

Kristallphasen mit hoher Wärmedehnung für kristallisierende Hochtemperatur-Glaslote

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Marita Kerstan

geboren am 18.05.1983 in Jena

Gutachter:

1: Prof. Dr. Christian Rüssel, Otto-Schott-Institut für Materialforschung

2: Prof. Dr. Dörte Stachel, Otto-Schott-Institut für Materialforschung

Tag der öffentlichen Verteidigung: 3. Juni 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Wärmedehnung.....	5
2.1.1	Atomistische Ursachen der Temperaturabhängigkeit des Festkörpervolumens .	6
2.1.2	Zusammenhang mit anderen Stoffeigenschaften	7
2.1.3	Zusammenhang mit der Struktur.....	10
2.1.4	Wärmedehnung in Silicaten	11
2.1.5	Makroskopische Beschreibung der Wärmedehnung.....	13
2.1.6	Messung der Wärmedehnung.....	15
2.1.7	Wärmedehnung von Kompositen.....	20
2.2	Stoffsysteme	21
2.2.1	Binäre Silicate	22
2.2.2	Ternäre Silicate	25
2.2.3	Weitere Silicate	28
2.2.4	Alumosilicate	28
3	Experimentelles.....	32
3.1	Herstellung der Proben	32
3.2	RÖNTGENDiffraktometrie	33
3.3	Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktometrie	33
3.4	Dilatometrie	34
3.5	Glasherstellung und Kristallisation	35
4	Ergebnisse	37
4.1	Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktogramme	37
4.2	Gitterparameter bei erhöhten Temperaturen.....	39
4.3	Richtungsabhängige Wärmedehnung	43
4.4	Dilatometrie	46

4.4.1	Vergleich Sinterkörper und Presslinge.....	46
4.4.2	Vergleich der Silicate	50
4.5	Methodenvergleich WDK-Messung.....	57
4.6	BaZn _{2-x} M _x Si ₂ O ₇ -Mischkristallreihen (M = Mg, Co).....	59
4.6.1	Besonderheiten von BaZn ₂ Si ₂ O ₇	59
4.6.2	RÖNTGENDiffraktometrie	62
4.6.3	Gitterparameter.....	65
4.6.4	Dichte	68
4.6.5	Dilatometrie.....	69
4.7	Kristallisation der Bariumzinksilicat-Gläser	74
4.7.1	Charakterisierung der Gläser.....	74
4.7.2	Charakterisierung der Glaskeramiken	76
5	Diskussion.....	87
5.1	Methodenvergleich bei der WDK-Messung.....	87
5.2	Vergleich der HT-XRD-Proben.....	89
5.2.1	Vergleich mit Literaturwerten	89
5.2.2	Vergleich einzelner Silicate	99
5.2.3	Vergleich einzelner Alumosilicate	104
5.3	Eignung der Silicate in HT-Fügematerialien.....	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	114
7	Literaturverzeichnis.....	118

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: BORN-LANDÉ-Potenzial eines Ionengitters.	6
Abbildung 2: Molare Wärmekapazität C_V in Abhängigkeit von der Temperatur (gezeichnet nach [34]).....	8
Abbildung 3: Übersicht über wichtige Strukturelemente der Silicate.....	12
Abbildung 4: Phasendiagramm BaO-SiO ₂ [50].	22
Abbildung 5: Phasendiagramm CaO-SiO ₂ [57].	23
Abbildung 6: Phasendiagramm ZnO-SiO ₂ [63].	25
Abbildung 7: Phasendiagramm BaO-CaO-SiO ₂ [69].....	26
Abbildung 8: Phasendiagramm BaO-ZnO-SiO ₂ [52].....	26
Abbildung 9: Phasendiagramm CaO-ZnO-SiO ₂ [77].....	28
Abbildung 10: Phasendiagramm BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [80], [81].....	29
Abbildung 11: Phasendiagramm CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [88].	30
Abbildung 12: Phasendiagramm ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [94].	31
Abbildung 13: RÖNTGENDiffraktogramme von BaSi ₂ O ₅ , Heitzschmessung, gesamter Messbereich $2\theta = 10-52^\circ$	37
Abbildung 14: RÖNTGENDiffraktogramme von BaSi ₂ O ₅ , Heitzschmessung, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 21,6-30,0^\circ$	37
Abbildung 15: Verschiebung der 2θ -Werte der drei stärksten Reflexe von BaSi ₂ O ₅	38
Abbildung 16: Veränderung der Maximal-Intensität der drei stärksten Reflexe von BaSi ₂ O ₅	39
Abbildung 17: Veränderung der Gitterparameter von BaSi ₂ O ₅ in Abhängigkeit von der Temperatur.	40
Abbildung 18: Relative Längenänderung einiger Dilatometerkörper im Vergleich der Präparationsmethoden.....	48
Abbildung 19: Relative Längenänderung einiger Dilatometerkörper im Vergleich der Präparationsmethoden.....	48
Abbildung 20: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Bariumsilicate.	51
Abbildung 21: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Calciumsilicate.	52
Abbildung 22: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper von Zn ₂ SiO ₄ (beste Auswahl der verschiedenen Dilatometerkörper) und der binären und ternären Silicate.....	53
Abbildung 23: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Alumosilicate.	54
Abbildung 24: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Bariumzinksilicate.....	55
Abbildung 25: Dilatometrisch gemessene Wärmedehnung von BaZn ₂ Si ₂ O ₇ , Vergleich der Herstellungsmethoden.	60
Abbildung 26: RÖNTGENDiffraktogramme von BaZn ₂ Si ₂ O ₇ , Vergleich der Herstellungsmethoden.....	62

Abbildung 27: RÖNTGENDiffraktogramme der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 23 - 41^\circ$	63
Abbildung 28: RÖNTGENDiffraktogramme der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 23 - 41^\circ$	65
Abbildung 29: Zellparameter der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.....	66
Abbildung 30: Zellvolumen der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.....	67
Abbildung 31: Gitterwinkel β der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.....	68
Abbildung 32: Dichte der Proben der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.....	69
Abbildung 33: Dilatometerkurven der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe.....	70
Abbildung 34: Dilatometerkurven der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe.....	71
Abbildung 35: WDK der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.....	72
Abbildung 36: Onset-Temperaturen der dilatometrisch ermittelten stufenartigen Anstiegs der Längenänderung und des mittels DSC ermittelten endothermen Übergangs.....	73
Abbildung 37: Dilatometerkurven der Bariumzinksilicat-Gläser.....	74
Abbildung 38: DTA-Kurven der Bariumzinksilicat-Gläser.....	75
Abbildung 39: RÖNTGENDiffraktogramme der gesinterten Bariumzinksilicat-Glaskeramiken.....	76
Abbildung 40: Phasenzuordnung für drei exemplarische RÖNTGENDiffraktogramme der Bariumzinksilicat-Glaskeramiken, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 16,4 - 43,8^\circ$	77
Abbildung 41: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der A-Serie, Auswahl von Glaskeramiken mit 1 h Temperzeit.....	82
Abbildung 42: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der A-Serie, Auswahl von Glaskeramiken der kleinsten Kornfraktion.....	82
Abbildung 43: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der B-Serie.....	83
Abbildung 44: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der C-Serie.....	84
Abbildung 45: Schematische Darstellung des Ausdehnungsverhaltens eines Einkristalls (oben links), eines polykristallinen Körpers mit gerichteten Körnern (unten links) und eines polykristallinen Körpers mit ungerichteten Körnern (oben rechts), zum Teil mit Fremdphase (unten rechts).....	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Formeln zur Beschreibung der Festkörperdimensionen bei Temperaturänderung.	13
Tabelle 2: Kristallsymmetrien und die Tensoren zur Beschreibung ihrer Wärmedehnung nach [39].	15
Tabelle 3: Formeln zur Berechnung der Netzebenenabstände.	17
Tabelle 4: Stabilitätsbereiche der binären Verbindungen im System BaO-SiO ₂	22
Tabelle 5: Strukturdaten einiger binärer Verbindungen im System BaO-SiO ₂	23
Tabelle 6: Stabilitätsbereiche der binären Verbindungen im System CaO-SiO ₂	24
Tabelle 7: Strukturdaten einiger binärer Verbindungen im System CaO-SiO ₂	24
Tabelle 8: Stabilitätsbereiche der ternären Verbindungen im System BaO-ZnO-SiO ₂	27
Tabelle 9: Strukturdaten der ternären Silicate der Systeme BaO-CaO-SiO ₂ , BaO-ZnO-SiO ₂ und CaO-ZnO-SiO ₂	27
Tabelle 10: Stabilitätsbereiche der ternären Verbindungen in den Systemen BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ und CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	29
Tabelle 11: Strukturdaten der Modifikationen von BaAl ₂ Si ₂ O ₈	30
Tabelle 12: Strukturdaten der ternären Verbindungen im System CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	31
Tabelle 13: Übersicht aller hergestellten Proben.	32
Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Rohstoffe für die Herstellung der Silicatphasen.	33
Tabelle 15: Zusammensetzung der Bariumzinksilicat-Gläser.	36
Tabelle 16: Regressionsparameter für den Gitterparameter <i>a</i>	41
Tabelle 17: Regressionsparameter für den Gitterparameter <i>b</i>	41
Tabelle 18: Regressionsparameter für den Gitterparameter <i>c</i>	42
Tabelle 19: Regressionsparameter für den Gitterparameter <i>V</i>	42
Tabelle 20: Regressionsparameter für die Gitterwinkel der monoklinen und triklinen Raumgruppen.	43
Tabelle 21: Richtungsabhängige WDK (ohne Temperaturabhängigkeit) für die Gitterparameter <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.	44
Tabelle 22: Richtungsabhängige WDK (teilweise temperaturabhängig) für die Gitterparameter <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.	44
Tabelle 23: Richtungsabhängige WDK (der Proben mit Volumensprung) für die Gitterparameter <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.	45
Tabelle 24: Pyknometrisch gemessene Porositäten der Dilatometerkörper.	47
Tabelle 25: Regressionsparameter der Bariumsilicate, alle Dilatometerkörper.	49
Tabelle 26: Regressionsparameter der Calciumsilicate CaSiO ₃ und Ca ₃ Si ₂ O ₇ und Zinkorthosilicat Zn ₂ SiO ₄ , alle Dilatometerkörper.	50
Tabelle 27: Regressionsparameter der Bariumsilicate, Auswahl der besten Dilatometermessungen.	51

Tabelle 28: Regressionsparameter der Calciumsilicate, Zinkorthosilicat und der ternären Silicate, Auswahl der besten Dilatometermessungen.	52
Tabelle 29: Regressionsparameter der Dilatometermessungen der Alumosilicate.	54
Tabelle 30: Regressionsparameter der Dilatometermessungen der Bariumzinksilicate.	55
Tabelle 31: Dilatometrisch ermittelte WDK – Unterschiede zwischen bei hoher Temperatur extrapoliertes und bei hoher Temperatur angepasster Messkurve.	56
Tabelle 32: Vergleich der dilatometrischen und der gemittelten WDK aus den HT-XRD-Messungen.	58
Tabelle 33: Regressionsparameter der Dilatometermessungen von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden.	60
Tabelle 34: Dilatometrisch ermittelte Werte von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden.	61
Tabelle 35: Durch RIETVELD-Analyse ermittelte Zellparameter von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden.	61
Tabelle 36: Regressionsparameter der polynomischen Regressionen $y = y_0 + n \cdot x + m \cdot x^2$ der Gitterparameter der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$	67
Tabelle 37: WDK der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$	71
Tabelle 38: Onset-Temperaturen des dilatometrisch ermittelten stufenartigen Anstiegs der Längenänderung und des mittels DSC ermittelten endothermen Übergangs.	73
Tabelle 39: Verschiedene Messwerte der Bariumzinksilicat-Gläser.	75
Tabelle 40: Phasenzusammensetzungen der Bariumzinksilicat-Glaskeramiken (in Massenprozent) und Gesamtgehalte an den Oxiden (in Molprozent).	81
Tabelle 41: Zusammenfassung der Messwerte der Bariumzinksilicat-Glaskeramiken.	85
Tabelle 42: Regressionsparameter des Gitterparameters a (Vergleich eigene Messung und Literatur).	90
Tabelle 43: Regressionsparameter des Gitterparameters b (Vergleich eigene Messung und Literatur).	91
Tabelle 44: Regressionsparameter des Gitterparameters c (Vergleich eigene Messung und Literatur).	92
Tabelle 45: Regressionsparameter des Zellvolumens V (Vergleich eigene Messung und Literatur).	93
Tabelle 46: Regressionsparameter der Gitterwinkel der monoklinen und triklinen Verbindungen (Vergleich eigene Messung und Literatur).	94
Tabelle 47: Vergleich der WDK der Gitterparameter a , b und c sowie der gemittelten WDK der binären Silicate aus Literatur und eigener Messung.	95
Tabelle 48: Vergleich der WDK der Gitterparameter a , b und c sowie der gemittelten WDK der Alumosilicate und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aus Literatur und eigener Messung.	97
Tabelle 49: Beurteilung der in dieser Arbeit untersuchten Phasen bezüglich der wichtigsten Anforderungen an ein HT-Fügematerial.	108
Tabelle 50: Vergleich der dilatometrisch gemessenen WDK mit den aus dem Phasenbestand errechneten WDK.	111

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

WDK	Wärmedehnungskoeffizient	V	Volumen
TT, HT	Tieftemperatur, Hochtemperatur	C_V	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
XRD	RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	R	Gaskonstante
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database	s	PAULING-Bindungsstärke
ICDD	International Centre for Diffraction Data	KZ	Koordinationszahl
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	R_0	empirische Konstante
DTA	Differenzthermoanalyse	β	WDK des Volumens
DSC	Differential Scanning Calorimetry	β_{tech}	über ein Temperaturintervall $T_1 - T_2$ gemittelter WDK des Volumens
E	Energie	p	Druck
E_c	COULOMB-Energie	κ	Kompressibilität
E_R	Abstoßungs-Energie	σ	Spannung
E_{Ges}	gesamte potentielle Energie	E	Elastizitätsmodul
E_0	potentielle Energie der Ruhelage	l, L	Länge
z	Ladungszahl	ε	prozentuale Längenänderung (DIN)
z_K, z_A	Ladungszahl der Kationen bzw. Anionen	n	Faktor (in BRAGG-Gleichung)
e	Elementarladung	λ	Wellenlänge
π	Kreiszahl	d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl) -Ebene
ε_0	elektrische Feldkonstante	h, k, l	MILLERSche Indices (der Netzebenen)
r	Abstand zweier Ionen	θ	Beugungswinkel
r_0	Abstand zweier Ionen mit minimaler potentieller Energie	\vec{g}	reziproker Gittervektor
$\langle r \rangle$	zeitliche gemittelter Abstand zweier Ionen	a, b, c	Gitterparameter, Beträge der Gittervektoren
N_A	AVOGADRO-Konstante	α, β, γ	Gitterparameter, Winkel zwischen den Gittervektoren
M_K	MADELUNG-Konstante	y	Variable
B	empirische Konstante	y_0, n^c, m^c, p^c	Parameter der polynomischen Regression
n	BORN-Exponent (empirische Konstante)	y_0, n, m, p	Parameter der nach TAYLOR modifizierten polynomischen Regression
α	differentieller linearer WDK bei der Temperatur T	v_i	Volumenbruch der Komponente i
$\alpha_{2/M}$	linearer WDK bei $T = T_M/2$	G_K	Schubmodul des Komposites
α_{tech}	über ein Temperaturintervall $T_1 - T_2$ gemittelter linearer WDK	B_K	isothermes Kompressionsmodul des Komposites
$\bar{\alpha}$	DIN-Bezeichnung für α_{tech}	B_i	isothermes Kompressionsmodul der Komponente i
α_r	WDK entlang der Richtung r ($r = x, y, z, a, b, c$)	x, y, z	Koordinaten
α_{ij}	Koeffizienten des Wärmedehnungstensors ($i, j = 1, 2, 3$)	x_i, x_j	Molenbruch der Komponenten i bzw. j
α_m	räumlich gemittelter linearer WDK	ρ	Dichte
α_K	linearer WDK eines Komposites	φ	Porosität
α_i	linearer WDK der Komponente i	x	Variable
T	Temperatur	m_i	Masse der Komponente i
T_M	Schmelztemperatur	M_i	molare Masse der Komponente i
U	innere Energie	w_i	Massenbruch der Komponente i
γ	GRÜNEISEN-Konstante	n_i, n_j	Stoffmenge der Komponenten i bzw. j
K	Kompressionsmodul	ζ_{ij}	Stöchiometriezahl der Reaktion der Komponenten i und j

1 Einleitung und Zielstellung

Bereits HUMMEL [1] stellte fest, dass die Wärmedehnung eine für die Industrie ebenso bedeutende Eigenschaft ist wie Härte, Bruchfestigkeit, chemische Beständigkeit oder Dichte. Als Beispiele benennt er die Applizierung von Farbschichten auf Gläsern, die Steigerung der Festigkeit von Porzellanwerkstücken durch Glasuren mit niedrigeren *Wärmedehnungskoeffizienten (WDK)*, das Ausscheiden von Kristallphasen in Glaskeramiken mit Unterschieden in der thermischen Ausdehnung und alle Bauteile – ob aus Glas, Keramik oder Metall – die im Betrieb thermischen Zyklen ausgesetzt sind [1]. Unterschiede in der Wärmedehnung – auch bei einem Material in unterschiedlichen Raumrichtungen – sind die Hauptfaktoren für Mikrorisse entlang von Korngrenzen [2]. Diese Mikrorisse beeinflussen stark die Festigkeit, die elastischen Eigenschaften, Wärmeleitfähigkeit und die dilatometrisch gemessene Wärmedehnung [2].

Glas ist als Fügmaterial bedeutend, wenn noch andere Eigenschaften, wie z. B. Gasdichtheit und elektrische Isolierung, verlangt sind. Hierfür wird ein Glas bestimmter Zusammensetzung geschmolzen (bspw. für ein elektrisch isolierendes Glas eine alkalifreie Zusammensetzung). Das Glas wird gemörsert und das Glaspulver wird zwischen die Komponenten gebracht, die miteinander verbunden werden sollen. Durch ein entsprechend gewähltes Temperaturprogramm kann das Glaspulver dicht gesintert werden. Dieses Verfahren ist günstig, wenn die verwendeten Komponenten einen recht niedrigen WDK haben ($< 9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) oder die Anwendungstemperatur des hergestellten Systems nicht allzu hoch ist ($< 700^\circ\text{C}$).

Dies liegt darin begründet, dass Gläser mit hohen WDK oft niedrige Glasübergangs- und Erweichungstemperaturen haben. FLÜGEL et. al. [3] berichtet von einem Glas mit 35 SiO_2 , 10 B_2O_3 , 5 Al_2O_3 , 37 BaO und 13 SrO , das im Temperaturbereich $200\text{--}500^\circ\text{C}$ einen WDK von $13,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ besitzt, aber bereits bei 585°C seine Glasübergangstemperatur und bei 640°C seine Erweichungstemperatur hat. Andererseits wurden von DITTMER [4] und HUNGER [5] Gläser im System $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ or $\text{M}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}$, seltene Erden) vorgestellt, die Glasübergangstemperaturen bei ca. 800°C aufweisen, aber lediglich WDK im Bereich von 4 bis $5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ besitzen.

Für die Anwendung in SOFCs und HT-Reaktoren ergeben sich dadurch Probleme, dass die darin enthaltenen Komponenten sehr hohe WDK in den für den Betrieb relevanten Temperaturbereichen aufweisen.

Eine HT-Brennstoffzelle besteht aus einer Kathode, an der der Sauerstoff zu Oxidionen umgesetzt wird, einem Elektrolyten, der bei erhöhten Temperaturen leitfähig für Oxidionen ist, einer Anode, an der die Oxidionen mit dem Wasserstoff zu Wasser umgesetzt werden, und einem metallischen Interkonnektor, der den in diesem Prozess erzeugten elektrischen Strom ableitet. Ein Fügmaterial verbindet die gesamten Komponenten zu einem Bauteil. Es darf dabei zu keiner Vermischung der Gase aus dem Kathoden- und Anodenraum kommen, ebenso wenig zu einem elektrischen Kurzschluss, das heißt, das Fügmaterial muss gasdicht und elektrisch isolierend sein. Im Folgenden sollen einige für die oben erwähnten Brennstoffzellen-Komponenten typischen WDK aus der Literatur erwähnt werden: Kathode (verschiedene Perowskite, z. B. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, $x = 0,15-0,5$) 11 bis $14 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($30-700^\circ\text{C}$) [6]; Elektrolyt (stabilisiertes Zirkonoxid mit verschiedenen Stabilisatoren) $10,3$ bis $10,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($30-800^\circ\text{C}$) [7], Anode (Cermet aus Nickel und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid) $12,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($30-1000^\circ\text{C}$) [8], Interkonnektor (ferritische Stähle mit $20-25\%$ Chrom) $12,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (800°C) [9].

In HT-Reaktoren zur Sauerstoffabtrennung wird Luft durch ein Perowskit-Rohr geleitet, welches bei erhöhten Temperaturen Oxidionen leitet. An der Innenseite des Rohres findet unter Elektronenaufnahme die Aufspaltung des Sauerstoffes in Oxidionen statt, an der Außenseite die unter Elektronenabgabe ablaufende Rekombination der Oxidionen zu elementarem Sauerstoff. Die anderen in der Luft enthaltenen Elemente gelangen ohne Reaktion durch das Rohr aus dem Reaktor hinaus. Der reine Sauerstoff kann von dem Reaktorraum außerhalb des Rohres abgeleitet werden. Diese beiden Reaktionsräume werden durch ein Fügmaterial gasdicht miteinander verbunden. Als Material für solch eine Rohrmembran wird z. B. $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ eingesetzt, das einen Wärmedehnungskoeffizienten von $15,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ besitzt [10]. Der Reaktorraum besteht bspw. aus Nicrofer[®] mit einem WDK von $14,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($100-900^\circ\text{C}$) [11].

Gängige Gläser kommen für die beiden oben erwähnten Bauteile als Fügmaterialien nicht in Frage, da die WDK der Komponenten eines Bauteils, welches thermischen Zyklen ausgesetzt ist, um nicht mehr als $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ voneinander abweichen sollen. Will man das Problem der Anpassung der WDK umgehen, ist für Brennstoffzellen eine konstruktive Maßnahme beschrieben, die als „compressive load“ bezeichnet wird [12], [13]. Hier werden die Differenzen in der Wärmedehnung dadurch ausgeglichen, dass äußerlich ein Druck ausgeübt wird, der die einzelnen Komponenten gasdicht zusammendrückt. Der damit verbundene erhöhte Aufwand ist jedoch sehr ungünstig [12].

Fügestoffe, die einen WDK von mehr als $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ aufweisen, enthalten in der Regel nicht nur eine Glasphase. Eine oder mehrere kristalline Phasen können entweder vor dem Fügen zu dem Glaspulver zugegeben werden, oder sie entstehen während der Temperaturbehandlung des Fügeprozesses. Die erstgenannte Methode hat den Vorteil, dass man eine Kristallphase mit bestimmten Eigenschaften auswählen kann. Der Wärmedehnungskoeffizient des Komposites sollte einen Wert erzielen, der zwischen den Werten des Füllmaterials und der umgebenden Glasphase liegt. Es ist jedoch schwieriger, die Pulver dicht zu sintern, wenn die Kristallphase im Temperaturbereich des Fügeprozesses nicht fließt. Auch besteht die Gefahr, dass sich die zusätzliche Phase während des Fügeprozesses verändern kann, z. B. dass sie sich in der Glasphase auflösen kann. SMEACETTO [14] berichtet von Aluminiumoxid als Füllmaterial in einem Soda-Kalk-Alumoborosilicat-Glas. Dies erhöhte die mechanische Festigkeit, Hitzeschockbeständigkeit und Viskosität, während der WDK kleiner wurde. NIELSON [15] berichtet, dass Magnesiumoxid als Füllmaterial in einem Soda-Alumosilicat-Glas einen höheren WDK bewirkt.

Die zweite Methode führt zu einem auch als „kristallisierendes Glaslot“ bezeichneten Werkstoff. Hierfür muss eine Glaszusammensetzung optimiert werden, die nicht nur gut schmelzbar ist, sondern auch die Kristallisation von den gewünschten Phasen mit hohem WDK zulässt. Für den WDK der Glaskeramik ist jedoch nicht nur Art und Menge der ausgeschiedenen Kristallphasen, sondern auch deren Mikrostruktur, d. h. die Größen der Kristallite und deren Orientierung zueinander, von Bedeutung. Für ein optimales Ergebnis kann eventuell die Zugabe von Keimbildnern zur Glaszusammensetzung notwendig sein. Als Beispiel für den Einfluss der chemischen Zusammensetzung sei LARA [16] erwähnt. Hier wurden 15 mol% CaO oder ZnO in ein Bariumsilicatglas, das zusätzlich auch Aluminiumoxid enthielt, eingeführt. Dadurch fiel der WDK der erhaltenen Glaskeramiken von 13,2 auf $9,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (im Temperaturbereich 50–700 °C).

Desweiteren muss das Glaspulver ein gutes Sinterverhalten zeigen, während dessen keine merkliche Kristallisation auftritt. Dies kann sowohl durch eine optimierte Korngröße und Korngrößenverteilung, als auch durch die Wahl des Temperatur-Zeit-Regimes eingestellt werden. REIS [17] untersuchte das Sinterverhalten von zwei verschiedenen Gläsern in drei verschiedenen Kornfraktionen. Es kann aber auch die Zugabe von Kristallisationsinhibitoren zur Glaszusammensetzung nötig sein. Als Beispiel für den Einfluss der Wärmebehandlung sei BANSAL [18] zitiert. Hier wurde eine detaillierte Studie über den Einfluss von Temperatur und Zeit bei der Wärmebehandlung auf die erhaltenen kristallinen Phasen einer Barium-Calcium-Alumosilicat-Glaskeramik durchgeführt.

Auch muss die Benetzung des Glases zu den zu fügenden Komponenten gut sein, was ebenfalls durch oben genannte Parameter eingestellt werden kann. SMEACETTO [19] untersuchte die Benetzung (auf Crofer22APU) und den Kristallisationsgrad eines Glaspulvers (Zusammensetzung 50–55 ma% SiO₂, 10–12 ma% Al₂O₃, 20–23 ma% CaO, 10–12 ma% Na₂O), dessen Korngröße variiert wurde.

Bei den kristallisierenden Glasloten sind aber nicht nur die Eigenschaften unmittelbar nach der Herstellung entscheidend, sondern auch deren Langzeitstabilität. Die bei den erhöhten Einsatztemperaturen möglichen Festkörperreaktionen mit Komponenten der Brennstoffzellen oder HT-Reaktoren könnten die physikalischen Eigenschaften des Fügmaterials beeinflussen.

Jede in einem kristallisierten Fügeglas enthaltene Phase leistet einen Beitrag zu den physikalischen Eigenschaften der gesamten Glaskeramik. Um bei dem Design von Glaszusammensetzungen für kristallisierende Glaslote ein planvolles Vorgehen zu ermöglichen, wäre es nötig, die Eigenschaften der möglicherweise auskristallisierenden Kristallphasen zu kennen. Eine sehr wichtige Eigenschaft ist bei oben angeführten Beispielen der WDK. Für ein dreidimensionales Gefüge mehrerer Phasen ist von Bedeutung, wie sich ein Kristallit in den verschiedenen Raumrichtungen beim Erwärmen ausdehnt. Solche Informationen sind über die *Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD)* zugänglich. Arbeiten zu diesem Thema sind bisher auf verschiedenen Gebieten geleistet wurden, wie z. B. der Geologie (z. B. [20], [21] und [22]), der Kristallographie (z. B. [23], [24] und [25]) und den Werkstoffwissenschaften (z. B. [26], [27] und [28]).

In der vorliegenden Arbeit sollen die Kristallphasen, deren Auftreten in solchen kristallisierenden Fügegläsern möglich wäre, auf eine vergleichbare Art synthetisiert und charakterisiert werden. Dies umfasst verschiedene binäre Silicate des Bariums, des Calciums und des Zinks, sowie verschiedene ternäre Silicate und auch Alumosilicate. Durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter kann ein richtungsabhängiger und ein gemittelter linearer Ausdehnungskoeffizient und ein Volumenausdehnungskoeffizient errechnet werden.

Parallel ist die Herstellung einer Bariumzinksilicat-Glasreihe vorgenommen wurden, bei der der Einfluss verschiedener Parameter (Kristallisationstemperatur und –zeit sowie Korngröße) auf den WDK der Glaskeramik untersucht wurde.

2 Grundlagen

Um zum Thema dieser Arbeit hinzuführen, soll zunächst eine Einführung in die Temperaturabhängigkeit des Festkörpervolumens gegeben werden, anschließend sollen die hier untersuchten Verbindungen und Stoffsysteme besprochen werden.

2.1 Wärmedehnung

Die Ausdehnung eines Materials bei Temperaturerhöhung entspricht unseren Erwartungen und auch meist unseren Erfahrungen, zum Beispiel wird in einem Heißluftballon die geringere Dichte der Luft im Ballon im Vergleich zu der Luft in der Umgebung genutzt.

Man muss jedoch bedenken, dass für die verschiedenen Aggregatzustände unterschiedliche Mechanismen für die Ausdehnung vorliegen. Sind die Teilchen, aus denen ein Material besteht, frei beweglich, wie zum Beispiel in Flüssigkeiten oder Gasen, beruht die Ausdehnung auf der Erhöhung der BROWNSchen Molekularbewegung. Die erhöhte Temperatur sorgt für eine höhere kinetische Energie, was bei konstantem Volumen zu einer Erhöhung des Druckes führt, bei konstantem Druck zu einem größeren Volumen. Ein ideales Gas (in dem keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vorliegen) dehnt sich immer bei Erwärmung aus [29]. In Flüssigkeiten, in denen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eine Rolle spielen, ist der WDK viel kleiner als bei Gasen, und kann in einigen Fällen sogar negativ sein (Dichteanomalie des Wassers) [29].

In einem Festkörper sind die Verhältnisse jedoch komplizierter, da hier alle Teilchen auf bestimmten Lagen fixiert sind und somit die Freiheitsgrade der Bewegung eingeschränkt sind [29] (das gilt in Kristallen – aber auch in Gläsern herrscht zumindest eine gewisse Nahordnung, die meisten Ionen besitzen eine feste Koordinationssphäre). Trotzdem ist auch hier in den meisten Fällen eine Ausdehnung des Festkörpers bei Temperaturerhöhung zu beobachten. Der WDK ist im Vergleich zu Flüssigkeiten in der Regel kleiner [30].

Man kann sich dem Phänomen der Wärmedehnung auf verschiedenen Wegen nähern: eine könnte als die kinetische Herangehensweise bezeichnet werden, welche die atomistischen Mechanismen hinterfragt (siehe Kapitel 2.1.1), ein anderer Weg ist der thermodynamische, welcher generelle Energieänderungen betrachtet ohne deren Mechanismus zu hinterfragen (siehe Kapitel 2.1.2), eine weitere Möglichkeit ist die Strukturchemie, welche sich mit den Bindungen zwischen den Atomen bzw. Ionen und deren Anordnung im Kristall beschäftigt (siehe Kapitel 2.1.3 und 2.1.4).

2.1.1 Atomistische Ursachen der Temperaturabhängigkeit des Festkörpervolumens

Betrachtet man das Potenzial eines Ionenpaares, erhält man für die anziehende Wirkung die COULOMB-Energie [31]:

$$E_C = \frac{z_K z_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (1)$$

mit z_K , z_A Ladungszahlen des Kations bzw. des Anions, e Elementarladung, ϵ_0 elektrische Feldkonstante, r Abstand zwischen den Ionen.

Für Ionen in einem Kristallgitter erweitert sich Gleichung (1) zu folgender Formel [31]:

$$E_C = -\frac{z_K^2 e^2 N_A M_K}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (2)$$

welche noch um die AVOGADRO-Konstante N_A und die MADELUNG-Konstante M_K erweitert wurde. Zur Vereinfachung wurde $z_K = -z_A$ gesetzt. Die MADELUNG-Konstante beschreibt die Wechselwirkung zu den weiteren Nachbarn des Ions und berücksichtigt Ladungszahlen und Positionen der weiteren Ionen im Gitter.

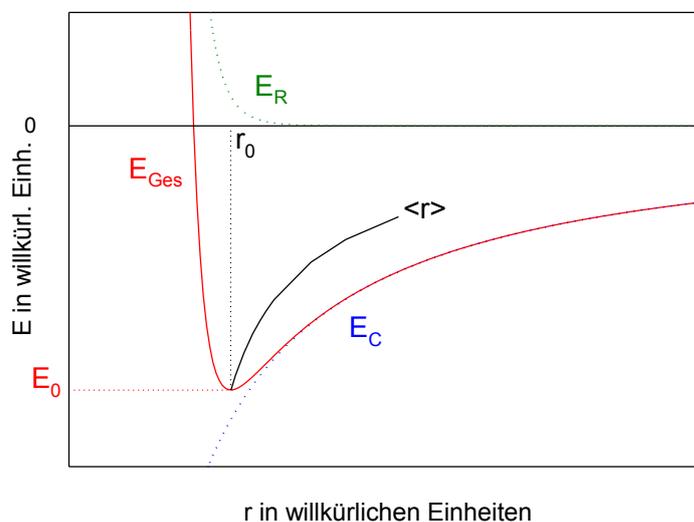


Abbildung 1: BORN-LANDÉ-Potenzial eines Ionengitters.

Blau: Coulomb-Energie E_C ; Grün: Abstoßungsenergie E_R ; Rot: potentielle Energie E_{Ges} ; Schwarz: mittlerer Teilchenabstand $\langle r \rangle$. Gezeichnet nach [31], [32].

Um die Gesamtenergie des Ionengitters zu erhalten, welche auch als das BORN-LANDÉ-Potenzial bezeichnet wird, muss die COULOMB-Energie jedoch noch um die Abstoßungsenergie $E_R = B \cdot r^{-n}$ erweitert werden, mit den beiden empirisch ermittelten Konstanten B und n [31], siehe auch Abbildung 1.

$$E_{\text{Ges}} = -\frac{z_{\text{K}}^2 e^2 N_{\text{A}} M_{\text{K}}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} + B \cdot \frac{1}{r^n} \quad (3)$$

Das Potenzial hat bei einem Abstand r_0 eine minimale Energie E_0 . Steigt die Energie, kann der Abstand zwischen den Teilchen einen minimalen und einen maximalen Wert haben. Durch die Asymmetrie des BORN-LANDÉ-Potenzials steigt der mittlere Wert für den Teilchenabstand $\langle r \rangle$ mit steigender Energie.

2.1.2 Zusammenhang mit anderen Stoffeigenschaften

Den linearen WDK kann man als Temperaturabhängigkeit der mittleren Auslenkung eines Teilchens aus seiner Ruhelage $\langle r - r_0 \rangle$ bezogen auf die Ruhelage r_0 definieren [33]:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\partial \langle r - r_0 \rangle}{\partial T} \quad (4)$$

Die mittlere Auslenkung eines Teilchens ist mit dessen innerer Energie U verknüpft über $\langle r - r_0 \rangle = \text{Const.} \cdot \langle U \rangle$. Somit erhält man aus Gleichung (4) [33]:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \text{Const.} \cdot \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \quad (5)$$

Da die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie als die Wärmekapazität definiert ist, erhält man weiter aus Gleichung (5) [33]:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \cdot \text{Const.} \cdot C_V \quad (6)$$

Es existiert auch eine von GRÜNEISEN gefundene und nach ihm benannte Gleichung, die den Zusammenhang von Wärmedehnung und Wärmekapazität beschreibt [33]:

$$\alpha = \frac{\gamma}{3KV} \cdot C_V \quad (7)$$

Die GRÜNEISEN-Konstante γ ist ein Maß für die Änderung der Wärmeschwingungen mit dem Volumen [34], das Kompressionsmodul K und das Volumen V zeigen im Vergleich zu α und C_V eine geringe Temperaturabhängigkeit [32]. Deshalb ergibt sich für den prinzipiellen Temperaturverlauf für α und C_V ein ähnliches Bild [33]. Der Temperaturverlauf für die Wärmekapazität (siehe Abbildung 2) lässt sich aus der DEBYE'schen „Theorie der spezifischen Wärme von Kristallen“ herleiten [35]. Das Anstreben eines konstanten Wertes für die Wärmekapazität bei hohen Temperaturen ist jedoch schon seit 1819 als DULONG-PETITSche Regel bekannt [30]. GRÜNEISEN postulierte außerdem, dass die Gesamtvolumendehnung vom absoluten

Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt für alle Substanzen 7,5% beträgt. Die von GRÜNEISEN gefundenen Beziehungen sind laut AUSTIN [29] für komplexere Strukturen ungültig.

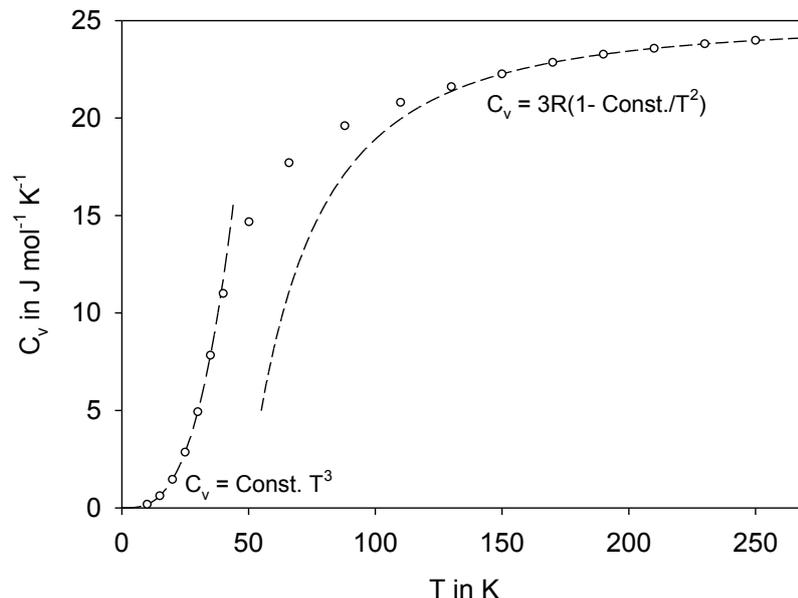


Abbildung 2: Molare Wärmekapazität C_V in Abhängigkeit von der Temperatur (gezeichnet nach [34]).
Kreise: Wärmekapazität; Linie (Striche lang): Tieftemperatur-Näherung laut DEBEY-Theorie; Linie (Striche kurz): Hochtemperatur-Näherung laut DEBEY-Theorie.
Durch die Proportionalität von Wärmekapazität C_V und Wärmedehnungskoeffizient α ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des WDK ein prinzipiell ähnlicher Verlauf.

Sowohl die Wärmedehnung als auch die Wärmekapazität beruhen auf der Art und Weise, wie Schwingungen der Teilchen durch die Temperatur beeinflusst werden [33]. Im Gegensatz zur Wärmekapazität sind zur Beschreibung der Wärmedehnung jedoch Atome mit anharmonischen Schwingungen nötig [32]. Dies bedeutet, wenn die Valenzschwingungen für den WDK dominant sind, ist dieser stets positiv. Wenn hingegen bei niedrigerer Temperatur Transversalschwingungen den WDK bestimmen, kann dieser auch negativ sein.

Die Abhängigkeit von den unterschiedlichen Schwingungsmoden im Festkörper bewirkt eine stets nicht-lineare Abhängigkeit der Wärmedehnung von der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit kann entweder durch ein physikalisches Modell, das die Schwingungsdichte berücksichtigt, oder durch ein empirisches Modell beschrieben werden. Für physikalische Modelle sind Wärmedehnungsmessungen über einen großen Temperaturbereich, bevorzugt ab nahe 0K, nötig. Für praktische Anwendungen sind jedoch die empirischen Modelle meist ausreichend [36]. In geeigneten Temperaturbereichen ist die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmedehnung sogar gut mit einer linearen Funktion zu beschreiben.

Eigenschaften, die von Schwingungen des Festkörpers abhängen, wie z.B. die Wärmedehnung und die Wärmekapazität, aber auch die Wärmeleitfähigkeit, die spezifische Wärme und die elastischen Eigenschaften, haben ein ähnliches Verhältnis zur reduzierten Temperatur,

welches von CARTZ 1955 als das „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ beschrieben wurde [2]. So gilt z. B. für die Wärmedehnung:

$$\frac{\alpha}{\alpha_{M/2}} = f\left(\frac{T}{T_M}\right) \quad (8)$$

wobei T_M die Schmelztemperatur und $\alpha_{M/2}$ der WDK bei $T = T_M/2$ ist. Für die Metalloxide MO mit Kochsalz-Struktur gelten in der isovalenzelektronischen Reihe mit $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ und Mg bereits Einschränkungen [37]: während für $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ und Ca übereinstimmende Kurven gefunden wurden, weist MgO eine abweichende Kurve auf.

Ein Zusammenhang zwischen Wärmedehnung und Schmelztemperatur wurde aber bereits 1900 von LÉMERAY für Metalle beschrieben [38]:

$$\alpha \cdot T_M = \text{Const.} \quad (9)$$

Dieser Zusammenhang wurde auch von AUSTIN [29] für die Halide der Metalle der ersten Hauptgruppe angegeben, trifft aber bereits nicht mehr zu, wenn man diese Regel auf Oxide ausdehnen will [29].

Eine weitere in der Literatur oft gefundene Beziehung ist der Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Wärmedehnung, der natürlich auch kein einfacher ist und von vielen anderen Effekten überlagert wird. Sind starke interatomare Wechselwirkungen vorhanden, sollte eine niedrige Wärmedehnung folgen – zumindest, was die Wärmedehnung dieser Bindung betrifft [39]. Für einige Materialien wurde auch tatsächlich eine Proportionalität zwischen makroskopischem WDK und der elektrostatischen Bindungsstärke nach PAULING s (Quotient aus Ionenladung $z \cdot e$ und Koordinationszahl KZ) gefunden [1], [39], [40]:

$$\alpha \propto \frac{1}{s^2} = \frac{KZ}{z \cdot e} \quad (10)$$

BROWN [40] gibt für den Zusammenhang von PAULING-Bindungsstärke s und Bindungslänge r folgende Formel an:

$$s = e^{\frac{(R_0 - r)}{B}} \quad (11)$$

wobei R_0 und B empirisch ermittelte Konstanten sind. Dies repräsentiert in seinem Modell den anharmonischen Teil des interatomaren Potenzials.

Das Problem in einem realen Kristall ist, dass es aus Symmetriegründen nicht für alle Bindungen möglich ist, ihre idealen Längen und Winkel einzunehmen. Die Streckung oder Stau-

chung einer Bindung beeinflusst die Wärmedehnung in dem Sinne, dass die Spannungen in der Umgebung eines Atoms verstärkt werden [40]. Gestreckte Bindungen sind schwächer, haben eine größere Amplitude der thermischen Bewegung und eine größere Wärmedehnung. Bindungen, die in einer bestimmten Richtung gestaucht sind, können sich in diese Richtung nicht so stark ausdehnen. In der Richtung senkrecht zu der Stauchung ist dafür die Wärmedehnung größer als vorhergesagt [40].

Diese einfachen Modelle können die komplexen Phänomene der Temperaturabhängigkeit des Festkörpervolumens mit seinen äußerst vielfältigen Kristallstrukturen natürlich nicht hinreichend erfassen. Deshalb soll in den folgenden Abschnitten genauer auf die Besonderheiten der Wärmedehnung im festen Aggregatzustand eingegangen werden.

2.1.3 Zusammenhang mit der Struktur

Jeder Versuch, einen Zusammenhang zwischen Wärmedehnung und Struktur herzustellen, sollte zunächst die einfachsten Strukturen betrachten. In komplexen Strukturen, wie z. B. den Silicaten, sind die Anzahl der sich überlappenden elektrostatischen Felder und deren Asymmetrie und Polarisierungseffekte so groß, dass ihre Auswirkungen sehr schwer zu beschreiben sind [1].

Nach MEGAW [41] gibt es zwei verschiedene Wärmedehnungstypen. Zum einen kann sich die gesamte Struktur proportional dehnen. Dies kommt meist bei Vorliegen nur eines Bindungstypes vor – wie z. B. in Metallen. Dort ist oft aufgrund der dichtesten Kugelpackung jedes Atom in einem gleichartigen Koordinationspolyeder von 12 anderen Metallatomen gleicher Sorte umgeben, so dass sich für jedes Atom die Abstandsänderung zu seinen Nachbarn gleichartig gestaltet. Dichtest gepackte Strukturen haben in der Regel eine hohe Wärmedehnung [1].

Liegen komplexere Strukturen mit mehreren Atomsorten und in der Regel mehreren Bindungstypen vor, ist die Wärmedehnung die Summe zweier Effekte: die Änderung der Bindungsabstände und die Änderung von Bindungswinkeln. Beide Effekte hängen mit der Zunahme der thermischen Bewegungen der Atome zusammen [40]. Durch die Beugungsschwingungen der Atome kann es zu einer scheinbaren Verkürzung der Bindungsabstände kommen [40], während die wahren Bindungsabstände mit steigender Temperatur zunehmen oder unverändert bleiben [42]. Jedoch ist durch die synchrone Änderung von Winkeln in einer regelmäßigen Kristallstruktur auch ein größerer Beitrag zur makroskopischen Wärmedehnung möglich [43], [44]. TOULOUKIAN [32] stellt sogar fest, dass es im Allgemeinen wohl keinen Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Wärmedehnung gibt.

Da in Gläsern nur eine Nahordnung und keine Fernordnung der Bauelemente besteht, kann das Verdrehen der Baueinheiten zueinander nicht gleichsinnig ablaufen. Dies erklärt auch die Unterschiede der Wärmedehnung von SiO₂-Glas ($0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Temperaturbereich 20–1000 °C [1]) und den kristallinen Modifikationen des SiO₂ (Tief-Quarz: 16,7 und $10,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, Tief-Cristobalit: 27,9 und $43,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, jeweils senkrecht und parallel zur *c*-Achse im Temperaturbereich 20–200 °C [45]). Der Beitrag der Temperaturabhängigkeit der Bindungslänge Si-O zur Wärmedehnung ist gering [1]. Es ist aber auch möglich, dass ein Glas eine höhere Wärmedehnung aufweist als die entsprechende Kristallphase (Kordierit-Glas hat eine ca. zweifache Ausdehnung wie kristallines Mg₂Al₄Si₅O₁₈ im Temperaturbereich 25–300 °C [1]).

Besonderheiten in der Wärmedehnung sind zu erwarten, wenn in einer Struktur mehrere verschiedene Ionen mit unterschiedlichen Bindungstypen vorhanden sind, die man zu verschiedenen Gruppen zusammenfassen kann. So ist dies z. B. bei den Silicaten, die im folgenden Abschnitt genauer vorgestellt werden sollen.

2.1.4 Wärmedehnung in Silicaten

Silicate bestehen aus SiO₄-Tetraedern, in denen die Si-O-Bindung zum Teil einen kovalenten Charakter hat. Bei den Orthosilicaten findet man meistens isolierte SiO₄⁴⁻-Baugruppen, durch die Verknüpfung dieser Einheiten über die Sauerstoffatome kommt man zu Inselsilicaten, Kettensilicaten, Bandsilicaten, Schichtsilicaten und Netzwerksilicaten. Diese Zusammenfassung von Netzwerktetraedern zu Ringen, Ketten oder Schichten ist allerdings nur als eine künstliche Hilfe zum besseren Begreifen der Struktur gedacht [43].

Es können auch teilweise andere Ionen im Zentrum der Tetraeder sein, z. B. Al³⁺ und Zn²⁺. Die negativen Ladungen, die bei den nicht verknüpfenden Sauerstoffen und bei dem Austausch von Si⁴⁺ mit Al³⁺ in einem über alle Ecken verknüpften Tetraeder entstehen, werden durch weitere Kationen ausgeglichen, z. B. Ca²⁺ und Ba²⁺. Die Bindung dieser Kationen zu den Sauerstoffionen ist ionisch.

Die Tetraeder sind charakterisiert durch die Bindungslängen zwischen dem zentralen Atom Tⁿ⁺ und den vier Liganden (in diesem Fall O²⁻) und dem Bindungswinkel ∠O-T-O. Im regulären Tetraeder sind alle ∠O-T-O = 109,47° und alle vier Bindungslängen T-O gleich. Die Winkel ∠T-O-T und der Verdrehungswinkel zwischen zwei benachbarten Tetraedern sind weitere charakteristische Strukturparameter. Bei bestimmten Gegebenheiten, z. B. Temperatur, Druck und chemische Zusammensetzung, haben diese Strukturparameter bestimmte Wer-

te und äußerlich ist ein bestimmtes spezifisches Volumen für diese Verbindung zu beobachten. Bei der Veränderung von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung (auch die Kationen außerhalb der Tetraeder spielen hierbei eine große Rolle) können zwar ähnliche Änderungen im spezifischen Volumen des Festkörpers erreicht werden, aber diese können mit unterschiedlichen strukturellen Änderungen verbunden sein. [44]

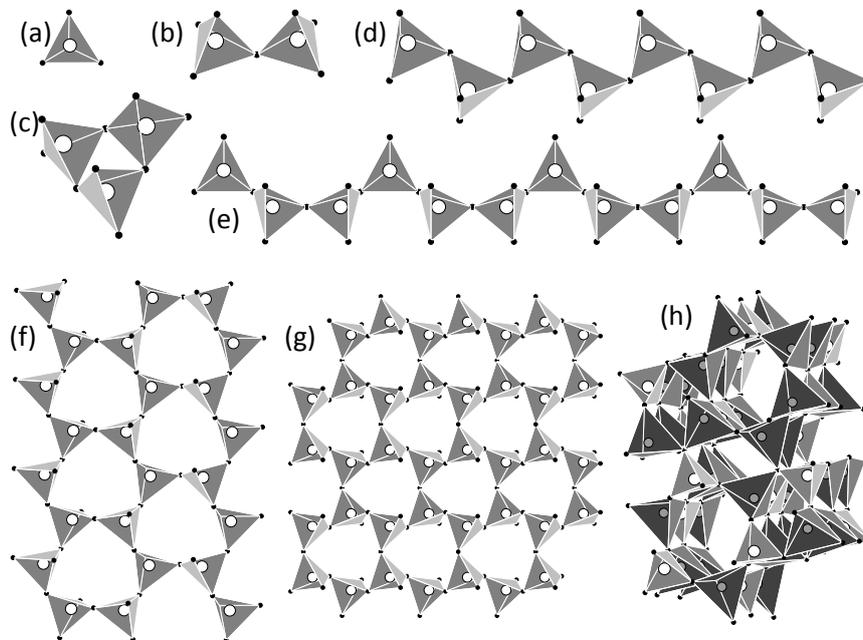


Abbildung 3: Übersicht über wichtige Strukturelemente der Silicate.

(a) isolierter SiO_4^{4-} -Tetraeder; (b) Disilicat-Einheit $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; (c) Dreier-Ring $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; (d) Zweier-Einfachkette $(\text{Si}_2\text{O}_6^{4-})_x$; (e) Dreier-Einfachkette $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-})_x$; (f) Band (= Zweier-Dreifachkette) $(\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-})_x$; (g) Schicht $(\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-})_x$; (h) Netzwerk unter Beteiligung von ZnO_4 -Tetraedern $(\text{ZnO}_{4/4})_{2x}(\text{SiO}_{4/2})_x$.

Ein weiteres Problem ist die Auswahl eines geeigneten Referenzzustandes, im Allgemeinen werden $T = 25^\circ\text{C}$ und $p = 1\text{ atm}$ gewählt [43]. Die Winkel zwischen benachbarten Tetraedern können bestimmte Maximalwerte erreichen, wodurch für die Struktur (oder auch nur für einzelne Ebenen oder Richtungen) ein starkes Abfallen der Wärmedehnung mit weiterer Temperaturerhöhung zu beobachten ist [46]. Diese vollständig gestreckten Strukturen werden von TAYLOR [46] als „Aristotypen“, die bei niedrigeren Temperaturen vorkommenden Strukturen mit verdrehten und verformten Tetraedern als „Hettotypen“ bezeichnet.

Das Verhalten solcher Strukturen kann man als kombiniertes Verhalten der sie aufbauenden Polyeder begreifen [43]. Vor allem bei den Ketten-, Band- und Schichtsilicaten wäre somit mit einer starken Anisotropie der Eigenschaften zu rechnen. In vielen Schicht-Strukturen wird beobachtet, dass die Wärmedehnung senkrecht zur Schicht größer ist als innerhalb der Schicht [38]. Aber auch die Netzwerksilicate sind i. d. R. nicht in alle Raumrichtungen gleich aufgebaut. Bedeutende Effekte sind hier die anisotrope thermische Bewegung der Ionen, die Verzerrung der Tetraeder und das synchrone Verdrehen der Tetraeder [2]. In Kettensilicaten be-

steht das Problem, dass bei Vorhandensein zweier verschiedenartiger Polyederketten (z. B. aus SiO_4 -Tetraedern und M^{2+} -Polyedern), sich beide Ketten gleichartig ausdehnen müssen, wobei sich die Ausdehnung nach der Polyederkette mit den stärkeren Bindungen richtet [40]. In Silicaten wird die Wärmedehnung also zu einem großen Teil von den geometrischen Zwängen der Struktur bestimmt [46].

Wie sich eine solche Struktur bei Erwärmung verhalten wird, kann schwer vorausgesagt werden. Verschieben sich die Atome anisotrop in die Zwischenräume der Struktur, führt dies zu einer niedrigen oder vielleicht auch manchmal negativen Ausdehnung. Kommt es durch kooperatives Verdrehen zu einer Streckung von gewissen Bauelementen, kann eine große Ausdehnung (zumindest in gewissen Richtungen) beobachtet werden, oder es kommt zu großen Volumensprüngen bei einer gewissen Temperatur. So kann z. B. die Umwandlung von Tief- zu Hoch-Quarz als ein Aufklappen der Silicatringle interpretiert werden. [39]

2.1.5 Makroskopische Beschreibung der Wärmedehnung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Temperaturabhängigkeit des Volumens in mathematischen Formeln zu beschreiben: zum einen kann man eine differenzielle Änderung ausdrücken, zum anderen kann man die gesamte Volumenänderung in einem Temperaturintervall angeben. Auch kann man statt der Volumenänderung andere, damit korrelierte, jedoch durch Messung leichter zugängliche Werte heranziehen, wie z. B. die Längenänderung oder die Dichteänderung eines Probenkörpers.

Tabelle 1: Formeln zur Beschreibung der Festkörperdimensionen bei Temperaturänderung.

	Volumen		linear, uniaxial	
differenziell	$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	(12)	$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$	(13)
technisch	$\beta_{\text{tech}} = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}$	(14)	$\alpha_{\text{tech}} = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}$	(15)
prozentual	$\frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100\% = \frac{\Delta V}{V_1} \cdot 100\%$	(16)	$\frac{l_2 - l_1}{l_1} \cdot 100\% = \frac{\Delta l}{l_1} \cdot 100\%$	(17)

Als Materialkenngrößen werden in der Regel die über ein Temperaturintervall gemittelten WDK angegeben, die die Volumen- bzw. Längenänderung in einem Temperaturintervall mit einem Volumen bzw. einer Länge bei einer der beiden Temperaturen (i. d. R. der niedrigeren) ins Verhältnis setzt. Diese werden auch als technische WDK bezeichnet und wurden für alle hier präsentierten WDK genutzt.

Aus Gleichung (12) in Tabelle 1 erhält man, setzt man β als temperaturunabhängig voraus, durch Integration folgende Formel [36]:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \beta(T - T_0) \quad (18)$$

In erster Näherung erhält man folgende Formel, die der Gleichung (14) entspricht [36]:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \beta(T - T_0) \quad (19)$$

Um den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten der Volumen- und Längendehnung zu beschreiben, muss man zwischen isotropen und anisotropen Materialien unterscheiden. Bei ersteren gilt für die differentiellen Koeffizienten, dass der Volumenausdehnungskoeffizient annähernd dreimal so groß ist wie der Längenausdehnungskoeffizient. Für die technischen WDK kann man den Zusammenhang in einer Reihenentwicklung darstellen. Näherungsweise gilt [32]:

$$\beta = 3\alpha \quad (20)$$

$$\beta_{\text{tech}} = 3\alpha_{\text{tech}} [1 + (T_2 - T_1) \cdot \alpha_{\text{tech}}] \quad (21)$$

Für anisotrope Stoffe hängen die differentiellen Koeffizienten folgendermaßen zusammen:

$$\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \quad (22)$$

Wobei die Koeffizienten α_x , α_y und α_z orthogonal zueinander stehen, aber nicht zwangsweise die Translationsvektoren enthalten müssen.

Nimmt man jedoch an, dass die Koeffizienten α_x , α_y und α_z die Ausdehnung entlang der verschiedenen Kristallachsen a , b und c repräsentieren, so benötigt man für monokline und triklin Kristallsysteme noch weitere Koeffizienten, die die Veränderung der Form (durch Veränderung der Winkel) beschreiben. Daraus ergibt sich ein symmetrischer Tensor 2. Ordnung (der über die Temperaturdifferenz mit der Spannung korreliert ist) zur Beschreibung der Wärmedehnung eines anisotropen Stoffes [39]. In Abhängigkeit von der Symmetrie der Kristallstruktur enthält dieser Tensor eine unterschiedliche Anzahl an Matrixelementen. Für die geringste Symmetrie sind also sechs Koeffizienten notwendig: drei für die Ausdehnung entlang der Hauptachsen (hier: α_{11} entlang der a -Achse, α_{22} entlang der b -Achse, α_{33} entlang der c -Achse), drei für die Orientierung dieser zueinander (hier: α_{12} , α_{13} und α_{23}) [39].

Tabelle 2: Kristallsymmetrien und die Tensoren zur Beschreibung ihrer Wärmedehnung nach [39].

mit Form- änderung	triklin	monoklin	
	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{13} & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	
ohne Form- änderung	orthorhombisch	uniaxial (trigonal, he- xagonal, tetragonal)	kubisch
	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{11} \end{pmatrix}$

Deshalb sollte für anisotrope Materialien stets mit angegeben werden, ob es sich um einen am Werkstück ermittelten Koeffizienten handelt, der in der Regel einen richtungsunabhängigen, „gemittelten“ Wert darstellt, da die meisten Proben polykristallin und nicht orientiert sind.

Es ist auch sehr wichtig, immer die Temperatur oder den Temperaturbereich, in dem der WDK gilt, mit anzugeben, da die Volumenänderung in Festkörpern nicht linear mit der Temperatur erfolgt [1] (siehe Abschnitt 2.1.1).

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass ein Temperaturanstieg nicht zwangsläufig eine Vergrößerung des Volumens bedeuten muss. Es sind genügend Beispiele für negative WDK bekannt, auf die in den folgenden Abschnitten noch eingegangen werden soll.

2.1.6 Messung der Wärmedehnung

Es gibt viele Verfahren zur Ermittlung der Längenänderung einer kompakten Probe. Die Wahl der geeigneten Methode hängt z. B. von Art und Menge des zu messenden Materials, dem erforderlichen Temperaturbereich und der Art der gewünschten Information ab [32]. Die in dieser Arbeit im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C durchgeführten Messmethoden waren die Dilatometrie an stabförmigen Proben und die HT-XRD an Pulverproben.

Dilatometrie

Die Dilatometrie gehört zu den Methoden der Thermischen Analyse, welche laut DIN 51 005 die Messung von Stoffeigenschaften als Funktion der Temperatur oder der Zeit beinhaltet, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist [47]. Im Falle der Dilatometrie wird die lineare thermische Ausdehnung der Probe ermittelt.

Jedes Dilatometer besteht aus einer Probenhalterung und einem System zur Übertragung der Längenänderung, einer Einheit zur Messwerterfassung und einer Temperiervorrichtung für die Probe (je nach Temperaturbereich Kryostat, Thermostat oder Ofen).

Die am häufigsten genutzte apparative Umsetzung ist die Messung an stabförmigen Proben in horizontaler Anordnung, welche auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Die Probe liegt auf einer geeigneten Auflage (bei Messungen bis 1000 °C, wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten, i. d. R. aus Quarzglas), welche sich in einem Ofen befindet. Eine Schubstange (gleiches Material wie die Auflage) überträgt die Ausdehnung der Probe auf einen Wegnehmer, welcher sich außerhalb des Ofens befindet.

Um Absolutwerte der Längenänderung zu erhalten, muss sowohl die Wärmedehnung des Gerätes (welche in einem Vorversuch ermittelt wird) als auch die des Vergleichsmaterials (welche aus Tabellen entnommen wird) berücksichtigt werden. Nach folgender Formel kann die wahre Längenänderung ermittelt werden: $\Delta l_{\text{wahr}} = \Delta l_{\text{Messung}} - \Delta l_{\text{Gerät}} + \Delta l_{\text{Material}}$ [47].

Die folgenden Kenngrößen der Wärmedehnung können entweder direkt aus den gemessenen Längenänderungen entnommen werden, oder es wird eine Temperaturfunktion (Polynom in T) ermittelt, aus welcher diese berechnet werden können [47]:

- Längenausdehnungskoeffizient nach DIN 1304:

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

- Mittlerer Längenausdehnungskoeffizient für das Temperaturintervall $T - T_0$:

$$\bar{\alpha}(T_0; T) = \frac{1}{l_0} \frac{l(T) - l(T_0)}{T - T_0} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (24)$$

- Relative Längenänderung:

$$\varepsilon = \frac{l(T) - l(T_0)}{l_0} \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \frac{l(T) - l(T_0)}{l_0} \cdot 100 \% \quad (25)$$

Richtungsabhängige WDK können dilatometrisch nur an Einkristallen gemessen werden. Bei der Messung polykristalliner Proben sind die Ergebnisse der Dilatometrie eine Mittelung über alle in der Messrichtung sich befindenden Körner.

Treten während der Messung Phasenumwandlungen auf, sind in der Messkurve ein Sprung (Umwandlung 1. Ordnung) bzw. ein Knick (Umwandlung 2. Ordnung) zu erkennen [47].

Die wichtigste Fehlerquelle beim Dilatometer ist die Messung der Temperatur. Die gemessene Temperatur entspricht häufig nicht der tatsächlichen Proben­temperatur, insbesondere nicht bei Messungen mit konstanter Heizrate (wie in allen Dilatometer-Messungen, die für diese Arbeit durchgeführt wurden). Probe und Thermoelement sollten die gleiche Temperatur aufweisen. Dies ist leider nicht immer der Fall, selbst wenn Thermoelement und Probe direkten Kontakt aufweisen. [32]

Hochtemperatur-RÖNTGEN­diff­raktometrie

Grundlage für die *RÖNTGEN­diff­raktometrie (XRD)* ist die Tatsache, dass RÖNTGEN­strahlung (elektromagnetische Wellen mit $\lambda = 10^{-8} - 10^{-12}$ m) an Kristallen gebeugt werden kann, da die Abstände der Teilchen in etwa die Größenordnung der Wellenlänge der Strahlung haben ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m). Die Beugung (Diff­rak­tion) eines auf einen Kristall treffenden RÖNTGEN­strahles geschieht dabei auf charakteristische Weise, was in der BRAGG-Gleichung wiedergegeben ist:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (26)$$

Der Netzebenenabstand d_{hkl} ist mit der Geometrie der Elementarzelle verbunden.

Tabelle 3: Formeln zur Berechnung der Netzebenenabstände.

Kristallsymmetrie	Formel
allgemein	$d_{hkl} = \frac{2\pi}{ h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3 } \quad (27)$
orthorhombisch	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (28)$
kubisch	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (29)$

Die MILLERSchen Indices h , k und l geben die Lage der Netzebene in der Elementarzelle an.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Netzebenenabstände [39]

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (30)$$

$$\frac{d d_{hkl}}{dT} = - \frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \frac{d \theta}{dT} \quad (31)$$

kann man direkt einen netzebenenabhängigen WDK berechnen [39]:

$$\alpha_{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}} \frac{d d_{hkl}}{dT} = -\cot \theta \cdot \frac{d\theta}{dT} \quad (32)$$

oder oben genannte Temperaturabhängigkeit der Netzebenen zur Berechnung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur verwenden, wenn man die entsprechenden Werte für h , k und l einsetzt: $\alpha_{d_{100}} = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$, $\alpha_{d_{010}} = \frac{1}{b} \frac{db}{dT}$ und $\alpha_{d_{001}} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$.

Einen anderen Zugang ermöglicht die Bestimmung der Gitterparameter a , b , c und gegebenenfalls α , β und γ durch RIETVELD-Analyse aus den Diffraktogrammen bei den unterschiedlichen Temperaturen. Die über die Temperatur aufgetragenen Gitterparameter können mit Polynomen 1. oder 2. Grades gefittet werden.

$$y = y_0 + n' \cdot T + m' \cdot T^2 \quad (33)$$

Der Regressionsparameter y_0 stellt hierbei den entsprechenden Gitterparameter bei 0 °C dar, die Regressionsparameter n' und m' stellen die Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit dar. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen der Temperaturabhängigkeit unterschiedlicher Gitterparameter zu erreichen, kann man die Parameter auf den Achsabschnitt y_0 normieren [37].

$$y = y_0(1 + n \cdot T + m \cdot T^2) \quad (34)$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich durch Ableitung nach der Temperatur der differentielle WDK

$$\alpha_y = \frac{1}{y_0} \frac{dy}{dT} = n + 2m \cdot T \quad (35)$$

und durch Berechnung der Gitterparameter bei unterschiedlichen Temperaturen der technische WDK ermitteln. Diese Vorgehensweise wurde auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt (siehe auch Abschnitt 3.3).

Auch wenn die Ergebnisse von HT-XRD und RIETVELD-Analyse Werte für die Gitterparameter der Elementarzelle liefert, sind sie eine Mittelung über sehr viele Elementarzellen. Die Rechenprogramme zur RIETVELD-Analyse liefern auch einen Fehler für die Gitterparameter. Wichtig ist diese Tatsache dann, wenn nicht alle benachbarten Elementarzellen identisch sind, z. B. in festen Lösungen [44].

Vergleich von Ausdehnungskoeffizienten aus Dilatometrie und HT-XRD

Mit der HT-XRD können an einer Pulverprobe die richtungsabhängigen WDK bestimmt werden. Die Dilatometrie hingegen ist auf makroskopische Probenkörper angewiesen (siehe vorherigen Abschnitt). Hat man Einkristalle zur Verfügung, kann man durch entsprechendes Zurechtschneiden ebenfalls richtungsabhängige WDK bestimmen. Bei polykristallinen Proben liegen jedoch in der Messrichtung des Dilatometers viele Elementarzellen in verschiedenen Richtungen. Der dilatometrische WDK ist also – unter der Voraussetzung, dass bei der Probenpräparation keine Ausrichtung aufgetreten ist – ein über alle Raumrichtungen der Elementarzelle gemittelter Wert des WDK.

Um die durch die beiden Messmethoden erhaltenen WDK zu vergleichen, muss man also eine geeignete Form der Mittelung der Veränderung der Gitterparameter finden. Man kann die Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens ermitteln und erhält den Volumenausdehnungskoeffizienten β . Dieser kann gemäß Gleichung (20) in einen linearen Ausdehnungskoeffizienten überführt werden: $\alpha = \frac{1}{3}\beta$. Gemäß Gleichung (21) kann dies auch für den technischen WDK errechnet werden:

$$\alpha_{\text{tech}} = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot (T_2 - T_1)^2} + \frac{\beta_{\text{tech}}}{(T_2 - T_1)}} - \frac{1}{2 \cdot (T_2 - T_1)} \quad (36)$$

Von den zwei mathematischen Lösungen der quadratischen Lösungsformel ist in diesem Fall nur eine physikalisch sinnvoll: der gemittelte lineare WDK muss positiv sein, da auch alle Werte für β_{tech} in den untersuchten Temperaturintervallen positiv sind.

Eine andere Methode der Mittelung ist die Mittelwertbildung der WDK der drei orthogonalen Raumrichtungen: $\alpha_m = \frac{1}{3}(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$. Für die Kristallsysteme, in denen die Gittervektoren jeweils orthogonal aufeinander stehen, können die WDK der Raumrichtungen durch die der Gittervektoren ersetzt werden. Für kubische Kristallsysteme gilt $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha_a$, für tetragonale Kristallsysteme gilt $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_a$ und $\alpha_z = \alpha_c$ und für orthogonale Kristallsysteme $\alpha_x = \alpha_a$, $\alpha_y = \alpha_b$ und $\alpha_z = \alpha_c$. In den hexagonalen Kristallsystemen kann $\alpha_x = \alpha_a$ und $\alpha_z = \alpha_c$ gesetzt werden. Der dritte Vektor, der die hexagonale Elementarzelle aufspannt, ist aus Symmetriegründen betragsmäßig genauso lang wie der Gittervektor der a -Achse und bildet mit diesem einen Winkel von 60° . In y -Richtung ist die Elementarzelle also $l_y = \sin 60^\circ \cdot a = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot a$ lang. Da l_y ausschließlich von a abhängt, ist $\alpha_y = \alpha_a$. Bei den monoklinen und triklinen Kristallsystemen sind die Symmetriebeschränkungen geringer und es treten mit der Temperatur veränderliche Winkel zwischen Gittervektoren auf. Im monokli-

nen Kristallsystem können wie im hexagonalen Kristallsystem zwei Gittervektoren auf die Achsen des Koordinatensystems gelegt werden: somit ist $\alpha_x = \alpha_a$ und $\alpha_z = \alpha_b$. Der Gittervektor der c -Achse liegt in der x - y -Ebene. Die Größe der Elementarzelle in y -Richtung beträgt $l_y = c \cdot \sin \beta$. Diese Größe wurde für die Proben mit monoklinem Kristallsystem für jede Temperatur berechnet und daraus ein $\alpha_{l_y} = \frac{1}{l_{y,0}} \cdot \frac{dl_y}{dT}$ berechnet. Für die triklinen Kristallsysteme wurde analog vorgegangen, nur dass hier drei veränderliche Winkel berücksichtigt werden müssen. Zunächst wurde $\alpha_x = \alpha_a$ gesetzt. Für α_y und α_z wurden folgende Größen berechnet:

$$l_y = b \cdot \sin \gamma \quad \text{und} \quad l_z = c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \beta - \frac{\cos^2 \alpha - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos^2 \gamma \cos^2 \beta}{\sin^2 \gamma}}.$$

2.1.7 Wärmedehnung von Kompositen

Die Wärmedehnung von Kompositen ist eine komplexe Funktion von thermischen und elastischen Eigenschaften [32]. Voraussetzungen für die Abschätzung der Wärmedehnung von Kompositen sind:

- keine Fehlstellen im Material
- keine chemische Reaktion im untersuchten Temperaturbereich
- keine Sinterung
- keine Bruchbildung
- thermische Spannungen überschreiten nicht die Elastizitätsgrenze.

Wenn keine thermischen Spannungen auftreten, z. B. weil die elastischen Eigenschaften gleich sind oder wenn eine Pulverschüttung vorliegt, kann die Wärmedehnung nach einer einfachen Mischungsregel abgeschätzt werden [32]:

$$\alpha_K = \sum_{i=1}^n \alpha_i v_i \quad (37)$$

Auch BRUNO [48] gibt für die Wärmedehnung eines Komposites die Summe der Wärmedehnungen aller Domänen an, jedoch muss man eine Wichtung über die vorkommenden Orientierungen machen. Spannungen sind laut BRUNO [48] vernachlässigbar, wenn Poren oder Mikrorisse vorhanden sind.

Sollen die in der Realität oft auftretenden Spannungen berücksichtigt werden, müssen die elastischen Eigenschaften aller Phasen bekannt sein. Für ein aus Körnern aufgebautes Komposit kann die Wärmedehnung nach folgender Formel berechnet werden [32], welche

eine Erweiterung der einfachen Mischungsregel um einen Term der intergranularen Wechselwirkung darstellt [48]:

$$\alpha_K = \left(\frac{4G_K}{B_K} + 3 \right) \cdot \sum_i \frac{\alpha_i v_i}{4G_K / B_i + 3} \quad (38)$$

Für Glaskeramiken ergibt sich das Problem, dass neben den Kristallphasen auch oftmals eine Restglasphase auftritt, für die die thermischen und elastischen Eigenschaften unbekannt sind.

Der in Gleichung (22) aufgestellte Zusammenhang zwischen dem Volumenausdehnungskoeffizienten und den in den drei Raumrichtungen gemessenen linearen Ausdehnungskoeffizienten gilt in einem Komposit oder in einer polykristallinen Probe nur dann, wenn keine Spannungen auftreten [49].

Daten zur anisotropen Wärmedehnung können nicht für die Berechnung von polykristallinen Werkstoffen genutzt werden, da die Eigenschaften eines polykristallinen Werkstoffs durch die Korngrößenverteilung und -orientierung stark beeinflusst werden können. Die Kornstruktur eines polykristallinen Werkstoffes wiederum hängt von seiner thermischen und mechanischen Vorgeschichte ab [33].

2.2 Stoffsysteme

In dieser Arbeit wurden nur bei Raumtemperatur und unter Normaldruck stabile Verbindungen und Modifikationen untersucht. Diese sollen nun anhand der Phasendiagramme vorgestellt werden.

Phasendiagramme von Mehrstoffsystemen geben Auskunft über Schmelz- (oder auch Siede-) Temperaturen und Phasenbestände in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Für ein Zwei-Stoff-System sind auf der x -Achse der Molenbruch (oder auch der Massenbruch) der Komponenten und auf der y -Achse die Temperatur dargestellt. In diesen Diagrammen können die Liquidus-Temperatur, auftretende Phasen und deren Mischbarkeit abgelesen werden. Für Drei-Stoff-Systeme sind in einem ternären Diagramm die Molen- bzw. Massenbrüche der drei Komponenten auf der x -, y - und z -Achse abzulesen. Die Liquidus-Temperatur ist meistens über die eingezeichneten Isothermen abzulesen. Außerdem sind die Stabilitätsbereiche der einzelnen chemischen Verbindungen und gegebenenfalls Mischungslücken eingezeichnet.

In der Natur findet man einen weit größeren Reichtum an Verbindungen und Modifikationen als bei synthetischen Materialien, da Mineralien z. B. auch unter hohen Drücken gebildet oder aus wässrigen Lösungen ausgeschieden werden.

2.2.1 Binäre Silicate

Das System BaO-SiO₂

Das von HUNTELAAR und CORDFUNKE [50] beschriebene Phasendiagramm zeigt sieben binäre Phasen ohne Mischkristallbildung und ohne Mischungslücken. Wichtige Arbeiten zu den Stabilitätsbereichen von einigen Bariumsilicaten wurden von OELSCHLEGEL [51] durchgeführt.

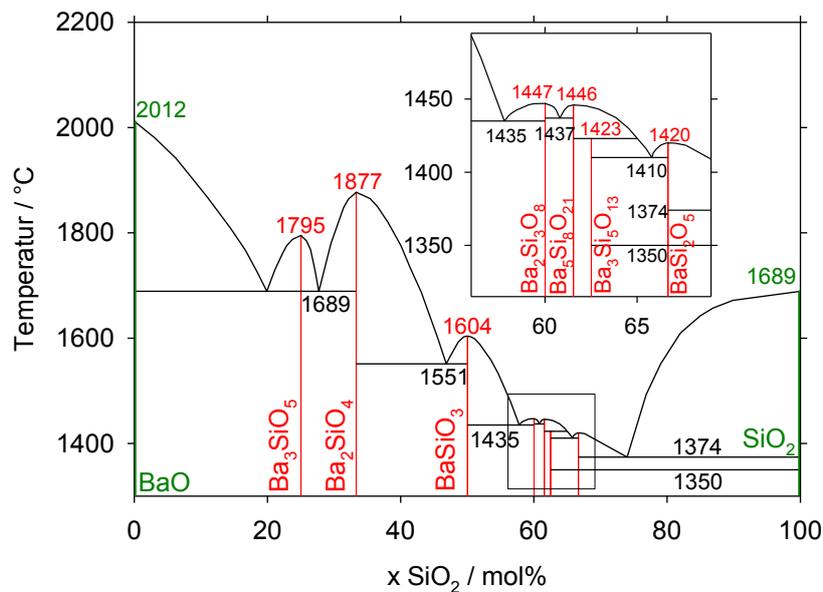


Abbildung 4: Phasendiagramm BaO-SiO₂ [50].

Tabelle 4: Stabilitätsbereiche der binären Verbindungen im System BaO-SiO₂.

Verbindung	Name	Stabilitätsbereich	Übergang	Quelle
Ba ₃ SiO ₅	---	?–1795 °C	Schmelzen	[50]
Ba ₂ SiO ₄	---	RT–1877 °C	Schmelzen	[50]
BaSiO ₃	---	RT–1604 °C	Schmelzen	[50]
Ba ₂ Si ₃ O ₈	---	RT–1009 °C	Phasenübergang	[51]
		1009–1447 °C	Schmelzen	[50]
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	---	RT–1086 °C	Phasenübergang	[51]
		1086–1446 °C	Schmelzen	[50]
Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	---	1300–1423 °C	inkongr. Schmelzen	[51]
BaSi ₂ O ₅	Sanbornit	RT–1350 °C	Phasenübergang	[51]
	---	1350–1420 °C	Schmelzen	[50]

In einigen Quellen, z. B. bei SEGNET und HOLLAND [52], wird die Bildung von Mischkristallen zwischen Ba₂Si₃O₈ und Ba₃Si₅O₁₃ diskutiert.

Die Kristallstrukturen von Ba₂SiO₄ und BaSiO₃ wurden von GROBE und TILLMANN [53], [54] beschrieben, HESSE und LIEBAU [55], [56] veröffentlichten die Kristallstrukturen der anderen Bariumsilicate, siehe Tabelle 5.

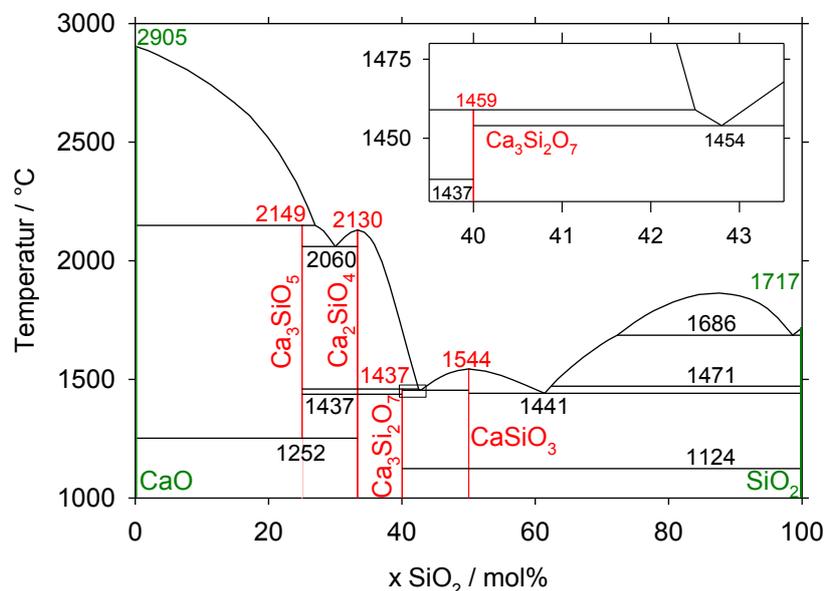
Tabelle 5: Strukturdaten einiger binärer Verbindungen im System BaO-SiO₂.

Raumgruppen sind stets nach der Nomenklatur von HERMANN-MAUGAIN (H-M) und der Nummer laut den Internationalen Tabellen der Kristallographie angegeben. Der Wert in Klammern bei der Angabe der Gitterparameter ist dessen Standardabweichung und bezieht sich auf dessen letzte Dezimalziffer, also bspw. 1,234(5) bedeutet $1,234 \pm 0,005$.

Verbindung	Gitterparameter				Raumgruppe	Quellen		
	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]		H-M	Nr.	ICSD
Ba ₂ SiO ₄	5,805(1)	10,200(3)	7,499(1)		90 <i>P mcn</i>	62	6246	[53]
BaSiO ₃	4,580(1)	5,611(1)	12,431(2)		90 <i>P 2₁2₁2₁</i>	19	6245	[54]
Ba ₂ Si ₃ O ₈	12,477(2)	4,685(1)	13,944(3)	93,54(2)	<i>P 2₁/c</i>	14	100310	[55]
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	32,6750(70)	4,695(1)	13,894(3)	98,10(2)	<i>C 2/c</i>	15	100311	[55]
Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	20,196(4)	4,707(1)	13,842(3)	98,61(2)	<i>P 2₁/c</i>	14	100312	[55]
BaSi ₂ O ₅								
Sanbornit, TT	7,688(1)	4,629(1)	13,523(1)		90 <i>P mcn</i>	62	100313	[56]
HT	23,1950(20)	4,658(1)	13,613(1)	97,57(1)	<i>C 2/c</i>	15	100314	[56]

Das System CaO-SiO₂

Nach HUANG et al. [57] sind in diesem System vier binäre Phasen (davon drei bei Raumtemperatur stabile Verbindungen) zu finden, zwischen denen keine Mischkristallbildung auftritt. Eine Mischungslücke (zwei Flüssigkeiten) ist von 2–28 mol% CaO vorhanden.

Abbildung 5: Phasendiagramm CaO-SiO₂ [57].

In der Datenbank des *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* werden noch zwei weitere Verbindungen beschrieben: das Calciumdisilicat CaSi₂O₅, welches durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der Oxide im Autoklaven erhalten wurde, dessen chemische Zusammensetzung jedoch als fraglich eingestuft wurde. Desweiteren wurde Ca₈Si₅O₁₈

gelistet, welches hydrothermal hergestellt wurde. Zu letzterer Verbindung konnten jedoch keine weiteren Literaturstellen gefunden werden.

Tabelle 6: Stabilitätsbereiche der binären Verbindungen im System CaO-SiO₂.

Verbindung	Name	Stabilitätsbereich	Übergang	Quelle
Ca ₃ SiO ₅	---	1252–2149 °C	inkongr. Schmelzen	[57]
γ-Ca ₂ SiO ₄	---	RT–780-860 °C	Phasenübergang	[58]
α _L '-Ca ₂ SiO ₄	---	860–1160 °C	Phasenübergang	[58]
α _H '-Ca ₂ SiO ₄	---	1160–1425 °C	Phasenübergang	[58]
α-Ca ₂ SiO ₄	---	1425–2130 °C	Schmelzen	[58]
Ca ₃ Si ₂ O ₇	Rankinit	RT–1459 °C	inkongr. Schmelzen	[57]
β-CaSiO ₃	Wollastonit	RT–1150 °C	Phasenübergang	[59]
α-CaSiO ₃	Pseudowollastonit	1150–1544 °C	Schmelzen	[57]

Einen besonderen Phasenreichtum zeigt das Calciumorthosilicat. Bei Raumtemperatur tritt es in der Olivin-Struktur auf und wird als γ-Ca₂SiO₄ bezeichnet (siehe Tabelle 7). Es sind außerdem vier Hochtemperatur-Phasen beschrieben. Neben den drei in Tabelle 6 erwähnten gibt es noch das β-Ca₂SiO₄, welches zwischen 630 und 680 °C aus α_L'-Ca₂SiO₄ gebildet wird [58]. Bei weniger als 500 °C wandelt sich β-Ca₂SiO₄ in γ-Ca₂SiO₄ um [58].

Das CaSiO₃ existiert laut HESSE [59] unterhalb 1150 °C als Kettensilicat und oberhalb dieser Temperatur als Ringsilicat. Sowohl bei der TT- als auch bei der HT-Form existieren verschiedene Polytypen, die sich durch die Packungsfolgen der Ketten bzw. Ringe unterscheiden. Die Ringsilicate werden als α-Wollastonite oder Pseudowollastonite bezeichnet, die Kettensilicate als β-Wollastonite oder einfach Wollastonite. Die Wollastonite gibt es sowohl mit monokliner als auch mit trikliner Kristallsymmetrie.

Tabelle 7: Strukturdaten einiger binärer Verbindungen im System CaO-SiO₂.

Verbindung	Gitterparameter				Raumgruppe		Quellen	
	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	Winkel	H-M	Nr.	ICSD	Lit.
γ-Ca ₂ SiO ₄	5,0821(1)	11,2237(1)	6,7638(1)	α = β = γ = 90°	<i>P bnm</i>	62	81095	[60]
Ca ₃ Si ₂ O ₇ Rankinit	10,557(1)	8,885(3)	7,858(1)	β = 119,586(6)° α = γ = 90°	<i>P 2₁/a</i>	14	2282	[61]
β-CaSiO ₃ Wollastonit	7,94	7,32	7,07	α = 90,03° β = 95,37° γ = 103,43°	<i>P$\bar{1}$</i>	2	33702	[62]

Das System ZnO-SiO₂

BUNTING [63] gibt für dieses System nur eine binäre Verbindung an: Das Zinkorthosilicat Zn₂SiO₄. Die unter Normalbedingungen stabile Modifikation ist die α-Modifikation (Mineral

Willemit), welche bei 1512°C kongruent schmilzt. Für das Mineral Willemit stand für die RIETVELD-Verfeinerungen mit dem Programm *Topas* ein Struktur-Datenblatt (eingetragen unter ICDD 360426) zur Verfügung. Die Kristallstruktur von Willemit ist u.a. bei KLASKA et al. [64] beschrieben und unter ICSD 2425 verzeichnet. Willemit hat die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nummer 148), mit den Gitterparametern $a = 13,948(2) \text{ \AA}$ und $c = 9,315(2) \text{ \AA}$. Die Winkel sind in dieser Raumgruppe mit $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ definiert.

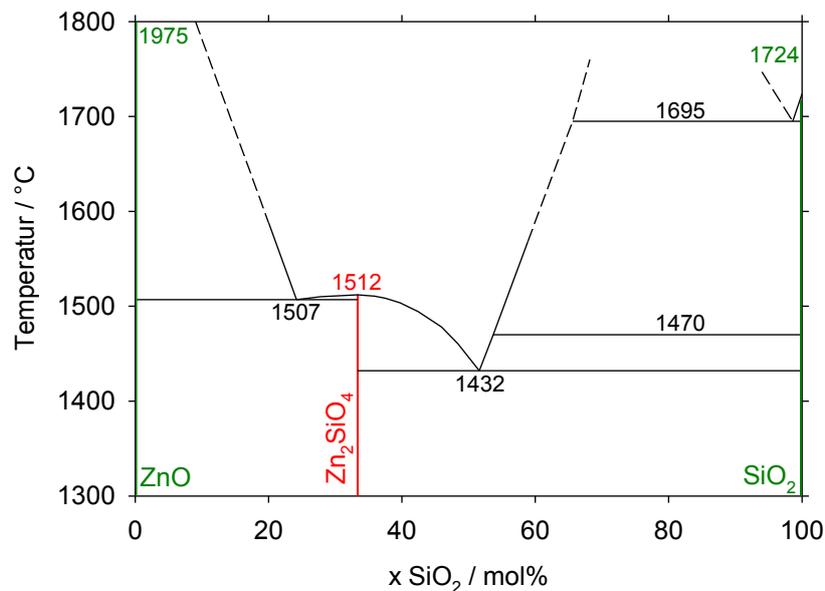


Abbildung 6: Phasendiagramm ZnO-SiO₂ [63].

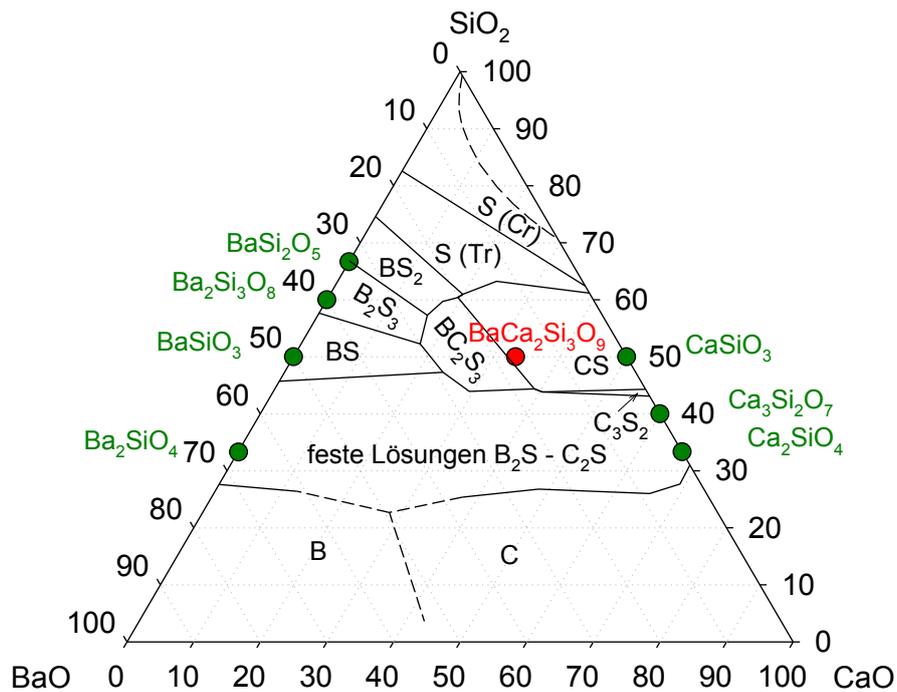
Des Weiteren sind auch die metastabilen β - und γ -Modifikation beschrieben, die beim Kristallisieren von Zinksilicatgläsern oder bei Festkörperreaktionen der Rohstoffe kaum Bedeutung haben.

Das Zinkmetasilicat ZnSiO_3 kommt in verschiedenen Modifikationen vor, welche aber alle nur bei hohem Druck stabil sind [65]. Die Herstellung der monoklinen Clinopyroxen-Modifikation ($C2/c$) erfolgt bspw. bei 3 GPa und 1450°C [66]. Diese Phase kann jedoch auch metastabil bei Normaldruck erhalten werden [67].

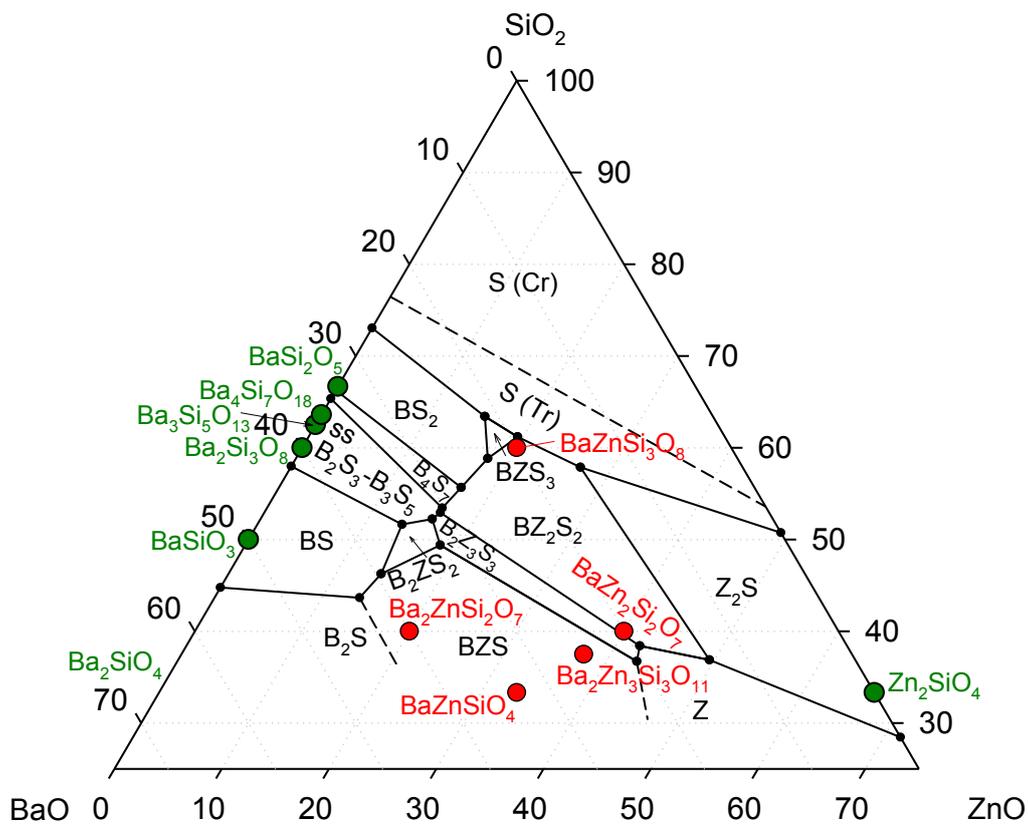
2.2.2 Ternäre Silicate

Das System BaO-CaO-SiO₂

In diesem Phasendiagramm ist nur eine ternäre Phase verzeichnet: $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Ihre Kristallstruktur wurde von DENT GLASSER und GLASSER [68] beschrieben (siehe Tabelle 9). HT-Modifikationen sind nicht bekannt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1350°C [69].

Abbildung 7: Phasendiagramm BaO-CaO-SiO₂ [69].

Das System BaO-ZnO-SiO₂

Abbildung 8: Phasendiagramm BaO-ZnO-SiO₂ [52].

In der Literatur wurde nur ein Phasendiagramm von SEGNI^T und HOLLAND [52] gefunden, welches fünf ternäre Verbindungen aufweist. Eine Erwähnung der Verbindung BaZnSi₃O₈

erfolgte nur in dieser Quelle, die Verbindung $\text{Ba}_2\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ wurde ebenfalls von ARORA [70], [71] genannt, der diese in den von ihm hergestellten Glaskeramiken gefunden hat.

Tabelle 8: Stabilitätsbereiche der ternären Verbindungen im System BaO-ZnO-SiO₂.

Verbindung	Stabilitätsbereich	Übergang	Quelle
$\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	RT–1335 °C	inkongr. Schmelzen	[52]
BaZnSiO_4	RT–1545 °C	Schmelzen	[52]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	RT–280 °C	Phasenübergang	[28]
	280–1370 °C	Schmelzen	[52]

Die anderen drei Phasen und ihre Kristallstrukturen wurden jedoch auch von anderen Autoren beschrieben: $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ von KAISER und JEITSCHKO [72], BaZnSiO_4 von LIU und BARBIER [73] und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (sowohl TT-Form als auch HT-Form) von LIN et al. [28]. Bei der Umwandlung von der TT- zur HT-Modifikation ist zu beachten, dass sich die Größe des Gitterparameters c halbiert, was bei der Berechnung der WDK entsprechend zu berücksichtigen ist.

Tabelle 9: Strukturdaten der ternären Silicate der Systeme BaO-CaO-SiO₂, BaO-ZnO-SiO₂ und CaO-ZnO-SiO₂.

Verbindung	Gitterparameter			Winkel	Raumgruppe		Quellen	
	a [Å]	b [Å]	c [Å]		H-M	Nr.	ICSD	Lit.
$\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$	6,733	9,616	6,723	$\alpha = 69,62^\circ$ $\beta = 102,33^\circ$ $\gamma = 96,9^\circ$	$P\bar{1}$	2	24426	[68]
$\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	8,434(2)	10,722(2)	8,436(2)	$\beta = 111,30(3)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$C 2/c$	15	409588	[72]
BaZnSiO_4	9,0850(9)	---	8,7147(11)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P 6_3$	173	73777	[73]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$								
TT	7,2782(4)	12,8009(7)	13,6869(7)	$\beta = 90,093(6)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$C 2/c$	15	---	[28]
HT	7,6199(4)	13,0265(6)	6,7374(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C cm2_1$	36	88589	[28]
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	7,8279(10)	---	5,0138(6)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P \bar{4}_2 m$	113	18114	[74]

Das System CaO-ZnO-SiO₂

In diesem Phasendiagramm ist nur eine ternäre Phase verzeichnet: $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, das als Mineral den Namen Hardystonit trägt. Die Kristallstruktur wurde von LOUISNATHAN [74] beschrieben (siehe Tabelle 9). Hardystonit besitzt einen kongruenten Schmelzpunkt bei 1425 °C.

Die Datenbank des JCPDS verzeichnet unter der Nummer 40-495 ein weiteres Calcium-Zink-Silicat, welches 1987 zunächst als ein zinkreiches Mineral Petedunnit mit folgender Formel

$(\text{Ca}_{0,92}\text{Na}_{0,06}\text{Mn}_{0,02})(\text{Zn}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Fe}_{0,19}\text{Fe}_{0,12}\text{Mg}_{0,14})(\text{Si}_{1,94}\text{Al}_{0,06})\text{O}_6$ beschrieben wurde, dessen ideale Endgliedzusammensetzung $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ ist [75]. Reines Petedunmit kann zwischen 900 bis 1000 °C und 1,9 bis 2,0 GPa synthetisiert werden [76].

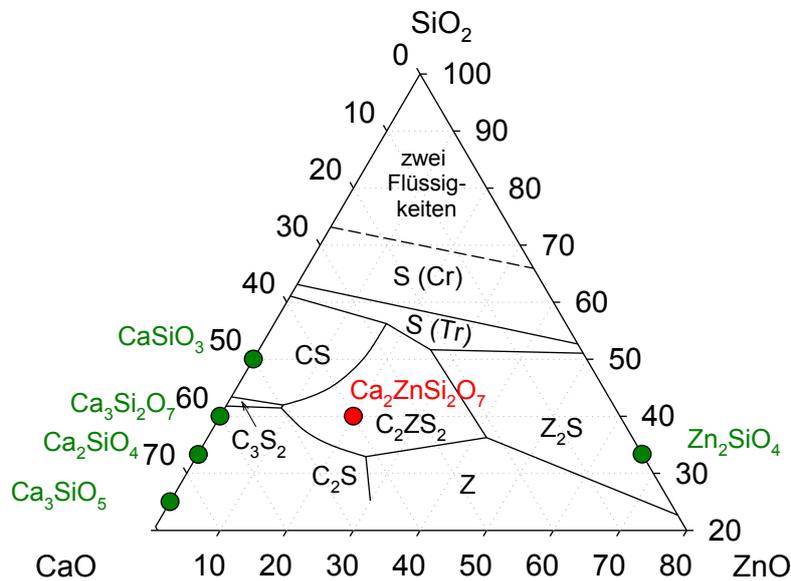


Abbildung 9: Phasendiagramm CaO-ZnO-SiO₂ [77].

2.2.3 Weitere Silicate

In der Literatur ist nur ein quarternäres Silicat beschrieben (JCPDS 32-62), das als Mineral den Namen Pellyit trägt und mit der chemischen Formel $\text{Ba}_2\text{CaM}^{\text{II}}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ beschrieben werden kann. Die Ba^{2+} - und Ca^{2+} -Plätze können nur durch geringe Mengen an Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} oder Pb^{2+} ersetzt werden. Die M^{II} -Plätze, welche den Tetraederlücken in der Kristallstruktur entsprechen, können von einer Vielzahl von Metallkationen besetzt werden, z. B. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} und Co^{2+} [78].

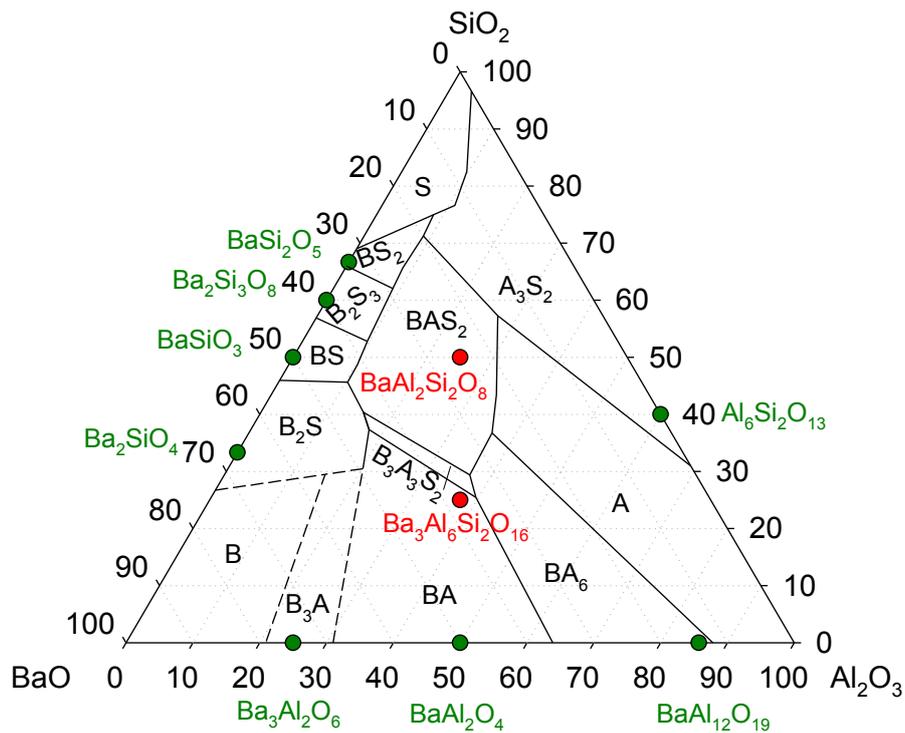
Die Kristallstruktur von Pellyit wurde von MEAGHER [79] beschrieben für ein Mineral der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$. Pellyit besitzt die orthorhombische Raumgruppe *Cmcm* (Nummer 63) mit den Gitterparametern $a = 15,677(4) \text{ \AA}$, $b = 7,15(2) \text{ \AA}$ und $c = 14,209(6) \text{ \AA}$. Die Winkel sind in dieser Raumgruppe mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ definiert.

Für die vorliegende Arbeit wurde Pellyit in der Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ hergestellt. Diese Verbindung hat einen kongruenten Schmelzpunkt bei 1114 °C [78].

2.2.4 Alumosilicate

Das System BaO-Al₂O₃-SiO₂

In diesem Phasendiagramm sind zwei ternäre Verbindungen verzeichnet: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$. Letztere Verbindung ist allerdings nur bei TOROPOV et al. [80] erwähnt.

Abbildung 10: Phasendiagramm BaO-Al₂O₃-SiO₂ [80], [81].Tabelle 10: Stabilitätsbereiche der ternären Verbindungen in den Systemen BaO-Al₂O₃-SiO₂ und CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Verbindung	Name	Stabilitätsbereich	Übergang	Quelle
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Celsian	RT–1590 °C	Phasenübergang	[84]
	Paracelsian	metastabil		[84]
	Hexacelsian	RT–295 °C	Phasenübergang	[85]
	TT	(metastabil)		
	Hexacelsian	295–1740 °C	Schmelzen	[80]
	HT	(stabil ab 1590 °C)		
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthit	RT–241 °C	Phasenübergang	[87]
		241–1555 °C	Schmelzen	[88]
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Gehlenit	RT–1595 °C	Schmelzen	[88]

BaAl₂Si₂O₈ ist in verschiedenen Modifikationen bekannt (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11): Celsian, Paracelsian und Hexacelsian. Celsian und Paracelsian weisen eine monokline Kristallsymmetrie auf und kommen natürlich als Minerale vor. Celsian ist die unter Normbedingungen thermodynamisch stabile Phase [84]. Paracelsian ist metastabil unter Normaldruck bei allen Temperaturen [84]. Hexacelsian ist die thermodynamisch stabile Modifikation zwischen 1590 und 1760 °C (Schmelzpunkt) [84]. Hexacelsian ist jedoch auch bei tieferen Temperaturen metastabil erhältlich. TAKÉUCHI [85] nimmt für die TT-Modifikation eine orthorhombische Kristallsymmetrie mit hexagonaler Pseudosymmetrie an. Die Umwandlung erfolgt bei (295 ± 5) °C in eine Struktur mit hexagonaler Kristallsymmetrie *P6/mmm* mit der

Raumgruppennummer 191. KREMENović et al. [86] gibt für die TT-Struktur von Hexacelsian die hexagonale Raumgruppe 193 ($P6_3/mcm$) an. In der vorliegenden Arbeit wurde von einer Umwandlung von der Raumgruppe 193 in die Raumgruppe 191 bei ca. 300 °C ausgegangen. Bei dieser Umwandlung ist zu beachten, dass sich der Gitterparameter c halbiert, was bei der Berechnung der WDK entsprechend zu berücksichtigen ist.

Tabelle 11: Strukturdaten der Modifikationen von $BaAl_2Si_2O_8$.

Verbindung	Gitterparameter			Winkel	Raumgruppe		Quellen	
	a [Å]	b [Å]	c [Å]		H-M	Nr.	ICSD	Lit.
Celsian	8,622(4)	13,078(6)	14,411(8)	$\beta = 115,09(2)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$I2/c$	15	27528	[82]
Paracelsian	9,072(2)	9,588(2)	8,577(2)	$\beta = 90,21(2)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$P2_1/a$	14	40530	[83]
Hexacelsian								
TT	5,2920(4)	---	15,557(2)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P6_3/mcm$	193	97411	[86]
HT	5,293(5)	---	7,790(5)	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P6/mmm$	191	38215	[85]

Das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

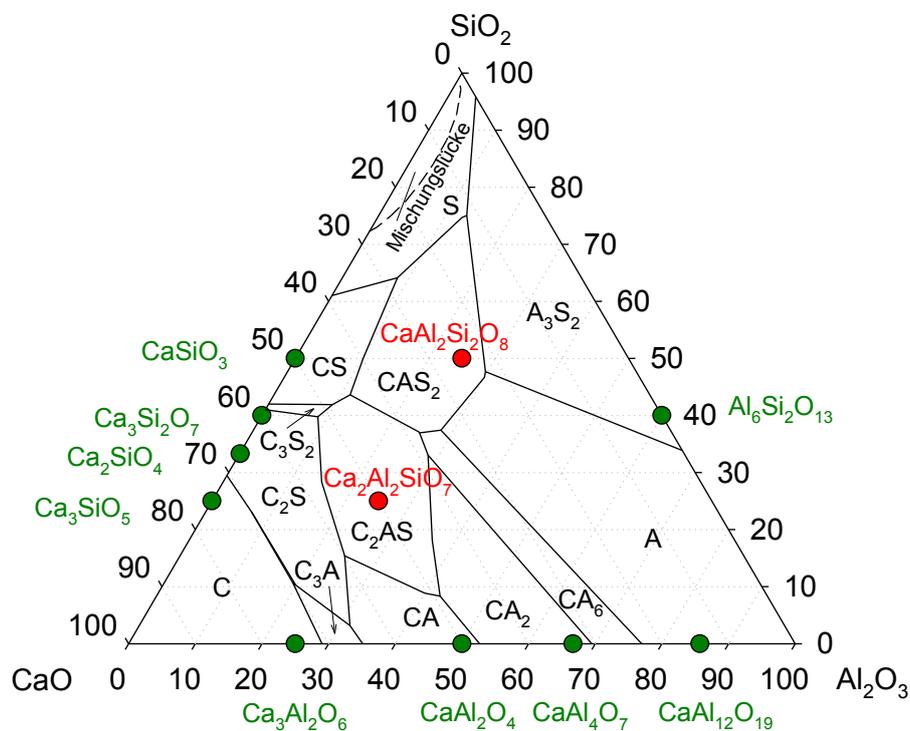


Abbildung 11: Phasendiagramm $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [88].

In diesem Phasendiagramm sind zwei ternäre Verbindungen verzeichnet (siehe auch Tabelle 10 und Tabelle 12): $CaAl_2Si_2O_8$, das als Mineral den Namen Anorthit trägt, und $Ca_2Al_2SiO_7$, bekannt als das Mineral Gehlenit.

Für das Mineral Gehlenit stand für die RIETVELD-Verfeinerungen mit dem Programm *Topas* ein Struktur-Datenblatt (eingetragen unter ICDD 411486) zur Verfügung. Die Kristallstruktur von Gehlenit ist u. a. bei SWAINSON et al. [89] beschrieben.

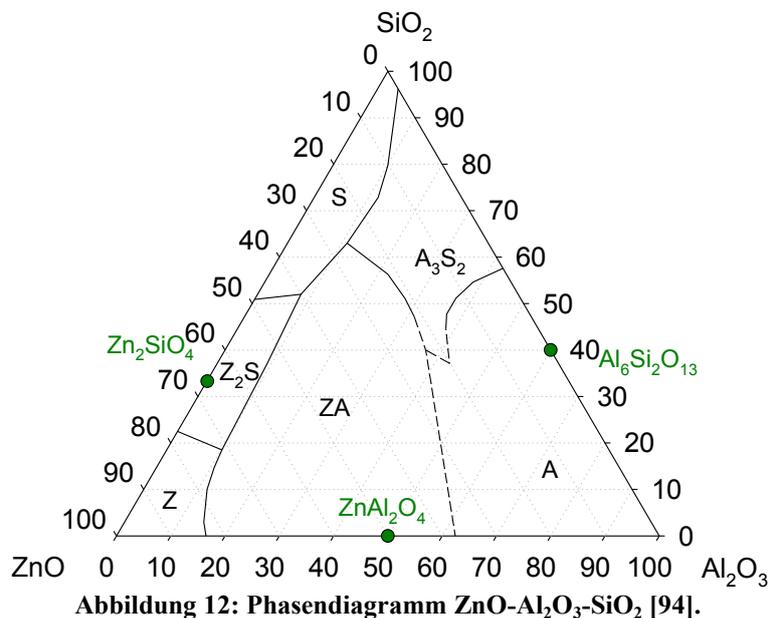
Das Mineral Anorthit ist unter der Nummer ICDD 350755 im Programm *Topas* verzeichnet. Die Kristallstruktur von Anorthit wurde u. a. von WAINWRIGHT und STARKEY [90] beschrieben. Die HT-Form von Anorthit wurde von GHOSE et al. [87] beschrieben.

Tabelle 12: Strukturdaten der ternären Verbindungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Verbindung	Gitterparameter			Winkel	Raumgruppe		Quellen	
	a [Å]	b [Å]	c [Å]		H-M	Nr.	ICSD	Lit.
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$								
Anorthit, TT	8,173(1)	12,869(1)	14,165(1)	$\alpha = 93,113(6)^\circ$ $\beta = 115,913(6)^\circ$ $\gamma = 91,261(6)^\circ$	$P\bar{1}$	2	31127	[90]
HT	8,194(1)	12,878(4)	14,171(6)	$\alpha = 93,07(2)^\circ$ $\beta = 115,07(2)^\circ$ $\gamma = 91,47(2)^\circ$	$I\bar{1}$	2	67953	[87]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$								
Gehlenit	7,6850(4)	---	5,0636(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P\bar{4}_2m$	113	67687	[89]

Das System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Das Phasendiagramm zeigt kein ternäres Zink-Alumosilicat. Es wurden in der Literatur auch keine Mineralien in diesem Stoffsystem beschrieben. Es gibt lediglich die Beschreibungen von Zeolith-Strukturen, die mit Zn^{2+} ausgetauscht und entwässert wurden, siehe z. B. [91], [92] und [93].



3 Experimentelles

3.1 Herstellung der Proben

Das Gemenge der Silicate, Alumosilicate und der Mischkristallreihen (eine Übersicht über alle hergestellten Proben zeigt Tabelle 13) wurde an der Feinwaage (SARTORIUS) eingewogen. Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der verwendeten Rohstoffe.

Tabelle 13: Übersicht aller hergestellten Proben.

Proben für die Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktometrie		
Bariumsilicate	Calciumsilicate	Zinksilicate
BaSi ₂ O ₅	CaSiO ₃	Zn ₂ SiO ₄
Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	Ca ₂ SiO ₄	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	Ca ₃ Si ₂ O ₇	
Ba ₂ Si ₃ O ₈		
BaSiO ₃		
Ba ₂ SiO ₄		
Ternäre Silicate	quarternäre Silicate	Alumosilicate
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇		CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇		Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
BaZnSiO ₄		
BaZn ₂ Si ₂ O ₇		
Mischkristallreihen		Glaskeramiken
Zn,Mg-Mischkristallreihe	Zn,Co-Mischkristallreihe	(mit 55 mol% SiO ₂)
BaMg ₂ Si ₂ O ₇	BaCo ₂ Si ₂ O ₇	A: 27 mol% BaO
BaZn _{0,5} Mg _{1,5} Si ₂ O ₇	BaZn _{0,5} Co _{1,5} Si ₂ O ₇	18 mol% ZnO
BaZnMgSi ₂ O ₇	BaZnCoSi ₂ O ₇	B: 22,5 mol% BaO
BaZn _{1,5} Mg _{0,5} Si ₂ O ₇	BaZn _{1,5} Co _{0,5} Si ₂ O ₇	22,5 mol% ZnO
BaZn _{1,8} Mg _{0,2} Si ₂ O ₇	BaZn _{1,75} Co _{0,25} Si ₂ O ₇	C: 18 mol% BaO
BaZn _{1,9} Mg _{0,1} Si ₂ O ₇	BaZn ₂ Si ₂ O ₇	27 mol% ZnO

Die Proben für die HT-XRD wurden im Platin-Tiegel hergestellt, für die Proben der Mischkristallreihen wurden Korund-Tiegel verwendet. Angaben zur Herstellung der Gemenge für die Gläser und Details zur Kristallisation der Glaskeramiken befinden sich in Abschnitt 3.5.

Proben für die HT-XRD, deren Schmelzpunkt mit <1500 °C angegeben war (siehe Abschnitt 2.2), wurden durch Kristallisation aus der Schmelze hergestellt.

Lag der Schmelzpunkt >>1500 °C, wurden die Phasen durch Festkörperreaktionen erzeugt. Das Gemenge wurde im Achatmörser homogenisiert. Ein einfaches Temperaturprogramm mit Aufheizen (ca. 600 K/h) – Halten (1500–1550 °C, 2–4h) – Abkühlen (ca. 600 K/h) wurde genutzt, welches die Probe je dreimal durchlaufen musste. Es wurde ein Superkanthal-Ofen

genutzt. In den Unterbrechungen wurde die Probe im Achatmörser aufgemahlen und homogenisiert. Wiesen die Proben nach der Herstellung im RÖNTGENDiagramm keine Phasenreinheit auf, wurden gegebenenfalls weitere Temperschritte angeschlossen.

Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Rohstoffe für die Herstellung der Silicatphasen.

Komponente	Rohstoff
SiO ₂	Quarzmehl C (SCHOTT)
BaO	BaCO ₃ chemisch rein (REACHIM)
CaO	CaCO ₃ reinst (MERCK)
ZnO	ZnO zur Analyse (LACHEMA/CHEMAPOL)
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃ chemisch rein (MERCK)
MgO	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄ chemisch rein (MERCK)
CoO	CoC ₂ O ₄ · 2 H ₂ O (VEB LABORCHEMIE Apolda)

Die Proben der Mischkristallreihen wurden durch Festkörperreaktionen hergestellt, das Temperaturprogramm mit einer Aufheizrate von ca. 600 K/h und Haltetemperaturen zwischen 900 und 1200 °C und Haltezeiten zwischen 2 und 8 h wurde in einem Muffelofen durchgeführt. Das Abkühlen erfolgte ohne feste Abkühlrate. Die praktischen Arbeiten der Cobalt-Mischkristallreihe wurden im Rahmen einer Studienarbeit von Herrn Matthias Grosch durchgeführt.

3.2 RÖNTGENDiffraktometrie

Die Proben wurden im Achatmörser aufgemahlen und auf eine Kornfraktion < 63 µm gesiebt. Die RÖNTGENDiffraktogramme wurden mit dem Gerät SIEMENS *D5000* aufgezeichnet (Messungen durchgeführt von Frau Ebbinghaus). Die Aufzeichnung der Diffraktogramme erfolgte in der Regel von $2\theta = 10-60^\circ$, in manchen Fällen von $2\theta = 5-60^\circ$. Die Schrittweite betrug $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Die Zählzeit pro Messpunkt variierte in der Regel zwischen 0,5 und 1,5 s für die qualitative Analyse der reinen Silicate und mindestens 20 s zur qualitativen Analyse der keramisierten Proben. Die Ermittlung des Phasenbestandes aus den Diffraktogrammen erfolgte mit der Software *DiffraC.EVA* von BRUKER, unter Verwendung der Datenbank des JCPDS. Mit der Software *Topas* von BRUKER wurden durch RIETVELD-Analyse mit Hilfe von Strukturdaten aus der *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* die Gitterparameter ermittelt.

3.3 Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktometrie

Das RÖNTGENDiffraktometer SIEMENS *D5000* konnte mit einem Heiztisch der Firma ANTON PARR Modell *HTK10* ausgerüstet werden, welcher für Messungen von Raumtemperatur bis etwa 1000 °C geeignet ist. Als Probenhalterung und Heizelement dient ein Platin-

band. An der Unterseite dieses Bandes ist ein Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement angebracht. Vor jeder Messung musste die Position des Platinbandes korrigiert werden, um ein geeignetes Signal aufzeichnen zu können.

Der Messbereich der Proben variierte stark und richtete sich nach den laut Datenbank zu erwartenden Reflexen. Der Startwert von 2θ lag zwischen 10 und 20° , der Endwert zwischen 50 und 62° . Die Schrittweite betrug $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, die Zählzeit pro Messpunkt 1 s (Messungen durchgeführt von Frau Ebbinghaus und Herrn Dr. Müller).

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software *Topas* von BRUKER. Durch RIETVELD-Analyse mit Hilfe von Strukturdaten aus der *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* wurden die Gitterparameter ermittelt. Es erfolgte dabei die Verfeinerung der Gitterparameter, eines Untergrund-Polynoms, des Zeroshifts und des Sample-Displacements. Die Atompositionen wurden konstant gehalten. Dies ist ein Verfahren, wie es ähnlich in [36] und [95] beschrieben wurde. Mit der Software *SigmaPlot 11.0* von SYSTAT wurden die Gitterparameter über der Temperatur aufgetragen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine polynomische (1. oder 2. Grades) Ausgleichsrechnung durchgeführt. Mit der gleichen Software wurden auch alle weiteren Berechnungen zum Wärmedehnungsverhalten anhand der im Abschnitt 2.1.5 aufgeführten Gleichungen durchgeführt.

3.4 Dilatometrie

Zur Herstellung der Dilatometerkörper wurden zwei verschiedene Präparationsmethoden angewendet. Es wurden aus Pulvern entsprechender Zusammensetzung entweder ohne oder mit Vorverdichtung Sinterkörper hergestellt.

Für die Methode ohne Vorverdichtung wurden die Proben im Achat- oder Stahlmörser zerkleinert und die Feinfraktion ($< 100\ \mu\text{m}$ oder $< 63\ \mu\text{m}$) verwendet. Das feine Pulver wurde in eine PtAu5-Form (ca. $4,5 \times 2,0 \times 0,5\ \text{cm}^3$) gefüllt und mit einem speziellen Stempel hinein gedrückt. Dann wurde das Pulver einer Behandlung mit einem einfachen Temperaturprogramm unterzogen, wobei die Haltezeit bei 1400°C in der Regel $12\ \text{h}$ betrug.

Nach diesem ersten Tempersschritt war die Probe meist soweit zusammen gesintert, dass man sie durch leichtes Klopfen aus der Form holen konnte. Mit einem Skalpell wurden vom ersten Sinterkörper zwei Stücke (ca. $27 \times 7 \times 3-4\ \text{mm}$, letzter Wert entspricht der Höhe des Probekörpers) geschnitten, die auf die Größe eines Dilatometerkörpers geschliffen wurden.

Ein zweiter Tempersschritt (i. d. R. mit dem gleichen Temperaturprogramm) diente der weiteren Verfestigung des Dilatometerkörpers.

Eine günstigere Methode zur Herstellung der Dilatometerkörper war das Erhitzen des Pulvers in der PtAu5-Form bis 5–20 K oberhalb des Schmelzpunktes (siehe Abschnitt 2.2). Die so gewonnenen Körper wiesen einen deutlich höheren Volumenschwund und eine deutlich geringere Porosität auf. Diese Probekörper konnten dann zu Dilatometerstäbchen zersägt und geschliffen werden (durchgeführt von Frau Möller).

Für die Methode mit Vorverdichtung wurde das Pulver (Korngröße $< 63 \mu\text{m}$) in eine Siliconform gefüllt und in einer Öl-Kammer kalt-isostatisch gepresst. Die aus der Form herausnehmbaren Körper (Durchmesser 5–8 mm, Länge 5–20 mm) wurden zunächst einer Temperaturbehandlung unterzogen (1000–1200 °C, 4–8 h), bevor die Messung erfolgte. Zum Teil war noch eine mechanische Vorbereitung (Planparallelisierung der Grundflächen) nötig.

Die Messung der thermischen Wärmedehnung erfolgte am Gerät *Dil 402 PC* der Firma NETZSCH (Messungen durchgeführt von Herrn Güttler). Die Heizrate betrug 5 K/min.

Zusätzlich wurden alle Dilatometerkörper pyknometrisch mit dem Gerät *Accupyc 1310* der Firma MICROMERITICS vermessen, wobei die Dichte und die Porosität der Probekörper ermittelt wurden. Im Pyknometer befindet sich die Probe in einer Messkammer, die bis zu einem bestimmten Druck mit Helium gefüllt wird. Durch das Ausströmen des Gases in eine Expansionskammer und die damit verbundene Druckveränderung kann das Volumen der Probe ermittelt werden. Eine vorherige Kalibrierung des Gerätes mit einem Volumenstandard ist erforderlich. Durch Ermittlung der Masse des Probekörpers kann man die Dichte ρ errechnen, durch Messung der Außenmaße des Probekörpers (Verwendung eines Messschiebers) die Porosität φ , sofern es sich um offene Porosität handelt.

$$\varphi = \frac{V_{\text{Pykno}}}{V_{\text{außen}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

3.5 Glasherstellung und Kristallisation

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten wurden im Rahmen eines IAESTE-Praktikums von Herrn Amr Kobeisy durchgeführt. Es sollten ein bereits vorhandenes Bariumzinksilicat-Glas und zwei neu zu schmelzende Gläser mit variierendem Verhältnis zwischen Bariumoxid und Zinkoxid (siehe Tabelle 15) unter verschiedenen Bedingungen kristallisiert und bezüglich Phasenbestand und Wärmedehnung charakterisiert werden.

Tabelle 15: Zusammensetzung der Bariumzinksilicat-Gläser.

Glas	x_{BaO} [mol%]	x_{ZnO} [mol%]	x_{SiO_2} [mol%]
A	27	18	55
B	22,5	22,5	55
C	18	27	55

Zur Herstellung der Gläser B und C wurden die Rohstoffe ZnO, SiO₂ und BaCO₃ (siehe auch Tabelle 14) genutzt. Das Gemenge wurde durch Aufmahlen im Achatmörser homogenisiert, in einem Platintiegel zwischen 1200 und 1400 °C im Silitstabofen eingeschmolzen (ca. 3 h) und anschließend im Superkanthalofen bei 1500 °C für eine halbe Stunde geläutert. Das Glas wurde anschließend auf einen Kupferblock gegossen und in einen auf 500 °C vorgeheizten Muffelofen überführt. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte ohne definiertes Temperaturprogramm. Desweiteren wurde für die im Folgenden beschriebenen Kristallisations-Experimente noch ein Glas A (erschmolzen von Frau Hacker nach oben beschriebener Methode) genutzt.

Zunächst wurden alle Gläser bezüglich Dichte (*Accupyc 1330* der Firma MICROMERITICS), Wärmedehnung und Viskositätsfixpunkte (Dilatometrie am Gerät *402 PC* der Firma NETZSCH, Messungen durchgeführt von Herrn Güttler) und Kristallisationstemperaturen (Differenz-Thermoanalyse (DTA) am Gerät *DTA-50* der Firma SHIMADZU, Messungen durchgeführt von Herrn Güttler) charakterisiert.

Für die Sinter- und Kristallisationsversuche wurden die Gläser im Stahlmörser zerkleinert und mit Hilfe eines 25 µm- und eines 100 µm-Siebes fraktioniert. Für Glas A wurde der Einfluss der Korngröße untersucht und die Glasfraktionen <25 µm, 25–100 µm und <100 µm verwendet. Für die Gläser B und C wurde nur die Fraktion 25–100 µm genutzt. Das Glaspulver wurde hierfür in eine Platin-Gold-Form gefüllt und mit einem Spatel fest gedrückt. Die Temperung erfolgte in einem Labor-Muffelofen. Die Sintertemperaturen betragen 850, 950 und 1000 °C, die Haltezeiten bei 30, 60, 120 und 240 min. Die erhaltenen Glaskeramiken wurden bezüglich Phasenbestand mittels RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie (Gerät *D5000* der Firma SIEMENS, Messungen durchgeführt von Frau Ebbinghaus, halb-quantitative Analyse mit der Software *Powdercell*), Wärmedehnung (Gerät *402 PC* der Firma NETZSCH, Messungen durchgeführt von Herrn Güttler) und Porosität (Gerät *Imager.Z1m* der Firma ZEISS, Messungen durchgeführt von Herrn Kittel) charakterisiert.

4 Ergebnisse

4.1 Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktogramme

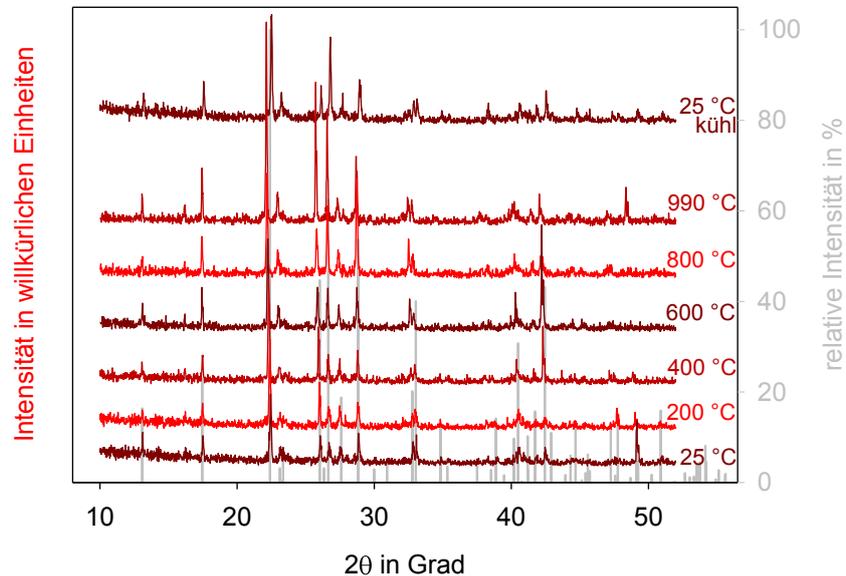


Abbildung 13: RÖNTGENDiffraktogramme von BaSi₂O₅, Heitzschmessung, gesamter Messbereich $2\theta = 10\text{--}52^\circ$.

Rottöne: Messwerte; grau: Literaturwerte [56].

Abbildung 13 zeigt alle auf dem Heitzsch aufgezeichneten RÖNTGENDiffraktogramme von BaSi₂O₅ von unten nach oben in der zeitlichen Reihenfolge, in der sie aufgenommen wurden. Die Reflexe der Literatur [56] sind im Hintergrund als graue Balken dargestellt. Sie stimmen gut mit den bei Zimmertemperatur gemessenen Reflexen überein.

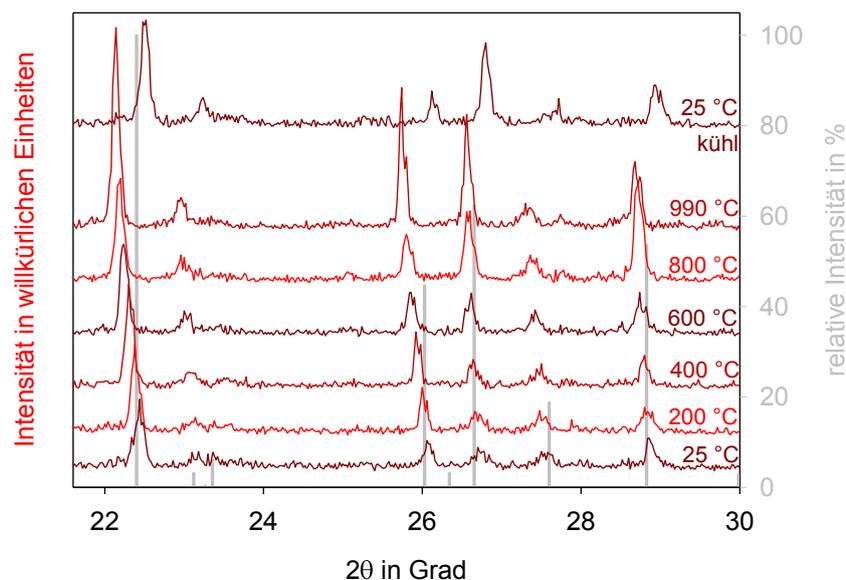


Abbildung 14: RÖNTGENDiffraktogramme von BaSi₂O₅, Heitzschmessung, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 21,6\text{--}30,0^\circ$.

Rottöne: Messwerte; grau: Literaturwerte [56].

In Abbildung 14 ist ein vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 13 dargestellt. Hier erkennt man deutlich die Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten mit steigender Temperatur. Die Differenzen der 2θ -Werte $\Delta(2\theta) = 2\theta_T - 2\theta_{25}$ sind in Abbildung 15 dargestellt. Der Hauptpeak dieser Messungen bei $24,44^\circ$ (25°C) entspricht dem 100%-Reflex [110] der Literatur [56]. Er verschiebt sich auf $22,14^\circ$ beim Anstieg der Temperatur auf 990°C . Nach Abkühlung auf 25°C liegt dieser Peak bei $22,51^\circ$. Dies könnte auf die Veränderung des Nullfehlers während der Messung durch Veränderung der Heiztischposition zurückzuführen sein. Auch könnte die Probe eventuell noch nicht vollständig ausgekühlt sein. Die Veränderungen des zweitstärksten Peaks, entsprechend dem [112]-Reflex (45%) laut Literatur [56], sind sehr ähnlich (von $26,06^\circ$ auf $25,74^\circ$ und zurück auf $26,12^\circ$). Der drittstärkste Peak dieser Messungen, entsprechend dem [104]-Reflex (54%) laut Literatur [56], zeigt ein etwas anderes Verhalten: nach einem stärkeren Abfall der 2θ -Werte zwischen 25 und 200°C (ähnlich den beiden anderen Reflexen) von $28,85^\circ$ auf $28,80^\circ$ flacht sich der Abfall der Kurve ab. Bei 990°C beträgt 2θ $28,68^\circ$. Nach dem Abkühlen steigt 2θ auf $28,93^\circ$.

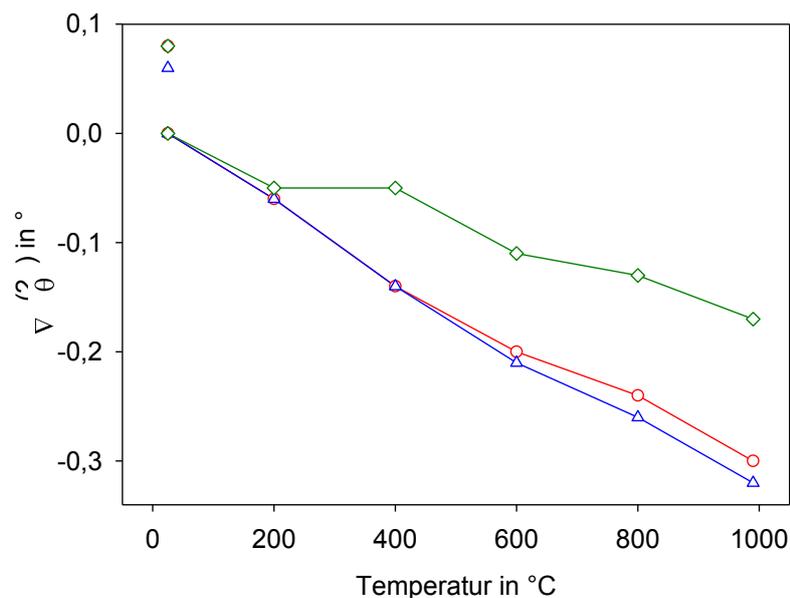


Abbildung 15: Verschiebung der 2θ -Werte der drei stärksten Reflexe von BaSi_2O_5 .
 $\Delta(2\theta) = 2\theta_T - 2\theta_{25^\circ\text{C}}$. Rot: [110]-Reflex bei $22,4^\circ$; blau: [112]-Reflex bei $26,0^\circ$; grün: [104]-Reflex bei $28,8^\circ$.

Betrachtet man die Intensitäten der Peaks in Abbildung 13 und Abbildung 14, sieht man zum einen, dass die Lage der Peaks gut mit den Werten der Literatur [56] übereinstimmt. Zum anderen erkennt man die sehr deutliche Zunahme der Intensität der einzelnen Reflexe, welche nochmal in Abbildung 16 als die Intensität im Maximum der drei stärksten Reflexe (bei Raumtemperatur) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist. Durch die unterschiedliche Stärke der Intensitätszunahme ändern sich die stärksten Peaks in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Nach dem Abkühlen ist bspw. der Peak bei $26,80^\circ$, entsprechend dem [202]-Reflex (62%) laut Literatur [56], der zweitstärkste.

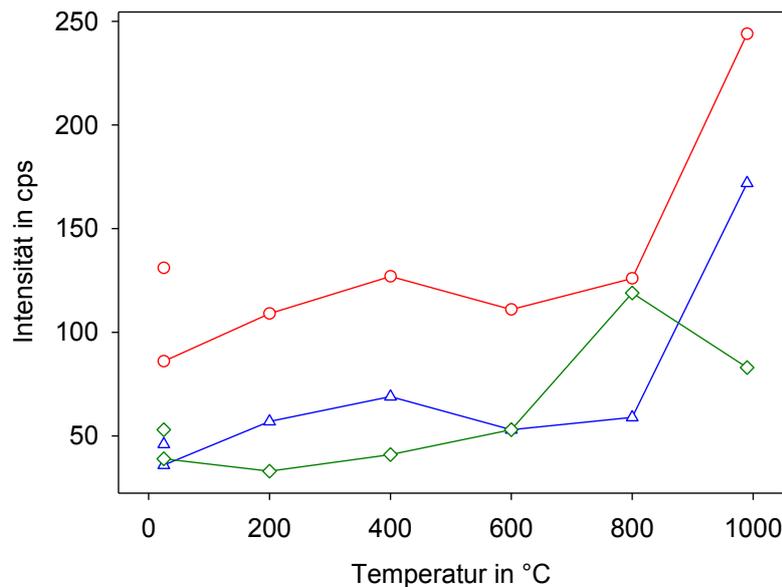


Abbildung 16: Veränderung der Maximal-Intensität der drei stärksten Reflexe von BaSi_2O_5 .
 Rot: [110]-Reflex bei $22,4^\circ$; blau: [112]-Reflex bei $26,0^\circ$; grün: [104]-Reflex bei $28,8^\circ$.

Es zeigt sich für alle Peaks ein Anstieg der Intensität im Temperaturbereich zwischen 25 und 990 °C. Für den Hauptpeak (rote Kurve) und den zweitstärksten Peak (blaue Kurve) gibt es jedoch zwischen 400 und 600 °C zunächst einen Rückgang der Intensität. Für den drittstärksten Peak (grüne Kurve) liegt das Maximum der Intensität bei 900 °C. Für alle Peaks ist die Intensität bei 25 °C nach dem Abkühlen gestiegen, am stärksten ausgeprägt bei dem Hauptpeak (rote Kreise).

Die Peaks der anderen Proben zeigen sowohl bei der Veränderung der 2θ -Werte als auch der Intensitäten meist ein ähnliches Verhalten. Der Winkel 2θ nimmt in mehr als drei Viertel aller untersuchten Fälle ab (was auf eine Vergrößerung der Gitterkonstanten hindeutet), die restlichen 2θ -Verläufe sind entweder gleichbleibend oder mit unbeständigem Verlauf. Nur bei einem Peak konnte eine Erhöhung der 2θ -Werte mit der Temperatur beobachtet werden (was auf eine Verkleinerung der Gitterkonstanten hindeutet), und zwar bei der HT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Die Intensität nimmt bei mehr als der Hälfte der hierfür betrachteten Fälle zu, bei etwas mehr als einem Drittel ist sie gleichbleibend.

4.2 Gitterparameter bei erhöhten Temperaturen

Gemäß den unter Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren wurden aus den Hochtemperatur-RÖNTGENDiffraktogrammen die Gitterparameter bestimmt und über der Temperatur aufgetragen. Dies ist wieder exemplarisch an der Verbindung BaSi_2O_5 in Abbildung 17 gezeigt.

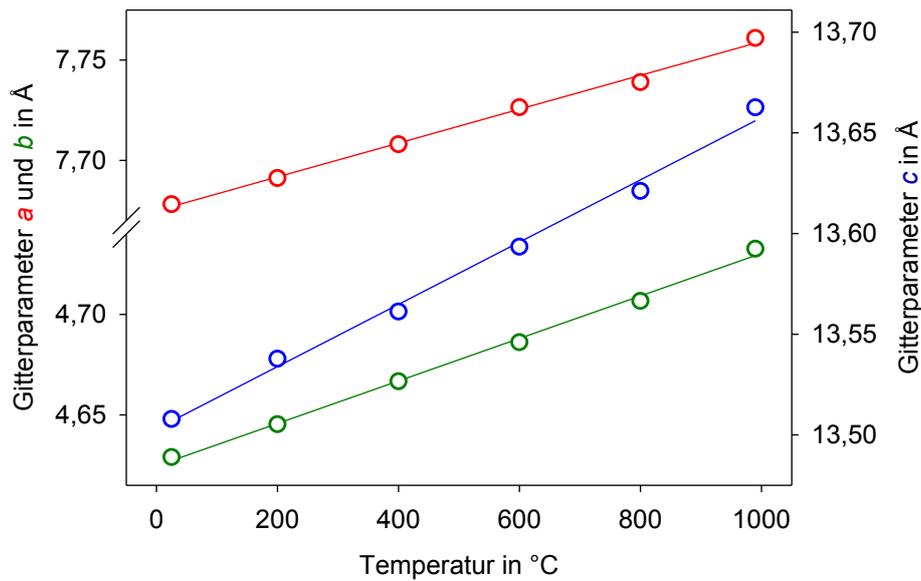


Abbildung 17: Veränderung der Gitterparameter von BaSi_2O_5 in Abhängigkeit von der Temperatur. Kreise: Werte der RIETVELD-Analyse (Fehlerbalken ist kleiner als die Symbolgröße); Linien: polynomi-scher Fit; rot: Gitterparameter a ; grün: Gitterparameter b , blau: Gitterparameter c .

Für jeden der drei Gitterparameter von BaSi_2O_5 ist ein deutlicher Anstieg mit der Temperatur zu erkennen. Alle drei Gitterparameter wurden mit einem Polynom 1. Grades gefittet. Die Parameter wurden gemäß der Formeln in Abschnitt 2.1.6 umgerechnet. Als Regressionsparameter y_0 wurden für BaSi_2O_5 die Werte $(7,675 \pm 0,002) \text{ \AA}$, $(4,625 \pm 0,002) \text{ \AA}$ und $(13,503 \pm 0,004) \text{ \AA}$ für die Gitterparameter a , b und c erhalten. Das Wärmedehnungsverhalten (Regressionsparameter n) betrug entlang der Gitterparameter a , b und c $(11,0 \pm 0,4) \cdot 10^6/\text{K}$, $(22,9 \pm 0,7) \cdot 10^6/\text{K}$ und $(11,5 \pm 0,5) \cdot 10^6/\text{K}$. Die Wärmedehnung ist also bereits entlang der Gitterparameter a und c recht hoch, entlang des Gitterparameters b sogar nochmals doppelt so groß.

Auf die Anisotropie in der Wärmedehnung und auf den Vergleich der Proben untereinander soll im folgenden Abschnitt (4.3) genauer eingegangen werden. Hier sollen nun die Regressionsparameter vorgestellt werden.

Fast alle Proben weisen im hier untersuchten Temperaturbereich in ihren Gitterparametern einen Anstieg mit steigender Temperatur auf.

Zunächst soll die Güte der jeweiligen Regressionen untersucht werden. Die Regressionsparameter und ihre Standardabweichungen sind in Tabelle 16 (Gitterparameter a), Tabelle 17 (Gitterparameter b) und Tabelle 18 (Gitterparameter c) dargestellt. Es wurde der prozentuale Anteil der Standardabweichung am jeweiligen Parameter berechnet. Der maximale prozentuale Fehler (von den zu einem Gitterparameter gehörigen Regressionsparametern) wurde dazu genutzt, um die Regressionen in verschiedene Qualitätsstufen zu unterteilen.

Tabelle 16: Regressionsparameter für den Gitterparameter a .

Der Wert in Klammern ist die Standardabweichung des Regressionsparameters und bezieht sich auf dessen letzte Dezimalziffer, also bspw. 1,234(5) bedeutet $1,234 \pm 0,005$.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]
BaSi ₂ O ₅	7,675(2)	11,0(4)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ TT	7,254(8)	26(5)	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ ^a	32,643(7)	11,7(3)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ HT	7,72(2)	-62(11)	38(9)
Ba ₂ Si ₃ O ₈	12,472(3)	14,4(3)	BaZnSiO ₄	9,095(1)	7,0(2)	
BaSiO ₃	4,570(1)	18,1(5)	Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	8,421(2)	7,7(5)	
Ba ₂ SiO ₄	5,796(2)	19,4(5)	Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	15,695(4)	7(1)	3,6(9)
Zn ₂ SiO ₄	13,929(2)	2,3(2)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ TT	5,2906(4)	8,4(4)	
Ca ₂ SiO ₄	11,209(2)	6,9(3)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ HT	5,3025(4)	6,4(1)	
Ca ₃ Si ₂ O ₇	10,569(2)	10,5(2)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8,177(1)	5,2(2)	
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	6,742(1)	10,1(2)	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	7,680(1)	7,0(2)	
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	7,817(1)	9,6(2)				

^a Gitterparameter bei 400 und 500 °C nicht in Regression einbezogen

Die Regressionsparameter von Gitterparameter a zeigen in fast drei Viertel aller Fälle eine sehr gute Anpassung (Standardabweichung kleiner als 5% des Parameters), ein weiteres Zehntel eine gute Anpassung (Standardabweichung kleiner als 10% des Parameters). Nur in drei Fällen wurde nur eine mäßige Anpassung erreicht (Standardabweichung zwischen 15 und 25% des Parameters), und zwar bei der TT- und HT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇ und bei Ba₂CaZn₂Si₆O₁₇. Darin enthalten sind auch die beiden einzigen quadratischen Regressionen für den Gitterparameter a . Die HT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇ zeigt auch als einzige einen negativen Temperaturkoeffizienten n und somit eine Verkleinerung von Gitterparameter a mit steigender Temperatur.

Tabelle 17: Regressionsparameter für den Gitterparameter b .

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]
BaSi ₂ O ₅	4,625(2)	22,9(7)	BaCa ₂ Si ₃ O ₉	9,610(1)	10,1(2)
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	4,686(1)	13,1(5)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ TT	12,7730(1)	20,76(3)
Ba ₂ Si ₃ O ₈	4,688(3)	15(1)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ HT	12,985(9)	5(1)
BaSiO ₃	5,610(2)	12,1(7)	Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	10,7132(8)	9,1(2)
Ba ₂ SiO ₄	10,193(3)	13,7(5)	Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	7,137(1)	4,0(3)
Ca ₂ SiO ₄	6,753(1)	11,9(3)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	12,851(2)	3,7(2)
Ca ₃ Si ₂ O ₇	8,902(1)	10,6(3)			

Für den Gitterparameter b liegen, in einem ähnlich guten Qualitätsspektrum wie bei Gitterparameter a (mehr als zwei Drittel mit sehr guter Anpassung, ein Viertel mit guter Anpassung), ausschließlich lineare Regressionen vor. Bei nur einer Regression wurde nur eine mäßige Anpassung erreicht: bei der HT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇.

Tabelle 18: Regressionsparameter für den Gitterparameter c .

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]
BaSi ₂ O ₅	13,503(4)	11,5(5)		BaZn ₂ Si ₂ O ₇ TT	13,65(2)	6(6)	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	13,939(2)	5,4(2)		BaZn ₂ Si ₂ O ₇ HT	13,355(6)	23,0(8)	
Ba ₂ Si ₃ O ₈	13,911(5)	6,6(6)		BaZnSiO ₄	8,717(4)	26(2)	-12(2)
BaSiO ₃	12,411(1)	15,7(2)		Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	8,435(2)	6,5(5)	
Ba ₂ SiO ₄	7,486(4)	14,2(7)		Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	14,067(3)	4,0(3)	
Zn ₂ SiO ₄	9,301(1)	4,0(2)		BaAl ₂ Si ₂ O ₈ TT	7,7833(2)	5,6(1)	
Ca ₂ SiO ₄	5,0740(5)	6,8(2)		BaAl ₂ Si ₂ O ₈ HT	7,784(3)	5,9(5)	
Ca ₃ Si ₂ O ₇	7,875(2)	11,2(3)		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	14,153(1)	3,0(2)	
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	6,6949(8)	10,5(2)		Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	5,0647(5)	9,6(2)	
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	5,009(2)	4(2)	6(2)				

Der Anteil der Regressionen mit sehr guter bzw. guter Anpassung ist bei Gitterparameter c mit fast vier Fünfteln bzw. einem Viertel etwas niedriger als bei den anderen beiden Gitterparametern. Die quadratische Regression bei BaZnSiO₄ zeigt nur eine mäßige Anpassung, eine lineare Regression war aber in diesem Fall nicht über den gesamten Temperaturbereich möglich. Eine schlechte Anpassung (Standardabweichung zwischen 50 und 70% des Parameters) zeigte auch die quadratische Regression von Ca₂ZnSi₂O₇, wobei auch hier keine lineare Regression über den gesamten Temperaturbereich möglich war. Eine lineare Regression mit sehr schlechter Anpassung lag bei der TT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇ vor. Hier lagen jedoch nur drei Werte vor (bei 25, 200 und 300°C), mit einem Maximum des Gitterparameters bei 200°C, sodass auch eine quadratische Regression keine befriedigenden Werte ergeben hätte.

Tabelle 19: Regressionsparameter für den Gitterparameter V .

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]
BaSi ₂ O ₅	479,2(4)	46(1)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ TT	1265(3)	53(11)	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	2106(2)	33(2)	BaZn ₂ Si ₂ O ₇ HT	1323,0(9)	11(1)	
Ba ₂ Si ₃ O ₈	813,1(5)	32,7(9)	BaZnSiO ₄	624,8(3)	37(2)	-9(2)
BaSiO ₃	318,1(2)	46,5(9)	Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	710,5(2)	26,7(6)	
Ba ₂ SiO ₄	442,2(5)	48(2)	Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	1574,6(8)	19,1(8)	8(3)
Zn ₂ SiO ₄	1562,8(5)	8,6(6)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ TT	188,67(3)	22,5(5)	
Ca ₂ SiO ₄	384,0(1)	25,8(8)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ HT	189,53(7)	19,0(5)	
Ca ₃ Si ₂ O ₇	644,2(3)	32,4(8)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1336,4(3)	13,4(4)	
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	396,8(1)	30,2(5)	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	298,7(1)	23,8(7)	
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	306,1(2)	21(3)				

Für das Zellvolumen V konnte in mehr als zwei Dritteln der Proben eine sehr gute bzw. in mehr als einem Zehntel eine gute Anpassung erreicht werden. Eine mäßig gute Anpassung (Standardabweichung zwischen 10 und 15%) liegt bei der HT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇ vor. Die TT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇ und auch die quadratische Regression von

BaZnSiO₄ zeigen eine mäßige Anpassung. Die quadratische Regression von Ca₂ZnSi₂O₇ zeigt sogar nur eine mäßig schlechte Anpassung (Standardabweichung zwischen 25 und 50%).

Tabelle 20: Regressionsparameter für die Gitterwinkel der monoklinen und triklinen Raumgruppen.

		y_0	$10^6 n$	$10^9 m$			y_0	$10^6 n$
		[°]	[K ⁻¹]	[K ⁻²]			[°]	[K ⁻¹]
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	α	93,17(1)	-2,3(2)		BaCa ₂ Si ₃ O ₉	α	69,70(2)	-2,7(4)
	β	115,69(1)	-0,8(2)			β	102,418(7)	-1,3(1)
	γ	91,15(2)	-1,2(7)	-2,6(7)		γ	96,85(1)	-0,2(2)
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	β	98,180(7)	2,4(1)		TT-BaZn ₂ Si ₂ O ₇	β	90,07(5)	1(2)
Ba ₂ Si ₃ O ₈	β	93,523(9)	3,0(4)	1,7(4)	Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	β	110,992(8)	-4,4(2)
Ca ₃ Si ₂ O ₇	β	119,583(5)	0,40(8)					

Das insgesamt schlechteste Bild zeigt sich bei den Regressionen der Temperaturabhängigkeit der Gitterwinkel der Proben mit monoklinem oder triklinem Kristallsystem. Lediglich je zwei Regressionen zeigen eine sehr gute bzw. gute Anpassung, ein Winkel eine mäßig gute Anpassung. Drei Winkel-Regressionen weisen eine mäßige Qualität auf. Ein Winkel zeigt eine schlechte Anpassung (quadratische Regression von Gitterwinkel γ von CaAl₂Si₂O₈), zwei Winkel zeigen eine sehr schlechte Anpassung (lineare Regression von Gitterwinkel γ von BaCa₂Si₃O₉ und Gitterwinkel β von der TT-Modifikation von BaZn₂Si₂O₇). Etliche Winkel zeigen eine Abnahme mit steigender Temperatur. Eine direkte Konsequenz für das Wärme-dehnungsverhalten kann aus diesen Werten jedoch nicht gezogen werden. Dafür müssen die Änderung der Winkel und die Änderung der Gitterparameter miteinander verrechnet werden, um drei WDK in den drei orthogonalen Raumrichtungen zu erhalten.

4.3 Richtungsabhängige Wärmedehnung

In diesem Abschnitt sollen nun sowohl die richtungsabhängigen WDK α_a , α_b und α_c (Berechnung siehe Abschnitt 2.1.6) als auch ein über die drei orthogonalen Raumrichtungen gemittelter WDK α_m dargestellt werden. Wie dieser gemittelte WDK in den verschiedenen Kristallsystemen berechnet wurde, ist im Abschnitt 2.1.5 nachzulesen.

Da für die Anpassung der Temperaturabhängigkeit vieler Gitterparameter eine lineare Regression angewendet wurde, ist der WDK dieser Gitterparameter unabhängig vom gewählten Temperaturintervall. Die WDK dieser Verbindungen sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Richtungsabhängige WDK (ohne Temperaturabhängigkeit) für die Gitterparameter a , b und c und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.

	α_a [10 ⁻⁶ /K]	α_b [10 ⁻⁶ /K]	α_c [10 ⁻⁶ /K]	α_m [10 ⁻⁶ /K]
BaSi ₂ O ₅	11,0	22,9	11,4	15,1
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	11,7	15,0	6,6	10,9
Ba ₂ Si ₃ O ₈	14,4	13,1	5,4	10,8
BaSiO ₃	18,1	12,1	15,7	15,3
Ba ₂ SiO ₄	19,4	13,7	14,2	15,8
Zn ₂ SiO ₄	2,3	---	4,0	2,9
Ca ₂ SiO ₄	6,9	11,9	6,8	8,5
Ca ₃ Si ₂ O ₇	10,5	10,6	11,2	10,6
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	5,2	3,7	3,0	4,3
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	7,0	---	9,6	7,9
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	10,1	10,1	10,5	10,0
Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	7,7	9,1	6,5	8,8

Die Anpassung eines Gitterparameters mit einem Polynom 2. Grades bewirkt eine Abhängigkeit des WDK von dem gewählten Temperaturintervall. Für die Wärmedehnung solcher Verbindungen sind in Tabelle 22 exemplarisch die WDK für die Temperaturintervalle 25–300 °C, 25–700 °C und 25–1000 °C dargestellt.

Tabelle 22: Richtungsabhängige WDK (teilweise temperaturabhängig) für die Gitterparameter a , b und c und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.

$\Delta T = 25-x$ [°C]	x	α_a [10 ⁻⁶ /K]	α_b [10 ⁻⁶ /K]	α_c [10 ⁻⁶ /K]	α_m [10 ⁻⁶ /K]
BaZnSiO ₄	300			21,8	11,9
	700	7,0	---	17,2	10,4
	1000			13,7	9,2
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	300			5,5	8,2
	700	9,6	---	7,7	9,0
	1000			9,4	9,5
Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	300	8,5			5,5
	700	9,9	4,0	4,0	6,0
	1000	11,0			6,3

Für die beiden Verbindungen, die im Temperaturbereich der Messung einen Volumensprung aufweisen, sind die WDK für verschiedene Temperaturbereiche in Tabelle 23 dargestellt. Es sind die WDK der TT- und auch der HT-Formen angegeben, und außerdem die WDK, die den Volumensprung mit enthalten.

Besonders stechen in oben aufgeführten Tabellen die Wärmedehnungswerte der HT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hervor. Diese sollen dann später noch gesondert betrachtet werden.

Tabelle 23: Richtungsabhängige WDK (der Proben mit Volumensprung) für die Gitterparameter a , b und c und eine Mittelung über die drei Raumrichtungen.

	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$				$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$				
	ΔT [°C]	α_a	α_c [$10^{-6}/\text{K}$]	α_m	ΔT [°C]	α_a	α_b	α_c	α_m
TT	25–300	8,5	5,8	7,6	25–300	25,6	20,7	6,4	17,6
TT → HT	25–350	13,2	6,9	11,1	25–300	172,8	64,4	–54,9	60,8
TT → HT	25–700	9,7	6,3	8,5	25–700	54,8	29,4	–9,0	25,1
TT → HT	25–1000	8,7	6,1	7,8	25–1000	38,5	22,0	0,7	20,4
TT → HT	300–350	38,5	13,1	30,1	300–350	764	244	–314	231
HT	350–700	6,4	5,7	6,2	350–700	–25,1	5,3	22,9	1,0
HT	350–1000	6,4	5,7	6,2	350–1000	–13,6	5,3	22,9	4,8

Zunächst sollen alle Proben betrachtet werden, die entweder keine Phasenumwandlung oder eine Phasenumwandlung mit nur geringem Volumeneffekt aufweisen.

Die höchsten WDK sind bei der TT-Modifikation $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und bei den Bariumsilicaten zu finden, eine Ausnahme bilden lediglich die α_c von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$. Die niedrigsten WDK findet man bei Zn_2SiO_4 . Ebenfalls recht niedrige WDK besitzen $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ und Ca_2SiO_4 (bei letzterer vorwiegend in Gitterparameter a).

Bei Betrachtung der Anisotropie (hier: der prozentuale Anteil des minimalen am maximalen WDK einer Probe und eines Temperaturbereiches) hebt sich auch wieder die TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hervor. Der WDK des Gitterparameters a ist mit $25,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ der höchste überhaupt gemessene. Der WDK des Gitterparameters b ist mit $20,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ebenfalls sehr hoch, wohingegen der WDK des Gitterparameters c mit $6,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ einer der niedrigsten ist, und somit nur ein Viertel so groß wie der WDK des Gitterparameters a .

Eine ebenfalls recht hohe und stark temperaturabhängige Anisotropie in der Wärmedehnung zeigt BaZnSiO_4 . Gitterparameter a besitzt einen linearen Anstieg mit der Temperatur, der WDK liegt mit $7,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im unteren Mittelfeld. Der Gitterparameter c zeigt mit zunehmender Temperatur einen flacheren Anstieg und wurde mit einer quadratischen Funktion gefittet (Regressionsparameter siehe Tabelle 18). Die WDK für die Temperaturbereiche 25 bis 300, 700 und 1000 °C sinken also von 21,8 auf 17,2 und auf $13,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Der WDK von Gitterparameter c ist bei 300 °C dreimal so groß wie der von Gitterparameter a , bei 1000 °C doppelt so groß.

$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ besitzt ebenfalls eine stark ausgeprägte, aufgrund der linearen Regression bei allen Gitterparametern allerdings in allen Temperaturbereichen konstante Anisotropie. Der WDK für Gitterparameter c ist mit $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ einer der niedrigsten gemessenen, er beträgt nur 38 % des WDK des Gitterparameters a ($14,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Im Gegensatz dazu zeigen $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ und $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ eine sehr geringe Anisotropie. Bei $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ betragen die WDK 10,1; 10,1 und $10,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ entlang der Gitterparameter a , b und c . Die WDK der Gitterparameter a und b erreichen also 96 % des WDK des Gitterparameters c . $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ weist die WDK 10,5; 10,6 und $11,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ entlang der Gitterparameter a , b und c auf. Der WDK des Gitterparameter a erreicht bei dieser Verbindung 94 % des WDK des Gitterparameters c .

Eine recht geringe Anisotropie zeigen $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Ba_2SiO_4 , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und BaSiO_3 , der Anteil des kleinsten WDK am größten WDK liegt zwischen 73 und 67 % (in der oben angegebenen Reihenfolge abnehmend).

Im Mittelfeld der Anisotropie liegen die Verbindungen $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Zn_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ und Ca_2SiO_4 auf. Hier liegt der Anteil des kleinsten am größten WDK zwischen 59 und 57 % (in der oben angegebenen Reihenfolge abnehmend).

Eine mäßig hohe Anisotropie weisen die Verbindungen BaSi_2O_5 , $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ und $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ auf. Hier liegt der Anteil des kleinsten am größten WDK zwischen 48 und 44 % (in der oben angegebenen Reihenfolge abnehmend).

4.4 Dilatometrie

4.4.1 Vergleich Sinterkörper und Presslinge

Um die hergestellten Silicate einer dilatometrischen Messung zu unterziehen, stellte sich das Problem der Herstellung der Dilatometerkörper aus den pulverförmigen Proben (siehe Abschnitt 3.4).

Die zunächst gewählte Methode der Pulversinterung in einer Pt-Au-Form brachte in den meisten Fällen Sinterkörper schlechter Qualität, die eine sehr hohe Porosität aufwiesen (siehe Tabelle 24). Die Sinterung mit Vorverdichtung zeigte bezüglich der Porosität bessere Ergebnisse. Jedoch waren auch diese Presslinge in den meisten Fällen nicht dicht gesintert.

Tabelle 24: Pyknometrisch gemessene Porositäten der Dilatometerkörper.

Sk: Sinterkörper, temperaturbehandelt in PtAu-Form; **Pr:** Presslinge, temperaturbehandelt nach kalt-isostatischer Vorverdichtung, siehe auch Abschnitt 3.4).

Probe	Porosität [%]		Probe	Porosität [%]	
	Sk	Pr		Sk	Pr
BaSi ₂ O ₅	41	28	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	---	19
Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	56	---	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	---	28
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	49	19	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	---	24
Ba ₂ Si ₃ O ₈	47	26	BaCa ₂ Si ₃ O ₉	---	14
BaSiO ₃	41	19	BaZn ₂ Si ₂ O ₇	---	4
Ba ₂ SiO ₄	---	22	BaZnSiO ₄	---	23
Zn ₂ SiO ₄	2	---	Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	---	15
Ca ₂ SiO ₄	---	34	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	---	15
Ca ₃ Si ₂ O ₇	33	---	Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	---	19
CaSiO ₃	31	---			

Die Proben, die zunächst ohne Vorverdichtung zu Dilatometerkörpern verarbeitet wurden, wurden später mit Hilfe der verbesserten Verfahrensweise nochmals hergestellt. So konnte für vier verschiedene Proben ein direkter Vergleich dieser Herstellungsvarianten erfolgen. Dieser zeigte für die unterschiedlichen Proben auch verschiedene Ergebnisse. Dazu sollen nun die prozentualen relativen Längenänderungen der Dilatometerkörper in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden.

Eine gute Übereinstimmung zwischen Sinterkörper- und Presslingsmessung liegt bei Ca₃Si₂O₇ vor. Im Temperaturbereich bis 760 °C liegt letztere leicht über den beiden Sinterkörpermessungen, oberhalb dieser Temperatur leicht darunter. Auch BaSi₂O₅ (siehe Abbildung 18) zeigt eine recht gute Übereinstimmung beider Präparationsmethoden. In den Temperaturbereichen 25–160 °C und 875–910 °C liegen die Kurven übereinander, im Temperaturbereich 160–875 °C liegt die Kurve des Presslings oberhalb der Sinterkörpermessung.

Die Proben Ba₂Si₃O₈, BaSiO₃ (siehe Abbildung 19) und Ba₅Si₈O₂₁ (ohne Abbildung) zeigen ein anderes Verhalten. Hier liegen die Messkurven der Presslinge jeweils deutlich oberhalb der Messkurven der Sinterkörper. Betrachtet man z. B. die relative Längenänderung bei 700 °C, so erreichen die Werte der Sinterkörpermessungen nur 78 bzw. 85 % (Längs- bzw. Quermessung von BaSiO₃) und 83 % (Längs- und Quermessung von Ba₂Si₃O₈) der jeweiligen Werte der Messung am Pressling.

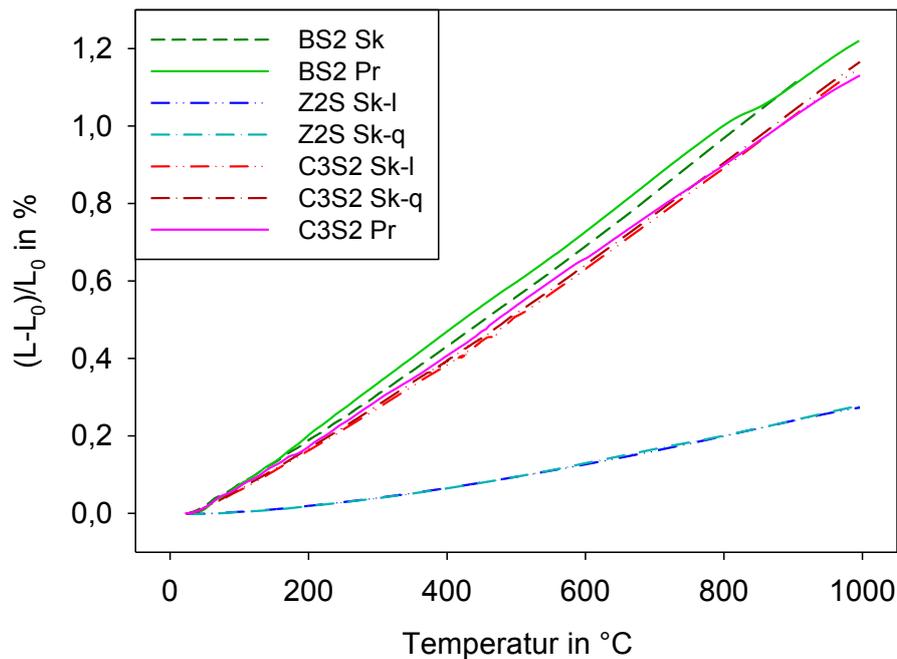


Abbildung 18: Relative Längenänderung einiger Dilatometerkörper im Vergleich der Präparationsmethoden.

BS2: BaSi_2O_5 ; Z2S: Zn_2SiO_4 ; C3S2: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; Pr: Pressling; Sk: Sinterkörper sowie ; Sk-l: Sinterkörper Längsmessung; Sk-q: Sinterkörper Quermessung.

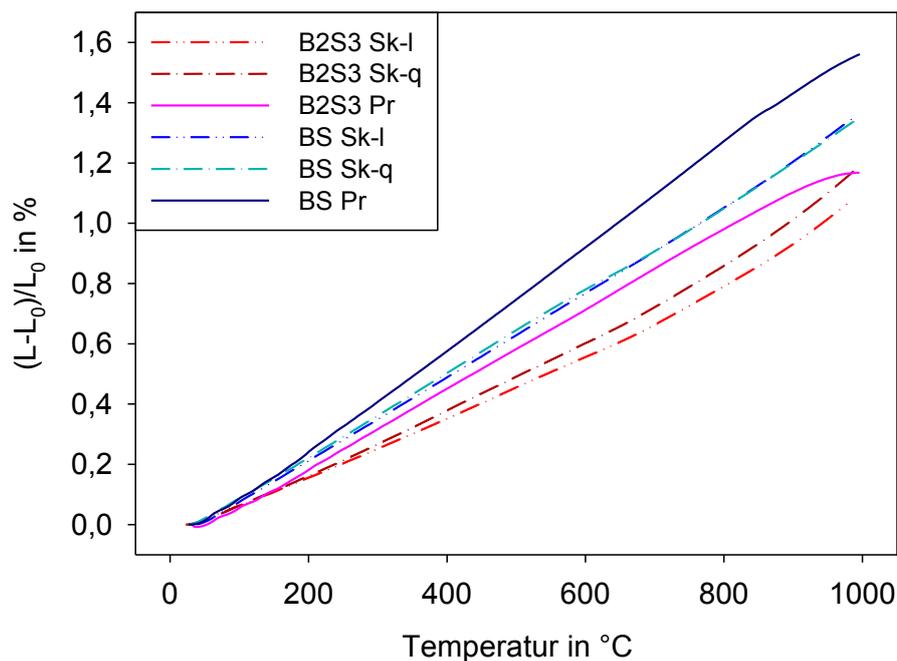


Abbildung 19: Relative Längenänderung einiger Dilatometerkörper im Vergleich der Präparationsmethoden.

B2S3: $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$; BS: BaSiO_3 ; Pr: Pressling; Sk-l: Sinterkörper Längsmessung; Sk-q: Sinterkörper Quermessung .

Betrachtet man die Differenzen innerhalb der Sinterkörpermessungen (bei Längs- und Quermessung, siehe Abschnitt 3.4), so fallen diese deutlich geringer aus. Für Zn_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (siehe Abbildung 18), BaSiO_3 (siehe Abbildung 19) und CaSiO_3 (ohne Abbildung) liegen die beiden Messkurven sehr gut bzw. recht gut übereinander. $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ zeigt größere Abweichungen im Vergleich der verschiedenen Messrichtungen des Dilatometerkörpers, jedoch sind die-

se geringer als die Abweichungen zwischen den verschiedenen Präparationsmethoden. Bei 700 °C liegen Werte der relativen Längenänderung der Sinterkörper-Längsmessung von Ba₂Si₃O₈ bei 92 % der relativen Längenänderung der Sinterkörper-Quermessung. Für die anderen oben erwähnten Proben liegen diese Werte zwischen 97 und 100 %.

In den folgenden Tabellen sind die Regressionsparameter für die Proben dargestellt, bei denen mit verschiedenen Methoden Dilatometerkörper hergestellt wurden, in Tabelle 25 die Werte der Bariumsilicate, in Tabelle 26 die Werte der weiteren Silicate. Es sind die Parameter für die Formel $y = y_0 \cdot (1 + n \cdot T + m \cdot T^2 + p \cdot T^3)$ dargestellt, sodass aus den Parametern n , m und p direkt die Werte für die Regression der Wärmedehnung abgelesen werden können: $\alpha_y = n + 2m \cdot T + 3p \cdot T^2$. Diese Formeln sind analog den für die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter beschriebenen Formeln (siehe Abschnitt 2.1.6).

Tabelle 25: Regressionsparameter der Bariumsilicate, alle Dilatometerkörper.

Pr: Pressling; **Sk:** Sinterkörper; **Sk-l:** Sinterkörper in Längsmessung; **Sk-q:** Sinterkörper in Quermessung.

	BaSi ₂ O ₅ Pr 25–800 °C	BaSi ₂ O ₅ Pr 860–970 °C	BaSi ₂ O ₅ Sk 25–910 °C	
y_0 [mm]	5,45712(6)	5,4591(2)	21,99254(2)	
$10^6 n$ [K ⁻¹]	12,71(6)	12,47(4)	10,732(4)	
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,060(7)		0,2225(5)	
	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Pr 25–850 °C	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Pr 850–995 °C	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Sk 25–625 °C	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Sk 660–870 °C
y_0 [mm]	4,47750(4)	5,82(5)	24,89218(3)	24,9390(4)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	13,33(4)	-784(18)	10,030(8)	3,79(4)
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,128(5)	92(3)	0,148(1)	0,633(2)
$10^{10} p$ [K ⁻³]		-3,5(1)		
	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Sk-l 25–685 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Sk-l 685–980 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Sk-q 25–650 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Sk-q 650–995 °C
y_0 [mm]	24,09336(3)	24,195(2)	17,33405(3)	17,4016(6)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	8,961(7)	-3,5(1)	9,56(1)	-2,12(9)
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,128(1)	1,053(9)	0,179(2)	1,047(5)
	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Pr 120–820 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Pr 825–995 °C	BaSiO ₃ Pr 25–850 °C	BaSiO ₃ Pr 865–995 °C
y_0 [mm]	4,49620(1)	5,03(2)	4,83664(6)	4,767(6)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	13,331(6)	-362(12)	15,42(6)	51(3)
$10^8 m$ [K ⁻²]		44(1)	0,173(7)	-1,9(2)
$10^{10} p$ [K ⁻³]		-1,71(5)		
	BaSiO ₃ Sk-l 40–825 °C	BaSiO ₃ Sk-l 830–995 °C	BaSiO ₃ Sk-q 25–545 °C	BaSiO ₃ Sk-q 550–995 °C
y_0 [mm]	24,5950(1)	24,699(3)	17,1423(1)	17,1857(9)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	13,55(2)	2,6(2)	13,08(5)	6,5(1)
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,042(2)	0,75(1)	0,144(8)	0,504(9)

Tabelle 26: Regressionsparameter der Calciumsilicate CaSiO_3 und $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ und Zinkorthosilicat Zn_2SiO_4 , alle Dilatometerkörper.**Pr: Pressling; Sk-l: Sinterkörper in Längsmessung; Sk-q: Sinterkörper in Quermessung).**

	CaSiO_3 Sk-l 20–600 °C	CaSiO_3 Sk-l 670–995 °C	CaSiO_3 Sk-q 25–995 °C
y_0 [mm]	20,1644(1)	20,1511(1)	13,1150(1)
$10^6 n$ [K^{-1}]	9,78(4)	68,1(2)	10,50(3)
$10^8 m$ [K^{-2}]	0,197(6)		0,083(3)
	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Sk -l 25–455 °C	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Sk -l 500–990 °C	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Sk-q 25–995 °C
y_0 [mm]	21,6831(2)	21,6567(2)	16,7433(1)
$10^6 n$ [K^{-1}]	9,04(8)	13,11(1)	10,07(3)
$10^8 m$ [K^{-2}]	0,34(2)		0,214(3)
	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Pr 180–950 °C	Zn_2SiO_4 Sk-l 25–995 °C	Zn_2SiO_4 Sk-q 25–995 °C
y_0 [mm]	11,0217(1)	24,80898(6)	15,77935(5)
$10^6 n$ [K^{-1}]	12,20(1)	0,54(2)	0,41(2)
$10^8 m$ [K^{-2}]		0,345(4)	0,390(5)
$10^{10} p$ [K^{-3}]		–0,0117(3)	–0,0148(3)

Für den im nächsten Abschnitt folgenden Vergleich der verschiedenen Silicate wurde von den Proben mit unterschiedlich präparierten Dilatometerkörpern jeweils eine Messung ausgewählt. Lag eine Presslingsmessung vor, so wurde diese für die folgenden Vergleiche herangezogen.

Bei CaSiO_3 wurde die Quermessung des Sinterkörpers ausgewählt, da diese die bessere Qualität aufwies (Fit über den gesamten Temperaturbereich der Probe möglich). Für Zn_2SiO_4 unterschieden sich die Messungen nicht in der Qualität. Es wurde die Längsmessung für die weiteren Vergleiche herangezogen.

4.4.2 Vergleich der Silicate

Für den Vergleich der Silicate untereinander sind diese – zusammengefasst in verschiedenen Gruppen – in Diagrammen gezeigt, die die prozentuale relative Längenänderung der Dilatometerkörper in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Auch werden die Regressionsparameter der Fitkurven – die die WDK repräsentieren – tabellarisch aufgelistet.

Abbildung 20 zeigt die relative Längenänderung der Bariumsilicat-Dilatometerkörper. Die höchste relative Längenänderung von 1,10% (bei 700 °C; auch alle folgenden Werte sind bei dieser Temperatur angegeben) weist BaSiO_3 auf, die niedrigsten $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, BaSi_2O_5 und $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ mit Werten zwischen 0,85 und 0,89%. $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und Ba_2SiO_4 liegen im Mittelfeld mit 0,94 und 1,02% relative Längenänderung. Trotzdem weisen alle Bariumsilicate sehr hohe

Wärmedehnungen auf: der niedrigste Wert beträgt immerhin über drei Viertel (78%) des höchsten Wertes.

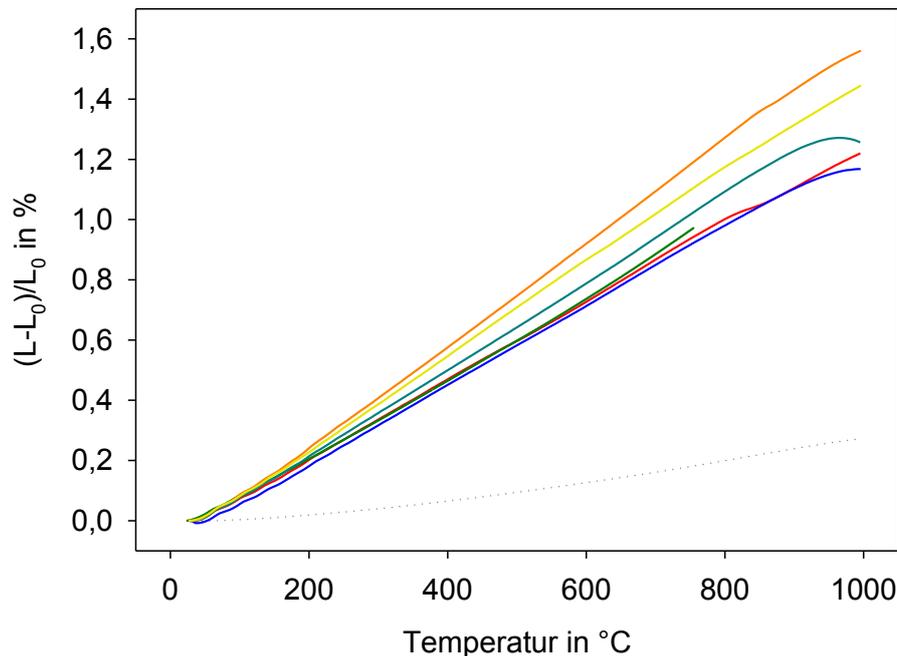


Abbildung 20: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Bariumsilicate.

Rot: BaSi_2O_5 ; grün: $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$; türkis: $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$; blau: $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$; orange: BaSiO_3 ; gelb: Ba_2SiO_4 (beste Auswahl der verschiedenen Dilatometerkörper). Zum Vergleich ist als grau-gepunktete Linie ebenfalls die minimale gemessene relative Längenänderung (Zn_2SiO_4) dargestellt.

Tabelle 27: Regressionsparameter der Bariumsilicate, Auswahl der besten Dilatometermessungen.

	BaSi ₂ O ₅ Pr 25–800 °C	BaSi ₂ O ₅ Pr 860–970 °C	Ba ₃ Si ₅ O ₁₃ Sk 25–755 °C	
y_0 [mm]	5,45712(6)	5,4591(2)	24,93170(3)	
$10^6 n$ [K ⁻¹]	12,71(6)	12,47(4)	11,459(7)	
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,060(7)		0,2370(9)	
	BaSiO ₃ Pr 25–850 °C	BaSiO ₃ Pr 865–995 °C	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Pr 25–850 °C	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ Pr 850–995 °C
y_0 [mm]	4,83664(6)	4,767(6)	4,47750(4)	5,82(5)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	15,42(6)	51(3)	13,33(4)	-784(18)
$10^8 m$ [K ⁻²]	0,173(7)	-1,9(2)	0,128(5)	92(3)
$10^{10} p$ [K ⁻³]				-3,5(1)
	Ba ₂ SiO ₄ Pr 120–800 °C	Ba ₂ SiO ₄ Pr 800–995 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Pr 120–820 °C	Ba ₂ Si ₃ O ₈ Pr 825–995 °C
y_0 [mm]	8,07304(5)	8,0851(1)	4,49620(1)	5,03(2)
$10^6 n$ [K ⁻¹]	15,83(1)	13,88(2)	13,331(6)	-362(12)
$10^8 m$ [K ⁻²]				44(1)
$10^{10} p$ [K ⁻³]				-1,71(5)

BaSiO_3 zeigt nicht nur die höchste Wärmedehnung der Bariumsilicate, sondern auch den höchsten Wert aller Messungen (mit Ausnahme von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, das seine noch größere Wärmedehnung durch eine Phasenumwandlung erreicht).

Die Regressionsparameter der Fitkurven der Dilatometerkurven der Bariumsilicate sind in Tabelle 27 dargestellt.

Die Parameter n , m und p geben Auskunft über die WDK und ihre Temperaturabhängigkeit (siehe auch Abschnitt 2.1.6). Für bei bestimmten Temperaturen berechnete Wärmedehnungen siehe auch Tabelle 32 in Abschnitt 4.5.

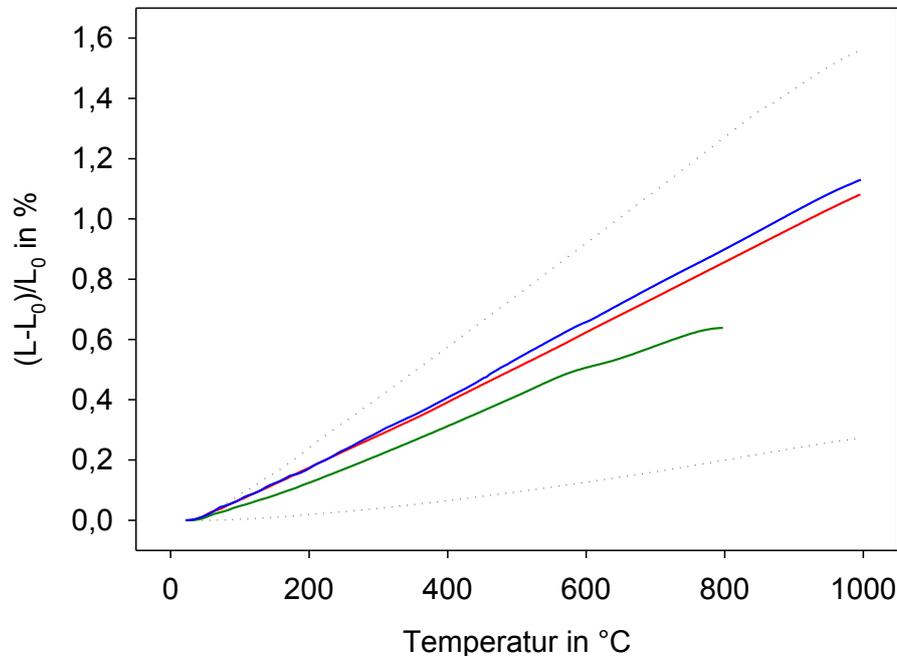


Abbildung 21: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Calciumsilicate.

Rot: CaSiO_3 ; grün: Ca_2SiO_4 ; blau: $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (beste Auswahl der verschiedenen Dilatometerkörper). Zum Vergleich sind als grau-gepunktete Linien ebenfalls die minimale (Zn_2SiO_4) und die maximale (BaSiO_3) gemessene relative Längenänderung dargestellt.

Tabelle 28: Regressionsparameter der Calciumsilicate, Zinkorthosilicat und der ternären Silicate, Auswahl der besten Dilatometermessungen.

	CaSiO_3 Sk-q 25–995 °C	Ca_2SiO_4 20–800 °C	$\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 15–995 °C	$\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ 20–925 °C
y_0 [mm]	13,1150(1)	10,7283(1)	18,91440(7)	8,32780(6)
$10^6 n$ [K^{-1}]	10,50(3)	4,9(1)	10,24(2)	7,66(3)
$10^8 m$ [K^{-2}]	0,083(3)	1,26(3)	0,158(2)	-0,053(3)
$10^{10} p$ [K^{-3}]		-0,105(3)		
	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Pr 180–950 °C	Zn_2SiO_4 Sk-l 25–995 °C	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 150–990 °C	
y_0 [mm]	11,0217(1)	24,80898(6)	18,65588(9)	
$10^6 n$ [K^{-1}]	12,20(1)	0,54(2)	10,08(2)	
$10^8 m$ [K^{-2}]		0,345(4)	0,040(2)	
$10^{10} p$ [K^{-3}]		-0,0117(3)		

Abbildung 21 zeigt die Dilatometerkurven der Calciumsilicate. Alle Kurven liegen unterhalb der der Bariumsilicate. $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ und CaSiO_3 zeigen eine deutlich höhere Wärmedehnung als Ca_2SiO_4 und betragen mit 0,78 und 0,74% relative Längenänderung sogar 71 bzw. 68% des

Maximalwertes von BaSiO_3 . Ca_2SiO_4 weist mit 0,58% relative Längenänderung nur etwas mehr als die Hälfte (53%) des Maximalwertes.

Die Regressionsparameter der Fitkurven der Dilatometerkurven der Calciumsilicate sind in Tabelle 28 dargestellt.

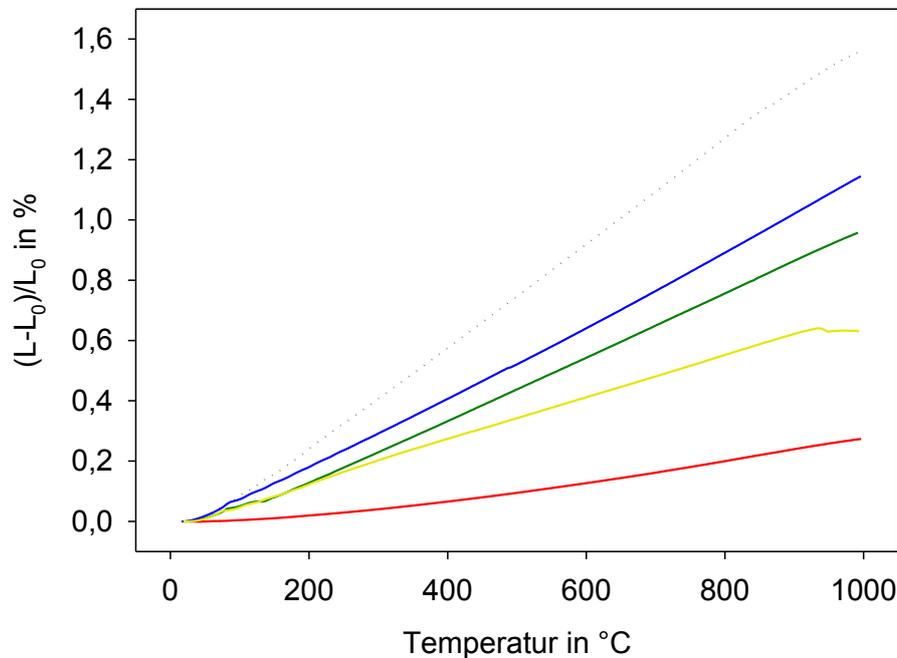


Abbildung 22: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper von Zn_2SiO_4 (beste Auswahl der verschiedenen Dilatometerkörper) und der binären und ternären Silicate. Rot: Zn_2SiO_4 ; grün: $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$; gelb: $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; blau: $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$. Zum Vergleich ist als graupunktete Linie ebenfalls die maximale gemessene relative Längenänderung (BaSiO_3) dargestellt.

Abbildung 22 zeigt die Dilatometerkurven von Zinkorthosilicat, der binären Barium-Calcium- und Calcium-Zink-Silicate, sowie des ternären Barium-Calcium-Zink-Silicates. $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ist in seiner Wärmedehnung vergleichbar mit $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (0,77% relative Längenänderung, entspricht 70% des Wertes von BaSiO_3). $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ liegt mit seiner relativen Längenänderung von 0,65% zwischen den Werten von CaSiO_3 und Ca_2SiO_4 (entsprechend 59% des Maximalwertes bei BaSiO_3).

Bei Zn_2SiO_4 ist der kleinste Wert der relativen Längenänderung gemessen worden: 0,16%, was nur 15% des Wertes von BaSiO_3 entspricht. Fasst man hier noch einmal die drei Orthosilicate zusammen, so ergibt sich in der Reihe Ba-Ca-Zn ein konstanter Abfall der relativen Längenänderung von 1,02–0,58–0,16%.

Es sei an dieser Stelle nochmals auf Tabelle 32 in Abschnitt 4.5 verwiesen, die anhand oben dargestellter Regressionsparameter die WDK für die Temperaturbereiche 25 bis 300; 700 und 1000 °C zeigt.

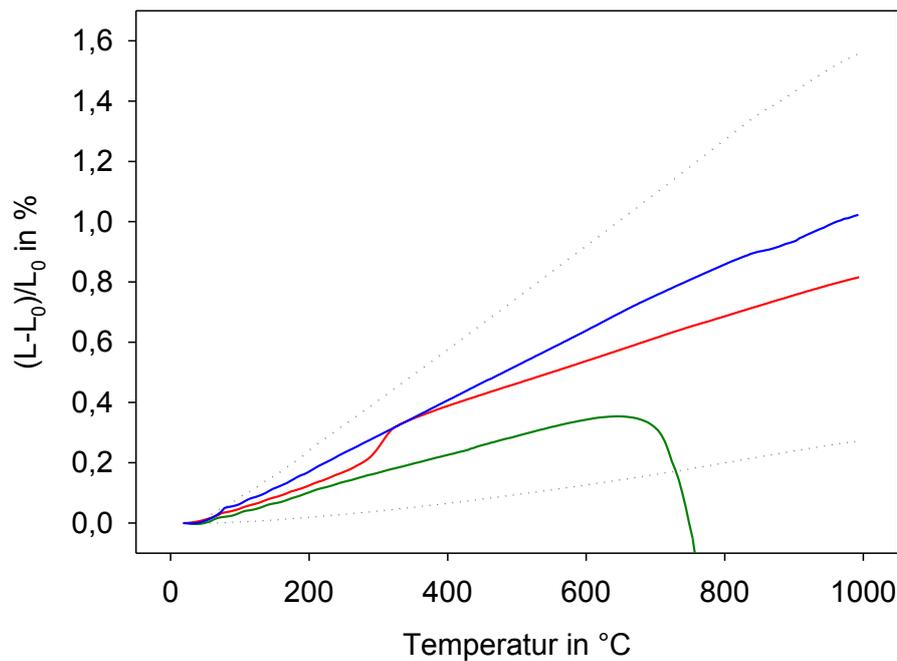


Abbildung 23: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Alumosilicate.

Rot: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; grün: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; blau: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Zum Vergleich sind als grau-gepunktete Linien ebenfalls die minimale (Zn_2SiO_4) und die maximale (BaSiO_3) gemessene relative Längenänderung dargestellt.

Tabelle 29: Regressionsparameter der Dilatometermessungen der Alumosilicate.

	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 20–280 °C	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 350–995 °C	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 215–550 °C	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 555–650 °C
y_0 [mm]	5,27923(5)	5,2832(1)	5,84899(3)	5,798(3)
$10^6 n$ [K^{-1}]	5,3(1)	8,49(5)	6,11(1)	37(2)
$10^8 m$ [K^{-2}]	0,83(4)	-0,087(4)		-2,8(1)
	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 125–700 °C	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 700–850 °C	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 875–995 °C	
y_0 [mm]	18,31901(5)	18,24(1)	18,343(2)	
$10^6 n$ [K^{-1}]	11,664(6)	24(1)	9,6(1)	
$10^8 m$ [K^{-2}]		-0,93(9)		

In Abbildung 23 sind die Dilatometerkurven der Alumosilicate zu sehen. Sowohl $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ als auch $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zeigen Phasenumwandlungen innerhalb des Messbereiches (siehe Abschnitt 2.2.4). Bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ist die sprunghafte Änderung der relativen Längenänderung im Temperaturbereich zwischen 275 und 325 °C gut zu erkennen. Bei $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zeigt sich ab 650 °C ein starker Abfall der Dilatometerkurve, was auf eine Zerstörung des Dilatometerkörpers hindeutet.

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ weist mit 0,76% die höchste relative Längenänderung der Alumosilicate auf, was auch im Vergleich aller Silicate recht hoch ist, entspricht es doch 69% des Maximalwertes von BaSiO_3 . $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ liegt mit 0,62% relativer Längenänderung im Mittelfeld (56% vom Maximalwert), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ weist mit 0,35% (bei 650 °C, entsprechend Kurvenmaximum), eine geringe relative Längenänderung auf (32% des Maximalwertes).

Die in Abbildung 24 dargestellten Dilatometerkurven der Bariumzinksilicate zeigen für BaZnSiO_4 und $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ mit 0,68 und 0,59% eine relative Längenänderung im Mittelfeld aller gemessenen Silicate, entsprechend 63 und 54% vom Wert des BaSiO_3 .

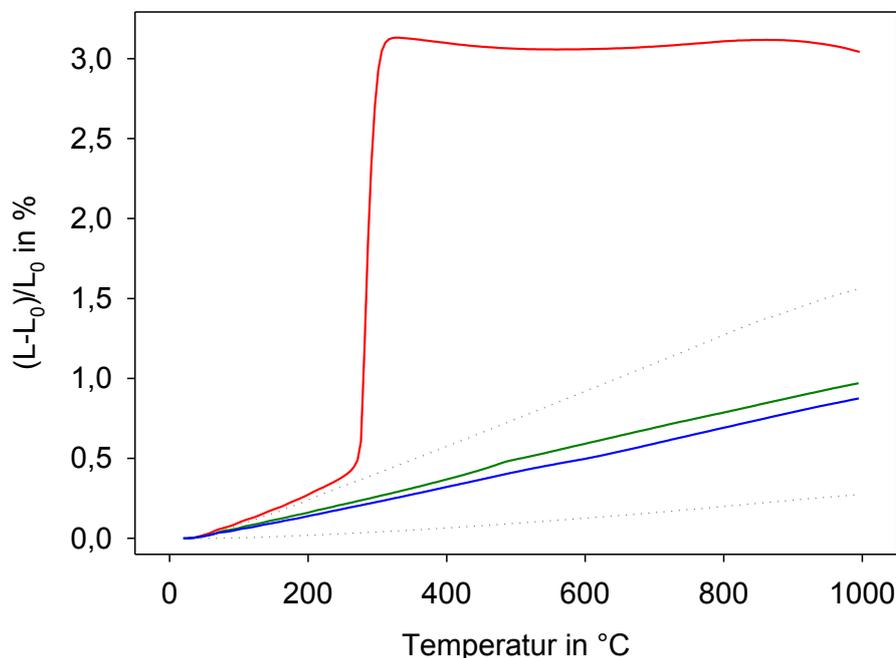


Abbildung 24: Relative Längenänderung der Dilatometerkörper der Bariumzinksilicate.

Rot: $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; grün: BaZnSiO_4 ; blau: $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Zum Vergleich sind als grau-gepunktete Linien ebenfalls die minimale (Zn_2SiO_4) und die maximale (BaSiO_3) gemessene relative Längenänderung dargestellt.

Tabelle 30: Regressionsparameter der Dilatometermessungen der Bariumzinksilicate.

	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I 25–250 °C	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I 340–840 °C	$\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 20–995 °C
y_0 [mm]	8,9269(1)	9,2364(6)	18,6446(1)
$10^6 n$ [K^{-1}]	10,7(2)	-12,3(2)	8,40(3)
$10^8 m$ [K^{-2}]	2,37(8)	1,05(2)	0,075(3)
	BaZnSiO_4 20–450 °C	BaZnSiO_4 490–995 °C	
y_0 [mm]	23,2141(2)	23,2223(2)	
$10^6 n$ [K^{-1}]	8,72(7)	9,70(1)	
$10^8 m$ [K^{-2}]	0,28(1)		

Das $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ weist ein außergewöhnliches Verhalten auf. Es zeigt eine sprunghafte Veränderung der relativen Längenänderung im Temperaturbereich 260–320 °C. Die relative Längenänderung in diesem Temperaturbereich beträgt 2,70%. Diese Beobachtung korreliert mit der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Phasenänderung. Oberhalb dieses Sprunges zeigt die Dilatometerkurve ein recht konstantes Plateau bis 1000 °C. Im Anschluss an die Messung war der Dilatometerkörper durch die starke Volumenänderung zu Pulver zerfallen. Die Wärme-dehnung von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ weist allerdings eine starke Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren auf, siehe dazu Abschnitt 4.6.1.

Somit ist die relative Längenänderung von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sogar größer als die von BaSiO_3 . Letztere Verbindung wurde jedoch für den Vergleich mit den anderen Silicaten bevorzugt, da sie eine konstante Wärmedehnung über den gesamten Messbereich zeigt und so die hier exemplarisch verglichenen relativen Längenänderungen von 25–700 °C auch gut das Verhältnis bei anderen Temperaturen repräsentieren.

Bei vielen Dilatometer-Messungen fällt auf, dass eine Anpassung über den gesamten Temperaturbereich nicht mit einem Polynom möglich ist. Vor allem in den Temperaturbereichen 25 bis etwa 100 °C und etwa 850 bis 1000 °C ist oft ein deutliches Abweichen vom Mittelteil der Kurve zu sehen. Wenn man das Abknicken der Dilatometerkurve als nicht der natürlichen Wärmedehnung zugehörig deutet, kann man den Verlauf der Kurve im mittleren Temperaturbereich der Kurve auf die höheren Temperaturen extrapolieren. Die Ergebnisse der Berechnungen des WDK für die Temperaturbereiche 25 bis 300; 700 und 1000 °C sowohl für eine im Hochtemperaturbereich extrapolierte als auch eine angepasste Dilatometerkurve sind in Tabelle 31 dargestellt.

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse aus der Dilatometrie und der HT-XRD miteinander verglichen werden.

Tabelle 31: Dilatometrisch ermittelte WDK – Unterschiede zwischen bei hoher Temperatur extrapolierter und bei hoher Temperatur angepasster Messkurve.

Die Regressionsparameter für die dargestellten Proben befinden sich in Tabelle 27 (Bariumsilicate), Tabelle 29 (Alumosilicate) und Tabelle 30 (Bariumzinksilicate). In dieser Tabelle sind ausschließlich die Ergebnisse von Presslingen dargestellt. Fit l: lineare Regression; fit q: Regression mit Polynom 2. Grades; fit c: Regression mit Polynom 3. Grades.

$\alpha [10^{-6}/\text{K}], \Delta T = 25-x^\circ\text{C}$							
Probe	Messung/ Regression	x 1000	Probe	Messung/ Regression	x 300	x 700	x 1000
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	fit l 120–820 °C	13,3	BaSi_2O_5	fit q 25–800 °C	12,9	13,1	13,3
	fit c 825–995 °C	12,5		fit l 860–970 °C			
Ba_2SiO_4	fit l 120–800 °C	15,8	$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	fit q 25–850 °C	13,7	14,2	14,6
	fit l 800–995 °C	15,4		fit c 850–995 °C			
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	fit l 215–550 °C	6,1	BaSiO_3	fit q 25–850 °C	16,0	16,7	17,2
	fit q 555–650 °C	5,7 ^a		fit q 865–995 °C			
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	fit l 125–700 °C	11,7	BaZnSiO_4	fit l 490–995 °C			9,7
	fit q 700–850 °C,	10,9		fit q 20–465 °C,	9,6	10,3	10,1
	fit l 875–995 °C			fit l 490–995 °C			

^a bis 650 °C

4.5 Methodenvergleich WDK-Messung

Die jeweiligen Silicate wurden sowohl mittels HT-XRD als auch mittels Dilatometrie bezüglich ihrer Wärmedehnung untersucht. Bei einigen Silicaten wurden auch auf verschiedene Weise Dilatometerproben hergestellt, was bereits im vorangegangenen Abschnitt (4.4.1) dargestellt wurde. Die Vorbereitung der Proben für Dilatometrie und HT-XRD und auch die Durchführung der Messung (z. B. Temperaturverlauf) unterscheiden sich beträchtlich (siehe Abschnitte 3.3 und 3.4), sodass eventuelle Abweichungen nicht unerwartet wären. Die genauen Ergebnisse – wieder die WDK für die Temperaturbereiche 25 bis 300; 700 und 1000 °C – sind in Tabelle 32 zusammengefasst und sollen nun ausführlich vorgestellt werden. Für die Dilatometermessungen wurden ausschließlich die Ergebnisse der Presslinge (siehe Abschnitte 3.4 und 4.4.1) verwendet.

Zunächst lässt sich festhalten, dass es keine einheitliche Aussage darüber gibt, welche Methode stets die größeren bzw. kleineren Werte liefert. Es gibt wenige Proben, die eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden liefern (der Anteil der Differenz zwischen WDK aus Dilatometrie und WDK aus HT-XRD am WDK aus der HT-XRD ist betragsmäßig kleiner als 5%): Ba_2SiO_4 und $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ in allen Temperaturbereichen, sowie BaSiO_3 bis 300 °C, Zn_2SiO_4 bis 1000 °C, Ca_2SiO_4 bis 700 °C, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bis 1000 °C und BaZnSiO_4 bis 700 °C.

Lediglich bei BaSi_2O_5 und bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ liegt die Dilatometer-Messung des WDK in allen Temperaturbereichen deutlich unter der HT-XRD-Messung. Bei BaSi_2O_5 erreicht der Wert des dilatometrischen WDK etwa 85% des diffraktometrisch ermittelten WDK. Bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ schwankt dieser Anteil je nach Temperaturbereich zwischen 71 und 82%.

Bei Zn_2SiO_4 zeigt die diffraktometrische Ausdehnung einen linearen Anstieg im gesamten Temperaturbereich (Regressionsparameter für die Gitterparameter a und c siehe Tabelle 16 und Tabelle 18). Die Dilatometerkurve musste mit einem Polynom 3. Grades gefittet werden (Parameter siehe Tabelle 28, Darstellung siehe Abbildung 22) und zeigt einen deutlich geringeren Anstieg im Bereich geringerer Temperatur. Der Anteil des dilatometrisch gemessenen am diffraktometrisch gemessenen WDK beträgt bei 300 °C lediglich 54%, bei 700 °C 86% und liegt bei 1000 °C sogar leicht über diesem (siehe oben).

Tabelle 32: Vergleich der dilatometrischen und der gemittelten WDK aus den HT-XRD-Messungen.
Pr: Pressling; Sk-l: Sinterkörper in Längsmessung; fit l: lineare Regression; fit q: Regression mit Polynom 2. Grades; fit c: Regression mit Polynom 3. Grades.

Probe	Messung/Regression	α [$10^{-6}/\text{K}$]		
		300	700	1000
BaSi ₂ O ₅	Dil. Pr fit q 25 – 800°C	12,9	13,1	13,3
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		15,1	
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	Dil. Pr fit q 25 – 850°C	13,7	14,2	14,6
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		10,9	
Ba ₂ Si ₃ O ₈	Dil. Pr fit l 120 – 820°C		13,3	
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		10,8	
BaSiO ₃	Dil. Pr fit q 25 – 850°C	16,0	16,7	17,2
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		15,3	
Ba ₂ SiO ₄	Dil. Pr fit l 120 – 800°C		15,8	
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		15,8	
Zn ₂ SiO ₄	Dil. Sk-l fit c 25 – 995°C	1,5	2,4	2,9
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		2,9	
Ca ₂ SiO ₄	Dil. Pr fit c 20 – 800°C	7,9	8,7	7,0
	HT-XRD, fit l 25 – 900°C		8,5	
Ca ₃ Si ₂ O ₇	Dil. Pr fit l 180 – 950°C		12,2	
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		10,6	
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Dil. Pr fit q 20 – 280°C, fit q 350 – 995°C	7,9 ^a	9,1	8,5
	HT-XRD, fit l 25 – 300°C, 350 – 990°C	7,5	8,5	7,8
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Dil. Pr fit l 215 – 550°C		6,1	
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		4,3	
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Dil. Pr fit l 125 – 700°C		11,7	
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		7,9	
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Dil. Pr fit q 15 – 995°C	10,8	11,4	11,9
	HT-XRD, fit l 25 – 990°C		10,0	
BaZn ₂ Si ₂ O ₇	Dil. Pr fit q 25 – 250°C, fit q 340 – 840°C	17,2 ^b	45,6	38,5 ^c
	HT-XRD, fit l 25 – 300°C	17,6		
	HT-XRD, fit q/l 300 – 900°C	60,8	25,1	20,4
BaZnSiO ₄	Dil. Pr fit l 490 – 995°C, verw. ab 25°C		9,7	
	HT-XRD, fit q 25 – 990°C	11,9	10,4	9,2
Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇	Dil. Pr fit q 20 – 995°C	8,6	8,9	9,2
	HT-XRD, fit l 25 – 800°C		8,8	
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Dil. Pr fit q 150 – 990°C	10,2	10,4	10,5
	HT-XRD, fit q 25 – 990°C	8,2	9,0	9,5
Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	Dil. Pr fit q 25 – 925°C	7,5	7,3	7,1
	HT-XRD, fit q 25 – 990°C	5,5	6,0	6,3

^a bis 280°C; ^b bis 250°C; ^c bis 840°C

Bei Ca_2SiO_4 ist die Abweichung der beiden Messmethoden ebenfalls nicht gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich verteilt: der dilatometrische WDK von 25–300 °C und 25–1000 °C ist niedriger als der diffraktometrische (93 bzw. 82 %), der von 25–700 °C geringfügig höher (siehe oben).

In etwas weniger als der Hälfte aller Fälle ist jedoch der dilatometrisch gemessene WDK höher als der diffraktometrisch gemessene, so bei $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, BaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$. Bei einem Großteil dieser Silicate (BaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ und $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) liegt die Abweichung jedoch nur in einem mäßig hohen Bereich (Anteil des diffraktometrisch gemessenen am dilatometrisch gemessenen WDK zwischen 85 und 95 %). Lediglich die Proben $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ und $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ zeigen eine deutlich höhere Abweichung (Anteil des diffraktometrisch gemessenen am dilatometrisch gemessenen WDK zwischen 75 und 85 %). Eine ziemlich große Differenz ist bei $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ zu finden, mit einem Anteil des diffraktometrisch gemessenen am dilatometrisch gemessenen WDK von 66–75 % bzw. 66–72 %.

4.6 $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen ($M = \text{Mg}, \text{Co}$)

4.6.1 Besonderheiten von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Das Bariumzinksilicat $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde im Rahmen dieser Arbeit einmal für die HT-XRD-Messungen (I), einmal für die Barium-Cobalt-Mischkristallreihe (II, praktische Arbeiten durchgeführt von Matthias Grosch) untersucht. Das $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I wurde wie alle HT-XRD-Proben aus den Rohstoffen (hier: BaCO_3 , ZnO und SiO_2 , siehe Tabelle 14) durch Festkörperreaktion gewonnen. Als Reaktionsgefäß wurde ein Platin-Tiegel genutzt (siehe auch Abschnitt 3.1). Für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II wurde auf gleiche Weise verfahren, nur wurde als Reaktionsgefäß ein Korund-Tiegel genutzt. Abbildung 25 zeigt die dilatometrisch gemessenen Wärmedehnungen der beiden Proben.

$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I zeigt nicht nur eine höhere Wärmedehnung für die TT-Phase bis ca. 250 °C, sondern auch einen bedeutend stärker ausgeprägten Phasensprung. Ebenso ist der Phasensprung bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II bei leicht erhöhter Temperatur zu finden (siehe Tabelle 34). Der Kurvenverlauf der HT-Phase ist für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I annähernd waagrecht, für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II leicht abfallend. Da jedoch nach einem solch starken Volumensprung die Dilatometerkörper nicht mehr intakt waren, kann der Kurvenverlauf der beiden Proben im Hochtemperaturbe-

reich nicht miteinander verglichen werden. Die Regressionsparameter der beiden Bariumzinksilicate sind in Tabelle 33 gegenübergestellt.

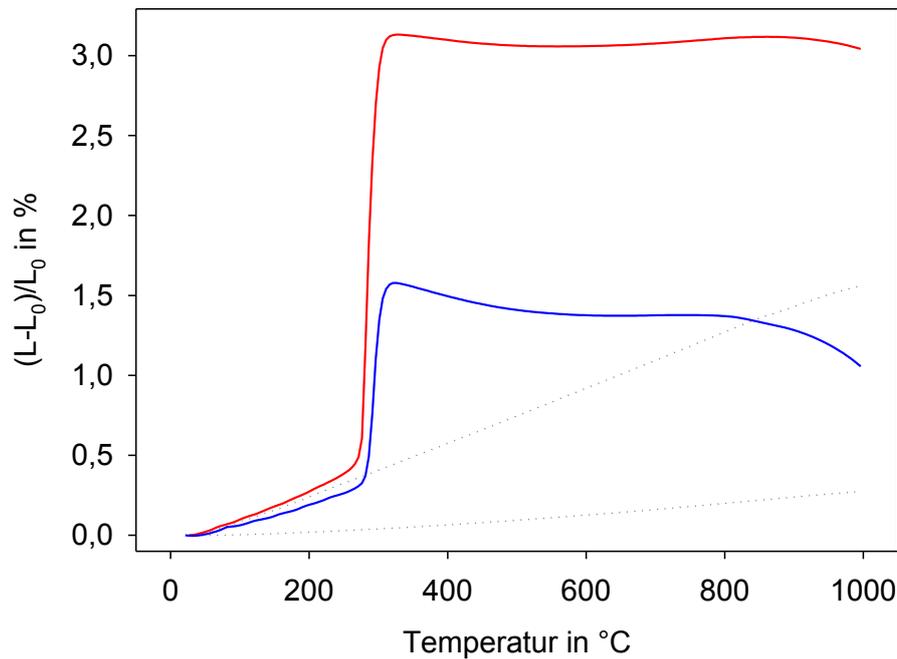


Abbildung 25: Dilatometrisch gemessene Wärmedehnung von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden.

Herstellung durch Festkörperreaktion aus BaCO_3 , ZnO und SiO_2 im Platin-Tiegel (rot) und im Korund-Tiegel (blau). Zum Vergleich sind als grau-gepunktete Linien ebenfalls die minimale (Zn_2SiO_4) und die maximale (BaSiO_3) gemessene relative Längenänderung (der Proben ohne Volumensprung) dargestellt.

Tabelle 34 fasst verschiedene Messwerte aus der Dilatometrie zusammen. Der WDK innerhalb der TT-Phase (Temperaturbereich 25–250 °C) beträgt bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-II}$ $12,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und somit 71% des Wertes von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-I}$ ($17,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). In den Temperaturbereichen 25–350 °C und 25–700 °C, die beide den Volumensprung beinhalten, ist der WDK von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-II}$ jeweils nur halb so groß wie der von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-I}$. Für die WDK des Volumensprunges gilt das gleiche Verhältnis. Die Längenänderung im Temperaturbereich des sprunghaften Anstieges entspricht für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-I}$ ein Viertel Millimeter bzw. 2,7%, für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-II}$ etwas weniger als ein Zehntel Millimeter bzw. 1,3%.

Tabelle 33: Regressionsparameter der Dilatometermessungen von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden.

Herstellung durch Festkörperreaktion aus BaCO_3 , ZnO und SiO_2 im Platin-Tiegel (I) und im Korund-Tiegel (II).

	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-I}$ 25–250 °C	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-II}$ 20–270 °C	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-I}$ 340–840 °C	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-II}$ 330–750 °C
y_0 [mm]	8,9269(1)	5,9283(1)	9,2364(6)	6,081(1)
$10^6 n$ [K^{-1}]	10,7(2)	7,2(3)	-12,3(2)	-44(1)
$10^8 m$ [K^{-2}]	2,37(8)	1,8(1)	1,05(2)	5,5(2)
$10^{10} p$ [K^{-3}]				-0,22(1)

Tabelle 34: Dilatometrisch ermittelte Werte von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden. Herstellung des $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (BZ2S2) durch Festkörperreaktion aus BaCO_3 , ZnO und SiO_2 im Platin-Tiegel (I) und im Korund-Tiegel (II).

	T_1 [°C]	T_2 [°C]	BZ2S2 (I)	BZ2S2 (II)
$\alpha_{T_1-T_2}$ [$10^{-6}/\text{K}$]	25	250	17,2	12,2
	25	350	96,2	48,1
	25	700	45,6	20,5
	260	320	449,3	212,6
L_2-L_1 [mm]	260	320	0,24	0,08
$(L_2-L_1)/L_1 \cdot 100\%$	260	320	2,7	1,3
T_{Onset1} [°C]			276	282
T_{Onset2} [°C]			308	323

In Abbildung 26 sind die normierten RÖNTGENDiffraktogramme der beiden Bariumzinksilicate zu sehen. Es sind in beiden Proben die gleichen Peaks zu sehen, jedoch sind sie bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I alle bei kleineren 2θ -Werten zu finden. Die Intensitätsverhältnisse der Peaks unterscheiden sich ebenfalls. Den 100%-Peak findet man bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I bei $28,06^\circ$, bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II bei $28,22^\circ$, entsprechend dem [220]-Reflex laut Literatur [28]. Der zweitstärkste Peak ist bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I bei $27,38^\circ$ (78%), bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II bei $27,54^\circ$ (89%), entsprechend den $[\bar{1}32]$ - und [132]-Reflexen. Der drittstärkste Peak ist für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I bei $29,46^\circ$ (67%), entsprechend dem [024]-Reflex, für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II jedoch bei $39,56^\circ$ (55%), entsprechend den $[\bar{1}52]$ - und [152]-Reflexen. Der [024]-Reflex bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II ist bei $29,62^\circ$ zu finden und steht mit 40% relativer Intensität lediglich an fünfter Stelle. Der Peak der $[\bar{1}52]$ - und [152]-Reflexe von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I liegt bei $39,40^\circ$, steht aber mit 36% relativer Intensität ebenfalls nur an fünfter Stelle.

Die aus den RÖNTGENDiffraktogrammen durch RIETVELD-Analyse erhaltenen Gitterparameter sind in Tabelle 35 dargestellt. Die Unterschiede aller Gitterparameter sind signifikant.

Tabelle 35: Durch RIETVELD-Analyse ermittelte Zellparameter von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden. Herstellung des $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ durch Festkörperreaktion aus BaCO_3 , ZnO und SiO_2 im Platin-Tiegel (I) und im Korund-Tiegel (II).

Probe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -I	7,2796(7)	12,806(1)	13,689(1)	90,084(8)	1276,2(2)
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II	7,2778(6)	12,799(1)	13,6867(9)	90,111(7)	1274,9(2)

Für die weiteren Vergleiche innerhalb der Mischkristallreihen wurden stets die Werte von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -II verwendet, da dieses wie alle anderen Mitglieder der Mischkristallreihen im Korund-Tiegel hergestellt wurde (siehe auch Abschnitt 3.1).

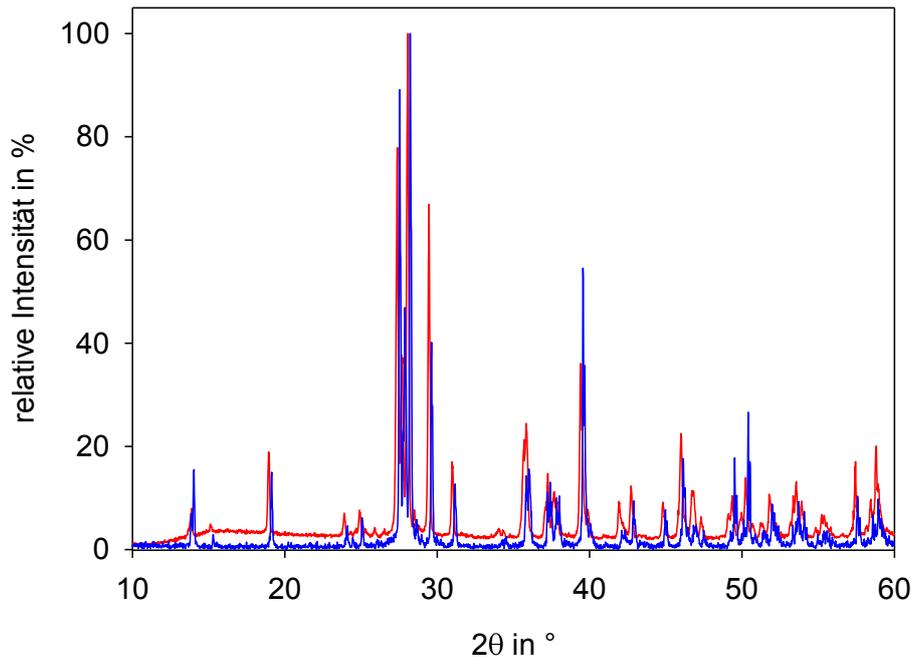


Abbildung 26: RÖNTGENDiffraktogramme von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Vergleich der Herstellungsmethoden. Herstellung durch Festkörperreaktion aus BaCO_3 , ZnO und SiO_2 im Platin-Tiegel (rot) und im Korund-Tiegel (blau).

4.6.2 RÖNTGENDiffraktometrie

Die Verbindung $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigte ein sehr außergewöhnliches Ausdehnungsverhalten, was im Temperaturbereich $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ zwar zu einem sehr hohen WDK führt, jedoch aufgrund des sehr ausgeprägten Volumensprunges bei etwa $250\text{--}300^\circ\text{C}$ beim Einsatz in HT-Fügematerialien Probleme machen könnte. Deshalb sollte geklärt werden, ob durch den Ersatz von Zink durch Magnesium bzw. Cobalt (welche in Glasloten vorkommen bzw. durch Diffusion aus den Legierungen oder Festkörperelektrolyten in den Kristall eingebaut werden könnten) eine Beeinflussung des Ausdehnungsverhaltens möglich ist. Zink, Cobalt und Magnesium haben als zweiwertige Ionen (Koordinationszahl sechs) ähnliche Radien von 74, 75 und 72 pm [31], und die Verbindungen $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sind bereits in der Literatur beschrieben: die Mg-Verbindung wird vor allem wegen ihrer Lumineszenz-Eigenschaften mit Europium- und Mangan-Dotierung erwähnt ([96], [97], [98], [99]); bei der Co-Verbindung wurden ungewöhnliche magnetische Eigenschaften beschrieben [100].

Zunächst sollen hier die RÖNTGENDiffraktogramme und die Zuordnung der Reflexe präsentiert werden. Zur besseren Sichtbarkeit ist für beide Mischkristallreihen ein Ausschnitt der Diffraktogramme von $2\theta = 23\text{--}41^\circ$ dargestellt. In beiden folgenden Abbildungen ist das jeweils unterste Diffraktogramm das von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (rote Linie), das oberste Diffraktogramm ist das des anderen Endgliedes der Mischkristallreihe: $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (grüne Linie in Abbildung 27) und $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (blaue Linie in Abbildung 28). Dazwischen sind im Farbver-

lauf die weiteren Mitglieder der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$), der jeweilige Wert für x ist über der Kurve angegeben. Diese Farbcodierung wird auch für alle weiteren Abbildungen beibehalten. Im unteren Teil der zwei folgenden Abbildungen sind als Säulendiagramme die laut Literatur zu erwartenden Reflexe für die jeweiligen Endglieder der Mischkristallreihen dargestellt.

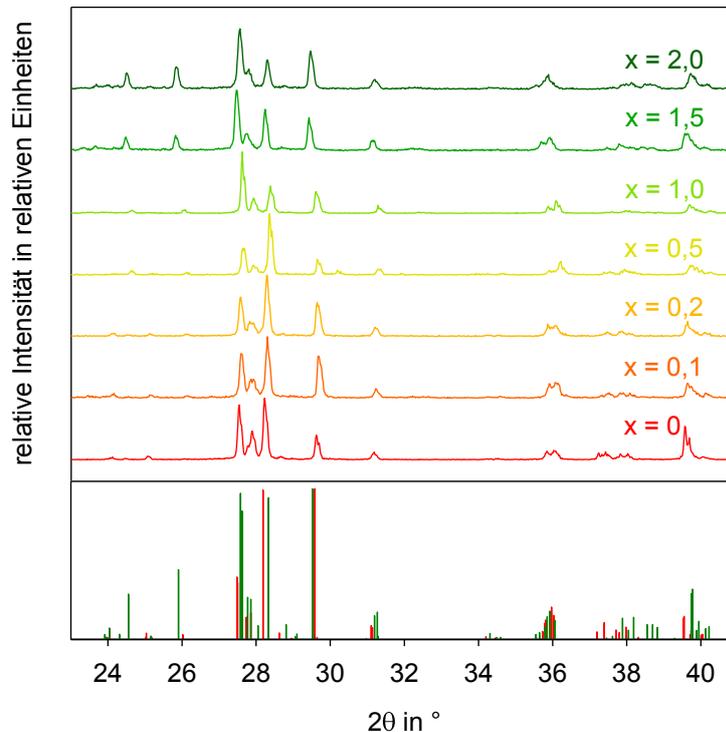


Abbildung 27: RÖNTGENDiffraktogramme der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 23\text{--}41^\circ$.

Linien: Messwerte; **Säulen:** Literaturwerte $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [28] (rot) und $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [101] (grün).

Bei Betrachtung der ersten Mischkristallreihe fällt zwar die große Ähnlichkeit der Diffraktogramme auf, die in der gleichen Raumgruppe ($C2/c$) der beiden Endglieder begründet ist. Im Bereich von $2\theta = 24\text{--}30^\circ$ zeigen sich jedoch auch einige entscheidende Unterschiede. Im Gebiet der Hauptreflexe von $2\theta = 27,5\text{--}29,6^\circ$ gibt es eine abweichende Intensitätsverteilung: Der Hauptpeak liegt für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei $2\theta = 28,22^\circ$ (entsprechend dem $[220]$ -Reflex (100%) bei $2\theta = 28,186^\circ$ [28]), für $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ jedoch bei $2\theta = 27,56^\circ$ (entsprechend den $[\bar{1}32]$ - und $[132]$ -Reflexen (97,03 und 85,25%) bei $2\theta = 27,578^\circ$ und $27,622^\circ$ [101]). Bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ liegt der zweitstärkste Peak bei $2\theta = 27,54^\circ$ (entsprechend den $[\bar{1}32]$ - und $[132]$ -Reflexen (40,91 und 37,12%) bei $2\theta = 27,482^\circ$ und $27,501^\circ$ [28]), bei $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ jedoch bei $2\theta = 29,46^\circ$ (entsprechend dem $[024]$ -Reflex (100%) bei $2\theta = 29,521^\circ$ [101]).

Die Diffraktogramme der Mischkristalle $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $x = 1,0$ und $x = 1,5$ ähneln dem Diffraktogramm der reinen Mg-Verbindung. Die beiden stärksten Peaks werden mit sinken-

dem Mg-Gehalt zu größeren 2θ -Werten verschoben, wobei das Diffraktogramm der reinen Mg-Verbindung nicht ganz im Trend liegt. Die Lage des dem $[\bar{1}32]$ -Reflex entsprechenden Peaks ändert sich von $2\theta = 27,56^\circ$ auf $27,48^\circ$ auf $27,62^\circ$ für $x = 2,0$; $1,5$ und $1,0$. Die 2θ -Werte des dem $[024]$ -Reflexes entsprechenden Peaks ändern sich von $29,46^\circ$ auf $29,42^\circ$ auf $29,60^\circ$ in der gleichen Reihenfolge. Auch die anderen beiden Peaks zeigen ähnliche Verschiebungen ($27,8^\circ$; $27,74^\circ$; $27,92^\circ$ entsprechend den $[\bar{2}02]$ - und $[202]$ -Reflexen und $28,3^\circ$; $28,24^\circ$; $28,38^\circ$ entsprechend dem $[220]$ -Reflex).

Die Diffraktogramme der Mischkristalle $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $x = 0,1$; $0,2$ und $0,5$ ähneln dem Diffraktogramm der reinen Zn-Verbindung, wobei jedoch ein deutliches Ansteigen der Intensität des Peaks bei $2\theta = 28,2^\circ$ zu bemerken ist. Mit steigendem Mg-Gehalt ist hier wiederum eine Verschiebung zu größeren 2θ -Werten zu beobachten, wobei hier wieder ein Diffraktogramm ($x = 0,2$) außerhalb dieses Trends liegt. Die Lage des dem $[220]$ -Reflex entsprechenden Peaks ändert sich von $2\theta = 28,22^\circ$ auf $28,30^\circ$ auf $28,28^\circ$ auf $28,36^\circ$ für $x = 0$; $0,1$; $0,2$ und $0,5$. Die 2θ -Werte des dem $[\bar{1}32]$ -Reflexes entsprechenden Peaks ändern sich von $27,54^\circ$ auf $27,58^\circ$ auf $27,58^\circ$ auf $27,68^\circ$ in der gleichen Reihenfolge. Die anderen beiden Peaks zeigen jedoch andere Verschiebungen. Der den $[\bar{2}02]$ -, $[202]$ - und $[040]$ -Reflexen entsprechende Peak zeigt bis $x = 0,2$ ein Absinken der 2θ -Werte von $27,88^\circ$ auf $27,86^\circ$ und $27,82^\circ$, bevor dieser Wert bei $x = 0,5$ wieder deutlich auf $27,90^\circ$ ansteigt. Der dem $[024]$ -Reflex entsprechende Peak zeigt in diesem Bereich der chemischen Zusammensetzung ($x = 0$ bis $0,5$) keine großen Veränderungen: $2\theta = 29,62^\circ$; $29,68^\circ$; $29,64^\circ$ und $29,64^\circ$.

$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ weisen ebenfalls die gleiche Raumgruppe auf ($C2/c$), Unterschiede in der Intensitätsverteilung sind kaum vorhanden [28], [100]. Der stärkste Peak ist bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei $2\theta = 28,22^\circ$ zu sehen, der zweitstärkste Peak bei $2\theta = 27,54^\circ$, was dem $[220]$ -Reflex bzw. den $[\bar{1}32]$ - und $[132]$ -Reflexen entspricht (s.o.). Bei $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist der stärkste Peak bei $2\theta = 29,46^\circ$ zu finden, entsprechend dem $[024]$ -Reflex (100%) bei $2\theta = 29,462^\circ$ [100]. Der zweitstärkste Peak bei $2\theta = 28,36^\circ$ entspricht dem $[220]$ -Reflex (95,79%) bei $2\theta = 28,393^\circ$ [100].

Von den Diffraktogrammen der Mischkristallreihe $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigt nur die Verbindung mit $x = 0,25$ Ähnlichkeit mit dem Endglied $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Die Mischkristall-Verbindungen mit $x = 0,5$; $1,0$ und $1,5$ zeigen eine deutlich andere Intensitätsverteilung bei den Hauptreflexen zwischen $2\theta = 27,2-28,6^\circ$.

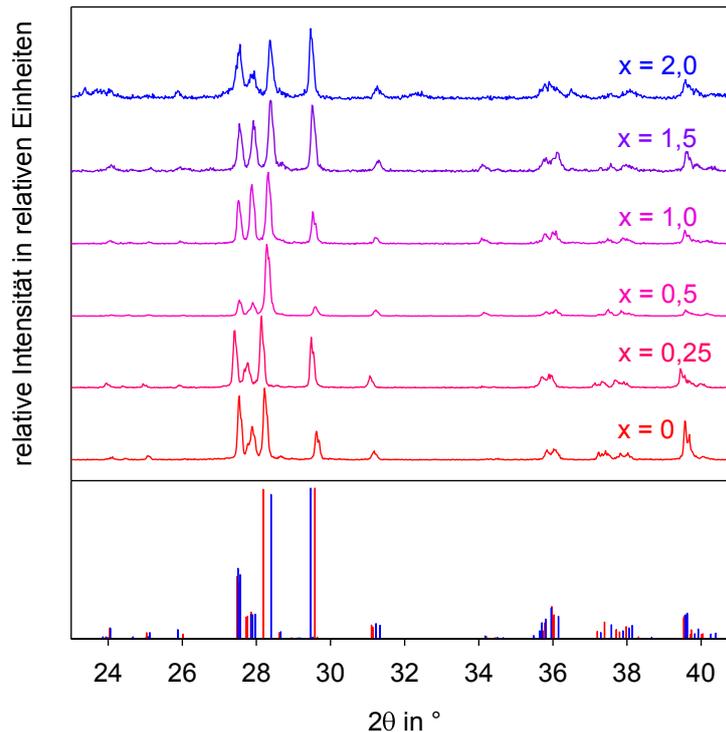


Abbildung 28: RÖNTGENDiffraktogramme der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 23\text{--}41^\circ$.

Linien: Messwerte; Säulen: Literaturwerte $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [28] (rot) und $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [100] (blau).

Im Gegensatz zur Magnesium-Zink-Mischkristallreihe sieht man bei der Cobalt-Zink-Mischkristallreihe eine kontinuierliche Verschiebung der Peaks von der reinen Zink- zur reinen Cobalt-Verbindung, lediglich die Verbindung mit $x = 0,25$ liegt außerhalb dieses Trends. Der Hauptpeak (entsprechend [220]-Reflex), wird mit steigendem Cobalt-Gehalt von $28,22^\circ$ auf $28,36^\circ$ verschoben, also zu größeren 2θ -Werten. Der zweitstärkste Peak (entsprechend [024]-Reflex) von $29,62^\circ$ auf $29,46^\circ$ verschoben, also zu kleineren 2θ -Werten. Die anderen beiden Peaks sind in ihren 2θ -Werten recht konstant in dem hier untersuchten Bereich der chemischen Zusammensetzung: Der den $[\bar{1}32]$ - und $[132]$ -Reflexen entsprechende Peak liegt bei $2\theta = 27,52\text{--}27,56^\circ$; der den $[040]$ -, $[\bar{2}02]$ - und $[202]$ -Reflexen entsprechende Peak liegt bei $2\theta = 27,88\text{--}27,92^\circ$.

Bei $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist noch hervorzuheben, dass die Messung viel schlechter und alle Peaks viel verrauschter sind. Besonders auffallend ist der Reflexberg zwischen $23,1$ und $24,5^\circ$. Durch RIETVELD-Analyse konnte dieser Bereich dem Bariumsilikat $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ zugeordnet werden. Desweiteren wurde auch CoO in diesem Diffraktogramm identifiziert.

4.6.3 Gitterparameter

Durch RIETVELD-Analyse konnten die Gitterparameter der Proben der beiden Mischkristallserien berechnet werden. Für die drei Endglieder wurden Strukturvorgaben gemäß der Litera-

turdatenbanken gemacht (M = Zn: [28], M = Mg: [101], M = Co: [100]). Für die Zwischenglieder wurden Strukturdatenblätter als Startvorgaben erstellt, welche den Mittelwert der Gitterparameter der beiden jeweiligen Endglieder und eine entsprechende stöchiometrische und statistische Besetzung der M^{2+} -Positionen (M = Zn, Mg, Co) mit den entsprechenden Elementen enthielten.

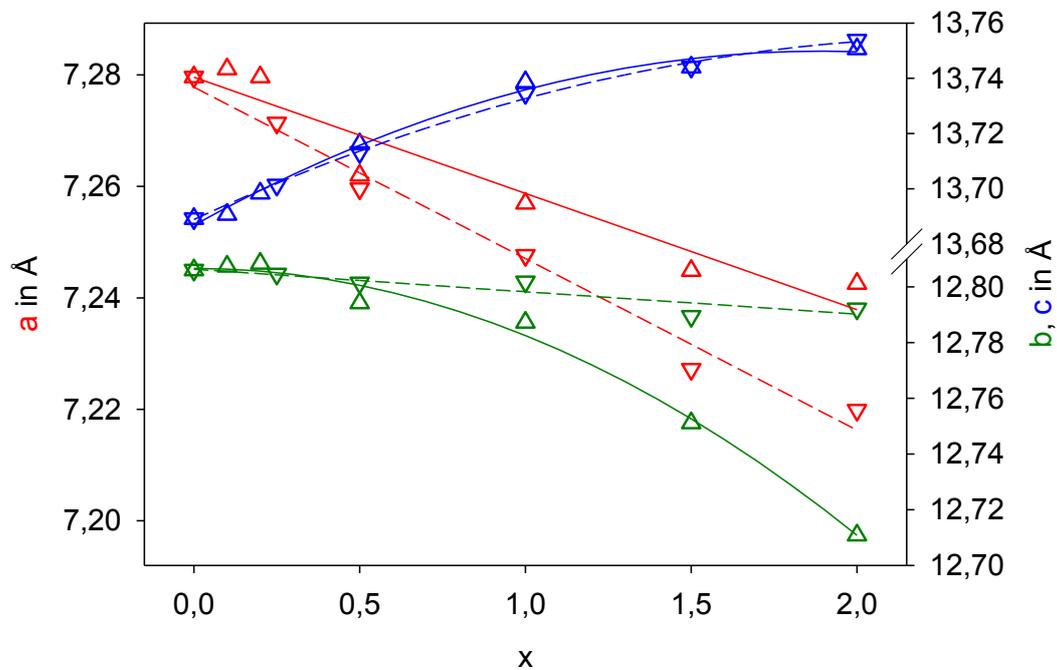


Abbildung 29: Zellparameter der $BaZn_{2-x}M_xSi_2O_7$ -Mischkristallreihen.

Symbole: Zellparameter aus RIETVELD-Analyse (der Fehlerbalken ist kleiner als die Symbolgröße); Linien: polynomische Regression; Dreieck mit Spitze nach oben, durchgezogene Linie: M = Mg; Dreieck mit Spitze nach unten, gestrichelte Linie: M = Co). Der für Gitterparameter a auf der linken Achse gewählte Maßstab ist doppelt so groß wie der für die Gitterparameter b und c auf der rechten Achse.

In Abbildung 29 sind die Gitterparameter der Mischkristallreihen $BaZn_{2-x}Mg_xSi_2O_7$ und $BaZn_{2-x}Co_xSi_2O_7$ gezeigt. Für den Gitterparameter c ist ein Anstieg mit steigender Substitutionsrate zu sehen, und zwar für Magnesium und Cobalt in gleichem Maße. Gitterparameter a wird mit steigender Substitutionsrate kleiner, aber diesmal für die Cobalt-Mischkristallreihe in stärkerem Maße als für die Magnesium-Mischkristallreihe. Für beide Mischkristallreihen konnte eine lineare Regression durchgeführt werden. Bei Gitterparameter b sind die Unterschiede zwischen den beiden Mischkristallreihen noch bedeutender. Bei der Cobalt-Mischkristallreihe bleibt der Gitterparameter b relativ konstant. Bei der Magnesium-Mischkristallreihe wird der Gitterparameter b mit steigender Substitutionsrate deutlich kleiner (ähnlich wie bei Gitterparameter a der Mg-Reihe), jedoch musste hier eine polynomische Regression 2. Grades ohne lineares Glied durchgeführt werden. Alle Regressionsparameter der Abhängigkeit der Zellparameter der Mischkristallreihen vom Mg- bzw. Co-Substitutionsgrad sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

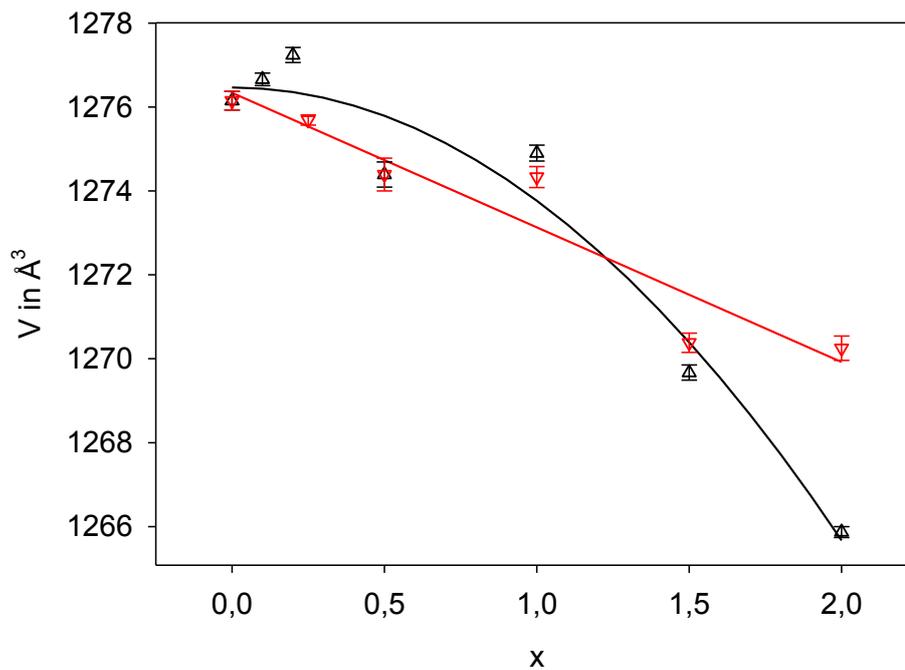


Abbildung 30: Zellvolumen der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.

Symbole: Zellparameter aus RIETVELD-Analyse; Linien: polynomische Regression; Dreieck mit Spitze nach oben, schwarz: M = Mg; Dreieck mit Spitze nach unten, rot: M = Co).

Abbildung 30 zeigt die Veränderung des Zellvolumens bei Substitution von Zn^{2+} durch Mg^{2+} bzw. Co^{2+} . In beiden Fällen ist im groben Trend eine Verringerung des Zellvolumens zu beobachten. In der Cobalt-Mischkristallreihe wurde eine lineare Regression durchgeführt, von der die Reihenglieder mit $x = 1,0$ und $x = 1,5$ sehr große Abweichungen zeigen. Die Magnesium-Mischkristallreihe zeigt im Detail ein komplexeres Verhalten: für $x = 0$ bis $0,2$ ist ein leichter Anstieg des Zellvolumens zu sehen, für $x = 1,0$ bis $2,0$ eine starke Verringerung des Zellvolumens. Die Probe mit $x = 0,5$ liegt noch abseits dieser beiden Tendenzen. Eine Anpassung des Gesamtverhaltens wurde mit einer polynomischen Regression 2. Grades ohne lineares Glied versucht. Die Regressionsparameter befinden sich in Tabelle 36.

Tabelle 36: Regressionsparameter der polynomischen Regressionen $y = y_0 + n' \cdot x + m' \cdot x^2$ der Gitterparameter der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

Parameter	M	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å³]
y_0	Mg	7,280(3)	12,807(2)	13,687(2)	90,0849(6)	1276,5(5)
	Co	7,278(2)	12,806(2)	13,689(1)	90,079(7)	1276,3(6)
n'	Mg	-0,021(3)	---	0,067(6)	0,0526(6)	---
	Co	-0,031(2)	-0,031(2)	0,055(4)	0,104(7)	-3,2(5)
m'	Mg	---	-0,024(1)	-0,018(3)	---	-2,7(3)
	Co	---	---	-0,012(2)	---	---

In Abbildung 31 ist die Abhängigkeit des Gitterwinkels β von der Mg- bzw. Co-Substitution dargestellt. Für beide Mischkristallreihen ist ein Anstieg des Gitterwinkels mit steigendem Mg- bzw. Co-Gehalt zu erkennen, für die Co-Mischkristallreihe in stärkerem Ausmaß als für

die Mg-Mischkristallreihe. Bei beiden Reihen fällt das starke Abweichen der Glieder mit $x = 1,0$ und $x = 1,5$ auf. Für beide Reihen wurde deshalb eine lineare Regression ohne diese beiden Glieder durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zu finden.

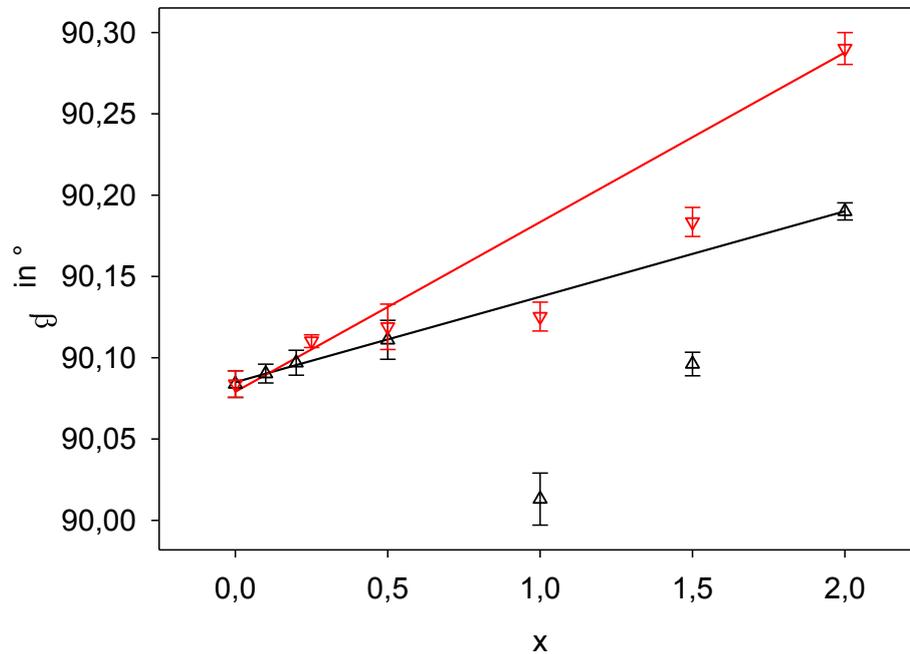


Abbildung 31: Gitterwinkel β der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.

Symbole: Zellparameter aus RIETVELD-Analyse; Linien: lineare Regression; Dreieck mit Spitze nach oben, schwarz: M = Mg; Dreieck mit Spitze nach unten, rot: M = Co.

4.6.4 Dichte

Die Dichte (siehe Abbildung 32) wurde sowohl aus den RÖNTGENDiffraktogrammen durch RIETVELD-Analyse (RÖNTGENDichte) als auch pyknometrisch ermittelt. Die Dichte der Cobalt-Mischkristallreihe nimmt in geringerem Maße ab als die der Magnesium-Mischkristallreihe, was auch mit den Atomgewichten der Elemente Zink, Cobalt und Magnesium von $65,38$; $58,9332$ und $24,305 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [102] korreliert. In der Cobalt-Mischkristallreihe sind alle pyknometrisch gemessenen Dichtewerte größer als die diffraktometrisch ermittelten Dichtewerte. Die Steigung der Geraden stimmt aber in beiden Fällen recht gut überein: $(-0,072 \pm 0,008) \text{ g}/\text{cm}^3$ für die pyknometrischen Werte, $(-0,056 \pm 0,002) \text{ g}/\text{cm}^3$ für die diffraktometrischen Werte. Bei der Magnesium-Mischkristallreihe zeigen die pyknometrisch und diffraktometrisch ermittelten Werte der Proben mit $x = 0,2$; $1,0$ und $2,0$ recht gute Übereinstimmung. Bei den Proben mit $x = 0,5$ und $1,5$ sind die Pyknometer-Dichten niedriger, bei den Proben mit $x = 0$ und $0,1$ sind sie höher als die RÖNTGENDichten. Die Steigungen der linearen Regressionen der unterschiedlich ermittelten Dichten zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung: $(-0,44 \pm 0,03) \text{ g}/\text{cm}^3$ für die

pyknometrischen Werte, $(-0,413 \pm 0,003) \text{ g/cm}^3$ für die diffraktometrischen Werte, wobei natürlich der Fehler der Pyknometer-Regression viel größer ist.

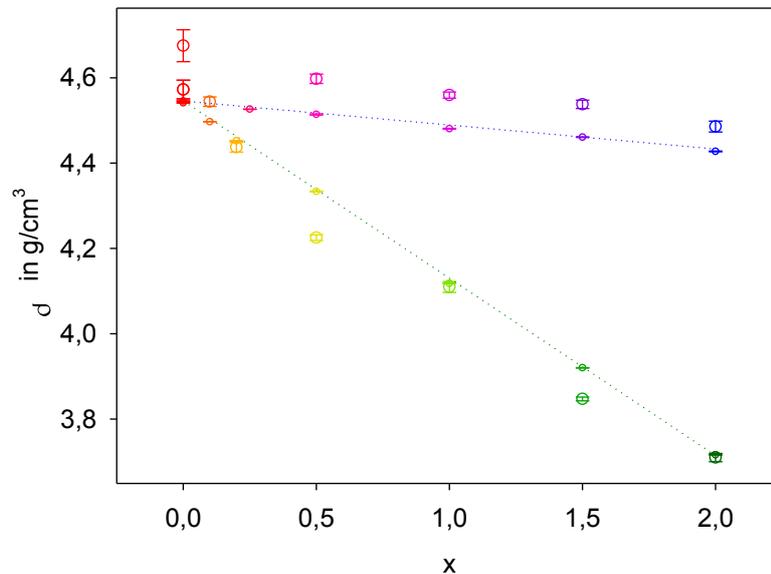


Abbildung 32: Dichte der Proben der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.

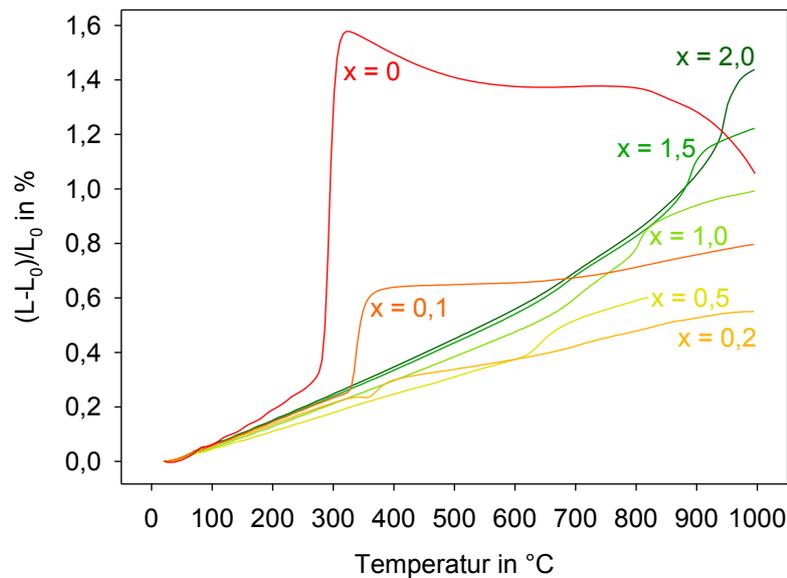
Rot: $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; grün: $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; blau: $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; Mischkristall im Farbverlauf; große Kreise: Pyknometer-Messung; kleine Kreise: RÖNTGENDICHTE aus RIETVELD-Analyse; gepunktete Linie: RÖNTGENDICHTE aus Literaturwerten der Endglieder.

4.6.5 Dilatometrie

Die dilatometrischen Messungen sind am wichtigsten, da mit diesen die Wärmedehnung der Proben ermittelt werden kann. In den folgenden zwei Abbildungen werden die Dilatometerkurven der Magnesium- (Abbildung 33) und der Cobalt-Mischkristallreihe (Abbildung 34) gezeigt, Tabelle 37 und Abbildung 35 sollen die daraus ermittelten WDK präsentieren.

Alle Proben der Magnesium-Mischkristallreihe zeigen eine Längendehnung mit steigender Temperatur (mit Ausnahme von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ab 330°C), sowie eine sprunghafte Änderung der Längendehnung in einem bestimmten Temperaturbereich, abhängig von der chemischen Zusammensetzung (zur Darstellung der Onset-Temperaturen dieser Änderung siehe auch Abbildung 36).

Im Temperaturbereich von 25 bis 300°C zeigt $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ den größten WDK mit $12,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (bis 270°C), $\text{BaZn}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ den niedrigsten mit $6,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (siehe Tabelle 37 und Abbildung 35). Die anderen Proben liegen mit WDK zwischen $7,8$ und $9,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ recht dicht beieinander. Die Temperatur der sprunghaften Längenänderung wird mit steigender Substitution zu höheren Werten verschoben, sodass für die nun folgenden WDK der Sprung zum Teil schon enthalten ist.



**Abbildung 33: Dilatometerkurven der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe.
Rot: $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; grün: $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; Zwischenglieder im Farbverlauf.**

Im Temperaturbereich von 25 bis 700 °C ist wieder bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $20,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ der aufgrund des sehr großen Volumensprunges zwischen 270 und 330 °C weitaus größte WDK zu finden. Einen nur halb so großen WDK zeigen sowohl die beiden magnesiumreichsten Proben ($x = 2,0$ und $x = 1,5$) und die Probe mit der geringsten Magnesium-Substitution ($x = 0,1$) mit ca. $10 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die Probe mit $x = 1,0$ zeigt bei ca. 675 °C ein Abknicken der Kurve nach oben, der eigentliche Längensprung erfolgt etwa zwischen 800 und 820 °C. Somit zeigt die Probe mit $x = 1,0$ einen größeren WDK ($9,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) als die Probe mit $x = 0,5$ mit $7,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, obwohl bei dieser bereits der sprunghafte Anstieg (von etwa 625 bis 675 °C) mit eingerechnet ist.

Im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C ist für alle Proben der sprunghafte Anstieg der Längenänderung in den WDK enthalten. $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigt ab 750 °C ein deutliches Abknicken der Dilatometerkurve und wurde für den Vergleich der WDK bis 1000 °C nicht berücksichtigt. Der WDK von $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hat innerhalb dieser Reihe den größten Wert von $14,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Mit sinkendem Mg-Gehalt fällt der WDK stark ab bis zu einem Minimum bei der Probe mit $x = 0,2$ ($5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Der Wert der Probe mit $x = 0,1$ liegt zwischen den Werten der Proben mit $x = 0,5$ und 1,0.

Wie auch die Proben der Magnesium-Mischkristallreihe zeigen alle Proben der Cobalt-Mischkristallreihe eine Wärmedehnung mit steigender Temperatur. Die sprunghafte Änderung der Wärmedehnung in einem bestimmten Temperaturbereich ist ebenso abhängig von der chemischen Zusammensetzung (zur Darstellung der Onset-Temperaturen dieser Änderung siehe auch Abbildung 36).

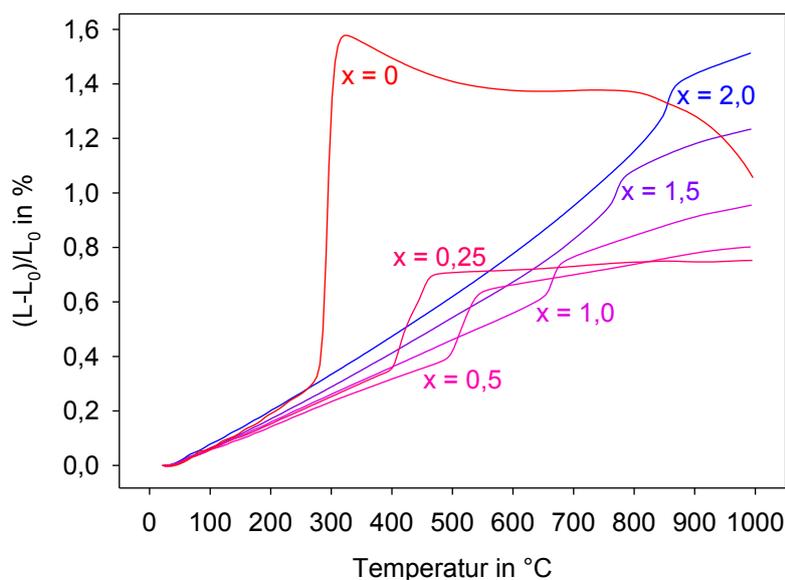


Abbildung 34: Dilatometerkurven der $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihe.
 Rot: $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; blau: $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; Zwischenglieder im Farbverlauf.

Bei den WDK im Temperaturbereich 25 bis 300 °C sowie bis 700 °C ist der Wert von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit 12,5 (bis 270 °C) bzw. $20,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ am größten. Den niedrigsten Wert des WDK zeigt in beiden Temperaturbereichen die Probe mit $x = 0,5$ mit 8,6 bzw. $10,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Bei $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist im Temperaturbereich 25–300 °C der WDK mit $12,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ fast genauso hoch wie der von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, im Temperaturbereich bis 700 °C erreicht der WDK von $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $14,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nur etwa zwei Drittel des Wertes des von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Tabelle 37: WDK der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

x	$T = 25\text{--}$	M = Mg			M = Co		
		300 °C	700 °C	1000 °C	300 °C	700 °C	1000 °C
0		12,5 ^a	20,5	---	12,5 ^a	20,5	---
0,1		8,7	10,1	8,3			
0,2		7,8	6,3	5,6			
0,25					9,6	11,0	7,9
0,5		6,6	7,7	6,7 ^b	8,6	10,4	8,4
1,0		7,9	9,0	10,3	10,0	11,5	10,0
1,5		8,8	10,2	12,7	10,9	12,5	12,8
2,0		9,1	10,4	14,9	12,4	14,1	15,6

^a WDK 25–270 °C; ^b extrapoliert, Messung bis 820 °C

Im Temperaturbereich 25–1000 °C zeigt $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $15,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ den größten WDK ($\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde in diesem Temperaturbereich wegen des Abknickens der Dilatometerkurve bei etwa 750 °C nicht für diesen Vergleich berücksichtigt). Mit sinkendem Cobalt-Gehalt sinkt der WDK kontinuierlich ab bis auf $7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei der Probe mit $x = 0,25$.

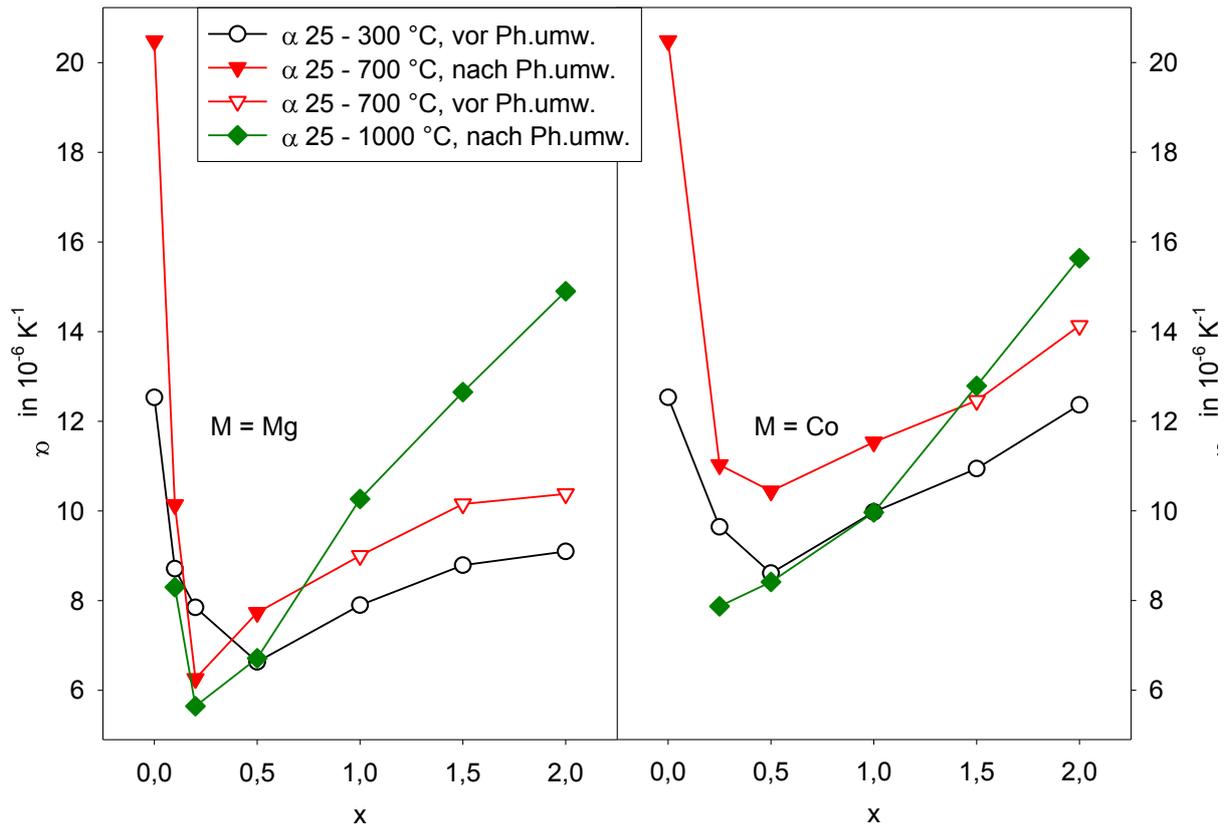


Abbildung 35: WDK der $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ -Mischkristallreihen.

Die WDK im Temperaturbereich 25–300 °C betreffen stets nur die TT-Modifikation der jeweiligen Probe (offene Symbole), wobei für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ der Temperaturbereich 25–270 °C gewählt wurde. Die WDK im Temperaturbereich 25–1000 °C beinhalten stets die Phasenumwandlung (geschlossene Symbole). Im Temperaturbereich 25–700 °C ist für einige Proben nur die TT-Phase betroffen, für andere die Phasenumwandlung mit enthalten.

Aus den Dilatometerkurven können auch mittels der Tangenten-Methode die Temperaturen des Beginns des stufenartigen Anstiegs der Längenänderung (Onset) ermittelt werden. Diese sind in Tabelle 38 und in Abbildung 36 zusammengefasst.

Beim Vergleich der Onsets der beiden Mischkristallreihen zeigt sich für beide ein Anstieg mit steigender Substitutionsrate. Bis zu $x = 0,25$ sind die dilatometrisch ermittelten Onset-Temperaturen unabhängig von der Art des substituierten Ions. Ab $x = 0,5$ ist der Onset der Magnesium-Mischkristallreihe deutlich höher als der der Cobalt-Mischkristallreihe, die Differenzen liegen zwischen 87 (bei $x = 2,0$) und 140 K (bei $x = 1,0$).

Der Methoden-Vergleich zwischen Dilatometrie und *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) (Messungen durchgeführt von Herrn Güttler am Gerät *DSC 822e* von METTLER TOLEDO) bei der Magnesium-Mischkristallreihe zeigt für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ eine gute Übereinstimmung der Onset-Temperaturen: $(277 \pm 5)^\circ\text{C}$ in der dilatometrischen Messung und $(282 \pm 5)^\circ\text{C}$ bei der DSC. Die Abweichungen zwischen den beiden Methoden werden mit steigender Substitutionsrate größer: bei $x = 0$ liegt sie bei 5 K, bei $x = 0,1$ bei 26 K und bei

$x = 0,2$ bei 45 K. Bei $x = 0,1$ und $0,2$ ist die Differenz zwischen den beiden Methoden also deutlich größer als der angenommene Fehler von 5 K.

Tabelle 38: Onset-Temperaturen des dilatometrisch ermittelten stufenartigen Anstiegs der Längenänderung und des mittels DSC ermittelten endothermen Übergangs.

x	$T_{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$ Mg DSC	$T_{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$ Mg Dil.	$T_{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$ Co Dil.
0	277	282	282
0,1	308	334	
0,2	334	379	
0,25			403
0,5		623	496
1,0		797	657
1,5		873	763
2,0		937	850

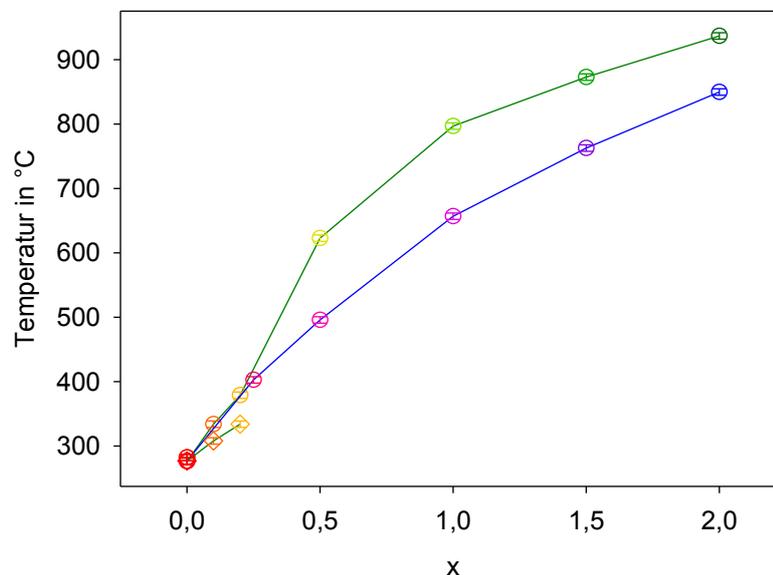


Abbildung 36: Onset-Temperaturen der dilatometrisch ermittelten stufenartigen Anstiegs der Längenänderung und des mittels DSC ermittelten endothermen Übergangs.

Es sei aber an dieser Stelle nochmals auf die unterschiedlichen Messbedingungen der Dilatometrie (siehe auch Abschnitt 3.4) und der DSC hingewiesen, besonders auf die unterschiedlichen Probengeometrien und -mengen (kompakte Pulverpresslinge mit 1,5–0,5 g für die Dilatometrie bzw. 10 mg Pulver für die DSC) und die unterschiedlichen Heizraten (5 K/min bei der Dilatometrie bzw. 10 K/min bei der DSC). Ab $x = 0,5$ wurden keine weiteren DSC-Messungen durchgeführt, weil der erwartete Onset außerhalb des Messbereichs der DSC lag.

4.7 Kristallisation der Bariumzinksilicat-Gläser

4.7.1 Charakterisierung der Gläser

In Tabelle 39 sind alle Messwerte der Gläser (Glas A: 27 mol% BaO, 18 mol% ZnO; Glas B: 22,5 mol% BaO, 22,5 mol% ZnO; Glas C: 18 mol% BaO, 27 mol% ZnO)) zusammengefasst. Die Dichte der Gläser nimmt in der Reihe von A nach C in der erwarteten Weise ab, da das Verhältnis des schweren Oxides BaO zu dem leichteren Oxid ZnO von 1,5 auf 1,0 und auf 0,67 absinkt.

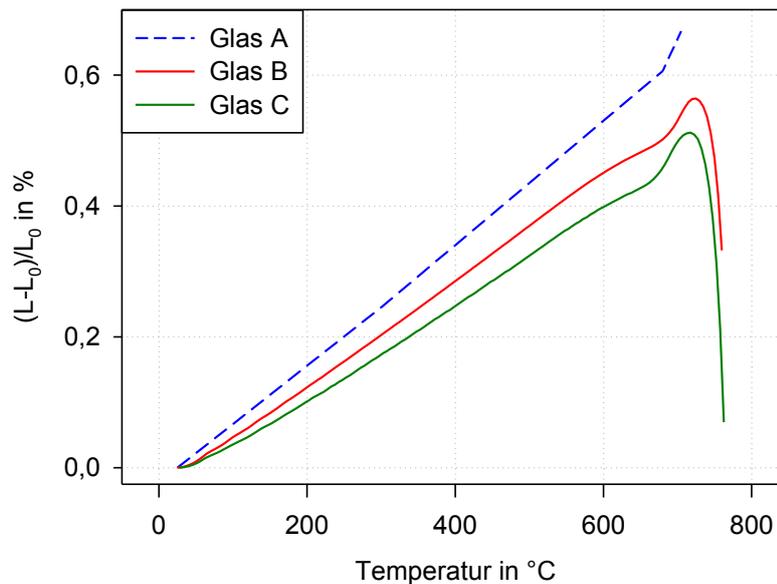


Abbildung 37: Dilatometerkurven der Bariumzinksilicat-Gläser.

Original-Messkurve von Glas A nicht mehr vorhanden, Kurve rekonstruiert aus Werten von T_g und $\alpha_{100-300^\circ\text{C}}$ und $\alpha_{100-400^\circ\text{C}}$.

Als Viskositätsfixpunkte wurden die dilatometrisch ermittelten Transformations- und Erweichungstemperaturen gewählt. Glas A zeigt eine geringfügig niedrigere Transformationstemperatur als Glas B, im Rahmen des Fehlerbereiches sind sie ungefähr gleich. Die Transformationstemperatur von Glas C ist sowohl niedriger als die von Glas B als auch niedriger als die von Glas A. Die Erweichungstemperatur von Glas C ist ebenfalls niedriger als die von Glas A, im Rahmen des Fehlerbereiches aber ungefähr konstant. Von Glas A ist keine Erweichungstemperatur bekannt.

Ebenfalls dilatometrisch wurden die WDK der Gläser ermittelt, von den Gläsern B und C in der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Weise. Von Glas A wurde eine Messung auf dem Gerät *Dil402ES* der Firma NETZSCH von Frau Ebbinghaus durchgeführt und die WDK $\alpha_{100-300^\circ\text{C}} = 8,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $\alpha_{100-400^\circ\text{C}} = 9,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, sowie $T_g = 680^\circ\text{C}$ ermittelt. Die am Gerät aufgezeichnete Messkurve ist nicht mehr erhalten. Der ungefähre Verlauf der

Dilatometerkurve für Glas A wurde aus oben genannten Werten rekonstruiert (siehe Abbildung 37), die WDK neu berechnet.

Tabelle 39: Verschiedene Messwerte der Bariumzinksilicat-Gläser.
Dichte ρ , Viskositätsfixpunkte T_g und E_g , WDK α in verschiedenen Temperaturbereichen.

	A	B	C
ρ in g/cm^3	3,931(2)	3,871(2)	3,794(2)
T_g in $^\circ\text{C}$	680(5)	688(5)	670(5)
E_g in $^\circ\text{C}$	---	724(5)	717(5)
$\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$	8,9	7,6	6,6
$\alpha_{25-600^\circ\text{C}}$	9,2	8,0	7,1

Es lässt sich auch hier eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung erkennen: mit steigendem BaO-Gehalt nehmen die WDK in allen Temperaturbereichen zu.

Desweiteren wurden mittels DTA die Gläser auf endotherme und exotherme Vorgänge untersucht, die DTA-Kurven sind in Abbildung 38 dargestellt.

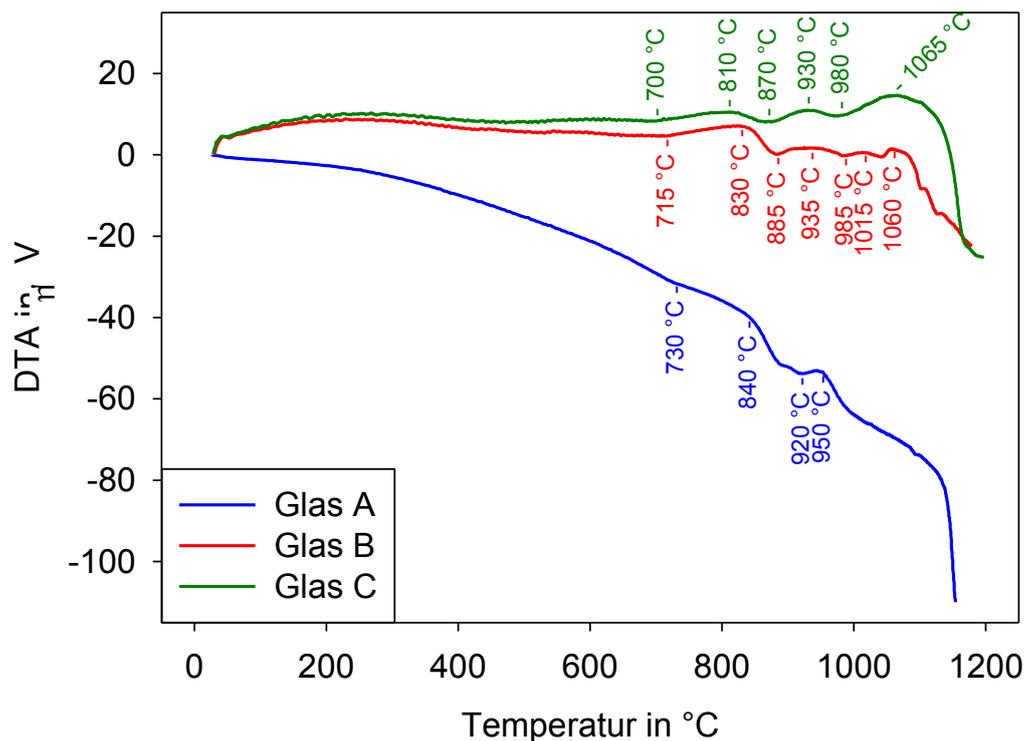


Abbildung 38: DTA-Kurven der Bariumzinksilicat-Gläser.

In allen DTA-Kurven sind exotherme Peaks zu erkennen, in der Kurve von Glas A nur zwei, in der Kurve von Glas C drei und in der Kurve von Glas B vier. Den ersten, sehr breiten Peak weisen alle Gläser auf. Die Onset- und Maximumtemperaturen verschieben sich mit steigendem ZnO-Gehalt zu niedrigeren Temperaturen (von 730 auf 700 $^\circ\text{C}$ bzw. von 840 auf 810 $^\circ\text{C}$). Als nächstes ist bei den Gläsern B und C ein weiterer recht breiter Peak (Onset-Temperatur 885 bzw. 870 $^\circ\text{C}$, Maximum-Temperatur 935 bzw. 930 $^\circ\text{C}$) und bei Glas A ein schmaler Peak

(Onset: 920 °C; Maximum: 950 °C) zu erkennen. Bei Glas C ist noch ein weiterer breiter Peak zu sehen (Onset: 980 °C; Maximum: 1065 °C), bei Glas B sind im gleichen Temperaturbereich zwei schmale Peaks zu finden (Onsets: 985 und 1045 °C; Maximum: 1015 und 1065 °C).

4.7.2 Charakterisierung der Glaskeramiken

Phasenbestand der Glaskeramiken

Zunächst sollen hier die Messwerte aus der XRD vorgestellt werden (siehe Abbildung 39). Die Proben sind in der Art benannt, dass der erste Buchstabe die Glaszusammensetzung angibt (siehe Tabelle 15), die folgenden vier Ziffern die Kristallisationstemperatur, die nächste Ziffer die Kristallisationszeit in Stunden („0“ steht für 30 min) und der letzte Buchstabe die Kornfraktion („k“: <25 μm; „m“: <100 μm; „l“: 25–100 μm).

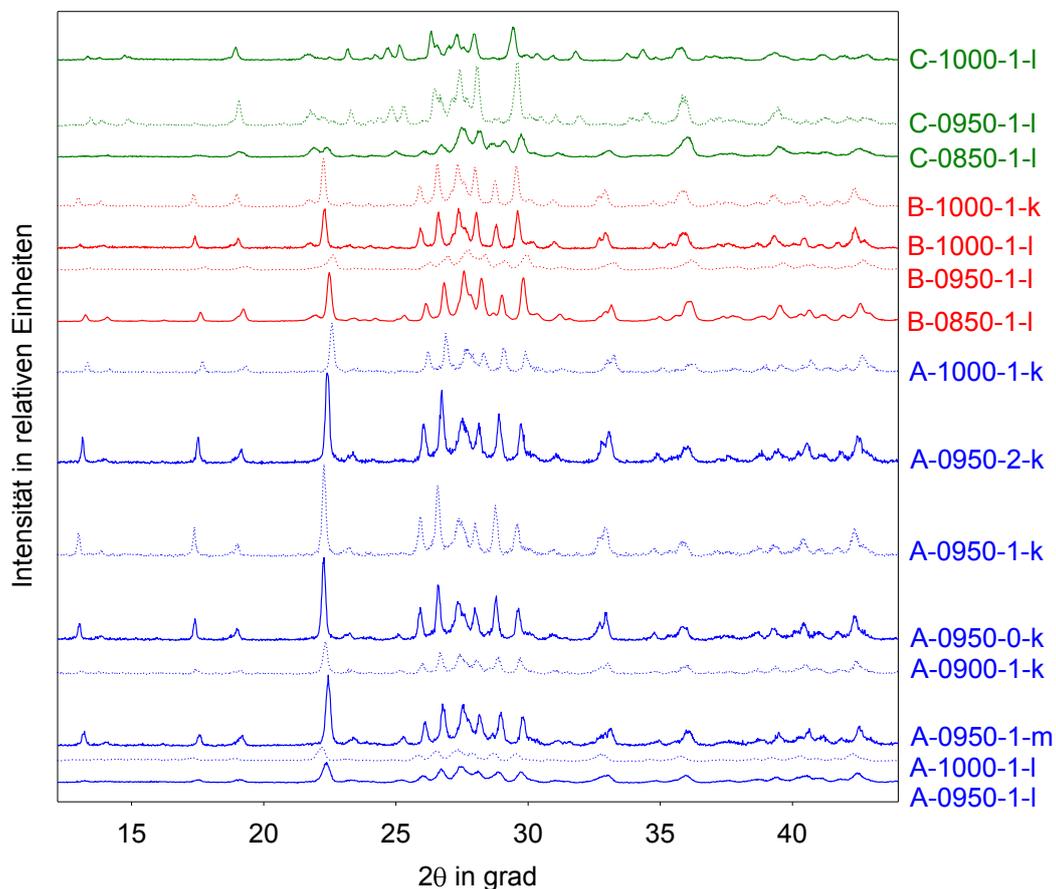


Abbildung 39: RÖNTGENDIFFRAKTogramme der gesinterten Bariumzinksilicat-Glaskeramiken.

Alle Proben zeigen ähnliche Reflexmuster, lediglich die Intensitätsverteilung unterscheidet sich. Bei den Proben der Serie A (27% BaO, 18% ZnO, 55% SiO₂) zeigt sich nach den meisten Kristallisationsversuchen eine starke Dominanz des Peaks bei $2\theta = 22,2^\circ$. Bei den Proben A-0900-1-k und A-1000-1-k ist die Intensität der Reflexe insgesamt verringert, bei den Proben A-0950-1-l und A-1000-1-l ist sie deutlich verringert. Bei den Proben der B-Serie (22,5%

BaO, 22,5% ZnO, 55% SiO₂) ist die Intensität des Peaks bei $2\theta = 22,2^\circ$ verringert und entspricht der Peakhöhe bei $2\theta = 27,6^\circ$. Bei den C-Proben (18% BaO, 27% ZnO, 55% SiO₂) ist der Peak bei $2\theta = 22,2^\circ$ nur noch sehr schwach ausgeprägt und die Reflexe zwischen $2\theta = 26^\circ$ und $2\theta = 30^\circ$ dominieren die Diffraktogramme.

Zur Zuordnung der Reflexe zu verschiedenen Kristallphasen sind in Abbildung 40 exemplarisch je ein Diffraktogramm jeder Glaskeramik-Serie dargestellt. Die Säulendiagramme zeigen die Literaturwerte der Reflexe von TT-BaSi₂O₅ [56], HT-BaSi₂O₅ [56], TT-BaZn₂Si₂O₇ [28] und HT-BaZn₂Si₂O₇ [28].

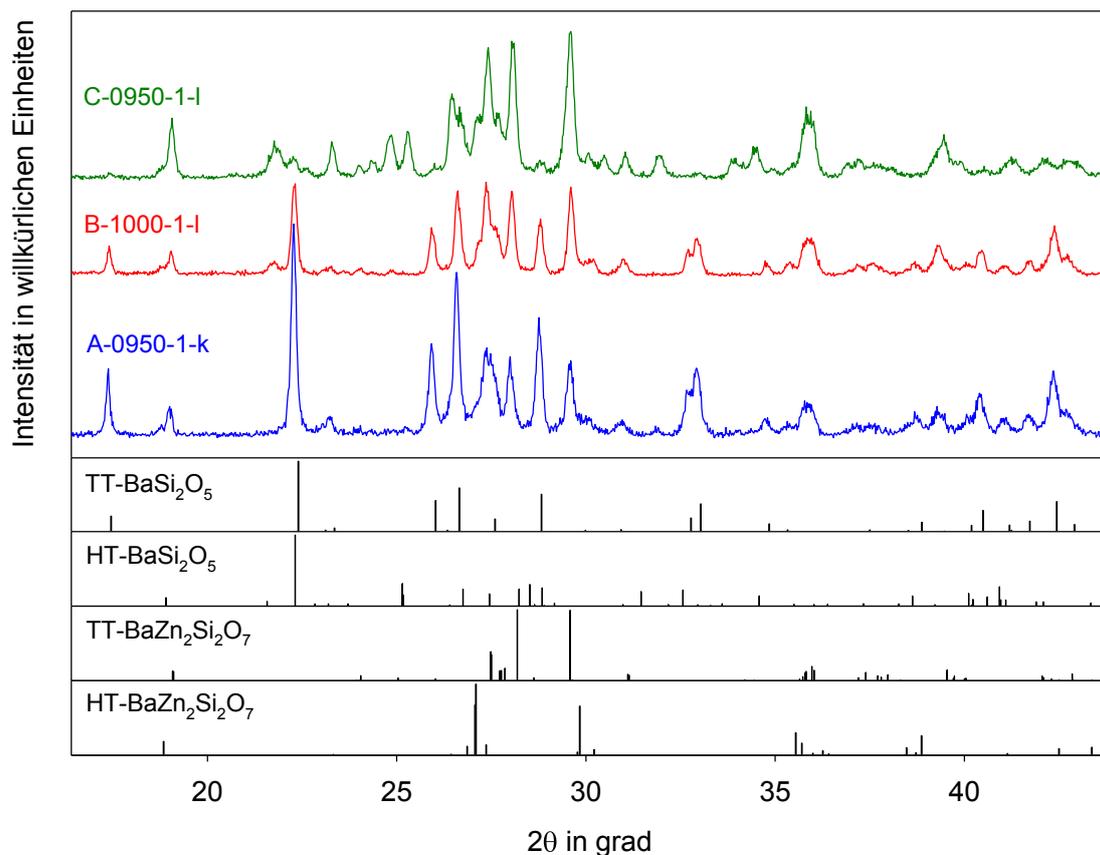


Abbildung 40: Phasenzuordnung für drei exemplarische RÖNTGENDiffraktogramme der Bariumzink-silicat-Glaskeramiken, Ausschnitt des Messbereichs $2\theta = 16,4\text{--}43,8^\circ$.

Es ist gut zu erkennen, dass in dem gewählten Ausschnitt von $2\theta = 16,4\text{--}43,8^\circ$ alle gemessenen Peaks gut durch die in der Literatur bekannten Reflexe der oben genannten vier Phasen abgedeckt sind.

Der für die Proben der A- und B-Serien so dominante Peak bei $2\theta = 22,2^\circ$ entspricht den Hauptreflexen der beiden Bariumdisilicat-Modifikationen: dem [310]-Reflex der HT-Modifikation bei $2\theta = 22,316^\circ$ und dem [110]-Reflex der TT-Modifikation bei $2\theta = 22,396^\circ$.

Das Peakmuster zwischen $25,5^\circ$ und $29,0^\circ$ entspricht für A-0950-1-k und B-1000-1-l eher dem Reflexmuster von TT-BaSi₂O₅. Bei C-0950-1-l ist die Ähnlichkeit mit den Reflexmustern von TT-BaZn₂Si₂O₇ und HT-BaZn₂Si₂O₇ größer.

Noch deutlicher sieht man den Unterschied zwischen den Diffraktogrammen von A-, B- und C-Serie bei etwa $17,4^\circ$. Hier ist der [102]-Reflex (23 %) von TT-BaSi₂O₅ verzeichnet [56] und kein weiterer Reflex der anderen drei Phasen vorhanden.

Ausschließlich Reflexe von TT- und HT-BaZn₂Si₂O₇ sind bei $2\theta = 35,8^\circ$ bzw. $2\theta = 29,5^\circ$ zu sehen. In diesem Winkelbereich sind in allen drei Diffraktogrammen in Abbildung 40 Peaks zu sehen, sie zeigen jedoch bei C-0950-1-l eine größere Intensität.

Diese Betrachtung der Diffraktogramme gibt schon erste Hinweise auf die Zusammensetzungen der Glaskeramiken: die sich verringernde Intensität der den BaSi₂O₅ zugeordneten Peaks und die steigende Intensität der den BaZn₂Si₂O₇ zugeordneten Peaks korreliert mit dem sinkenden BaO- und dem steigenden ZnO-Gehalt.

Zu einer besseren Quantifizierung dieser Ergebnisse wurde für alle Glaskeramiken mit der Software *Powdercell* eine RIETVELD-Analyse durchgeführt. Als Startwerte wurden jeweils die Literaturwerte von jeweils den TT- und den HT-Phasen von BaSi₂O₅ und BaZn₂Si₂O₇ verwendet. Durch Variation der Gitterparameter konnten die simulierten Diffraktogramme an die Peaklagen der gemessenen Diffraktogramme angepasst werden. Über die Variation des Scalefaktors für jedes der simulierten Diffraktogramme konnte ein Anteil dieser Kristallphase in Massen-Prozent ermittelt werden, die Summe der Massen-Prozente normiert auf 100 %. Desweiteren wurden der Peakshift und die Parameter für einen polynomischen Untergrund (3. oder 4. Grades) berechnet.

Es konnten jedoch nicht alle Diffraktogramme mit den oben genannten vier Phasen hinreichend angepasst werden. Für manche Berechnungen wurden noch weitere Phasen hinzugekommen, für manch andere konnten jedoch keine Phasen im System BaO-ZnO-SiO₂ gefunden werden, die die fehlenden Reflexe erfasst hätten. Für das Diffraktogramm von C-1000-1-l konnte leider überhaupt keine befriedigende Auswertung erhalten werden. Deshalb sind die in Tabelle 40 zusammengefassten Ergebnisse zum Phasenbestand nur grobe Anhaltspunkte für die Hauptphasen der Glaskeramiken.

Wie es sich bereits in den RÖNTGENDiffraktogrammen abgezeichnet hat, ist für die Glaskeramiken der A-Serie der durchschnittliche Anteil (TT+HT)-BaSi₂O₅ mit (58 ± 2) ma% am größten, und nimmt für die Glaskeramiken der B- und C-Serie auf (42 ± 3) bzw. (24 ± 2) ma% ab. Entsprechend steigt der Anteil von (TT+HT)-BaZn₂Si₂O₇ in der Reihenfolge A, B und C von

(41 ± 3) über (57 ± 3) auf (66 ± 13) ma%. Für die auswertbaren Diffraktogramme der C-Serie ist der Unterschied zwischen C-0850-4-l und C-0950-1-l mit 56 und 75 ma% sehr groß. Für C-0850-4-l wurde ein recht hoher Anteil an weiteren Phasen von 19 ma% gefunden. Die Auswertung der Diffraktogramme war für die Glaskeramiken der C-Serie sehr viel schwieriger als für die der A- und B-Serie. Es ist aber gut zu erkennen, dass die Chemie der Glaszusammensetzung recht gut in der Chemie der Phasenzusammensetzung der Glaskeramiken wiederzufinden ist.

Eine stärkere Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen zeigen die Anteile von TT- und HT-Modifikation von BaSi_2O_5 und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Bei dem Bariumsilicat sind in allen Glaskeramiken sowohl die TT- als auch die HT-Modifikation zu finden, ebenso die TT-Modifikation des Bariumzinksilicats. Die HT-Modifikation des Bariumzinksilicats ist jedoch nur in drei von acht Proben der A-Serie und in einer von zwei Proben der C-Serie identifiziert worden. Der Anteil dieser HT-Modifikation ist jedoch immer wesentlich geringer als der Anteil der TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (maximal 50% wie in A-0950-1-k). Das Verhältnis von TT- BaSi_2O_5 zu HT- BaSi_2O_5 ist nur bei den Glaskeramiken der B-Serie konstant und beträgt $(28 \pm 2)/(14 \pm 1) \approx 2$, angegeben in ma%. Bei den Glaskeramiken der A-Serie hat in zwei Proben das HT- BaSi_2O_5 den größeren Anteil, in drei Proben das TT- BaSi_2O_5 den größeren Anteil, in zwei Proben sogar einen wesentlich größeren Anteil, in einer Probe sind die Gehalte an TT- und HT- BaSi_2O_5 etwa gleich. Etwa gleich sind die Anteile auch bei der Probe C-0850-4-l, bei C-0950-1-l ist jedoch das HT- BaSi_2O_5 deutlich stärker vertreten.

Um dies genauer quantifizieren zu können, wurden die aus *Powdercell* erhaltenen Massenprozentage der verschiedenen Kristallphasen (normiert auf 100%, da der Anteil an Restglasphase aus den Diffraktogrammen nicht ermittelt werden konnte) dafür genutzt, um den Gesamtgehalt an BaO, ZnO und SiO_2 in der Glaskeramik zu berechnen (siehe Tabelle 40). Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: zunächst wurden die Massenbrüche der Silicate (Index i) in Massen einer 100 g schweren Glaskeramik umgerechnet.

$$m_i = \frac{w_i}{100\%} \cdot 100 \text{ g} \quad (2)$$

Aus diesen Massen konnten mit Hilfe der entsprechenden Molmassen die Molmengen der Silicate berechnet werden.

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (3)$$

Daraus konnten die Molmengen der Oxide (Index j) erhalten werden, indem die Molmengen aller Silicate mit der Stöchiometriezahl ξ des entsprechenden Oxides multipliziert und anschließend aufsummiert wurden.

$$n_j = \sum \xi_{ij} \cdot n_i \quad (4)$$

Hieraus wurden nun die entsprechenden Molenbrüche der Oxide ermittelt.

$$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Die Massenbrüche der Silicate und die Molenbrüche der Oxide sind in Tabelle 40 dargestellt.

Die Glaskeramiken der A-Serie enthalten durchschnittlich $(27,8 \pm 0,4)$ mol% BaO, $(16,8 \pm 1,1)$ mol% ZnO und $(55,4 \pm 0,7)$ mol% SiO₂, bei einem theoretischen Gehalt von 27 mol% BaO, 18 mol% ZnO und 55 mol% SiO₂. Der BaO-Gehalt wurde also zu hoch berechnet, der SiO₂-Gehalt in fast allen Fällen zu hoch (mit Ausnahme der Proben A-0950-1-k und A-1000-1-k), der ZnO-Gehalt in fast allen Fällen (mit Ausnahme der Probe A-0950-1-k) zu niedrig. Die Abweichungen sind aber besonders beim BaO- und beim SiO₂-Gehalt sehr unbedeutend (zwischen $-1,0$ und $1,0$ mol%). Die betragsmäßig größten Abweichungen findet man beim ZnO-Gehalt der Proben A-0950-0-k und A-0950-1-m mit $-2,4$ mol% und $-2,5$ mol%.

Bei den Glaskeramiken der B-Serie findet man deutlich größere Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Oxid-Gehalten: es wurden durchschnittlich $(25,0 \pm 0,6)$ mol% BaO, $(23,1 \pm 1,4)$ mol% ZnO und $(51,9 \pm 1,6)$ mol% SiO₂, statt der theoretischen 22,5 mol% BaO, 22,5 mol% ZnO und 55 mol% SiO₂ ermittelt. Der BaO-Gehalt ist also deutlich zu hoch, der SiO₂-Gehalt deutlich zu niedrig, beim ZnO-Gehalt sind sowohl Abweichungen nach oben als auch nach unten zu finden. Die betragsmäßig größte Abweichung zeigt die Probe B-0850-4-l mit $-4,9$ mol% beim SiO₂-Gehalt.

Von den C-Glaskeramiken zeigt nur der SiO₂-Gehalt der Probe C-0850-4-l mit 55 mol% den theoretisch zu erwartenden Wert, die Probe C-0950-1-l liegt mit 46 mol% SiO₂ deutlich darunter. Bei der Probe C-0850-4-l sind nicht nur die Abweichungen des BaO- und des ZnO-Gehaltes mit fast (betragsmäßig) 5 mol% sehr hoch, auch das Verhältnis der Oxide BaO/ZnO ist mit $22,8/22,2 \approx 1$ weit entfernt von dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis von

$18/27 = 0,67$. Bei der Probe C-0950-1-1 sind zwar sowohl BaO- als auch ZnO-Gehalt deutlich zu hoch, das Oxid-Verhältnis ist aber mit $23,3/30,5 = 0,76$ näher am theoretischen Verhältnis.

Tabelle 40: Phasenzusammensetzungen der Bariumzinksilicat-Glaskeramiken (in Massenprozent) und Gesamtgehalte an den Oxiden (in Molprozent).

Probe	w_i [ma%]					x_j [mol%]			
	BaSi ₂ O ₅		BaZn ₂ Si ₂ O ₇			andere	BaO	ZnO	SiO ₂
	TT	HT	TT	HT					
A-Glas						27	18	55	
A-0900-1-k	29	30	41			27,7	16,9	55,4	
A-0950-0-k	39	23	38			28,1	15,6	56,3	
A-0950-1-k	43	12	30	15		27,2	18,5	54,3	
A-0950-2-k	35	25	31	8		27,9	16,2	55,9	
A-1000-1-k	43	14	43			27,4	17,8	54,8	
A-0950-1-l	25	33	40		Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ : 2	28,0	16,5	55,6	
A-1000-1-l	33	24	43			27,5	17,5	55,0	
A-0950-1-m	22	35	35	3	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ : 5	28,4	15,5	56,1	
B-Glas						22,5	22,5	55	
B-0850-4-l	25	14	61			25,0	24,9	50,1	
B-0950-1-l	28	12	58		SiO ₂ TT-Cr: 3	24,4	23,2	52,5	
B-1000-1-l	30	14	53		SiO ₂ TT-Cr: 3	24,8	21,4	53,8	
B-1000-1-k	29	15	49	7		25,7	22,9	51,4	
C-Glas						18	27	55	
C-0850-4-l	13	12	56		Ba ₃ SiO ₅ : 8; SiO ₂ TT-Cr: 11	22,8	22,2	55,0	
C-0950-1-l	4	18	55	20	SiO ₂ TT-Cr: 3	23,3	30,5	46,2	

Die Verschlechterung der Ergebnisse mit steigendem ZnO-Gehalt der Glaskeramiken korreliert mit dem sich erhöhenden Schwierigkeitsgrad der Anpassung der Diffraktogramme mit der Software *Powdercell*. Wahrscheinlich steigt auch der Anteil der Restglasphase in den Glaskeramiken mit steigendem ZnO-Gehalt. Der Anteil der Restglasphase konnte jedoch aus den Diffraktogrammen nicht ermittelt werden.

Wärmedehnung

In allen drei Zusammensetzungen ist die Wärmedehnung der Glaskeramiken deutlich höher als die Wärmedehnung der jeweiligen Ausgangsgläser. In Bezug auf die chemische Zusammensetzung ist die gleiche Tendenz zu finden wie bei den Gläsern: die höchsten Wärmedehnungen findet man bei den A-Glaskeramiken, die niedrigsten bei den C-Glaskeramiken. Fast alle Dilatometerkurven weisen zwischen etwa 325 und 375 °C ein Abknicken der Kurve auf, die Intensität dieses Abknickens ist jedoch sehr unterschiedlich ausgeprägt.

Die Kurven der A-Glaskeramiken zeigen alle einen sehr ähnlichen Verlauf (siehe Abbildung 41 für den Einfluss von Kornfraktion und Temperatur und Abbildung 42 für den Einfluss von Temperatur und Zeit).

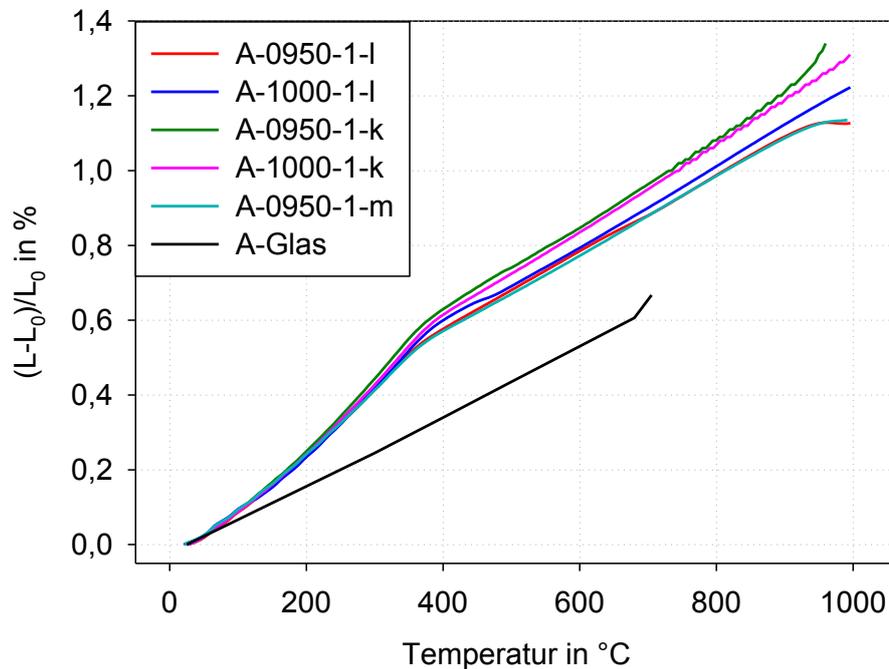


Abbildung 41: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der A-Serie, Auswahl von Glaskeramiken mit 1h Temperzeit.

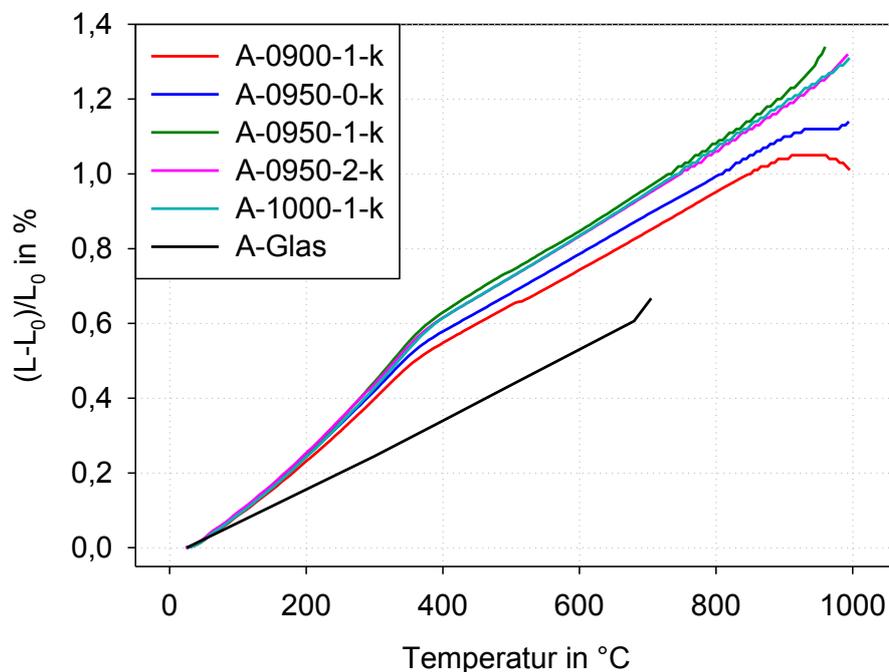


Abbildung 42: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der A-Serie, Auswahl von Glaskeramiken der kleinsten Kornfraktion.

Die Glaskeramiken, für die die kleinste Kornfraktion ($<25\ \mu\text{m}$) verwendet wurde, zeigen bei den Temperbedingungen 1 h und $950\ ^\circ\text{C}$ bzw. $1000\ ^\circ\text{C}$ die größte Wärmedehnung. Der Unterschied zwischen den beiden Kurven ist unbedeutend. Bei den Glaskeramiken mit den gleichen

Temperbedingungen, aber der Kornfraktion 25–100 μm , fallen die Unterschiede ebenfalls nicht sehr viel größer aus. Die Wärmedehnung ist niedriger als bei den beiden Proben der kleinsten Kornfraktion, aber immer noch ziemlich hoch. Einen fast identischen Verlauf zeigen die Proben der Kornfraktionen <100 μm und 25–100 μm , die bei 950 °C 1 h getempert wurden.

In Abbildung 42 sind Proben der A-Serie zu sehen, die bei drei verschiedenen Temperaturen für je 1 h, und bei einer Temperatur bei drei unterschiedlichen Zeiten getempert wurden, die Kornfraktion war hier die kleinste (<25 μm). Die Kurven der 1 h-Proben bei 950 und 1000 °C liegen recht dicht beieinander (siehe oben), die Kurve der 2 h-Probe bei 1000 °C ist fast gleich zu der 1 h-Probe bei 1000 °C. Die Kurve der eine halbe Stunde bei 950 °C getemperten Probe liegt deutlich unter diesen drei Kurven, die Kurve der 1 h bei 900 °C getemperten Probe sogar noch unter dieser.

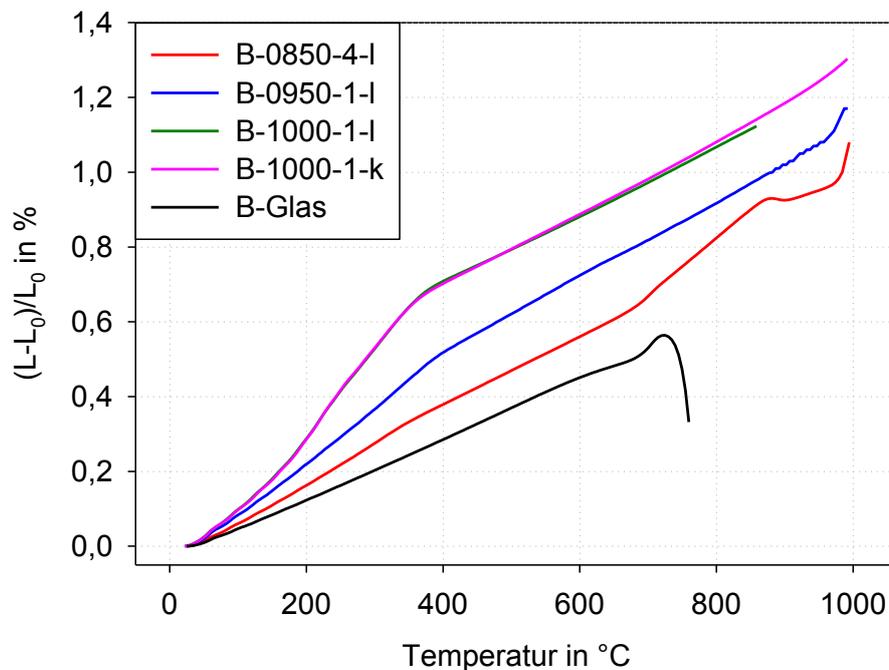


Abbildung 43: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der B-Serie.

Bei den Proben der B-Serie sind deutliche Unterschiede zwischen Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert wurden, zu sehen. Bei den Temperbedingungen 850 °C und 4 h ist der Knick in der Kurve bei ca. 360 °C nur sehr schwach ausgeprägt, dafür treten noch weiter Diskontinuitäten bei ca. 690 und 880 °C auf. Oberhalb dieser Temperatur wurde dann auf eine Auswertung der Kurve verzichtet. Die Wärmedehnung ist im gesamten Temperaturbereich viel geringer als bei den bei höheren Temperaturen getemperten Proben. Die Proben, die bei 950 bzw. 1000 °C getempert wurden, zeigen nur den Knick bei 390 bzw. 370 °C. Auch

hier führt die höhere Temperatur der Keramisierung zu einer deutlich höheren Wärmedehnung. Die Kornfraktion (Temperung bei 1000 °C für 1 h) zeigt hingegen keinen Einfluss.

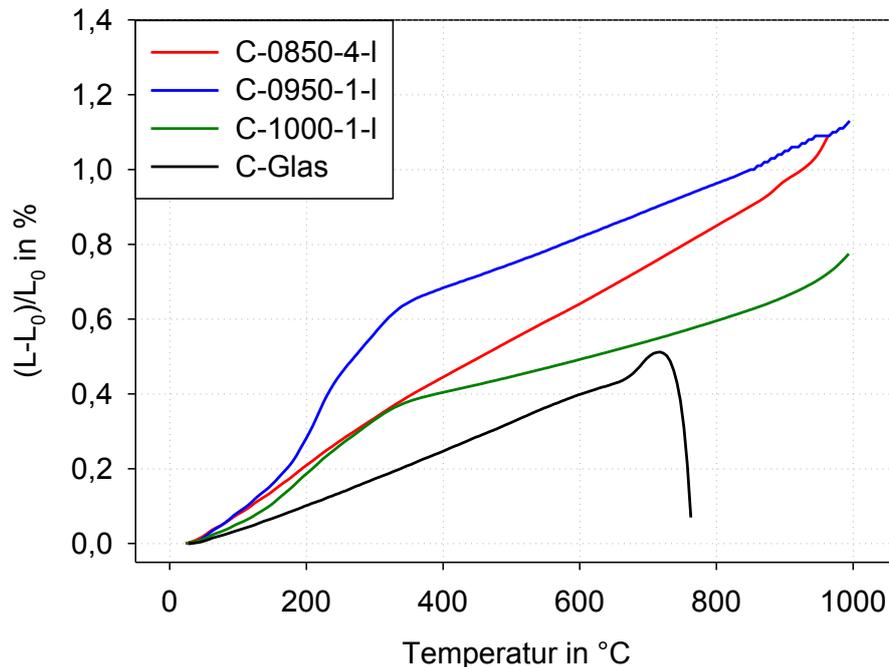


Abbildung 44: Dilatometerkurven der Glaskeramiken der C-Serie.

Auch bei der C-Serie zeigt die Keramisierungstemperatur einen sehr großen Einfluss auf die Wärmedehnung. Hier ist allerdings die Probe, die bei 950 °C getempert wurde, die mit der höchsten Wärmedehnung im gesamten Temperaturbereich. Hier sieht man nicht nur das Abknicken der Kurve bei 335 °C, sondern auch einen ausgeprägten stufenförmigen Anstieg zwischen 175 und 335 °C. Derselbe stufenförmige Anstieg ist ebenso bei der bei 1000 °C getemperten Probe zu sehen, allerdings in geringerem Ausmaß. Ein anderes Wärmedehnungsverhalten zeigt die bei 850 °C getemperte Probe: sie zeigt bis etwa 325 °C eine ähnliche Wärmedehnung wie die 1000 °C-Probe, die Kurve knickt dann jedoch nicht ab und erreicht bei etwa 960 °C die Wärmedehnungskurve von der 950 °C-Probe.

In Tabelle 41 sind die für drei verschiedene Temperaturbereiche berechneten WDK (und auch weitere Messwerte der Glaskeramiken, siehe nächster Abschnitt) zusammengefasst, anhand derer nun die verschiedenen Serien untereinander verglichen werden sollen.

Der höchste WDK überhaupt ist im Temperaturbereich 25–300 °C bei der Probe C-0950-1-I zu finden und beträgt $20,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die beiden bei 1000 °C getemperten Proben der B-Serie folgen mit $19,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die für 1 bzw. 2 h bei 950 °C getemperten Proben der kleinsten Kornfraktion der A-Serie liegen mit $16,3$ bzw. $16,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ deutlich darunter.

Tabelle 41: Zusammenfassung der Messwerte der Bariumzinksilicat-Glaskeramiken.

Probe	$\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$ [$10^{-6}/\text{K}$]	$\alpha_{25-600^\circ\text{C}}$ [$10^{-6}/\text{K}$]	$\alpha_{25-900^\circ\text{C}}$ [$10^{-6}/\text{K}$]	ρ [g/cm^3]	Porosität [%]
A-0950-1-l	15,4	13,7	12,6	3,895(5)	4,8
A-1000-1-l	15,0	13,8	12,8	3,891	6,2
A-0950-1-m	15,0	13,5	12,5	---	5,6
A-0900-1-k	14,7	13,1	12,1	3,928(6)	3,6
A-0950-0-k	15,5	13,8	12,6	3,939(5)	3,7
A-0950-1-k	16,3	14,9	13,9	3,813(5)	3,8
A-0950-2-k	16,1	14,6	13,5	3,971(5)	5,2
A-1000-1-k	15,8	14,6	13,7	3,972(8)	2,7
B-0850-4-l	10,2	9,9	11,0	3,91(1)	3,2
B-0950-1-l	13,5	12,6	11,7	3,840(3)	5,7
B-1000-1-l	19,1	15,3	13,3	3,842(3)	5,8
B-1000-1-k	19,1	15,3	13,5		11,6
C-0850-4-l	12,2	11,2	10,9	3,746(5)	6,2
C-0950-1-l	20,8	14,4	12,0	3,760(3)	32,4
C-1000-1-l	11,9	8,5	7,4	3,714(4)	15,6

Im Temperaturbereich 25–600 °C zeigen die Proben B-1000-1-k und B-1000-1-l, die bis 300 °C schon den zweiten Rang belegten, die größten WDK mit $15,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die Proben A-0950-1-k, A-1000-1-k, A-0950-2-k und C-0950-1-l (welche den Maximalwert im Temperaturbereich 25–300 °C besaß) zeigen mit 14,9; 14,6; 14,6 und $14,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ebenfalls sehr hohe WDK.

Im Temperaturbereich 25–900 °C findet man mit $13,9$ und $13,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ die höchsten WDK bei zwei Proben der A-Serie, und zwar bei den bei 950 und 1000 °C getemperten Proben der kleinsten Kornfraktion. Die Proben B-1000-1-k und A-0950-2-k, die auch in den anderen Temperaturbereichen hohe WDK aufwiesen, liegen dicht dahinter mit jeweils $13,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die Probe C-0950-1-l erreicht in diesem Temperaturbereich mit $12,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ jedoch keine ganz so hohen Werte.

Weitere Eigenschaften

Betrachtet man die Dichte der Glaskeramiken (siehe Tabelle 41), so zeigen die Proben der C-Serie die niedrigste Dichte mit durchschnittlichen Werten von $(3,740 \pm 0,024) \text{g}/\text{cm}^3$, wie es auch gemäß der chemischen Zusammensetzung zu erwarten ist. Bei den Proben der A- und B-Serie sind die Ergebnisse nicht so eindeutig. Zwar sind die Dichtewerte der A-Serie im Durchschnitt mit $(3,916 \pm 0,056) \text{g}/\text{cm}^3$ höher als die der B-Serie mit $(3,863 \pm 0,038) \text{g}/\text{cm}^3$ (wie auch gemäß der chemischen Zusammensetzung der Proben zu erwarten), aber die Stan-

dardabweichung ist wesentlich größer. Sowohl den größten als auch den kleinsten Wert (außerhalb der C-Serie) zeigen Proben der A-Serie: $3,972 \text{ g/cm}^3$ bei A-1000-1-k und $3,813 \text{ g/cm}^3$ bei A-0950-1-k.

Die Porosität zeigt innerhalb der einzelnen Serien kein einheitliches Bild. Der durchschnittliche Wert der Porosität steigt zwar mit steigendem ZnO-Gehalt von $(4,5 \pm 1,2)\%$ über $(6,6 \pm 3,6)\%$ auf $(18,1 \pm 13,3)\%$ an, umso stärker steigt jedoch die Standardabweichung. In der B-Serie zeigt die Probe B-1000-1-k einen zwei- bis dreifach erhöhten Porositätswert im Vergleich zu den anderen drei Proben. Bei der C-Serie findet man die höchsten Porositäten. Der Wert der Probe C-1000-1-l ist mit $15,6\%$ mehr als doppelt so groß wie der von C-0850-4-l $6,2\%$, der Wert von C-0950-1-l mit $32,4\%$ ungefähr doppelt so groß wie der von C-1000-1-l. Die Porositätswerte oberhalb von 10% (bei B-1000-1-k, C-1000-1-l, C-0950-1-l) sind jedoch recht zweifelhaft und sollten an einem anderen Ort in der Probe überprüft werden.

5 Diskussion

5.1 Methodenvergleich bei der WDK-Messung

Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, gibt es zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den aus der Dilatometrie und der HT-XRD ermittelten WDK. Diese Unterschiede können zum Teil auf die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückgeführt werden.

Für die Dilatometrie müssen kompakte Körper makroskopischer Ausdehnung verwendet werden. Die Größe des Probenkörpers richtet sich dabei nach den Vorgaben des jeweiligen Messgerätes, für das in dieser Arbeit genutzte Gerät waren zylindrische Körper mit ca. 5 bis 10 mm Durchmesser und 20 bis 25 mm Länge ideal.

Es ist am Dilatometer möglich, WDK für verschiedene Kristallachsen zu bestimmen, allerdings ist es dafür nötig, Einkristalle zu verwenden. Es ist jedoch sehr schwierig, Einkristalle zu züchten, zumal man für jede Kristallachse einen Körper in hinreichender Größe bräuchte.

Deshalb werden für Dilatometermessungen fast immer polykristalline Körper verwendet. Für diesen Fall sind zwei Grenzfälle denkbar (siehe auch Abbildung 45). In einem Fall sind alle Körner gerichtet und man könnte bei entsprechendem Zuschnitt in einer Richtung des Körpers die Wärmeausdehnung einer kristallographischen Achse messen. Im anderen Fall sind alle Körner statistisch ausgerichtet und man könnte in allen makroskopischen Richtungen des Körpers einen Mittelwert der Wärmedehnung aller kristallographischen Richtungen messen, wenn sich die Körner in ihrer Wärmedehnung nicht gegenseitig behindern. In diesem Fall spielen auch die elastischen Eigenschaften der Körner eine wichtige Rolle. Desweiteren hängt die dilatometrisch gemessene Wärmedehnung eines polykristallinen Probekörpers mit statistisch orientierten Körnern von der Anisotropie der Wärmedehnung innerhalb eines Kornes, der Größe der Körner und dem Bindungsgrad der Körner untereinander ab [29]. Für letztgenannten Punkt ist auch die Porosität wichtig [29]. Zwischen diesen beiden Grenzfällen sind alle möglichen Zwischenstufen denkbar, sodass bei der Längs- und Quermessung eines Probekörpers unterschiedliche Wärmedehnungen gemessen werden können, wie dies auch in dieser Arbeit beobachtet wurde (siehe Abschnitt 4.4.1).

Desweiteren könnten innerhalb eines Probenkörpers auch Körner einer Fremdphase auftreten. Die Wärmedehnung diese Körner würde ebenfalls zum Wärmedehnungsverhalten des gesamten Probekörpers beitragen.

Generell ist zu beachten, dass die am Dilatometer aufgezeichnete Messkurve immer eine Überlagerung von thermischen und mechanischen Effekten ist und somit nicht nur die Wärmedehnung der Phase(n), sondern auch deren elastischen Eigenschaften zu beachten sind. Durch die vom Wegaufnehmer des Dilatometers auf den Probekörper wirkende Kraft kann es bei Riss- oder Bruchbildung zum Nachgeben des Probekörpers und somit zum Abknicken der Messkurve kommen, was oft bei erhöhten Temperaturen (oberhalb etwa 900 °C) beobachtet wurde.

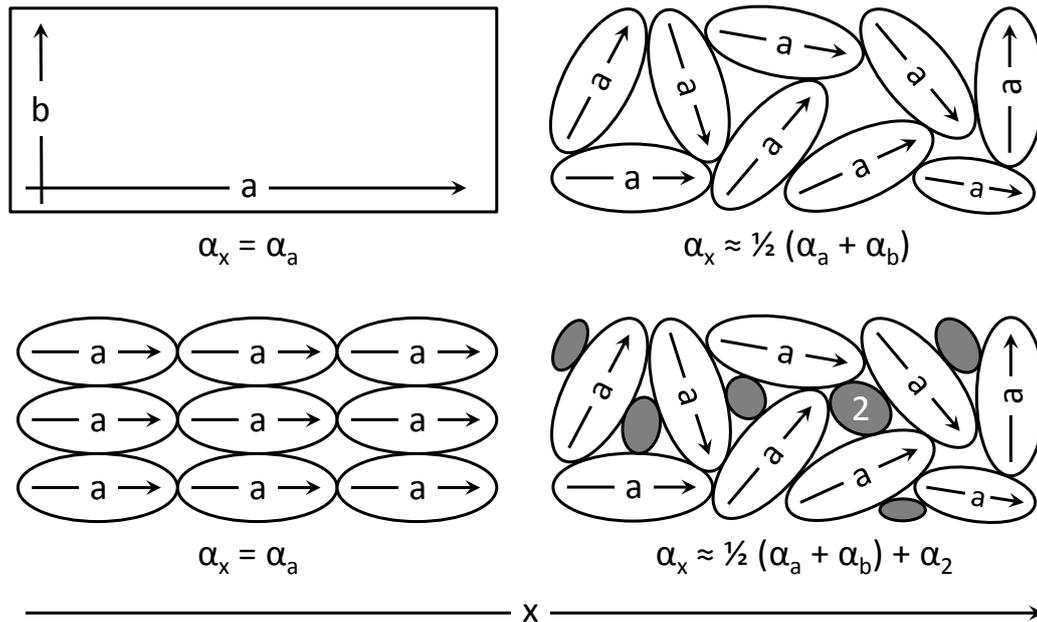


Abbildung 45: Schematische Darstellung des Ausdehnungsverhaltens eines Einkristalls (oben links), eines polykristallinen Körpers mit gerichteten Körnern (unten links) und eines polykristallinen Körpers mit ungerichteten Körnern (oben rechts), zum Teil mit Fremdphase (unten rechts).

Ermittelt man das Wärmedehnungsverhalten jedoch aus bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen RÖNTGENDiffraktogrammen, erhält man von vornherein die Wärmedehnung jeder Kristallachse. Hier ist bei der Messung darauf zu achten, dass das Pulver sehr fein aufgemahlen ist. Bestünden die „Krümel“ des Pulvers aus mehreren (unterschiedlich ausgerichteten) Körnern, könnten diese sich ebenfalls gegenseitig beeinflussen und die bei stark unterschiedlichen WDK der Kristallachsen entstehende Spannung könnte die Größe der Gitterparameter verändern.

Die bei der RÖNTGENpulverdiffraktometrie erhaltenen Messwerte sind Überlagerungen der einzelnen Reflektionen vieler Elementarzellen, in denen das Wärmedehnungsverhalten nicht unbedingt gleich sein muss. Die mit der Auswertung der Diffraktogramme erhaltenen Gitterparameter sind somit eine Mittelung über die Elementarzellen des gesamten bestrahlten Pulvers und somit gewissen Schwankungen unterlegen. Eine sorgfältige Auswertung der Diffraktogramme ist somit entscheidend für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der

Gitterparameter. Generell ist zu beachten, dass bei höheren Temperaturen die Gitterparameter aufgrund der schlechteren Peakqualität und der größeren Messgenauigkeit der Temperatur eine größere Unsicherheit aufweisen [103].

Bei Raumgruppen geringerer Symmetrie (z. B. monokline und trikline Raumgruppen) ist es sehr wichtig, die Strukturdaten der entsprechenden Verbindung zu kennen und der Software bei der Auswertung vorzugeben. Arbeitet man nur mit der Vorgabe einer Raumgruppe und bestimmten Gitterparametern als Startwerten (wie z. B. bei der PAWLEY-Methode), hat die Software bei der Anpassung des simulierten Diffraktogramms an die gemessenen Reflexe aufgrund von deren hoher Anzahl zu viele Möglichkeiten, die Gitterparameter zu variieren und trotzdem einen guten Fit zu erreichen. Die WDK können so nicht korrekt ermittelt werden.

Ist in dem für die HT-XRD verwendeten Pulver noch eine Fremdphase vorhanden (wie z. B. bei $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), so kann – wenn die Überlagerung der Reflexe günstig ist – für jede Phase das Ausdehnungsverhalten ermittelt werden, die Wärmedehnung der Hauptphase wird nicht beeinflusst. Das Verfahren wird zum Teil auch genutzt, indem man einer Verbindung einen internen Standard mit bekannter Wärmedehnung zusetzt, um die Temperatur zu kalibrieren.

Für weitere Unterschiede in den Ergebnissen von Dilatometrie und HT-XRD kann die unterschiedliche Messgeometrie verantwortlich gemacht werden. Der Probekörper der Dilatometrie (etwa 5 mm Durchmesser, 15 mm Länge) hat eine viel größere Ausdehnung als die Pulverschicht (ca. 0,2 mm Höhe) auf dem Heiztisch bei der HT-XRD. Eine Durchheizung der Probe ist bei gleicher Wärmeleitfähigkeit schneller, je kleiner die Probe ist. Desweiteren ist bei der HT-XRD die Heizung wesentlich näher an der Probe, da sie gleichzeitig der Probenhalter ist. Auch der Temperaturfühler ist unmittelbar am Heiztisch angebracht. Im Dilatometer sind sowohl die Heizelemente als auch der Temperaturfühler weiter entfernt von der Probe. Bei den Dilatometerproben ist zu erwarten, dass die Realtemperatur der Probe der Messtemperatur stärker hinterher hinkt als bei den HT-XRD-Proben.

5.2 Vergleich der HT-XRD-Proben

5.2.1 Vergleich mit Literaturwerten

Zu verschiedenen Silicaten bzw. Alumosilicaten waren in der Literatur bereits HT-XRD-Messungen beschrieben. Es wurden bevorzugt Artikel ausgewählt, in denen Gitterparameter für verschiedene Temperaturen angegeben waren, sodass diese nach den gleichen Verfahren wie die eigenen Messwerte ausgewertet werden konnten. Somit ist ein besserer Vergleich mit

den in dieser Arbeit erhaltenen WDK möglich. Publikationen dieser Art konnten für Zn_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ gefunden werden. Für $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ wurden in [104] Regressionsparameter gefunden, die TAYLOR aufgrund der Werte von OELSCHLEGEL [51], [105] errechnet hatte. Diese und die im Rahmen dieser Arbeit errechneten Regressionsparameter aller Quellen sind in Tabelle 42 bis Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 42: Regressionsparameter des Gitterparameters a (Vergleich eigene Messung und Literatur). Es wurden eigene Regressionen für in der angegebenen Literatur gefundenen temperaturabhängigen Gitterparameter durchgeführt.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	32,643(7)	11,7(3)	Ca_2SiO_4	5,0740(5)	6,8(2)	
[104]	33,6170	12,4(5)	$a \rightarrow c$ [58]	5,081(1)	8,8(4)	
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	12,472(3)	14,4(3)	Zn_2SiO_4	13,929(2)	2,3(2)	
[104]	12,4576	19(1)	[106]	13,918(3)	3,2(3)	
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ TT	7,254(8)	26(5)	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ HT	7,72(2)	-62(11)	38(9)
[28]	7,275(2)	27(1)	[28]	7,75(2)	-71(8)	41(7)
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ TT	5,2906(4)	8,4(4)	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ HT	5,3025(4)	6,4(1)	
[27]	5,28500(5)	7,27(5)	[27]	5,2949(6)	6,6(2)	
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	8,177(1)	5,2(2)	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	7,680(1)	7,0(2)	
[103]	8,182(2)	6,8(5)	[107]	7,6857(4)	7,90(7)	

Für die in Quelle [104] aufgelisteten Parameter y_0 waren keine Fehler angegeben. Für alle Anpassungen der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a wurden bei den linearen Regressionen gute bis sehr gute Ergebnisse erzielt (Standardabweichungen der Regressionsparameter sind kleiner als 5% bzw. zwischen 5 und 10% des Parameters). Für die HT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde im Rahmen einer quadratischen Regression nur eine mäßige Anpassung erreicht. Die Fehler des linearen und des quadratischen Gliedes betragen 11 bzw. 16%.

Im Vergleich der Regressionen der Literaturwerte mit denen der eigenen Messungen ist beim Parameter y_0 die Differenz bei $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ mit 1,0 Å besonders groß. Dies entspricht bezogen auf den Wert der Literatur einer relativen Differenz von 2,9%. Bei allen anderen Proben ist die relative Differenz zwischen -0,1 und 0,1%. Die beste Übereinstimmung ist bei der HT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zu sehen. Hier ist die Differenz des Parameters y_0 mit 0,03 Å kleiner als die Summe der beiden Standardabweichungen mit 0,04 Å, die Abweichung ist also nicht signifikant.

Bei Ca_2SiO_4 ist zu beachten, dass in [58] eine andere Aufstellung der Raumgruppe 62 ($P\text{cmn}$ statt $P\text{bnm}$) verwendet wurde, sodass hier Gitterparameter a der Literatur mit Gitterparameter c der eigenen Messung verglichen wird.

Bei den Regressionsparametern n und m , die die Wärmedehnung der Proben repräsentieren, ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Literatur überwiegend recht gut. Die größten Abweichungen sind bei $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, Ca_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zu finden, wo die relative Abweichung in Parameter n größer als 20% ist. In diesen Fällen sind die Parameter der Literatur größer als die der eigenen Messung. Ein um fast 20% kleinerer Parameter n ist bei der TT-Modifikation von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zu finden. Die beste Übereinstimmung dieser beiden Parameter im Sinne einer nicht signifikanten Abweichung ist bei $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und der HT-Modifikation von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sowie bei beiden Modifikationen von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zu sehen. Bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist jedoch anzumerken, dass hier die Standardabweichung von Parameter n und m sehr hoch ist.

Tabelle 43: Regressionsparameter des Gitterparameters b (Vergleich eigene Messung und Literatur). Es wurden eigene Regressionen für in der angegebenen Literatur gefundenen temperaturabhängigen Gitterparameter durchgeführt.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	4,686(1)	13,1(5)		Ca_2SiO_4	6,753(1)	11,9(3)
[104]	4,6982	12(3)	8(2)	[58]	6,7620(9)	13,6(3)
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	4,688(3)	15(1)		$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	12,851(2)	3,7(2)
[104]	4,6852	17,3(2)		[103]	12,878(2)	3,1(3)
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ TT	12,7730(1)	20,76(3)		$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ HT	12,985(9)	5(1)
[28]	12,794(2)	26,2(6)		[28]	13,002(3)	7,7(5)

Für den Gitterparameter b konnten ebenso wie für Gitterparameter a bei allen linearen Regressionen gute bis sehr gute Ergebnisse erhalten werden. Die polynomische Regression 2. Grades, die für $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ von TAYLOR [104] durchgeführt wurde, zeigt recht große Standardabweichungen für die Parameter n und m mit 26 bzw. 31%. Eine andere polynomische Regression konnte für $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ im Rahmen dieser Arbeit leider nicht durchgeführt werden, da die Werte der Gitterparameter weder in [104] noch in [51] angegeben waren. So können die Parameter der Regression von TAYLOR [104] auch nicht so gut mit den Ergebnissen der eigenen Messwerte, für die eine lineare Regression angewendet wurde, verglichen werden.

Der Vergleich zwischen Literatur und Messung zeigt beim Regressionsparameter y_0 für alle Proben einen signifikanten Unterschied. Die relativen Differenzen liegen zwischen -0,1 und 0,2%.

Die Regressionsparameter n und m zeigen die größten Abweichungen bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sind die Parameter der eigenen Messung kleiner als die der Literatur, die relative Abweichung ist größer als 20%. Bei $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ist der Parameter der eigenen Messung größer als der der Literatur, die relative Abweichung beträgt fast 20%. Sehr gute Übereinstimmung wurde hingegen bei $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ erreicht. Die relative Abweichung liegt zwar bei 7%, jedoch sind die Parameter n aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht signifikant verschieden.

Bei Ca_2SiO_4 wurde für die lineare Regression der Gitterparameter bei 850 °C weggelassen, da dieser sehr stark von den anderen Gitterparametern abwich. Somit wurde für den Regressionsparameter n , der der linearen thermischen Ausdehnung entspricht, ein um $1,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ geringerer Wert als bei REMY [58] erreicht, jedoch ist er immer noch deutlich größer als der Parameter n der eigenen Messung (relative Abweichung 13%)

Tabelle 44: Regressionsparameter des Gitterparameters c (Vergleich eigene Messung und Literatur). Es wurden eigene Regressionen für in der angegebenen Literatur gefundenen temperaturabhängigen Gitterparameter durchgeführt.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	13,939(2)	5,4(2)		Ca_2SiO_4	11,209(2)	6,9(3)
[104]	13,8940	4(2)	6(1)	$c \rightarrow a$ [58]	11,225(2)	7,6(3)
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	13,911(5)	6,6(6)		Zn_2SiO_4	9,301(1)	4,0(2)
[104]	13,9524		11,4(7)	[106]	9,3081(3)	4,49(4)
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ TT	13,65(2)	6(6)		$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ HT	13,355(6)	23,0(8)
[28]	13,687(1)	5,3(4)		[28]	13,386(9)	26(1)
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ TT	7,7833(2)	5,6(1)		$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ HT	7,784(3)	5,9(5)
[27]	7,7751(8)	5,6(6)		[27]	7,777(1)	6,0(3)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	14,153(1)	3,0(2)		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	5,0647(5)	9,6(2)
[103]	14,185(3)	2,6(4)		[107]	5,0674(4)	12,0(1)

Beim Gitterparameter c konnten nur bei weniger als drei Vierteln der Proben gute und sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Eine besonders große Abweichung ist wieder bei $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ zu sehen. Leider konnte die polynomische Regression 2. Grades von TAYLOR [104] nicht durch eine lineare Regression ersetzt werden, da die Originalwerte der Gitterparameter nicht vorlagen.

Die Parameter der linearen Regression aus der eigenen Arbeit können nicht direkt mit den Parametern der von TAYLOR [104] durchgeführten polynomischen Regression 2. Grades verglichen werden, wie dies für die Proben $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ der Fall ist.

Bei Ca_2SiO_4 wurde, wie oben beschrieben, Gitterparameter c der eigenen Messung mit Gitterparameter a der Literatur verglichen.

Der Vergleich zwischen Literatur und Messung zeigt beim Regressionsparameter y_0 für alle Proben einen signifikanten Unterschied. Die relativen Differenzen liegen zwischen $-0,3$ und $0,3\%$.

Der Regressionsparameter n zeigt die größte Abweichung bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, die relative Abweichung beträgt jeweils etwa 20% . Bei den beiden erstgenannten Proben ist der Parameter n und somit die Wärmedehnung der eigenen Messung größer als in der Literatur, bei $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ist dieser Parameter kleiner. Für $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ liegt trotz der großen relativen Abweichung kein signifikanter Unterschied zwischen den Parametern n aus Literatur und eigener Messung vor. Ebenfalls kein signifikanter Unterschied im Regressionsparameter des linearen Anstieges ist bei den Proben $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (HT- und TT-Modifikation) und der TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zu finden. Bei letzterer Probe ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Standardabweichung bei der eigenen Messung sehr groß ist.

Tabelle 45: Regressionsparameter des Zellvolumens V (Vergleich eigene Messung und Literatur).
Es wurden eigene Regressionen für in der angegebenen Literatur gefundenen temperaturabhängigen Gitterparameter durchgeführt.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	2106(2)	33(2)		Ca_2SiO_4	384,0(1)	25,8(8)
[104]	2111,3	26(7)	19(5)	[58]	385,8(2)	31(1)
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	813,1(5)	32,7(9)		Zn_2SiO_4	1562,8(5)	8,6(6)
[104]	812,47	43(1)		[106]	1561,5(6)	10,9(5)
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ TT	1265(3)	53(11)		$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ HT	1323,0(9)	11(1)
[28]	1273,1(5)	62(2)		[28]	1334,8(1,2)	8(2)
$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ TT	188,66(3)	23(1)		$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ HT	189,53(7)	19,0(5)
[27]	188,82(7)	19,6(5)		[27]	188,08(1)	20,2(4)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1336,4(3)	13,4(4)		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	298,7(1)	23,8(7)
[103]	1341,1(6)	14,5(7)		[107]	299,32(4)	28,1(2)

Für alle Anpassungen der Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens V wurden bei den linearen Regressionen mit Ausnahme der HT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ gute bis sehr gute Ergebnisse erzielt. Für $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ wurde im Rahmen einer quadratischen Regression nur eine schlechte Anpassung erreicht. Eine lineare Regression konnte nicht nachgeholt werden, da die Originalwerte des Zellvolumens nicht vorliegen. Ein Vergleich mit den Werten der linearen Regression der eigenen Messung ist somit nicht möglich.

Die relativen Abweichungen im Regressionsparameter y_0 liegen zwischen $-0,8$ und $0,9\%$ und sind somit größer als bei den Gitterparametern. Die Differenz zwischen Literatur und eigener Messung ist bei allen Proben signifikant.

Der Regressionsparameter n , der der thermischen Ausdehnung entspricht, zeigt nur bei der HT-Modifikation von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ eine sehr gute Übereinstimmung (relative Abweichungen 6 und 7%). Für HT- $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ waren die Übereinstimmungen zwischen Literatur und eigener Messung auch bei den Gitterparametern a und c sehr gut. Bei $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ jedoch waren die Abweichungen bei den Gitterparametern sehr groß: bei Gitterparameter a war der Regressionsparameter bei der eigenen Messung deutlich kleiner, bei den Gitterparametern b und c deutlich größer als in der Literatur. Bei der Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens gleichen sich diese Abweichungen in den Gitterparametern aus. Die Differenz des Regressionsparameters n des Zellvolumens ist sogar kleiner als die Summe der Standardabweichungen aus Literatur und eigener Messung, der Unterschied ist also nicht signifikant. Ebenfalls nicht signifikant ist die Differenz der Regressionsparameter n bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, wobei hier die Standardabweichung bei der TT-Modifikation sehr hoch ist.

Bei den anderen Proben ist die relative Abweichung des Regressionsparameters n zwischen Literatur und eigener Messung überwiegend groß (zwischen 14 und 33 %, in fünf Fällen sind die Werte der Literatur größer als die der eigenen Messung, in drei Fällen kleiner).

Tabelle 46: Regressionsparameter der Gitterwinkel der monoklinen und triklinen Verbindungen (Vergleich eigene Messung und Literatur).

Es wurden eigene Regressionen für in der angegebenen Literatur gefundenen temperaturabhängigen Gitterparameter durchgeführt.

	y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]		y_0 [Å]	$10^6 n$ [K ⁻¹]	$10^9 m$ [K ⁻²]
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \alpha$	93,17(1)	-2,3(2)		$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21} \beta$	98,180(7)	2,4(1)	
[103]	93,24(2)	-3,2(5)		[104]	105,924		-4,9(2)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \beta$	115,69(1)	-0,8(2)		$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \beta$	93,523(9)	3,0(4)	1,7(4)
[103]	115,85(2)	-1,2(3)		[104]	93,594	2,8(7)	
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \gamma$	91,15(2)	-1,2(7)	-2,6(7)				
[103]	91,30(4)	-5,0(8)					

Von den Regressionen der in der Literatur angegebenen Gitterwinkel konnte nur bei dem monoklinen $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ sehr gute Ergebnisse erreicht werden. Beim Gitterwinkel α von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ist das Ergebnis recht gut. Bei allen anderen Regressionen sind die Ergebnisse nur mäßig.

Bei den monoklinen Bariumsilicaten und beim Gitterwinkel γ von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ wurden für Literatur und eigene Messung unterschiedliche Polynome für die Regression verwendet, so dass die Parameter nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Für die Gitterwinkel α und β von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ beträgt die relative Abweichung zwischen dem Regressionsparameter y_0 0,1 %, beim Regressionsparameter n sind es 30 bzw. 35 %, die Parameter der Literaturwerte sind größer als die der eigenen Messwerte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass überwiegend die Anisotropie der Wärmedehnung zwischen den eigenen Messungen und der Literatur gut übereinstimmt: entweder weisen alle Zellparameter eine größere Wärmedehnung auf als die aus den Literaturdaten ermittelte (wie bei der TT-Modifikation von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), oder es ist eine kleinere Wärmedehnung zu finden (wie bei $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, Ca_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_8$). Nur bei der TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ weisen unterschiedliche Gitterparameter Abweichungen in unterschiedliche Richtungen auf. Die Anisotropie der einzelnen Proben soll weiter unten bei den WDK für die Temperaturintervalle 25–300 °C, 700 °C und 1000 °C noch ausführlicher diskutiert werden, da dies für die Fälle von Regressionen mit Polynomen 2. Grades oder bei Proben mit Volumensprüngen anschaulicher ist. In Tabelle 47 und Tabelle 48 sind die WDK dargestellt, die mittels der Regressionspolynome errechnet wurden. Dies ermöglicht einen besseren Vergleich des Wärmedehnungsverhaltens zwischen Literatur und eigener Messung.

Tabelle 47 zeigt die WDK der binären Silicate. Für BaSi_2O_5 waren in der Literatur [51] lediglich die richtungsabhängigen WDK angegeben, weshalb diese Verbindung bei den Regressionsparametern noch nicht diskutiert wurde. Wo Polynome 2. Grades bei der Regression zum Einsatz kamen, sind für die entsprechende Probe drei verschiedene WDK angegeben – jeweils für die Temperaturbereiche 25 bis 300; 700 und 1000 °C. Bei einer linearen Regression ist der WDK für alle drei Temperaturbereiche gleich und es ist nur ein Wert angegeben.

Tabelle 47: Vergleich der WDK der Gitterparameter a , b und c sowie der gemittelten WDK der binären Silicate aus Literatur und eigener Messung.

	α_a	α_b	α_c	α_m
$T = 25 - [\text{°C}]$	300; 700; 1000	300; 700; 1000	300; 700; 1000	300; 700; 1000
BaSi_2O_5	11,0	22,9	11,4	15,1
[51]	10,3	23,0	10,8	14,7
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	11,7	15,0	6,6	10,9
[104]	12,4	14,6; 17,6; 19,9	5,7; 8,2; 10,1	10,6; 12,1; 13,2
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	14,4	13,1	5,4	10,8
[104]	19,0	17,3	3,7; 8,2; 11,7 ^a	13,2; 14,7; 15,9 ^a
Zn_2SiO_4	2,3	---	4,0	2,9
[106]	3,2	---	4,5	3,6
Ca_2SiO_4	6,9	11,9	6,8	8,5
[58]	8,8	13,6	7,6	10,0

^a extrapoliert

Bei allen binären Silicaten ist die Anisotropie in der Wärmedehnung übereinstimmend zwischen Literatur und eigener Messung, d. h. dass für alle Proben die jeweils größte und die jeweils kleinste Wärmedehnung für die gleiche kristallographische Achse gemessen wurden. Die beste Übereinstimmung wurde bei BaSi_2O_5 erreicht. Die Literaturwerte der WDK der Gitterparameter a und c erreichen jeweils 94% der WDK der eigenen Messung, die WDK von Gitterparameter b sind fast identisch. Bei den beiden monoklinen Bariumsilicaten $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ sind die Abweichungen sehr stark. Bei den linearen Regressionen sind die Werte von TAYLOR [104] deutlich größer als die aus den eigenen Messungen gewonnenen WDK (132% für Gitterparameter a und b von $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$) bzw. geringfügig größer (106% für Gitterparameter a von $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$). Für die Gitterparameter, bei denen TAYLOR [104] ein Polynom 2. Grades für die Regression genutzt hatte, zeigen sich starke Abweichungen zu den eigenen Messungen, für die eine lineare Regression genutzt wurde. So ist für die Gitterparameter b und c von $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und Gitterparameter c von $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ im Temperaturbereich 25–300 °C der Literatur-WDK geringfügig kleiner bis deutlich kleiner als der WDK der eigenen Messung (98; 87; 68%). Das quadratische Glied in der Regression von TAYLOR [104] führt zu einem sehr starken Anstieg des WDK mit steigender Temperatur. So betragen die oben genannten Literatur-WDK im Temperaturbereich 25–700 °C bereits 118, 125 und 153%, im Temperaturbereich 25–1000 °C 133, 153 und 216% des WDK der eigenen Messung. Für diese beiden Bariumsilicate liefert die lineare Regression der eigenen Messwerte bessere Ergebnisse, sowohl was die Standardabweichung der Regressionsparameter (s. o.) als auch die daraus erhaltenen WDK betrifft. Ein derart starker Anstieg der WDK ist nicht zu erwarten. Desweiteren konnten für $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ in dieser Arbeit für den Temperaturbereich 25–990 °C gute Messwerte erhalten werden, während TAYLOR [104] nur für den Temperaturbereich 25–690 °C Regressionsparameter angibt. Die Temperaturabhängigkeit der aus dieser Arbeit erhaltenen Gitterparameter ließ sich gut mit einer linearen Regression anpassen.

Bei Zn_2SiO_4 sind die Literatur-WDK beider Gitterparameter deutlich größer als die der eigenen Messung (138% für Gitterparameter a , 113% für c), ebenso der gemittelte WDK (127%). Der gemittelte WDK der eigenen Messung ist mit $2,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ jedoch sehr nahe an dem von WEN [106] im gleichen Artikel publizierten dilatometrisch gemessenen WDK von $2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, der identisch ist mit dem eigenen dilatometrisch gemessenen Wert (siehe Abschnitt 4.4.2). WEN [106] macht für diese Differenz Messfehler in der Dilatometrie verantwortlich. Wahrscheinlich sind aber WENS richtungsabhängige WDK fehlerhaft, da er bei Ermittlung der Gitterparameter nicht das gesamte RÖNTGENpulverdiffraktogramm nutzte, sondern die Gitterparameter a und c aus der Temperaturabhängigkeit der Peakposition lediglich

zweier Reflexe berechnet. Dies kann nicht so genaue Ergebnisse liefern wie die Nutzung aller Reflexe im BRAGG-Winkelbereich 10–60°, wie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt. In den Artikeln, die die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter der anderen Proben beschreiben, ist bei der HT-XRD methodisch ähnlich wie in dieser Arbeit vorgegangen worden. Allerdings sind in der Probenpräparation größere Unterschiede zu finden.

Für Ca_2SiO_4 ist die Abweichung der WDK aus Literatur und eigener Messung ebenfalls in allen Raumrichtungen recht groß, alle Literaturwerte sind größer als die eigenen (128, 114 und 111% für die Gitterparameter a , b und c). Bei REMY [58] ist auch der Unterschied zwischen der Wärmedehnung entlang der Achsen a und c größer ($1,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ gegenüber $0,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ in der eigenen Messung. Die Herstellung der Proben erfolgte bei REMY [58] ebenso wie in dieser Arbeit durch Festkörperreaktion aus reinen Rohstoffen.

Tabelle 48: Vergleich der WDK der Gitterparameter a , b und c sowie der gemittelten WDK der Alumosilicate und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aus Literatur und eigener Messung.

	α_a	α_b	α_c	α_m
$T = 25 - [^\circ\text{C}]$	300; 700; 1000	300; 700; 1000	300; 700; 1000	300; 700; 1000
BaAl₂Si₂O₈				
TT bis 250 °C	8,5		5,8	7,6
[27]	7,3		5,6	6,7
TT → HT	13,2 ^a ; 9,7; 8,7		6,9 ^a ; 6,3; 6,1	11,1 ^a ; 8,5; 7,8
[27]	12,3 ^a ; 9,4; 8,5		6,7 ^a ; 6,3; 6,2	10,5 ^a ; 8,4; 7,8
CaAl₂Si₂O₈				
	5,2	3,7	3,0	4,3
[103]	6,8	3,1	2,6	4,6
Ca₂Al₂SiO₇				
	7,0		9,6	7,9
[107]	7,9		12,0	9,3
BaZn₂Si₂O₇				
TT bis 300 °C	25,6	20,7	6,4	17,6
[28]	26,9	26,2	5,3 ^b	19,4
TT → HT	172,8; 54,8; 38,5	64,4; 29,4; 22,0	-54,9; -9,0; 0,7	60,8; 25,1; 20,4
[28]	166,9; 49,1; 33,6 ^c	65,2; 31,2; 24,0 ^c	-53,2; -6,8; 3,1 ^c	59,6; 24,5; 20,2 ^c

^a bis 350 °C, ^b ohne 300 °C, ^c extrapoliert

Tabelle 48 zeigt die WDK der Alumosilicate und des ternären Silicates $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Mit Ausnahme des Gitterparameters a von HT- $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurden stets lineare Regressionen verwendet. Durch die Phasenumwandlung mit Volumensprung der Verbindungen $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sind jedoch trotzdem mehrere WDK für die einzelnen kristallographischen Richtungen angegeben: jeweils ein WDK bis zur Temperatur vor dem Volumensprung und drei WDK, die den Volumensprung beinhalten. Da hierfür für die Temperaturbereiche 25 bis 300; 700 und 1000 °C jeweils zwei verschiedene Polynome genutzt werden (Regression der

TT- und der HT-Modifikation), sind die WDK in diesen drei Temperaturbereichen verschieden.

Von den Verbindungen aus Tabelle 48 ist nur bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ die Anisotropie der Wärmedehnung übereinstimmend.

Bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ sind alle Literatur-WDK geringfügig kleiner als die der eigenen Messung oder nahezu identisch (die größte Abweichung ist beim WDK des Gitterparameters a innerhalb der TT-Modifikation zu finden, wo der Literatur-WDK 85 % des in dieser Arbeit ermittelten WDK entspricht). SCHNEIDER [27] erhielt seine Probe durch das Aufmahlen eines Ingots. Die Probe bestand aus einer Mischung aus zwei verschiedenen Modifikationen von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian und Celsian).

Bei $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ sind alle Literatur-WDK deutlich größer als die der eigenen Messung (113 % für Gitterparameter a und 125 % für Gitterparameter c). MERLINI [107] stellte seine Proben durch Kristallisation von stöchiometrisch geschmolzenen Gläsern her, in dieser Arbeit wurde das $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ durch Festkörperreaktionen der entsprechenden Oxide gewonnen.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zeigt in der Messung von HOVIS [103] ein ganz anderes Wärmedehnungsverhalten als in der eigenen Messung. Während HOVIS [103] WDK von Gitterparameter a größer ist (113 %), sind die WDK der Gitterparameter b und c deutlich kleiner (gut 85 %). Bei der Mittlung der WDK über alle Raumrichtungen gleicht sich dies jedoch aus und Literatur und eigene Messung stimmen recht gut überein (108 %). HOVIS [103] nutzte für seine Messungen allerdings kein aus Oxiden hergestelltes $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sondern ein natürliches Mineral mit 95,3 % Anorthit und 4,7 % Albit (= $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Bei der TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ stimmt der WDK des Gitterparameters a recht gut mit dem Literaturwert überein (105 %). Bei Gitterparameter b ist der Literaturwert deutlich größer (126 %), bei Gitterparameter c jedoch deutlich kleiner (82 %). Der gemittelte WDK musste für die Literatur – obwohl es sich um eine monokline Verbindung handelt – aus den WDK der drei kristallographischen Achsen berechnet werden, da LIN [28] keine Temperaturabhängigkeit des Gitterwinkels β angegeben hat. Dieser gemittelte WDK ist größer als der aus den eigenen Messwerten gewonnene (110 %). Berücksichtigt man die Phasenumwandlung, so zeigt sich im Temperaturbereich 25–300 °C ein anderes Bild. Der Literatur-WDK von Gitterparameter a ist nun kleiner als der eigene WDK, und zwar um gut $6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, was aber aufgrund der enormen Größe des WDK nur 5 % des eigenen WDK entspricht. Gitterparameter b weist eine gute Übereinstimmung der WDK aus Literatur und eigener Messung auf: die Differenz beträgt nur gut $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, was 1 % vom eigenen WDK entspricht. Bei Gitterparameter c

tritt in Übereinstimmung mit der Literatur eine Kontraktion bei der Phasenumwandlung auf, die Werte des WDK sind fast identisch. In den Temperaturbereichen 25–700°C und 25–1000°C bleiben die Relationen bei Gitterparameter a und b erhalten. Bei Gitterparameter c kommt es nach der Phasenumwandlung wieder zu einer positiven Längenänderung mit steigender Temperatur, bei den von LIN [28] publizierten Gitterparametern ist der Anstieg jedoch stärker. Der gemittelte WDK zeigt in allen Temperaturbereichen mit Berücksichtigung der Phasenumwandlung eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Literatur. LIN [28] stellte seine Probe durch Festkörperreaktion aus den reinen Oxiden bzw. Carbonaten her.

5.2.2 Vergleich einzelner Silicate

Ein Vergleich der Wärmedehnung verschiedener Proben innerhalb bestimmter Gruppen soll in den nächsten beiden Kapiteln diskutiert werden. Dazu gehören Gruppen gleicher chemischer Bestandteile, z.B. Bariumsilicate, Calciumsilicate, Bariumzinksilicate und Calciumalumosilicate, oder isochemische Verbindungen, z.B. $M^{II}SiO_3$ ($M = Ba, Ca$), $M^{II}_2SiO_4$ ($M = Ba, Ca, Zn$ bzw. $M = Ba, (Ba, Zn), Zn$), $M^{II}_2ZnSi_2O_7$ ($M = Ba, Ca$) und $M^{II}Al_2Si_2O_8$ ($M = Ba, Ca$). Es soll gemäß den aus der Literatur verfügbaren Information auch erläutert werden, welche strukturellen Änderungen mit den Änderungen in der chemischen Zusammensetzung verbunden sind und entlang welcher Strukturelemente die Extrema der Wärmedehnung beobachtet wurden. Welche strukturellen Änderungen innerhalb der in dieser Arbeit gemessenen Proben auftraten, konnte aus den in dieser Arbeit gewonnenen RÖNTGENDiffraktogrammen leider nicht ermittelt werden.

Die Bariumsilicate zeigen alle eine hohe Wärmedehnung. Ba_2SiO_4 zeigt mit $15,8 \cdot 10^{-6}/K$ die höchste Wärmedehnung (gemittelt über alle Raumrichtungen) aller Silicate ohne Volumensprung. Die höchste Wärmedehnung ist entlang der a -Achse ($19,4 \cdot 10^{-6}/K$) gemessen worden. Die niedrigste Wärmedehnung entlang der b -Achse ist mit $13,7 \cdot 10^{-6}/K$ jedoch ebenfalls sehr hoch. Ba_2SiO_4 enthält isolierte Silicat-Tetraeder. Ebenfalls sehr hohe gemittelte WDK weisen $BaSiO_3$ und $BaSi_2O_5$ mit $15,3$ und $15,1 \cdot 10^{-6}/K$ auf. Bei $BaSiO_3$ ist der WDK entlang der a -Achse (entlang der Zweier-Einfachketten) mit $18,1 \cdot 10^{-6}/K$ am größten. Der niedrigste WDK dieser Verbindung ist mit $12,1 \cdot 10^{-6}/K$ jedoch ebenfalls sehr groß. Bei $BaSi_2O_5$ ist der größte WDK mit $22,9 \cdot 10^{-6}/K$ entlang der b -Achse zu finden. Dies entspricht der Richtung der Zweier-Einfachketten. Diese Zweier-Einfachketten sind entlang der a -Achse zu Schichten verknüpft. In dieser Richtung ist der WDK nur noch halb so groß ($11,0 \cdot 10^{-6}/K$), ebenso wie senkrecht zu den Schichten entlang der c -Achse ($11,4 \cdot 10^{-6}/K$). Die niedrigsten gemittelten

WDK weisen die beiden monoklinen Bariumsilicate $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ mit 10,9 und $10,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ auf, was aber immer noch mehr als zwei Dritteln des höchsten Wertes bei Ba_2SiO_4 entspricht. Diese beiden Verbindungen haben beim Gitterparameter c sehr niedrige WDK von 6,6 bzw. $5,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, was die recht hohen WDK entlang der a - und der b -Achse nicht ausgleichen können. Diese beiden Silicate bestehen aus Zweier-Einfachketten, die in Richtung der b -Achse verlaufen. Diese Ketten sind in etwa in Richtung der a -Achse zu Bändern aus je drei ($\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$) bzw. vier Ketten ($\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$) verknüpft.

Bei den Calciumsilicaten zeigt sich eine andere Reihenfolge in der Größe der gemittelten WDK: das Orthosilicat Ca_2SiO_4 weist mit $8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ die niedrigste Wärmedehnung auf, das Metasilicat CaSiO_3 mit 11,4; 11,7 und $11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000°C) die höchste (alle WDK von CaSiO_3 wurden mithilfe der von SWAMY [108] veröffentlichten Regressionsparameter für die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von 1T-Wollastonit berechnet). Das monokline $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ zeigt mit $10,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ einen recht hohen WDK (gut 90% des Wertes von CaSiO_3). Mit sinkendem Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ kommt es also zu einem Anstieg der Wärmedehnung. Strukturell bedeutet dies eine Zunahme der Vernetzung der Silicat-Tetraeder. Während Ca_2SiO_4 ausschließlich isolierte Silicat-Tetraeder enthält, finden sich bei $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Disilicat-Gruppen, die innerhalb der ac -Ebene liegen. Bei CaSiO_3 finden sich Dreier-Einfachketten entlang der b -Achse. Trotz dieser orientierten Strukturelemente bei $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ und CaSiO_3 weisen diese beiden Verbindungen eine sehr geringe Anisotropie auf: die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten WDK beträgt bei $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ $0,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, bei CaSiO_3 $0,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Ca_2SiO_4 weist jedoch eine starke Anisotropie in der Wärmedehnung auf: die größte Wärmedehnung entlang der b -Achse ist fast doppelt so groß wie die entlang der a - oder c -Achse (11,9 gegenüber 6,9 bzw. $6,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Ersetzt man bei dem Bariumsilicat mit der zweithöchsten Wärmedehnung – BaSiO_3 – die Ba^{2+} -Kationen durch Ca^{2+} , kommt es zu einer Verkleinerung der Wärmedehnung. Der gemittelte WDK von CaSiO_3 [108] steigt vom Temperaturbereich 25– 300°C bis 25– 1000°C leicht von 11,4 auf $11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ an, beträgt aber auch im Temperaturbereich 25– 1000°C nur etwas mehr als drei Viertel des Wertes von BaSiO_3 . Die Anisotropie der Wärmedehnung ist bei CaSiO_3 aber viel schwächer ausgeprägt: im Temperaturbereich 25– 300°C liegt der WDK zwischen 11,4 (Gitterparameter b) und $11,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (Gitterparameter a), im Temperaturbereich 25– 1000°C beträgt der WDK $12,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für alle Gitterparameter. Bei BaSiO_3 liegt der WDK in allen Temperaturbereichen zwischen 12,1 (Gitterparameter b) und $18,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (Gitterparameter a). CaSiO_3 ist im Gegensatz zu dem orthorhombischen BaSiO_3 eine trikline Verbindung mit anders gefalteten Silicat-Einfachketten.

Ersetzt man bei dem Bariumsilicat mit der höchsten Wärmedehnung – Ba_2SiO_4 – die Ba^{2+} -Kationen durch Ca^{2+} oder Zn^{2+} , kommt es zu einer drastischen Änderung des Wärmedehnungsverhaltens. Bei Ca_2SiO_4 ist der gemittelte WDK mit $8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nur etwa halb so groß wie der von Ba_2SiO_4 , bei Zn_2SiO_4 ist der WDK mit $2,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ weniger als ein Fünftel so groß. Mit dem Austausch von Ba^{2+} gegen Ca^{2+} sind nicht so beträchtliche strukturelle Änderungen verbunden wie mit dem Austausch von Ba^{2+} gegen Zn^{2+} . Ba_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 kristallisieren beide in der Olivin-Struktur und besitzen isolierte Silicat-Tetraeder und die M^{2+} -Kationen in sechsfacher Koordinierung. Die Oxidionen sind näherungsweise hexagonal dichtest gepackt [109], was die prinzipiell hohe Wärmedehnung erklärt [1] (siehe auch Kapitel 2.1.3). Die Wärmedehnung wird in dieser Struktur im Wesentlichen durch die Wärmedehnung der $\text{M}^{2+}\text{-O}^{2-}$ -Bindung bestimmt [109]. Die Wärmedehnung der Metalloxide von Barium und Calcium (beide besitzen Kochsalz-Struktur) zeigt den gleichen Trend: der WDK von CaO beträgt etwa drei Viertel des WDK von BaO [37]. In Zn_2SiO_4 sind sowohl Si^{4+} als auch Zn^{2+} tetraedrisch von O^{2-} umgeben. Die ZnO_4 - und SiO_4 -Tetraeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dem entlang der c -Achse Kanäle aus sechsgliedrigen Tetraederringen gebildet werden. Entlang dieser Kanäle ist auch die größte Wärmedehnung mit $4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ zu finden. Die gleiche Struktur wie Willemit weist auch Phenakit (Be_2SiO_4) auf. Die im Vergleich zum Willemit doppelt so große Wärmedehnung des Phenakites ist laut HUMMEL [1] auf den mehr als doppelt so großen Ionenradius von Zn^{2+} im Vergleich zu Be^{2+} zurückzuführen.

Betrachtet man das „Orthosilicat“ mit gemischten Kationen – BaZnSiO_4 – so liegt der gemittelte WDK nicht genau zwischen dem von Ba_2SiO_4 und Zn_2SiO_4 , sondern ist mit 11,9; 10,4 und $9,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000 °C) recht groß, entsprechend drei Vierteln; zwei Dritteln und drei Fünfteln des WDK von Ba_2SiO_4 . Im Vergleich zu Zn_2SiO_4 ist der WDK von BaZnSiO_4 zwischen vier- und dreimal so groß. Strukturell weist BaZnSiO_4 mehr Ähnlichkeiten mit Zn_2SiO_4 auf: es weist ebenfalls eine hexagonale Kristallsymmetrie auf, und die Zn^{2+} -Ionen sind vierfach von O^{2-} koordiniert und somit Teil des Netzwerkes. Jeder ZnO_4 -Tetraeder ist dabei über die Spitze mit vier SiO_4 -Tetraedern verbunden. Entlang der c -Achse bilden sich ebenfalls Kanäle, in denen sich die Ba^{2+} -Ionen befinden. Die größte Wärmedehnung ist wie bei Zn_2SiO_4 entlang dieser Kanäle zu finden und beträgt 21,8; 17,2 und $13,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000 °C).

Verglichen mit den anderen Bariumzinksilicaten liegt BaZnSiO_4 mit einem gemittelten WDK von $11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Mittelfeld (im Temperaturbereich 25–300 °C, nur TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Der WDK von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ beträgt $17,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und ist somit etwa ein Drittel größer. Der WDK von $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ beträgt $8,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und damit drei Viertel des Wertes von

BaZnSiO₄. In allen Bariumzinksilicaten befindet sich Zn²⁺ – wie oben beschrieben – in tetraedrischer Umgebung. Bei Ba₂ZnSi₂O₇ – mit einem niedrigeren ZnO-Anteil als BaZnSiO₄ – bilden die SiO₄- und ZnO₄-Tetraeder Schichten in der *ac*-Ebene. Zwischen diesen Ebenen befinden sich die Ba²⁺-Ionen. Die höchste Wärmedehnung findet sich senkrecht zu diesen Schichten, entlang der *b*-Achse, und beträgt $9,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. In TT-BaZn₂Si₂O₇ mit dem höheren ZnO-Anteil bilden die ZnO₄- und SiO₄-Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk. Innerhalb dieses Netzwerkes bilden die ZnO₄-Tetraeder Ketten, die parallel zur *c*-Achse verlaufen. In dieser Richtung zeigt TT-BaZn₂Si₂O₇ die niedrigste Wärmedehnung mit $6,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die SiO₄-Tetraeder sind zu Disilicat-Einheiten verknüpft. Das Netzwerk wird aus Maschen sechsgliedriger Ringe gebildet, an denen jeweils zwei solcher Disilicat-Gruppen und zwei ZnO₄-Tetraeder beteiligt sind. Diese Ringe sind entlang der *b*-Achse ausgerichtet. Der WDK entlang der *b*-Achse ist mit $20,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ mehr als dreimal größer als der WDK entlang der *c*-Achse. Noch größer ist allerdings der WDK entlang der *a*-Achse mit $25,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Steigt das Verhältnis von Ba²⁺:Zn²⁺, sinkt der WDK in diesem Temperaturbereich (25–300 °C). Hier bedeutet also ein höherer ZnO-Anteil einen höheren WDK, anders als bei den reinen Orthosilicaten.

Für die Temperaturbereiche 25–700 °C und 25–1000 °C verändert sich das Verhältnis für BaZnSiO₄ und Ba₂ZnSi₂O₇ ein wenig, da die Wärmedehnung des Gitterparameters *c* von BaZnSiO₄ temperaturabhängig ist. Die mittleren WDK von BaZnSiO₄ und Ba₂ZnSi₂O₇ nähern sich mit steigender Temperatur einander an und im Bereich 25–1000 °C sind sie fast identisch ($9,2$ und $8,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Bei BaZn₂Si₂O₇ sind die Veränderungen aufgrund des Volumensprunges im Rahmen der Phasenumwandlung bei 300 °C noch gravierender, verbunden mit der Umwandlung von einer monoklinen zu einer orthogonalen Kristallsymmetrie. Die prinzipiellen Strukturelemente in BaZn₂Si₂O₇ ändern sich nicht, jedoch die Symmetrie der Kristallstruktur nimmt zu. Die *a*- und die *b*-Achse erfahren eine sehr starke bzw. starke Streckung, die *c*-Achse (zu der die ZnO₄-Tetraeder-Ketten parallel verlaufen) erfährt hingegen eine starke Kontraktion. Nach der Phasenumwandlung ändert sich das Wärmedehnungsverhalten entlang der verschiedenen Kristallachsen. Der bei der Phasenumwandlung sehr stark gedehnte Gitterparameter *a* wird mit steigender Temperatur wieder kleiner ($\alpha_a = -25,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 300–700 °C, $\alpha_a = -13,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 300–1000 °C). Der WDK des Gitterparameters *b* der HT-Phase beträgt nur noch ein Viertel des Wertes der TT-Phase ($5,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ gegenüber $20,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Beim WDK des Gitterparameters *c* verhält es sich genau umgekehrt: hier ist der Wert der HT-Phase fast viermal größer als der der TT-Phase ($22,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ gegenüber $6,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Tauscht man bei $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ das Ba^{2+} gegen Ca^{2+} aus, kommt es nicht zu wesentlichen strukturellen Änderungen, obwohl bei $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ die Kristallsymmetrie monoklin, bei $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ tetragonal ist. In beiden Verbindungen sind die ZnO_4 - und SiO_4 -Tetraeder in einer Schicht angeordnet. Die ZnO_4 -Tetraeder sind über die Ecken mit vier SiO_4 -Tetraedern verbunden. Es sind jeweils zwei SiO_4 -Tetraeder zu Disilicat-Gruppen verbunden. Zwischen den Schichten befinden sich die Ba^{2+} bzw. die Ca^{2+} -Ionen. Unterschiede gibt es zwischen $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ und $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ bei der Verknüpfung der Disilicat-Gruppen mit den ZnO_4 -Tetraedern innerhalb der Schichten. Bei $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ entstehen sowohl sechsgliedrige Ringe aus zwei Disilicat-Gruppen und zwei ZnO_4 -Tetraedern als auch viergliedrige Ringe aus zwei ZnO_4 -Tetraedern und jeweils einem SiO_4 -Tetraeder zweier verschiedener Disilicat-Gruppen. Die Disilicat-Gruppen sind alle entlang $[10\bar{1}]$ ausgerichtet. Bei $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ entstehen fünfgliedrige Ringe aus einer Disilicat-Einheit, zwei ZnO_4 -Tetraedern und einem SiO_4 -Tetraeder aus einer weiteren Disilicat-Einheit. Der gemittelte WDK ändert sich durch den Austausch Ba^{2+} gegen Ca^{2+} kaum (bei der Barium-Verbindung $8,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, bei der Calcium-Verbindung $8,2; 9,0$ und $9,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000°C). Auch ist der größte WDK recht ähnlich ($9,1$ und $9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Erhebliche Änderungen ergeben sich jedoch bei der Ausrichtung des maximalen WDK. Bei $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ liegt das Maximum der Wärmedehnung senkrecht zu den Schichten, bei $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ innerhalb der Schicht. Bei $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ist die Anisotropie der Wärmedehnung stark temperaturabhängig: der WDK entlang der c -Achse (senkrecht zu den Schichten) erreicht mit $5,5; 7,7$ und $9,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 57; 81 und 99% (in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000°C) des Wertes entlang der a -Achse ($9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Das ternäre Silicat $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ enthält andere Strukturelemente als die oben beschriebenen Silicate, und zwar Trisilicat-Gruppen $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$. In diesen Gruppen sind drei Silicat-Tetraeder jeweils mit zwei Spitzen mit zwei anderen Silicat-Tetraedern verbunden. Diese Trisilicat-Gruppen sind bei $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ alle in einer Ebene (10-1) zu finden. Die Wärmedehnung des Gitterparameters b , welcher innerhalb dieser Ebene liegt, unterscheidet sich jedoch kaum von denen der Gitterparameter a und c ($\alpha_a = \alpha_b = 10,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_c = 10,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Das quarternäre Silicat $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ enthält ein dreidimensionales Netzwerk aus ZnO_4 - und SiO_4 -Tetraedern. Auf zwei vierfach verknüpfte Silicat-Tetraeder kommen jeweils ein dreifach verknüpfter Silicat-Tetraeder und ein vierfach verknüpfter ZnO_4 -Tetraeder. ZnO_4 -Tetraeder sind nicht miteinander verknüpft. Trotz dieser Raumnetzstruktur findet sich in $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ eine starke Anisotropie der Wärmedehnung. Der WDK entlang der a -Achse

ist mit $8,5$; $9,9$ und $11,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000°C) sehr viel größer als die WDK entlang der b - und der c -Achse (beide $4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, unabhängig vom Temperaturbereich).

5.2.3 Vergleich einzelner Alumosilicate

Bei den Alumosilicaten ist Al^{3+} in tetraedrischer Koordination als Bestandteil des silicatischen Netzwerkes anzutreffen. Führt man Al_2O_3 in ein gegebenes Barium- oder Calciumsilicat ein, so ergeben sich erhebliche strukturelle Änderungen, die auch ein Grund für die Änderungen in der Wärmedehnung sein sollten.

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ kann z. B. erhalten werden, wenn man in Ca_2SiO_4 einmal Al_2O_3 einführt. Die wichtigste strukturelle Änderung ist das Verschwinden der isolierten Silicat-Tetraeder und die Entstehung einer Schicht aus verknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern. Der mittlere WDK ist davon aber kaum betroffen. Durch die Einführung von Al_2O_3 sinkt er von $8,5$ auf $7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und somit auf 92% des Ursprungwertes. Die Anisotropie der Wärmedehnung verringert sich jedoch: während bei Ca_2SiO_4 die niedrigste Wärmedehnung ($6,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) entlang der c -Achse 57% der höchsten Wärmedehnung ($11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) entlang der b -Achse beträgt, ist bei $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ der Anteil des WDK entlang der a -Achse ($7,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) – entsprechend der Ausdehnung innerhalb der Schicht – 73% des WDK entlang der c -Achse ($9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) – entsprechend senkrecht zur Schicht. Bemerkenswert ist, dass $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ isostrukturell zu $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ist: die Zn^{2+} -Positionen sind mit Al^{3+} besetzt, die Si^{4+} -Positionen statistisch mit Al^{3+} und Si^{4+} (zur Beschreibung der Struktur siehe Abschnitt 5.2.2). Jedoch kehren sich hier die Verhältnisse der Wärmedehnungen um: bei $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ist die Wärmedehnung innerhalb der Schicht mit $9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ größer als die Wärmedehnung senkrecht zur Schicht ($5,5$; $7,7$ und $9,4$ in den Temperaturbereichen 25 bis 300; 700 und 1000°C).

Verglichen mit dem anderen Calciumalumosilicat – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (welches sich von einem Calciumdisilicat ableiten würde, das aber gemäß dem Phasendiagramm [57], siehe auch Abschnitt 2.2.1, nicht existiert) – ergeben sich folgende Änderungen gegenüber $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: aus dem Schichtalumosilicat wird ein dreidimensional verknüpftes Alumosilicat mit vollständiger Vernetzung der Tetraeder. Die Anisotropie der Wärmedehnung ist dennoch größer als in dem Schichtsilicat $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: der niedrigste WDK mit $3,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ entlang der c -Achse beträgt 59% des Wertes entlang der a -Achse ($5,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Der gemittelte WDK sinkt mit sinkendem Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ von $7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ um fast die Hälfte auf $4,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ erhält man, wenn in BaSi_2O_5 einmal Al_2O_3 eingeführt wird. Beides sind Schichtsilicate. Bei BaSi_2O_5 ist es eine einfache Tetraederschicht aus gewellten sechsgliedrigen Rin-

gen aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern. Ein Viertel der Sauerstoffatome ist nicht brückenbildend. Diese einfach negativen Sauerstoffatome zeigen aus der Schicht nach oben bzw. unten und koordinieren die Ba^{2+} -Ionen. Bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ finden sich in der Schicht ebenfalls sechsgliedrige Tetraeder-Ringe. Diese sind nicht gewellt und in Doppelschichten angeordnet (über die Tetraederspitzen miteinander verbunden). Somit sind keine nichtbindenden Sauerstoffatome mehr vorhanden. Die Tetraeder-Zentren sind statistisch mit Si^{4+} und Al^{3+} besetzt. Der Ausgleich der negativen Ladungen der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder erfolgt über die Ba^{2+} -Ionen, die sich zwischen den Schichten befinden. Die wichtigste Änderung ist jedoch, dass $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ im Temperaturbereich der Messung eine Phasenumwandlung mit Volumensprung zeigt (bei etwa 300°C). Die oben beschriebenen Strukturelemente ändern sich dadurch nicht, lediglich die Winkel zwischen den Tetraedern. Vergleicht man die Wärmedehnung ohne Phasenumwandlung ($25\text{--}300^\circ\text{C}$), so sinkt der gemittelte WDK durch die Einführung von Al_2O_3 von $15,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ um die Hälfte auf $7,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Berechnet man die Phasenumwandlung mit ein, so beträgt der gemittelte WDK von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($25\text{--}350^\circ\text{C}$) mit $10,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ fast drei Viertel des Wertes von BaSi_2O_5 . In den Temperaturbereichen $25\text{--}700^\circ\text{C}$ und $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ liegt der WDK von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit $8,5$ und $7,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ knapp über der Hälfte des Wertes von BaSi_2O_5 . Die größte Wärmedehnung ist bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit $8,4$; $13,2$; $9,7$ und $8,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (in den Temperaturbereichen 25 bis 250 ; 350 ; 700 und 1000°C) entlang der a -Achse, also innerhalb der Schichten, zu finden. Die niedrigste Wärmedehnung ist mit $5,6$; $6,3$; $6,1$ und $6,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ entlang der c -Achse, also senkrecht zu den Schichten, zu finden. Diese WDK erreichen für die Temperaturbereiche 25 bis 250 ; 700 und 1000°C rund 65% des Wertes der Wärmedehnung senkrecht zu den Schichten. Damit ähnelt $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dem Einfach-Schichtsilicat BaSi_2O_5 [110], wo der WDK senkrecht zur Schicht (parallel zur c -Achse) 68% des WDK innerhalb der Schicht (Mittelwert der WDK der a - und b -Achse) beträgt.

Auch der Volumensprung ist innerhalb der Schicht stärker ausgeprägt als senkrecht zu den Schichten: im Temperaturbereich $300\text{--}350^\circ\text{C}$ betragen die WDK $39,0$ bzw. $10,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Die WDK der HT-Phase sind gegenüber den WDK der TT-Phase kaum verändert: im Temperaturbereich $25\text{--}300^\circ\text{C}$ betragen sie $8,4$ und $5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, im Temperaturbereich $350\text{--}1000^\circ\text{C}$ $6,4$ und $5,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für die Gitterparameter a bzw. c .

Vergleicht man die beiden isochemischen Verbindungen $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Hexacelsian) und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Anorthit), so fehlen in beiden Alumosilicaten nichtbindende Sauerstoffatome. In der Barium-Verbindung sind die Tetraeder in Doppelschichten angeordnet, in der Calcium-Verbindung ist ein dreidimensionales Netzwerk aus Tetraedern vorhanden. Der Austausch von Ba^{2+} gegen Ca^{2+} führt im kleinsten Temperaturbereich zu einem Abfall des gemittelten

WDK auf knapp über die Hälfte des einstigen Wertes ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $25\text{--}300^\circ\text{C}$: $7,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$; $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: $4,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Die Anisotropie ist in beiden Verbindungen vergleichbar: die Differenz aus größter und kleinster Wärmedehnung beträgt für $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, für $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $2,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Durch die Phasenumwandlung und den damit verbundenen Volumensprung bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bleibt der gemittelte WDK mit 11,1; 8,5 und $7,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (für $25\text{--}350$; 700 und 1000°C) größer als der WDK von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit $4,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (temperaturunabhängig). Die WDK der $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Modifikation Celsian, das wie Anorthit ein Gerüstsilicat ist, sind deutlich kleiner als die WDK von Hexacelsian und somit den WDK von Anorthit ähnlicher. Die WDK der Gitterparameter a , b und c der monoklinen Elementarzelle betragen 5,2; 0,9 und $2,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Temperaturbereich $25\text{--}300^\circ\text{C}$ und 5,8; 1,3 und $2,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ im Temperaturbereich $25\text{--}700^\circ\text{C}$ (berechnet aus den von SCHNEIDER [27] gegebenen Gitterparametern im Temperaturbereich $25\text{--}850^\circ\text{C}$). Der gemittelte WDK von Celsian ist mit 3,1 ($25\text{--}300^\circ\text{C}$) und $3,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($25\text{--}700^\circ\text{C}$) also noch niedriger als der WDK von Anorthit und beträgt weniger als die Hälfte des Wertes von Hexacelsian. Die Anisotropie von Celsian ist aufgrund des sehr geringen WDK des Gitterparameters b aber stärker ausgeprägt als in den beiden anderen Verbindungen: die Differenz aus größter und kleinster Wärmedehnung beträgt für Celsian $4,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($25\text{--}300^\circ\text{C}$).

5.3 Eignung der Silicate in HT-Fügematerialien

In Abschnitt 1 wurden bereits einige wichtige Eigenschaften von Fügematerialien beschrieben. In diesem Abschnitt soll nun nochmals speziell auf die Wärmedehnung eingegangen werden, insbesondere mit Hinblick auf die Bedeutung der richtungsabhängigen Wärmedehnung von darin ggf. enthaltenen Kristallphasen.

In einem homogenen Glas findet man in alle Raumrichtungen den gleichen WDK, so wie auch verschiedene andere Eigenschaften des Glases, z. B. die optischen und elastischen Eigenschaften, unabhängig von der Richtung sind. Wenn sich im Glas Kristalle ausbilden, entstehen Bereiche, in denen die Atome in einem bestimmten Gitter angeordnet sind. Innerhalb dieser Kristalle werden viele Eigenschaften, so i. d. R. auch der WDK, in den verschiedenen Raumrichtungen unterschiedliche Werte annehmen. Findet die Kristallisation – für den gesamten Glaskeramikkörper betrachtet – ungerichtet statt, mitteln sich die unterschiedlichen WDK innerhalb des Kristalls in Bezug auf eine Richtung der Glaskeramik aus. Ist der gemittelte WDK der Kristalle kleiner als der des Ausgangsglases, sollte die Glaskeramik einen kleineren WDK haben als das Ausgangsglas. Ist der WDK der Kristalle jedoch größer, sollte der WDK der Glaskeramik gegenüber dem WDK des Glases ansteigen. Hier kommt es jedoch

auch noch auf den Anteil der Restglasphase an. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sich während der Kristallisation die Glaszusammensetzung und daher auch der WDK ändern. Außerdem muss berücksichtigt werden, was an der Grenzfläche zwischen Glas und Kristall bzw. zwischen zwei Kristallen (bei höheren Kristallinitätsgrad) passiert, wenn die WDK sich unterscheiden. Hier kommt es zu Spannungen, durch die auch die elastischen Eigenschaften aller einzelnen Phasen eine Rolle für das Ausdehnungsverhalten des gesamten Werkstückes spielen.

Spannungen innerhalb eines Kristalls einer Glaskeramik und seiner Umgebung sind besonders wichtig, wenn die WDK entlang verschiedener Raumrichtungen eines Kristalls starke Unterschiede aufweisen. Eine weitere Verstärkung der Spannungsproblematik entsteht, wenn bei einer bestimmten Temperatur innerhalb der Betriebstemperatur eines Werkstückes eine sprunghafte Veränderung der Wärmedehnung auftritt.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung einer Glaskeramik ist, dass oftmals nicht nur eine Kristallphase auftritt, sondern zwei oder mehr Kristallphasen, die alle sowohl mit ihren WDK der verschiedenen Raumrichtungen als auch mit ihren elastischen Eigenschaften zu dem Ausdehnungsverhalten der gesamten Glaskeramik beitragen. Eine korrekte Vorhersage des WDK ist somit selbst bei bekanntem Phasenbestand sehr schwierig. Es spielen nicht nur die Massenanteile der einzelnen Phasen (inklusive der Restglasphase) eine Rolle, sondern auch die Verteilung der Kristalle und ihre Orientierung zueinander. Dies sind alles Eigenschaften, die nicht nur über die Zusammensetzung, sondern auch über die Parameter bei der Herstellung der Glaskeramik (z. B. Temperatur-Zeit-Regime) eingestellt werden können.

Man kann jedoch für die Herstellung von kristallisierenden HT-Fügematerialien bestimmte Eigenschaftsanforderungen an die Kristallphasen aufstellen:

- (1) hoher gemittelter WDK,
- (2) geringe Anisotropie der Wärmedehnung und
- (3) keine sprunghafte Veränderung der WDK im für die Anwendung relevanten Temperaturbereich.

Bezüglich dieser Forderungen kann man nun die in dieser Arbeit untersuchten Silicate und Alumosilicate beurteilen (siehe Tabelle 49).

Tabelle 49: Beurteilung der in dieser Arbeit untersuchten Phasen bezüglich der wichtigsten Anforderungen an ein HT-Fügematerial.

Temperaturbereich: 25–1000 °C; Bedeutung der Symbole: +++ sehr gut, ++ gut, + mäßig gut, ○ mäßig, – mäßig schlecht, -- schlecht, --- sehr schlecht.

	hoher gemittelter WDK	niedrige Anisotropie	sprunghafte Änderung	GESAMT
Bariumsilicate				
BaSi ₂ O ₅	+++	–	nein	++
Ba ₃ Si ₅ O ₁₃ ^a	+++	?	nein	?
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	++	--	nein	+
Ba ₂ Si ₃ O ₈	++	---	nein	+
BaSiO ₃	+++	+	nein	+++
Ba ₂ SiO ₄	+++	+	nein	+++
Zinksilicate				
Zn ₂ SiO ₄	---	○	nein	---
Calciumsilicate				
Ca ₂ SiO ₄	○	○	nein	○
Ca ₃ Si ₂ O ₇	++	+++	nein	++
CaSiO ₃ [108]	++	+++	nein	++
Ternäre Silcate				
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	+	+++	nein	+
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	+	+++	nein	+
Ba ₂ ZnSi ₂ O ₇ (I)	○	++	nein	○
BaZnSiO ₄	+	–	nein	○
BaZn ₂ Si ₂ O ₇	+++ ^b	--- ^b	ja: 300 °C; 3,3 %	---
quarternäre Silcate				
Ba ₂ CaZn ₂ Si ₆ O ₁₇	--	---	nein	---
Alumosilicate				
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	–	+	ja: 300 °C; 0,4 %	--
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	---	+	nein	---
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	–	+	nein	–
Mischkristallreihe I^a: Zn, Mg-Reihe				
BaMg ₂ Si ₂ O ₇	+++	?	ja: 930 °C; 0,8 %	++
BaZn _{0,5} Mg _{1,5} Si ₂ O ₇	○	?	ja: 850 °C; 0,6 %	+
BaZnMgSi ₂ O ₇	--	?	ja: 785 °C; 0,4 %	+
BaZn _{1,5} Mg _{0,5} Si ₂ O ₇	--	?	ja: 615 °C; 0,3 %	--
BaZn _{1,8} Mg _{0,2} Si ₂ O ₇	+	?	ja: 355 °C; 0,2 %	--
BaZn _{1,9} Mg _{0,1} Si ₂ O ₇	++	?	ja: 325 °C; 1,1 %	–
BaZn ₂ Si ₂ O ₇ (II)	+++	?	ja: 260 °C; 3,9 %	---
Mischkristallreihe II^a: Zn, Co-Reihe				
BaCo ₂ Si ₂ O ₇	+++	○	ja: 845 °C; 0,4 %	+++
BaZn _{0,5} Co _{1,5} Si ₂ O ₇	–	?	ja: 755 °C; 0,4 %	++
BaZnCoSi ₂ O ₇	○	?	ja: 645 °C; 0,4 %	+
BaZn _{1,5} Co _{0,5} Si ₂ O ₇	+	?	ja: 490 °C; 0,8 %	–
BaZn _{1,75} Co _{0,25} Si ₂ O ₇	++	?	ja: 390 °C; 1,1 %	--
BaZn ₂ Si ₂ O ₇ (II)	+++	?	ja: 260 °C; 3,9 %	---

^a Dilatometer-Messung; ^b höchster WDK und Anisotropie aller Messungen

Das wichtigste Kriterium für die beiden Anwendungsbeispiele Brennstoffzelle und HT-Reaktor ist der hohe gemittelte WDK der Kristallphase, ohne den ein hoher WDK der polykristallinen Glaskeramik nicht erreicht werden kann.

Sind jedoch die WDK innerhalb einer Kristallphase sehr unterschiedlich, kann dies zu Spannungen in der Glaskeramik führen. Dies kann im schlimmsten Fall zu Rissen und zum Verlust der Gasdichtheit führen, wodurch das gesamte Bauteil versagt. Eine andere Quelle von Spannungen ist das Auftreten von starken Änderungen der Wärmedehnung bei einer bestimmten Temperatur, wie z. B. bei den Phasenumwandlungen von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Bei $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ist das Problem allerdings bedeutend weniger ausgeprägt, da bei der Phasenumwandlungstemperatur bei etwa 300°C in beiden Gitterparametern eine Ausdehnung stattfindet, die mit 0,2 und 0,07% für die Gitterparameter a und c eher gering ist. Bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist jedoch schon allein die Phasenumwandlung bei etwa 300°C stark anisotrop, die relativen Längenänderungen der Gitterparameter a , b und c betragen 4,0; 1,2 und $-1,7\%$, die relative Änderung des Volumens beträgt 3,3%. $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ist somit als Bestandteil von Fügeglaskeramiken für den Hochtemperatureinsatz nicht geeignet. Dies ändert sich allerdings, wenn bei $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ das Zn^{2+} durch Co^{2+} ausgetauscht wird. Die Höhe des Volumensprunges und die Anisotropie werden hierdurch deutlich verringert: die relativen Längenänderungen der Gitterparameter a , b und c betragen bei 900°C 0,2; 0,2 und 0,1%, die relative Änderung des Volumens beträgt 0,5% (berechnet aus den in [111] gegebenen Werten). Die Temperatur der Phasenumwandlung steigt stark an, sodass für einige Anwendungen die Umwandlung oberhalb der Betriebstemperatur liegen könnte. Für die Verbindung $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sind bis jetzt noch keine HT-XRD-Messungen veröffentlicht.

Innerhalb der Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ müssen zum Vergleich die Dilatometer-Werte der im Korund-Tiegel hergestellten Proben herangezogen werden (siehe auch Abschnitte 3.1 und 4.6.1). Für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wird die sehr ungünstige sprunghafte Veränderung der Wärmedehnung (1,3% zwischen 260 und 340°C) deutlich verringert und zu höheren Temperaturen verschoben. Durch die Verringerung des WDK der TT-Form sind die Proben bis $x = 0,5$ nicht geeignet als Bestandteile von HT-Fügematerialien. Für $x = 1,0$ bis $2,0$ steigt der WDK und der Temperaturbereich der TT-Phase, und somit die Eignung dieser Verbindungen für HT-Fügematerialien.

Die Mischkristallreihen zeigen jedoch noch ein weiteres Problem für Herstellung und Betrieb von Brennstoffzellen oder HT-Reaktoren: es zeigt, dass das Wärmedehnungsverhalten einer Verbindung durch Substitution von geringsten Mengen eines anderen Elementes sehr stark

beeinflusst werden kann. Dies steht im Gegensatz zu der von TAYLOR [2] aufgestellten Regel, dass für eine merkliche Änderung der Wärmedehnung der Substitutionsgrad in einer Mischkristallreihe hoch sein muss (was auf andere Mischkristallreihen auch durchaus zutreffen kann). AUSTIN [29] jedoch beobachtete, dass unterschiedliche Proben des gleichen Minerals (natürliche Mineralien enthalten oft Fremdionen in unterschiedlichen Anteilen) sich signifikant in der Wärmedehnung unterscheiden können. So durchlaufen die WDK innerhalb der in dieser Arbeit untersuchten Mischkristallreihen ein starkes Minimum, das jeweils an der Zinkreichen Seite liegt. Eine Veränderung des Wärmedehnungsverhaltens an der Grenzfläche zwischen den Materialien des HT-Reaktors und dem Fügmaterial durch Eindiffusion von Elementen des Reaktormaterials in das Fügmaterial würde zu einem zeitigen Versagen des Fügmaterials führen. Zum Testen der Eignung einer Glaszusammensetzung als Lotmaterial für bestimmte Füge Zwecke ist es somit nicht ausreichend, die Wärmedehnung der entsprechenden Glaskeramik zu bestimmen. Die Zeitabhängigkeit des möglicherweise durch Diffusionsprozesse beeinflussten WDK könnte eine wesentliche Rolle spielen.

Ein weiteres Problem zeigte sich bei den Mischkristallreihen für die Probe $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: die starken Unterschiede der Größe des Volumensprunges bei der Phasenumwandlung bei den unterschiedlich hergestellten Proben (Platin- und Korundtiegel) legen einen Einfluss von Al_2O_3 nahe. Aluminiumoxid ist oftmals Bestandteil von Gläsern, die für kristallisierende Glaslote eingesetzt werden. Da außerdem die WDK der Barium- und Calciumalumosilicate geringer als die der Barium- bzw. Calciumsilicate sind, sollte der Einsatz von Al_2O_3 mit Bedacht erfolgen. Al_2O_3 wird Fügeglaszusammensetzungen oftmals zugesetzt, um die Kristallisationstendenz zu verringern. Es wäre wahrscheinlich lohnend, den Einfluss anderer Zuschlagstoffe, wie z.B. B_2O_3 und La_2O_3 , auf die Kristallisationsneigung und die Wärmeausdehnung zu untersuchen und durch diese Komponenten Al_2O_3 möglicherweise zu ersetzen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Glaskeramiken enthielten ebenfalls $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dessen Anteil mit steigendem ZnO-Anteil des Ausgangsglases ansteigt. Das Wärmedehnungsverhalten der Glaskeramik mit 27 mol% ZnO (C-Glas, Temperung bei 950°C für 1 h) und die Glaskeramiken mit 22,5 mol% ZnO (B-Glas, Temperung bei 1000°C für 1 h) zeigen deutlich ein Abknicken der Dilatometerkurve etwas oberhalb der bei der für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ charakteristischen Temperatur des Volumensprunges bei etwa 300°C . Somit sind diese für den Einsatz als Fügmaterial nicht zu bevorzugen. Bei den beiden B-Glaskeramiken ist jedoch der Anstieg nach dem Abknicken der Kurve deutlich größer als bei der C-Glaskeramik. Dieser Trend setzt sich mit sinkendem ZnO-Anteil fort: Bei den Glaskeramiken der A-Serie ist der Anstieg der Dilatometerkurve vor dem Abknicken geringer als bei denen der B- und C-Serie,

nach dem Knick jedoch größer. Dieses Ausdehnungsverhalten wäre also besser für den Einsatz in einem HT-Reaktor oder einer Brennstoffzelle. Durch die Gefahr der Veränderlichkeit des WDK durch Diffusionsreaktion bestehen jedoch Bedenken.

Tabelle 50: Vergleich der dilatometrisch gemessenen WDK mit den aus dem Phasenbestand errechneten WDK.

Die verschiedenen Werte der Inkrement-WDK für den Temperaturbereich 25–300 °C ergeben sich durch den bei 300 °C stattfindenden Volumensprung von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Der erste Wert gibt den WDK vor der Phasenumwandlung von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ an, der zweite Wert den WDK nach abgeschlossener Phasenumwandlung.

ΔT 25– [°C]	Inkrement	Dil.	Inkrement	Dil.	Inkrement	Dil.	Inkrement	Dil.
	A-0900-1-k		A-1000-1-k		B-0850-4-1		B-0950-1-1	
300	15,6...33,3	14,7	15,9...34,5	15,8	16,4...42,7	10,2	18,1...43,2	13,5
600	20,1	13,1	20,7	14,6	23,1	9,9	23,5	12,6
900	17,1	12,1	17,5	13,7	18,6	11,0	18,9	11,7
	A-0950-0-k		A-0950-1-m		B-1000-1-l		B-1000-1-k	
300	15,6...32,0	15,5	14,5...29,6	15,0	17,8...40,7	19,1	16,2...40,4	19,1
600	19,8	13,8	18,4	13,5	22,7	15,3	22,4	15,3
900	17,0	12,6	16,0	12,5	18,4	13,3	18,3	13,5
	A-0950-1-k		A-0950-1-l		C-0850-4-1		C-0950-1-l	
300	12,3...25,2	16,3	15,4...32,7	15,4	21,1...45,3	12,2	13,3...37,1	20,8
600	16,1	14,9	19,8	13,7	23,6	11,2	19,1	14,4
900	14,5	13,9	16,9	12,6	18,2	10,9	15,5	12,0
	A-0950-2-k		A-1000-1-l					
300	13,5...26,9	16,1	15,8...34,3	15,0				
600	17,2	14,6	20,5	13,8				
900	15,2	13,5	17,3	12,8				

Tabelle 50 zeigt einen Versuch der Anwendung der aus den HT-XRD-Messungen gewonnenen Erkenntnisse auf die Analyse und Entwicklung von Glaskeramiken mit angepassten WDK. Aus dem berechneten Phasenbestand (siehe Tabelle 40, die dort angegebenen Massenbrüche wurden in Volumenbrüche umgerechnet) und den räumlich gemittelten WDK wurde gemäß Gleichung (37) (siehe Abschnitt 2.1.7) ein Gesamt-WDK der Glaskeramik berechnet. Die gemittelten WDK für BaSi_2O_5 , TT- $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und HT- $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurden aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen entnommen. Für den WDK der HT-Form wurden die für den Temperaturbereich 300–990 °C ermittelten Regressionsparameter für die Berechnung des WDK von 25–900 °C genutzt. Die WDK der HT-Form von BaSi_2O_5 für den Temperaturbereich 25–900 °C wurden von OELSCHLEGEL [105] übernommen. Die Wärmedehnung von SiO_2 (TT- und HT-Cristobalit) wurde von TAYLOR [112] entnommen.

Bei den A-Glaskeramiken sieht man im Temperaturbereich 25–300 °C eine recht gute Übereinstimmung zwischen den dilatometrisch gemessenen und den berechneten WDK ohne die Phasenumwandlung von BaZn₂Si₂O₇. Die Werte sind entweder etwa gleich groß, oder der dilatometrische WDK ist größer und geht somit in Richtung des Volumensprunges von BaZn₂Si₂O₇.

Bei den B- und C-Glaskeramiken ist die Übereinstimmung schlechter. Bei B-0850-4-1, B-0950-1-1 und C-0850-4-1 ist der WDK im Temperaturbereich 25–300 °C deutlich kleiner als der Wert der Inkrement-Rechnung, die nicht die Phasenumwandlung von BaZn₂Si₂O₇ mit einschließt. In den Temperaturbereichen 25–600 °C und 25–900 °C liegen die dilatometrisch gemessenen WDK aller Proben deutlich unter den nach den Berechnungen möglichen. Dies spricht für eine mögliche Einschränkung der Wärmedehnung durch die Gefügestruktur. Die dilatometrisch gemessenen WDK der einzelnen Phasen sind oft in recht guter Übereinstimmung mit den Werten aus der HT-XRD (siehe auch Abschnitt 4.5, Tabelle 32 und Abschnitt 4.4.1, Tabelle 24). Die gesinterten Dilatometerkörper aus den reinen Phasen wiesen jedoch alle eine deutlich größere Porosität auf als die Glaskeramiken, weshalb auch für die Glaskeramiken die Porosität lichtmikroskopisch und nicht pyknometrisch erfasst wurde (pyknometrische Messung der Porosität ist nur bei offener Porosität möglich). Die Hinderungseffekte könnten also in der Glaskeramik aufgrund der geringeren Porosität wesentlich größer sein als in den Dilatometerkörpern. Diese gegenseitige Behinderung einzelner Körner in einem Gefüge könnte auch eine Erklärung dafür sein, dass in manchen Dilatometerkörpern die Wärmedehnung niedriger ist als die niedrigste Wärmedehnung der mittels HT-XRD gemessenen richtungsabhängigen Wärmedehnung.

Es wäre auch möglich, dass in der Glaskeramik die Phasenumwandlung nicht bei einer einheitlichen Temperatur und nicht bei der gleichen Temperatur wie in der reinen Phase auftritt. Die Abweichungen sind größer bei den Proben mit größerem Anteil an TT-BaZn₂Si₂O₇ (siehe auch Tabelle 40). Bei den A-Glaskeramiken mit ca. 40 ma% TT-BaZn₂Si₂O₇ erreichen die dilatometrisch gemessenen WDK durchschnittlich etwa 75 % der WDK aus den Inkrement-Berechnungen. Bei den B- und C-Glaskeramiken mit ca. 55 ma% TT-BaZn₂Si₂O₇ erreichen die dilatometrisch gemessenen WDK durchschnittlich nur etwa 60 % der WDK aus den Inkrement-Berechnungen.

Die Kenntnisse der Wärmedehnungen der möglichen Kristallphasen einer bestimmten Glaszusammensetzung sind notwendig, aber nur bedingt nützlich zur exakten Vorhersage der Wärmedehnung einer Glaskeramik. Für eine hohe Wärmedehnung einer Glaskeramik sind

nicht nur hohe gemittelte WDK der einzelnen Phasen erforderlich, sondern eine möglichst geringe Anisotropie ist ebenfalls von Vorteil. Sind die richtungsabhängigen WDK einer bestimmten Kristallphase in alle Raumrichtungen etwa gleich groß, so spielt die Orientierung der Kristallite zueinander für die Gesamtwärmedehnung der Glaskeramik eine untergeordnete Rolle. Sind jedoch die WDK einer Kristallphase in unterschiedlichen Raumrichtungen sehr verschieden, so können bei statistischer Orientierung der Kristallite zueinander in einer Richtung der Glaskeramik an den Korngrenzen sehr verschiedene WDK aneinander stoßen. In einem festen Gefüge kann sich dadurch – und in Abhängigkeit von den elastischen Eigenschaften der Kristallite – die Achse mit dem höchsten WDK nicht in der Weise dehnen, wie sie dies in einer losen Pulverschüttung könnte (wie z. B. bei der HT-XRD-Messung). Die Inkrement-Berechnung ergibt für die Glaskeramik demnach einen zu großen Wert, weil sie die gegenseitige Behinderung der Kristallite bei der Wärmedehnung nicht berücksichtigt.

Um die Wärmedehnung einer Glaskeramik exakt vorherzusagen zu können, sind nicht nur die richtungsabhängigen WDK und die richtungsabhängigen elastischen Eigenschaften jeder einzelnen Kristallphase und der Restglasphase(n) nötig, sondern auch die Kenntnis der genauen Gefügestruktur. Da dies ein sehr aufwändiges Verfahren bedeuten würde, ist dies für die Entwicklung von kristallisierenden Fügegläsern nicht realisierbar. Umso wichtiger ist es, dass bei der Ausscheidung von Kristallphasen möglichst nur diejenigen auftreten, die in alle Raumrichtungen hohe WDK aufweisen, sodass die oben beschriebenen Hinderungseffekte nicht oder nur in geringem Maße auftreten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die WDK von verschiedenen stöchiometrischen Verbindungen in den binären Silicatsystemen BaO-SiO₂, CaO-SiO₂ und ZnO-SiO₂ sowie den ternären Silicatsystemen BaO-CaO-SiO₂, BaO-ZnO-SiO₂ und CaO-ZnO-SiO₂ und den Alumosilicatsystemen BaO-Al₂O₃-SiO₂ und CaO-Al₂O₃-SiO₂ untersucht.

Die in dieser Arbeit zur Bestimmung der Wärmedehnung genutzten Methoden waren die Dilatometrie an gesinterten Probenkörpern und die HT-XRD an Pulverproben. Die Dilatometrie liefert über die mechanische Ausdehnung des Probekörpers einen Gesamt-WDK der Probe. Die HT-XRD hingegen liefert über die Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichneten RÖNTGEN-Pulverdiffraktogramme die Temperaturabhängigkeit aller Gitterparameter und somit richtungsabhängige WDK.

Die Dilatometrie ist eine apparativ einfache und standardisierte Methode zur Bestimmung der Wärmedehnung von kompakten Glas- und Glaskeramikproben. Für die Bestimmung des WDK einer einzelnen Kristallphase benötigt man Einkristalle oder aus Pulver gesinterte Proben entsprechender Größe. Die Herstellung von Einkristallen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen. Die Sinterung war nicht für alle Proben möglich bzw. vollständig. Richtungsabhängige WDK können dilatometrisch nur an Einkristallen bestimmt werden, alle anderen Proben liefern einen gemittelten WDK. Geschieht eine Ausrichtung der Kristallite während der Probenpräparation, ist die Mittelung des WDK nicht statistisch. Ist die Umsetzung der Ausgangsstoffe nicht vollständig und liegen noch andere Phasen als die gewünschte vor, so tragen alle Phasen zum Gesamt-WDK der Probe bei.

Die Probenpräparation für die HT-XRD ist einfacher und beschränkt sich auf die Herstellung eines sehr feinen Pulvers. Zur Messung benötigt man nicht nur ein RÖNTGENDiffraktometer, sondern als Zusatzeinrichtung einen heizbaren Probenhalter. Desweiteren benötigt man ein entsprechendes Programm und Kristallstrukturdaten, um mit großer Sorgfalt die RIETVELD-Analysen zur Ermittlung der Gitterparameter durchzuführen. Durch den erheblich höheren Mess- und Auswerteaufwand der HT-XRD sind jedoch über die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter die richtungsabhängigen WDK zugänglich. Die WDK von Nebenphasen können, wenn die Reflexe in den Diffraktogrammen gut getrennt erkennbar sind, parallel ermittelt werden.

Um die WDK aus der Dilatometrie mit denen aus der HT-XRD miteinander vergleichen zu können, müssen die richtungsabhängigen WDK der HT-XRD über die drei Raumrichtungen

gemittelt werden. Trotz einiger Unterschiede zwischen den mit diesen Methoden ermittelten WDK sind übereinstimmend die Stoffe mit der höchsten Wärmedehnung (alle Angaben jeweils für den Temperaturbereich 25–1000 °C) die Bariumsilicate ($\alpha_{\text{dil}}/\alpha_{\text{m}} = 13,3\text{--}17,6/10,8\text{--}15,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), gefolgt von den Calciumsilicaten CaSiO_3 und $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{\text{dil}}/\alpha_{\text{m}} = 11,4/11,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [108] bzw. $12,2/10,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Die niedrigste Wärmedehnung hat bei beiden Methoden das Zinkorthosilicat Zn_2SiO_4 ($\alpha_{\text{dil}}/\alpha_{\text{m}} = 2,8/2,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Noch höhere WDK können mit Kristallphasen erreicht werden, die in dem betreffenden Temperaturbereich eine Phasenumwandlung mit Volumensprung aufweisen. Dies ist z. B. für die Verbindung $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ der Fall: bei etwa 300 °C beträgt die relative Volumenänderung 3,3 % (HT-XRD). In den Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ verschiebt sich die Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen und weist kleinere relative Volumenänderungen auf ($\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ zwischen 930–980 °C 0,8 % (dil.); $\text{BaCo}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei 900 °C 0,4 % (dil.). Die Wärmedehnung dieser beiden Endglieder ist im Temperaturbereich 25–1000 °C mit 14,9 (dil.) bzw. $15,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (dil.) jedoch auch sehr hoch im Vergleich zu $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mit $20,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (HT-XRD). Daraus ergeben sich interessante Ansätze für die Entwicklung neuer Zusammensetzungen von kristallisierenden Fügegläsern. Es könnte ebenso interessant sein, Mischkristallreihen mit weiteren Ionen herzustellen.

Der WDK von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fällt in den Mischkristallreihen $\text{BaZn}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ jedoch mit beginnender Substitution von Zn^{2+} gegen Mg^{2+} bzw. Co^{2+} sehr stark ab und erreicht für $x = 0,2$ ($M = \text{Mg}$) bzw. $x = 0,25$ ($M = \text{Co}$) ein Minimum von $5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bzw. $7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (jeweils für 25–1000 °C). Außerdem wurden für die Probe $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ je nach Herstellungsmethode (Platin- bzw. Korundtiegel) große Unterschiede in den WDK von $45,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bzw. $20,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ gefunden (jeweils dilatometrisch 25–700 °C). Dies zeigt, dass selbst kleinste Änderungen in der chemischen Zusammensetzung großen Einfluss auf die Wärmedehnung haben können.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Glaskeramiken stammen aus dem BaO-ZnO-SiO₂-System. Sie wiesen bei gleichem SiO₂-Gehalt von 55 mol% unterschiedliche BaO/ZnO-Verhältnisse auf: 1,5; 1,0 und 0,67. Die geschmolzenen Gläser wurden bezüglich Wärmedehnungsverhaltens, Viskositätsfixpunkten (T_g und E_g), Kristallisationsverhalten und Dichte charakterisiert. Mit steigendem BaO-Gehalt steigen Dichte, Transformationstemperatur T_g und Erweichungstemperatur E_g sowie die Wärmedehnung.

Die Glaskeramiken wurden aus dem zu definierten Kornfraktionen ausgesiebten Glaspulver hergestellt. Der Einfluss von Temperatur, Temperzeit und Kornfraktion wurde untersucht. Die

Glaskeramiken wurden bezüglich des Wärmedehnungsverhaltens, des Phasengehaltes, der Porosität und der Dichte charakterisiert. Die Dichte der Glaskeramiken ist kleiner als die der Gläser. Mit steigendem BaO-Gehalt steigt auch die Dichte der Glaskeramiken. Ein Einfluss der Temperbedingungen oder der Korngröße auf die Dichte konnte nicht festgestellt werden. Die Porosität lässt keinen erkennbaren Einfluss der experimentellen Bedingungen erkennen.

Die Hauptphasen in allen Glaskeramiken sind TT-BaSi₂O₅, HT-BaSi₂O₅ und TT-BaZn₂Si₂O₇. In einigen Glaskeramiken tritt weiterhin HT-BaZn₂Si₂O₇ auf. Mit steigendem BaO-Gehalt steigt der Gehalt an BaSi₂O₅. Für das Verhältnis von TT- zu HT-Form kann keine Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen gefunden werden. Der Gehalt an BaZn₂Si₂O₇ steigt mit steigendem ZnO-Gehalt. Für das Auftreten von HT-BaZn₂Si₂O₇ wurde keine Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen gefunden.

Die WDK der Glaskeramiken mit dem höchsten BaO-Gehalt zeigen unabhängig von den Kristallisationsbedingungen recht hohe Werte: 12,1 bis 13,9·10⁻⁶/K. Bei den Glaskeramiken mit dem mittleren BaO-Gehalt ist der Einfluss der Temperatur bei der Temperung deutlich zu erkennen. Der Mittelwert der beiden bei 1000 °C getemperten Proben von 13,4·10⁻⁶/K sinkt bei einer Senkung der Temper-Temperatur um 50 K um 1,7·10⁻⁶/K, bei einer Senkung um 150 K um 2,3·10⁻⁶/K. Bei den Glaskeramiken mit dem niedrigsten BaO-Gehalt war die Probe mit der mittleren Temper-Temperatur die mit dem höchsten WDK. In dieser Probe ist die Unstetigkeit in der Wärmedehnung am stärksten ausgeprägt.

Den wesentlichen Einfluss zeigte demzufolge die Glaszusammensetzung. Mit steigendem ZnO-Anteil wuchs der Phasengehalt an BaZn₂Si₂O₇, was zu einem deutlicheren Hervortreten des Volumensprunges in der Glaskeramik führte. Von den an diesen Glaskeramiken untersuchten Eigenschaften wären die zwischen 950 und 1000 °C für 1 bis 2 h getemperten Proben mit 27 mol% BaO und 18 mol% ZnO, Kornfraktion <25 µm, am besten für den Einsatz in HT-Fügematerialien geeignet, da sie einen hohen WDK im für den Einsatz relevanten Temperaturbereich von 25–1000 °C aufweisen. Die Unstetigkeit im Bereich um 360 °C ist nur von geringer Ausprägung. Die Porosität ist gering (3–5%). Für den Einsatz in Brennstoffzellen oder HT-Reaktoren sind jedoch auch noch andere Aspekte zu beachten, wie z. B. die Reaktivität gegenüber den anderen Komponenten und den eventuell mit Feuchtigkeit belasteten Reaktionsgasen, die Haftung an den zu fügenden Materialien sowie die Langzeitstabilität aller Eigenschaften der Glaskeramik, was noch in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden könnte.

Die Anwendung der aus den HT-XRD-Experimenten gewonnenen Ergebnisse auf die Glaskeramiken im Rahmen einer Inkrement-Berechnung der WDK blieb unbefriedigend. Die WDK zeigten für den niedrigen Temperaturbereich (bis 300 °C) teilweise recht gute Übereinstimmung. Zum Teil waren die gemessenen WDK jedoch kleiner oder deutlich kleiner als die nach Inkrementsystem berechneten. In den höheren Temperaturbereichen (bis 600 und bis 900 °C) traf dies auf alle WDK zu. Das Ausmaß der Abweichung stieg mit dem Gehalt an der TT-Modifikation von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Zum Gesamt-WDK einer Glaskeramik tragen nicht nur die WDK aller einzelnen Phasen bei, auch die Anordnung dieser Phasen zueinander spielt eine große Rolle. Beim Aufeinandertreffen von unterschiedlich großen WDK z. B. an einer Korngrenze kann es zu Hinderungseffekten kommen. Die Gefügestruktur und die elastischen Eigenschaften aller Phasen sind deshalb für die korrekte Berechnung des WDK einer Glaskeramik mit zu berücksichtigen. Diese Berechnungen sind sehr komplex und für die praxisorientierte Entwicklung von Glaskeramiken nicht von Bedeutung.

Um eine Glaskeramik mit hohem WDK und geringen Spannungen im Gefüge zu erhalten, sollten die einzelnen Phasen in allen Raumrichtungen einen hohen WDK ohne sprunghafte Veränderungen im entsprechenden Temperaturbereich haben. Dies ist am besten bei den Kristallphasen Ba_2SiO_4 , BaSiO_3 , BaSi_2O_5 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ und CaSiO_3 erfüllt. Die besten Glasbildungseigenschaften sind jedoch im System $\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ zu erwarten. Diese Zusammensetzung kann als reines Glas erhalten werden [113]. Eine Anpassung dieses Glassystems für die Anwendung als Fügeglas in Brennstoffzellen und HT-Reaktoren könnte hinsichtlich des Aspektes der Wärmedehnung sehr vielversprechend sein.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Hummel, F.A.: *Observations on the thermal expansion of crystalline and glassy substances*. Journal of the American Ceramic Society **33** (1950) 102–107.
- [2] Taylor, D.: *Thermal Expansion of Ceramics*. in: Bloor, D. et al. [Hrsg.]: The Encyclopedia of Advanced Materials Volume 4. Elsevier Oxford 1994 2818–2822.
- [3] Flügel, A.; Dolan, M.D.; Varshneya, A.K.; Zheng, Y.; Coleman, N.; Hall, M.; Earl, D.; Mixture, S.T.: *Development of an Improved Devitrifiable Fuel Cell Sealing Glass*. Journal of the Electrochemical Society **154** [6] (2007) B601–B608.
- [4] Dittmer, M.; Müller, M.; Rüssel, C.: *Self-organized nanocrystallinity in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses with ZrO₂ as nucleating agent*. Materials Chemistry and Physics **124** [2–3] (2010) 1083–1088.
- [5] Hunger, A.; Carl, G.; Gebhardt, A.; Rüssel C.: *Ultra-high thermal expansion glass-ceramics in the system MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂ by volume crystallization of cristobalite*. Journal of Non-Crystalline Solids **354** [52–54] (2008) 5402–5407.
- [6] Kostogloudis, G.C.; Ftikos, C.: *Characterization of Nd_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} SOFC cathode materials*. Journal of the European Ceramic Society **19** [4] (1999) 497–505.
- [7] Tietz, F.: *Thermal expansion of SOFC materials*. Ionics **5** [1] (1999) 129–139.
- [8] Tietz, F.; Dias, F.J.; Dubiel, B.; Penkalla H.J.: *Manufacturing of NiO/NiTiO₃ porous substrates and the role of zirconia impurities during sintering*. Materials Science and Engineering B **68** [1] (1999) 35–41.
- [9] Han, M.; Peng, S.; Wang, Z.; Yang, Z.; Chenet X.: *Properties of Fe-Cr based alloys as interconnects in a solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources **164** [1] (2007) 278–283.
- [10] Caro, J.; Wang, H.H.; Tablet, C.; Kleinert, A.; Feldhoff, A.; Schiestel, T.; Kilgus, M.; Kölsch, P.; Werth, S.: *Evaluation of perovskites in hollow fibre and disk geometry in catalytic membrane reactors and in oxygen separators*. Catalysis Today **118** [1–2] (2006) 128–135.
- [11] Thieme, C.; Rüssel, C.: *Cobalt containing crystallizing glass seals for solid oxide fuel cells – A new strategy for strong adherence to metals and high thermal expansion*. Journal of Power Sources **258** (2014) 182–188.

- [12] Mahapatra, M.K.; Lu, K.: *Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review*. Materials Science and Engineering R: Reports **67** [5–6] (2010) 65–85.
- [13] Sang, S.; Li, W.; Pu, J.; Jian, L.: *Novel Al₂O₃-based compressive seals for IT-SOFC applications*. Journal of Power Sources **177** [1] (2008) 77–82.
- [14] Smeacetto, F.; Salvo, M.; Ferraris, M.; Casalegno, V.; Asinari, P.: *Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society **28** [3] (2008) 611–616.
- [15] Nielsen, K.A.; Solvang, M.; Nielsen, S.B.L.; Dinesen, A.R.; Beeaff, D.; Larsen, P.H.: *Glass composite seals for SOFC application*. Journal of the European Ceramic Society **27** [2–3] (2007) 1817–1822.
- [16] Lara, C.; Pascual, M.J.; Duran, A.: *Chemical compatibility of RO-BaO-SiO₂ (R = Mg, Zn) glass-ceramic seals with SOFC components*. Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B **48** [4] (2007) 218–224.
- [17] Reis, S.T.; Pascual, M.J.; Brow, R.K.; Ray, C.S.; Zhang, T.: *Crystallization and processing of SOFC sealing glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids **356** [52–54] (2010) 3009–3012.
- [18] Bansal, N.P.; Gamble, E.A.: *Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis*. Journal of Power Sources **147** [1–2] (2005) 107–115.
- [19] Smeacetto, F.; Salvo, M.; Ferraris, M.; Cho, J.; Boccaccini, A.R.: *Glass–ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs*. Journal of the European Ceramic Society **28** [1] (2008) 61–68.
- [20] Hovis, G.L.; Morabito, J.R.; Spooner, A.; Mott, A.; Person, E.L.; Henderson, C.M.B.; Roux, J.; Harlov, D.: *A simple predictive model for the thermal expansion of AlSi₃ feldspars*. American Mineralogist **93** [10] (2008) 1568–1573.
- [21] Peters, L.; Knorr, K.; Knapp, M.; Depmeier, W.: *Thermal expansion of gehlenite, Ca₂Al[AlSiO₇], and the related aluminates LnCaAl[Al₂O₇] with Ln = Tb, Sm*. Physics and Chemistry of Minerals **32** [8–9] (2005) 546–551.
- [22] Thieblot, L.; Roux, J.; Richet, P.: *High-temperature thermal expansion and decomposition of garnets*. European Journal of Mineralogy **10** [1] (1998) 7–15.
- [23] Czank, M.; Schulz, H.: *Thermal expansion of anorthite*. Naturwissenschaften **58** [2] (1971) 94.

- [24] Barnes, P.; Fentiman, C.H.; Jeffery, J.W.: *Structurally related dicalcium silicate phases*. Acta Crystallographica Section A **36** [3] (1980) 353–356.
- [25] Morosin, B.: *Structure and thermal expansion of beryl*. Acta Crystallographica, Section B **28** [6] (1972) 1899–1903.
- [26] Fukuda, K.; Maki, I.; Ito, S.: *Anisotropic Thermal Expansion of β -Ca₂SiO₄ Monoclinic Crystal*. Journal of the American Ceramic Society **80** (1997) 1595–1598.
- [27] Schneider, J.; Kriven, W.: *Thermal expansion and Phase Transitions up to 850 °C of a Celsian-Hexacelsian (BaAl₂Si₂O₈) Mixture*. in: Krenkel, W. et al. [Hrsg.]: High temperature Ceramic Matrix Composites. Wiley-VCH Weinheim 2001 257–261.
- [28] Lin, J.H.; Lu, G.X.; Du, J.; Su, M.Z.; Loong, C.-K.; Richardson Jr., J.W.: *Phase transition and crystal structures of BaZn₂Si₂O₇*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **60** [7] (1999) 975–983.
- [29] Austin, J.B.: *Thermal Expansion of Nonmetallic Crystals*. Journal of the American Ceramic Society **32** [10] (1952) 243–253.
- [30] Atkins, P.W.; De Paula, J.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Weinheim 2013 – 5. Auflage.
- [31] Riedel, E.; Janiak, C.: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter Berlin, New York 2002 – 5. Auflage.
- [32] Touloukian, Y.S.: *Thermophysical Properties of Matter, Volume 13 – Thermal Expansion – Nonmetallic Solids*. IFI/Plenum Data Company New York 1977.
- [33] Pollack, D.D.: *Physics of Engineering Materials*. Prentice-Hall International London 1990.
- [34] Paufler, P.: *Physikalische Kristallographie*. Akademie-Verlag Berlin 1986.
- [35] Debye, P.: *Zur Theorie der spezifischen Wärme*. Annalen der Physik **39** [14] (1912) 789–839.
- [36] Tribaudino, M.; Angel, R.J.; Cámara, F.; Nestola, F.; Pasqual, D.; Margiolaki, I.: *Thermal expansion of plagioclase feldspars*. Contributions to Mineralogy and Petrology **160** [6] (2010) 899–908.
- [37] Taylor, D.: *Thermal Expansion Data: I. Binary Oxides with the Sodium Chloride and Wurtzite Structures, MO*. British Ceramic Transactions and Journal **83** [1] (1984) 5–9.

- [38] Partington, J.R.: *An Advanced Treatise on Physical Chemistry – Vol. III: The Properties of Solids*. Longmans, Green and Co. London, New York, Toronto 1952.
- [39] Newnham, R.E.: *Properties of Materials – Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Inc. New York 2005.
- [40] Brown, I.D.; Dabkowski, A.; McCleary, A.: *Thermal expansion of chemical bonds*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Science **B53** [5] (1997) 750–761.
- [41] Megaw, H.D.: *The thermal expansion of crystals in relation to their structure*. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **100** (1938) 58–76.
- [42] Downs, R.T.; Gibbs, G.V.; Bartelmehs, K.L.; Boisen Jr., M.B.: *Variations of bond lengths and volumes of silicate tetrahedra with temperature*. American Mineralogist **77** (1992) 751–757.
- [43] Taylor, D.: *The structural behaviour of tetrahedral framework compounds – a review. Part I. Structural behaviour*. Mineralogical Magazine **47** (1983) 319–326.
- [44] —. *The structural behaviour of tetrahedral framework compounds – a review. Part II. Framework*. Mineralogical Magazine **48** (1984) 65–79.
- [45] Clark, S.P.: *Handbook of Physical Constants*. The Geological Society of America New York 1966.
- [46] Taylor, D.: *Thermal expansion data XVI. Complex oxides with stuffed derivatives of silica structures and topaz*. British Ceramic Transactions and Journal **91** [6] (1992) 217–221.
- [47] Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1989.
- [48] Bruno, G.; Vogel, S.: *Calculation of the Average Coefficient of Thermal Expansion in Oriented Cordierite Polycrystals*. Journal of the American Ceramic Society **91** [8] (2008) 2646–2652.
- [49] Schapery, R.A.: *Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles*. Journal of Composite Materials **2** [3] (1968) 380–404.
- [50] Huntelaar, M.E.; Cordfunke, E.H.P.: *The ternary system BaSiO₃-SrSiO₃-SiO₂*. Journal of Nuclear Materials **201** (1993) 250–253.

- [51] Oehlschlegel, G.: *Das binäre Teilsystem $BaO \cdot 2SiO_2 - 2BaO \cdot 3SiO_2$* . Glastechnische Berichte **44** [5] (1971) 194–204.
- [52] Segnit, E.R.; Holland, A.E.: *Ternary system barium oxide-zinc oxide-silicon dioxide*. Australian Journal of Chemistry **23** [6] (1970) 1077–1085.
- [53] Große, H.P.; Tillmanns, E.: *Barium orthosilicate, Ba_2SiO_4* . Crystal Structure Communications **3** (1974) 599–602.
- [54] —. *Barium metasilicate, $BaSiO_3$* . Crystal Structure Communications **3** (1974) 603–605.
- [55] Hesse, K.F.; Liebau, F.: *Crystal chemistry of silica-rich barium silicates. I. Refinement of the crystal structures of $Ba_4[Si_6O_{16}]$, $Ba_5[Si_8O_{21}]$ and $Ba_6[Si_{10}O_{26}]$, silicates with triple, quadruple and quintuple chains*. Zeitschrift für Kristallographie **153** [1–2] (1980) 3–17.
- [56] —. *Crystal chemistry of silica-rich barium silicates. III. Refinement of the crystal structures of the layer silicates $Ba_2[Si_4O_{10}]$ (l), (sanbornite), and $Ba_2[Si_4O_{10}]$ (h)*. Zeitschrift für Kristallographie **153** [1–2] (1980) 33–41.
- [57] Huang, W.; Hillert, M.; Wang, X.: *Thermodynamic assessment of the $CaO-MgO-SiO_2$ system*. Metallurgical and Materials Transactions **26** [9] (1995) 2293–2310.
- [58] Remy, C.; Andrault, D.; Madon, M.: *High-Temperature, High-Pressure X-ray Investigation of Dicalcium Silicate*. Journal of the American Ceramic Society **80** [4] (1997) 851–860.
- [59] Hesse, K.F.: *Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite)*. Zeitschrift für Kristallographie **168** [1–4] (1984) 93–98.
- [60] Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, E.R.: *Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases*. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen **169** [1] (1995) 35–68.
- [61] Saburi, S.; Kusachi, I.; Henmi, C.; Kawahara, A.; Henmi, K.; Kawada, I.: *Refinement of the structure of rankinite*. Mineralogical Journal **8** [4] (1976) 240–246.
- [62] Buerger, M.J.; Prewitt, C.T.: *The crystal structures of wollastonite and pectolite*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **47** (1961) 1884–1888.

- [63] Bunting, E.N.: *Phase Equilibria in the System SiO₂-ZnO*. Journal of the American Ceramic Society **13** [1] (1930) 5–10.
- [64] Klaska, K.H.; Eck, J.C.; Pohl, D.: *New investigation of willemite*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry **B34** [11] (1978) 3324–3325.
- [65] Karazhanov, S.Z.; Ravindran, P.; Vajeeston, P.; Ulyashin, A.G.; Fjellvaag, H.; Svensson, B.G.: *Phase stability and pressure-induced structural transitions at zero temperature in ZnSiO₃ and Zn₂SiO₄*. Journal of Physics: Condensed Matter **21** [48] (2009) 485801/1–485801/9.
- [66] Galkin, V.; Kuznetsov, G.; Turkin, A.: *Thermal expansion of ZnSiO₃ high-pressure phases*. Physics and Chemistry of Minerals **34** [6] (2007) 377–381.
- [67] Arlt, T.; Angel, R.J.: *Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: spodumene, LiScSi₂O₆ and ZnSiO₃*. Physics and Chemistry of Minerals **27** [10] (2000) 719–731.
- [68] Dent Glasser, L.S.; Glasser, F.P.: *The crystal structure of walstromite, Ca₂BaSi₃O₉*. American Mineralogist **53** [1–2] (1968) 9–13.
- [69] Toropov, N.A.; Galakhov, F.Y.; Bondar, I.A.: *Phase diagram of the ternary system CaO-BaO-SiO₂*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (english translation) **5** [6] (1956) 651–659.
- [70] Arora, A.; Goel, A.; Shaaban, E.R.; Singh, K.; Pandey, O.P., Ferreira, J.M.F.: *Crystallization kinetics of BaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass*. Physica B: Condensed Matter **403** (2008) 1738–1746.
- [71] Arora, A.; Shaaban, E.R.; Singh, K.; Pandey, O.P.: *Non-isothermal crystallization kinetics of ZnO-BaO-B₂O₃-SiO₂ glass*. Journal of Non-Crystalline Solids **354** (2008) 3944–3951.
- [72] Kaiser, J.W.; Jeitschko, W.: *Crystal structure of dibarium dimanganese disilicium nonaoxide Ba₂Mn₂Si₂O₉*. Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures **215** [3] (2000) 313–314.
- [73] Liu, B.; Barbier, J.: *Structures of the Stuffed Tridymite Derivatives, BaMSiO₄ (M = Co, Zn, Mg)*. Journal of Solid State Chemistry **102** [1] (1993) 115–125.

- [74] Louisnathan, S.J.: *Refinement of the crystal structure of hardystonite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$* . Zeitschrift für Kristallographie **130** [4–6] (1969) 427–437.
- [75] Essene, E.J.: *Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$), a new zinc clinopyroxene from Franklin, New Jersey, and phase equilibria for zincian pyroxenes*. American Mineralogist **72** [1–2] (1987) 157–166.
- [76] Huber, A.L.; Heuss-Aßbichler, S.; Fehr, K.T.; Bromiley, G.D.: *Petedunnite ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$): Stability and phase relations in the system CaO-ZnO-SiO_2* . American Mineralogist **97** [4] (2012) 739–749.
- [77] Segnit, E.R.: *The System CaO-ZnO-SiO_2* . Journal of the American Ceramic Society **37** [6] (1954) 273–277.
- [78] Glasser, F.P.; Marr, J.: *The Synthesis, Composition and Properties of Pellyite: $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}, \text{Co})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$* . Ceramurgia International **3** [3] (1977) 89–91.
- [79] Meagher, E.P.: *The atomic arrangement of pellyite: $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$* . American Mineralogist **61** (1976) 67–73.
- [80] Торопов, Н.А.; Галахов, Ф.Я.; Бондарь, И.А.: *Диаграмма состояния тройной системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Phasendiagramm des ternären Systems $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)*. Известия Академии наук СССР, отделение химических наук **5** (1954) 753–764.
- [81] Thomas, R.H.: *Phase Equilibrium in a Portion of the Ternary System $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Journal of the American Ceramic Society **33** [2] (1950) 35–44.
- [82] Griffen, D.A.; Ribbe, P.H.: *Refinement of the crystal structure of celsian*. American Mineralogist **61** (1976) 414–418.
- [83] Chiari, G.; Gazzoni, G.; Craig, J.R.; Gibbs, G.V.; Louisnathan, S.J.: *Two independent refinements of the structure of paracelsian*. American Mineralogist **70** (1985) 969–974.
- [84] Xu, Z.; Shull, J.L.; Kriven, W.M.: *Hot-stage Transmission Electron Microscopy Study of Phase Transformations in Hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)*. Journal of Materials Research **17** [6] (2002) 1287–1297.
- [85] Takeuchi, Y.: *A detailed investigation of the structure of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ with reference to its α - β inversion*. Mineralogical Journal **2** [5] (1968) 311–332.

- [86] Kremenovic, A.; Colombari, P.; Piriou, B.; Massiot, D.; Florian, P.: *Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **64** [11] (2003) 2253–2268.
- [87] Ghose, S.; McMullan, R.K.; Weber, H.P.: *Neutron diffraction studies of the $P\bar{1} \rightarrow I\bar{1}$ transition in anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and the crystal structure of the body-centered phase at 514 K*. Zeitschrift für Kristallographie **204** [2] (1993) 215–237.
- [88] Eriksson, G.; Pelton, A.: *Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems*. Metallurgical and Materials Transactions B **24** (1993) 807–816.
- [89] Swainson, I.P.; Dove, M.T.; Schmahl, W.W.; Putnis, A.: *Neutron powder diffraction study of the åkermanite-gehlenite solid solution series*. Physics and Chemistry of Minerals **19** [3] (1992) 185–195.
- [90] Wainwright, J.E.; Starkey, J.: *Refinement of the structure of anorthite*. Zeitschrift für Kristallographie **133** [1–2] (1971) 75–84.
- [91] Lee, S.H.; Kim, Y.: *Two Crystal Structures of Dehydrated Zn^{2+} -Exchanged Zeolite X: $\text{Zn}_{46}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384} \cdot 8\text{ZnO}$ and $\text{Zn}_{13}\text{Ti}_{66}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384} \cdot 2\text{ZnO}$* . Bulletin of the Korean Chemical Society **21** [2] (2000) 180–186.
- [92] Readman, J.E.; Gameson, I.; Hriljac, J.A.; Edwards, P.P.; Anderson, P.A.: *Synthesis and structure of zinc oxide clusters encapsulated in zeolite LTA*. Chemical Communication (2000) 595–596.
- [93] Peapples-Montgomery, P.B.; Seff, K.: *Synthesis of fully dehydrated fully Zn^{2+} -exchanged zeolite Y and its crystal structure determined by pulsed-neutron diffraction*. Journal of Physical Chemistry **96** [14] (1992) 5962–5965.
- [94] Bunting, E.N.: *Phase equilibria in the system: $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$* . Bureau of Standards Journal of Research **8** (1932) 279–287.
- [95] Proverbio, M.; Dapiaggi, M.; Artioli, G.: *Thermal Expansion and Excess Properties of Åkermanite-Gehlenite Synthetic Solid Solution Series*. Materials Science Forum **443–444** (2004) 401–406.
- [96] Aitasalo, T.; Hietikko, A.; Hreniak, D.; Hoelsae, J.; Lastusaari, M.; Niittykoski, J.; Streck, W.: *Luminescence properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+}* . Journal of Alloys and Compounds **451** [1–2] (2008) 229–231.

- [97] Ye, S.; Zhang, J.; Zhang, X.; Lu, S.; Ren, X.; Wang, X.: *Mn²⁺ concentration manipulated red emission in BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺*. Journal of Applied Physics **101** [3] (2007) 033513/1–033513/5.
- [98] Abe, S.; Uematsu, K.; Toda, K.; Sato, M.: *Luminescent properties of red long persistence phosphors, BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺*. Journal of Alloys and Compounds **408–412** (2006) 911–914.
- [99] Yao, G.Q.; Lin, J.H.; Zhang, L.; Lu, G.X.; Gong, M.L.; Su, M.Z.: *Luminescent properties of BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺*. Journal of Materials Chemistry **8** [3] (1998) 585–588.
- [100] Adams, R.D.; Layland, R.; Payen, C.; Datta, T.: *Syntheses, Structural Analyses, and Unusual Magnetic Properties of Ba₂CoSi₂O₇ and BaCo₂Si₂O₇*. Inorganic Chemistry **12** (1996) 3492–3497.
- [101] Park, C.-H.; Choi, Y.-N.: *Crystal structure of BaMg₂Si₂O₇ and Eu²⁺ luminescence*. Journal of Solid State Chemistry **182** (2009) 1884–1888.
- [102] Holleman, A.F.; Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Berlin, New York 1985 – 33. Auflage.
- [103] Hovis, G.L.; Medford, A.; Conlon, M.; Tether, A.; Romanoski, A.: *Principles of thermal expansion in the feldspar system*. American Mineralogist **95** [7] (2010) 1060–1068.
- [104] Taylor, D.: *Thermal expansion data. XII. Complex oxides: AB₂O₆, AB₂O₇, A₂B₂O₇ plus complex aluminates, silicates and analogous compounds*. British Ceramic Transactions and Journal **87** [2] (1988) 39 – 45.
- [105] Oehlschlegel, G.; Kockel, A.; Biedl, A.: *Anisotrope Wärmedehnung und Mischkristallbildung einiger Verbindungen des ternären Systems BaO-Al₂O₃-SiO₂. Teil I. Messungen an Strukturen mit zweidimensionaler Verknüpfung von (SiO₄)-Tetraedern und Angaben über experimentelle Grenzen*. Glastechnische Berichte **47** [2] (1974) 24–30.
- [106] Wen, P.-Y., Brown, J.J.; Hummel, F.A.: *Dilatometer and X-ray data for zinc compounds. I*. Transactions of the British Ceramic Society **63** [9] (1964) 501–508.
- [107] Merlini, M.; Gemmi, M.; Artioli, G.: *Thermal expansion and phase transitions in åkermanite and gehlenite*. Physics and Chemistry of Minerals **32** [3] (2005) 189–196.

- [108] Swamy, V.; Dubrovinsky, L.S.; Tutti, F.: *High-Temperature Raman Spectra and Thermal Expansion of Wollastonite*. Journal of the American Ceramic Society **80** [9] (1997) 2237–2247.
- [109] Taylor, D.: *Thermal expansion data. VII. Complex oxides, AB₂O₄*. British Ceramic Transactions and Journal **84** [5] (1985) 149–153.
- [110] —. *Thermal expansion data. XIII. Complex oxides with chain, ring, and layer structures and the apatites*. British Ceramic Transactions and Journal **87** [3] (1988) 88–95.
- [111] Kerstan, M.; Thieme, C.; Grosch, M.; Müller, M.; Rüssel, C.: *BaZn₂Si₂O₇ and the solid solution series BaZn_{2-x}Co_xSi₂O₇ (0 ≤ x ≤ 2) as high temperature seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry*. Journal of Solid State Chemistry **207** (2013) 55–60.
- [112] Taylor, D.: *Thermal Expansion Data: IV. Binary oxides with the silica structures*. British Ceramic Transactions and Journal **83** [5] (1984) 129–134.
- [113] Herrmann, A.; Simon, A.; Rüssel, C.: *Preparation and luminescence properties of Eu²⁺-doped BaSi₂O₅ glass-ceramics*. Journal of Luminescence **132** (2012) 215–219.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den

Danksagung

Alles hat ein Ende – nun auch endlich meine Dissertation! Ich danke allen, die sich über die letzten Jahre in Geduld geübt haben!

Mein ganz besonderer Dank gilt dabei dem Betreuer meiner Arbeit, Prof. Dr. Christian Rüssel, für die interessante Themenstellung und wissenschaftliche Begleitung.

Frau Prof. Dr. Stachel danke ich für das Zweitgutachten.

Meinen Kollegen am Otto-Schott-Institut für Glaschemie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin, insbesondere danke ich meinen Laborkollegen Angelika Hacker und Marcus Nagel.

Den technischen Mitarbeitern am Otto-Schott-Institut für Glaschemie, u. a. Dietmar Güttler, Thomas Kittel und Gabi Möller, danke ich für die Durchführung verschiedener Mess- und Präparationsaufträge. Besonderer Dank gebührt Dr. Matthias Müller und Steffi Ebbinghaus für die Durchführung der vielen Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie-Messungen.

Meinen Praktikanten Amr Kobeisy und Matthias Grosch danke ich für die sowohl praktische als auch wissenschaftliche Zuarbeit.

Meinem Mann danke ich nicht nur für das Korrekturlesen zum Abschluss meiner Arbeit, sondern auch für die vielfältige Unterstützung, ohne die Promotion und Familienleben nicht miteinander vereinbar wären.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marita Kerstan
Geburtsdatum: 18.05.1983
Geburtsort: Jena

Ausbildung

2007 – 2015 Promotionsstudium
Thema der Arbeit: „Kristallphasen mit hoher Wärmedehnung für kristallisierende Hochtemperatur-Glaslote“
Betreuung: Prof. Dr. Christian Rüssel
Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

12/2007 Diplom Chemie (Note 1,4)

04/2007 – 12/2007 Diplomarbeit (Note 1,1)
Thema der Arbeit: „Entwicklung hydrolytisch beständiger Glasfasern“
Betreuung: Prof. Dr. Christian Rüssel und Dr. Ladislav Kido
Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

2002 – 2007 Chemiestudium, Friedrich-Schiller-Universität Jena
Studienschwerpunkt: Werkstoffchemie (Glas und Keramik)

06/2002 Abitur (Note 1,3)

1993 – 2002 Integrierte Gesamtschule „Grete Unrein“, Jena

Arbeiten und Praktika

03/2008 – 11/2011 wissenschaftliche Mitarbeiterin
Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

06/2006 Student-Chemistry-Workshop
Uniwersytet Jagielloński Kraków
Schwerpunkt: physikalische Chemie
Vortrag über „Shape-memory polymers“

04/2001 Praktikum
Carl Zeiss Jena GmbH
für die Seminarfacharbeit „Korrosionserscheinungen bei Metallen“
galvanische Oberflächenbeschichtung von mechanischen Teilen

02/2001 Praktikum
Institut für Werkstoffwissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena
für die Seminarfacharbeit „Korrosionserscheinungen bei Metallen“
Untersuchung der Gefügestruktur und Zusammensetzung verschiedener Automobilbleche

Publikationen

Artikel in Fachzeitschriften

- [5] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel: High temperature thermal expansion of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD), *Solid State Sciences* **38** (2014) 119–123.
- [4] M. Kerstan, C. Thieme, M. Grosch, M. Müller, C. Rüssel: $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and the Solid Solution Series $\text{BaZn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 2$) as High Temperature Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High-Temperature X-ray Diffraction and Dilatometry, *Journal of Power Sources* **207** (2013) 55–60.
- [3] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel: Thermal Expansion of $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, BaZnSiO_4 and the Solid Solution Series $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) Studied by High-Temperature X-ray Diffraction and Dilatometry, *Journal of Solid State Chemistry* **188** (2012) 84–91.
- [2] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel: Binary, Ternary and Quaternary Silicates of CaO, BaO and ZnO in High Thermal Expansion Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High-Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD), *Materials Research Bulletin* **46** (2011) 2456–2463.
- [1] M. Kerstan, C. Rüssel: Barium Silicates as High Thermal Expansion Seals for Solid Oxide Fuel Cells Studied by High Temperature X-Ray Diffraction (HT-XRD), *Journal of Power Sources* **196** (2011) 7578–7584.

Patente

- [1] DE 10 2013 009 001 A1 2014.11.27: Kristallisierende, cristobalitifrei und elektrisch gut isolierende Glaslote mit hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Fügen von Metallen und/oder Keramiken; Christian Rüssel, Christian Thieme, Marita Kerstan; Friedrich-Schiller-Universität Jena

Poster und Vorträge

- [3] C. Thieme, M. Kerstan, C. Rüssel: Kristallisierende cobalthaltige Glaslote für Hochtemperatur-Brennstoffzellen, Poster auf dem Thüringer Werkstofftag 19.03.2014
- [2] M. Kerstan, M. Müller, C. Rüssel: Kristallisierende Glaslote für Solid Oxide Fuel Cells und Hochtemperaturreaktoren, Poster auf dem Thüringer Werkstofftag am 30.03.2011
- [1] M. Kerstan, C. Rüssel: Kristallisierende Glaslote, Vortrag auf dem Fachausschuss I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 12.10.2010

Jena, den