

Wolfram Höland Glaskeramik



Wolfram Höländ

Glaskeramik

v/dlf

vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-7281-3706-7

DOI 10.3218/3706-7

© 2006, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Internet: www.vdf.ethz.ch

E-Mail: verlag@vdf.ethz.ch

Gliederung

Vorwort

1 Die Natur der Gläser und der Kristalle	1
1.1 Glasbildung..	1
1.2 Die Struktur kristalliner Silicate	3
1.3 Die Glasstruktur	6
1.3.1 Netzwerktheorie	6
1.3.2 Phasentrennung in Gläsern.....	9
1.4 Struktur ausgewählter Nahordnungsbereiche in Gläsern und Nomenklatur der Gläser	10
2 Theoretische Grundlagen der Keimbildung und Kristallisation in Gläsern.....	13
2.1 Grundzüge der gesteuerten Keimbildung und Kristallisation.....	13
2.2 Volumenkeimbildung in Gläsern	17
2.2.1 Homogene Keimbildung.....	17
2.2.2 Heterogene Keimbildung.....	18
2.2.3 Kinetik der homogenen und der heterogenen Keimbildung.....	20
2.3 Oberflächenkeimbildung und -kristallisation.....	20
2.4 Kristallwachstum im Volumen des Ausgangsglases	23
2.5 Messmethoden zur Bestimmung der Keimbildungs- und Kristallisationsvorgänge.....	25
3 Heterogene Keimbildung und Kristallisation durch Epitaxie	27
3.1 Glaskeramiken mit Lithiumalumosilicat-kristallen und Hochquarzmischkristallen.....	27
3.1.1 Mischkristalle im System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$	28
3.1.2 Heterogene Keimbildung durch Nanophasen	31
3.1.3 Gefüge und Eigenschaften	32
3.1.4 Verwendung der Glaskeramikprodukte.....	34

3.2 Lithiumdisilicat-Glaskeramiken	36
3.2.1 Der Lithiumdisilicatkristall und das System $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$	36
3.2.2 Die heterogene Keimbildung und Kristallisation von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$	42
3.2.3 Gefüge und Eigenschaften	46
3.2.4 Verfahren und Verwendung.....	49
4 Amorphe Phasentrennung als Vorstufe der Keimbildung und Kristallisation	51
4.1 Glimmer-Glaskeramiken ausgehend von amorpher Phasentrennung	51
4.1.1 Der Glimmerkristall und das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} -$ $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{F}$	51
4.1.2 Amorphe Phasentrennung und Kinetik der Kristallisation	53
4.1.3 Gefüge, Eigenschaften und Verwendung der Glaskeramik	56
4.2 Transparente Glaskeramik mit Nano-Kristallen	59
4.3 Transluzente oder opake Fluoroapatit-Glaskeramiken	60
4.3.1 Der Fluoroapatit-Kristall.....	60
4.3.2 Mechanismen der Fluoroapatit-Bildung	62
4.3.3 Eigenschaften und Verwendung der Glaskeramik mit nadelförmigem Fluoroapatit.....	64
5 Gesteuerte Oberflächenkeimbildung und -kristallisation.....	65
5.1 Leucit-Glaskeramiken.....	65
5.1.1 Der Leucitkristall und das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	65
5.1.2 Die Oberflächenkristallisation	67
5.1.3 Gefüge und Eigenschaften	68
5.1.4 Produktherstellung durch viskoses Fließen oder maschinelle Bearbeitung	71
5.1.5 Verwendung als Biowerkstoff.....	73
5.2 Cordierit-Glaskeramiken.....	74
5.2.1 Das Stoffsystem und die Reaktionsmechanismen	74
5.2.2 Eigenschaften und Verwendung.....	75

6 Kritische Mechanismen: Die zweifach gesteuerten Prozesse der Keimbildung und Kristallisation	77
6.1 Kombination von Oberflächen- und Volumen kristallisation (Leucit-Apatit-Glaskeramik)	77
6.1.1 Das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{F}$	78
6.1.2 Doppelte gesteuerte Kristallisation	78
6.1.3 Gefüge und Eigenschaften	82
6.1.4 Produktherstellung des Biowerkstoffes	86
6.2 Doppelte gesteuerte Volumenmechanismen	88
6.2.1 Das erweiterte Mehrkomponentensystem	88
6.2.2 Zwei Mechanismen der Keimbildung und Kristallisation	89
6.2.3 Eigenschaften und Verwendung der Glaskeramik	91
6.3 Doppelte gesteuerte Oberflächenkristallisation	91
6.3.1 Das komplexe Stoffsystem	91
6.3.2 Doppelte Oberflächenkristallisation	92
6.3.3 Eigenschaften	93
 7 Heterogene Reaktionen auf der Oberfläche von Glaskeramiken: Die Bioaktivität	 95
7.1 Bioaktive Gläser und Glaskeramiken	97
7.2 Rhenanit-Glaskeramik	97
7.2.1 Das System $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{F}$	97
7.2.2 Gefüge und Eigenschaften der Rhenanit-Glaskeramik	98
 Fragen und Antworten	 103
 Anhang 1 Parameter der Kristallstrukturen	 105
 Anhang 2 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	 106
 Literaturverzeichnis	 107
 Stichwortverzeichnis	 113

Danksagungen für die Abdruckgenehmigung folgender Abbildungen und die Nutzung von Software

Abb. 3-4, 3-5 a+b: Reproduziert aus: Höland, W; Beall G.H. (2002). Glass-ceramic technology, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, www.ceramics.org. Copyright 2002. All rights reserved.

Abb. 3-6a: Fa. Schott AG, Mainz, Deutschland.

Abb. 3-6c: Fa. NEG, Nippon Electric Glass, Otsu, Japan.

Abb. 5-5a+b: Reproduziert aus: Höland, W.; Frank, M.; Rheinberger, V. (1996). Opalescence in dental products, *Thermochimica acta*, 280/281, 491 – 499, mit Bewilligung von Elsevier Science.

Die Zeichnungen 1-4, 1-5, 3-1, 3-7a+b, 3-7a,b,c, 4-1, 4-8a,b,c und 5-1 wurden mit ATOMS, Fa. Shape Software, USA, gestaltet.

Vorwort

Glaskeramiken sind moderne Werkstoffe mit vielfältigen intelligenten Eigenschaften. Seit 1978 entwickle ich im Team mit Wissenschaftlern und Technikern diese anorganischen Werkstoffe und nutze dazu die Methode der gesteuerten Kristallisation von Gläsern. Stets wird das Ziel verfolgt, neue Werkstoffe zu erzeugen, die besondere Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten im Vergleich zu bisher bekannten Werkstoffen aufzeigen. Von Anfang an war es mein Anliegen, dieses hoch interessante Forschungsgebiet in der Lehre den Chemiestudierenden und später auch den Studierenden der Ingenieurwissenschaften zu vermitteln, um damit neue Möglichkeiten der Werkstoffentwicklung aufzuzeigen und vor allem junge Menschen für Ihre künftige Forschungs- und Entwicklungstätigkeit zu motivieren. Diesem Anliegen dient das vorliegende Lehrbuch.

Wie der Begriff Glaskeramik bereits vermittelt, können diese Produkte sowohl Eigenschaften von Gläsern besitzen als auch solchen von Keramiken nahe kommen. So wurde es möglich, feste und zähe Glaskeramiken zu erzeugen, die für die Eigenschaften der Keramiken sprechen, oder transparente oder transluzente Glaskeramiken herzustellen, die für Eigenschaften der Gläser prädestiniert sind. Es ist aber auch gelungen, Werkstoffe mit neuen Eigenschaftskombinationen zu schaffen, die bisher nur der einen oder der anderen Werkstoffgruppe zugeordnet werden konnten, in ihrer Kombination in einem Werkstoff jedoch nicht bekannt waren. Für diese Besonderheit ist z.B. die Kombination von hoher Festigkeit und Lichtdurchlässigkeit oder die Kombination von geringer Ausdehnung und Transparenz zu nennen. Besondere Bedeutung finden Biowerkstoffe für die Zahnmedizin und Humanmedizin. Da ich mich seit 1991 mit engagierten Wissenschaftler/innen und Technikern besonders den Biowerkstoffen für die Zahnmedizin widme, werden auch diese Werkstoffe beispielhaft hervorgehoben.

Die Gliederung des Buches geschieht aber nicht nach dem Verwendungszweck der Glaskeramiken, sondern nach Gesichtspunkten der Anorganischen Chemie und der Ingenieurwissenschaften. Damit wird dem Hauptanliegen des Buches entsprochen, die Vorlesungen für Studierende der Anorganischen Chemie in der Schweiz, besonders der ETH und den Schweizer Fachhochschulen, aber darüber hinaus die Vorlesungen für Studierende des gesamten deutschsprachigen Raumes zu unterstützen und Gleiches für Studierende der Ingenieurwissenschaften zu tun.

Dieses Buch gibt eine einfache Einführung zum Fachbuch „Glass-ceramic technology“, das ich mit Herrn Dr. George H. Beall, USA, geschrieben habe und das 2002 vom Verlag der American Ceramic Society und 2006 vom Verlag Wiley, USA, publiziert wurde. Das vorliegende Lehrbuch verfolgt in den einzelnen Kapiteln folgende Lehrziele:

- Mit dem ersten Kapitel wird durch Ausführungen zur Natur der Gläser der Ausgangsstoff der Glaskeramiken unter chemischen Gesichtspunkten näher betrachtet. Den Chemiker/innen wird dabei gezeigt, welche chemischen Bausteine für anorganische Gläser wesentlich sind, welche Besonderheiten auftreten, die für die Entwicklung der Glaskeramiken bedeutungsvoll sind und wie eine Klassifizierung der Gläser nach chemischen Gesichtspunkten erfolgt. Gleichfalls werden in diesem Kapitel in einfacher systematischer Art und Weise die Strukturprinzipien der Kristalle erläutert, wobei der Schwerpunkt auf Silicate und Phosphate gerichtet ist.
- Im zweiten Kapitel werden die Grundprinzipien der gesteuerten Keimbildung und Kristallisation erläutert. Diese gelten generell für kristallisierende Systeme oder für Prozesse mit anderen Phasenübergängen. Es werden jedoch die Besonderheiten des Überganges vom Glas zum Kristall herausgearbeitet. Eine besondere Vertiefung wird bei solchen Mechanismen der Keimbildung und Kristallisation vorgenommen, die in den folgenden Kapiteln eine Nutzung zur Herstellung von Glaskeramiken erfahren.
- Die Kapitel drei bis sieben stellen den eigentlichen Schwerpunkt des Lehrbuches dar. Hier werden Glaskeramiken, basierend auf ihren grundlegenden Bildungsmechanismen der Keimbildung und Kristallisation, vorgestellt. Dabei wird jeweils zuerst die Hauptkristallphase mit ihrer Kristallstruktur diskutiert, denn durch diese Hauptkristallphase werden die wesentlichen Eigenschaften des neuen Werkstoffes massgeblich bestimmt. Mit dem Ziel, die jeweilige Kristallphase im Glas gesteuert auszuscheiden, ist eine wichtige Basis für das auszuwählende chemische Stoffsystem

gegeben, das anschliessend behandelt wird. Nach diesen grundlegenden chemischen Zusammenhängen werden die Mechanismen der gesteuerten Keimbildung und Kristallisation vorgestellt, die wesentlich zur Bildung der Hauptkristallphase beitragen. Der nächste Schritt, den es zu erkennen gilt, ist die Ausbildung eines speziellen Gefüges der Glaskeramiken, das für die Haupteigenschaften bestimmend ist. Eigenschaften und Produktentwicklung werden daraufhin behandelt, wobei ein besonderes Augenmerk den ingenieurtechnischen Prozessen gilt, die zur Herstellung von hochwertigen Glaskeramik-Produkten dienen.

Als Autor des Buches möchte ich V. Rheinberger, H. Kappert, E. Apel, C. van 't Hoen (Ivoclar Vivadent AG, FL), H. Eckert (Universität Münster, D) und R. Nesper (ETH Zürich, CH) für zahlreiche Fachdiskussionen danken. Dem vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich (Schweiz), besonders B. Knappmann, möchte ich für die Förderung, Betreuung als Lektor und Herausgabe des Buches danken. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Europäischen Union, die durch das Efonga-Projekt das Buch förderte. Für die Gestaltung des Layouts zum Druck des Buches möchte ich Y. Schweizer (Fa. Neuanstrich, Frauenfeld, CH) ganz herzlich danken. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie. Meine Frau und Tochter Katrin haben beim Korrekturlesen und Editieren des Manuskriptes geholfen und meine Tochter Annett hat alle grafischen Arbeiten mit grosser Geduld angefertigt.

Wolfram Höland
Schaan, Liechtenstein
Im März, 2006

1. Die Natur der Gläser und der Kristalle

1.1 Glasbildung

Im Studium der Chemie oder der Werkstoffwissenschaften haben Sie sich grundlegende Kenntnisse über den Aufbau kristalliner Verbindungen erworben. In Grundzügen wurden Sie auch mit der Natur der Gläser vertraut. So wissen Sie, dass es anorganische, organische und metallische Gläser gibt. In diesem einführenden Kapitel zu den Glaskeramikwerkstoffen vertiefen wir das Verständnis zu ausgewählten Silicatgläsern, besonders zu Alkali-Erdalkalisilicat- und Phosphosilicat-Gläsern, da wir diese Werkstoffe als Ausgangsgläser für Glaskeramiken benötigen.

Gläser sind als eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeiten bekannt (Vogel, 1979, Kingery, Bowen, Uhlmann, 1976). Abb. 1-1 zeigt eine Volumen-Temperatur-Funktion, wie sie für silicatische Systeme, z.B. SiO_2 , typisch ist. Der Bergkristall schmilzt bei T_s und das Volumen vergrößert sich sprunghaft. Bei der Abkühlung der Schmelze entstehen bei sehr langsamer Abkühlung wieder Quarzkristalle. Dagegen werden bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten Gläser gebildet. Je nach Abkühlgeschwindigkeit werden unterschiedliche glasige Zustände, repräsentiert durch verschiedene Volumina (1, 2, 3 in Abb. 1-1), erreicht. Ein charakteristischer Fixpunkt der Gläser ist ihr T_g -Punkt (Transformationspunkt).

Die Möglichkeit, aus einer Schmelze einer bestimmten chemischen Zusammensetzung ein Glas zu bilden, wird sehr anschaulich durch die Auswertung von TTT (Zeit-Temperatur-Transformation)-Diagrammen (Abb. 1-2) aufgezeigt (Ray et al., 2005). Ein TTT-Diagramm stellt einen

funktionalen Zusammenhang zwischen der Kristallisationstendenz einer Schmelze und der Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit, R_x , dar. Die kritische Abkühlgeschwindigkeit, R_c , ist die langsamste Abkühlrate, die zur Glasbildung aus der Schmelze ohne Kristallisationserscheinungen führt. Die experimentelle Ermittlung von TTT-Diagrammen erfolgt in einfacher Weise durch differenzial-thermoanalytische Messungen (DTA) oder differenzial-scanning-calorimetrische Messungen (DSC).

Das Ergebnis eines DTA-Experimentes für ein Glas, das zur Kristallisation neigt und geeignet ist, als Ausgangsglas für eine Glaskeramik zu dienen, zeigt Abb. 1-3. Während des Aufheizvorganges entstand der in Abb. 1-3 charakteristische Kurvenverlauf endothermer und exothermer Wärmetönungen. $T_{g(\text{onset})}$, $T_{\text{max}(K)}$ und $T_{\text{max}(S)}$ stellen charakteristische Temperaturen dar, die dem Transformationspunkt, dem Maximum der Kristallisation einer Phase und dem Maximum des Schmelzens einer Kristallphase entsprechen. Würde eine Schmelze während des Abkühlvorganges teilweise kristallisieren, wäre in der DTA-Aufheizkurve (Abb. 1-3) der Kristallisationspeak, $T_{\text{max}(K)}$, kleiner als derjenige eines kristallfreien Glases.

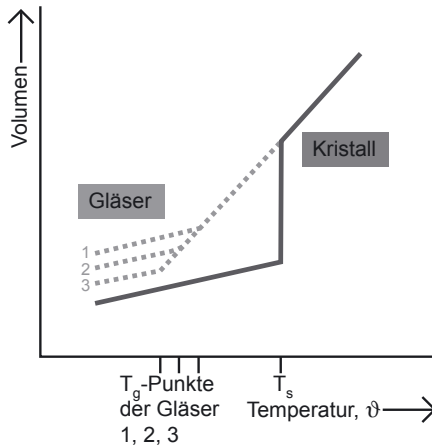


Abb. 1-1 Temperatur-Volumen-Funktionen für Gläser und Kristalle.