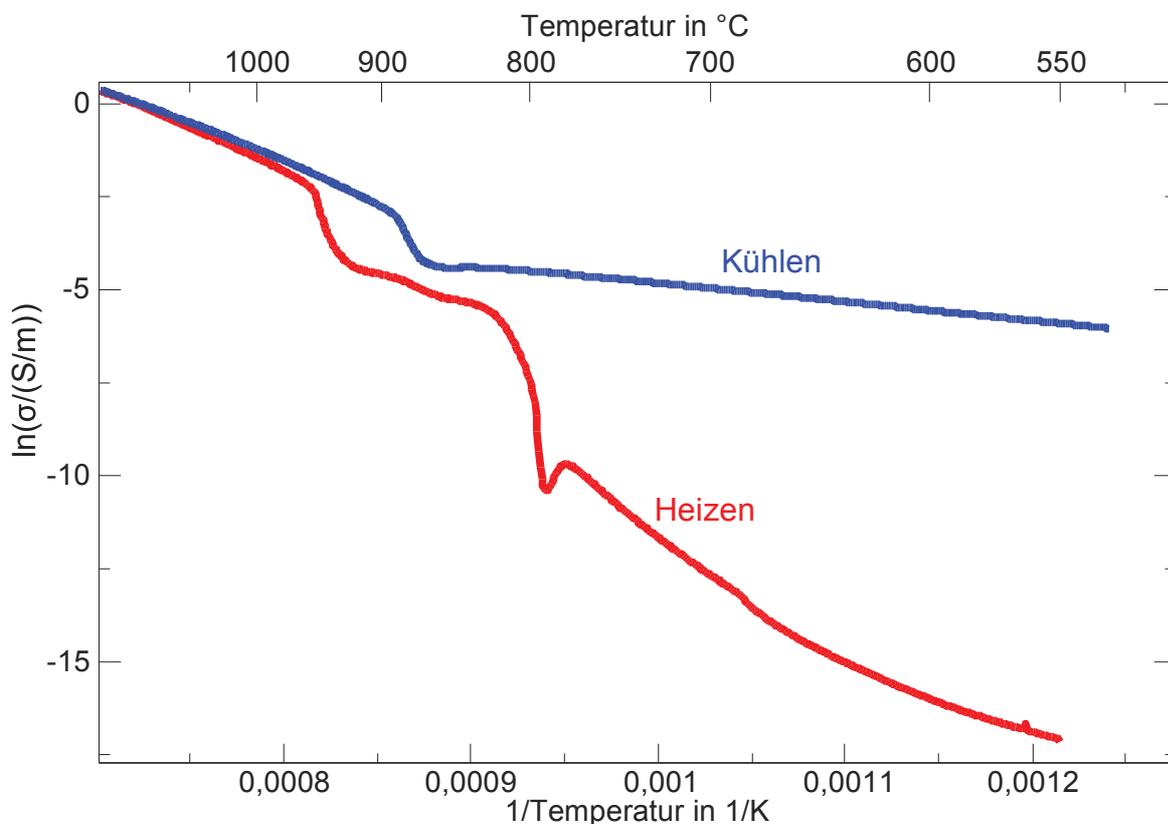


Abbildung 15: Arrhenius-Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe 0911 beim Heizen und Kühlen mit 0,167 K/min

Die Darstellung in Abbildung 15 ist zur Auswertung von Leitfähigkeiten besonders geeignet, da sich bei Arrhenius-Verhalten einer Phase eine lineare Abhängigkeit von $\ln(\sigma)$ von $1/T$ ergibt. Die Steigung dieser Linie entspricht der Aktivierungsenergie und der Ordinateabschnitt dem präexponentiellen Faktor. Diese beiden Parameter sind für eine Phase charakteristisch. Die numerische Differenzierung der Arrhenius-Darstellung ergibt die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, wenn keine Phasenumwandlungen vorliegen. Im Falle von Phasenumwandlungen sollten diese sich insbesondere in der Aktivierungsenergie widerspiegeln. Es ist eine deutliche Abweichung des bei Temperaturvariation im Wesentlichen konstanten Wertes zu erwarten. Bei diesem Verfahren geht die Information über den präexponentiellen Faktor verloren, allerdings ist die Auftragung an der x-Achse temperaturproportional, was eine Vergleichbarkeit mit anderen Methoden, insbesondere DTA und Dilatometrie extrem erleichtert.

In Abbildung 16 ist die Arrhenius-Darstellung numerisch differenziert und gegen die Temperatur in °C aufgetragen worden. Dabei kann die Umwandlung von flüssigen und kristallinen Phasen relativ einfach beobachtet werden, wenn man von einigen Annahmen ausgeht. Es ist zunächst einfacher, die Abkühlung zu betrachten. Bei der höchsten angewendeten Temperatur (> Liquidustemperatur) ist die Probe eine stabile Flüssigkeit. Diese ist ein Ionenleiter und zeigt eine Aktivierungsenergie von 1,5–2,2 eV, die mit sinkender Temperatur nur leicht zunimmt. Bei 900 °C erhöht sich der Wert der Ableitung auf 9 eV. Diese besitzt nicht die physikalische Bedeutung einer Aktivierungsenergie, vielmehr ist es die Änderung der Widerstandes durch Phasenumwandlung, welche die Ableitung auf diesen hohen Wert steigen lässt. Diese Phasenumwandlung muss flüssig-kristallin sein, da die Probe bei hohen Temperaturen nachweislich eine stabile Flüssigkeit war und am Ende des Experimentes eine kristalline Phase zu beobachten ist. Eine weitere Abweichung ist bei 845 °C zu beobachten, die sich vermutlich aus einer kristallin-kristallin Umwandlung ergibt. Bei Raumtemperatur ist die rhomboedrische Phase mittels XRD nachgewiesen worden (JCPDS 86-2168), während bei hohen Temperaturen sich zunächst die monokline Phase bildet (JCPDS 29-0144). Im weiteren Verlauf der Abkühlung stabilisiert sich die Ableitung bei 0,4 eV und entspricht damit der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der kristallinen Phase.

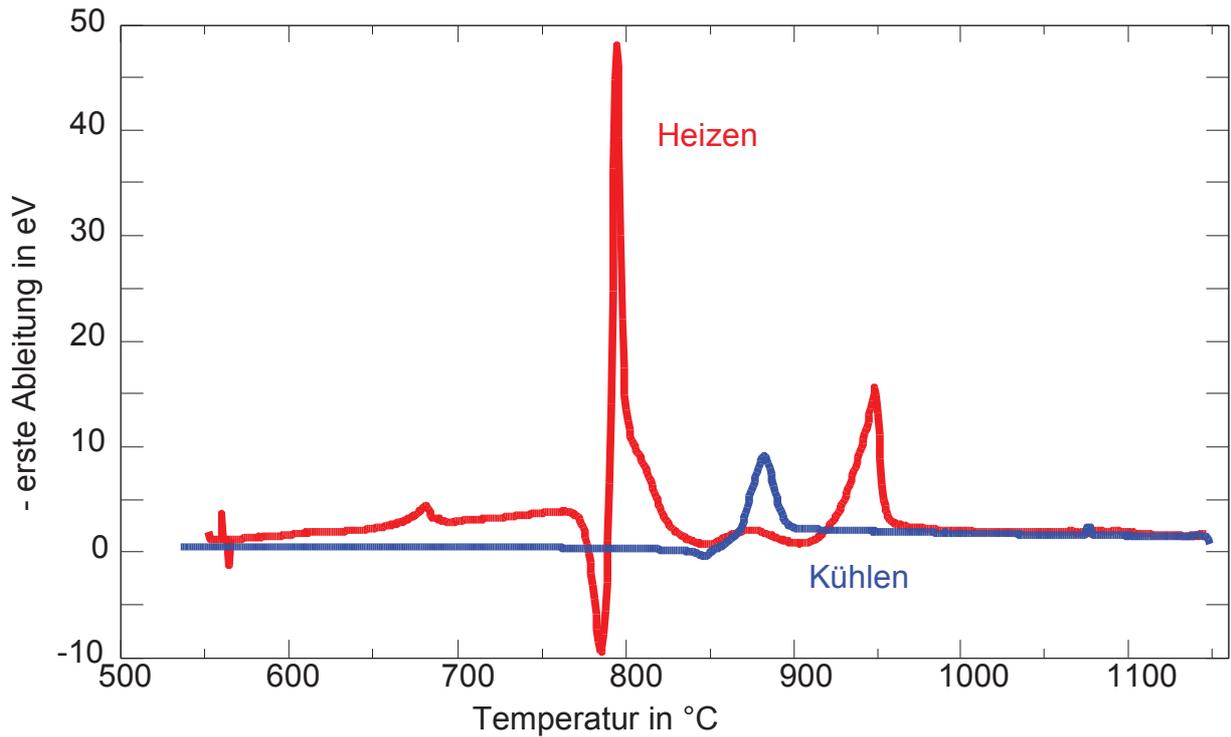


Abbildung 16: - Erste Ableitung beim Heizen und Kühlen mit 0,167 K/min von Probe 0911

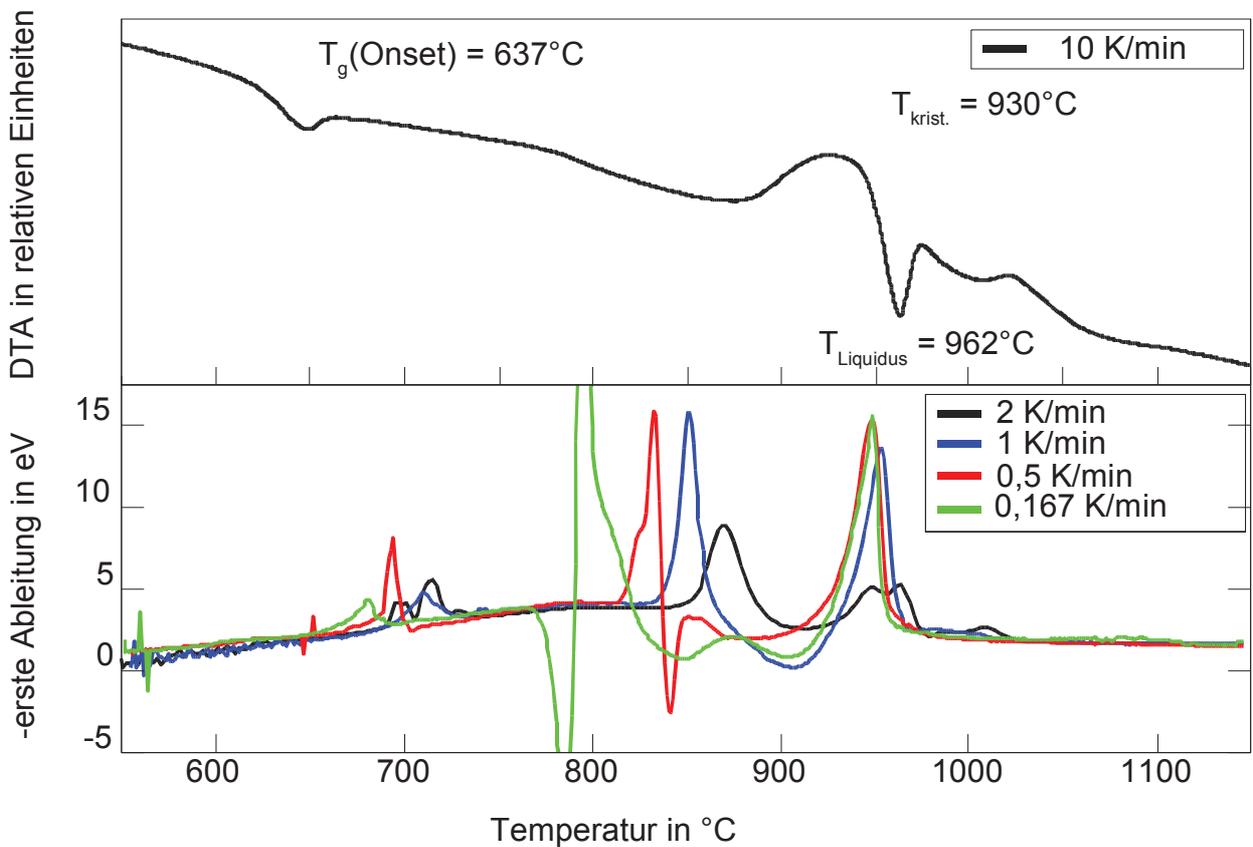


Abbildung 17: Vergleich DTA/Impedanz beim Aufheizen mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten, Probe 0911

Der letzte Peak beim Aufheizen (≈ 940 °C) entspricht der Umwandlung kristalliner Phasen in eine stabile Flüssigkeit und damit der Liquidustemperatur. Die entstehende Phase hat oberhalb von 950 °C die selbe Aktivierungsenergie wie die Phase bei der Abkühlung. Dies weist darauf hin, dass es sich um eine stabile Phase handelt. Die kleineren Änderungen der Aktivierungsenergie mit der Temperatur sind eine Eigenschaft der flüssigen Phase. Die Probe unterliegt bei 1150 °C in der Apparatur keinerlei Änderungen, die einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hatten, da die Aktivierungsenergien des Aufheizens und des Abkühlens gleich sind.

Die Liquidustemperatur kann hier mit 970 °C bestimmt werden. Mindestens einer der Peaks bei niedrigeren Temperaturen muss die Kristallisation sein, da ein Glas eingesetzt wurde und bei 970 °C eine stabile flüssige Phase entstanden ist. Die Situation im Temperaturintervall von 900 bis 820 °C ist komplex, kann aber am einfachsten durch Kristallin-Kristallin-Umwandlungen sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beschrieben werden. Der Peak beim Aufheizen im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C entspricht einer Kristallisation der flüssigen Phase oberhalb von T_g .

Eine Variation der Aufheizgeschwindigkeit (Abbildung 17) lässt weitere Rückschlüsse auf die Natur der Prozesse und die Methodik zu. Zunächst ändert sich die Peakform beim Schmelzen mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit. Da die Liquidustemperatur thermodynamisch definiert und damit nicht von der Aufheizrate abhängig ist, sind die beobachteten Effekte hier auf die Schmelzkinetik zurückzuführen. Die Temperatur, bei der die Aktivierungsenergie der stabilen flüssigen Phase eingestellt wird, steigt mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit. Bei Aufheizgeschwindigkeiten von 0,167 K/min und bei 0,5 K/min sind die Unterschiede klein und im Bereich des Fehlers. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min deutet sich ein kleiner Peak bei 970-1000 °C an. Dieser ist dann mit 2 K/min deutlich bei 1020 °C zu sehen. Außerdem ist der große Schmelzpeak bei Aufheizraten sowohl von 1 K/min als auch bei 2 K/min um wenige K zu höheren Temperaturen verschoben. Bei 0,167 K/min sind keine Effekte durch Temperaturgradienten anzunehmen. Bei 2 K/min entsteht ein Szenario, das in Abbildung 7 beschrieben war. Die Temperatur im Ofen erhöht sich schnell und es schmelzen zunächst die Bereiche, die in der Nähe des Isolators und der Pt-Scheiben liegen. In Abbildung 15 ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit der kristallinen Phase bei der Schmelztemperatur geringer ist als die der Schmelze. Der Widerstand ändert sich zunächst drastisch, da die isolatornahen Bereiche die Probe durch die hohe Leitfähigkeit der flüssigen Phase kurzschließen (illustriert in Abbildung 10). Wenn einige % der Probe in Isolatornähe flüssig sind, dann befindet sich immer noch ein kristalliner Kern in der Probe. Dieser Vorgang wird durch den großen Liquidus-Peak abge-

bildet. Bei einer sehr geringen Aufheizgeschwindigkeit schmilzt dieser Kern, ohne dass sich die Ofentemperatur nennenswert verändert. Bei erhöhter Aufheizgeschwindigkeit ist die Temperatur in der Probe geringer als die, die am Thermoelement gemessen wird. Die Ursache hierfür liegt im limitierten Wärmetransport vom Isolator und den Pt-Scheiben in die Probe. Der Liquidus-Peak verschmiert. Die Aufspaltung der Peaks hat ihre Ursache im stark nichtlinearen Verhalten, das in Abbildung 10 illustriert ist. Der erste Peak wird durch den schnellen Prozess des Aufschmelzens in Isolatornähe hervorgerufen. Der bei höheren Temperaturen auftretende Peak ist durch die Temperaturverschiebung in dieser Schicht beim weiteren Aufschmelzen bedingt.

Der Peak beim Aufheizen bei einer Temperatur von etwa 700 °C ist nicht als T_g zu interpretieren, da T_g niedriger liegt (Abbildung 12, ca. 640 °C). Es zeigt sich, dass dieser Peak sich mit sinkender Aufheizgeschwindigkeit leicht zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Da sich der Peak bei Temperaturen zwischen T_g und der Kristallisationstemperatur befindet und in der DTA nicht sichtbar ist, könnte es sich um eine Flüssig-Flüssig-Entmischung handeln.

Im Hochtemperaturbereich (ab 1020°C) sind die Aktivierungsenergien, im Rahmen des Fehlers der Messung, bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten nicht voneinander verschieden. Dieses deutet darauf hin, dass die Temperaturgradienten innerhalb der Probe, bedingt durch die spezifische Wärmekapazität bei Temperaturen oberhalb von 1020 °C, keinen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Allerdings ist die Situation im Falle des Transportes der latenten Wärme durch die Probe in das Probeninnere beim Schmelzen anders.

Es existieren Temperaturbereiche, in denen die Aktivierungsenergie für alle Aufheizgeschwindigkeiten im Rahmen des Fehlers gleich ist. Das ist für Probe 0911 zwischen 550 und 650 °C der Fall, wobei die großen Widerstände die Genauigkeit der Messung reduzieren, und im Temperaturbereich von 750 bis 840 °C (außer 0,167 K/min). Diese Bereiche zeigen, dass die Temperaturgradienten im gesamten Temperaturbereich bei einer Aufheizgeschwindigkeit von bis zu 2 K/min keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessung haben, wenn lediglich c_p als wärmeconsumierender Faktor auftritt.

6.2.1 Zusammenfassung Leitfähigkeit allgemein

Die Impedanzmessungen der hier vorgestellten Proben zeigen, dass Kristallisation und Schmelzen der Zusammensetzung 0911 durch die Änderung der Widerstandes sicher

nachgewiesen werden können. Dabei ist es vorteilhaft, die Arrhenius-Darstellung numerisch zu differenzieren und die x-Achse in °C darzustellen. Die Phasenübergänge äußern sich durch Peaks in der 1. Ableitung. Falls keine Phasenübergänge vorliegen ist die 1. Ableitung nur schwach temperaturabhängig und repräsentiert die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Impedanzmessungen können bei für die DTA nicht zugänglichen niedrigen Aufheizraten durchgeführt werden.

Die Impedanzspektroskopie ist in der Lage, Effekte nachzuweisen, die in der DTA nicht oder nur sehr schwer zu beobachten sind. So sind Flüssig-Flüssig-Entmischungen in der DTA kaum nachzuweisen, während dieses mit der Leitfähigkeitsmessung relativ problemlos möglich ist [47].

6.2.2 Beispielhafte Darstellung der Auswertung anhand der Probe B2-5,0

Eine Probe, die die Anforderungen an Gleichung 15 in einem bestimmten Temperaturbereich vergleichsweise gut erfüllt, ist B2-5,0.

Die in Abbildung 18 gezeigte Probe weist eine Trennlinie in der Mitte zwischen den Positionen der Elektroden auf. Beim Abkühlen während der Leitfähigkeitsmessung bilden sich einige große Kristalle an den Pt-Kontakten, die von beiden Elektroden aus zur Mitte der Probe wachsen. Da die Keimbildung beim Abkühlen der Probe stattfindet, ist zu erwarten, dass sich zunächst nur wenige Keime bilden, die dann schnell wachsen. Es existiert ein Bereich in der Probenmitte, in dem sich die beiden Wachstumsfronten der Kristalle offensichtlich gegenseitig am Weiterwachsen gehindert haben. Es ist anzunehmen, dass die Kristallwachstumsfront die Elektroden am Anfang des Wachstums nicht vollständig bedeckt hat. Auch ist die Position der Kollision der beiden Wachstumsfronten nicht überall exakt in der Probenmitte zu finden. Die genaue Position dieser Kollisionslinie hängt von der Lokalität der Keimbildung an der Oberfläche der Pt-Elektroden ab. Es ist davon auszugehen, dass die betrachteten Zusammensetzungen 111, 0911 und B2-5,0 beim Abkühlen mit 0,167 K/min an der Pt-Elektrode einer heterogenen Keimbildung unterliegen und dann von den Elektroden aus wachsen.

Die Leitfähigkeiten der flüssigen und der kristallinen Phase wurden mit einer Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung bei den Temperaturen gefittet, bei denen sicher keine Umwandlung der Phasen mehr stattfindet ($T > T_m$). So ist die flüssige Phase von 980 °C aufwärts gefittet worden. In die Gleichung mit den gefitteten Parametern wurden alle ge-



Abbildung 18: Optische Aufnahmen der Probe B2-5,0 nach Leitfähigkeitsuntersuchung abgekühlt mit 0,167 K/min. Schnitt senkrecht zu den Elektroden (Elektroden befanden sich oben und unten) links Fotografie, Probe im linken Bild 10mm Durchmesser, rechts Durchlichtfotografie, Probe ca. 4mm

messenen Temperaturen eingesetzt und die für die Flüssigkeit hypothetische Leitfähigkeit bestimmt. Ebenso wurde mit der kristallinen Phase verfahren, wobei hier für den Fit nur Temperaturen unterhalb von 700°C genutzt wurden.

In Abbildung 19 sind ein Ausschnitt der Temperatur/Leitfähigkeits-Abhängigkeit der Messung beim Abkühlen (schwarz) und die extrapolierten VFT-Fits der Flüssigkeit (blau) und

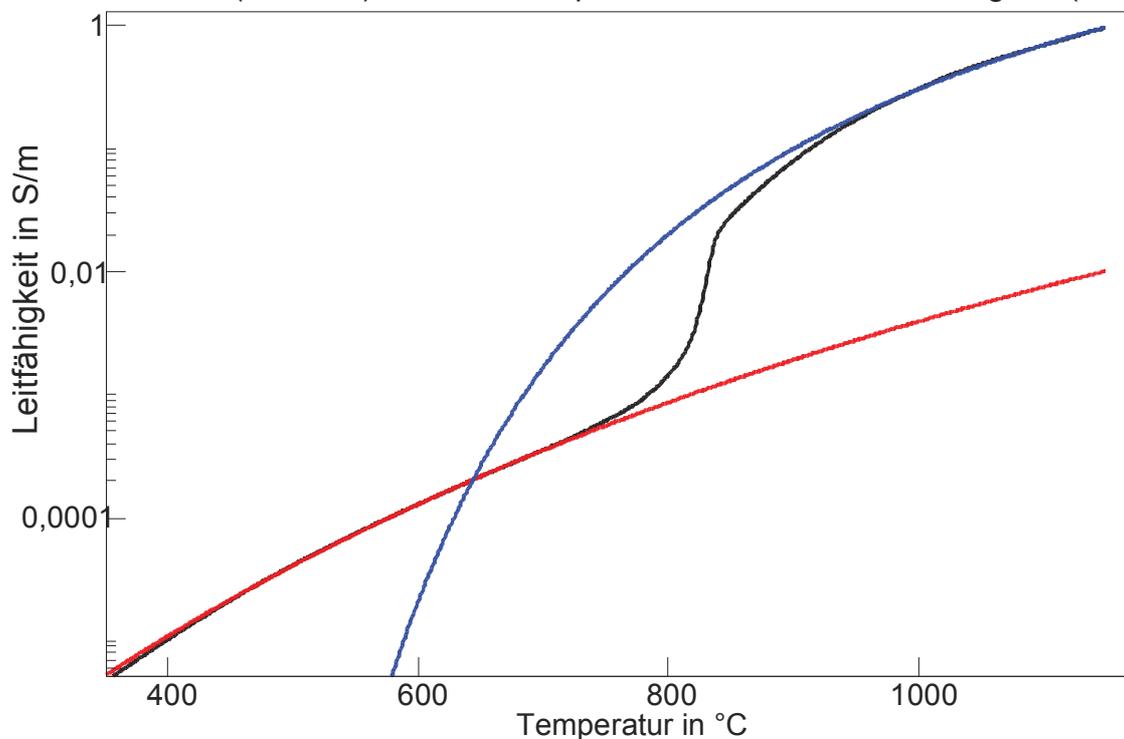


Abbildung 19: Leitfähigkeits/Temperatur-Abhängigkeit beim Abkühlen mit 0,167 K/min für B2-5,0 (schwarz) und Extraplationskurven nach VFT; (rot: kristalline Phase, blau: Schmelze)

der kristallinen Phase (rot) dargestellt. Dabei wurde vorwiegend der Temperaturbereich dargestellt, in dem die Phasenumwandlung stattfindet. Die in Gleichung 15 beschriebenen Parameter sind damit für alle Temperaturen gegeben wobei für σ_x die schwarze Messkurve, für σ_k der rote Fit und für σ_s der blaue Fit stehen. Unter Verwendung der Dicke der Probe kann die Dicke der Kristallschicht berechnet werden. Die weitere Auswertung der Daten erfolgt nach Gleichung 19, wobei die Aufheizrate (0,167 K/min) in die Gleichung eingesetzt wurde. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Abbildung 20 dargestellt. Im oberen Teil ist die Kristallschichtdicke (h_k) und im unteren Teil sind die Kristallwachstumsgeschwindigkeit (KWG, blau) und zum Vergleich die Aktivierungsenergie (E_a , schwarz) eingezeichnet.

Die Keimbildung setzt bei niedrigeren Temperaturen als das Kristallwachstumsmaximum ein. Der Beginn der Keimbildung ist bei 830°C zu beobachten, somit ist die Schmelze in der Leitfähigkeitsapparatur bei 0,167 K/min um etwa 85 K unterkühlbar.

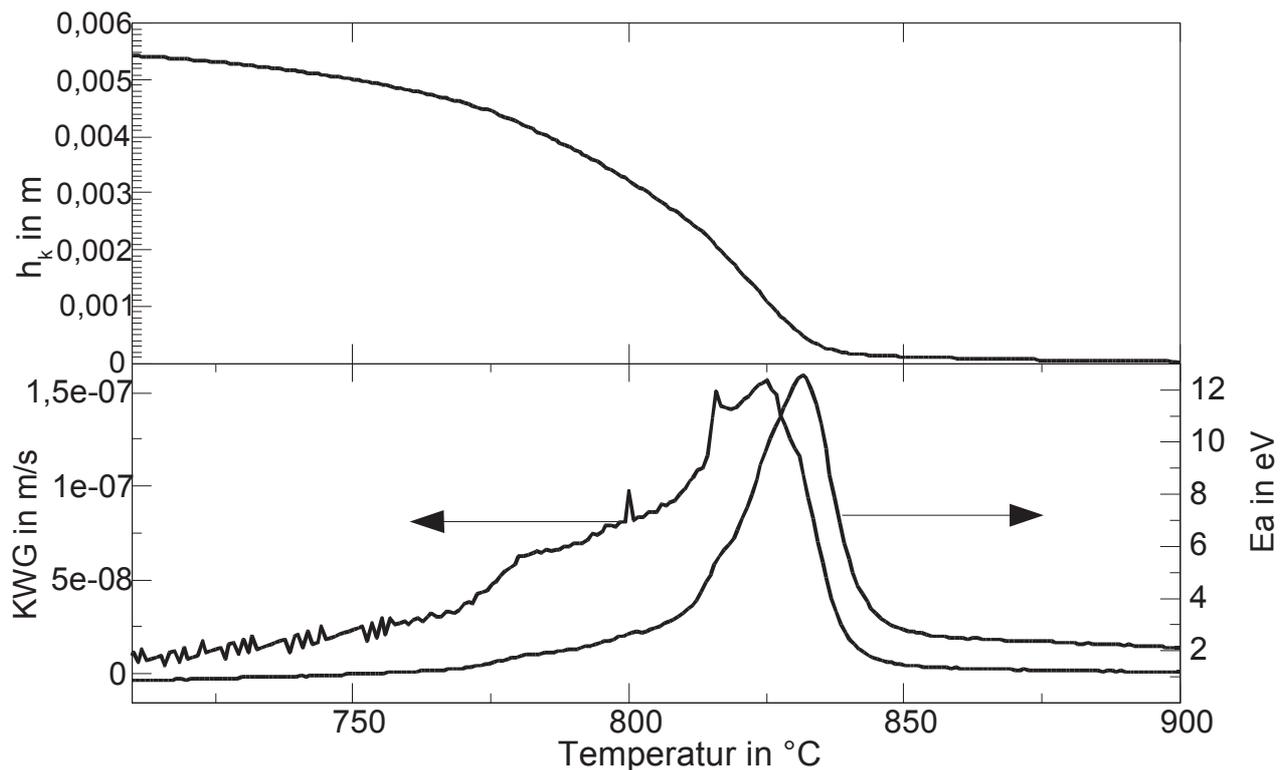


Abbildung 20: Kristallwachstumsgeschwindigkeit (KWG), Aktivierungsenergie (E_a) und Kristallschichtdicke (h_k) der Probe B2-5,0 beim Abkühlen mit 0,167 K/min

Die in Abbildung 20 oben dargestellte Kristallschichtdicke in Abhängigkeit von der Temperatur ist vergleichsweise gering bei der Temperatur des Maximums der gemessenen KWG (unten links). Somit wird die Messung der KWG nicht durch eine zu geringe Dicke der restlichen Schmelze limitiert.

Da die Leitfähigkeit der kristallinen Phase aus der Messung bei niedrigen Temperaturen extrapoliert wird, ist der finale Status der Kristallisation per Definition 100%. Dabei ist es durchaus möglich, dass am Ende der Kristallisation ein Phasengemisch vorliegt, d. h. auch der Anteil der Glasphase > 0 ist.

Die Werte, die durch den Fit ermittelt werden, sind von der KWG bei niedrigen Temperaturen bestimmt, da genau in diesem Bereich die Messwerte vorliegen. Folgende Gleichung beschreibt die KWG in Abhängigkeit von der Temperatur und ist auf Seite 110 im Detail vorgestellt [1]:

$$KWG = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta H_s \Delta T}{k T T_s}\right) \right]. \quad (35)$$

Zusammen mit Gleichungen, die die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben:

$$\eta = \frac{10^{12} \exp\left(\frac{E_\eta}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{E_\eta}{kT_g}\right)} = 10^{12} \exp\left(\frac{E_\eta}{k} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (36)$$

kann eine Gleichung zum Fit abgeleitet werden (mit $T_g=931\text{K}$ und $T_m=1186\text{K}$):

$$KWG = a_0 * \exp(-a_1 * (1/913 - 1/T)) * \left(1 - \exp\left(a_2 * \frac{(1186-T)}{T * 1186}\right) \right) \quad (37)$$

Die Parameter a_i definieren sich wie folgt: $a_0 = \frac{c}{10^{12}}$, $a_1 = \frac{-E_a}{k}$ und $a_2 = \frac{\Delta H_s}{k}$.

Die in Gleichung 37 angegebenen Parameter wurden durch einen Fit ermittelt (siehe auch später Abbildung 59). Die Werte, die sich bei höheren Temperaturen als das Maximum der KWG-Kurve der Messung in Abbildung 20 befinden, wurden nicht in den Fit mit einbezogen, da sie unmittelbar nach der Keimbildung entstehen. In diesem Stadium ist die Pt-Elektrode noch nicht mit einer geschlossenen Kristallschicht bedeckt und daher ist Gleichung 15 nicht anwendbar. Diese Situation ist in Abbildung 21 illustriert.

Die beiden Parameter a_0 und a_2 sind nur mit geringer Signifikanz durch den Fit bestimmbar und hängen erheblich von den Anfangswerten ab. Das liegt daran, dass der Temperaturbereich (Maximum der KWG für das System), in dem a_2 einen großen Einfluss hat, nicht mit Messpunkten besetzt ist. Daher soll hier von einer detaillierten Auswertung dieses Parameters abgesehen werden.

Die Oszillationen in der gemessenen KWG resultieren daraus, dass die Kristallfront nicht parallel zu den Elektrodenflächen durch die Schmelze gewachsen ist.

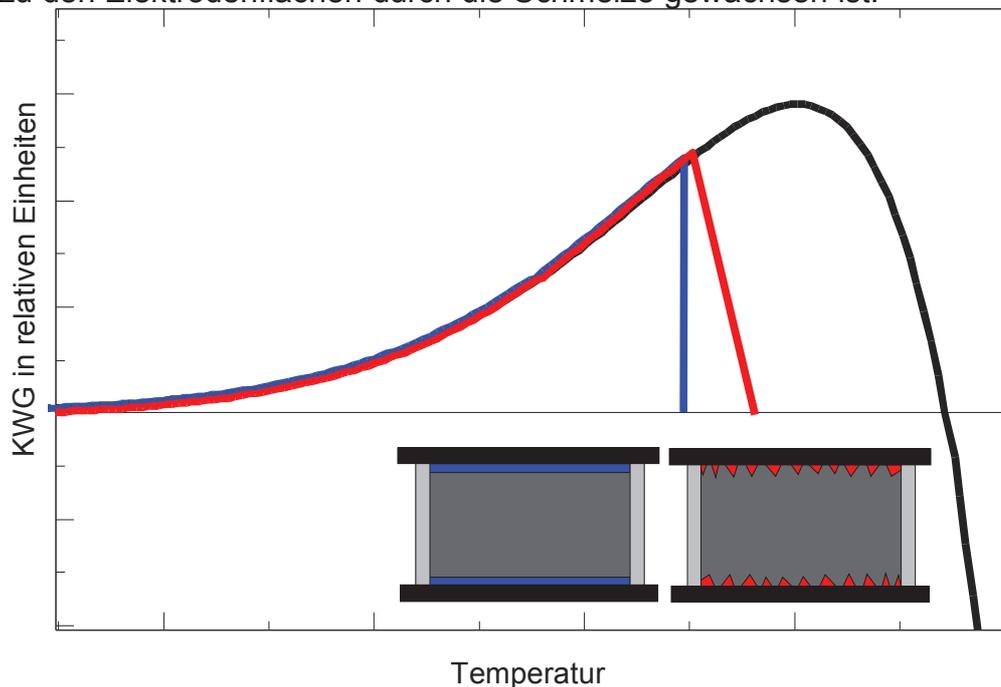


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Keimbildungsphase beim Abkühlen: Blau: hohe Keimdichte an der Elektrode und sofortiges vollständiges Bedecken der Elektrodenfläche; rot: geringe Keimdichte an der Elektrode, vollständige Bedeckung wird erst nach weiterem Wachstum erreicht.

6.2.3 Beispielhafte Darstellung der Auswertung anhand der Probe 111

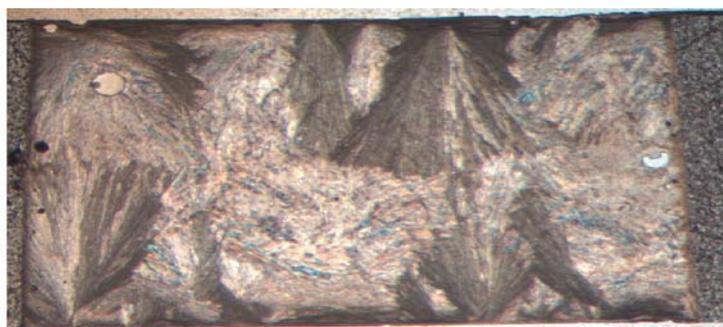


Abbildung 22: Durchlichtfotografie von 111 nach der Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Schnitt senkrecht zu den Pt-Elektroden (ursprüngliche Position oben und unten): Außen: das Al_2O_3 -Distanzstück, innen: die Kristalle, die von den Elektroden weg gewachsen sind, Probe 10 mm im Durchmesser

Die Zusammensetzung 111 ist weit weniger gut geeignet, um die KWG zu messen. Aller-

dings können anhand der Probe 111 die begrenzenden Faktoren der Messung der KWG, insbesondere die Begrenzungen der Anwendbarkeit von Gleichung 15 gezeigt werden.

Die Schmelzzusammensetzung 111 kristallisiert von den Pt-Elektroden aus, allerdings schließt sich eine Phasenumwandlung unmittelbar an die Kristallisation an. Diese ist nicht ohne Weiteres abtrennbar, daher bereitet eine Extrapolation der Leitfähigkeit der kristallinen Phase und damit die Auswertung erhebliche Schwierigkeiten.

Abbildung 22 zeigt, dass sich beim Abkühlen der Probe während der Leitfähigkeitsmessung einige große Kristalle bilden, die von beiden Elektroden aus zur Probemitte hin wachsen. Die Dichte der Kristalle an der Pt-Elektrode ist geringer als bei Probe B2-5,0. Da die Keimbildung beim Abkühlen der Probe stattfindet, ist zu erwarten, dass sich zunächst nur wenige Keime bilden, die dann schnell wachsen. Damit sind die Effekte, die in Abbildung 21 illustriert sind, deutlicher ausgeprägt als in der Probe B2-5,0. Es existiert in der Probenmitte ein Bereich, in dem sich die beiden Wachstumsfronten von den Kristallen gegenseitig am Weiterwachsen gehindert haben. Auch befindet sich die Position der Kollision der beiden Wachstumsfronten nicht überall exakt in der Mitte der Probe. Die genaue Position dieser Kollisionslinie hängt von der Lokalität der Keimbildung an der Oberfläche der Pt-Elektroden ab.

Die Resultate der Auswertung mittels Gleichung 15 sind in Abbildung 23 dargestellt. Im oberen Teil sind der Arrhenius-Plot der Probe (schwarz) der VFT-Fit der Schmelze (blau), der VFT-Fit der Kristallphase vor der Phasenumwandlung (rot) und die berechnete Dicke der kristallinen Schicht (grün) dargestellt. Die berechnete Kristallschichtdicke zwischen 800 und 830 °C enthält Werte, die größer als die Dicke der Probe oder aber negativ sind. Die Schwierigkeiten, die Leitfähigkeit der kristallinen Phase zu extrapolieren, zeigen sich bereits im Vergleich der gemessenen Leitfähigkeit mit der extrapolierten. Bei Temperaturen zwischen 800 und 830 °C ist die gemessene Leitfähigkeit geringer als die extrapolierte. Das hat zur Folge, dass die nach Gleichung 15 berechneten Kristallschichtdicken größer sind als die Probendicken.

Bei der Temperatur, an der die Leitfähigkeiten der kristallinen und der flüssigen Phase gleich sind, ist Gleichung 15 singulär. Hier kommt es zu negativen Werten der Kristallschichtdicke.

Zunächst ist unmittelbar nach der Keimbildung eine Situation gegeben, die durch Gleichung 15 nicht beschrieben wird. Es existiert zunächst keine geschlossene Wachstumsfront, sondern die Pt-Elektrode wird durch Wachstum der gebildeten Keime bedeckt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in dieser Phase steigt bei Keimbildungstemperatur nicht sprunghaft auf den für die Kristallisation typischen Wert, sondern ändert sich lang-

sam. Daher ist der Hochtemperaturbereich der Messung nicht mit Gleichung 15 auszuwerten.

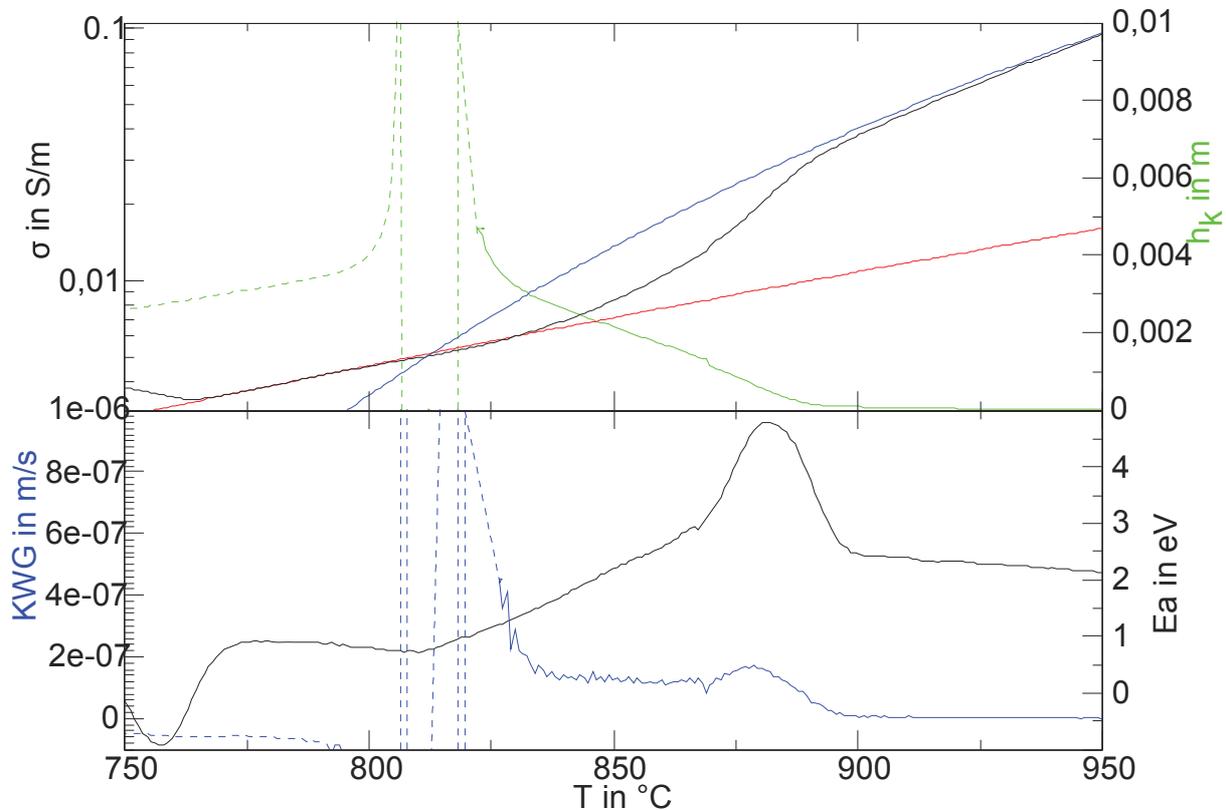


Abbildung 23: Leitfähigkeits/Temperatur-Abhängigkeit (schwarz oben) und Extrapolationskurven nach VFT (kristalline Phase rot oben, Schmelze blau oben); Kristallwachstumsgeschwindigkeit (KWG, blau unten), Aktivierungsenergie (E_a , schwarz unten) und Kristallschichtdicke (h_k , grün oben) der Probe 111

Die nahezu konstante KWG im Temperaturbereich um 850 °C ist sowohl durch die Schwierigkeit der Extrapolation der Leitfähigkeit der kristallinen Phase gestört als auch durch das nicht zu den Elektroden parallele Wachstum der Kristallfronten.

6.2.4 Zusammenfassung KWG-Messung

Die Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist durch Messen des Probenwiderstandes mit konstanter Kühlrate möglich. Dabei ist in der angegebenen Apparatur insbesondere bei Keimbildung an der Pt-Elektrode die KWG zu quantifizieren. Theoretisch ist auch bei einer Keimbildung am Isolator eine KWG zu bestimmen, allerdings ist der Dynamikumfang des Widerstandes auf relativ kleine Volumenanteile der leitfähigen Phase beschränkt. Bei einer Volumenkeimbildung kann mittels der Impedanzmessung der Volumenanteil der neu gebildeten Phase berechnet werden. Dieses ist insbesondere

beim Aufheizen interessant, da hier die Bedingungen für Volumenkeimbildung deutlich günstiger sind als beim Abkühlen. Die berechneten Volumenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur sind sowohl von der KWG als auch von der Keimbildungsrate bestimmt. Falls eine der beiden Abhängigkeiten bekannt ist, kann die andere mittels der Impedanzspektroskopie bestimmt werden.

Das System $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ und die daraus abgeleiteten Zusammensetzungen dienen als Beispiel für die Auswertung des gemessenen Widerstandes. Dabei ist der Temperaturbereich, in dem die KWG bestimmt werden kann, von der spontanen Keimbildung an den Pt-Elektroden und der Aufheizrate abhängig.

Falls die Kristallisation vollständig verläuft, kann die KWG im Temperaturbereich zwischen Keimbildung und Beendigung des Wachstums mittels eines relativ einfachen Experimentes bestimmt werden. Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Produkte der Kristallisation einphasig sind. Auch wenn die Endprodukte der Kristallisation Gemische sind, ist die Methode folglich anwendbar.

Bedingt durch die Möglichkeit, bei kleinen Abkühlraten sicher die Widerstände vermessen zu können, erweitert diese Methode die nicht beliebig klein wählbaren Temperaturänderungsgeschwindigkeiten der DTA erheblich. Das ist besonders in glasbildenden Systemen von Bedeutung, da hier viele Prozesse zu langsam erfolgen, um mit der DTA beobachtet werden zu können. Außerdem erlaubt das Ergebnis der Messung eine direkte Aussage zur KWG. Das Zusammentreffen der Wachstumsfronten von den beiden Elektroden begrenzt die Ermittlung der KWG bei niedrigen Temperaturen. Wenn die Probe während des Abkühlens nicht vollständig durchkristallisiert, dann ist die Extrapolation der Leitfähigkeit der kristallinen Phase schwierig. Je nach Verhältnis der Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen kann die verbleibende flüssige Phase die Leitfähigkeit dominieren. Dieses wird um so kritischer, je länger die Probe und je größer die Abkühlgeschwindigkeit ist.

7 Texturierte Strukturen durch elektrolytisch induzierte Kristallisation

Das Verfahren der elektrolytisch induzierten Kristallisation führt bei einer großen Anzahl von Schmelzzusammensetzungen zu hochgradig gerichteten Glaskeramiken. Die Anordnung und die Vorgehensweise ist dabei immer ähnlich und basiert auf der Unterkühlung als Triebkraft für die Kristallisation und der Initiierung der Keimbildung durch lokale Veränderung der Schmelzzusammensetzung aufgrund einer Elektrolyse an der Kathode. Die Grundlage der elektrolytisch induzierten Kristallisation ist zunächst ein Unterkühlungsexperiment. Dabei wird die Schmelze in einen Bereich großer Kristallwachstumsgeschwindigkeit und vernachlässigbarer Keimbildung gebracht. Die Elektrolyse als ein an den Oberflächen der Elektrode stattfindender Prozess erlaubt, die Zusammensetzung der Schmelze lokal an den Elektroden zu verändern und damit eine lokalisierte Keimbildung zu initialisieren. Dieses ist an verschiedenen Systemen erfolgreich durchgeführt worden und kann sowohl zur Herstellung von Glaskeramiken als auch zum genaueren Verständnis der Keimbildung genutzt werden.

Derartige Abkühllexperimente sind theoretisch insofern einfacher zu beschreiben als Keimbildungsexperimente bei Temperaturen um T_g , weil sie aus einer geringeren Anzahl von das Resultat beeinflussenden Schritten bestehen, und weil außerdem auch ein singuläres Keimbildungsereignis in die Berechnungen eingeht. Die Bedingungen an der Kathode können durch Präparation der reduzierten Schmelzen in einer DTA-Anordnung nachvollzogen werden. In der DTA-Anordnung ist die Zusammensetzung der Schmelze konstant und die Temperatur wird variiert (Kap. 5.1). Im Gegensatz dazu wird bei der elektrolytisch induzierten Keimbildung durch ein elektrolytisches Verfahren die Zusammensetzung der Schmelze bei konstanter Temperatur lokal geändert. Damit stehen für eine theoretische Untersuchung der Keimbildung zwei experimentelle Zugänge zur Verfügung, die sich ideal ergänzen.

Die Abkühllexperimente können zur Erweiterung und Überprüfung von Keimbildungstheorien genutzt werden. Auf dem Weg der elektrolytisch induzierten Kristallisation können hochgradig texturierte Glaskeramiken hergestellt werden, die durch eine geschickte Ausnutzung der Keimbildung und des Kristallwachstums entstehen [48]. Dabei ist das gebildete Gefüge der Glaskeramik und die Wachstumsgeschwindigkeit von Interesse.

Weiterhin konnte [50] gezeigt werden, dass die elektrolytisch induzierte Kristallisation auch in anderen Systemen angewendet werden kann und zu hochgradig gerichteten Strukturen führt, so z. B. bei Glaskeramiken mit folgenden kristallinen Phasen: $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [51], LiNbO_3 [52], $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ [53], $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$, Fluorrichterit/Diopsid [54] und Mullit [55] sowie $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und der Sonderfall $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (beide hier detailliert beschrieben).

Die Keimbildung in diesen Systemen ist eine Folge der Unterkühlung der Schmelze als Haupttriebkraft und der elektrochemischen Reaktion an der Kathode als auslösendes Moment. Alle Zusammensetzungen haben die Gemeinsamkeit, dass infolge der Reduktion durch einen wie auch immer gearteten Mechanismus sich die Temperatur der spontanen Keimbildung beim Abkühlen erhöht.

Die kathodischen Reaktionen in den genannten Beispielen lassen sich systematisieren, wobei zunächst zwei Kategorien zu beobachten sind:

1. Die Schmelze enthält ein polyvalentes Element, das sich sowohl im oxidierten als auch im reduzierten Zustand in der Schmelze befindet. Beispiele für dieses Verhalten sind $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ und $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$. Die oxidierte Spezies ist dabei ein Hauptbestandteil der Schmelze und die reduzierte Spezies ist mittels ESR meist problemlos an abgekühlten Proben in der Nähe der Kathode nachweisbar.
2. Die Schmelze enthält kein polyvalentes Element im engeren Sinne. Die Kathodenreaktion besteht aus der Reduktion des Netzwerkes. Hierbei wird z. B. in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ das Phosphat zu elementarem Phosphor reduziert. Dabei treten in der Nähe der Kathode Gasblasen aus, die sich bei Kontakt mit Luft spontan entzünden und mit gelber Flamme brennen. Dieser Effekt ist auch ohne elektrochemische Reaktion zu beobachten: das Eintauchen eines Graphit- oder eines SiC-Stabes führt zu denselben Erscheinungen wie dem an der Kathode beobachteten. In Silicaten wie $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ erfolgt die Reduktion zu elementarem Si [56], das dann in Abhängigkeit von der Temperatur in vielfältiger Weise mit dem Kathodenmaterial reagiert. Im Falle von $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ werden Borate an der Kathode reduziert.

Allen Experimenten ist das Vorhandensein einer strombelasteten Kathode gemein. Die große Anzahl von Systemen, die an der Kathode keimgebildet werden, könnte zu der Schlussfolgerung führen, dass die Eigenschaften der Kathode für diese Keimbildung verantwortlich sind. Im Folgenden soll nachgewiesen werden, dass ausschließlich die reduzierende Wirkung der Kathode für die Keimbildung relevant ist.

Die für den 1. Fall beschriebene homogene Reduktion verringert die Konzentration der oxidierten Spezies in der Nähe der Kathode und reichert die reduzierte Spezies dort an.

Die reduzierte Spezies kann die Keimbildung prinzipiell über verschiedene Mechanismen beeinflussen.

- Die reduzierte Spezies bildet eine Phase, die beispielsweise durch eine hohe Schmelztemperatur oder andere Eigenschaften auskristallisiert und damit die Unterlage für eine Kristallisation der Hauptphase bildet.
- Die reduzierte Spezies oder das Fehlen der oxidierten Spezies bewirken eine Flüssig-Flüssig-Entmischung in deren Folge die Kristallisation in einem entmischten Bereich eintritt.
- Die reduzierte Spezies ändert Oberflächeneigenschaften der Grenzfläche fest/flüssig oder des Kathodenmaterials derart, dass die Keimbildung erleichtert wird.
- Die reduzierte Spezies ändert die Eigenschaften der Schmelze so, dass Keimbildung stattfinden kann.

Für den 2. Fall ist die Verringerung der Konzentration der oxidierten Spezies ebenso potenziell keimbildend wie die in die Kathode einlegierte Komponente:

- Die Verarmung an oxidierten Spezies bewirkt eine Flüssig-Flüssig-Entmischung, in deren Folge die Kristallisation in einem entmischten Bereich eintritt.
- Die Verarmung an oxidierten Spezies verändert Oberflächeneigenschaften der Grenzfläche fest/flüssig oder des Kathodenmaterials in einer Weise, dass die Keimbildung erleichtert wird.
- Die Verarmung an oxidierten Spezies verändert die Schmelze in einer Weise, dass Keimbildung stattfinden kann.
- Die Einlegierung in die Kathode setzt metallische Partikel frei, die als Keime fungieren.
- Das Kathodenmaterial wird durch die Einlegierung hinsichtlich der Keimbildung aktiviert.

7.2.1 Elektrolytisch induzierte Kristallisation im $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -System

Die systematische und detaillierte Untersuchung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und davon abgeleiteten Zusammensetzungen stellen Beispiele für Schmelzen, in denen kein polyvalentes Element in engeren Sinne vorhanden ist, dar. In Tabelle 8 sind sowohl die betrachteten Zusammensetzungen als auch die Resultate aus der DTA vermerkt. Dabei ist T_g die Transformationstemperatur (Onset) beim Aufheizen, T_{krist} die Temperatur des Kristallisationspeaks beim Aufheizen, T_{spont} das Peakmaximum bei der spontanen Kristallisation beim Abkühlen und T_m die Liquidustemperatur.

Tabelle 8 DTA-Resultate der Zusammensetzungen, die von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ abgeleitet wurden

T in °C	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot$ BaSiO_3	$9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot$ BaSi_2O_5	$9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot$ BaSi_3O_7
T_g	467	463	457	456
T_{krist}	614	627	634	646
T_{spont}	918	905	920	890
T_m	1044	1006	1018	1018

Die Anordnung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die experimentellen Parameter wurden systematisch variiert:

Dabei wurde die Temperatur bei konstanter Stromstärke von 5 mA zwischen der Liquidustemperatur und der Temperatur der spontanen Keimbildung variiert. Es wurde die Stromstärke bei einer konstanten Temperatur von 960 °C zwischen 0,05 mA und 10 mA variiert. Falls sich eine Glaskeramik an der Kathode bildete, wurde diese nach unterschiedlichen Zeiten nach dem Anlegen des Stromes aus der Schmelze gezogen, wobei der Radius der Glaskeramik gemessen wurde. Während der Wachstumsphase wurde bei konstantem Strom die Spannung gemessen. Die Spannung wurde ebenfalls bei Variation der Eintauchtiefe des Pt- bzw. Pt/Rh10-Drahtes bestimmt. Diese Resultate sind im Folgenden dargestellt.

7.2.1.1 Die Elektrodenreaktion im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Zur näheren Charakterisierung der Elektrodenreaktion wurde, in einer Anordnung in Abbildung 24 dargestellt, unter galvanostatischen Bedingungen mit variierender Stromstärke eine Elektrolyse durchgeführt und dabei die Spannung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Die in Abbildung 25 dargestellten Stromdichte-Spannungs-Kurven sind im Wesentlichen zeitunabhängig. Die Form deutet auf eine Mischung von ohmschem Widerstand und Elektrodenpolarisierung hin. Ein weiterer Hinweis auf das Entstehen einer Konzentrationszelle durch die Elektrolyse ist das langsame Absinken der gemessenen Spannung auf 0 V beim Abschalten des Stromes. Die Akkumulatorzelle besteht vermutlich aus abgelagertem Si an der Kathode und angereichertem O_2 an der anodischen Tiegellinnenwand. Der geringe Anstieg im Bereich hoher Stromdichten deutet auf einen geringen Elektrolytwider-

stand und die Zeitunabhängigkeit auf eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes an den Elektroden hin. Einen Zusammenhang zwischen der Spannung und der Pt-Draht-Eintauchtiefe besteht nicht, wenn die Eintauchtiefe im Bereich zwischen 3,0 und 32,3 mm variiert wird, was auf eine Dominanz der Elektrodenpolarisierung für die gemessene Spannung hindeutet.

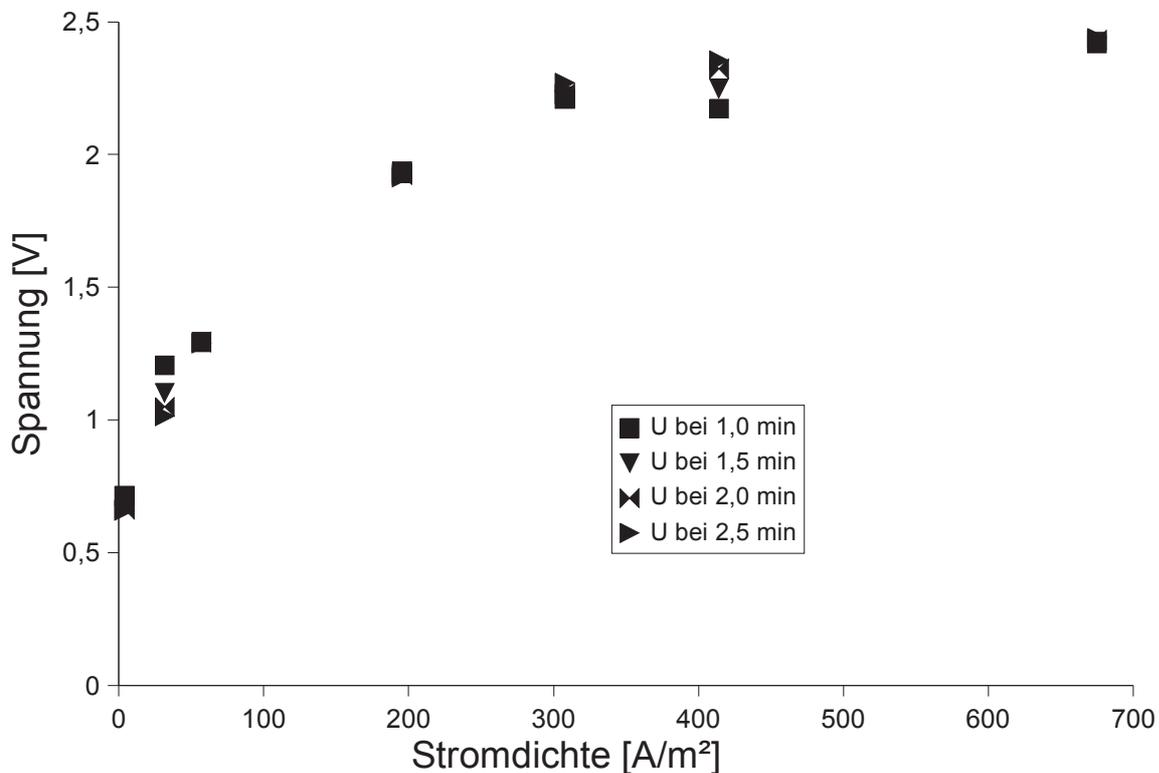


Abbildung 25: Spannungs-Stromdichte-Kurven im System $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-BaSiO}_3$ bei 960°C in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Auswertung der elektrischen Daten der Elektrolyse führt zu dem Schluss, dass der Widerstand des Elektrolyten erwartungsgemäß kaum einen Einfluss auf die Spannung hat (kleine, einfach geladene Li^+ in hoher Konzentration bei hohen Temperaturen) und dass die Elektrolyseprodukte sich an der Elektrode ablagern.

Die Kathode kann nach den Elektrolyseversuchen immer erst nach dem Abkühlen untersucht werden. Das ist insbesondere für die Interpretation der Resultate von erheblicher Bedeutung. Für den Fall, dass die Elektrolyse bei hohen Temperaturen und Stromdichten durchgeführt wird, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass der Draht an der Eintauchstelle zerstört wird und in den Tiegel fällt. Es ist gelungen, die Elektrolyse unmittelbar vor der Zerstörung der Kathode abubrechen und den Draht für REM-Untersuchungen zu präparieren.

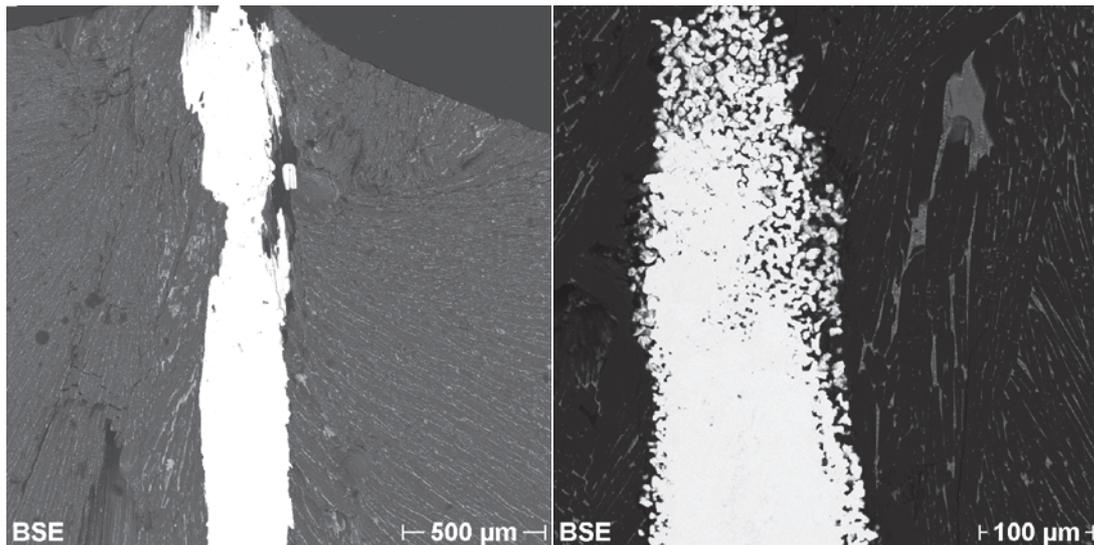


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) eines Pt-Drahtes, teilweise zerstört durch Si-Legierung; hell: Pt; dunkel: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramik; links: Eintauchstelle in die Schmelze, oberer Teil des Drahtes $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mA , rechts: schräger Anschnitt im oberen Teil des Drahtes $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ und 3 mA .

Abbildung 26 zeigt den Draht mit erheblichen Korrosionsspuren. Der Pt-Draht ist in der Aufnahme hell und die Glaskeramik ist grau. Der Durchmesser des Drahtes ist im oberen Teil bereits auf $1/3$ reduziert, während im unteren das heruntergelaufene Eutektikum Si/Pt den Draht verdickt. Im oberen Teil verbleibt eine poröse Struktur. Die Zusammensetzung dieser Struktur wurde hier mittels EDX genauer untersucht:

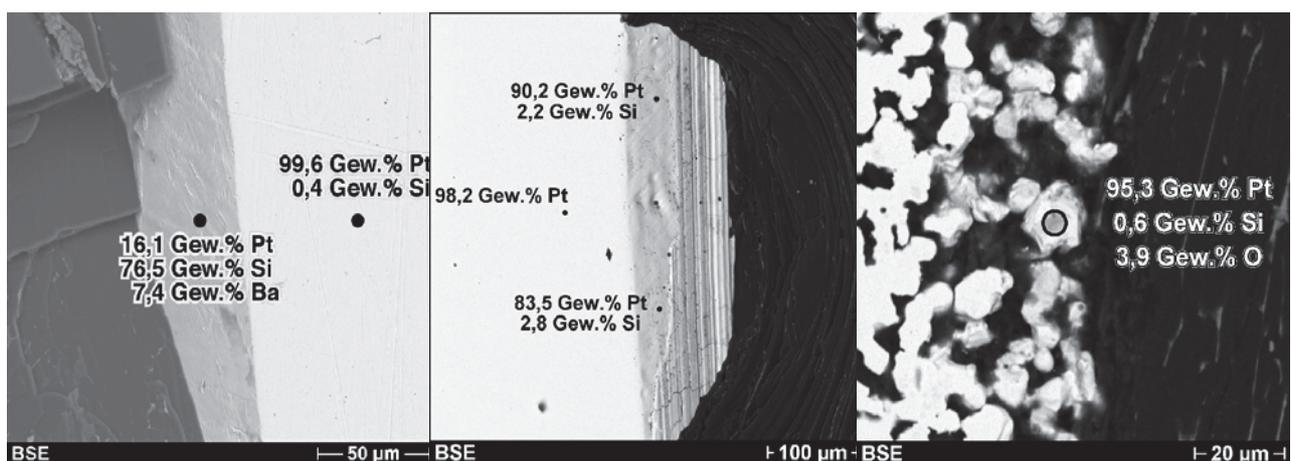


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des kathodischen Pt-Drahtes mit Punktanalysen an verschiedenen Stellen des legierten Drahtes, Proben parallel zum Draht geschnitten:
Links und Mitte: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1 mA , rechts: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$ bei $960\text{ }^\circ\text{C}$ mit 3 mA .

Dazu wurde eine große Anzahl von Proben untersucht, wobei in Abbildung 27 einige typische Beispiele ausgewählt wurden. Die hellen Bereiche stellen den Pt-Draht dar, die grauen Bereiche sind je nach Probe an Si angereichertes Pt und die dunklen Bereiche sind die Glaskeramik.

Bei Stromstärken von mehr als 1 mA wird die Pt-Draht-Oberfläche porös. Die verbleibenden Pt-Partikel enthalten sowohl Si als auch O, wobei die Strukturgröße der Pt-Partikel bereits die Größe der Anregungsbirne erreicht. Die bei Stromstärken von 1 mA entstandenen kathodischen Produkte befinden sich typischerweise auf dem Pt-Draht und sind z. T. deutlich an Si angereichert. Im Volumen des Drahtes können bei einer EDX-Punktanalyse nur geringe Mengen an Si nachgewiesen werden.

Weitere Untersuchungen wurden mittels Linien-Scans und Flächen-Scans mit Hilfe von EDX vorgenommen.

Die Korrosionsstrukturen sind vielfältig, jedoch ist in jedem Fall davon auszugehen, dass sich metallisches Si in den Draht einlegiert hat. Die Verflüssigung von Pt bei Strömen von 3 mA und mehr führt zur Isolation der Kristalle und dem Wegfließen der Korngrenzbereiche. Dieses ist in Abbildung 26 und 27 jeweils rechts zu sehen. Die verbleibenden Pt-Kristalle enthalten dabei nur relativ wenig Si. Bei geringeren Strömen bilden sich auf der Oberfläche Phasen, die sowohl Pt als auch Si enthalten. Der genaue Bildungsmechanismus ist nicht einfach zu bestimmen und sollte die thermische Geschichte der Probe beinhalten.

Eine weitere Möglichkeit, die Si-Menge zu bestimmen, die reduziert wurde, ist die Nutzung des Faradayschen Gesetzes. Da die Elektrolyse immer nach 300 s ausgeschaltet wurde und der Strom mit z. B. 5 mA konstant war, kann die Menge an reduziertem Si mit 0,109 mg bestimmt werden. Bei einem 1 mm dicken und 2 cm tief eingetauchten Pt-Draht ergibt sich unter der Annahme einer homogenen Verteilung ein Masseanteil von 0,03 % Si. Damit sind Si-Einlegierungen nur dann im Elektronenmikroskop nachweisbar, wenn diese sehr lokal erfolgen.

7.2.1.2 Zusammenfassung: Elektrodenreaktion $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Die Mikroskopie beweist die Einlegierung von Si in den Pt-Draht als Folge der kathodischen Reaktion. Allerdings gelingt der Nachweis der Verarmung in Kathodennähe an Si nur indirekt.

7.2.1.3 Strukturen in texturierten $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramiken

Die stöchiometrischen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Zusammensetzungen sind in der Mikroskopie nur sehr schwer auf ihre Struktur hin zu untersuchen, da der für die Abbildung notwendige Kontrast fehlt. Die Elektronenmikroskopie kann Li nicht nachweisen und selbst in der optischen Mikroskopie ist es schwierig, Strukturen in einer $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramik auszumachen. Daher ist als Kontrastierungsmittel 10 mol% verschiedener, gesinterter Bariumsilicate zu stöchiometrischen, in einem größeren Ansatz hergestellten, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glas gemischt und danach eingeschmolzen worden. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tabelle 8 aufgeführt. Neben diesem Kontrastierungsmittel sind auch andere Verbindungen mit schweren Elementen wie LiNbO_3 getestet worden, allerdings zeigt sich an diesem Beispiel eine Unmischbarkeit der flüssigen Phasen. Daher wurde den Bariumsilicaten der Vorzug gegeben.

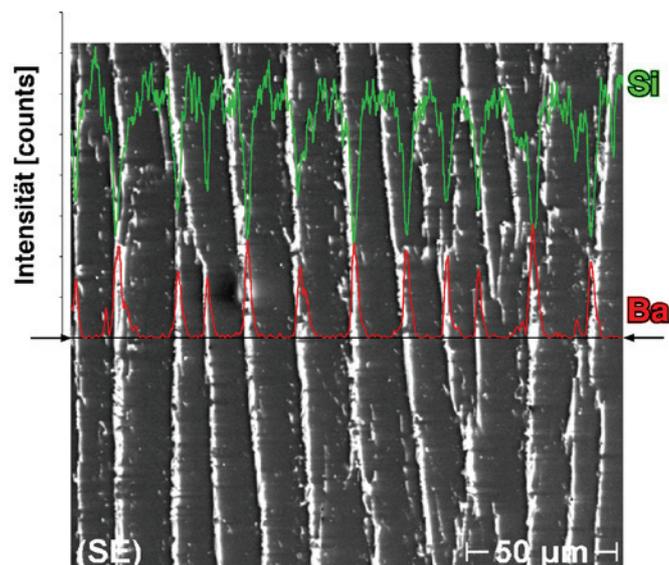


Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE) und Linien-Scan der Elemente Ba und Si mit EDX, Analyse an einer texturierten Glaskeramik des Stoffsystems $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei 825 °C und 5 mA .

In Abbildung 28 ist eine typische, mit der elektrolytisch induzierten Keimbildung, hergestellte Probe mittels EDX untersucht worden. Dabei sollte festgestellt werden, wie sich das Kontrastmittel in der Glaskeramik verteilt.

In der SE-Abbildung sind dunkle Bereiche zu sehen, die aus kristallinem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehen und helle Bereiche, die stark an Ba angereichert sind. An der Linie in der Mitte der Abbildung 28 wurde ein Linien-Scan der Elementverteilung von Si (grün) und Ba (rot) vorgenommen. Es zeigt sich, dass die Si in den dunklen Bereichen stark angereichert und dass

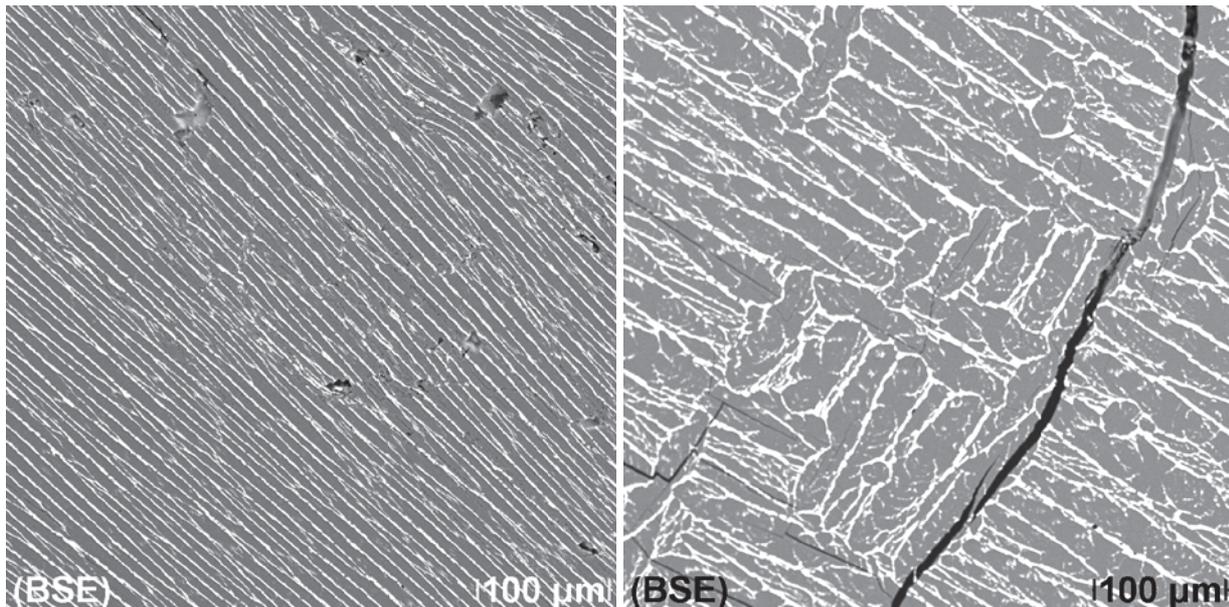


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE), helle Bereiche sind an Ba angereichert, dunkle Bereiche sind $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, links: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$, 729°C , 5 mA mit Pt-Draht in der Bildebene, Wachstumsrichtung in der Bildebene, rechts: Wachstumsrichtung senkrecht zur Bildebene.

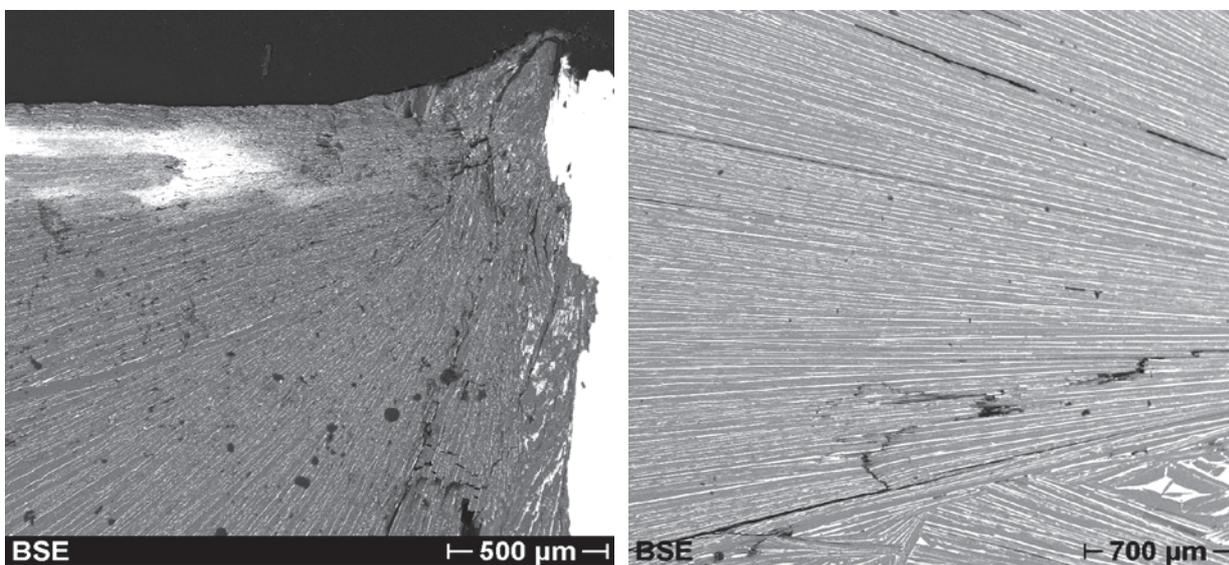


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) links: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$, 960°C , 1 mA mit Pt-Draht (hell) in der Bildebene, Ausschnitt enthält die 3-Phasen-Grenze Luft/Pt/Schmelze, die Glaskeramik ist grau (kristallines $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) mit hellen Streifen (Ba-angereichert) durchsetzt rechts: Struktur in einiger Entfernung vom Draht, selbe Schnittebene, dunkle Bereiche: kristallines $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, helle Bereiche: Ba-angereichert.

das Ba ausschließlich in den hellen Bereichen angereichert ist. Bedingt durch die große molare Masse von Ba erscheint die helle Phase an Si verarmt. Die Anreicherung von Ba in den Kristallzwischenräumen ermöglicht es, die Struktur der Glaskeramik im Elektronenmikroskop einfach zu beobachten. Störungen der Kristallstruktur der $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Phase durch das Ba sind nicht zu erwarten.

Die in Abbildung 30 dargestellte Struktur ist typisch für die in diesem System durchgeführten Experimente. In der Nähe des Drahtes sind die Bereiche der dendritischen Orientierung vergleichsweise klein und zeigen in verschiedene Richtungen. Mit zunehmender Entfernung vom Draht werden die Bereiche größer und orientieren sich in der Wachstumsrichtung weg vom Draht. Im rechten Bildteil ist die Vergrößerung der Dendriten gut zu beobachten. Da die Fläche, die ein Dendrit senkrecht zur Wachstumsrichtung hat, mit der Entfernung zum Draht quadratisch zunimmt, muss dieser sich verbreitern. Das geschieht im Wesentlichen durch Erhöhung der Anzahl der Äste eines Dendriten. In einiger Entfernung vom Draht werden die Dendriten makroskopisch groß und dominieren als einzelner Dendrit die Struktur (Abbildung 31).

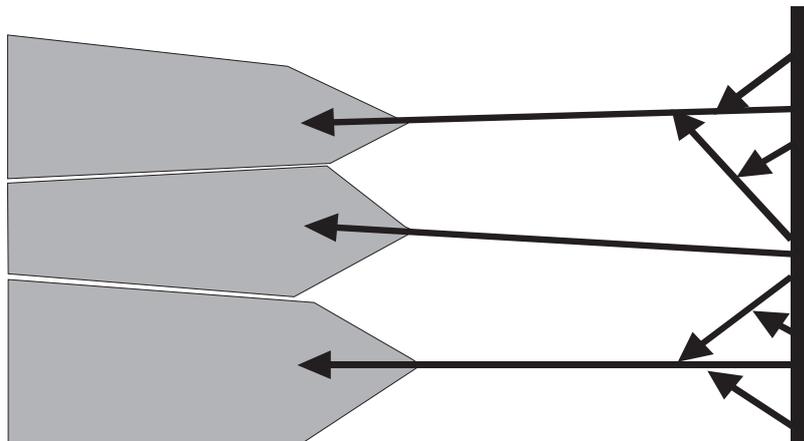


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Dendritenwachstums und der Kristallwachstumsselektion: links: Pt-Kathode, darauf folgende Zone der Kristallwachstumsselektion, dann dendritisches Wachstum mit Dendritenverbreiterung zur Ausfüllung des Volumens.

In Abbildung 29 ist ein solcher makroskopischer Dendrit mit der Wachstumsrichtung in der Schnittebene (links) und senkrecht dazu (rechts) dargestellt. Es treten keine unterschiedlichen Orientierungen mehr auf, da die gesamte Fläche von einem Dendrit dominiert wird. Die Texturgoniometrie weist in solchen Bereichen einkristallartige Orientierung auf. Der senkrechte Schnitt (Abbildung 29 rechts) zeigt, dass die Dendriten aus langgestreckten Plättchen zusammengesetzt sind.

Die hier dargestellte Struktur weist auf ein dendritisches Wachstum hin, wobei die Orien-

tierung der Dendriten zur Kathode zunächst zufällig ist, um dann durch Kristallwachstumsselektion (Abbildung 30 links) senkrecht zur Elektrodenfläche zu sein. Die Dendriten vergrößern sich mit zunehmendem Abstand von der Elektrode und erreichen dann makroskopische Größe. Die kristallographische Orientierung ist durch REM-Bilder nicht genau bestimmbar, daher werden im Folgenden einige texturgenometrische Analysen vorgestellt:

Eine genauere Vorstellung von der Texturgenometrie soll in Abbildung 32 gegeben werden. Die Hauptwachstumsrichtung im $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist die kristallographische c-Richtung. Der rote Pfeil ist in seiner Orientierung so gezeichnet, dass er immer aus der Bildebene herauszeigt. Der Richtungssinn des roten Pfeiles ist somit nicht unbedingt identisch mit der Hauptwachstumsrichtung. Innerhalb des Durchmessers der untersuchten Bereiche (1,6-2,8 mm) ist meist nur eine einkristallartige Orientierung zu beobachten. Diese Bereiche sind dann einem Dendriten zuzuordnen, dessen Orientierung durch den gebildeten Keim vorgegeben ist. Dies beweist die Vorstellung, dass hier Dendriten wachsen. Im Falle einer nichtdendritischen Struktur sollte eine Fasertextur zu erwarten sein. Dabei ist die Hauptwachstumsrichtung an der kristallographischen c-Richtung orientiert, jedoch die kristallographischen a- und b-Achsen sollten statistisch orientiert sein.

Falls sich ein zweiter Dendrit in der Untersuchungsfläche befand, dann ist das z. B. durch zwei rote Pfeile illustriert (Abbildung 32 oben, in der Mitte rechts). Die Bestimmung der Orientierung der Dendriten untereinander erfordert das Bestimmen der Orientierung von mindestens zwei Dendriten. In den Beispielen, in denen sich innerhalb des Messbereiches der Texturgenometrie zwei Dendriten befunden haben, zeigt sich, dass die c-Achsen nur leicht gegeneinander verkippt sind, jedoch die b-Achsen nahezu gegensätzliche Richtungen einnehmen (Abbildung 32 oben rechts). Insgesamt zeichnen sich alle vermessenen Proben durch eine starke einkristallartige Textur aus. In unmittelbarer Nähe des Drahtes ist die Orientierung der Hauptwachstumsrichtung weg vom Draht noch nicht so ausgeprägt, während in einem gewissen Abstand (etwa 5 mm) diese radiale Orientierung sehr ausgeprägt ist. Das stützt eine Kristallwachstumsselektion als Mechanismus für die Orientierung.

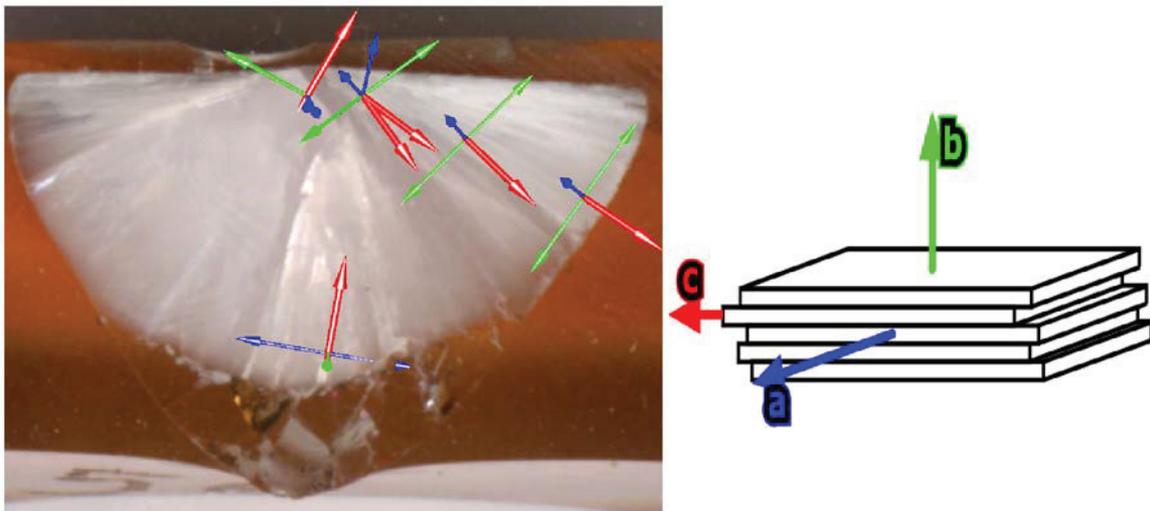


Abbildung 32: Illustration zur Texturgeniometrie: Stoffsystem $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$, gewachsen bei 960°C , a, b und c sind die kristallographischen Richtungen. Die farbigen Pfeile zeigen die Lage der kristallographischen Achse an dem entsprechenden Messpunkt, bestimmt durch Texturgeniometrie, an. Der rechte Teil illustriert die kristallographische Achsenlage in der Kristallform.

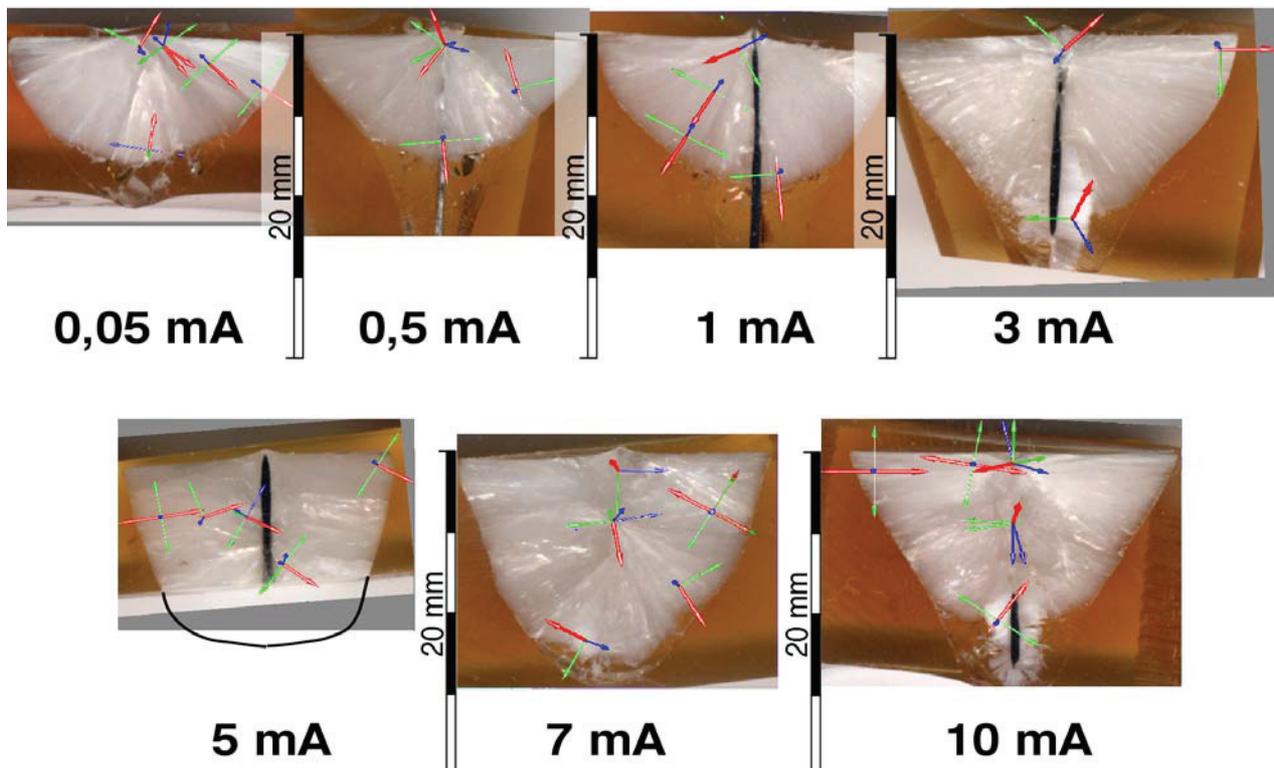


Abbildung 33: Wachstumsfiguren aus der Schmelzzusammensetzung $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3$, gewachsen bei 960°C und parallel zum Pt-Draht geschnitten. Die Elektrolyse wurde bei den angegebenen Stromstärken durchgeführt. Teilweise ist der Pt-Draht durch die Wahl der Schnittebene nicht sichtbar.

Im Folgenden sind die Orientierungen, die mittels Texturgoniometrie vermessen wurden, dargestellt. Die kristallographischen Achsen sind durch verschiedenfarbigen Pfeile angezeigt.

Die Variation der verschiedenen Parameter führt zu einer großen Anzahl von Resultaten, von denen hier die der Variation der Stromstärke und der Temperatur angegeben sind.

Eine große Anzahl von Erkenntnissen kann durch die Variation der Stromstärke bei konstanter Zusammensetzung und Temperatur erhalten werden. Die Wachstumsrichtung vom Draht ist abhängig von der Stromstärke, wobei mit zunehmender Stromstärke sich Kristalle in größerer Tiefe am Draht bilden (Abbildung 33). Zur Interpretation ist es notwendig, die im Tiegel vorhandenen Temperaturgradienten zu beachten (Abbildung 61 auf Seite 114). Mit zunehmender Eintauchtiefe ist die Unterkühlung geringer. Weiterhin ist bekannt, dass die Leitfähigkeit der Schmelze um viele Größenordnungen geringer ist als die des Pt. Damit sollte die Stromdichte an jedem Ort des Pt-Drahtes dieselbe sein. Die Menge an Si, die pro Fläche reduziert wird, ist demzufolge auch ortsunabhängig und proportional zur Stromstärke. Das Si legiert sich in das Pt ein, und somit verringert sich die Konzentration von Si in der Drahtumgebung. Diesem Effekt wirken die Konvektion der Schmelze und die Diffusion von Li^+ entgegen. In Abbildung 33 ist zu sehen, dass bei geringen Strömen eine Kristallisation nur am Draht in der Nähe der Oberfläche stattgefunden hat. Erst ab 3 mA ist der Draht vollständig von kristallinem Material umgeben.

Durch das Zurückverfolgen der Hauptwachstumsrichtung kann der Ort der Keimbildung bestimmt werden. Im Falle von 0,05 mA ist der Ort der Keimbildung exklusiv an der Eintauchstelle des Drahtes zu finden. Eine Erhöhung des Stromes auf 0,5 oder 1 mA ändert daran nichts Grundlegendes. Ab 3 mA ist am gesamten Draht Kristallitbildung zu sehen und die Orientierung der Dendriten ändert sich von einer halbsphärischen zu einer mehr radialen Symmetrie.

Aus dieser Beobachtung können einige Schlüsse gezogen werden:

1. Durch Elektrolyse bedingte elektrische Feldgradienten können nicht direkt für die Keimbildung an der Kathode verantwortlich gemacht werden.
2. Elektrolysebedingte Veränderungen der Pt-Oberfläche sind ebenfalls nicht für die Keimbildung verantwortlich.

Falls 1. oder 2. nicht zutreffen würde, dann würden sich ab einem bestimmten kritischen Strom überall an der Kathode Keime bilden.

3. Die Entfernung von Si aus der Schmelze und die daraus folgende Verringerung der kritischen Unterkühlung ist zusammen mit dem vermessenen Temperaturgradienten hinreichend, um das Experiment zu erklären.

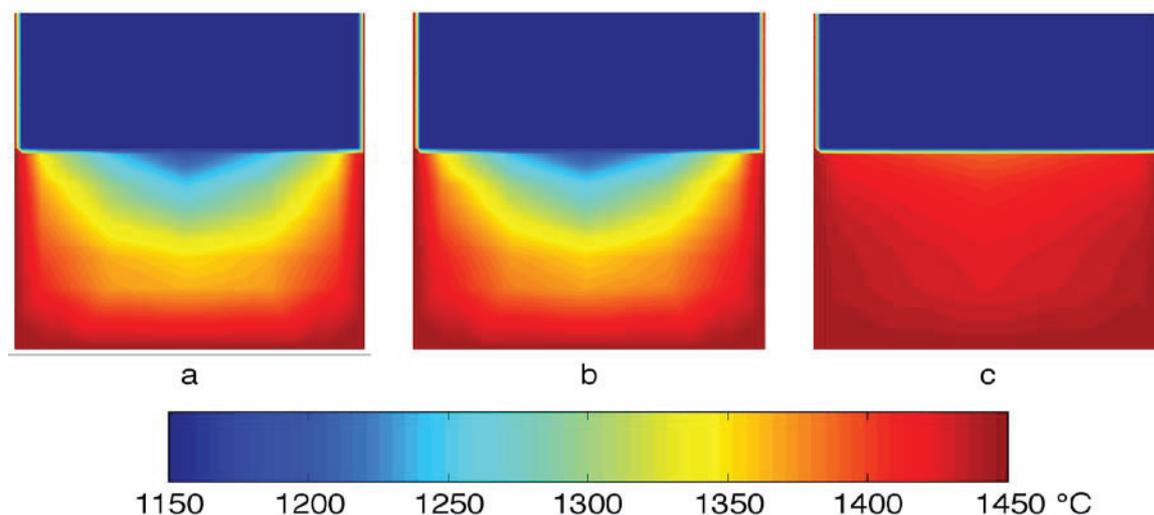


Abbildung 34: Temperaturgradienten im Induktionsofen: a: ohne Abdeckung, b: mit Abdeckung aus Dicht- Al_2O_3 -Keramik 15 cm über dem Tiegel, c: mit Abdeckung aus Dicht- Al_2O_3 -Keramik unmittelbar am Tiegel mit einem 16 mm im Durchmesser großen Loch.

Die kritische Unterkühlung wurde in Abhängigkeit des Li/Si-Verhältnisses in der DTA gemessen. Diese ist zusammen mit dem Phasendiagramm $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ in Abbildung 35 dargestellt. Die x-Achse stellt die mittlere Anzahl brückenbildender Sauerstoffatome pro Siliciumatom dar. Diese wurde aus der Zusammensetzung $x\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ berechnet. Die y-

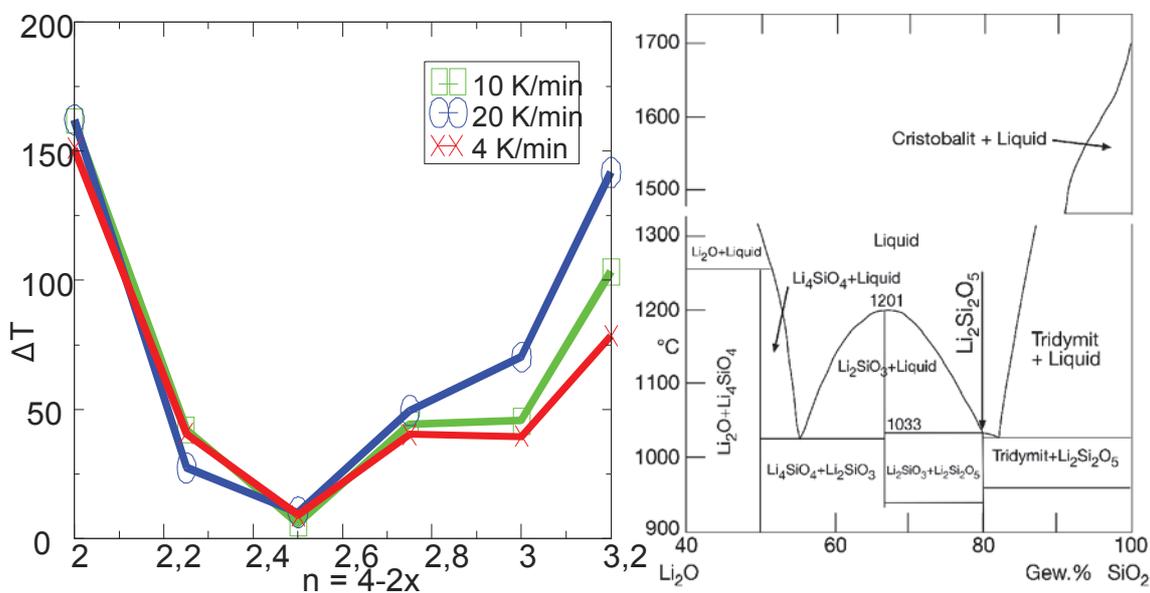


Abbildung 35: Links: Differenz aus Liquidustemperatur und Temperatur der spontanen Kristallisation im System $x\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, gemessen in der DTA als Funktion n , wobei n aus der Zusammensetzung berechnet wurde, rechts: Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [57],[58].

Achse stellt die Differenz zwischen der in der DTA gemessenen Liquidustemperatur und der Onset-Temperatur der spontanen Kristallisation beim Abkühlen dar. Die Unterkühlungsfähigkeit der Schmelze sinkt mit dem Polymerisationsgrad bis ein Wert von etwa 2,4 erreicht wird. Im Phasendiagramm wird deutlich, dass die Liquidustemperatur von der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit zunehmendem Li-Gehalt steigt. Beide Effekte bewirken eine Erhöhung der Temperatur der spontanen Keimbildung bei einer Verarmung der Schmelze an SiO_2 .

In Übereinstimmung mit der floppy-mode-Theorie (Kapitel 8, Seite 81), der Abbildung 35 und wie in Tabelle 8 gezeigt, nimmt die Unterkühlungstemperatur für die Keimbildung in einem DTA-Experiment mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt ab.

In Abbildung 34 ist die Temperaturverteilung in der Schmelze aufgezeigt. Die Eintauchstelle der Kathode in die Schmelze ist hier der Ort der niedrigsten Temperatur in der Schmelze. Mit zunehmender Tiefe und zunehmender radialer Entfernung von diesem Ort erhöht sich die Temperatur. Das Experiment bestimmt den Ort an der Kathode, an dem die Keimbildung gerade noch möglich ist. Da der Ort in eine Temperatur umgerechnet werden kann, ist die Temperatur, bei der die Verarmung der Schmelze an Si in Kathodennähe zur kritischen Unterkühlung und damit zur Keimbildung und zum Kristallwachstum führt, bekannt. Die Annahme eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen Einlegieren von Si in die Kathode und dem Ausgleich des Konzentrationsgradienten durch Konvektion/Diffusion führt zu einem stromabhängigen Verarmungsgrad von SiO_2 an der Kathode. Somit ist die unterste Position, bei der Keimbildung stattfindet, durch den Strom limitiert. Oberhalb einer bestimmten Stromdichte ($> 3\text{mA}$) findet eine Keimbildung an der gesamten Länge des Platindrahtes statt.

7.2.1.4 Zusammenfassung: Strukturen in $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Glaskeramiken

In diesem Experiment kann gezeigt werden, dass die Keimbildung an einer unterkühlten Schmelze in von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ abgeleiteten Systemen elektrolytisch an der Kathode initiiert werden kann. Die Reduktion von SiO_2 zu metallischem Silizium und die Einlegierung von metallischem Silizium in den kathodischen Pt-Draht wurde als Kathodenreaktion bewiesen. Die Verarmung der kathodennahen Schmelze an SiO_2 ist für die Keimbildung verantwortlich. Es gibt keine Hinweise auf Keimbildung durch Aktivierung der Pt-Oberfläche oder durch feldgradienteninduzierte Effekte.

Das Wachstum von kristallinem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ erfolgt dendritisch. Die innerhalb eines Dendriten zu beobachtenden Plättchen gehören alle zu einem Kristall, dessen Orientierung von einem Keim aus der Kathodennähe stammt. Die Orientierung innerhalb eines Dendriten ist einkristallähnlich. Die Dendriten sind untereinander durch Kristallwachstumsselektion in Kathodennähe orientiert. Die Hauptwachstumsrichtung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist in der kristallographischen c-Richtung.

7.2.1.5 Strukturen in der Restglasphase

Abbildung 36 zeigt die Kristallisation der an Bariumsilicat angereicherten Restglasphase. Die durch XRD identifizierte Phase ist Sanbornit (BaSi_2O_5). In der Elektronenmikroskopie zeigen punktuelle energiedispersive Elektronenstrahlanalysen eine entsprechende Zusammensetzung (Abbildung 36). Die Keimbildungslokalität dieser Kristalle ist die Grenzfläche $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Dendriten/Restglasschmelze. Die Orientierung der Sanbornitkristalle ist nicht eindeutig feststellbar, da die Volumenanteile von Sanbornit klein sind und die Orientierung nicht besonders ausgeprägt ist. Jedoch wurde an vier Messpunkten eine Tendenz festgestellt, bei der die Richtung der c-Achse der Sanbornitkristalle senkrecht der Rich-

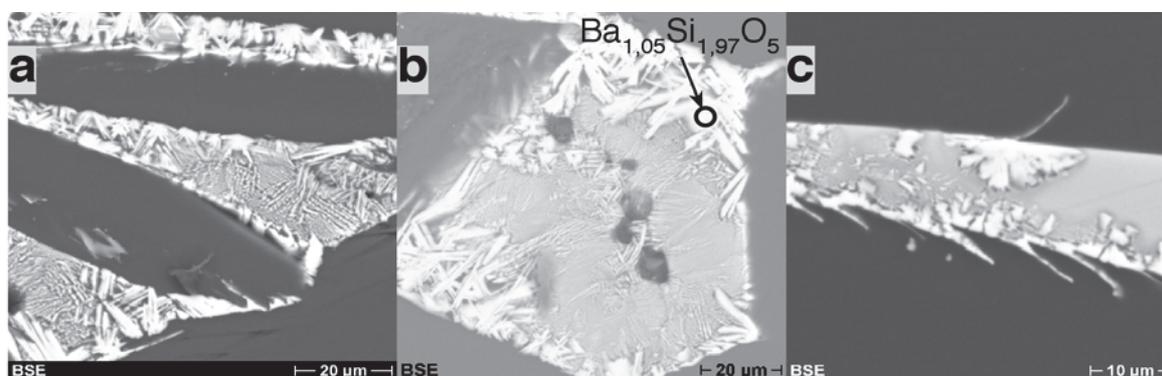


Abbildung 36: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Sanbornitkristallen (hell, JCPDS 72-0171). Die dunklen Bereiche sind $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle, die hellen Ba-angereichertes Restglas. b) zeigt eine energiedispersive Punktanalyse mit der errechneten Summenformel. a: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$, 960°C , 7 mA, b: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$, 960°C , 5 mA, c: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$, 960°C , 7 mA

tung der c-Achse der Lithiumdisilicatkristalle liegt. Insbesondere in Abbildung 36 c oben kann gezeigt werden, dass eine Keimbildung an einem bereits vorhandenen Kristall nicht unbedingt zur einer starren Orientierung der kristallographischen Achsen zueinander führen muss. Der weiße Kristall oben rechts hat seinen Ursprung an der Grenzfläche Dendrit/Restglasphase, ist dann aber halbkreisförmig in alle Richtungen in die Schmelze

gewachsen. Damit sind die Orientierungen auch halbkreisförmig verteilt und überlagern eine eventuell vorhandene Epitaxie.

7.2.2 Elektrolytisch induzierte Kristallisation in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$

Die Metaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (stöchiometrische Schmelze, 700-860 °C) und $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ (aus $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SrO}\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$, 680 °C, 10 mA) konnten sowohl durch eine elektrochemische Reaktion als auch durch Graphit oder SiC in unterkühlten Schmelzen zur Keimbildung gebracht werden. Da elementarer P durch Einlegierung in Pt und darauf folgende Bildung niedrigschmelzende Eutektika aufschmelzen lässt und da die Temperaturen der unterkühlten Schmelze hinreichend gering waren, wurde mit Au-Folie umwickelter Ni-Draht sowohl als Anode als auch als Kathode genutzt. Als Tiegel diente glasiges SiO_2 . Neben den gelb verbrennenden Gasblasen in der Schmelze konnte an der Kathode eine rote Färbung beobachtet werden. Es wurde allerdings nicht untersucht, ob es sich um Au- oder P-Kolloide handelte. In jedem Fall bewirkt sowohl die kathodische als auch die chemische Reduktion eine Keimbildung. Der Mechanismus ist daher einfach zu beschreiben: Die Reduktion der Phosphate zu elementarem P ist die entscheidende Reaktion, die in Analogie zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zur Verarmung der Schmelze an Phosphat führt und damit wohl die Keimbildung bedingt. Allerdings sollte die Kolloidbildung hier als für die Keimbildung ursächlich nicht kategorisch ausgeschlossen werden.

7.2.3 Elektrolytisch induzierte Kristallisation in Fluorrichterit/Diopsid

Die elektrolytisch induzierte Kristallisation von Fluorrichterit/Diopsid geht von einer Schmelze mit der Zusammensetzung $8,3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot 26,8\cdot\text{MgO}\cdot 10,9\cdot\text{CaO}\cdot 51,2\text{SiO}_2\cdot 0,1\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2,8\cdot\text{MgF}_2$ aus. Die Elektrolyse wurde bei 1200 °C und 1 V, 10 mA potentiostatisch durchgeführt. Die Konzentration von Fe_2O_3 in diesem System ist zu gering, um die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} oder Fe^0 als alleinige Kathodenreaktion anzunehmen. Somit ist in Analogie zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ elementares Si in die Kathode einlegiert worden. Der Keimbildungsmechanismus kann ebenfalls in Analogie zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ beschrieben werden, wobei die Flüssig-Flüssig-Entmischung als Folge der Si-Verarmung in diesem System nicht prinzipiell ausgeschlossen werden sollte. Die Wachstumsgeschwindigkeit bei dieser Schmelzzusammensetzung ist mit 3,7 $\mu\text{m/s}$ verglichen mit $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder Fresnoit um 2 Größenordnungen geringer.

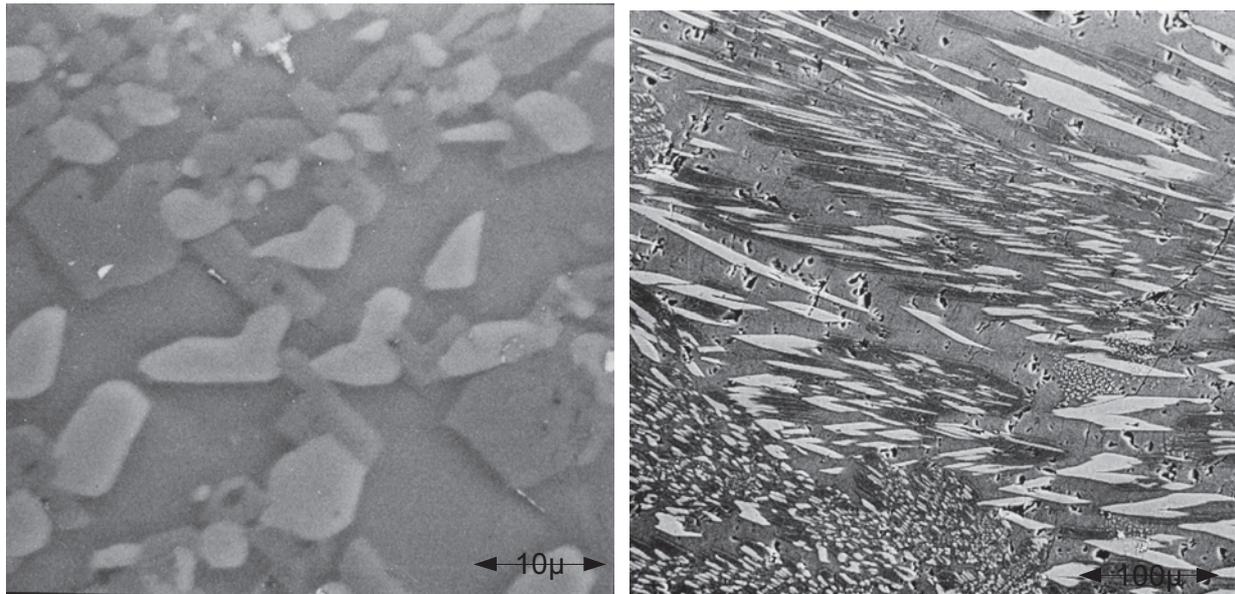


Abbildung 37: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) von texturiertem Fluorrichterit/Diopsid; links: paralleler Schnitt, rechts: senkrechter Schnitt zur Kathodenfläche.

Die Kristalle wachsen wie bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ als Dendriten, die in der Hauptwachsumsrichtung senkrecht zur Kathodenfläche liegen (Abbildung 37). Der Volumenanteil der Kristalle ist allerdings deutlich geringer als bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die beiden Kristallphasen sind nicht immer durch eine Restglasphase getrennt. Daher wachsen diese entweder gleichzeitig oder nacheinander, wobei die eine auf der anderen epitaktisch aufwächst. [59]

7.2.4 Elektrolytisch induzierte Kristallisation im Fresnoit-System

Das Fresnoit-System wurde eingehend hinsichtlich der elektrolytisch induzierten Keimbildung untersucht.

Die Elektrolyse erfolgt hier galvanostatisch mit Strömen von etwa 10 mA. Aufgrund der großen Anzahl von untersuchten Systemen sind die Unterkühlungstemperaturen recht unterschiedlich.

Die stöchiometrische $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Schmelze ist bedingt durch die sehr hohen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten und die vergleichsweise geringe Unterkühlungsfähigkeit nur sehr schwer mit dem Verfahren der elektrolytischen Keimbildung in eine Glaskeramik zu überführen. Daher wurde den Schmelzen SiO_2 zugesetzt. Die Zusammensetzungen, die intensiver untersucht wurden, sind $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,75\text{SiO}_2$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,75\text{SiO}_2$ [60], $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,375\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3$ [61] im System des Ba-Fresnoits. Die Schmelze $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,75\text{SiO}_2$ stellt das Eutektikum im pseudobinären Phasendiagramm

Fresnoit-SiO₂ (detailliert am Ende des Kapitel) dar und weist eine so langsame Kristallwachstumsgeschwindigkeit auf, dass der konkurrierenden, spontanen Keimbildung an der Oberfläche genug Zeit verbleibt, die Herstellung einer rotationssymmetrischen Probe zu stören. Im Sr₂TiSi₂O₈-System [62] wurde Sr₂TiSi₂O₈·0,75SiO₂ untersucht [51]. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten in diesem System sind deutlich geringer als in den entsprechenden Ba-Fresnoit-Systemen. Im System Ba₂TiGe₂O₈ wurden ebenfalls Elektrolysen durchgeführt, allerdings wird hier ab einer Stromstärke von 2 mA die Kathode zerstört. Genauere und systematische Untersuchungen in diesem System wurden zwar nicht durchgeführt, allerdings ist zu erwarten, dass infolge der Kathodenreaktion bei höheren Stromdichten eine Einlegierung von metallischem Ge in das Pt stattfindet.

Exemplarisch für die Strukturen im Fresnoit ist in Abbildung 38 das Gefüge von elektrolytisch induziert gewachsenem Fresnoit aus der Schmelzzusammensetzung Ba₂TiSi₂O₈·0,5 B₂O₃ [61] dargestellt.

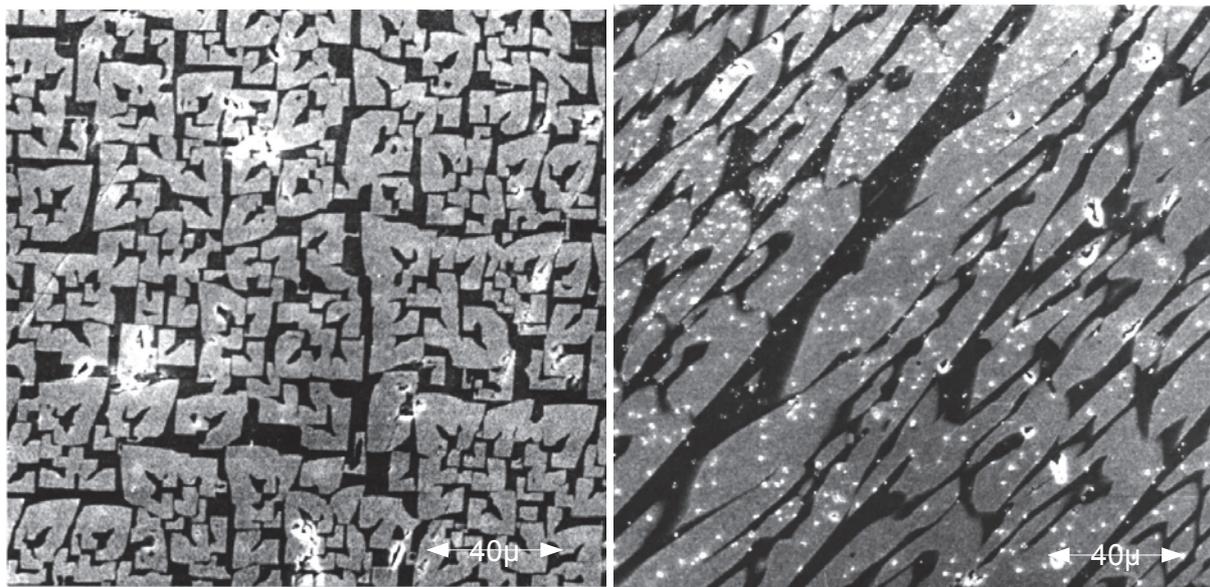


Abbildung 38: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) von Fresnoit-Gefüge aus Ba₂TiSi₂O₈·0,5B₂O₃ links: parallel zur Kathodenfläche und rechts: senkrecht zur Kathodenfläche geschnitten

Typisch für Fresnoit ist die Reduktion von Ti⁴⁺ zu Ti³⁺ an der Kathode. Dieser Schritt initialisiert in jedem Fall die Keimbildung. Die Kristalle wachsen als stark strukturierte Dendriten in die Schmelze, wobei die Hauptwachstumsrichtung die c-Achse ist. So ist in Abbildung 38 links die c-Achse senkrecht zur Bildebene und alle sichtbaren Kristallite gehören zu einem Dendriten. Die in Abbildung 38 rechts dargestellten Kristallite gehören ebenfalls zu einem Dendriten, jedoch liegt die Hauptwachstumsrichtung nahezu in der Bildebene und zeigt von unten links nach oben rechts.

Im Fall von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3$ kristallisiert die Restglasphase nicht. Das ist bei $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,75\text{SiO}_2$ anders, hier entsteht aus dem Eutektikum im pseudobinären Phasendiagramm $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8/\text{SiO}_2$ ein lamellares Gefüge von kristallinem Fresnoit und glasigem SiO_2 , wobei die Fresnoitlamellen exakt dieselbe Orientierung wie die Dendritenkristalle haben [60].

Die Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,75\text{SiO}_2$ konnte elektrolytisch induziert kristallisiert werden (1100°C , 5 mA), wobei die durch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit bedingte lange Zeit der Unterkühlung zu spontaner Keimbildung in anderen Bereichen der Schmelze führt. Diese sind in Abbildung 39 rechtes Bild, rechts oben als angefügte Glas-keramikkörper zu sehen.

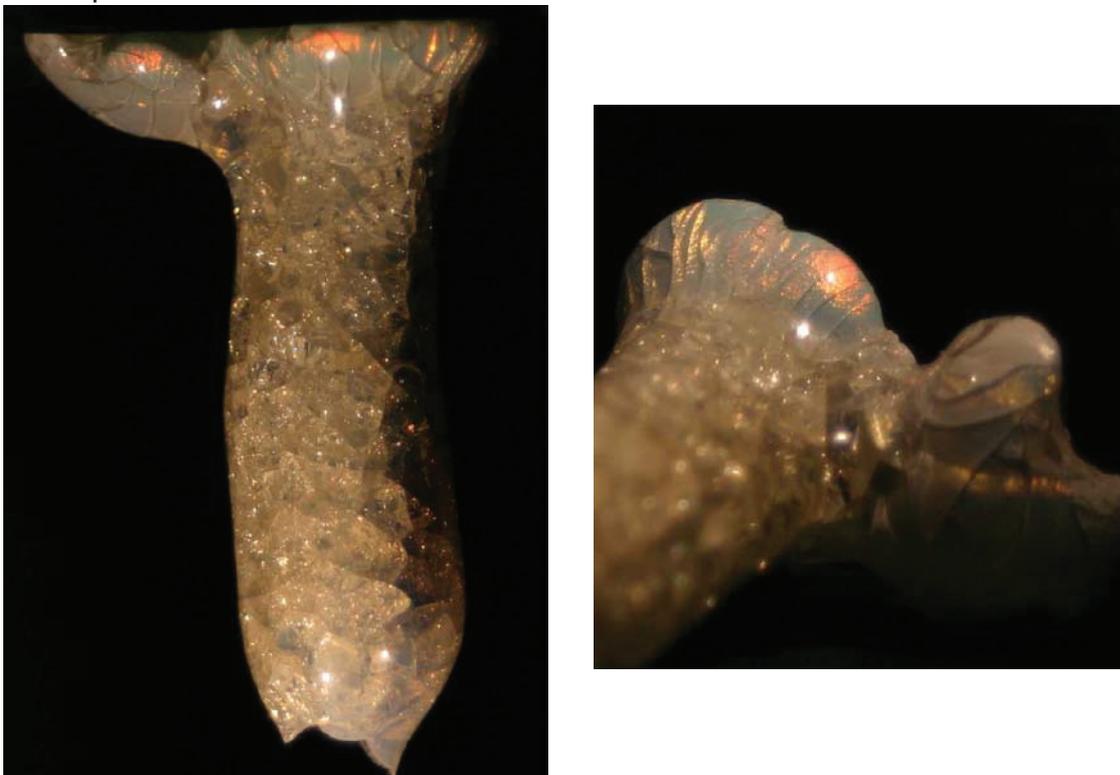


Abbildung 39: Fotografie einer Wachstumskörper von nahezu eutektischem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,75\text{SiO}_2$: Gesamtlänge der Probe: 3,5 cm, In der Mitte des zylinderförmigen Körpers befindet sich der kathodische Pt-Draht (links von oben nach unten). Der Wachstumskörper ist von Glas mit Rissen umhüllt. In den oberflächennahen Bereichen (rechts vergrößert) ist durch spontane Keimbildung von der Oberfläche der Wachstumskörper erheblich verbreitert.

Die opalartige Beugung im oberen Teil der Wachstumskörper ist durch die gerichteten Lamellen von Fresnoit und glasigem SiO_2 bedingt. Diese haben dieselbe Entstehungsgeschichte wie die Lamellen in den Kristallzwischenräumen von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 0,75\text{SiO}_2$ [60],

allerdings ist ihr Volumenanteil ungleich größer. Der Wachstumskörper ist von einer teilweise gerissenen Schicht von Glas überzogen, die beim Herausziehen am Wachstumskörper durch die hohe Viskosität nur bedingt abfließt.

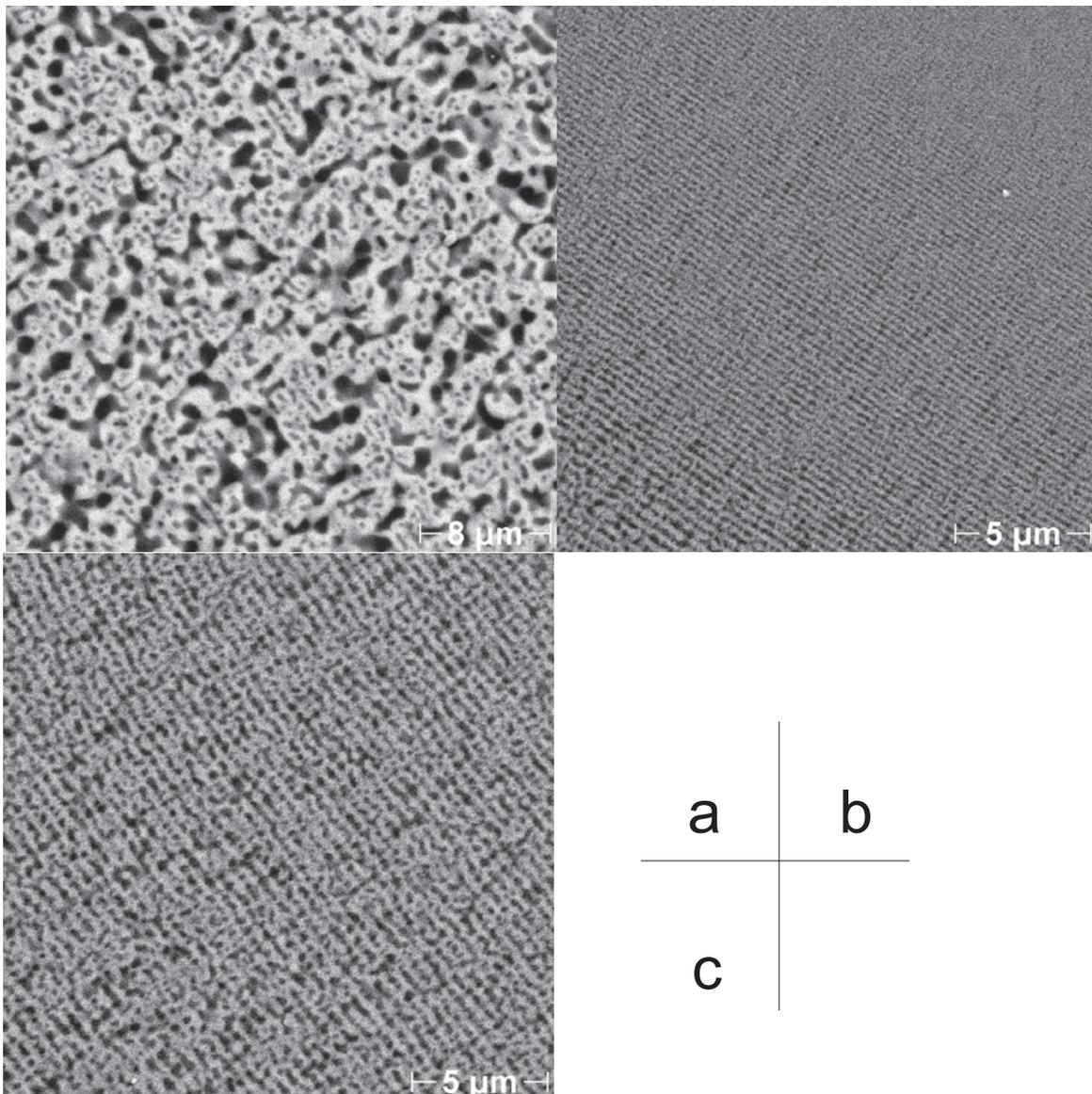


Abbildung 40: BSE-Aufnahmen der nahezu eutektischen Schmelze, die Wachstumsrichtung ist immer von links unten nach rechts oben: a) im Volumen des Wachstumskörpers, b) an der Grenze zum Glas, c) zwischen den Positionen a und b

Elektronenmikroskopische (BSE) Aufnahmen von verschiedenen Bereichen der Probe sind in Abbildung 40 dargestellt. Die opaleszierenden Strukturen sind in Abbildung 40 b zu sehen. Hier handelt es sich um Lamellenpakete, die hochgradig texturiert sind und bei denen sich je eine Schicht von 200 nm SiO_2 und Fresnoit abwechseln. In der rechten oberen Ecke sind keine Lamellen mehr zu beobachten, hier ist die beim Herausziehen anhaften-

de Schmelze glasig erstarrt. Die Schichtdicke steigt zunächst leicht auf etwa 300 nm an und vergrößert sich im Inneren der Probe so weit, dass keine Opaleszenz mehr zu beobachten ist. Daher erscheint die Probe im Inneren weiß. In Abbildung 40 c ist das Gefüge aus einem Bereich zwischen Abbildung 40 a und b dargestellt. Hier sind die Lamellenschichten bereits gröber als in Abbildung 40 b.

Der Kern der Probe (Abbildung 40 a) ist in der Schmelze bei der eingestellten Temperatur gewachsen. Dabei sind die Strukturen, bedingt durch die bei dieser hohen Temperatur relativ großen Diffusionskoeffizienten, vergleichsweise grob. Die Probe wurde dann aus der Schmelze gezogen und abgekühlt. Während dieses Abkühlprozesses erfolgte weiterhin ein gerichtetes Wachstum der Lamellen. Allerdings sind bei diesen niedrigen Temperaturen die Diffusionswege kleiner und damit wird die Struktur auch kleiner als im Inneren der Probe. Diese kleinen Strukturen an der Grenze Glaskeramik/Glas verursachen dann die Opaleszenz.

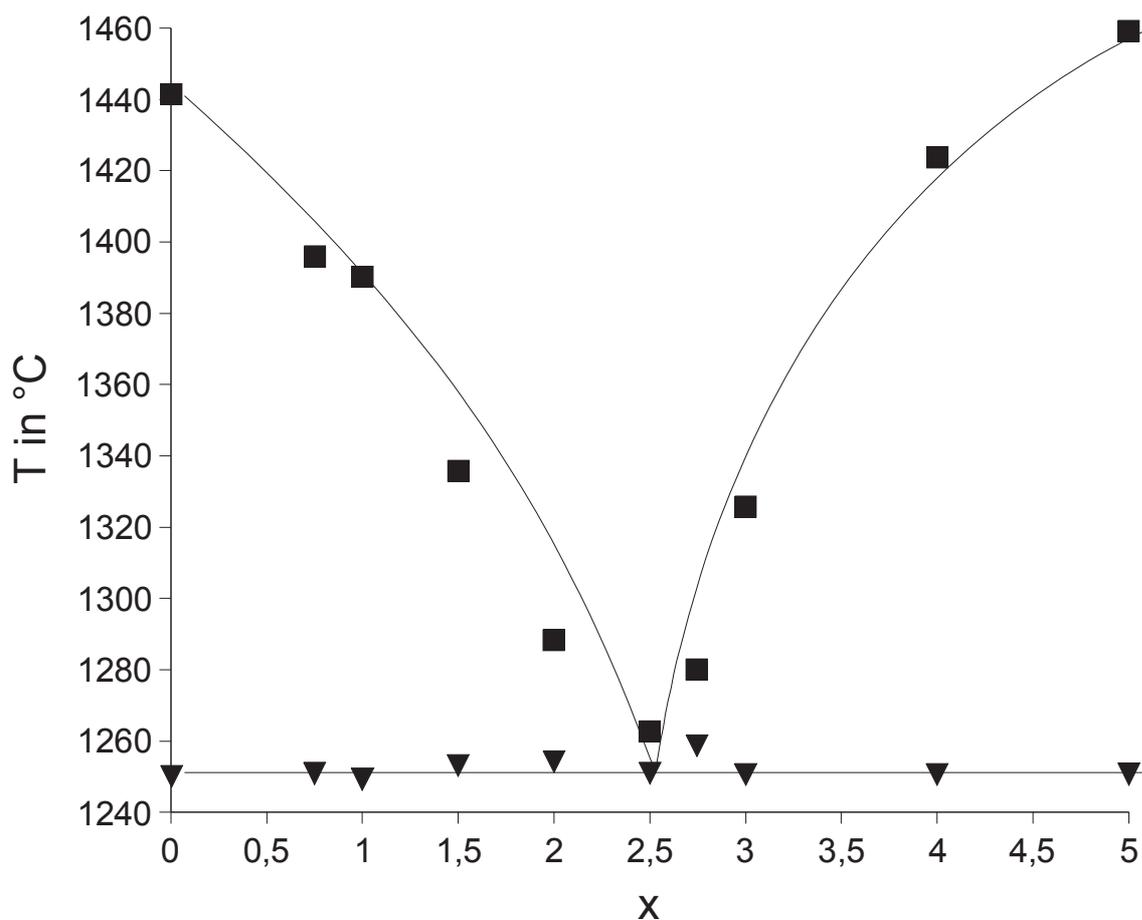


Abbildung 41: Phasendiagramm im pseudobinären System Fresnoit-SiO₂, Zusammensetzung: Ba₂TiSi₂O₈·xSiO₂; ■: Liquidustemperatur, ▼: Solidustemperatur

In der Abbildung 41 ist das Phasendiagramm im pseudobinären System Fresnoit-SiO₂

dargestellt. Auf der x-Achse ist die Zusammensetzung, die sich aus der Formel $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot x\text{SiO}_2$ herleitet, aufgetragen. Reiner Fresnoit schmilzt bei $1441\text{ }^\circ\text{C}$ und bildet mit SiO_2 ein Eutektikum, das bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und die Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,5\text{SiO}_2$ hat. SiO_2 reichere Zusammensetzungen kristallisieren Cristobalit oder Tridymit aus, bevor das Eutektikum Fresnoit bildet.

Die Proben, die aus mit SiO_2 modifiziertem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ hergestellt wurden, können in der Entstehung der Struktur mit dem Phasendiagramm beschrieben werden. Zunächst wird die Probe bei Temperaturen unterhalb der Liquidustemperatur elektrolysiert. Die Keimbildung an der Kathode und die darauf folgende Kristallisation führen zunächst zur Bildung von Fresnoitkristallen und einer Restschmelze. Die Restschmelze ist so zusammengesetzt, dass die Liquidustemperatur genau der Temperatur an der Wachstumsfront entspricht. Mit diesem Vorgang wird das Entstehen der großen, gerichteten Fresnoitkristalle beschrieben. Die Kristalle wachsen so lange, bis die Zusammensetzung der Restschmelze die eutektische Zusammensetzung erreicht. Beim weiteren Abkühlen entsteht aus der eutektischen Zusammensetzung die lammellare Struktur, die aus kristallinem Fresnoit und SiO_2 besteht. In Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit kann das SiO_2 glasig oder kristallin sein. Die Volumenanteile von großen Kristallen und lammellarer Struktur sind dabei von der Ausgangszusammensetzung abhängig. So konnte mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 \cdot 2,75\text{SiO}_2$ eine nur aus lammellarer Struktur bestehende Probe hergestellt werden. Die Abstände der Lamellen sind dabei durch die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt.

7.2.5 Elektrolytisch induzierte Kristallisation im Mullit-System

Durch elektrolytisch induzierte Kristallisation konnte texturierter Mullit aus einer Schmelzzusammensetzung $56,1\text{SiO}_2 \cdot 20,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15,7\text{MgO} \cdot 7,3\text{TiO}_2 \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3$ erhalten werden. Die Elektrolyse wurde bei $1421\text{ }^\circ\text{C}$ bei $1,5\text{ V}$ und 15 mA durchgeführt. Das Elektrolyseprodukt ist in der Nähe der Elektrode mit ESR-Spektroskopie nachweisbar und es handelt sich um Ti^{3+} .

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Front beläuft sich auf $4,2\text{ }\mu\text{m/s}$. Die Kristalle sind hier nicht dendritisch (Abbildung 42). Mullit ist das bisher einzige untersuchte System, in dem die einzelnen Kristalle ohne Dendritenbildung wachsen und daher ist die Orientierung in der Hauptwachstumsrichtung zwar vorhanden, allerdings sind die anderen kristallographischen Richtungen nicht texturiert. Die Kristalldichte nimmt mit zunehmender Entfernung von der Kathode ab, da die Kristalle sich nicht als Dendriten verbreitern können. Die Kris-

tallwachstumsgeschwindigkeiten in Richtung der anderen kristallographischen Achsen sind daher unterhalb der Nachweisgrenze.

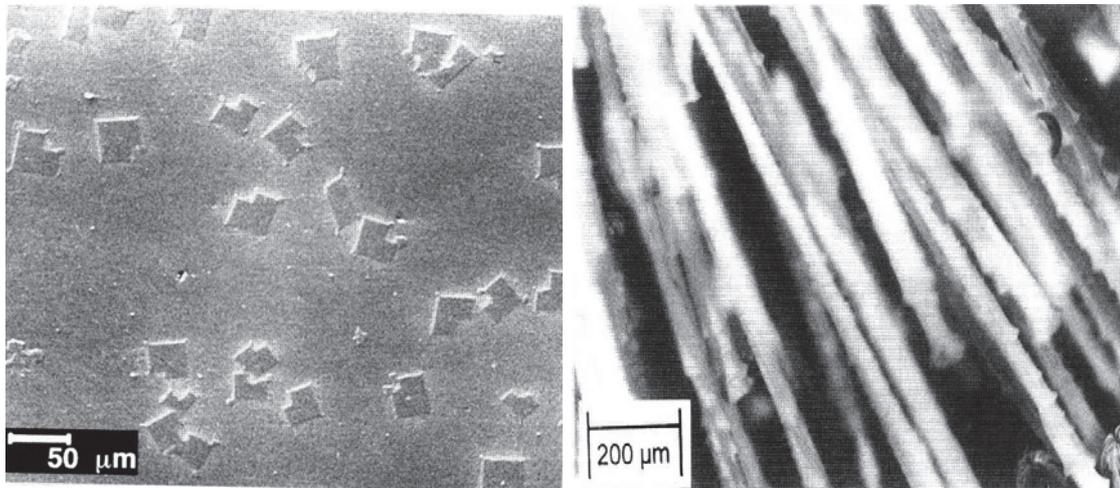


Abbildung 42: Gerichtetete Mullit-Nadeln, links: REM-Bild, Schnitt parallel zur Kathodenfläche, rechts: optische Mikroskopie, Schnitt senkrecht zur Kathodenoberfläche

7.2.6 Elektrolyse in $\text{BaB}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ -Schmelzen

Das System $\text{BaB}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ konnte durch Elektrolyse nicht zur Kristallisation gebracht werden. Hierbei wurden Versuche bei Temperaturen von 780-960 °C bis zum Auftreten der spontanen Kristallisation von der Tiegeloberfläche mit Strömen von bis zu 30 mA durchgeführt, ohne dass es zur Keimbildung und der darauf folgenden Kristallisation kam. Es war bei hohen Stromstärken möglich, den kathodischen Draht durch Einlegierung zu zerstören. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der legierten Drähte im REM mittels EDX konnte beweisen, dass kein Ba und kein Al in das Pt einlegiert worden sind. Die Legierungsbildung von Pt und B kann nicht ausgeschlossen werden, da die Empfindlichkeit des EDX für B sehr gering ist und die erwartete Konzentration von B in dem Draht sehr niedrig ist. Da aber eine kathodische Reaktion stattgefunden hat, ist auch ein Bestandteil der Schmelze reduziert worden. Es ist möglich, dass sich das elementare B in das Pt einlegiert hat, allerdings nicht mit EDX nachweisbar ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von BO. Es kann bei 1350 °C B_2O_3 mit B zu BO synproportioniert werden. In [63] wird der Dampfdruck von BO bei 2045 °C mit 0,131 bar und der vom dimeren $(\text{BO})_2$ mit 0,2 bar angegeben. Eine Bildung von BO oder $(\text{BO})_2$ -Gasblasen erscheint damit bei der Elektrolysetemperatur unwahrscheinlich. Damit erscheint es möglich, dass sich kathodisch reduzierte B-Spezies gebildet haben, die nicht in das metallische Pt einlegieren. Unabhängig vom

konkreten Verbleib der reduzierten Spezies wurde aus der Schmelze ein potentieller Netzwerkbildner entfernt, allerdings kann durch die Borsäureanomalie [64] dieses auch zu einer Erhöhung der mittleren Koordination im Netzwerk führen und damit eine geringere Keimbildung verursachen.

7.3 Zusammenfassung: elektrolytisch induzierte Kristallisation

Die Methode der elektrolytisch induzierten Keimbildung ist für eine große Anzahl von unterschiedlichen Schmelzzusammensetzungen anwendbar. Die Vorgehensweise ist dabei folgende: Eine Schmelze wird unterhalb der Liquidustemperatur abgekühlt. Damit ist die Triebkraft des Kristallwachstums die Unterkühlung. Die Temperatur ist so gewählt, dass keine spontane Keimbildung in der Schmelze stattfindet. Die Keimbildung wird durch eine elektrolytische Reaktion in der Schmelze initialisiert. Die Effekte an der Kathode sind damit die Ursache für die Keimbildung.

Durch das Kristallwachstum werden solche Kristalle ausgewählt, die in ihrer Hauptwachstumsrichtung von der Elektrode weg wachsen. Es wurden dabei sowohl dendritisch als auch nadelförmig wachsende Kristalle beobachtet, wobei in den untersuchten Systemen dendritisches Wachstum überwiegt. Die Struktur der Dendriten kann am Beispiel Fresnoit-SiO₂ gut mit dem Phasendiagramm korreliert werden. Die bei diesem Verfahren vergleichsweise geringen angewendeten Unterkühlungen der Schmelze unterstützen das bevorzugte Wachstum der Kristalle in eine Richtung und lassen die Strukturen den im Phasendiagramm dargestellten thermodynamischen Zusammenhängen folgen.

Die Keimbildung kann eindeutig der reduzierenden Wirkung der Kathode auf die Schmelze zugeordnet werden. Es kann ausgeschlossen werden, dass elektrische Feldgradienten oder Änderungen der Oberfläche der Kathode für die erhöhte Keimbildung in Kathodennähe verantwortlich sind. Die Keimbildung durch die lokale Änderung der Zusammensetzung soll im weiteren genauer betrachtet und analysiert werden.

Das Zusammenwirken von lokalisierter, kathodischer Keimbildung und des anisotropen Wachstums der Kristallphasen zusammen mit einer Kristallwachstumsselektion führt hier zu hochgradig gerichteten Glaskeramiken. Durch Variation der Schmelzzusammensetzung kann hierbei die Zusammensetzung der nach der Kristallisation verbleibenden Phase verändert werden, ohne dass die Orientierung nennenswert beeinflusst wird.

8 Strukturbasierte Beschreibungen der Kristallisation in Schmelzen

8.1 Strukturelle Betrachtungen von Schmelzen

Die Struktur von Schmelzen kann auf sehr verschiedene Arten beschrieben werden. So sind makroskopische Eigenschaften wie Dichte oder Brechungsindex genauso zugänglich wie atomistische Beschreibungen der Glasstruktur. Es sind Koordination, Ladung und Bindungsstärken einzelner Ionen durch NMR-, IR-, Raman-Spektroskopie oder XPS genauer zu analysieren. Ebenso ist es möglich, den Einbau bestimmter Elemente in eine Schmelze durch den meistens bekannten Ionenradius und die Ionenladung vorherzusagen. Die einfachste Einteilung erfolgt nach [65] in Netzwerkbildner und Netzwerkandler. Hierbei zeichnen sich Netzwerkbildner durch eine durchgehend kovalente Bindung zum Sauerstoff aus, während Netzwerkandler eine ionische Bindung aufweisen. Bedingt durch die große Anzahl von möglichen Elementen in Schmelzen und deren weit verbreitete Möglichkeit, in mehreren Oxidationsstufen aufzutreten, ist praktisch jede Form zwischen dem idealen Netzwerkbildner und dem idealen Netzwerkandler in realen Schmelzen anzutreffen.

Es existiert eine Reihe von Beispielen, bei denen sich Oxide bestimmter Elemente als nahezu idealer Netzwerkbildner oder Netzwerkandler verhalten. Die idealen Netzwerkbildner sind durch kovalente Bindungen untereinander verknüpft. Diese sind stark und gerichtet. Die Anzahl der Elemente, die Oxide mit Netzwerkbildnereigenschaften hervorbringt, ist deutlich geringer als die der Netzwerkandler. Zu NWB-Oxiden zählen SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 und TeO_2 . Ein Elementoxid mit Netzwerkbildnereigenschaften sollte eine möglichst hohe Ladung und einen möglichst geringen Ionenradius besitzen. Weiterhin sollten atomistische Eigenschaften der Ausbildung eines Netzwerks nicht im Wege stehen (z. B. CO_2 ist kein Netzwerkbildner).

Oxidische Netzwerkandler zeichnen sich durch eine zwar starke aber nicht gerichtete Ionenbindung zum Sauerstoff aus. Beispiele hierfür sind alle Alkalioxide sowie SrO , BaO , ZnO und Ti_2O_3 .

Mit der Aufteilung der Komponenten einer Schmelze in Netzwerkandler und Netzwerkbildner kann eine einfache Strukturhypothese über Schmelzen erstellt werden. Dazu ist nur die Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelze und die Koordination der Netzwerkbildner eine Voraussetzung. Glücklicherweise existieren viele Netzwerkbildner in Gläsern nur

in einer Koordination (SiO_2 , P_2O_5) oder ihre Koordination kann einfach bestimmt werden (B_2O_3 mittels NMR-Spektroskopie in Schmelzen oder aus der Zusammensetzung einfacher Systeme).

Tabelle 9: Veranschaulichung zur Ermittlung des Polymerisationsgrades

Beispiel	SiO_2	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	BaSiO_3
Bildliche Veranschaulichung der Struktur			
Anzahl O in der Formel (O)	2	5	3
Gesamte Ladung der Netzwerkwanler (CNM)	0	2	2
Anzahl Netzworkbilner in der Formel (NWB)	1	2	1
$\text{BO} = 2(\text{O} - \text{CNM})$ Anzahl der brückenbildenden Sauerstoffatome/ Netzworkbilner	4	3	2

Der Polymerisationsgrad der Schmelze kann somit aus der Zusammensetzung berechnet werden. Die entscheidende Frage dabei ist, wie viele kovalente Bindungen ein Netzworkbilner im Mittel besitzt. Für einige Zusammensetzungen ist die Nahordnung in Tabelle 9 dargestellt und beispielhaft der Polymerisationsgrad berechnet.

Allgemeiner als in Tabelle 9 kann der Polymerisationsgrad mittels der Formel

$$\langle n \rangle = \frac{2(\text{O} - \text{CNM})}{\text{NWB}} \quad (38)$$

berechnet werden [66]. Diese Formel gilt für silicatische Systeme, bei anders als 4-fach koordinierten Netzworkbildnern müssen entsprechende Modifikationen der Formel der geänderten Strukturhypothese Rechnung tragen. Zur Anwendung dieser Formel ist es lediglich notwendig, die Zusammensetzung der Schmelze zu kennen und die Komponenten in Netzworkbilner und Netzworkwandler einzuteilen. Der Parameter $\langle n \rangle$ ist ein strukturbedingter Faktor, der die mittlere Anzahl der brückenbildenden Sauerstoffe pro Netzworkbilner angibt. Eine andere Vorstellung von $\langle n \rangle$ kann man sich machen, wenn von Q^n -Gruppen ausgegangen wird. Wenn ein Netzwerk nur aus Q^3 -Gruppen besteht, dann ist $\langle n \rangle = 3$. Folglich ist $\langle n \rangle$ das gewichtete Mittel aller Q^n -Gruppen im Netzwerk.

8.1.1 Beweglichkeiten und Struktur - floppy modes

Der $\langle n \rangle$ -Faktor kann herangezogen werden, um die Beweglichkeit der Netzworkelementgruppen zu beschreiben. Dabei wird angenommen, dass die Si-O-Si Bindung starr ist, d.h. es kann diese Bindung weder verlängert noch verkürzt werden. Allerdings ist eine Rotation um die Bindungsachse möglich.

Tabelle 10: Beispiele für Netzworkelementerbeweglichkeit in Abhängigkeit von $\langle n \rangle$

$\langle n \rangle =$	1	2	3
Beispiele für die Struktur und deren Beweglichkeit			
Mögliche Bewegungen ohne Si-O-Si Bindungsbruch	Rotation, Oszillation	Rotation	Keine

Falls $\langle n \rangle = 1$, kann ein Si-Atom auf der Achse Si-O-Si rotieren, ohne diese Bindung zu verlängern oder zu verkürzen. Ebenso sind Bewegungen des Si-Atoms auf der Kugelfläche mit dem Radius Si-O-Si möglich, ohne die Bindung zu verlängern oder zu verkürzen. Falls $\langle n \rangle = 2$, findet eine Rotation auf der Achse Si-O-Si-O-Si ohne Änderungen der Bindung statt.

Falls $\langle n \rangle = 3$, liegt keine Beweglichkeit des Si bei festen Si-O-Si Bindungen mehr vor.

Die Beweglichkeit der Netzworkelementgruppen wurde detailliert an Chalcogenid-Gläsern von Thorpe untersucht [67], [68], [69]. Diese sind aus Ge-, As-, Se- und S-Gruppen zusammengesetzt. Es kann $\langle n \rangle$ relativ einfach durch die Valenz des Elementes festgelegt werden. Dabei wird angenommen, dass z. B. Ge mit 4 starken kovalenten Bindungen zum Netzwerk beiträgt, während es z. B. bei Se nur 2 Bindungen sind. Um die Betrachtungen auf oxidische Schmelzen zu adaptieren, werden folgende Annahmen gemacht [66]:

1. Eine kovalente Bindung in Chalkogenid-Schmelzen entspricht einem brückenbildenden Sauerstoff in oxidischen Systemen.
2. Eine Van-der-Waals-Bindung in Chalkogenid-Schmelzen entspricht der $\text{NM}^+ \text{O-NF}$ -Bindung in oxidischen Systemen.

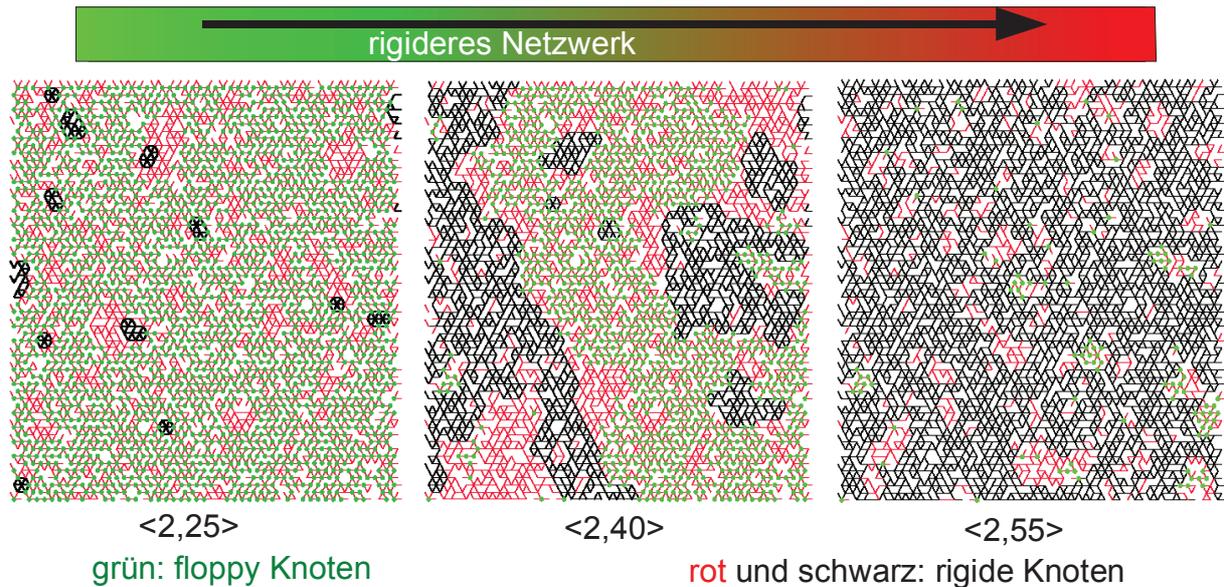


Abbildung 43: Floppy regions im 2-dimensionalen Fall von

www.pa.msu.edu/people/jacobs/rigidityperc.html (nach Jakobs)

Genauere Betrachtungen in den Chalkogenid-Systemen zeigen, dass es 2 verschiedene Netzwerkbildner gibt: solche, die sich ohne Veränderung der kovalenten Bindung bewegen können (floppy) und solche, die das nicht können (rigid). Genauere Betrachtungen zeigen, daß es einen Übergang zwischen floppy und rigid bei $\langle n \rangle = 2,4$ gibt [68], [66].

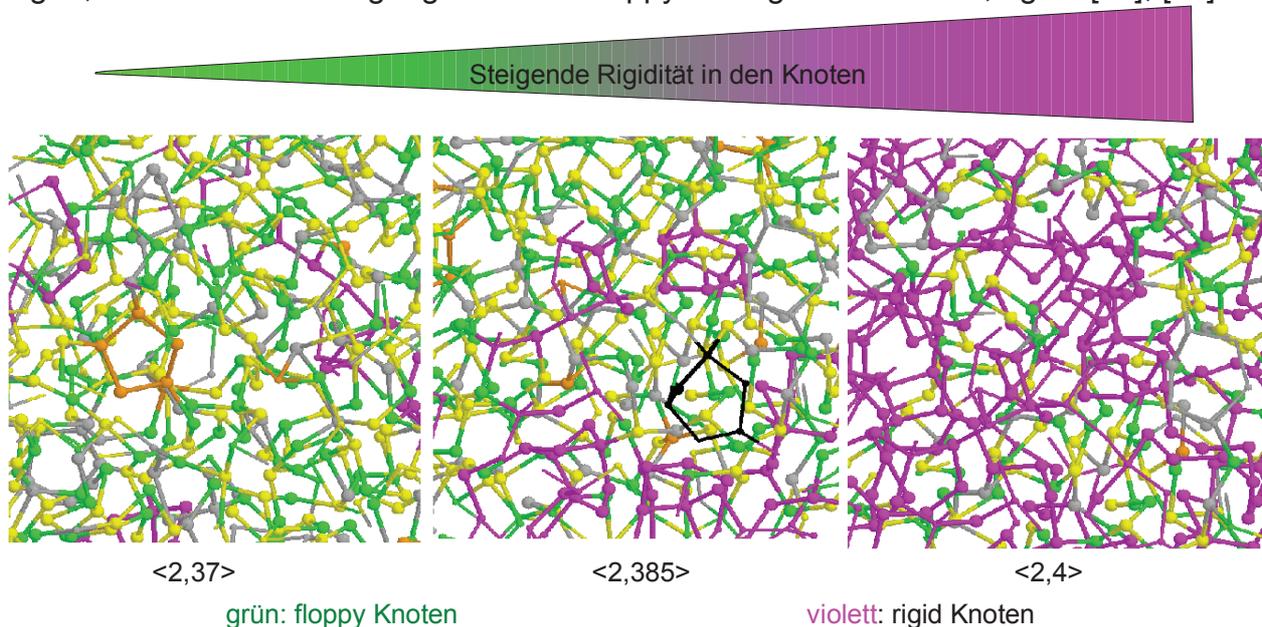


Abbildung 44: Floppy regions im 3-dimensionalen Fall von

www.pa.msu.edu/people/jacobs/floppymodes.html (nach Jakobs)

Für ein 2-dimensionales Netzwerk lassen sich die Beweglichkeiten der Netzwerkknoten gut visualisieren. Die Anzahl der Bindungen für einen Knoten sind statistisch verteilt [70] und damit ergibt sich eine Verteilung der Beweglichkeiten in der Fläche. Bei verschiede-

nen $\langle n \rangle$ ergeben sich unterschiedliche Bilder über die Beweglichkeit des Netzwerkes. Bei $\langle n \rangle = 2,4$ findet eine katastrophale Umwandlung des Netzwerkes statt. Diese ist durch die Percolation der Netzwerkbildner bedingt. Bei Werten von $\langle n \rangle$ größer 2,4 ist das Netzwerk im Wesentlichen rigid, enthält aber noch Inseln von beweglichen Knoten. Im Falle von $\langle n \rangle$ kleiner 2,4 ist das Netzwerk im Wesentlichen floppy, enthält aber noch kleine Inseln von rigiden Knoten. Diese sind in Abbildung 43 für den 2-dimensionalen Fall dargestellt.

Die Veranschaulichung eines 3-dimensionalen Netzwerkes ist in Abbildung 44 gegeben. Hier wurde als Modellglas amorpher Diamant gewählt, bei dem C durch 2-, 3- und 4-valente Knoten substituiert wurde. Es zeigt sich auch hier eine un stetige Veränderung des Netzwerkes bei $\langle n \rangle = 2,4$. Das Modell eines glasigen Diamanten kann durch die Substitution von C durch $\text{SiO}_{4/2}$ auch als Modell für Silicate dienen. Die Percolation bei $\langle n \rangle = 2,4$ sollte im Fall von Silicateschmelzen ebenfalls zu einer katastrophalen Veränderung der Beweglichkeit von Si führen.

Aus den theoretischen Betrachtungen der Beweglichkeit von Netzwerkknoten kann auf Eigenschaften der Schmelze geschlossen werden. Dazu sind einige Annahmen und Voraussetzungen notwendig.

1. Schmelzen können mit einer Netzwerkhypothese beschrieben werden, in der es rigide und floppy Verknüpfungen gibt.
2. Die Bestandteile einer Schmelze können in Netzwerkbildner und Netzwerk wandler eingeteilt werden.
3. Die Verteilung der terminalen und geminalen Sauerstoffatome im Netzwerk ist statistisch.
4. Netzwerkbildner sind untereinander durch rigide Bindungen verknüpft. Diese erlauben Rotation aber keine Stauchung oder Streckung. Diese Bindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie gerichtet sind.
5. Netzwerk wandler sind durch floppy Bindungen an das Netzwerk geknüpft.
6. Die mittlere Anzahl rigider Verknüpfungen pro Netzwerkbildner $\langle n \rangle$ kann aus der Zusammensetzung unter Zuhilfenahme eines Netzwerkmodells berechnet werden.
7. Bei $\langle n \rangle = 2,4$ ist eine katastrophale Umwandlung des Netzwerkes gegeben. Bei größeren Werten existieren floppy regions in einer rigiden Matrix, bei kleineren Werten existieren rigide Regionen in einer floppy Matrix.

8.1.2 Verbindung zwischen Struktur und Keimbildung

Die klassische Keimbildungstheorie unterscheidet zwischen Schmelze und Keim durch Unterschiede ihrer chemischen Potentiale. Die Grenzfläche zwischen Keim und Schmelze wird als energiereiches Gebiet festgelegt.

Strukturell stellt sich die Umwandlung von Teilen der Schmelze in einen Keim etwas anders dar. Die Bestandteile der Schmelze müssen sich in so einer Weise neu anordnen, dass die Gitterperiodizität des Kristallites durch sie abgebildet wird. Dazu können eine Reihe von Umwandlungen notwendig sein:

1. die Verschiebung der Netzworkebildner zu den im Kristallgitter vorgegebenen Positionen.
2. Umkoodination von Netzworkebildnern wie z. B. $^{[3]}B$ zu $^{[4]}B$ oder Netzworkewandlern. Alternativ kann auch der Antransport der korrekt koordinierten Spezies erfolgen.
3. Veränderung der Bindung eines Netzworkebildners an das Netzwerk: So sind in der Schmelze Netzworkebildner mit 1, 2, 3 oder 4 brückenbildenden Sauerstoffatomen in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden, allerdings erfordert die kristalline Struktur z. B. den Netzworkebildner mit exakt 3 brückenbildenden Sauerstoffatomen. In diesem Fall kann die kristalline Struktur nur durch Umkoodination oder durch weitreichenden Transport der korrekt koordinierten Spezies gebildet werden.
4. Veränderung der Netzwerktopologie: Wenn die kristalline Phase eine alternierende Abfolge von Netzworkebildnern erfordert, z. B. $(Si-O-B)_n$, in der Schmelze die Netzworkebildner aber nur in statistischer Abfolge vorliegen, ist entweder eine Veränderung der Abfolge mit rigidem Bindungsbruch oder ein Antransport der Netzworkebildner mit korrekter Abfolge notwendig.
5. Veränderung der Zusammensetzung: Die chemische Zusammensetzung der Keime kann von der Schmelze abweichen. Daher kann es erforderlich sein, die im Unterschuss vorliegende Spezies anzutransportieren oder die im Überschuss vorliegende Spezies abzutransportieren.

Die oben genannten Punkte stellen potentielle Hindernisse dar, die die Keimbildung aus struktureller Hinsicht verhindern können. Die Keimbildung bei einer Wärmebehandlung von Schmelzen findet in vergleichsweise kleinen Volumenfraktionen statt. Daraus folgt, dass die Keimbildung an ausgezeichneten Orten innerhalb der Schmelze stattfinden kann. Es ist nicht notwendig, dass im gesamten Netzwerk Keimbildung stattfindet, es genügt, wenn es an den Positionen passiert, wo es die geringsten Barrieren zu überwinden gilt.

Daraus ergibt sich, dass in der Struktur nicht nach Orten durchschnittlicher oder besonders schwieriger Keimbildung gesucht werden muss, sondern nach dem Ort der einfachsten Keimbildung.

Aus der Floppy-mode-Theorie folgt, dass es selbst bei $\langle n \rangle$ größer 2,4 immer noch Inseln im rigiden Netzwerk gibt, die floppy sind. Diese sind die floppy regions. Diese zeichnen sich durch eine Beweglichkeit der Netzwerkbildner aus, die ohne kovalenten Bindungsbruch möglich ist. Innerhalb dieser Region ist die Netzwerkwandlerkonzentration höher als im restlichen, rigiden Netzwerk. Alle Punkte der obigen Aufzählung sind in den floppy regions besonders einfach, nämlich ohne kovalenten Bindungsbruch, möglich. Das Positionieren der Netzwerkbildner ist ohnehin möglich, die anderen Voraussetzungen können durch die erhöhte Mobilität in den floppy regions erfüllt werden. Da die Netzwerkbildermobilität in den floppy regions ohnehin groß ist, können falsch koordinierte Netzwerkbildner abtransportiert werden.

Die Verteilung der Größe der floppy regions ist geometrisch statistisch determiniert. Es ist zu erwarten, dass kleine floppy regions häufiger auftreten als große. Weiterhin sollten Konzentration und Größe der floppy regions mit steigendem $\langle n \rangle$ abnehmen.

In Kapitel 4.1 wurde der kritische Keimradius beschrieben. Bei einer bestimmten Temperatur hat dieser einen definierten Wert. Klassischerweise ist dieser aus der Schmelzenenthalpie und der Oberflächenspannung zugänglich. Ein Cluster wächst erst dann zu einem Kristallit (und wird damit nachweisbar), wenn er größer als der kritische Radius ist.

Im Weiteren werden folgende Annahmen gemacht, um floppy regions mit Keimbildung zu verbinden:

1. Ein Keim unterscheidet sich von der Schmelze durch seine Struktur.
2. Die Veränderung der Struktur erfolgt in den floppy regions sehr viel schneller als im rigiden Netzwerk.
3. Die Größe des fluktuierenden Clusters kann nur maximal die Größe der floppy region erreichen.
4. Es existiert ein kritischer Keimradius.
5. Hat der Cluster in der floppy region den kritischen Radius überschritten, dann wächst er irreversibel.

Im weiteren sollte das Experiment und das damit verbundene Vorgehen die Anwendung von strukturbasierten Vorstellungen bestimmen. Sowohl die Vorstellungen über den kritischen Keimradius als auch die Schmelzstruktur können im Prinzip über den gesamten

Temperaturbereich angewendet werden. Allerdings stellen sich unterschiedliche Aspekte dieser Eigenschaften in Abhängigkeit davon heraus, ob die Probe zur Keimbildung abgekühlt oder aufgeheizt wurde und ob die Probe isothermen Wärmebehandlungen unterzogen wurde oder ob die Wärmebehandlung in mehreren Schritten erfolgt ist. All diese experimentellen Unterschiede müssen sich in der theoretischen Beschreibung widerspiegeln.

8.1.3 Floppy-mode-Theorie und Keimbildung beim Abkühlen von Schmelzen

Zunächst sollte die Keimbildung bei Abkühlexperimenten genauer analysiert werden. Der kritische Radius kann nach folgender Formel berechnet werden [66]:

$$r = 2 \alpha d_0 \frac{T_m}{\Delta T}, \quad (39)$$

wobei r der kritische Radius, d_0 der mittlere intermolekulare Abstand, T_m die Liquidustemperatur und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Liquidustemperatur und der betrachteten Temperatur sind. Die Berechnung von d_0 erfolgt nach folgender Gleichung [66]:

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{V_m}{N_a}}, \quad (40)$$

wobei V_m das molare Volumen und N_a die Avogadro-Zahl ist.

Der Parameter α ergibt sich aus [66]:

$$\alpha = \frac{\sigma_{of} V_m^{2/3} N_a^{1/3}}{\Delta H_s}, \quad (41)$$

wobei σ_{of} die Oberflächenspannung und ΔH_s die Schmelzenthalpie sind. Dieser Parameter ist nach [71], [72] zwischen 0,45 und 0,55 und unabhängig vom System.

Mit diesen Gleichungen kann der kritische Keimradius in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden.

Alle Annahmen kommen aus der klassischen Keimbildungstheorie und sind nur von der Oberflächenspannung und der Schmelzenthalpie abhängig. Durch die Tatsache, dass α nur unwesentlich mit der Zusammensetzung variiert, scheint ein Zusammenhang zwischen ΔH_m und σ zu existieren. Dieser Zusammenhang befreit von der Notwendigkeit, ΔH_m und σ zu messen. Diese Gleichung sollte für alle Temperaturen unterhalb der Liquidustemperatur gültig sein und auch für alle denkbaren Experimente die Größe jenes Clusters beschreiben, der gerade irreversibel wächst.

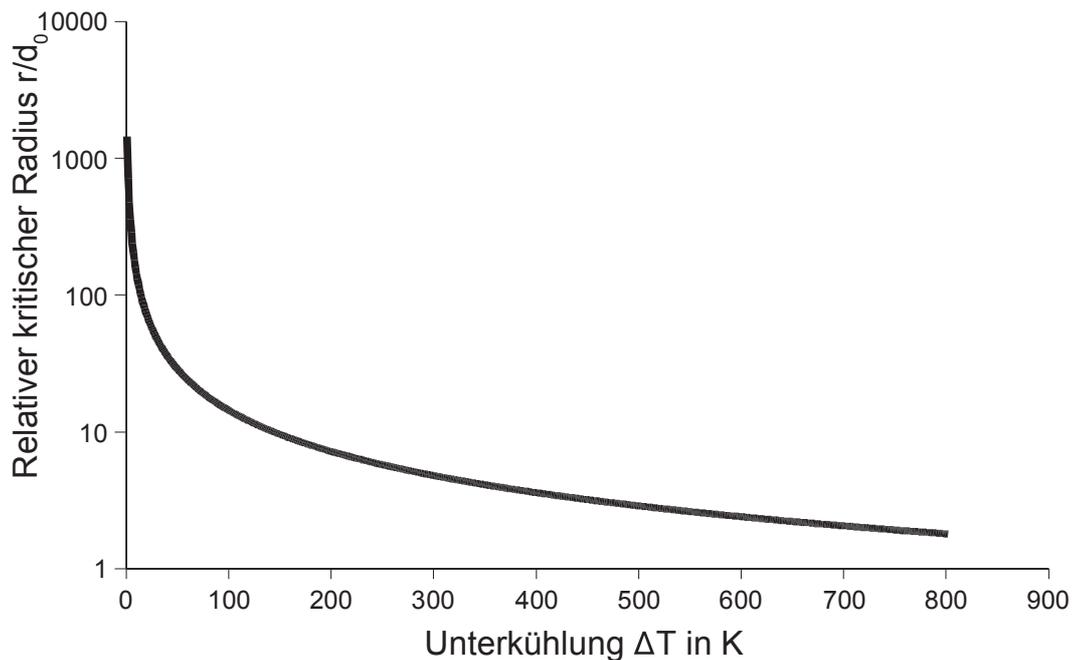


Abbildung 45: Kritischer Radius in Abhängigkeit von der Unterkühlung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $T_m = 1306 \text{ K}$, ΔT für $T_g = 578 \text{ K}$

Der strukturelle Teil der Theorie kann auf verschiedene Weise beschrieben werden. Im Fall von Abkühllexperimenten ist lediglich der Radius der größten floppy region von Wichtigkeit

$$r_f = d_0 f(n), \quad (42)$$

wobei $f(n)$ ein Resultat einer geometrischen Theorie ist.

Für den Fall, dass die Keime maximal so groß wie die floppy regions werden können, sind die Radien gleichzusetzen:

$$2\alpha \frac{T_m}{\Delta T} = f(n). \quad (43)$$

Die Percolationstheorie beschreibt $f(p)$ [73] und mit grundlegenden Vorstellungen über die Netzwerktopologie kann es in $f(n)$ umgerechnet werden:

$$f(n) = \left[\frac{4}{n - n_\infty} \right]^\vartheta. \quad (44)$$

Für 3-dimensionale Systeme ist $\vartheta = 0,85$ und der kritische Polymerisationsgrad $n_\infty = 2,4$. Wenn die Gleichungen ineinander eingesetzt werden, dann erhält man:

$$\Delta T = 2\alpha T_m \left[\frac{n - 2,4}{4} \right]^{0,85}. \quad (45)$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der ersten Keimbildung beim Abkühl-

len und einem Strukturparameter an und gilt nur für $\langle n \rangle$ größer 2,4. Abbildung 57 zeigt diesen Zusammenhang. Es gibt keine Fit-Parameter. Daher kann bei Kenntnis von der Liquidustemperatur und $\langle n \rangle$ die Temperatur berechnet werden, bei der die Schmelze beim Abkühlen den ersten Keim bildet. Diese Temperatur ist unabhängig von der Abkühlrate. Die Frage, ob eine Schmelze nach dem Abkühlen Kristalle enthält, ist damit allerdings nicht beantwortet, da die Keimbildung eine notwendige aber nicht hinreichende Voraussetzung für die Beobachtung von Kristallen in der Schmelze ist. Daher ist es notwendig fest zu stellen, ob der Keim zu einem Kristallit mit zur Beobachtung hinreichender Größe heranwächst. Dieser Wachstumsprozess ist sehr wohl von der Abkühlrate abhängig, genauer genommen ist das Erscheinen eines beobachtbaren Kristallites wahrscheinlicher, wenn die Abkühlrate geringer ist.

Bei Temperaturen höher als $(T_m - \Delta T)$ kann bei Gültigkeit der Gleichung keine Keimbildung stattfinden und damit sollte es selbst bei langwierigen Temperexperimenten bei solchen Temperaturen keine Kristalle geben. Allerdings setzt dies voraus, dass sich $\langle n \rangle$ nicht durch Verdampfung oder Tiegelkorrosion ändert und das bei dieser Wärmebehandlung keine externen Keime z. B. durch Staub oder Tiegelkorrosion in die Schmelze eingetragen werden.

Zanotto [72], [74] beschreibt, dass stabile Gläser im Allgemeinen einen T_g/T_m von 0,6 haben. Genauere Betrachtungen der Gleichung 45 zeigen auf, dass ab einem $\langle n \rangle$ von 3,36 die Temperatur der ersten Keimbildung mit der Transformationstemperatur zusammenfällt. Damit ist zwar gezeigt, dass es auch dann prinzipiell Keimbildung geben kann, diese aber nicht relevant ist, da bei der Temperatur des Auftretens kein Wachstum mehr stattfinden kann. Eines der meistverwendeten Gläser hat die Zusammensetzung $74\text{SiO}_2 \cdot 16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO}$. Für diese Zusammensetzung lässt sich $\langle n \rangle$ mit 3,29 bestimmen. Damit sollte die erste Keimbildung bei Temperaturen stattfinden, die sehr nahe an T_g liegen. Neben der geringen Neigung zur Kristallisation ist eine geeignet niedrige Verarbeitungstemperatur von elementarer Wichtigkeit und durch die Zusammensetzung entsprechend optimiert. Die Verarbeitungstemperatur lässt sich u. a. mit steigendem Netzwerk-wandleranteil verringern. Mit einer Zusammensetzung von $\langle n \rangle = 3,29$ ist hinsichtlich des möglichst hohen Netzwerk-wandlergehaltes für eine geringe Verarbeitungstemperatur und mit einem möglichst geringen Netzwerk-wandleranteil sicher ein Optimum für Kristallisationsneigung gefunden.

8.1.4 Die experimentelle Überprüfung der Theorien beim Abkühlen der Schmelzen

Exemplarisch für eine größere Anzahl von Schmelzzusammensetzungen, die vom Fresnoit abgeleitet werden können, wird hier die Unterkühlungsfähigkeit zweier ausgewählter Zusammensetzungen betrachtet [75].

Die Zusammensetzung Ba075 entspricht Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) mit 0,75 SiO_2 und hat demzufolge die Zusammensetzung $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot 2,75\text{SiO}_2$. Die zweite Zusammensetzung, Ba075red, wurde durch Reduktion von Ba075 hergestellt, wobei 72 % des TiO_2 zu Ti_2O_3 umgesetzt wurden. Die Zusammensetzung der Probe Ba075red ist somit $2\text{BaO}\cdot 0,36\text{Ti}_2\text{O}_3\cdot 0,28\text{TiO}_2\cdot 2,75\text{SiO}_2$. Der Gehalt an Ti_2O_3 wurde mittels Gravimetrie bei der Wärmebehandlung von Ba075red an Luft festgestellt.

Die DTA wurde, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, durchgeführt, wobei die Probe Ba075 sowohl an Luft als auch unter Ar-Atmosphäre eine Unterkühlung von 242 K und die Probe Ba075red in Ar eine Unterkühlung von 45 K aufweisen. Die genaue Analyse der DTA zeigt, dass bei der Keimbildungstemperatur Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) in beiden Fällen die einzige stabile feste Phase ist.

Die klassische Keimbildungstheorie verknüpft die Keimbildungsrate mit Viskosität, Oberflächenspannung und Schmelzenthalpie.

Eine Messung aller Parameter für beide Zusammensetzungen ist nicht direkt möglich, allerdings kann ein Vergleich der beiden Zusammensetzungen die Überprüfung erheblich vereinfachen.

Eine direkte Messung der Oberflächenspannung von Schmelze/Kristall ist in dem interessierenden Temperaturbereich ebenso wenig direkt möglich. Es existiert bei Temperaturen wenig unterhalb der Liquidustemperatur noch nicht einmal eine stabile Grenze Schmelze/Kristall, da bei dieser Temperatur eine große Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

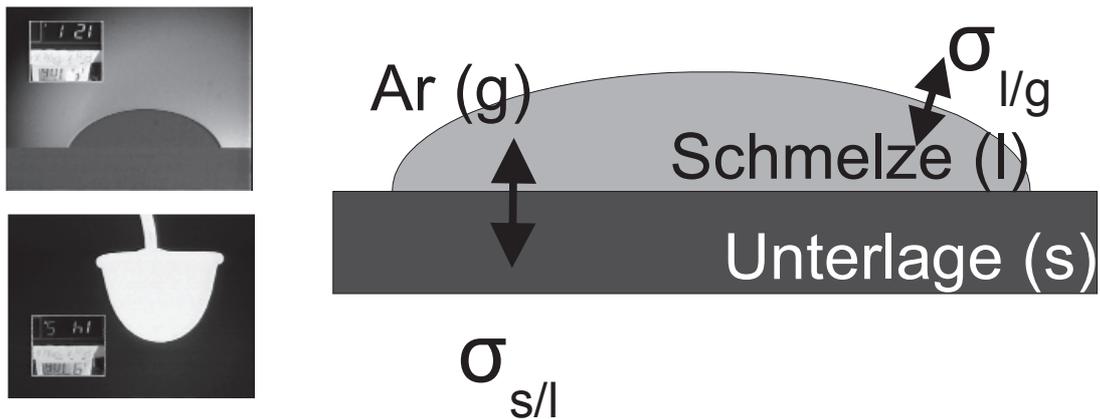


Abbildung 46: Berechnungen und Messungen zur Oberflächenspannung

Allerdings ist es möglich, die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Schmelze/Gas zu bestimmen. Dazu wurde die Methode des hängenden Tropfens [76], [77] verwendet. In Abbildung 46 ist links oben die Anordnung zur Dichte-Messung dargestellt. Dabei wird ein Tropfen der Schmelze auf einer Unterlage auf die zu vermessende Temperatur gebracht und das Volumen unter Annahme von Rotationssymmetrie aus einem Video-Bild berechnet. Zusammen mit der Einwaage des Tropfens ist so die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur zugänglich.

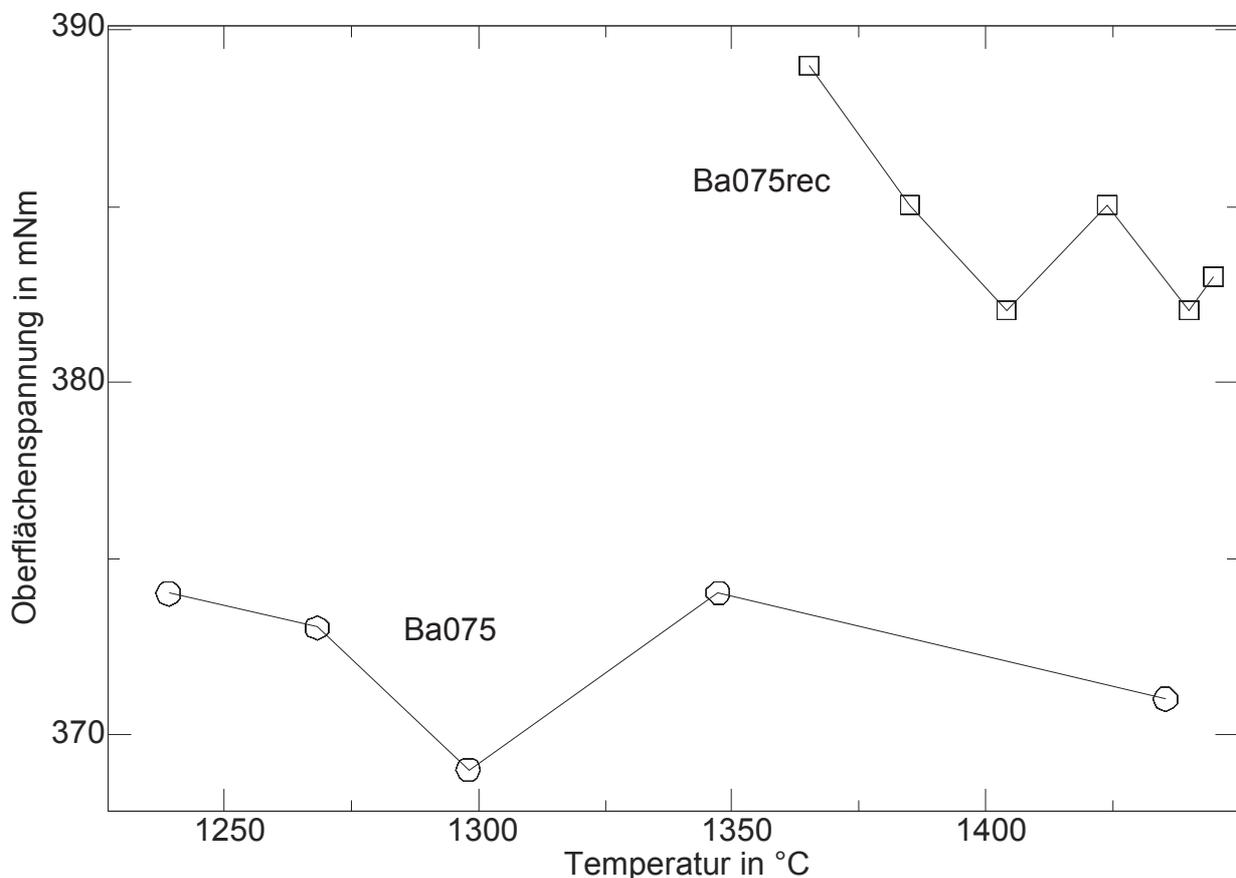


Abbildung 47: Oberflächenspannung Schmelze/Ar bei Ba075 und Ba075red

Die Form des hängenden Tropfens (Abbildung 46 links unten) kann zusammen mit der Dichte zur Berechnung der Oberflächenspannung Schmelze/Gas herangezogen werden. Die Schmelze/Kristall-Oberflächenspannung kann nicht aus den Schmelze/Gas-Oberflächenspannungen berechnet werden. Da sich jedoch nur die Schmelze, nicht jedoch das Gas (Ar) oder die kristalline Phase (Fresnoit) verändern, kann angenommen werden, dass sich die Oberflächenspannung der verschiedenen Grenzflächen mit gleichem Vorzeichen ändert.

Die Resultate für beide Zusammensetzungen sind in Abbildung 47 gezeigt. Bei niedrigen Temperaturen wird die Messung durch Kristallisation begrenzt.

Die Oberflächenspannung der Zusammensetzung Ba075red erscheint um ca. 10 mNm höher als die von Ba075. Da die Methode jedoch einen Fehler von mindestens 5 mNm hat, sollte diese Differenz nicht als signifikant angesehen werden.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Schmelze/Kristall nicht mit der Schmelzzusammensetzung ändert.

Anwendung der klassischen Keimbildungstheorie:

Die einfachste Form der klassischen Keimbildungstheorie, angewendet auf das Unterkühlungsexperiment, ist wie folgt:

$$I = \frac{A}{\eta} \exp \frac{B}{T \Delta T^2} \quad (46)$$

Dabei ist I die Keimbildungsrate, η die Viskosität, T die Temperatur der Keimbildung, ΔT die Unterkühlung und A und B Konstanten.

Die Konstante B wurde für Fresnoit von Zanotto [78], [79] mit $-2,3 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-3}$ bestimmt. Da sich die Oberflächenspannung nicht mit der Schmelzzusammensetzung ändert und die Liquidustemperaturen für beide nicht wesentlich unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass B für die Schmelzen den Wert $-2,3 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-3}$ hat. Für zwei verschiedene Schmelzen mit den Viskositäten η_i und den Unterkühlungstemperaturen ΔT_i gilt somit:

$$\frac{I_{cr} \eta_1}{I_{cr} \eta_2} = \exp B \left(\frac{1}{T_1 \Delta T_1^2} - \frac{1}{T_2 \Delta T_2^2} \right) \quad (47)$$

Die Keimbildungsrate, die die Kristallisation im DTA-Tiegel auslöst, ist in beiden Fällen gleich. Unter der Annahme, dass nur die Viskosität für die unterschiedliche Unterkühlung in diesem System verantwortlich ist, kann das Verhältnis der Viskositäten berechnet werden:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \exp(3477) = 10^{1510} . \quad (48)$$

Eine solche Änderung der Viskosität ist in keinem Fall real. Diese große Zahl kann nicht durch vernünftige Korrekturen der Anfangsannahmen in eine realistische Größenordnung gebracht werden. Selbst die Annahme einer 10-fach höheren katalytischen Aktivität durch das Reduzieren verringert die Viskositätsunterschiede auf genau so unrealistische 151 Größenordnungen.

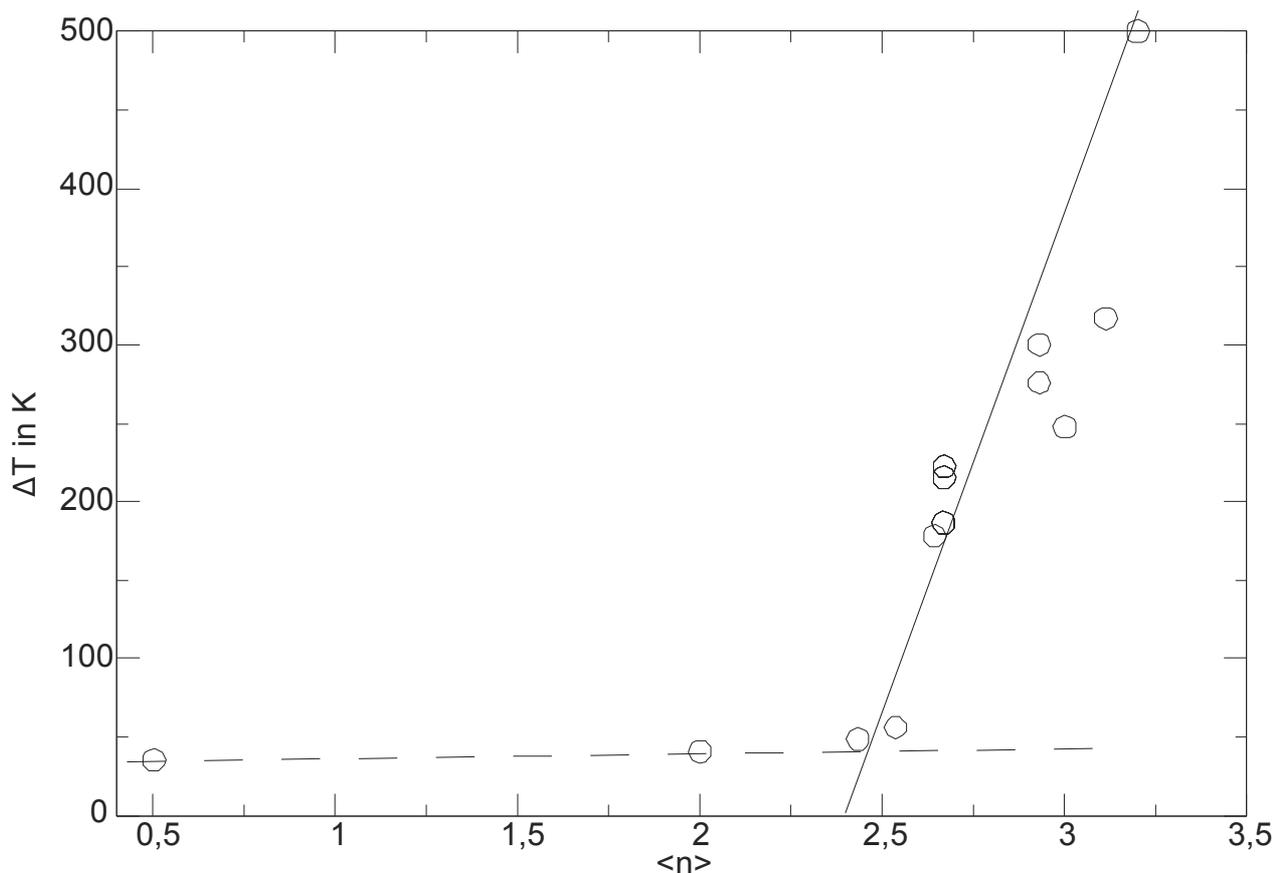


Abbildung 48: Unterkühlung in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad $\langle n \rangle$ in Fresnoit-Systemen mit verschiedenen Substitutionen: Variation des SiO_2 -Gehaltes, Reduktion des TiO_2 zu Ti_2O_3 , Substitution von Ba durch Sr, Substitution von Si durch Ge und Erhöhung des BaO-Gehaltes

Die in Abbildung 48 dargestellten Unterkühlungen variieren in Abhängigkeit vom mittleren Polymerisationsgrad der Schmelze. Die mittlere Polymerisation wurde aus den Schmelzzusammensetzungen berechnet, wobei BaO, SrO und Ti_2O_3 als Netzwerkwandler und SiO_2 , TiO_2 und GeO_2 als Netzwerkbildner angesehen werden. Dabei wurde Gleichung 38 angewendet. Die Punkte sind Messwerte und die Kurven sind nach Gleichung 45 berechnet. Die gestrichelte Linie hat keine theoretische Bedeutung, da Gleichung 45 nur für Wer-

te von $\langle n \rangle$ größer 2,4 gültig ist. Die berechnete Line enthält außer $\langle n \rangle$ keine weiteren Parameter, ist daher auch nicht an die Messwerte angefitet. Die zu $\langle n \rangle$ führenden Werte ergeben sich aus der Zusammensetzung der Schmelze aus der Synthesezusammensetzung und der Aufteilung der Komponenten in Netzwerkbildner und Netzwerkwandler. Die in Abbildung 48 dargestellte durchgezogene Kurve entspricht der in Abbildung 49 berechneten Kurve.

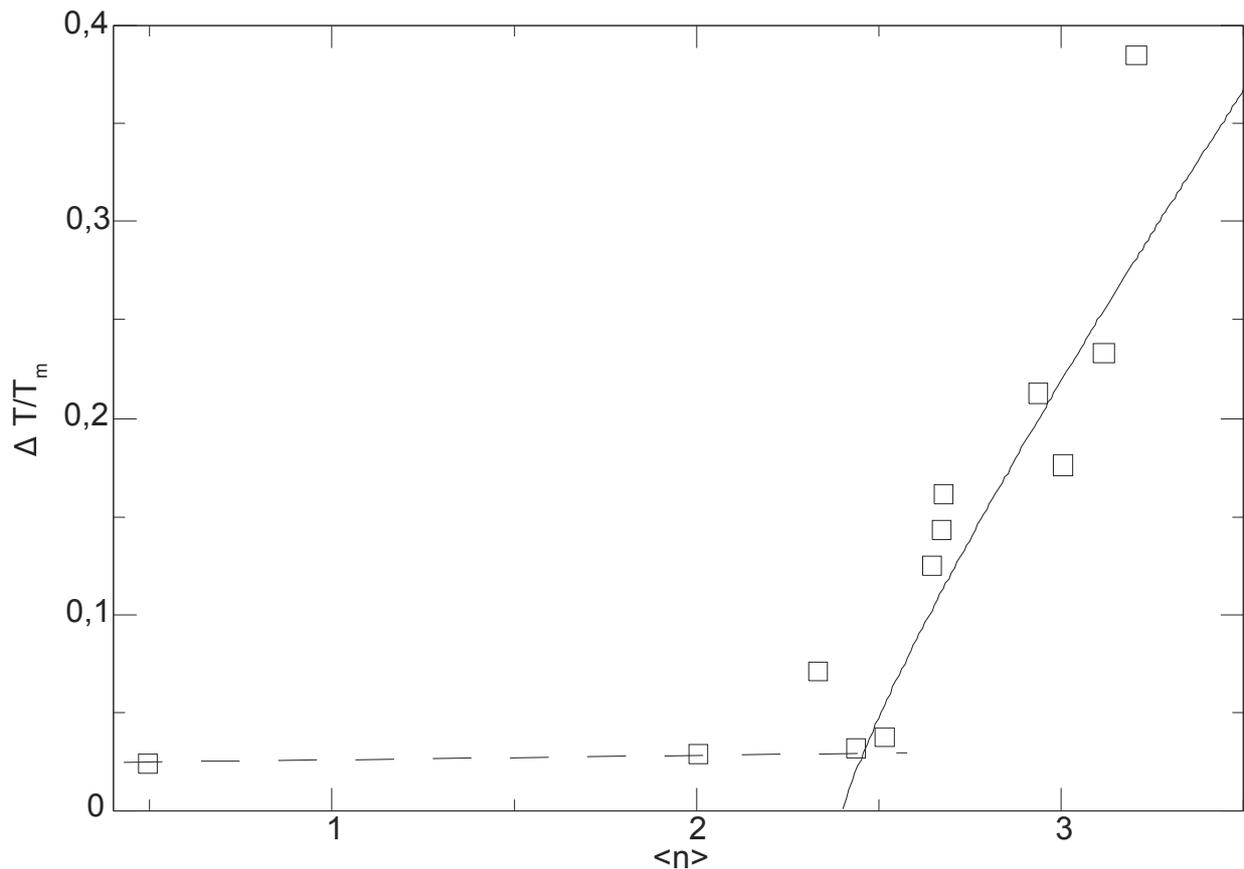


Abbildung 49: Gemessene und berechnete Unterkühlungen im Fresnoit-System in Abhängigkeit von $\langle n \rangle$

Die in Abbildung 50 dargestellte durchgezogene Kurve ist ohne fitbare Parameter aus Gleichung 44 berechnet. Die gestrichelte Linie hat keinen theoretischen Hintergrund, wurde aber zur Orientierung eingezeichnet. Die Punkte in Abbildung 50 stellen die mittels Gleichung 39 aus den Unterkühlungen berechneten Keimradien dar.

Die Übereinstimmung zwischen theoretischer Kurve und den Messwerten ist recht gut. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die theoretische Kurve keine fitbaren Parameter enthält und sich nur aus dem Netzwerkbildner/Netzwerkwandler-Verhältnis berechnet, ist das bemerkenswert. Ebenfalls sollte berücksichtigt werden, dass sowohl Ti^{3+} als auch Ba^{2+} und Sr^{2+} als Netzwerkwandler und dass sowohl Ti^{4+} und Si^{4+} und Ge^{4+} als Netzwerkbil-

der angesehen werden, was gewiss ein grobe Vereinfachung darstellt. Trotzdem ist die Übereinstimmung bemerkenswert gut.

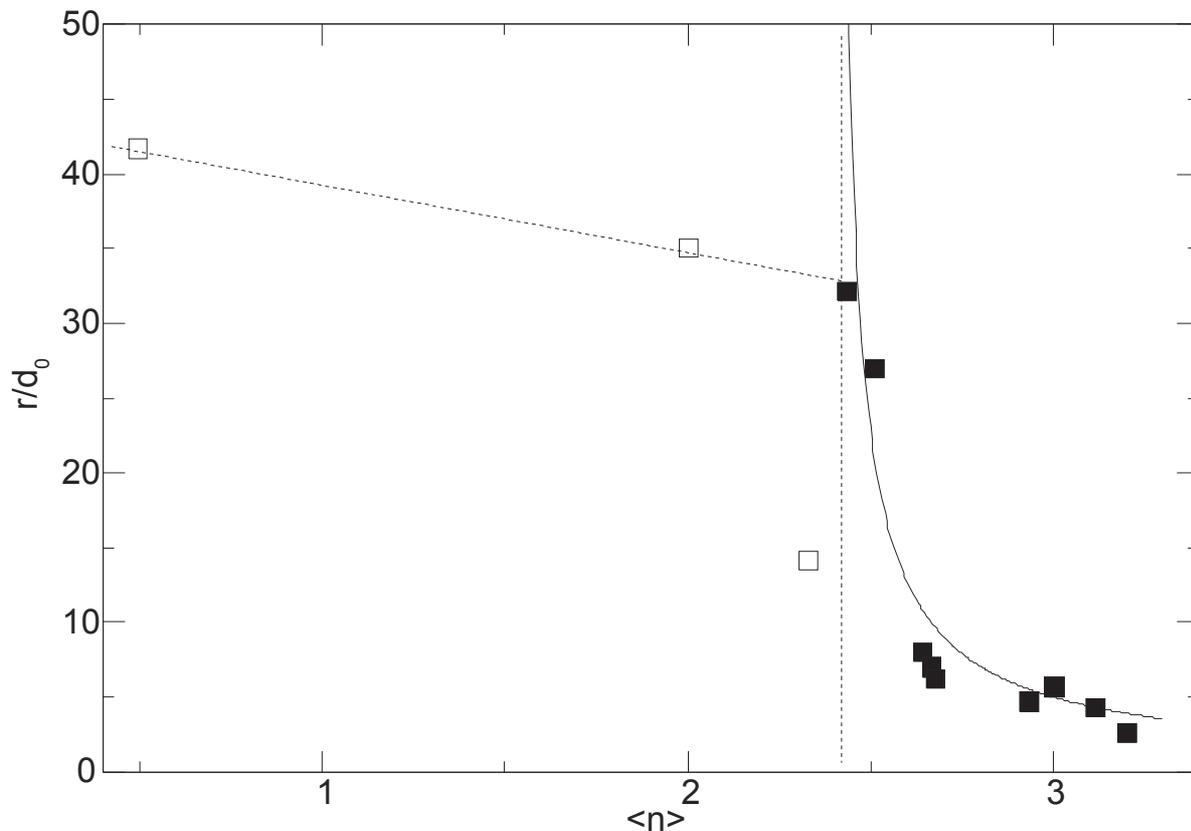


Abbildung 50: Normierter Durchmesser der Keime im Fresnoit-System, die Punkte stellen die Messwerte dar. Durchgezogene Linie: theoretische Kurve nach Gleichung 44.

Die kleinsten Keime, die sich bei der größten Unterkühlung bilden, sind etwa $3d_0$ groß. Damit befinden sich im Keim ca. 110 Formeleinheiten Fresnoit. Diese Zahl stimmt recht gut mit der üblichen Anzahl von Ag-Atomen in einem fotografischen gebildeten Keim in Ag-Halogenid-Kristallen überein.

8.1.5 Zusammenfassung:

Die Unterkühlung der Fresnoit-Schmelzzusammensetzungen bei der DTA kann durch die klassische Keimbildungstheorie nicht befriedigend beschrieben werden, obwohl eine Gültigkeit der klassischen Keimbildung in diesem Temperaturbereich prinzipiell gegeben sein sollte. Für eine Auswahl von zwei exemplarischen und einfach zu unterscheidenden Zusammensetzungen sind in einem aufwendigen Verfahren alle notwendigen Parameter für die klassische Keimbildung bestimmt und in die klassische Keimbildungstheorie einge-

setzt worden, ohne dass dies zu einem befriedigenden Ergebnis führte. Andere Zusammensetzungen haben zum Teil erheblich größere Unterschiede in der Unterkühlung, so dass hier die Resultate aus der klassischen Keimbildungstheorie noch weiter von der Realität entfernt sind. Die berechneten Unterschiede der Viskosität sind so gravierend, dass die Unwägbarkeiten der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Konstante B (siehe Gleichung 46) für eine Erklärung nicht hinreichend sind.

Die strukturbasierte Beschreibung der Keimbildung geht zwar auch von einem kritischen Keim aus, substituiert jedoch den präexponentiellen Faktor durch einen aus dem $\langle n \rangle$ -Parameter berechneten Wert. Im Prinzip wird hier ein aktives Zentrum eingeführt (floppy region), die durch eine hohe Beweglichkeit der Partikel und eine definierte räumliche Ausdehnung gekennzeichnet ist. Die räumliche Ausdehnung wird durch den Polymerisationsgrad der Schmelzzusammensetzung unter einer geometrischen Annahme (Percolation) berechnet. Außer der Zusammensetzung und der Festlegung der Netzwerkwandler und Netzwerkbildner werden keine weiteren Annahmen gemacht. Im Fall von Fresnoit-basierten Schmelzen kann eine gute Übereinstimmung von theoretischen und gemessenen Werten festgestellt werden.

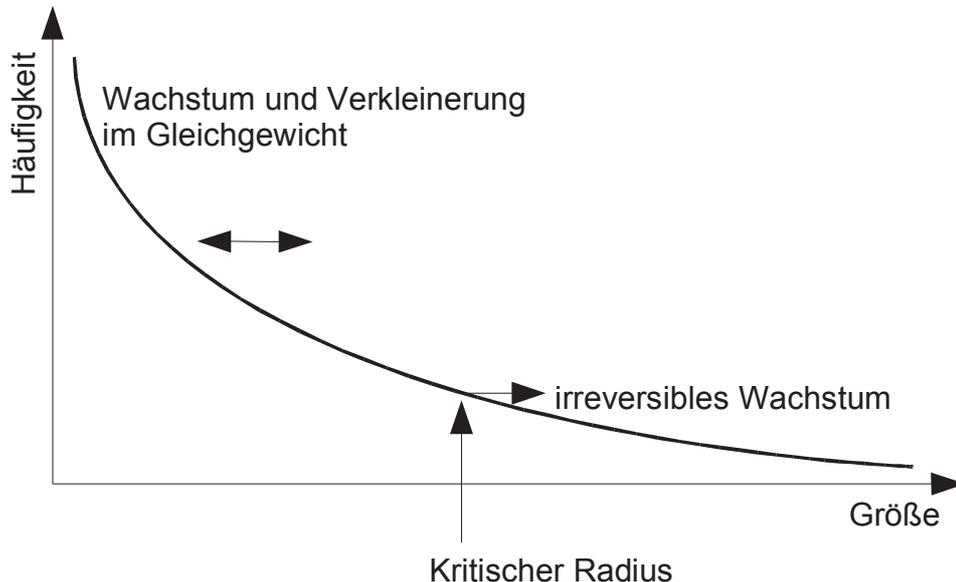


Abbildung 51: Schematisches Wachstum

In Abbildung 51 ist die Größenverteilung schematisch dargestellt. Im Bereich von kleinen floppy regions ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Region sich vergrößert, genauso hoch wie die, dass sie sich verkleinert. Diese Situation ist am kritischen Radius anders. Hier wächst der sich in der floppy region bildende Kristallit irreversibel. Damit werden aus dem dynamischen Gleichgewicht immer Objekte mit der Größe des kritischen Keimes entfernt

und wachsen.

Aus dieser Betrachtungsweise ergibt sich zwanglos ein Maximum in der Keimbildungsrate. Bei niedrigen Temperaturen ist zwar der kritische Keimradius klein und damit treten viele Kristallite in die Phase des irreversiblen Wachstums ein, allerdings geschieht dies wegen der kleinen Wachstumsrate sehr langsam. Bei hohen Temperaturen ist die Wachstumsgeschwindigkeit zwar hoch, jedoch existieren kaum floppy regions, die groß genug sind, um den irreversiblen Wachstumsschritt zu vollziehen, da der kritische Keimradius entsprechend groß ist.

Die Verteilungsfunktion der Größe der floppy regions hängt nach der floppy-mode-Theorie nur von $\langle n \rangle$ ab. Im isochemischen Fall sollte daher die Keimbildung ein stetiger Prozess sein. Wenn in den floppy regions mit der Zusammensetzung $0,444\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,556\text{SiO}_2$ ein Kristall mit der Zusammensetzung $0,333\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,667\text{SiO}_2$ gebildet wird, dann steht überschüssiges Li_2O zur Bildung weiterer floppy regions zur Verfügung. In dieser Funktion kann das Li_2O als Katalysator für die Keimbildung betrachtet werden.

Falls die Keime aus kristallinem Lithium-Metasilicat ($0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,5\text{SiO}_2$) bestehen würden, dann wäre in ihnen das Li_2O festgesetzt und könnte nicht mehr zur Bildung neuer floppy regions beitragen, weil sich das $\langle n \rangle$ der verbleibenden Schmelze erhöht. Dieser Effekt ist allerdings erst dann von Wichtigkeit, wenn der Anteil der Metasilicat-Phase zu einer merklichen Verschiebung von $\langle n \rangle$ zu höheren Werten führt. In diesem Fall wird die Anzahl der Keime, die mit der Zeit gebildet werden können, immer kleiner. Somit sollte bei der Keimbildung eine Sättigung zu beobachten sein, das heißt es bilden sich mit zunehmender Zeit immer weniger Keime. Dieses Verhalten wurde von [80] für $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ beschrieben und auf die Verringerung der Volumenanteile der Schmelze zurückgeführt. Die Annahme von floppy regions verstärkt diesen Effekt allerdings, da nicht nur das Keimvolumen nicht mehr an der Keimbildung beteiligt ist, sondern die verbleibende flüssige Phase auch noch rigider wird und damit weniger floppy regions enthält. In demselben Artikel sind auch Sättigungserscheinungen bei heterogener Keimbildung vorgestellt. Die sich in Keime umwandelnden floppy regions könnten auch als Beispiel für heterogene Keimbildung aufgefasst werden, wenn der entstehende Keim die floppy region verbraucht, wobei die Neubildung von floppy-regions durch die Festsetzung von Li_2O verlangsamt wird. Auch in diesem Fall kann die Beschreibung der Keimbildung mittels floppy region zwanglos in die Vorstellungen der heterogenen Keimbildung überführt werden, wenn angenommen wird, dass die aktiven Zentren die floppy regions mit einem Radius größer als der kritische Keimradius sind.

Falls sich als Keime Disilicate bilden, dann erfolgt die Verstärkung der Sättigungserscheinungen durch Erhöhung von $\langle n \rangle$ nicht, da Schmelz- und Keimzusammensetzung identisch sind.

8.2 Nichtstationäre Zeitverzögerungen

Die Entstehung von Keimen ist ein Vorgang, der kaum direkt experimentell nachgewiesen werden kann. Die Mikroskopie müsste dazu in situ in Bereichen von fünf inneratomaren Abständen Flüssigkeiten von Kristallen unterscheiden können. Erschwerend kommt hinzu, dass die Keime eine geringe Konzentration aufweisen. Die laterale Auflösung ist nur mit Elektronenmikroskopie oder AFM zu erreichen. Weitere Probleme sind dadurch gegeben, dass diese Methoden nur die unmittelbaren Oberflächen beobachten können, deren Keimbildung sich jedoch drastisch von der Volumenkeimbildung unterscheiden kann. Eine Präparation des Probenvolumens ist schwierig, insbesondere weil hierbei weitere Keimbildung ausgeschlossen werden muss. Andererseits könnte die Elektronenbestrahlung Keimbildung sowohl auslösen als auch gebildete Keime amorphisieren.

Daher ist ein weiterer thermischer Schritt notwendig. Dieser schließt sich an die Wärmebehandlung bei der Keimbildungstemperatur an und bewirkt das Wachstum der Keime zu mikroskopisch beobachtbaren Kristallen. Damit wird das Problem des Nachweises von Kristalliten in sehr kleinen Volumina verringert und die größeren kristallinen Bereiche sind nicht mehr der Gefahr der Amorphisierung ausgesetzt. Üblicherweise werden vergleichsweise kleine Proben nach der Keimbildung schnell auf eine Temperatur hohen Kristallwachstums gebracht und einige Zeit getempert. Zusammen mit dem darauf folgenden Abkühlen haben die Proben folgende thermische Behandlungen hinter sich:

1. thermisches Gleichgewicht oberhalb der Liquidustemperatur beim Schmelzen,
2. schnelles Abkühlen bei Temperaturen hoher Wachstumsgeschwindigkeit beim Gießen,
3. weiteres Abkühlen im Temperaturbereich der Keimbildung, erste Keimbildung,
4. Wiederaufheizen im Temperaturbereich der Keimbildung, zweite Keimbildung,
5. schnelles Aufheizen in den Temperaturbereich hohen Kristallwachstums,
6. Haltezeit im Temperaturbereich des hohen Kristallwachstums,
7. Abkühlen auf Raumtemperatur, dritte Keimbildung.

Im Folgenden sollen die Prozesse beschrieben werden, bei denen sich die Wärmebehandlungen 4 und 5 auf die Anzahl der beobachteten Kristallite auswirkt. In der Literatur wird ein Effekt beschrieben, der als Induktionsperiode experimentell beobachtet wurde

[81], [82] und [83]. Dieser Effekt beschreibt eine Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate, wobei die Rate zunächst Null ist und diese nach einer bestimmten, von der Temperatur der Keimbildung abhängigen, Zeit einen konstanten Wert erreicht. Die Induktionszeit ist um so größer, je geringer die Temperatur der Keimbildung ist.

Diese Induktionszeit ist die maximale Zeit, bei der sich beim Tempern innerhalb der Keimbildungstemperatur keine beobachtbaren Kristallite bilden. Voraussetzung für das Sichtbarwerden eines Kristallits sind zwei Bedingungen: 1. es muss ein Keim vorhanden sein und 2. dieser Keim muss auf Beobachtungsgröße gewachsen sein. Die Bedingungen sind sowohl notwendig als auch hinreichend. Für das Nichtauftreten eines beobachtbaren Kristallits kann es genau zwei Ursachen geben: 1. es wurden innerhalb der Zeit, bei der die Probe Keimbildungstemperatur hatte, keine Keime gebildet, und/oder 2. die gebildeten Keime sind nicht gewachsen bzw. haben sich wieder aufgelöst.

Für beide Fälle wurden theoretische Modelle entwickelt.

Eine Induktionsperiode wurde in [81] auf Vorgänge zurückgeführt, die sich bei der Keimbildung ereignen. Dazu wurden für die Größenänderung der Cluster drei verschiedene Wachstumsmechanismen postuliert: Fluctuational drift für kleine Cluster, diffusion zone für mittlere Cluster und deterministic growth für große Cluster und makroskopische Kristalle. Mit allen Parametern und Korrekturfaktoren für diese drei Mechanismen kann eine Induktionsperiode berechnet werden.

Bei einer wesentlich einfacheren Vorstellung über das Entstehen der Induktionsperiode wird nur ein Wachstumsmechanismus angenommen. Diese Idee wurde erstmals von [84] entwickelt und dann von [85] quantifiziert. Die Wachstumsgeschwindigkeiten für diesen Mechanismus werden aus makroskopischen, experimentell bestimmten Werten zu niedrigen Temperaturen extrapoliert.

Anhand des Systems $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ soll dargestellt werden, wie die Induktionszeit in einem 2-Stufen-Temperexperiment entsteht. Das System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ eignet sich gut, da es bereits intensiv untersucht wurde. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die klassische Keimbildungstheorie die Entstehung der Keime bei der Wärmebehandlung im Bereich 4 beschreibt. Die Anwendung der klassischen Keimbildungstheorie beschränkt sich auf einen Fit der Parameter mit Hilfe der experimentell bestimmten stationären Keimbildungsrate und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Damit wird die Gleichung der klassischen Keimbildungstheorie als Interpolationsgleichung für die Keimbildung benutzt. Folglich ist es nicht notwendig, den physikalischen Sinn der gefitteten Parameter zu betrachten.

Aus Gleichung 1 kann mit Hilfe der Annahme, dass es einen Cluster mit dem Radius r_{\max} gibt, der ein maximales ΔG aufweist, die Größe dieses Clusters aus der Oberflächenspan-

nung und ΔG_v berechnet werden:

$$r_{max} = \frac{2\sigma_{of}}{\Delta G_v} \quad (49)$$

Die freie Enthalpie berechnet sich wie folgt:

$$\Delta G_{max} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{of}^3 V_m}{\Delta G_v^2} \quad (50)$$

Für ΔG_v kann angenommen werden [86]:

$$\Delta G_v = C_1 - C_2 T \quad (51)$$

Die Keimbildungsrate kann berechnet werden mittels:

$$I_n = A \frac{T}{\eta} \exp\left(\frac{-\Delta G_{max}}{kT}\right) \quad (52)$$

Die Viskosität ist nach VFT:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{T - T_0}\right) \quad (53)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 50 und 53 in Gleichung 52 kann die Keimbildungsgeschwindigkeit bei Kenntnis der Parameter berechnet bzw. experimentelle Daten für die stationäre Keimbildung (d. h. bei klassischen Keimbildungstemperaturen) für unendlich lange Zeiten angepasst werden.

Die für die Berechnungen notwendigen Daten sind in Tabelle 11 aufgelistet [85] und [86].

Tabelle 11:

Daten	Bedeutung, Herkunft	Wert
η_0	Präexponentieller Fitparameter der VFT-Gleichung [86]	64,6 Pas
E	Exponentieller Fitparameter VFT-Gleichung[86]	1346,6 K
T_0	Temperaturkorrektur der VFT-Gleichung[86]	595 K
V_m	Molares Volumen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	6,15E-5 m ³ /mol
C_1	Fitparameter in Formel 51 [86]	53368 J
C_2	Fitparameter in Formel 51 [86]	39,37 J/K
A	Präexponentieller Faktor unter der Annahme $I_{max} = 2,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ Mittelwert aus [86]	1,75E+043
C_3	Präexponentieller Fitparameter KWG[87]	2,691E11 m/s
C_4	Exponentieller Fitparameter KWG [87]	-38383 K ⁻¹
σ_{of}	Oberflächenspannung Schmelze/Kristall [88]	0,19 J/m

Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildung ist in Abbildung 52 dargestellt (linke Skala). Die Temperatur des Keimbildungsmaximums ergibt sich aus den Konstanten η_0 , E , T_0 , C_1 , C_2 und σ_{of} . Änderungen von σ_{of} führen zu einer drastischen Veränderung in der Keimbildungsrate. Allerdings, wenn A auf $I_{\max} = 2,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ angepasst wird, sind die Änderungen marginal, d. h. die Form der Temperaturabhängigkeit der Keimbildung ist im Wesentlichen dieselbe. Die Erhöhung von σ_{of} von 0,19 auf 0,22 verschiebt das Maximum der Keimbildung (T_n) von 707 K auf 689 K. Diese Änderung ist für prinzipielle Aussagen der folgenden Ableitung unerheblich.

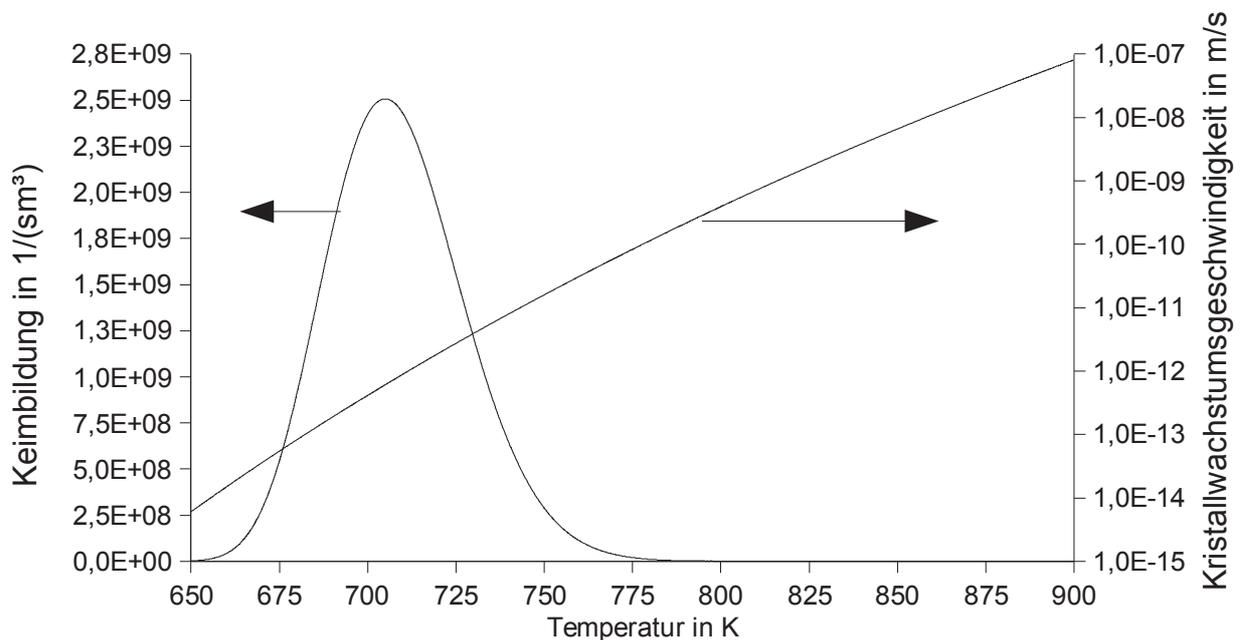


Abbildung 52: KWG und Keimbildungsrate von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Die KWG berechnet sich nach [87] aus der vergleichsweise einfachen Formel:

$$KWG = C_3 \exp\left(\frac{C_4}{T}\right). \quad (54)$$

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 52 logarithmisch dargestellt (rechte Skala).

Mit Kenntnis von Keimbildung und Kristallwachstumsgeschwindigkeit kann eine zur Keimbildungsgeschwindigkeitsbestimmung nötige 2-Stufen-Wärmebehandlung hinsichtlich der Anzahl der sichtbaren Kristallite berechnet werden.

Da sowohl σ_{of} als auch ΔG_v bekannt sind, lässt sich nach Gleichung 49 der kritische Radius für jede Temperatur bestimmen. Alle Cluster, die kleiner sind als der kritische Radius, lösen sich auf und alle, die größer sind, wachsen weiter.

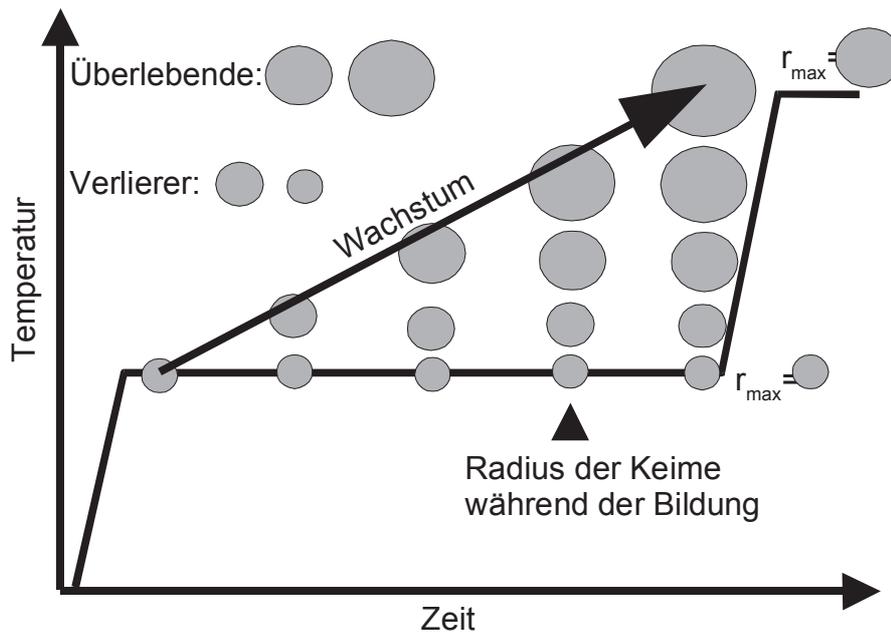


Abbildung 53: Schematische Darstellung der simultanen Keimbildung und des Wachstums

Die in Abbildung 53 schematisch dargestellten Vorgänge beschreiben zunächst die Zeitabhängigkeit der Temperaturbehandlung. Die erste Haltezeit ist im Bereich der Keimbildung, es folgte eine „Temperaturrampe“ und anschließend die Haltezeit zum Wachstum der Kristalle zu beobachtbaren Objekten. Die Keimbildung, das heißt die Produktion von Clustern mit der für die Keimbildungstemperatur notwendigen kritischen Größe, findet in der ersten Haltezeit mit einer konstanten Rate statt. Simultan dazu wachsen die bereits gebildeten Keime. Während der Rampe werden alle Keime aufgelöst, die irgendwann kleiner als der kritische Radius sind. Es bleiben vorwiegend solche Keime übrig, die zum Anfang gebildet wurden und somit genug Zeit zum Wachsen hatten.

Abbildung 54 zeigt das Resultat einer genauen Berechnung der Auflösungen in der Rampe an. Da auch während des Aufheizens Wachstum stattfindet, vergrößert sich der gebildete Keim, wenn er nicht irgendwann kleiner als der kritische Radius wird. Es zeigt sich, dass erst ab Kurve 12 die Kristalle nicht mehr aufgelöst werden.

In Abbildung 55 ist die Anzahl der Keime, die sich während der Keimbildungstemperatur bilden und die Anzahl der Keime, die die Temperaturrampe überleben, in Abhängigkeit von der Haltezeit bei Keimbildungstemperatur dargestellt. Die Simulation wurde numerisch durchgeführt, wobei die Zeit in hinreichend kleinen Schritten verändert wurde und dann die „Überlebenden“ von den „Verlierern“ durch einen Vergleich mit dem kritischen Radius bei der entsprechenden Temperatur getrennt wurden. Nur Keime, die bei der

Keimbildungstemperatur, wie in Kurve 21 repräsentiert, lange genug wachsen konnten, überleben den folgenden Temperschritt.

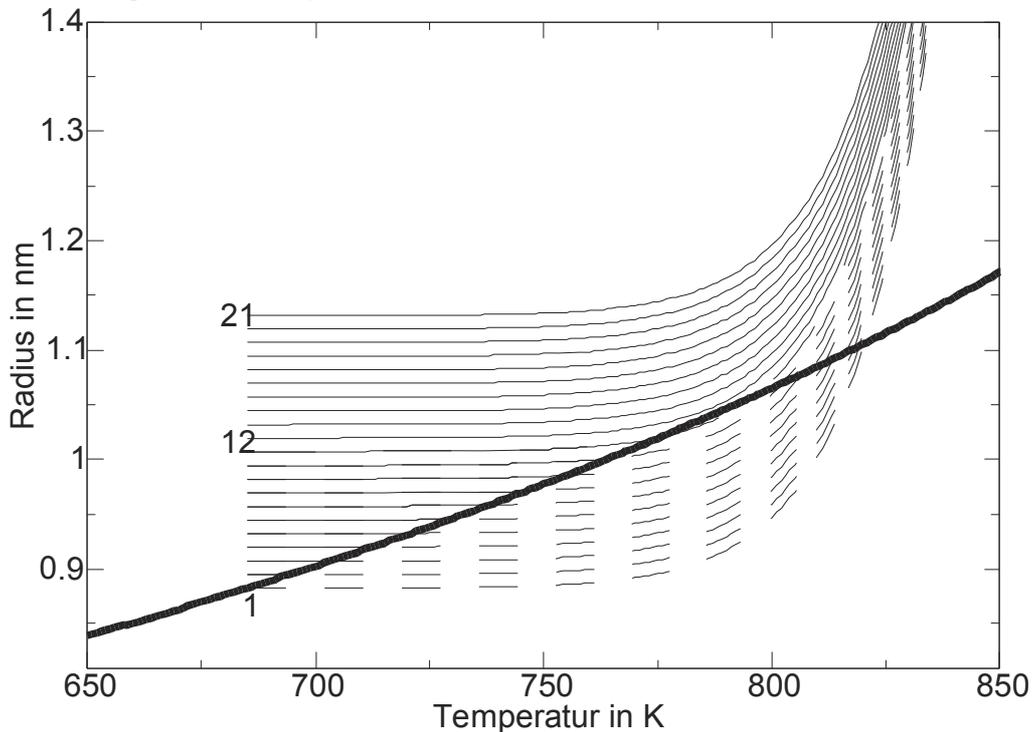


Abbildung 54: Keimbildung und Wachstum bei einem 2-Stufen-Temperprozess. Angenommene Heizrate: 100 K/s. Fette Linie: kritischer Radius. Die Linien 1-21 symbolisieren das Wachstum der Keime bei Keimbildungstemperatur. Die 1. Linie ist ein ganz am Ende der Keimbildung entstandener Keim und die 21. Linie ist ein ganz zu Anfang gebildeter Keim, der über die gesamte Keimbildungszeit gewachsen ist. Die gestrichelten Linien zeigen in der Rampe aufgelöste Kristalle an.

Die numerischen Berechnungen lassen sich nun für verschiedene Keimbildungstemperaturen durchführen. In Abbildung 56 ist zu sehen, dass die Zeit, bei der die Zahl der Keime noch nicht konstant steigt, mit abnehmender Keimbildungstemperatur immer größer wird. Dies ist auf geringere Wachstumsraten bei Keimbildungstemperatur und kleineren kritischen Radien bei geringeren Temperaturen zurückzuführen.

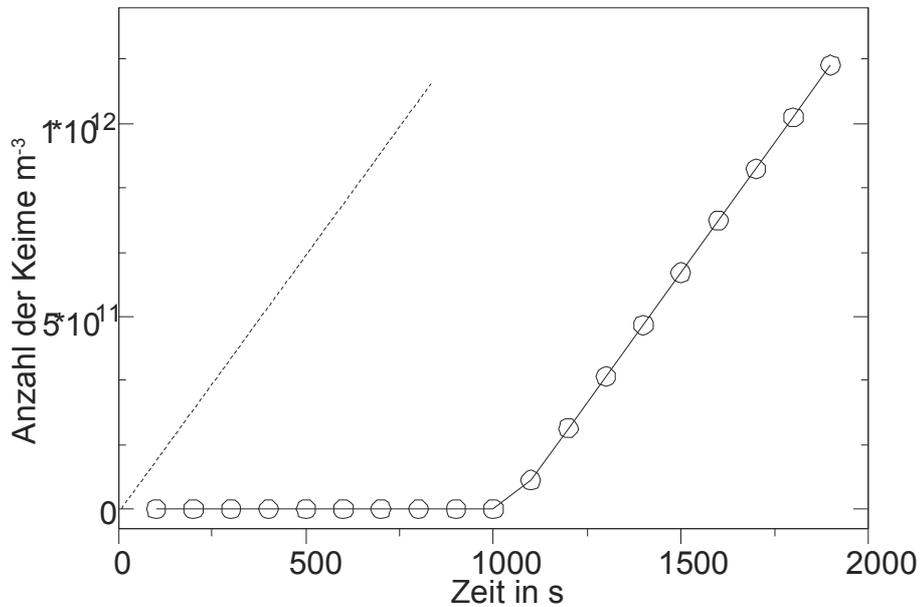


Abbildung 55: Keimbildung mit anschließender Temperaturbehandlung (Heizrate 100 K/s, Keimbildungstemperatur $T_n - 20$ K). Gestrichelte Linie links: Zahl der bei der Keimbildungstemperatur entstandenen Keime, volle Linie: Keime nach dem Aufheizen (T_n : Temperatur der maximalen Keimbildungsrate)

Als letzte Einflussgröße bleibt der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit der Rampe auf die Zahl der überlebenden Keime zu untersuchen.

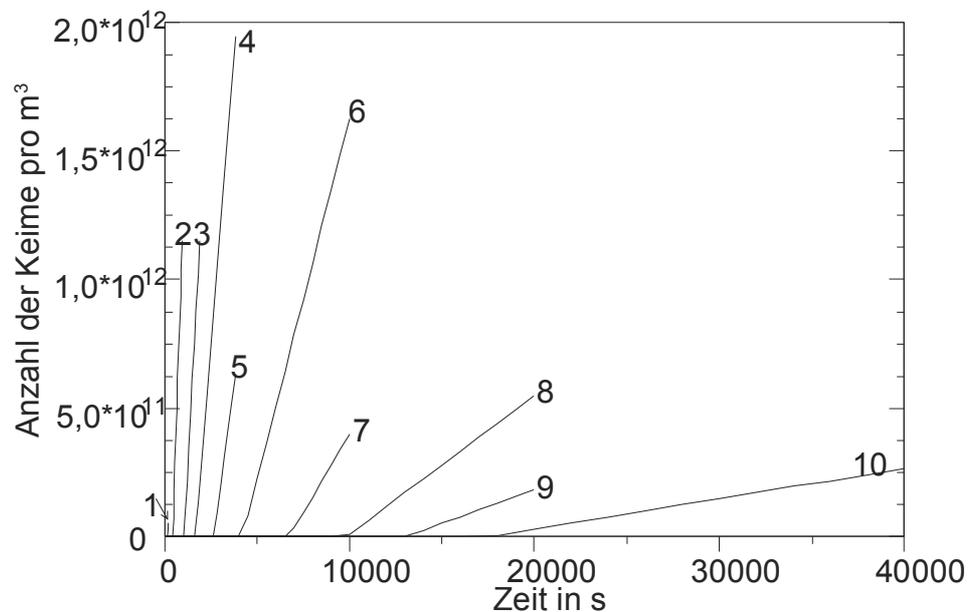


Abbildung 56: Anzahl der überlebenden Keime in Abhängigkeit von der Zeit und von der Temperatur der Keimbildung: 1: T_n , 2: $T_n - 10$ K, 3: $T_n - 20$ K, 4: $T_n - 25$ K, 5: $T_n - 30$ K, 6: $T_n - 35$ K, 7: $T_n - 40$ K, 8: $T_n - 44$ K, 9: $T_n - 47$ K, 10: $T_n - 50$ K.

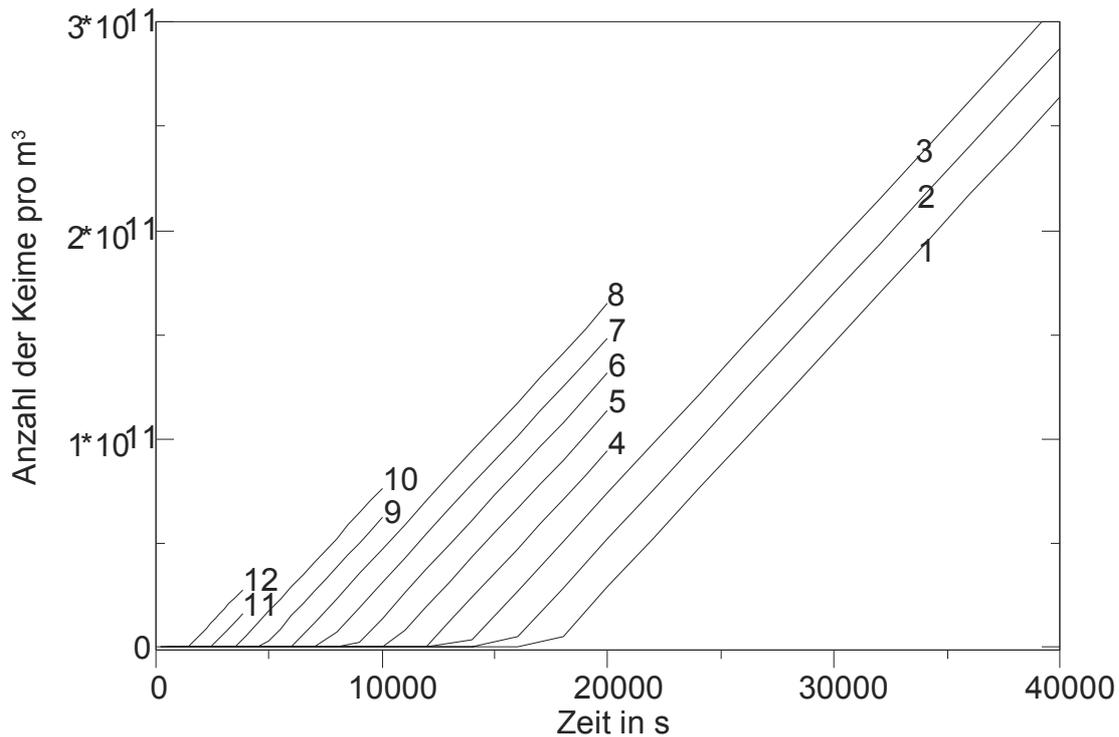


Abbildung 57: Anzahl der überlebenden Keime in Abhängigkeit von der Zeit nach der Keimbildung: 1: 100 K/s, 2: 50 K/s, 3: 25 K/s, 4: 12,5 K/s, 5: 6,25 K/s, 6: 3,125 K/s, 7: 1,56 K/s, 8: 0,78 K/s, 9: 0,39 K/s 10: 0,2 K/s 11: 0,1 K/s 12: 0,05 K/s

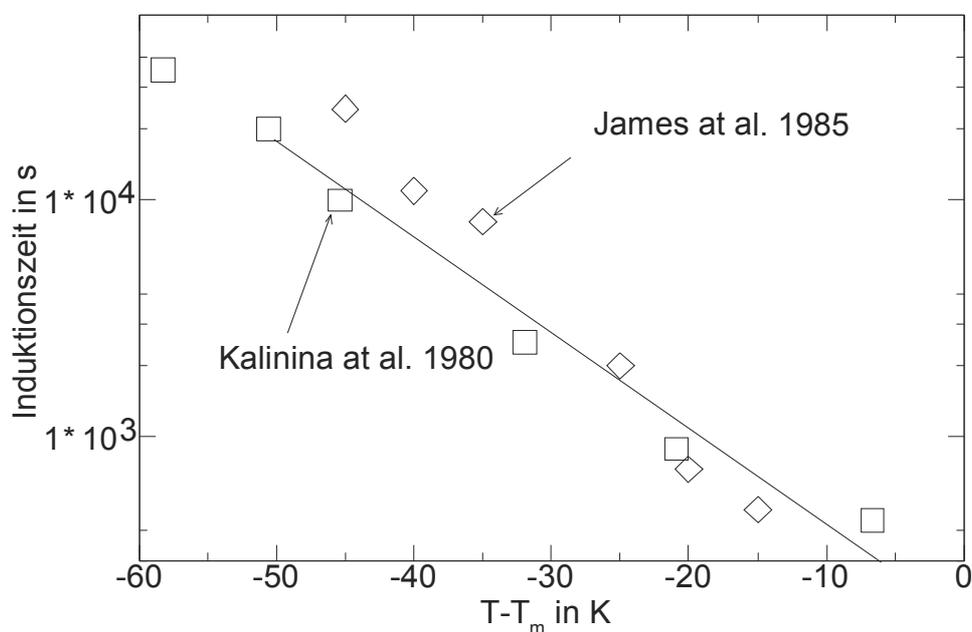


Abbildung 58: Vergleich: Berechnete Induktionszeiten (durchgezogene Linie) und Literaturdaten James [86], Kalinina [89]

Abbildung 57 zeigt, dass bei kleineren Aufheizraten weniger Zeit in der Keimbildung notwendig ist um Überlebende zu beobachten. Dieses ist auf das Wachstum während des

Aufheizens zurückzuführen.

Die berechneten Daten stimmen gut mit den gemessenen Literaturwerten überein (Abbildung 58).

8.2.1 Zusammenfassung:

Das hier vorgestellte Verfahren zur Berechnung der Induktionsperiode bei einem 2-Stufen-Temperprozess geht von einer zeitunabhängigen Keimbildung im ersten Tempereschritt aus. Diese wird aus den experimentellen Daten mit Hilfe von Gleichungen aus der klassischen Keimbildungstheorie interpoliert. Weiterhin wird angenommen, dass die Kristallwachstumsrate sowohl im Bereich des ersten als auch des zweiten Temperschrittes demselben Mechanismus unterliegt und damit die Kristallwachstumsraten im Keimbildungsbereich aus den Kristallwachstumsraten im Entwicklungsbereich extrapoliert werden können. Als Mechanismus wird ein durch den Antransport limitiertes Wachstum angenommen. Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit den gemessenen Werten aus der Literatur überein.

Eine weiterer Vorteil ist, dass sich die hier dargestellten Berechnungen auf einen 1-Stufen-Prozess übertragen lassen. Die Induktionsperiode ist hier durch die untere Detektionsgrenze für die Größe der Kristallite gegeben und die Keime benötigen eine gewisse Zeit, um genau auf diese Größe zu wachsen. Eine Auflösung von Keimen findet in diesem Fall nicht statt.

Die Auflösung von Keimen könnte vermieden werden, wenn die Aufheizrate so gewählt wird, dass die Keime schneller wachsen als sich der kritische Radius vergrößert. Allerdings ist dann mit einer erheblichen Verfälschung der Keimbildungsrate zu rechnen, da sich während dieses Aufheizens auch Keime bilden. Dieser Effekt ist dadurch verschärft, dass sich eine Induktionsperiode insbesondere bei Temperaturen geringer als der des Keimbildungsmaximums beobachten lässt.

Die vorgestellten Berechnungen basieren darauf, dass die drei Parameter 1. Aufheizrate, 2. Änderung des kritischen Radius mit der Temperatur und 3. Kristallwachstumsgeschwindigkeit derart dimensioniert sind, dass in der ersten Haltezeit gebildete Keime während des Aufheizens aufgelöst werden, wenn diese in der ersten Temperzeit nicht genug Zeit zum Wachsen hatten. Es ist daher zu erwarten, dass 1. bei sehr niedrigen Aufheizraten, 2. bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten (Temperaturen $\gg T_n$) oder 3. bei geringer Änderung des kritischen Radius mit der Temperatur keine Induktionsperiode auftritt bzw. die-

se andere Ursachen hat als die hier beschriebenen.

Die hier vorgestellten Annahmen sind erheblich einfacher als die zur Beschreibung der Induktionsperiode in [81] und führen zu einer hinreichenden Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

9 Wachstumsgeschwindigkeiten

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist bei verschiedenen Temperaturen und Schmelzzusammensetzungen höchst unterschiedlich. Es gibt allerdings einige definierte Punkte, an denen die Geschwindigkeit festliegt. So ist die Liquidustemperatur die Temperatur, bei der feste und flüssige Phase im Gleichgewicht zueinander vorliegen. Die molekularkinetische Definition des Gleichgewichts beschreibt, dass an der Grenzfläche genauso viele Partikel die feste Phase in die flüssige verlassen wie Partikel von der flüssigen Phase in die feste Phase übertreten. Die makroskopische Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ist vernachlässigbar klein. Wird die Temperatur über die Liquidustemperatur erhöht, verlassen mehr Partikel die feste Phase als in sie eingebaut werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit in diesem Fall ist negativ, d. h. der Kristall schmilzt. Wird die Temperatur unter die Liquidustemperatur gesenkt, verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des Einbaus in die feste Phase, die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist positiv. Klassischerweise sind vollständige Kristallwachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für Systeme bekannt, die sich mit lichtmikroskopischen Methoden relativ einfach bestimmen lassen.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird bei weiterer Senkung der Temperatur nicht mehr durch die dynamischen Gleichgewichte an der Phasengrenze bestimmt, sondern durch den zunehmend langsameren Antransport der Partikel an die Phasengrenze. Sinken die Temperaturen unter T_g , kommt der Antransport komplett zum Erliegen und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird Null.

Beide Effekte kombiniert führen zu einem Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen als der des Maximums sinkt die makroskopische Kristallwachstumsgeschwindigkeit aufgrund des kleiner werdenden Anteils eingebauter Partikel in die feste Phase. In diesem Temperaturbereich ist anisometrisches Wachstum zu erwarten, da die Einbauwahrscheinlichkeit mit der kristallographischen Richtung erheblich variieren kann und damit die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung ebenfalls variiert.

Im Fall von Kristallen, die bei deutlich niedrigeren Temperaturen gewachsen sind, ist der Antransport durch die für gewöhnlich isometrische Schmelze entscheidend. Damit sind hier im Wesentlichen kugelförmige Kristalle zu erwarten.

Im konkreten Experiment ist daher sorgfältig darauf zu achten, was genau gemessen wurde und unter welchen Bedingungen die Messung erfolgte. So kann die latente Wärme

beim Kristallisieren die für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit entscheidende Phasengrenztemperatur erhöhen. Im Extremfall kann Wärmeabtransport von der Phasengrenze die Kristallwachstumsgeschwindigkeit dominieren. Derartige Effekte sind insbesondere bei hohen Temperaturen, bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten und bei großen latenten Wärmen zu beachten.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit kann unter Annahme des Antransportes durch Diffusion und der Einbauhäufigkeit quantifiziert werden [1]:

$$KWG = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta H_s \Delta T}{k T T_s}\right) \right], \quad (55)$$

wobei

- KWG die Kristallwachstumsgeschwindigkeit,
 c eine Konstante, die zum Fit benötigt wird,
 η die Viskosität,
 ΔH_s die Schmelzenthalpie,
 T_s die Liquidustemperatur,
 T die betrachtete Temperatur,
 $\Delta T = T_s - T$ und
 k die Boltzmannkonstante

sind.

Um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu beschreiben, sollte zunächst eine Gleichung genutzt werden, die so wenig unabhängige Parameter wie möglich enthält:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (56)$$

Hiebei ist angenommen, dass die Aktivierungsenergie der Viskosität nicht von der Temperatur abhängt. Das ist streng genommen nur für Schmelzen zutreffen, die „strong“ sind. Die hier betrachteten Schmelzen sind allerdings „fragile“. Allerdings kann in einem hinreichend kleinen Temperaturintervall die Änderung der Aktivierungsenergie als so klein angesehen werden, dass sie in 1. Näherung von der Temperatur unabhängig ist. Die Gleichung kann um einen weiteren Parameter reduziert werden, wenn die Viskosität bei T_g mit 10^{12} Pas angenommen wird:

$$\eta = \frac{10^{12} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{E_a}{kT_g}\right)} = 10^{12} \exp\left(\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (57)$$

Damit verbleiben nur E_a , c und ΔH_s als fitbare Parameter, um die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei Kenntnis der Liquidustemperatur und T_g zu beschreiben.

Diese Gleichung gilt nur für den Fall, bei dem 1. Wärmeabtransporte von der Front nicht geschwindigkeitslimitierend und 2. die Viskosität der verbleibenden Schmelze konstant sind, d. h. letzteres ist für isochemische Systeme erfüllt.

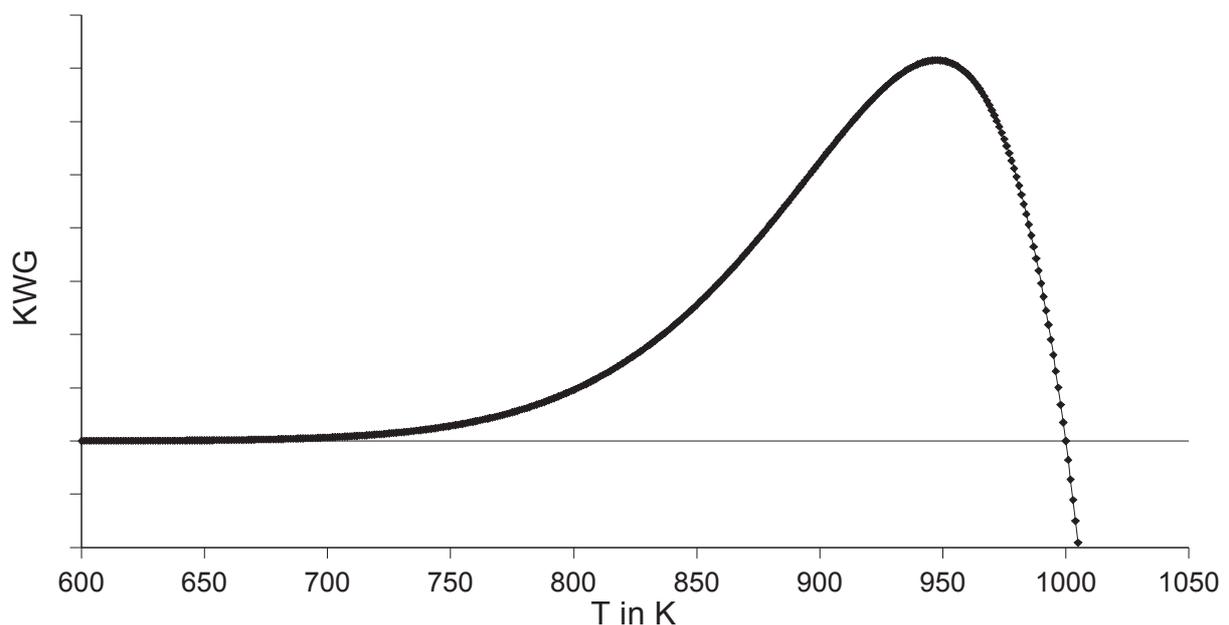


Abbildung 59: Prinzipielle Darstellung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, Liquidustemperatur: 1000 K, T_g : 711 K

In Abbildung 59 ist die Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur nach Gleichung 55 unter Verwendung sinnvoller Werte für die anderen Größen dargestellt. Zwischen T_g und Kristallwachstummaximum steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit an, da die Viskosität sinkt und damit der Transport von Baugruppen aus der Schmelze beschleunigt wird (kinetische Domäne). Bei höheren Temperaturen als der des Kristallwachstumsgeschwindigkeitsmaximums ist die Einbauwahrscheinlichkeit der wachstumslimitierende Prozess (thermodynamische Domäne). Bei der Liquidustemperatur werden genauso viele Komponenten in die feste Phase integriert wie sich aus ihr lösen. Weitere Temperatursteigerungen bewirken eine Auflösung des Kristalls.

So sind z. B. für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bestimmt worden [81]. Hierbei wachsen Kristalle durch eine temperierte Glaskapillare, die in einem Mikro-

skop im Durchlicht beobachtet werden kann. Die Bedingungen für die Anwendung dieser Methode sind die Verfügbarkeit eines transparenten Materials, das von der Schmelze nicht nennenswert korrodiert wird und das keine nennenswerte heterogene Keimbildung aufweist. Die Schmelze sollte im Temperaturbereich, in dem die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bestimmt wird, nicht zur spontanen Keimbildung neigen. Die Methode ist aus Materialgründen (transparente Kapillare) auf niedrigschmelzende Systeme beschränkt. Allerdings wird im Folgenden eine Weiterentwicklung dieser Anordnung dargestellt, die als Gefäßmaterial Metalle zulässt und damit den Temperaturbereich erheblich ausdehnt.

Eine gängige Praxis für die Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist die Wärmebehandlung von Proben in einem Gradientenofen und die auf das Abkühlen folgende mikroskopische Messung der Kristallitgröße. Diese Methode ist auf Temperaturen zwischen T_g und dem merklichen Erweichen der Proben begrenzt. Es kann hier zwischen Oberflächenkeimbildung und Volumenkeimbildung unterschieden werden.

Die Züchtung von Einkristallen nach dem Czochralski-Verfahren erfordert ebenfalls die Kenntnis der Wachstumsgeschwindigkeit, bzw. die Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich aus den angewendeten Ziehgeschwindigkeiten berechnen. Die erhaltenen Wachstumsgeschwindigkeiten sind bei Temperaturen wenig unterhalb der Liquidustemperatur gewonnen.

Wachstumsgeschwindigkeiten an schnell wachsenden Kristallen können durch makroskopische Messung der Dimensionen eines für eine bestimmte Zeit gewachsenen Körpers bestimmt werden. Dieses Verfahren kann in einer Anzahl von experimentellen Anordnungen durchgeführt werden, wobei die folgende beispielhaft für die Vermessung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ steht. Diese Methode ist neu und lehnt sich an die Vermessung der Wachstumsgeschwindigkeiten beim Ziehen von Einkristallen an. Dabei wird hier kein Impfkristall verwendet, sondern ein lokalisierter, elektrolytisch induzierter Keimbildungsprozess genutzt. Es ist nicht erforderlich, ein Glas von der untersuchten Zusammensetzung herzustellen, es ist hinreichend, die Schmelze ohne spontane Kristallisation unterhalb der Liquidustemperatur zu kühlen. Damit ist diese Methode in der Lage, Kristallwachstumsgeschwindigkeiten im Temperaturintervall von wenig unterhalb der Liquidustemperatur bis zur Temperatur der spontanen Keimbildung zu vermessen. Der Bereich der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten sollte so liegen, dass einerseits eine sichere Zeitmessung der Wachstumsphase noch möglich ist und andererseits die unterkühlte Schmelze über den Wachstumszeitraum stabil ist. Die Methode misst die makroskopische Wachstumsgeschwindigkeit.

9.1 Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und abgeleiteten Systemen

In Abbildung 60 ist eine Situation dargestellt, die sich nach erfolgtem Wachstum in der Apparatur ergibt. Dazu wurde zunächst die Temperatur über Liquidus gebracht um eine stabile Schmelze herzustellen. Daraufhin erfolgte eine Abkühlung zur gewünschten Wachstumstemperatur. Nach einigen Minuten zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde die Keimbildung am kathodischen Pt-Draht initiiert und die Zeitmessung gestartet. Genauere Informationen zur elektrolytisch induzierten Keimbildung sind im entsprechenden Kapitel beschrieben.

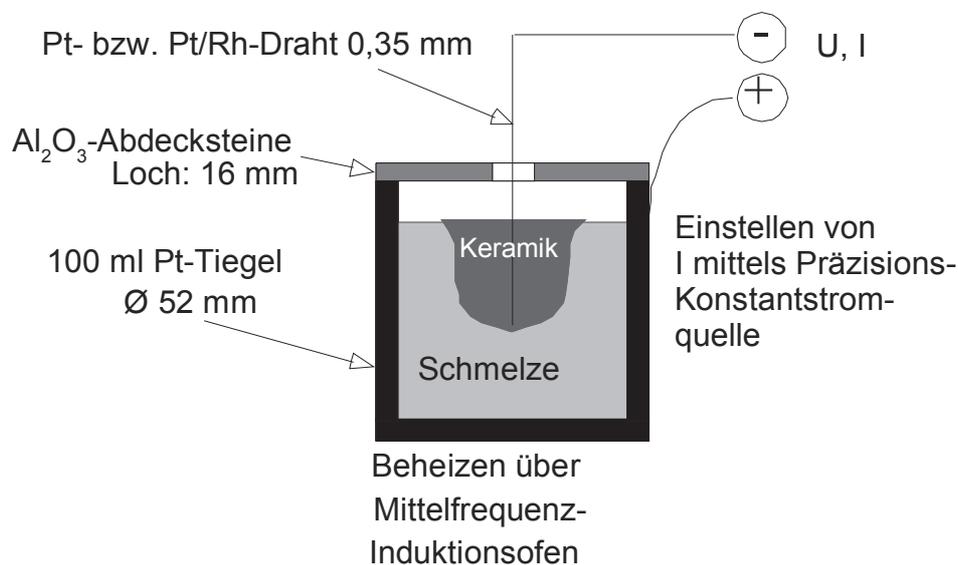


Abbildung 60: Prinzipieller Aufbau der Apparatur zur Vermessung der makroskopischen Wachstumsgeschwindigkeit

Um die Temperaturmessung für die Wachstumsgeschwindigkeit zu präzisieren, wurden die im Induktionsofen vorhandenen Gradienten unter unterschiedlichen Bedingungen vermessen. Der Platintiegel (Ø 52 mm, Höhe 56 mm) wurde bis zu einer Höhe von 33 mm mit Schmelze befüllt. Bei allen Versuchen waren die Seitenwände des Tiegels mit Al₂O₃-Fasermaterial Altramit in einem Abstand von 2 cm isoliert. Der Tiegel stand auf einer Al₂O₃-Schüttung. Nach einer Einregelung einer bestimmten Temperatur (Pyrometer am unteren Drittel des Tiegels) wurde die Temperaturverteilung mit einem Pt–Pt/Rh10–Thermoelement an verschiedenen Punkten in der Schmelze gemessen. Dabei handelte es sich um 3 horizontale Messreihen (im Zentrum, am Rand und auf halbem Radius des Tiegels) mit jeweils 8 vertikalen Messpunkten. Mit Hilfe des Mathematikprogramms MATLAB

wurden die gemessenen ortsabhängigen Temperaturen unter der Annahme einer rotationssymmetrischen Verteilung interpoliert und visualisiert.

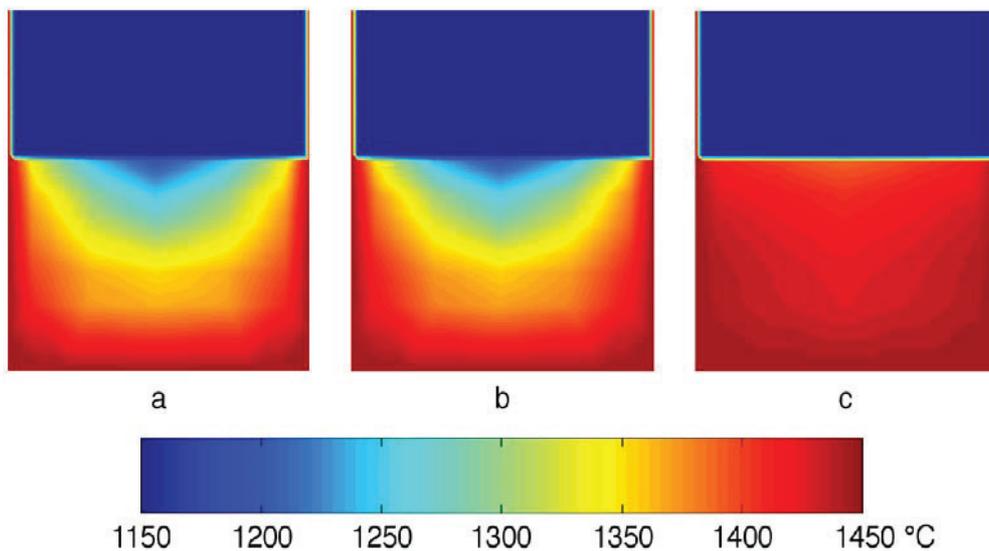


Abbildung 61: Temperaturgradienten im Induktionsofen: a: ohne Abdeckung, b: mit Abdeckung aus dichter Al_2O_3 -Keramik 15 cm über dem Tiegel, c: mit Abdeckung aus dichter Al_2O_3 -Keramik unmittelbar am Tiegel mit einem 16 mm im Durchmesser großen Loch.

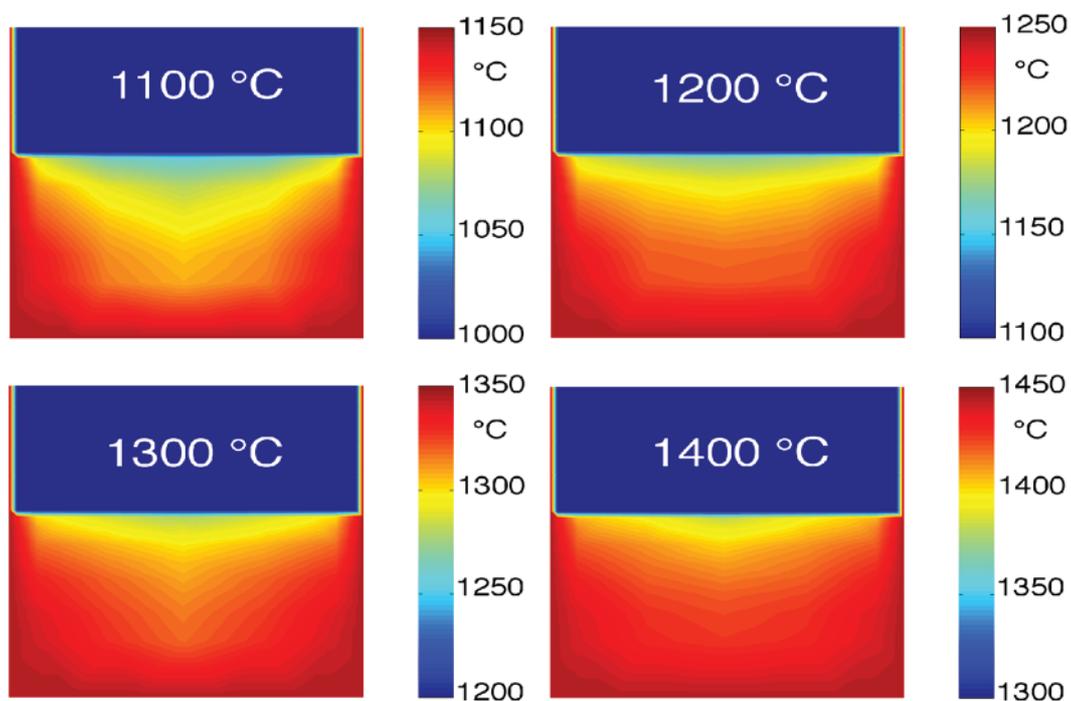


Abbildung 62: Temperaturgradienten in Abhängigkeit von der Reglertemperatur mit der Abdeckung unmittelbar am Tiegel. Die Temperaturskalen sind für die einzelnen Profile angegeben.

In Abbildung 61 ist die Temperaturverteilung in der Schmelze bei 1400°C, gemessen mit einem Pyrometer am unteren Drittel des Tiegels, dargestellt. Eine direkte Abdeckung des Tiegels mit einer Al₂O₃-Keramik reduziert die Gradienten drastisch. Allerdings verbleibt an der Oberfläche der Schmelze in der Mitte des Tiegels ein Ort, an dem die Schmelze die geringste Temperatur aufweist. Das ist auf das Loch in der Al₂O₃-Keramik zurückzuführen, das als Hauptwärmesenke fungiert.

Die Abhängigkeit des Temperaturgradienten von der Pyrometertemperatur ist in Abbildung 62 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die Temperaturgradienten zwar bei jeder eingestellten Pyrometertemperatur vorhanden sind, sich jedoch hinsichtlich des ausgebildeten Temperaturgradienten kaum unterscheiden.

Die Temperaturen zur Auswertung der Versuche wurden dahingehend korrigiert, als dass die Temperaturen an hand dieser Temperaturgradientabbildungen für die jeweiligen Abdeckungen und eingestellten Versuchstemperaturen abgelesen wurden.

Die Wachstumsexperimente wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei in Abbildung 63 die Formen der Wachstumskörper illustriert sind. Die Form des Glaskeramikkörpers ist der Form der Temperaturverteilung im Tiegel ähnlich. Am Draht sind die Kristalle in jedem Fall länger als der Wachstumskörper in die Tiefe gewachsen ist. Mit zunehmender Tiefe steigt die Temperatur bis zu einem Wert, bei dem entweder keine Keimbildung mehr am Draht erfolgt oder das Wachstum zu langsam für die Ausbildung makroskopischer Kristalle ist. Direkt an der Oberfläche ist die Temperatur am niedrigsten. Zusammen mit der Tatsache, dass die Wachstumsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur steigt (bei $T > T_{max}$), kann hier der größte Probendurchmesser beobachtet werden. Mit zunehmender Tiefe erhöht sich die Temperatur direkt am Draht, und es verringert sich der Durchmesser der Zone niedriger Temperatur. Damit können möglicherweise gebildete Keime nur langsam wachsen oder stoßen an eine Position, bei der die Temperatur einer Wachstumsgeschwindigkeit von Null entspricht. Die Formen der Glaskeramiken lassen den Schluss zu, dass die Keimbildung möglicherweise an allen Positionen des Drahtes stattfindet, dann allerdings die Kristallisation bis zu einer Position erfolgt, bei der das Wachstum durch zu hohe Temperaturen auf kleine Werte limitiert wird.

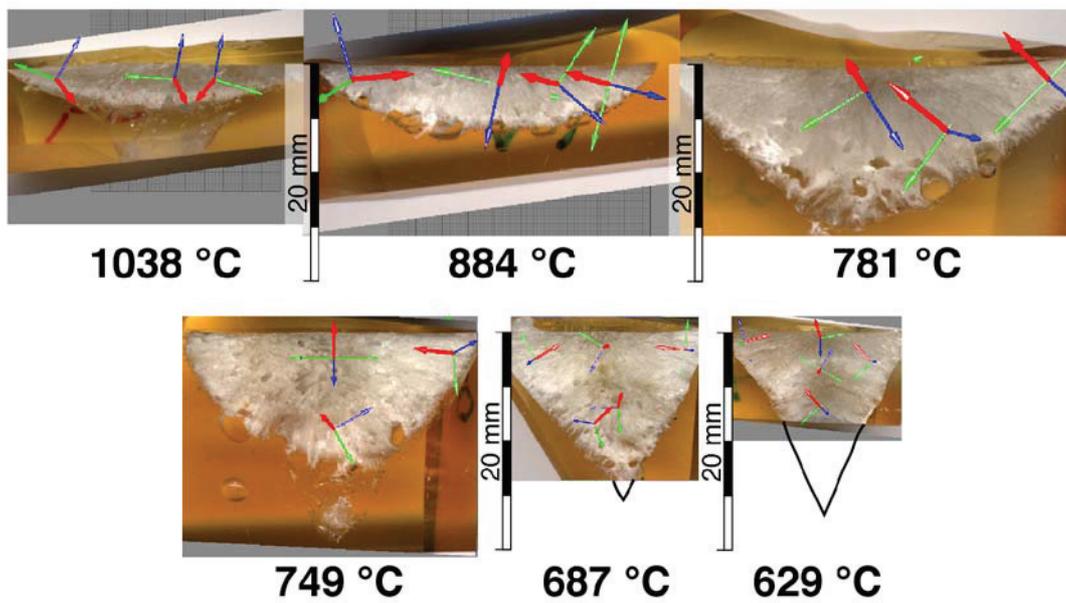


Abbildung 63: Fotografien von Lithiumdisilicatglaskeramiken, gewachsen bei angegebenen Temperaturen, parallel und in der Ebene des kathodischen Pt-Drahts geschnitten. Die Hauptwachstumsrichtung (in Richtung der c-Achse [rot]) zeigt nur bei hohen Temperaturen von der Schmelzoberfläche weg. Rot: c-Achse, blau: a-Achse und grün: b-Achse. Die Pfeilrichtung gibt die Orientierung des kristallographischen Koordinatensystems an, nicht die Wachstumsrichtung.

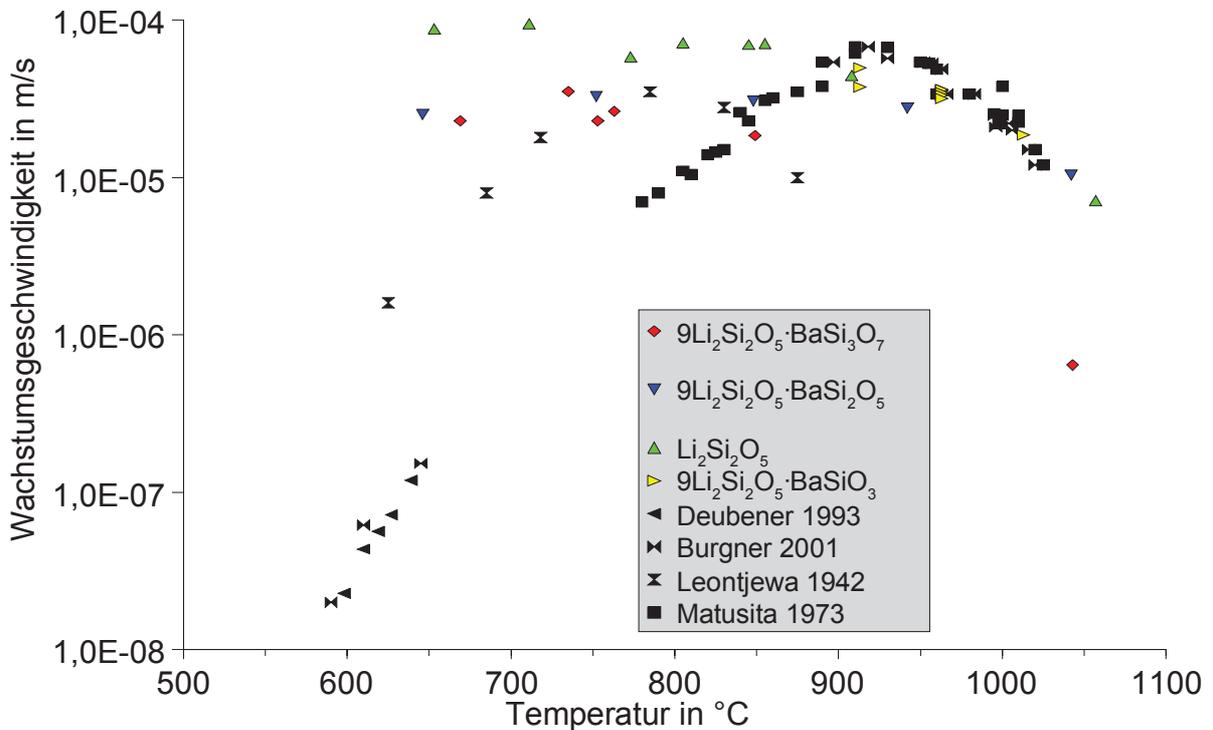


Abbildung 64: Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und abgewandelten Zusammensetzungen. Literatur: [90], [91], [92] und [93]

Bei Kenntnis der Wachstumszeit, des Durchmessers der Glaskeramik (maximaler Durchmesser und Temperatur, korrigiert mit den Resultaten der Gradientenmessungen) und der Temperaturverteilung kann die Wachstumsgeschwindigkeit berechnet werden. Diese ist in Abbildung 64 für verschiedene Zusammensetzungen und verschiedene Temperaturen im Vergleich zu Literaturwerten dargestellt.

Die für hohe Temperaturen (bis 900 °C) gemessenen Werte bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ stimmen mit den Literaturwerten recht gut überein, allerdings unterscheiden sich die bei geringeren Temperaturen gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten kaum von den maximalen Werten. Die Literaturwerte in diesem Bereich sind grundsätzlich geringer, teilweise um Größenordnungen. Aus den Literaturwerten kann das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit 930 °C im Mittel [93] oder mit 780 °C in [92] angegeben werden. Bei niedrigen Temperaturen werden mit dieser Methode die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten also systematisch zu hoch vermessen. Die Ursache dafür ist ein Mitkopplungseffekt zwischen Kristallwachstum auf der einen und Temperatur und Kristallisationswärme auf der anderen Seite. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit erhöht sich mit steigender Temperatur, wenn die Ausgangstemperatur kleiner war als die Temperatur der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit. Somit führt eine Wärmeentwicklung an der Kristallisationsfront durch die Kristallisationswärme zu einer Erhöhung der Temperatur und damit zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit. Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten wiederum führen zu einer höheren Temperatur an der Kristallfront. Diese Mitkopplung heizt die Kristallfront bis zur maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit auf. Damit sind auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten gleich denen, die beim Maximum gemessen werden können. Dieser Mitkopplungseffekt ist um so ausgeprägter je

1. größer die Kristallisationswärme,
2. höher die Kristallwachstumsgeschwindigkeit,
3. größer die Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit,
4. weniger effizient die Wärmeableitmechanismen sind.

Die Parameter 1-3 sind durch das System vorgegeben und damit nicht ohne Weiteres beeinflussbar. Bezugnehmend auf Punkt 4 könnte eine Beeinflussung vorgenommen werden, indem z. B. Plattenpaare von guten Wärmeleitern und/oder mit hoher Wärmekapazität in die Schmelze gegeben werden, zwischen denen dann die Front der Kristallisation hineinwächst. Diese Plattenpaare bewirken dann eine effiziente Verteilung der Kristallisationswärme und halten die Temperatur an der Front auf einen konstanten Wert. Allerdings ist hiermit ein nicht unerheblicher experimenteller Aufwand verbunden

und es können Nebeneffekte auftreten wie heterogene Keimbildung an den Platten, Störung der Temperaturverteilung im Tiegel oder Korrosion der Platten.

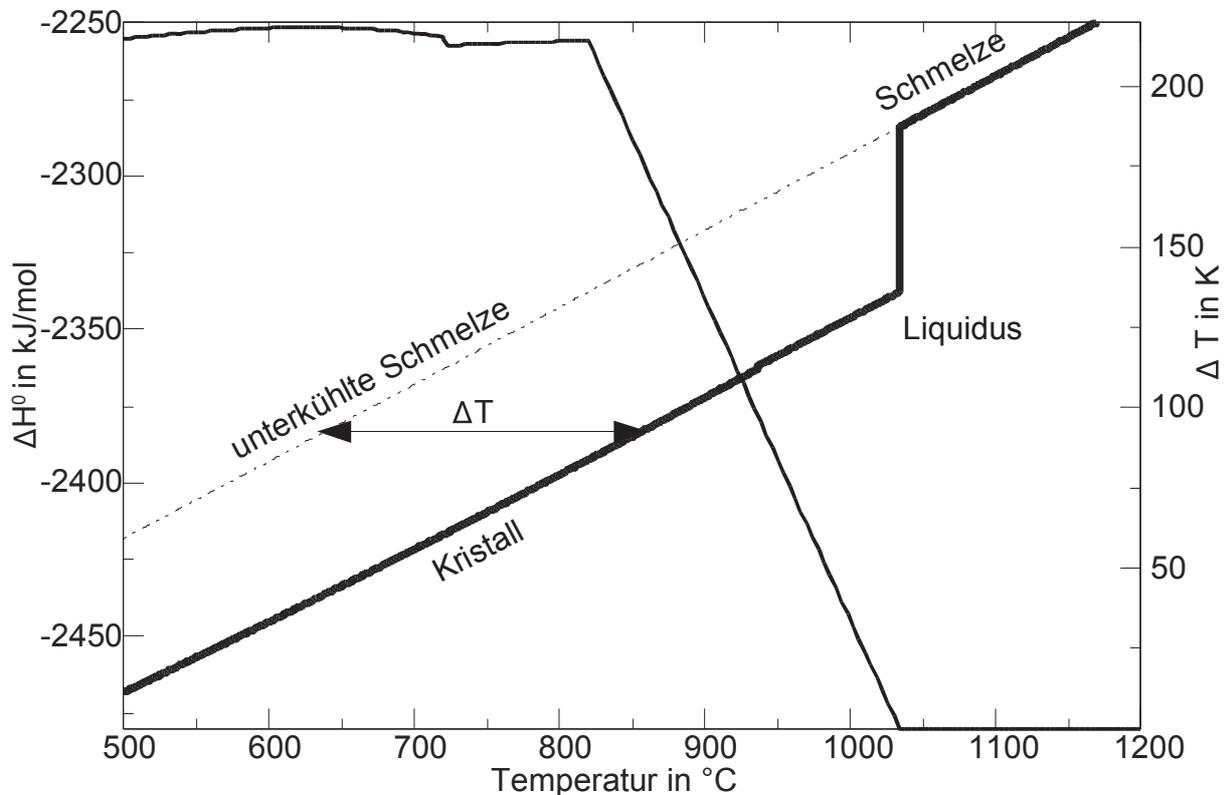


Abbildung 65: Berechnung der Temperaturerhöhung an der Wachstumsfront im adiabatischen Fall. Dicke Linie: ΔH^0 für die stabile Phase, Strichpunktlinie: Extrapolation für die unterkühlte Flüssigkeit, dünne Linie: Temperaturdifferenz im adiabatischen Fall

Für das System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ sind die ΔH^0 -Werte für die stabilen Phasen bekannt, die der unterkühlten Schmelze lassen sich aus der stabilen Schmelze extrapolieren. Damit kann unter der Annahme, dass die Kristallisationswärme nicht abtransportiert wird, eine adiabatische Temperaturänderung während der Kristallisation berechnet werden. Diese sind in Abbildung 65 dargestellt. Es ist für praktisch alle Unterkühlungen im Temperaturbereich 500-800 $^{\circ}\text{C}$ eine Erwärmung der Wachstumsfront von mehr als 200 K anzunehmen. Bei geringeren Unterkühlungen als 200 K ist die adiabatische Temperatur durch die Liquidustemperatur limitiert. In diesem Fall kristallisiert nicht mehr die gesamte flüssige Phase.

Die Resultate der DTA für die verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 8 aufgelistet, wobei T_g die Transformationstemperatur (onset) beim Aufheizen, T_{krist} die Maximaltemperatur des Kristallisationspeaks beim Aufheizen, T_{spont} das Peakmaximum bei der spontanen Kristallisation beim Abkühlen und T_L die Liquidustemperatur bezeichnen. Die Betrachtung der Liquidustemperaturen zeigt, dass alle Zusammensetzungen mit einer zu-

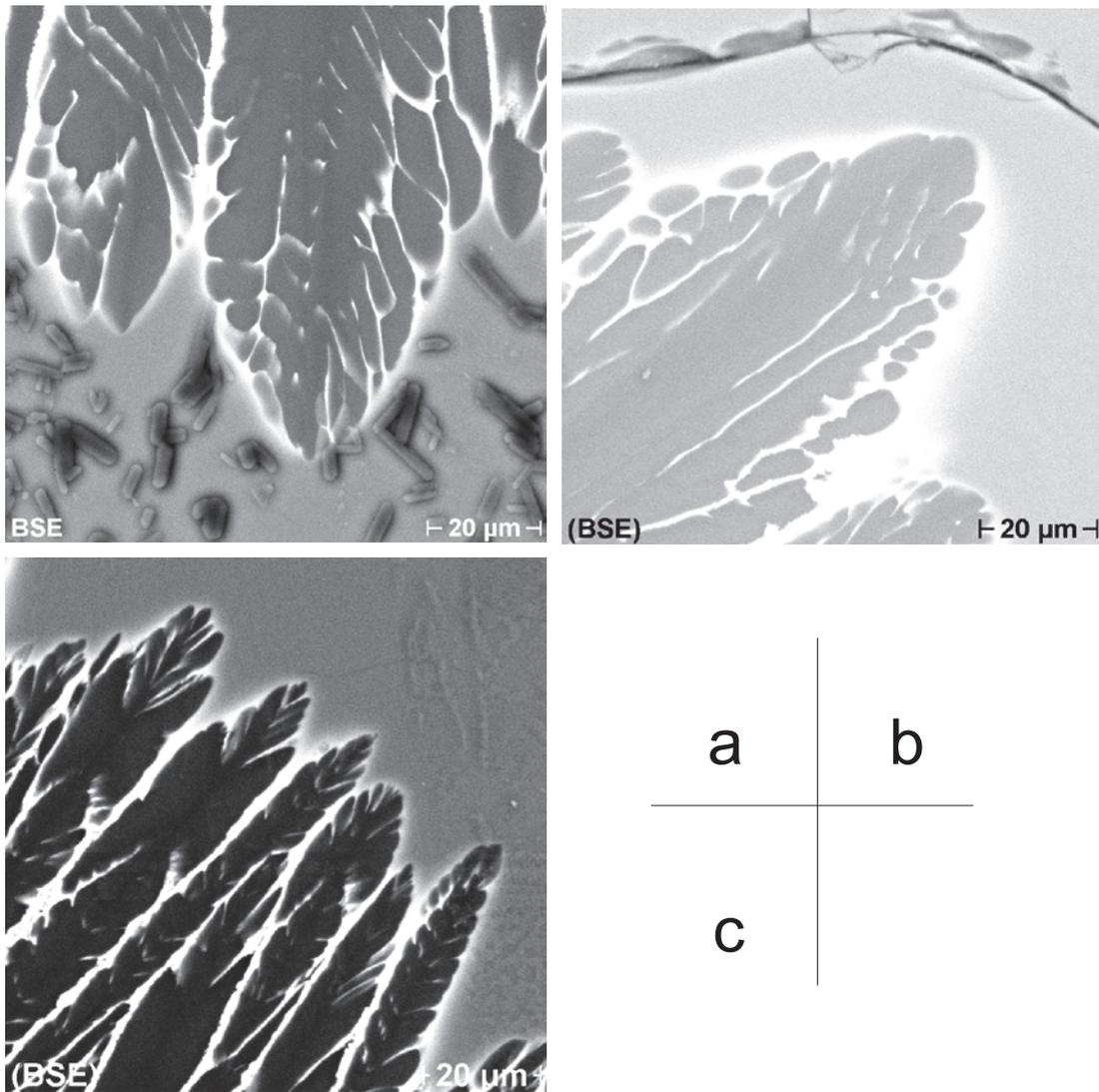


Abbildung 66: Rückstreuелектроненmikroskopische Aufnahme von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Dendriten direkt an der eingefrorenen Wachstumsfront. a: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$ bei 960°C , b: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_2\text{O}_5$ bei 918°C und c: $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$ bei 645°C

sätzlichen Komponente zu $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ eine Schmelzpunktdepression aufweisen. Somit ist die Temperatur für eine Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Null bei 10 mol% BaSiO_3 um 38 K und bei 10 mol% BaSi_2O_5 und BaSi_3O_7 um 26 K zu niedrigen Temperaturen verschoben. Damit sind alle Wachstumstemperaturen als um diesen Wert verschoben zu betrachten. Trotz dieser Schmelzpunktdepression fällt auf, dass im Hochtemperaturbereich (über 900°C) ein Zusatz von 10 mol% BaSi_2O_5 oder BaSiO_3 zu keiner nennenswerten Verschiebung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten im Vergleich zu reinem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ führt. Dem gegenüber bewirkt ein Zusatz von 10 mol% BaSi_3O_7 eine drastische Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Die Ähnlichkeit der Hochtemperaturwachstumsgeschwindigkeiten bei drei verschiedenen Zusammensetzungen mit den Literaturwerten für

Lithiumdisilicat lässt eine Reihe von Schlussfolgerungen zu:

1. Der Antransport von Partikeln an die Kristallisationsfront ist nicht der limitierende Faktor, da sich die Temperaturen zwischen Liquidustemperatur und Kristallwachstumsmaximum befinden. Weiterhin sollten sich Abweichungen der Schmelzzusammensetzung von der Kristallzusammensetzung an der Wachstumsfront anreichern. Durch diese Schicht müssen dann die Komponenten des Kristalls durchdiffundieren, um an den Kristall angelagert zu werden. Bei unterschiedlicher Zusammensetzung dieser Schicht sollte das auch unterschiedlich schnell passieren. Eine solche Schicht ist in Abbildung 66 unmittelbar an der Wachstumsfront und zwischen den Kristallen als weiße Schicht zu sehen.
2. Die Wärmeableitung von der Kristallisationsfront erfolgt im Wesentlichen durch Wärmeleitung und über die Wärmekapazität der Schmelze und der Kristallisationsprodukte. Es ist nicht zu erwarten, dass diese sich in der Reihe $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_3\text{O}_7$ wesentlich ändern.
3. Die Kristallisationswärme ist ebenfalls in der Reihe $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_3\text{O}_7$ nicht offensichtlich unstetig.

Somit bleibt zur Erklärung der gemessenen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei den Zusammensetzungen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSiO}_3\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{—}9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_3\text{O}_7$ nur die Annahme, dass es sich um eine durch den Wärmeabtransport von der Kristallisationsfront limitierte Kristallwachstumsgeschwindigkeit handelt. Diese Annahme wird auch von der Beobachtung gestützt, dass die Kristalle als Dendriten wuchsen. Dieses Dendritenwachstum resultiert somit aus der Neigung der Kristalle, möglichst in kalte Schmelze zu wachsen.

Es ist noch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_3\text{O}_7$ -Zusammensetzung zu erklären: Die Annahme des Wärmeabtransportes als kristallwachstumslimitierenden Vorgang unterstellt, dass dieser in der Sequenz aller Vorgänge der langsamste und somit der geschwindigkeitsbestimmende ist. Falls die anderen Vorgänge die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes übernehmen, kann sich die Gesamtgeschwindigkeit nur verringern. Es können einige Annahmen über so einen Schritt bei $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{BaSi}_3\text{O}_7$ gemacht werden. Dazu sollen mehr strukturelle Vorstellungen hinzugezogen werden. Zunächst wird angenommen, dass Li^+ und Ba^{2+} in der Schmelze sehr viel schneller beweglich sind als Si^{4+} . Weiterhin wird angenommen, dass eine Änderung der Sauerstoffumgebung der Ionen Li^+ und Ba^{2+} eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie besitzt als die von Si^{4+} , d. h. die Konvertierung von $\text{Q}^4\text{-Si}$ zu $\text{Q}^3\text{-Si}$ mit einer vergleichsweise hohen Aktivierungsenergie verbunden ist. Somit ist der Antransport oder der $\text{Q}^4\text{-Si}$ -

Q^3 -Si-Austausch neben der Wärmeabfuhr der potentiell wachstumslimitierende Schritt. In allen Zusammensetzungen ist die mittlere Koordination (Kapitel 8) $\langle n \rangle$ kleiner/gleich dem kristallinen $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\langle n \rangle = 3$) außer in $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$. Hier ist $\langle n \rangle = 3,034$. In allen Schmelzen muss im Mittel nichtbrückenbildender O am Si durch brückenbildenden ersetzt werden, außer in $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$. Hier ist es notwendig, eine starke Si-O-Si Bindung durch eine schwächere Si-O $^-$ Li $^+$ Bindung zu ersetzen. Mit anderen Worten: Es werden Si- Q^4 -Baugruppen an die Kristallisationsfront antransportiert, können aber nicht energetisch günstig in Si- Q^3 -Baugruppen ausgetauscht werden. Daher müssen diese Baugruppen die Kristallisationsfront wieder verlassen. Das ist im Effekt eine Verringerung der Anlagerungsrate und daraus resultiert eine Verringerung der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit. Die Vorstellung kann einfach modifiziert werden, wenn man annimmt, dass die Q^4 -Gruppen nicht mehr schnell von der Kristallisationsfront abtransportiert werden. Diese verbleiben dort und bilden eine an Si angereicherte Schicht um den Kristall, durch den die Partikel zum Einbau in den Kristall transportiert werden müssen. Diese hat ebenfalls eine Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei Temperaturen unterhalb von 900°C sind durch die Mitkopplung bestimmt, daher wird im gesamten Temperaturbereich nur eine Wachstumsgeschwindigkeit gemessen, die in etwa der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit entspricht. Die Zusammensetzung $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$ ist nicht unterhalb einer Temperatur von 900°C zu vermessen, da hier eine spontane Keimbildung stattfindet. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSiO}_3$ — $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_2\text{O}_5$ — $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$ ab, wobei der Unterschied zwischen $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_2\text{O}_5$ und $9\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaSi}_3\text{O}_7$ klein ist. Aufgrund dieses kleinen Unterschiedes kann die Argumentation mit nichthaftenden, schwer umzukoordinierenden Si- Q^4 -Gruppen hier nicht herangezogen werden, da der Mechanismus anders ist. Die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird auf der einen Seite von der Wärmemenge, die bei der Kristallisation entsteht, der abtransportierten Wärmemenge und auf der anderen Seite der Geschwindigkeit des Antransportes bestimmt. Im Fall einer stöchiometrischen Schmelze kristallisieren 100 % der Schmelze und damit leisten auch 100 % der Schmelze einen Beitrag zur Kristallisationswärme. Wird der Schmelze ein Bestandteil zugefügt, der keinen Beitrag zur Kristallisationswärme leistet, aber durch seine Wärmekapazität eine gewisse Kühlwirkung hat, kann dieser Bestandteil die Mitkopplung verringern und damit die Wachstumsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen. Dieses führt zu einer niedrigeren gemessenen Wachstumsgeschwindigkeit bei Temperaturen unter 900°C . Weiterhin bewirken der stöchiometrischen Schmelze zugefügte Komponenten eine Verdünnung und

somit eine Absenkung des chemischen Potentials von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in der Flüssigkeit. Da das chemische Potential der kristallinen Phase konstant ist, sollte es hier zu einer Verringerung der Kristallisationswärme kommen. Diese Potentialverschiebung bewirkt auch die Schmelzpunktdepression, die in der DTA gemessen wurde.

Bei Temperaturen, die geringer sind als die des Kristallwachstumsmaximums, ist das Anreichern der zusätzlichen Komponente vor der Wachstumsfront zu beachten. Dieses könnte eine Diffusionsbarriere für die vom Kristall benötigten Komponenten darstellen. Allerdings zeigen die abgekühlten Kristallwachstumsfronten, dass die Ba-haltige Phase nicht vor der Front hergeschoben sondern zwischen den Kristallen eingebaut wird. Die schnell in kristallographischer c-Richtung wachenden $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle erreichen problemlos frische Schmelze und es müssen die Ba-haltigen Komponenten nur eine kurze Strecke zur Seite diffundieren. Das langsame Wachstum der Kristalle in a- und b-Richtung vollendet die Kristallisation in diesem Bereich, wobei für die Separation durch Diffusion genug Zeit zur Verfügung steht. Diese Geschwindigkeit ist allerdings nicht die gemessene, da der Glaskeramik-Körper seine Struktur durch das Wachstum in c-Richtung erhält.

9.2 Wachstumsgeschwindigkeit in einer vom Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) abgeleiteten Zusammensetzung ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$)

Die Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ wurde intensiv hinsichtlich ihrer Keimbildung und Kristallisation untersucht, wobei hochgradig texturierte Strukturen erhalten werden konnten. Die Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit sollte hier besonders schwierig sein, da Fresnoit beim Kristallisieren sehr große Wärmemengen freisetzt. Es ist daher unbedingt erforderlich, die Kristallisationsfront effektiv zu kühlen. Dazu wurde sich eines guten Wärmeleiters bedient, der die Front von zwei Seiten kühlte. Diese Anordnung ist in Abbildung 67 schematisch und in einem Foto dargestellt. Das gebogene Pt-Blech hat eine Dicke von 1,7 mm, eine Länge von 20 mm und eine Ausdehnung in die Tiefe von 30 mm. Die spezielle Form beruht auf der Überlegung, dass die Front von mindestens 2 Seiten gekühlt werden muss. Außerdem müssen die beiden Platten unter rauen Umständen (zum Beispiel Konvektionen in der Schmelze) in einem definierten Abstand voneinander gehalten werden. Die Flächen an der linken Seite des Kühlkörpers sollen verhindern, dass die Kristallisationsfront außen am Pt-Blech wächst und somit die Platten von außen aufheizt. Diese Teile des Kühlkörpers sind sozusagen die Kristallisationsfrontschutzbarrieren.

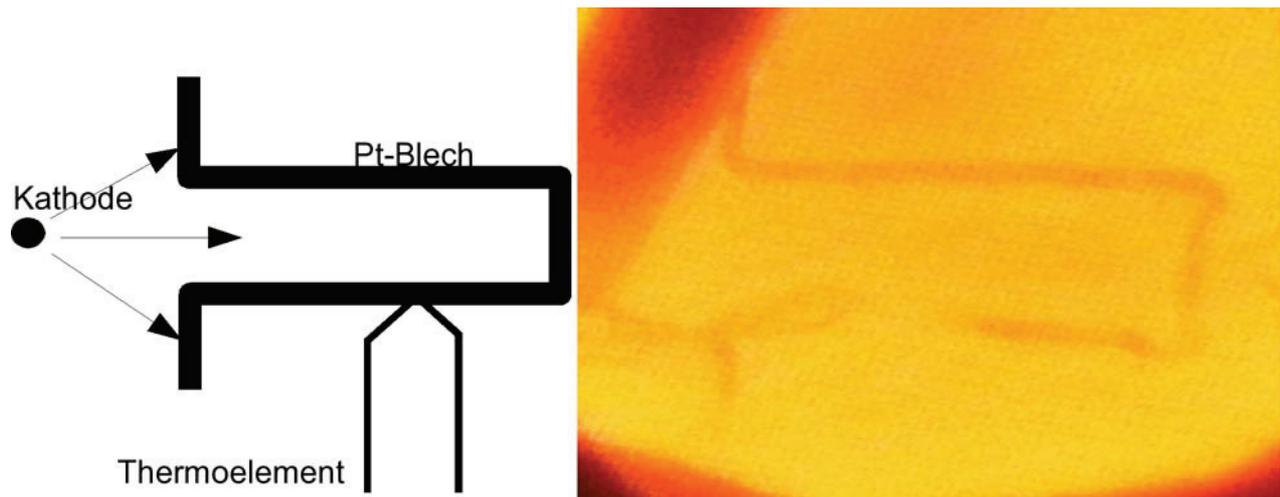


Abbildung 67: Schematische Darstellung (links) und Fotografie (rechts) der Apparatur zur Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit in $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2.75}\text{O}_{9.5}$. Das Pt-Blech ist vorne und hinten von Korundstäben gehalten. Das Foto ist am Anfang der initiierten Keimbildung (Kathode links) aufgenommen.

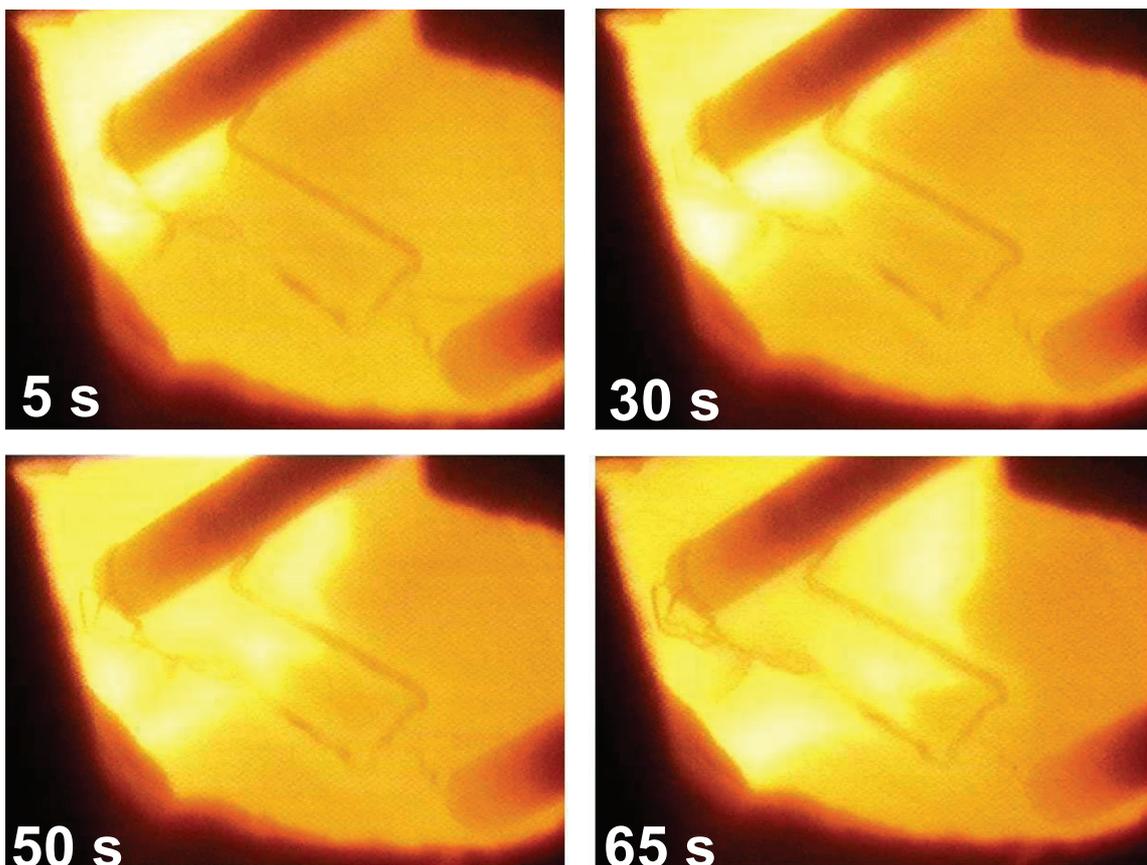


Abbildung 68: Aufnahmen während des Wachstums von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2.75}\text{O}_{9.5}$. Die Wachstumsfront zeichnet sich durch die gelbe Farbe aus. Die Bilder wurden als Sequenz in Abhängigkeit von der Zeit (5 s, 30 s, 50 s und 65 s) aufgenommen. Oben rechts ist das erste Bild, unten links das letzte. Die Front wächst in der Nähe des Pt-Kühlkörpers schneller und verformt sich demzufolge.

Eine Anzahl von Aufnahmen während des Wachstums wurde in Abbildung 68 dargestellt. Zunächst erreicht die Wachstumsfront den Pt-Kühlkörper (links oben). Die Front hat eine hellgelbe Farbe und damit eine deutlich höhere Temperatur als die restliche Schmelze. Die Abbildung 68 rechts oben zeigt, dass die Front sich in unmittelbarer Nähe der Kühlkörpers bereits Abgekühlt hat. (im Inneren des Kühlkörpers). Es ist auch eine Gelbverschiebung in der unmittelbaren Nähe des Kühlkörpers in nicht von der Kristallfront direkt beeinflussten Bereichen zu beobachten. Dieses ist auf eine zunehmende Aufheizung des Kühlkörpers zurückzuführen. Das Wachstum der Kristallfront unmittelbar neben dem Kühlkörper ist aufgrund der geringeren Temperatur bereits schneller, sodass im Inneren des Kühlkörpers die Kristallfront U-förmig verläuft (links unten). Dieser Effekt verstärkt sich beim weiteren Wachstum (rechts unten) genauso wie sich der Kühlkörper immer weiter aufheizt.

Zunächst wurden die Temperaturgradienten der Schmelze innerhalb des Kühlkörpers vermessen. In lateralen Richtungen ist dieser kleiner als 5 K, mit zunehmender Tiefe steigt die Temperatur, wobei in den ersten 10 mm die Differenz 11 K beträgt. Diese relativ geringen Temperaturdifferenzen sind auf die gute Wärmeleitfähigkeit des Pt zurückzuführen, die alle Temperaturdifferenzen ausgleicht.

Im Laufe des Experimentes wurde die Schmelze auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, einige Minuten gewartet und dann am Pt-Draht die Keimbildung elektrolytisch initiiert. Es entsteht eine Kristallwachstumsfront, die durch die hohen erzeugten Temperaturen deutlich heller und gelbverschoben in Abbildung 68 (Foto) links oben zu sehen ist. Die folgenden Ereignisse wurden mit der Videokamera aufgezeichnet und dann mit einer Bildverarbeitung ausgewertet. Außerdem wurde die Temperatur am Thermoelement vermessen und aufgezeichnet. In dem Moment, in dem die Front an der Thermoelementposition vorbeiwächst, ist die Temperatur maximal. Diese Maximaltemperatur wurde dann als die experimentelle Temperatur festgelegt.

Die in Abbildung 69 dargestellte Position hat ihren Nullpunkt am Eingang des Kühlkörpers. Zunächst ist die Wachstumsgeschwindigkeit gering, da die Front eine hohe Temperatur aufweist. Dieses resultiert aus der ungünstigen Kontaktgeometrie in diesem Bereich des Kühlkörpers. Weiter innerhalb des Kühlkörpers ist die thermische Kopplung der Front an den Kühlkörper aus geometrischen Gründen besser, und damit die Temperatur an der Front geringer und die Wachstumsgeschwindigkeit größer. Im hinteren Drittel des Kühlkörpers ist die Wachstumsgeschwindigkeit relativ konstant und der Kühlkörper ändert seine Temperatur nur noch unwesentlich, da er sich in einem thermischen Gleichgewicht zwischen aufgenommener Wärme aus der Kristallisationsfront und abgegebener Wärme

an die Schmelze befindet. Zur weiteren Analyse wurde ein Mittelwert aus den Punkten im letzten Drittel für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit verwendet. Der Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit innerhalb des Kühlkörpers illustriert sehr deutlich, dass das Wachstum durch die Wärmeabfuhr limitiert ist.

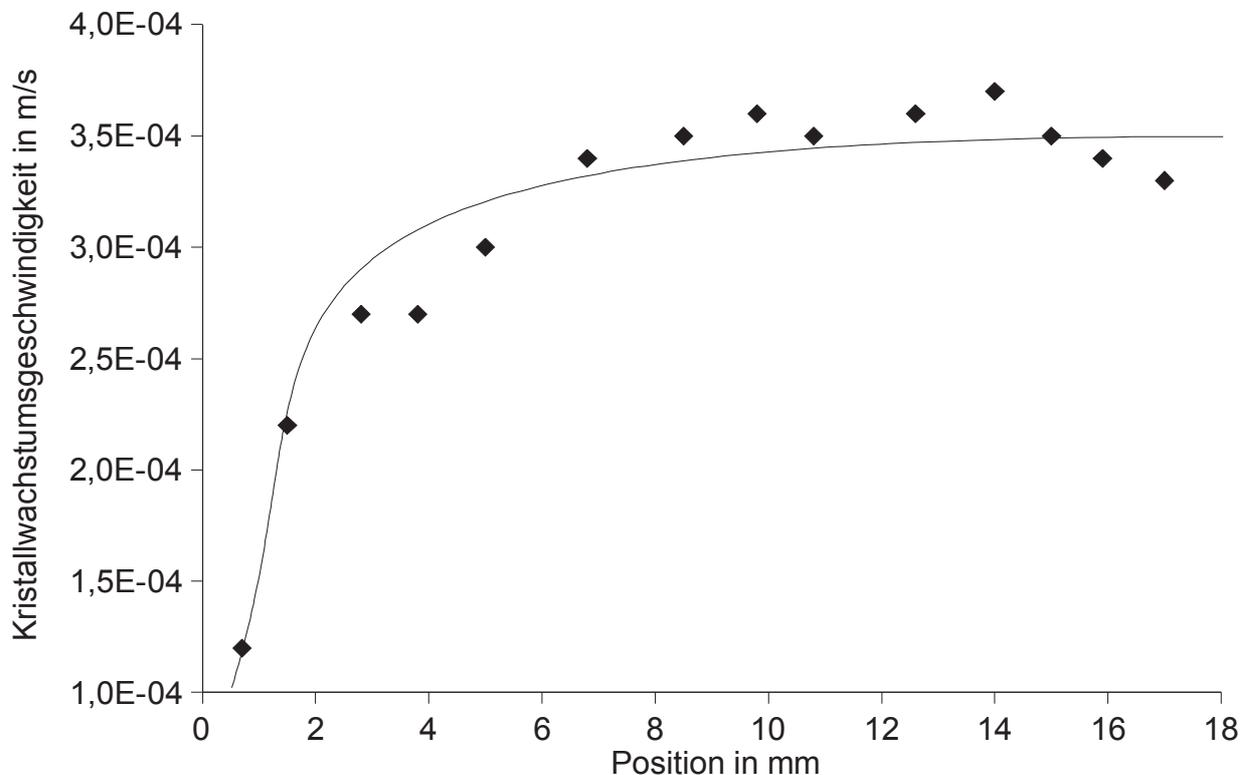


Abbildung 69: Kristallwachstumsgeschwindigkeit von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ in Abhängigkeit von der Position im Kühlkörper, maximale Temperatur 1270°C

Die in Abbildung 70 aufgetragene Temperaturabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit lässt in jedem Fall die Schlussfolgerung zu, dass sich das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen als 1250°C befindet. Somit ist bei jedem Experiment die kälteste Position die des höchsten Wachstums. Aus einem Temperaturgradient, der höhere Temperaturen mit zunehmender Entfernung von der Schmelzoberfläche bedingt, resultiert damit eine maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit direkt an der Oberfläche. Für den Fall, dass die Temperatur am Thermoelement der Temperatur an der Kristallisationsfront entspricht, ist ein Gradient nach unten nicht von Bedeutung, da hier nur langsames Wachstum stattfindet, die Kamera aber die Front direkt unter der Oberfläche beobachtet.

Bei Temperaturen unterhalb von 1250°C ist spontane Keimbildung zu beobachten, eine Messung wurde daher nicht durchgeführt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten bei Temperaturen höher als der des Kristallisationsmaximums sind bereits 4 mal größer als die von

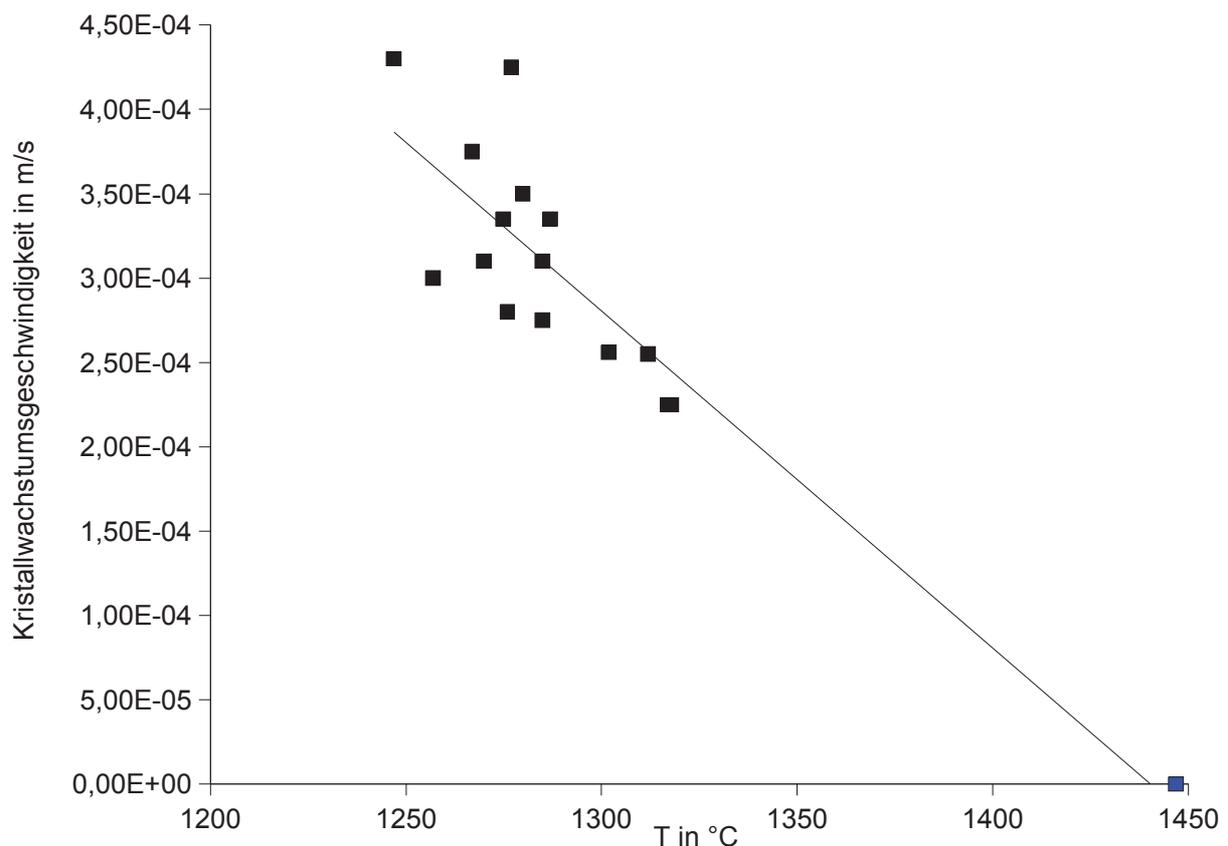


Abbildung 70: Kristallwachstumsgeschwindigkeit von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur im Kühlkörper, der Punkt bei 1441°C ist die Liquidustemperatur. Hier ist die Wachstumsgeschwindigkeit null. Die Gerade ist eine Regressionsgerade.

stöchiometrischem $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Schmelzen aus stöchiometrischem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ kristallisieren unter so starker Wärmeentwicklung und mit so hohen Wachstumsgeschwindigkeiten, dass eine Messung mit dieser Methode an der Kühlung (das Thermoelement zeigt immer die selbe Maximaltemperatur an, unabhängig von der Anfangstemperatur der Schmelze) und dem Dynamikumfang der Kamera scheitert.

Die Messungen insgesamt weisen eine geringe Genauigkeit auf. Die Wiederholung einer Messung bei einer bestimmten Temperatur (Wiederholgenauigkeit) ist nicht sehr hoch. Messungen bei ein und derselben Temperatur können sich durchaus um bis zu 40 % unterscheiden. Daher sollte von einer stark erweiterten Auswertung abgesehen werden.

9.3 Kristallwachstumsgeschwindigkeit in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Die Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot 0,98\text{P}_2\text{O}_5$ wurde hinsichtlich ihrer Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen untersucht [94], wobei im Vergleich

zu den anderen Systemen eine Reihe von Unterschieden im Experiment bestanden. Als Keimbildner wurde ein polykristalliner, vorgeheizter Al_2O_3 -Stab in die Schmelze versenkt. Kurz bevor die wachsenden Kristalle den Pt-Tiegel erreichten, wurde die Keramik aus der Schmelze entfernt. Der Durchmesser betrug 50 – 60 mm (Abbildung 71). Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wurden aus dem Radius des Körpers und der Zeit, die zum Wachsen benötigt wurde, berechnet und in Abbildung 72 dargestellt.

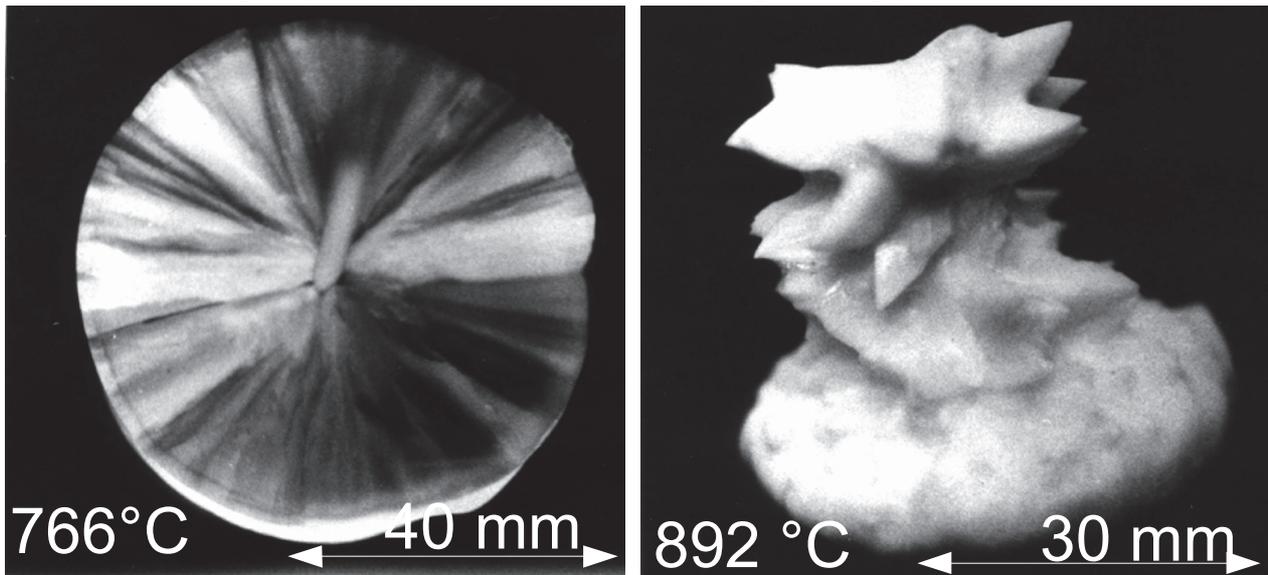


Abbildung 71: Fotografien der Wachstumfiguren von $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$: 766 °C (a) und 892 °C (b)

Die Beobachtung des Wachstums zeigte keine Hinweise auf eine Temperaturerhöhung an der Kristallwachstumsfront. Oberhalb 905°C war keine Keimbildung mit einem Al_2O_3 -Stab mehr möglich. Unterhalb von 700°C sind die Keimbildungen am Tiegel bereits so ausgeprägt, dass ein Wachstumskörper nicht mehr aus der Schmelze zu extrahieren ist.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wurden mit Gleichung 55 gefittet. Dabei wurde T_g mit 10^{12} Pas und 520 °C angenommen. Die Liquidustemperatur wurde im Fit als Variable behandelt und durch den Fit mit 903 °C bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Viskosität ergibt sich nach dem Fit mit $E_a = 64,8$ kJ/mol, die Konstante $c = 1,786 \cdot 10^9$ und $\Delta H_s = 2,69$ kJ/mol. Insgesamt sind in Abbildung 72 keine systematischen Abweichungen von der Gleichung 55 zu sehen.

Die Wachstumfiguren bei niedrigen Temperaturen zeichnen sich dadurch aus, dass der Abstand zwischen Al_2O_3 -Stab und Wachstumsfront am Ende des Wachstumsprozesses überall gleich ist. Die Messung des Radius kann also an einer beliebigen Stelle vorgenommen werden. Bei höheren Temperaturen ist eine zahnartige Struktur des Wachstumskörpers an Positionen weiter im Tiegelinneren (im Bild 71 (b) rechts) und ein mehr radialen Wachstumskörper unmittelbarer an der Oberfläche zu beobachten. In diesem Fall

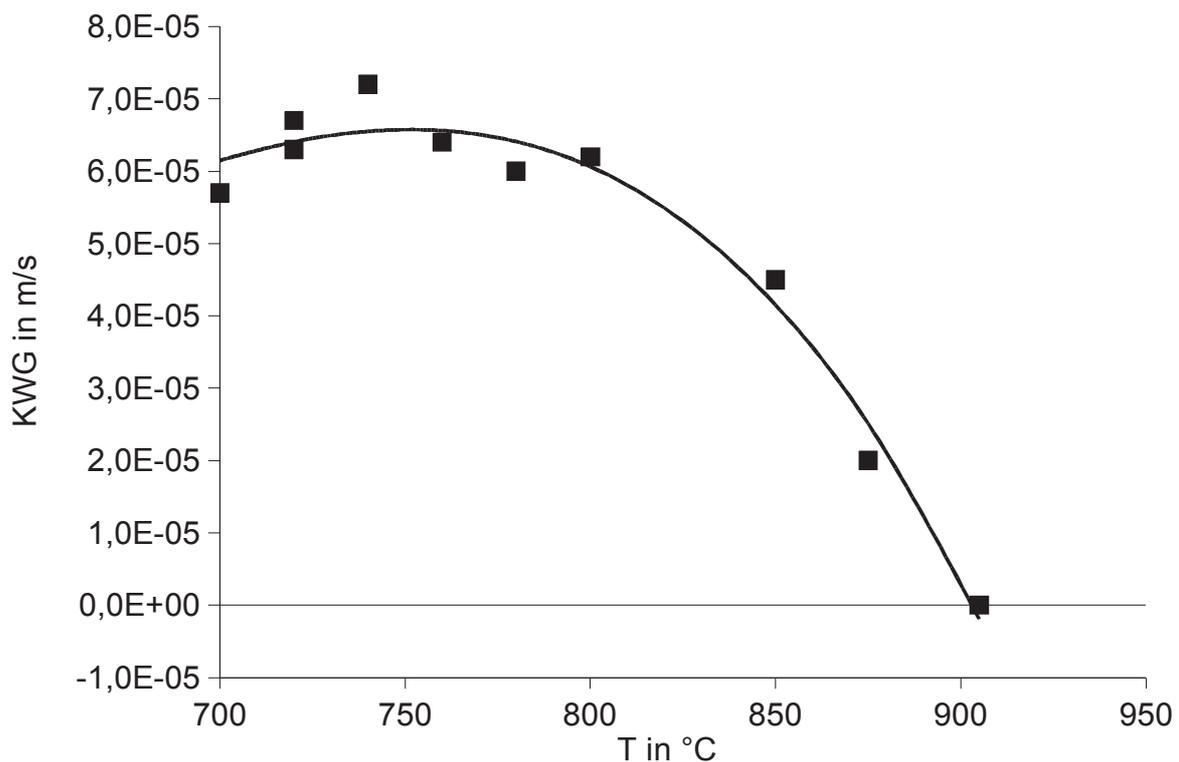


Abbildung 72: Kristallwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für das System $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, Kurve: Fit nach Gleichung 55 (siehe Text)

wurden die Zähne mit der maximalen Länge zur Kristallwachstumsgeschwindigkeitsberechnung herangezogen.

Zunächst ist die gemessene Kristallwachstumsgeschwindigkeit für das System $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ kleiner als für die anderen beiden Systeme. Weiterhin zeigen die Messungen ein Maximum in der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei etwa 750 °C. Es wurden auch keine ausgeprägten Temperaturerhöhungen an der Kristallwachstumsfront beobachtet. Das lässt den Schluss zu, dass der Wärmeabtransport bei diesem System nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Ursache dafür ist neben der kleinen Wachstumsgeschwindigkeit auch die deutlich geringere Kristallisationswärme, die sich in der Beobachtung der Wachstumsfront andeutet.

Die aus dem Fit gewonnenen Parameter gelten für das Wachstum in der Richtung mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit. Bedingt durch die geringe Genauigkeit der Messungen ist das Einführen der VFT-Gleichung für die Viskosität nicht signifikant.

9.4 Zusammenfassung: Kristallwachstumsgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der Messungen im System $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ zeigen, dass es Systeme gibt, bei denen die Wachstumsgeschwindigkeit mit Hilfe der Auswertung der Geometrie der Wachstumskörper und der Wachstumszeit bestimmt werden kann. Es zeigt sich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur das erwartete Maximum aufweist und es keine systematischen Abweichungen von der aus Antransportkinetik und Einbauwahrscheinlichkeit hergeleiteten Kristallwachstumsgeschwindigkeit existieren. Weiterhin konnte keine Aufheizung der Wachstumsfront während der Kristallisation beobachtet werden.

Diese Analysen zeigen, dass im System $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ die Wärmeabfuhr von der Kristallisationsfront nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Ursache hierfür soll in der relativ geringen Kristallwachstumsgeschwindigkeit und der geringen Kristallisationswärme gesucht werden.

In Systemen, die von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ abgeleitet wurden, ist die Situation anders. Im Hochtemperaturbereich limitiert im Allgemeinen der Wärmeabtransport die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Dieser Effekt ist so ausgeprägt, dass eine 10mol%-Zugabe von BaSi_2O_5 oder BaSiO_3 nur einen geringen Einfluss auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit hat. Im Niedrigtemperaturbereich ist die Mitkopplung für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung. Die Front heizt sich bis in die Nähe des Kristallwachstumsgeschwindigkeitsmaximums auf und wächst dann mit annähernd dieser maximalen Geschwindigkeit. Zusätze beeinflussen diese Geschwindigkeit nur geringfügig. Die hier erhaltenen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten lassen sich nicht mehr mit Gleichung 55 fitten. Daher sind die Annahmen, die Gleichung 55 zugrunde liegen, nicht zutreffend. Ein Zusammenhang, der diesen Kristallwachstumsgeschwindigkeitsabhängigkeiten von der Temperatur gerecht wird, müsste die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der Schmelze/Restschmelze und des kristallinen Materials, die Kristallisationswärme, die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und die Geometrie der Wachstumsfront enthalten.

Im Falle von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ ist die Wärmeentwicklung deutlich stärker und damit ist diese der universell dominierende Schritt beim Kristallwachstum. Ohne den Pt-Kühlkörper ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Starttemperatur und bei stöchiometrischem $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ist die Kühlwirkung des Kühlkörpers zu gering, um relevant zu sein.

Sowohl bei $\text{Ba}_2\text{TiSi}_{2,75}\text{O}_{9,5}$ als auch bei von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ abgeleiteten Systemen ist die gemess-

sene Temperatur von der Temperatur unmittelbar an der Grenzfläche fest/flüssig deutlich unterschiedlich. Diese Unterschiede könnten verringert werden, wenn die Probe ein größeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis aufweisen würde. Allerdings sind diese Oberflächen dann auch Orte der Keimbildung, was bei unkontrollierter Kristallisation die Analyse erheblich erschwert. Das große Volumen im Tiegel und die signifikanten Temperaturgradienten im Tiegel bei der Erwärmung im Induktionsofen sind sicher eine Hilfe, um ungewollte Keimbildung an der Tiegelinnenwand zu vermeiden.

Eine direkte Messung der Temperatur der Wachstumsfront ist ebenfalls mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Eine Möglichkeit ist, ein Thermoelement von der Wachstumsfront passieren zu lassen. Dabei wirken die Pt-Drähte des Thermoelements so wie der Pt-Kühlkörper, was zur Folge hat, dass die Wachstumsfront genau dort gestört wird, wo die Temperatur gemessen wird. Dieses Problem könnte ein Thermoelement verringern, das sehr dünne Drähte verwendet. Limitiert wird dieses allerdings durch die Positionierbarkeit eines solchen Thermoelementes. Durch die Temperaturgradienten im Tiegel entsteht eine Konvektion der Schmelze. Diese kann ein sehr dünnes Thermoelementpaar mitreißen. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus den Wachstumsgeschwindigkeiten von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei niedrigen Temperaturen: Es ist zu vermuten, dass unabhängig von der Starttemperatur die Kristallfront dieselbe Temperatur und damit dieselbe Wachstumsgeschwindigkeit hat. Da die Front nicht unterhalb dieser Temperatur gebracht werden kann, sind Messungen bei Temperaturen kleiner als der der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit mit dieser Methode nicht möglich.

Der Hochtemperaturbereich könnte unter Annahme des Wärmeabtransportes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgewertet werden, allerdings sind die Wärmekapazitäten und die Wärmeleitfähigkeiten in diesem Temperaturbereich nicht ohne Weiteres zugänglich. Da die entstehende Glaskeramik stark texturiert ist, muss die Wärmeleitfähigkeit auch in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung bekannt sein. Weiterhin ist die zylindrische Geometrie der Wachstumsfront analytisch anspruchsvoll.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird die Entwicklung der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung zu einer routinemäßig durchführbaren, thermochemischen Analysenmethode aufgezeigt. Dabei werden sowohl die verwendete Apparatur als auch die notwendigen Verarbeitungsschritte der gewonnenen Messwerte detailliert beschrieben. Damit kann diese Methode weitgehend automatisiert angewendet werden. Anhand eines Beispielsystems, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, wird das Potential dieser Methode aufgedeckt. Es zeigt sich, dass für die DTA nicht mehr hinreichende, langsame Temperaturänderungsraten angewendet werden können. Dabei sind entsprechend langsame Phasenumwandlungen wie Kristallisation nachgewiesen worden. Damit stellen die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen eine zur DTA wertvolle Ergänzung der thermochemischen Analysenmethoden dar.

Kristallisationen, die für ihr Auftreten längere Temperzeiten erfordern, sind in der Praxis häufig anzutreffen. Hier kann von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen ein erheblicher Erkenntnisgewinn erwartet werden. Ebenfalls in diesem Zusammenhang erscheint das Einfügen von isothermen Temperschritten in die Aufheizprogramme wesentlich erfolgversprechender als bei der DTA, da bei temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen nicht die Ableitung der Wärmekapazität, sondern die Leitfähigkeit direkt vermessen wird.

Da z. B. Flüssig-Flüssig-Phasenseparationen die Leitfähigkeit beeinflussen können, ohne in der DTA durch starke Effekte aufzufallen, ist diese Phasenumwandlung mit der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung besonders gut zu untersuchen.

Es bietet sich hier an, Systeme mit dieser Methode zu untersuchen, die sich in der Vergangenheit eines genauen Verständnisses der Phasenumwandlungen entzogen haben. In diesem Fall ist zu erwarten, dass z. B. eine der Kristallisation vorausgehende Flüssig-Flüssig-Phasenseparation bewiesen oder aber ausgeschlossen werden kann.

Ebenso ist zu erwarten, dass sich Keimbildung und Kristallwachstum bei dem Aufheizen eines Glases mit unterschiedlichen Temperaturänderungsraten voneinander trennen lassen. Hier sind weitere mathematische Analysen und Messungen ein lohnendes Forschungsgebiet.

Neben den Einflüssen der Phasenumwandlungen auf die Leitfähigkeit ist auch die Zusammensetzungsabhängigkeit der Leitfähigkeit an sich ein Untersuchungsgegenstand, dem eine gewisse Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte.

Die Kinetik der Phasentransformation bei der Kristallisation aus der Schmelze wurde für 2 Fälle quantifiziert, wobei die notwendige Keimbildung an den Kontaktierungselektroden, dem Isolator oder im Volumen stattfinden kann. Aus den extrapolierten Leitfähigkeiten der flüssigen und der kristallinen Phase kann die Kristallwachstumsgeschwindigkeit berechnet werden. Anhand des Systems $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ konnte prinzipiell nachgewiesen werden, dass bei einer Keimbildung an den Elektroden die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beim Abkühlen als Funktion der Temperatur erhalten werden kann.

Die Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mittels Leitfähigkeitsmessung sollte auch in anderen Systemen zu wertvollen Resultaten führen. Allerdings ist hier noch erhebliches Potential in der Entwicklung der Methode an sich vorhanden. So ist es zum Beispiel denkbar, das Keimbildungsereignis elektrolytisch mittels eines Gleichspannungsimpulses zu initialisieren und damit den Temperaturbereich der Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu erweitern. Ebenso kann die Initialisierung des Keimbildungsereignisses bei konstanter Temperatur erfolgen und damit die Wachstumsgeschwindigkeit genau bei dieser Temperatur verfolgt werden.

Die Methode der elektrolytisch induzierten Kristallisation wurde an neuen Schmelzzusammensetzungen durchgeführt und die Elektrolyseparameter zur genaueren Beschreibung des Keimbildungsmechanismus variiert. Dabei konnte die Kathodenreaktion nachgewiesen werden. So ist bei $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die Reduktion von Si^{4+} zu metallischem Si und die darauf folgende Einlegierung von Si in den Pt-Draht die Kathodenreaktion. Die Verarmung der Kathodenumgebung an SiO_2 ist dann für die Keimbildung verantwortlich. In dem System $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ wird an der Kathode B^{3+} reduziert, allerdings kommt es hier aufgrund der Borsäureanomalie nicht zur Keimbildung.

Hier sollten noch detailliertere experimentelle Untersuchungen an einfachen Boratschmelzen durchgeführt und die Resultate zur Verfeinerung der Theorie genutzt werden.

Andere Systeme zeigen als Kathodenreaktion eine Reduktion einer polyvalenten Spezies in der Schmelzphase.

Damit ist eine Reihe denkbarer Kathodenreaktionen anhand von beispielhaft ausgewählten Schmelzzusammensetzungen dargestellt worden. Der Mechanismus der Keimbildung kann an den ausgewählten Beispielen mit Hilfe der floppy-mode-Theorie beschrieben werden. Diese Theorie erklärt auch, warum die Schmelzzusammensetzung $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ nicht durch Reduktion zur Keimbildung gebracht werden kann. Diese Experimente ergän-

zen die in der DTA gefundene Zusammensetzungsabhängigkeit der Unterkühlbarkeit von Schmelzen, wobei hier im Gegensatz zur DTA nicht die Zusammensetzung konstant und die Temperatur variabel sind, sondern bei einer konstanten Temperatur die Zusammensetzung lokal durch Elektrolyse variiert wird.

Das Wachstum, das nach der elektrolytisch induzierten Keimbildung zu beobachten ist, führt zu hochgradig gerichteten Glaskeramiken. Im Fall von nichtstöchiometrischen Schmelzen reichern sich die nicht in den Kristall eingebauten Komponenten vor der Wachstumsfront und zwischen den Kristallen an. Hier kann eine Modellierung der Struktur vorgenommen werden. Die refraktärste kristalline Phase bildet die gerichtete Struktur und die nicht in die kristalline Phase eingebauten Komponenten verbleiben entweder als Restglasphase oder kristallisieren beim weiteren Abkühlen. Dieses ist beispielhaft an den Systemen Fresnoit/SiO₂ und Fresnoit/B₂O₃ dargestellt: Die B₂O₃-haltige Restglasphase ist kristallisationsstabiler und erstarrt glasig während im System Fresnoit/SiO₂ Fresnoit vollständig ausgeschieden wird. Im besonderen Fall einer nahezu eutektischen Schmelze Fresnoit/SiO₂ konnte eine Struktur hergestellt werden, die einen Gradienten in der Breite der Kristall/Glas-Abfolge von 200 bis 300 nm aufweist und trotzdem hochgradig gerichtet ist. Diese Struktur weist aufgrund dieser Eigenschaften eine opalartige Lichtbeugung auf. Hiermit ist ein prinzipieller Weg zur Herstellung großflächiger, nanostrukturierter Glaskeramiken aufgezeigt.

Die Methode der elektrolytisch induzierten Kristallisation kann auch zur Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit genutzt werden. Hierbei ist die Temperatur auf den Bereich zwischen der Liquidustemperatur und der Temperatur der spontanen Keimbildung begrenzt. Diesem Temperaturbereich schließt sich die Methode der Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mittels der Leitfähigkeitsmessung an. Damit sind potentiell Kristallwachstumsgeschwindigkeiten für alle Temperaturen zugänglich.

Insbesondere die Messungen in den vom Li₂Si₂O₅ abgeleiteten Systemen zeigt die große Bedeutung der latenten Kristallisationswärme für die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten. Die Mitkopplung an der Kristallisationsfront dominiert hier die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Noch extremer wirkt sich die Aufheizung der Kristallwachstumsfront im System Ba₂TiSi_{2,75}O_{9,5} aus. Hier sind sinnvolle Ergebnisse nur dann zu erhalten, wenn die Kristallwachstumsfront gekühlt wird. Das System Ca(PO₃)₂ wächst langsam genug und die Kristallisationsfront produziert nur geringe Temperaturerhöhungen. Die erhaltenen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten folgen einfachen, theoretisch hergeleiteten Gesetzen und damit kann $\Delta H_s = 2,69$ kJ/mol bestimmt werden.

Auch hier bietet sich eine Variation der Schmelzzusammensetzung an, um weitere Infor-

mationen über die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zu erhalten. Weiterhin können die hier erhaltenen Proben hinsichtlich der besonderen Eigenschaften der gerichteten Strukturen untersucht werden. Die Kombination der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, gewonnen mit elektrolytisch induzierten Kristallisation, und der mittels Leitfähigkeitsmessung, sollte das Bild der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten abrunden.

Die theoretische Betrachtung der Unterkühlung liefert eine Temperatur, bei der spontane Keimbildung eintritt. Hierzu ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelze und der Einteilung der Komponenten in Netzwerkbildner und Netzwerk wandler notwendig. Es werden keine weiteren gefitteten Parameter verwendet. Es wird die floppy-mode Theorie zur Substitution des präexponentiellen Faktors in der klassischen Keimbildungstheorie genutzt.

Die strukturbasierte Beschreibung der Keimbildung beim Aufheizen erfordert die Kenntnis der Größenverteilung der floppy regions. Diese Größenverteilung wurde mit einem statistischen Ansatz bestimmt. Weiterhin wurde gezeigt, dass der nichtstationäre Zeitverzug bei der Keimbildung im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ein wachstumsbedingter Effekt ist. Es kann hier ebenfalls gezeigt werden, dass die gemessene Kristallwachstumsgeschwindigkeit erfolgreich zu Temperaturen der Keimbildung extrapoliert werden kann. Dieses befreit von der Notwendigkeit, die Antransportkinetik aus der Viskosität zu berechnen und umgeht damit das Problem der Stokes-Einstein-Annahme elegant.

Die hier vorgestellte Substitution des präexponentiellen Faktors in der klassischen Keimbildungstheorie durch die Verteilungsfunktion der floppy regions sollte weiter quantifiziert und mit Hilfe eines System mit zweifellos isochemischer Volumenkeimbildung überprüft werden. Dieses kann einen geeigneten Zwischenschritt von der Entwicklung der thermodynamisch basierten klassischen Keimbildungstheorie zu einer rein durch Computersimulation (Molekulardynamik) beschriebenen Keimbildungstheorie darstellen.

Literaturverzeichnis

- 1: H. Scholze: Glas, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1988
- 2: N.N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft, Weilheim, 1990
- 3: V.M. Fokin, O.V. Potapov, E.D. Zanotto, F.M. Spiandorello, V.L. Ugolkov, B.Z. Pevzner, J. Non-Cryst. Solids 331 (2003) 240
- 4: P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weilheim, 1990
- 5: K. Doerffel, R. Geyer: Analytikum, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- 6: B. Baule, U. A. Benedetti-Pichler, Z. analyt. Chem. 74 (1928) 442
- 7: J.E. Shelby, J. Appl. Phys 50 (1979) 8010
- 8: J.F. MacDowell, Proc. Br. Ceram. Soc. 3 (1965) 229
- 9: A. Douglas, Am. Mineral. 43 (1958) 516
- 10: F.P. Glasser, Phys. Chem. Glasses 6 (1969) 224
- 11: A. West, J. Am. Ceram. Soc 59 (1976) 124
- 12: A. Osaka Takahashi, J. Ceram. Soc. Jpn 90 (1982) 703
- 13: M. Yoshiyagawa M. Tomozawa, J. Phys. (Paris) 43 Colloq. C9 suppl 12 (1982) 411
- 14: A.M. Peters, F.M. Alamqir, S.W. Messer, S.A. Feller, K.L. Loh, Phys. Chem. Glasses 35 (1994) 210
- 15: C.E. Weir, L. Shartsis, J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) 299
- 16: V.V. Vargin, M.V. Zasolotskya, N.E. Kind, Yu.N. Kondratiev, E.M. Milukov, N.A. Tudorovskaya, Sistem. Leningrad 2 (1971) 82
- 17: J.W.P. Schmelzer, O.V. Potapov, V.M. Fokin, R.Müller and S. Reinsch, J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 150
- 18: N. Iwamoto, Y. Makino, S. Kasahara, J. Non-Cryst. Solids 68 (1984) 379
- 19: W. Göhler: Höhere Mathematik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989
- 20: I. Gutzow, J. Schmelzer: The Vitreous State, Springer, Berlin, Heidelberg, 1995
- 21: C.S. Ray, K.S. Ranasinhe, D.E. Day, Solid State Science 3 (2001) 727
- 22: C.S. Ray, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 439
- 23: F. Smektala, M. Matecki, Europ. J. Solid State Inorg. Chem. 32 (1995) 245
- 24: E. D. Zanotto, P. F. James, J. Non-Cryst. Solids 124 (1990) 86

- 25: Werner Vogel: Glaschemie, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, 1992
- 26: M.D. Ingram, B. Macmillan, A.J. Pappin, B. Roling, J.M. Hitchinson, *Solid State Ionics* 105 (1998) 103
- 27: M. Doreau, J.P. Malugani, G. Robert, *Electrochimica Acta* 6 (1981) 711
- 28: C. Cramer, M. Buschner, *Solid State Ionics* 105 (1998) 109
- 29: A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, Wu Liu, *Solid State Ionics* 105 (1998) 121
- 30: J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid State Ionics* 105 (1998) 237
- 31: V.V. Ipateva, Z.U. Borisonova, V.S. Molchanov, *Zh. Prikl. Khim* 40 (1967) 1424
- 32: A.K. Agarwal, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 111
- 33: G.H. Frischat, H.E. Schuetz, *Glastechn. Ber.* 49 (1976) 162
- 34: B. Roling, *Solid State Ionics* 105 (1998) 1
- 35: M.G. Kuznetsova, K.S. Evstropiev, *Neorg. Mater.* 8 (1972) 347
- 36: O.S. Ershov, I.V. Diamakov, T.P. Markova, M.M. Shults, *Neorg. Mater.* 8 (1972) 1830
- 37: B.M. Cohen, D.R. Uhlmann, R.R. Shaw, *J. Non-Cryst. Solids* 12 (1973) 177
- 38: M. Schwartz, J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 582-585
- 39: Y.Y. Setina, G.V. Lefand, *Neorganicheskie Stekla, Pokrytiya i Materiali* 6 (1983) 77
- 40: C. Hirayama, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 288
- 41: E. Gough, J.O. Isard, J.A. Topping, *Phys. Chem. Glasses* 10 (1969) 89
- 42: J. Bigalke, *Physica A* 272 (1999) 281
- 43: I. Webman, J. Jorter, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2885
- 44: H.E. Roman, A. Bunde, W. Dieterich, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3439
- 45: O. Kanert, R. Kuchler, D. Suter, G.N. Shannon, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 202
- 46: J. Bigalke, *Physica A* 272 (1999) 281
- 47: C. Ravagnani, R. Keding, C. Rüssel, *Glass Sci. Technol.* 77 (2004) 77
- 48: C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997) 212
- 49: R. Keding, C. Rüssel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1515
- 50: R. Keding, G. von der Gönna, K. Gerth, C. Rüssel, *XVIII Int. Congr. Glass C2* (1998) 228
- 51: R. Keding, C. Rüssel, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1433
- 52: K. Gerth, C. Rüssel, R. Keding, P. Schleevoigt, H. Dunken, *Phys. Chem. Glasses* 40 (1999) 135

- 53: Y. Yue, R. Keding, C. Rüssel, J. Mater. Res. 14 (1999) 3983
- 54: R. Keding, D. Stachel, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 283 (2001) 7
- 55: G. von der Gönna, R. Keding, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 109
- 56: M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958
- 57: F.C. Kracek, J. Phys. Chem. 34 (1930) 2645
- 58: S.S. Kim T.H. Sanmnders Jr. , J. Am. Ceram Soc. 74 (1991) 1833
- 59: S. Habelitz, T. Höche, R. Hergt, G. Carl, C. Rüssel, Acta Materialia 47 (1999) 2831
- 60: T. Höche, R. Keding, C. Rüssel, R. Hergt, J. Mater. Sci. 34 (1999) 195
- 61: R. Keding, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids (2000) 7
- 62: T. Höche, W. Neumann, S. Esmaeilzadeh, R. Uecker, M. Lentzen, C. Rüssel, J. Solid State Chem. 166 (2002) 15
- 63: O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Spinger, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1991
- 64: Werner Vogel: Glaschemie, Springer, Berlin Heidelberg, New York, 1992
- 65: W. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54 (1923) 3841
- 66: I. Avramov, R. Keding, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 272 (2000) 147
- 67: Y. Cai, M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 40 (1989) 10535
- 68: M.F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids 182 (1995) 135
- 69: M.F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids 57 (1983) 355
- 70: I. Avramov, C. Rüssel, R. Keding, J. Non-Cryst. Solids 324 (2003) 29
- 71: E.D. Zanotto, P.F. James, J. Non-Cryst. Solids 74 (1985) 373
- 72: E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids (1987) 361
- 73: J. Ziman: Models of Disorder, Cambridge University, Cambridge, 1979
- 74: E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Philos. T. Roy. Soc. A 361 (2003) 3009
- 75: R. Keding, Elektrolytisch induzierte Keimbildung in Schmelzen dargestellt anhand der gerichteten Kristallisation von Fresnoit, Dissertation, Jena, 1997
- 76: M. Askari, A. M. Cameron, J. Oakley, High Temp. Technol. (1990) 201
- 77: A. Kucuk, A.G. Clare, L. Jones, Glass Technol. 40 (1999) 149
- 78: A.A. Cabral Jr., C.R. Chinaglia, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Glastechn. Ber. Glass Sci Technol. 71c (1998) 131
- 79: A.A. Cabral, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, C.R. Chinaglia, J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 174
- 80: E. D. Zanotto, M. C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids 105 (1988) 1

- 81: I. Gutzow, J. Schmelzer: *The Vitreous State*, Springer, Berlin, 1995
- 82: P.F. James, *Phys. Chem. Glasses* 15 (1974) 95
- 83: V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000) 197
- 84: M. Davis, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (C1) (2000) 170
- 85: C. Rüssel, R. Keding, *J. Non-Cryst. Solids* 328 (2003) 174
- 86: E.D. Zanotto, P.F. James, *J. Non-cryst. Solids* 74 (1985) 373
- 87: T. Ogura, R. Hayami, M. Kadota, *J. Ceram. Assoc. Jpn* 76 (1968) 277
- 88: K. Matusita, M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1973) 471
- 89: A.M. Kalinina, V.W. Filipovich, V.M. Fokin, *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 732
- 90: J. Deubener, R. Brückner, M. Sternitzke, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 1
- 91: L.L. Burgner, M.C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* 279 (2001) 28-43
- 92: A. Leontjewa, *Acta Physicochim. URSS* (1942) 97
- 93: K. Matusita, M. Tashiro, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 81 (1973) 500
- 94: Y. Yue, R. Keding, C. Rüssel, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3983

11 Danksagung

Zu Dank bin ich C. Rüssel verpflichtet, der sowohl durch kritische Auseinandersetzung mit der Arbeit auf fachlicher Ebene als auch mit Rat zur Vorgehensweise zur Seite stand. Ohne diese konstruktive Auseinandersetzung wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Für eine große Anzahl von Diskussionen und Anregungen verschiedenster Art danke ich E. Zanotto, V. Fokin, J. Deubner, A. Duran, A.C.M. Rodrigues, I. Sabo, I. Gutzow, R. Müller, Y. Yuanzheng, D. Ehrt und T. Höche.

Für die Unterstützung bei der Messung der Oberflächenspannung danke ich A.G. Clare und A. Kucuk aus Alfred.

Für die Präparation der Proben, insbesondere beim Schleifen und Polieren danke ich G. Möller.

Für die mikroskopischen Untersuchungen im Optischen danke ich T. Kittel und für die elektronenmikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen danke ich G. Völksch und T. Höche.

Für die systematischen Untersuchungen im System $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ danke ich O. Anspach und im System $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ danke ich D. Tauch.

Für die kritische Auseinandersetzung mit der Form und der Orthographie des Manuskriptes danke ich S. Römhild und A. Schütz. Weiterhin bin ich S. Römhild wegen der konstruktiven Auseinandersetzung mit den mathematischen Ableitungen zu Dank verpflichtet. Für die tatkräftige Unterstützung bei diversen Konstruktionen danke ich der Besatzung der mechanischen Werkstatt L. Preisser und R. Weiss.

Für die moralische Unterstützung danke ich C. Apfel und R. Harizanova.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes für die Beihilfe zum Erstellen dieser Arbeit.

Für finanzielle Unterstützung danke ich:

- der Deutschen Forschungsgemeinschaft
- dem Deutschen Akademischen Austauschdienst

12 Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass mir die Habilitationsordnung der Friedrich-Schiller-Universität bekannt ist.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die vorliegende Habilitationsschrift ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Resultate und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich oder unentgeltlich geholfen:

1. keine
2. keine
3. keine

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Habilitationsschrift nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Geldwerte Leistungen haben Personen weder mittelbar noch unmittelbar im Zusammenhang mit dieser Habilitationsschrift erhalten.

Diese Habilitationsschrift wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere, besten Wissens und Gewissens, die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen zu haben

Jena, den

13 Lebenslauf

Geboren:	05/09/1970	Hagenow, Mecklenburg, Deutschland
Schule:	09/1977 bis 8/1987	Politechnische Oberschule, Hagenow, Mecklenburg Abschluss: mit Auszeichnung
	09/1987 bis 8/1989	Erweiterte Oberschule, Boizenburg, Mecklenburg Abschluss: Sehr gut
Universität:	09/1989 bis 06/1994	Studium Chemie, Jena, Hauptprüfungsnote 1,3
	06/1994	Diplom Chemiker: Universität Jena Thema: Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Oxycarbidglas-Kompositen
	07/1994 bis 09/1997	Doktorand, Universität Jena Thema: Gerichtete Glaskeramik durch Einfluss von elektrischen Feldern
	09/1997	Dr. rer. nat., Universität Jena: Note: summa cum laude
seit	10/1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Otto-Schott-Institut Jena